

REVISTA  
DE LA  
ACADEMIA  
DE  
CIENCIAS

Exactas  
Físicas  
Químicas y  
Naturales

DE  
ZARAGOZA



Serie 2<sup>a</sup>

Volumen 41

1986

## INDICE DE MATERIAS

	<i>Págs.</i>
A. Galindo. — «De números, formas y otras cosas» ... ..	5
A. Quesada. — «Units in a twisted group ring» ... ..	31
E. Indurain y A. Peláez. — «Some characterizations of the reflexivity in banach spaces» ... ..	47
R. Ayala y A. Quintero. — «A note on contractible open homology manifolds» ... ..	51
J. Aporta y María J. Marín. — «Obtención de escalas lineales de grises en dispositivos de impresión» ... ..	57
S. Bosch y S. Vallmitjana. — «Consideraciones sobre la medida experimental de la función de transferencia de sistemas opto-fotográficos por métodos microdensitométricos» ... ..	65
M. C. Mateos, P. Pérez, F. M. Royo, M. Gracia y C. Gutiérrez Losa. — «Permitividad estática de mezclas de mono-alcoholes + dipropil-éter + butanona + butironitrilo (II)» ... ..	73
F. Pueyo, J. S. Urieta, J. Santafé y C. Gutiérrez Losa. — «Cálculo de integrales de colisión para gases diluidos según el modelo de potencial exp-6 de buckingham modificado» ... ..	83
J. A. Iribarren, P. Pérez, F. M. Royo, M. Gracia y G. Gutiérrez Losa. — « $H_m^E$ de mezclas binarias conteniendo 1,1,2-tricloroetano».	93
M. C. Mateos, P. Pérez, F. M. Royo, M. Gracia y C. Gutiérrez Losa. — «Permitividad estática de mezclas de mono-alcoholes + n-hexano, + 1, clorobutano (I)» ... ..	107
J. I. Iribarren, P. Pérez, M. Gracia y C. Gutiérrez Losa. — «Comportamiento dieléctrico de mezclas conteniendo 1,1,2-tricloroetano» ...	115
J. Muñoz, J. M. Forniés-Marquina, S. Otín y C. Gutiérrez Losa. — «Relajación dieléctrica de halogenotoluenos y comportamiento calorimétrico de sus mezclas binarias con benceno» ... ..	121
L. F. Auque y V. Sánchez Cella. — «Procesos térmicos asociados a la dinámica de facturas. Factores condicionantes» ... ..	131
V. Sánchez Cella y L. F. Auque. — «Procesos petrológicos asociados a fenómenos de «Shear Heating» ... ..	147
L. F. Auque, V. Sánchez Cella y J. Fernández. — «Métodos geotermométricos en la determinación de la temperatura de base en aguas termales» ... ..	161

## DE NUMEROS, FORMAS Y OTRAS COSAS

A. Galindo, UCM, Octubre 1986

Conferencia pronunciada en las Jornadas sobre FRONTERAS EN FÍSICA, organizadas por la Caja de Ahorros de Zaragoza, Aragón y Rioja, con la colaboración de la Academia de Ciencias de Zaragoza.

---

Abusando de la amabilidad de los organizadores de estas jornadas me he permitido dedicar mi conferencia a entonar, si no una cantata, sí al menos una "jótica" sobre ese compañero inseparable, generoso y seguro de la física: las matemáticas. Ya sé que para vosotros no es esa cultura invisible que tantos matemáticos lamentan. Ya sé que puedo ahorrarme los ritos iniciáticos y que huelga el cartel a la entrada que diga "ΜΗΔΕΙΣ ΕΙΣΙΤΟ ΑΓΕΩΜΕΤΡΕΤΟΣ". Todo esto lo sé, y bien podríamos, llegados a este punto, separarnos hasta mañana. Pero se me ha urgido a que hable. Y allá voy.

Cuentan de Platón que un día, hace 23 siglos, pronunció en Atenas una conferencia sobre el Bien. Y cuando todos, incluido Aristóteles, esperaban sesudas reflexiones sobre la riqueza, el poder, la salud, la felicidad, etc., Platón se arrancó por números, geometría, astronomía, y tesis de esta suerte: "El Bien es la clase del Límite considerado como Uno", "Los fundamentos de todas las cosas son el Uno y la Relación Indeterminada, es decir, el Mayor o Menor". En otras palabras, parecía como que Platón sostuviera que el Arcai, el fundamento del orden físico y moral, son los números naturales 1,2,... y el continuo de todos los números.

¿Exageración? Puede que en la cuestión moral; y puede que no. Pero en lo tocante al orden físico, hay sobrada evidencia histórica de que las grandes visiones matemáticas del orden, esencialmente platónicas, lo impregnan por doquier. Es cierto que Copérnico, Kepler y Newton derrocaron las cosmologías inspiradas en círculos y esferas, símbolos de perfección platónica; pero el cosmos que salió de sus manos fue todavía más matemático, regido por una dinámica universal que el cálculo infinitesimal convertía en herramienta cuantitativa de extraordinaria precisión. Cuando Einstein superó la visión newtoniana del espacio, del tiempo y de la gravitación, ¿qué nos dejó? Una hermosísima simbiosis

Curvatura  $\sim$  Energía

entre geometría y materia. Y saltando, por fin, a nuestros días, ¿qué ocurre? Pues que los físicos teóricos de partículas elementales, en su legítimo intento de unificar las cuatro fuerzas fundamentales hoy conocidas, se ven abocados a adornar nuestro "singular" espacio-tiempo con más dimensiones; y cuando se les pregunta que por qué no las vemos, contestan que están ordinariamente "compactificadas" en pequeñísimos círculos de  $10^{-33}$  cm, y que para que estallen estos círculos y se abran cual dimensiones ordinarias se precisan energías del orden de  $10^{19}$  GeV, es decir, temperaturas de  $10^{32}$  K, y que estos infiernos solo se dieron en los primeros  $10^{-43}$  s de vida del Universo. Esto, unido a palabras taumatúrgicas como variedad kähleriana Calabi-Yau, orbifoldios, etc., indica tal "fartalla" de geometría (en fino, "embarra de géometrie") que, una de tres: i/ 0 te quedas en la cuneta, añorando la física de los 70, y así librándote de una posible indigestión; ii/ o te apuntas a esa marathón de posesos platónicos y truecas tus canicas favoritas (léase, v.g., Feynman's Lecture Notes in Physics) por tratados sobre Geometría Algebraica, Aritmética sobre Variedades, Bordes y Cobordes, Nudos y Trenzas, etc. iii/ o a lo mejor prefieres cambiar de campo e irte a otra rama de la física que no exija tamaños utilidades. La verdad es que, más pronto o más tarde, te topará, hagas lo que fuere, con matemáticas sofisticadas.

Si te dedicas a la física médica, por ejemplo, recordarás cómo el premio Nobel en Medicina en 1979 consagró el desarrollo práctico del trabajo del físico Cormack en 1963 "Representación de una función por sus integrales curvilíneas con algunas aplicaciones radiológicas", plasmado en la "tomografía asistida por ordenador". El problema que aquí se plantea es de la reconstrucción de una función  $f(x,y)$ , densidad de tejido en un corte planar, a partir de la medida de la atenuación en intensidad de pinceles de rayos X dirigidos según rectas  $L$  yacentes en ese plano:

$$P_f(L) = \int_L f(x,y) ds \quad , \quad s \equiv \text{longitud sobre } L$$

La aplicación  $f \xrightarrow{R} P_f$  se conoce como transformación de Randon, quien en 1917 mostró cómo calcular  $R^{-1}$ :

$$f(x,y) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dF_{x,y}(\lambda)}{\lambda}$$

donde

$$F_{x,y}(\lambda) = \text{promedio de } P_f(L) \text{ sobre } \underline{\text{todas}} \text{ las } L \\ \text{que distan de } (x,y) \text{ en } \leq \lambda$$

Pero el problema estriba en que solo se permiten en la S.S. un número finito de radiografías por paciente, y los matemáticos se apresuran en advertir que, o les proporcionamos un número infinito de ellas (eso sí, se conforman con una infinidad numerable, pues aceptan que  $f$  es de soporte compacto), o por el contrario, te devolverán infinitas reconstrucciones posibles. Más aún, te amenazan, apoyados en un teorema de Malgrange, en que pueden darte una reconstrucción compatible con un tumor arbitrario donde les plazca. Al médico que ha de diagnosticar se le muda la color, y tímidamente les dice que, en realidad, él no necesita una reconstrucción perfecta, que se conformaría con una reticular, en que cada celda fuera de densidad constante. "Ah, en tal caso", le contestan, "la cosa es mucho más simple: igrénicamente basta con una radiografía tomada al azar!" "¿De verdad?" "Hombre, claro, una subvariedad algebraica de  $S^1$  o llena este círculo o consta solo de un número finito de puntos". Y así pudo nacer la "tomografía computerizada".

A nadie nos extraña demasiado que el análisis funcional que subyace en el problema anterior haya sido útil. Al fin y al cabo, es una extensión natural del cálculo ordinario que inventara Newton para la física. Quizás no sea tan evidente el influjo beneficioso de la pura teoría de números para el mundo real. Paradigma de las matemáticas puras (inútiles?), "reina", como decía Gauss, "de las matemáticas y éstas de la ciencia", la teoría de números ha participado en muchos momentos históricos de la ciencia:

- i/ Lavoisier, en el siglo XVIII, abre las puertas a la concepción atomística al enunciar que la proporción de constituyentes en cualquier compuesto químico es una fracción de dos enteros pequeños. [Irónicamente, serían los números "grandes" quienes permitirían a Einstein convencer a la gente de la existencia real de átomos y moléculas.]
- ii/ 1925 fue un año dorado para la física de los enteros. Ciertas relaciones enteras entre las longitudes de onda de líneas espectrales en espectros ópticos guiaron los primeros pasos de la Mecánica Cuántica.

iii/ Las proporciones casi racionales de los pesos atómicos sugirieron a los físicos que el núcleo debía estar formado por un número entero de nucleones. Desviaciones de la "racionalidad" llevaron al descubrimiento de los isótopos.

Y ahora, ¿qué pasa con los números? "El Dios aritmetiza", clamaba Gauss. Y la aritmética insiste en aflorar en los sitios más insospechados. Hasta el Pentágono está pendiente de lo que hacen o dicen un puñado de matemáticos empeñados en buscar algoritmos rápidos para factorizar en primos números grandes, de un centenar o más de cifras. Toda la seguridad nacional podría derrumbarse si alguien encontrase un procedimiento realmente eficaz para descomponer números de ese calibre en factores. Piénsese que, por ejemplo, para descomponer en primos el número de Mersenne  $M_{193} = 2^{193} - 1$ , que tiene 58 dígitos, ensayando a lo bestia su divisibilidad por los primos  $\leq \sqrt{M_{193}}$  llevaría más de 30000 millones de años aunque el ordenador hiciera  $10^9$  operaciones por segundo. [Hoy se sabe que el número de Mersenne

$$M_{86243} := 2^{86243} - 1 (\sim 10^{25962})$$

es primo: el mayor de todos los conocidos. Y por lo que acabo de decir, es claro que su primalidad no se ha probado por el burdo algoritmo de ir dividiendo a ver qué pasa. De hecho, un CRAY empleó poco más de 1 hora de CPU en comprobar esa primalidad, mediante criterios más avanzados, como el de Lucas-Lehmer:

$$M_{p(\text{rimo})} \text{ es primo} \iff (7 - 4\sqrt{3}) \frac{M_p + 1}{2} \equiv 1 \pmod{M_p} \Big| .$$

La aritmética congruencial, en la que no importa del número más que su resto al dividirlo por un cierto módulo, es base de esquemas de transmisión de información que minimizan el efecto de errores inevitables, protegen el secreto y canalizan mejor los mensajes. Desde que en 1976 Hellman y Diffie propusieron el sistema PKC ("public-key crypto"), el problema de cifrado con violación prácticamente imposible es de alto interés, como es natural. La característica singular del PKC (modificado por Adleman y otros) es que la clave para el cifrado no es secreta, sino pública. Cada persona  $X$  que desea recibir mensajes cifrados proporciona públicamente dos números: uno  $N_X$ , grande (digamos de un centenar de cifras), y otro  $c_X$ , más pequeño, y tal que

$(c_X, \phi(N_X)) = 1$ , donde la indicatriz de Euler  $\phi(N) :=$  número de coprimos con  $n$  en  $[1, n]$ . Supongamos ahora una persona cualquiera  $Y$ , que quiere enviar a  $X$  un número confidencial  $1 < M < N_X$ . ¿Qué debe hacer? Primero, transformar ese número

$$M \longmapsto C \equiv M^{c_X} \pmod{N_X}$$

y enviar  $C$ . Cuando el personaje  $X$  reciba  $C$ , reconstruirá el mensaje verdadero  $M$  mediante

$$C \longmapsto D \equiv C^{d_X} \pmod{N_X}$$

donde  $d_X$  es un número tal que  $c_X d_X \equiv 1 \pmod{\phi(N_X)}$ . Tal  $d_X$  existe, pues un célebre teorema de Euler asegura que basta tomar

$$d_X \equiv c_X^{\phi(\phi(N_X)) - 1} \pmod{\phi(N_X)}$$

Además  $d_X$  es único  $\pmod{\phi(N_X)}$ . Que el descifrado  $D$  coincide con  $M$  sigue de la citada congruencia de Euler. En principio, cualquier persona  $W$  que tenga acceso al cuerpo del mensaje puede hacer la operación  $C \longmapsto D$ . ¿Dónde está la seguridad? En la dificultad del cálculo de  $d_X$ . Pero, ¿no es ésta común a  $X$  y a  $W$ ? No, pues  $X$  es el que ha propuesto  $N_X$ , y si lo ha elegido de modo que  $n_X = pq$ ,  $p, q$  primos distintos de longitud similar, que él escoge arbitrariamente, ya sabe que  $\phi(N_X) = (p-1)(q-1)$ , por lo que le basta calcular  $\phi((p-1)(q-1))$ , una tarea enormemente más simple pues parte de una factorización parcial concreta. El interceptor  $W$  tardará generalmente eones en obtener  $d_X$ , al menos con los procedimientos hoy conocidos para factorizar. De ahí el interés de los gobiernos en estar al corriente de cualquier avance en teoría de números. Que alguien, como la pareja Silverman y Montgomery, consiguiera "romper" en un tiempo razonable números de  $\sim 100$  cifras, entonces automáticamente  $N_{USA} \longmapsto N'_{USA} \sim N_{USA}^2$ , y se recomienda a esos chalados que jueguen a otra cosa, pues los costos y el tiempo en cifrado y descifrado crecen ostensiblemente con el número de cifras de  $N_X$ .

No hace ni medio siglo que el matemático inglés Hardy escribía en su autobiografía que no veía en el horizonte ninguna posible aplicación de la teo

ría de números. Acabamos de ver una de la "vulgar" aritmética. Nuestro asombro quizás aumente al conocer que las propiedades espectrales de las sucesiones de Galois las han convertido en instrumento esencial para construir códigos de corrección de errores, transmisión de imágenes por satélites interplanetarios, medidas de precisión en relatividad general, acústica de salas de conciertos, camuflaje contra radar y sonar, etc. El prodigioso Evariste Galois, la noche víspera de su muerte en duelo por una dama, nos legó una pieza asombrosa de matemáticas que sus coetáneos no entendieron. Esa noche nacieron la teoría de grupos y la teoría de cuerpos finitos. Esa noche vio la solución al problema secular de cuando una ecuación algebraica es resoluble por radicales. El texto de este fantástico testamento científico del joven Galois está entrecortado por la impaciencia. Con varios "no tengo tiempo" intercalados, se limita a menudo a esbozar su legado. Y hasta el problema milenario de la construcción con regla y compás de polígonos regulares halla respuesta completa en la memoria de Galois: el N-gono es así construible si y solo si

$$N = 2^r F_{i_1} \dots F_{i_s}$$

donde  $F_{i_1}, \dots$  son primos distintos de Fermat ( $F_i = 2^{2^i} + 1$ ). [El "solo si" ya había sido probado en 1796 por un muchacho de 19 años, de Brunswick; se llamaba Gauss y llegó a ser el príncipe de las matemáticas. Solo se conocen 5 primos de Fermat:  $F_0, F_1, F_2, F_3, F_4$ , a saber, 3, 5, 17, 257, 65537. Los cuatro siguientes  $F_5$  (Euler),  $F_{6,7,8}$  son compuestos. Poco más se sabe. Extrañamente, se ha probado que  $F_{3310}$  (que tiene  $10^{996}$  dígitos!!) es divisible por  $5 \times 2^{3313} + 1$ . Si a alguien le interesa, creo que se conserva en el Instituto de Matemáticas de la Universidad de Gotinga un baúl lleno de papeles con la receta para construir el 65537-gono.]

Un cuerpo finito o de Galois es una colección finita de objetos con estructura de cuerpo conmutativo. Se demuestra que todo tal cuerpo  $F$  es una extensión algebraica de algún  $\mathbb{Z}_p$ ,  $p$  primo, y que su número de elementos es  $p^n$ , donde  $n$  es el grado del polinomio irreducible  $\pi(x) = \pi_0 + \pi_1 x + \dots + \pi_n x^n$  sobre  $\mathbb{Z}_p$  que define la extensión. Se escribe  $F = GF(p^n)$ . Fijados  $p, n$ ,  $GF(p^n)$  es esencialmente único. El grupo multiplicativo  $GF^*(p^n)$  es cíclico de orden  $p^n - 1$ . Tomando un polinomio no nulo  $g(x)$  sobre  $\mathbb{Z}_p$  de grado  $< n$ , se

define una sucesión de Galois como

$$\bar{g}_k := \text{coef}_0 [g(x)x^k \bmod \pi(x)] , k = 0, 1, \dots$$

Tales sucesiones tienen periodo  $p^n - 1$ , y satisfacen una ley de recurrencia lineal

$$0 = \pi_0 \bar{g}_{k-n} + \pi_1 \bar{g}_{k-n+1} + \dots + \pi_N \bar{g}_k , k \geq n$$

en  $\mathbb{Z}_p$ .

He aquí una propiedad sorprendente de estas sucesiones en el caso especial  $p = 2$ , idóneo en comunicaciones y cálculo:

Sea  $g_k := (-1)^{\bar{g}_k}$ . Las correlaciones circulares  $c_k := \sum g_i g_{i+k}$  satisfacen

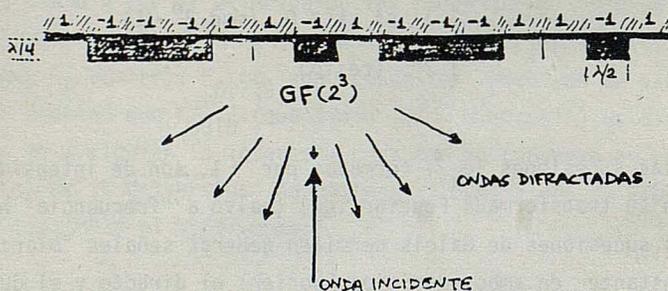
$$c_k = \begin{cases} 2^n - 1, & k \equiv 0 \pmod{2^n - 1} \\ -1 & \text{(resto de casos)} \end{cases}$$

y el espectro de la sucesión  $\{g_k\}$  es "plano" :

$$|\hat{g}_k|^2 = \begin{cases} 1 & \text{si } k \equiv 0 \pmod{2^n - 1} \\ 2^n & \text{(resto)} \end{cases}$$

Por tanto, las sucesiones  $\{g_k\}$ , formadas por  $\pm 1$ , son de intensidad constante, así como su transformada Fourier  $\{\hat{g}_k\}$  (salvo a "frecuencia" nula). Es decir, estas sucesiones de Galois permiten generar señales "blancas" o de potencia constante en ambos dominios Fourier: el directo y el dual [y aunque hay otras sucesiones con estas propiedades (como las basadas en restos cuadráticos), las de Galois sobresalen por la sencillez en su generación (recurrencia lineal)]. Esto permite maximizar la radiación emitida por un radar, por ejemplo, en un intervalo de tiempo prefijado, para una potencia pico dada, y así medir en condiciones de cociente señal/ruido extremadamente bajo. Por otro lado, la planitud de  $\{\hat{g}_k\}$  implica alta resolución temporal, comparable a la que tendría un pulso corto con espectro de frecuencias

de igual anchura que la asociada al tren dado por la sucesión  $\{\hat{g}_k\}$ . Esta mayor precisión temporal fue básica en la medida por Shapiro et al. del cuarto efecto de la Relatividad General: el retraso en la recepción del eco de una señal de radar enviada desde la Tierra a Venus, en conjunción superior, retraso provocado por la curvatura del espacio-tiempo debida al Sol. Desde la estación de radares del Lincoln Lab., Mass., se enviaron hacia Venus señales de 300 kW y 7.84 GHz, codificadas en fase según una sucesión de Galois en GF  $(2^6)$ . La duración del viaje de ida y vuelta era de unos 30 min. y la potencia del eco pequeñísima ( $\sim 10^{-21}$  W!!). La correlación cruzada entre las (debilísimas) señales recibidas y las que se enviaban permitió medir el retraso (de unos 200  $\mu$ s) con una precisión de unos 10  $\mu$ s, a pesar de los fuertes ruidos interferentes. Técnicas basadas en idéntico principio hacen posible medir las propiedades acústicas de salas de concierto con público dentro, que es lo que interesa. Pero la optimización que las sucesiones de Galois hacen de los dos dominios Fourier sirve también para el espacio y el momento, no solo para el tiempo y la frecuencia. Una red de difracción formada por una sucesión de elementos que generen diferencias de fases según una secuencia de Galois producirá una imagen de difracción ancha, con muy escasa reflexión



especular. Los distintos órdenes de difracción

$$\text{sen } \theta_n = n \frac{\lambda}{L}, \quad L = (2^n - 1)l_0, \quad |n| \leq \left[ \frac{L}{\lambda} \right]$$

tendrán intensidades similares (salvo si  $n = 0$ ). En principio esta idea es



la correspondiente a la disposición cúbica centrada en caras. Y quizás están en lo cierto; de hecho es verdad (como probó Gauss) si solo se consideran empaquetados regulares. Pero nadie sabe si esa densidad puede o no aumentarse con disposiciones irregulares de las bolas. El interés físico (líquidos, materiales porosos, etc.) de estas cuestiones es innegable. Una anécdota curiosa es que hasta el gran Newton se enzarzó con un astrónomo escocés, Gregory, sobre si el número máximo de esferas que pueden "besar" a otra central, todas iguales, es 12 ó 13. Doscientos años más tarde alguien (Hoppe) probó que Newton tenía razón: 12.

A finales del siglo pasado Korkin y Zolotarev, y Gosset, se dieron cuenta de que para  $N=8$  existe un empaquetamiento sumamente denso, llamado  $E_8$ ; el empaquetamiento  $D_8$  consistente en centrar las bolas en los nudos de la red  $(n_1, \dots, n_8) \in \mathbb{Z}^8$  con  $\sum n_j = \text{par}$  deja enormes huecos, tantos que es posible intercalar otra red de esferas exactamente igual. Así se obtiene  $E_8$ , con esferas en los nudos  $D_8 \cup \{D_8 + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2})\}$ . Blichfeld (1934) probó que en  $N=8$  este empaquetamiento es óptimo entre los regulares, y sus secciones proporcionan también empaquetamientos máximos  $E_7, E_6$  para  $N=7,6$ . Para dimensiones inferiores, las soluciones regulares de máxima densidad son:

$$i/ N = 1 \quad , \quad \text{red } \mathbb{Z}$$

$$ii/ N = 2 \quad , \quad \text{red exagonal}$$

$$iii/ N = 3,4,5 \quad , \quad \text{red } D_N := \{(n_1, \dots, n_N) \in \mathbb{Z}^N : \sum n_j = \text{par}\}$$

Los familiarizados con los grupos de Lie reconocerán en la estructura  $E_8$  la engendrada por las raíces simples del excepcional de Cartan de igual símbolo. En este empaquetamiento el número de esferas que besan a otra es 240.

Sigamos con las sorpresas. En 1965 Leech, basándose en un código de señales del ejército USA, llamado de Golay, que consta de  $2^{12}$  palabras engendradas mod 2 por 12 sucesiones de 24 dígitos binarios cada una, descubrió lo que se conoce como red de Leech en dimensión  $N=24$ . Esta red es el subconjunto de vectores  $r$  de la red Lorentz unimodular par  $\Pi_{25,1}$ :

$$\Pi_{25,1} := \{n = (n_0, n_1, \dots, n_{24}; n_{70}) : \forall n_i \in \mathbb{Z}, \text{ ó } \forall n_i \in \mathbb{Z} + \frac{1}{2}, n, m \in \mathbb{Z}\}$$

con

$$m := \left( \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right), \quad n.n := n_0^2 + \dots + n_{24}^2 - n_{70}^2$$

caracterizados por  $r.r = 2$ ,  $r.w = -1$ , siendo  $w := (0, 1, \dots, 24; 70)$ . Cada esfera en este empaquetamiento Leech toca a otras 196560 esferas. Esta red es extremadamente densa, posiblemente la más densa regular en  $N = 24$ :  $\rho_{\text{Leech}} = \pi^{12}/12!$  (equivalente a la de una esfera sólida  $B^{24}$  de radio 1 por hipercubo  $1^{24}$ ).

[Una peculiaridad de los volúmenes  $N$ -dimensionales es que tienden a concentrarse en su frontera. Así, para una sandía en  $N = 3$ , de 30 cm. de diámetro y espesor de corteza  $1/2$  cm. solo un 10% del volumen total es corteza. Para  $N = 24$ , sería, sin embargo, un 56% esa fracción. Precisamente, es este dominio creciente con  $N$  de la contribución de la frontera al volumen la que hace que el concepto de temperatura pueda existir macroscópicamente]. El grupo de giros y reflexiones alrededor del origen que deja invariante la malla de Leech tiene  $\sim 10^{19}$  elementos ( $2^{22} \cdot 3^9 \cdot 5^4 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 23$ ). No es simple. Cortándola, por laminación, genera empaquetados muy densos en dimensiones inferiores, llegando hasta los  $E_8, E_7, E_6, D_3 \leq N \leq 5$ . Y no acaba con esto mi historia. La red de Leech lleva asociada un álgebra (llamada de Griess-Norton) conmutativa no asociativa (pero "casi" asociativa) de dimensión 196883, cuyo grupo de automorfismos se conoce cariñosamente con el nombre de Monstruo, o Gigante Bona-chón, o grupo de Fischer-Griess  $F_1$ , de cardinal

$$\begin{aligned} |F_1| &= 2^{46} \cdot 3^{20} \cdot 5^9 \cdot 7^6 \cdot 11^2 \cdot 13^3 \cdot 17 \cdot 19 \cdot 23 \cdot 29 \cdot 31 \cdot 41 \cdot 47 \cdot 59 \cdot 71 = \\ &= 808\ 017\ 424\ 794\ 512\ 875\ 886\ 459\ 904\ 961\ 710\ 757\ 005\ 754\ 368\ 000\ 000\ 000 \\ &\approx 10^{54} (!!) \end{aligned}$$

Predicha su existencia en 1973 por Fischer y Griess, y probada por Griess en 1981, este grupo simple, finito, enorme, cierra la serie de los llamados grupos esporádicos, que son, en la categoría de los grupos finitos simples, lo que los grupos excepcionales de Cartan son para los de Lie simples. Hay 26 grupos esporádicos, que empiezan con los de Mathieu (1861)  $M_{11}$  (7920 elementos),  $M_{12}, M_{22}, M_{23}, M_{24}$  (244823040) [los únicos conocidos durante más de cien años, y cuyo manejo es esencial, entre otras cosas, para asegurar la barajadura perfecta de un paquete de cartas], y terminan con el  $F_2$  de Fischer/Sims y Leon, el Monstruito, de cardinal

$$\begin{aligned}
|F_2| &= 2^{41} \cdot 3^{13} \cdot 5^6 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17 \cdot 19 \cdot 23 \cdot 31 \cdot 47 \\
&= 4\ 154\ 781\ 481\ 226\ 426\ 191\ 177\ 580\ 544\ 000\ 000 \\
&\approx 4 \times 10^{33}
\end{aligned}$$

y el  $F_1$ . La clasificación de todos los grupos simples finitos, y por tanto, la de todos los grupos finitos (via el teorema de Jordan-Hölder), está hecha. Su impacto en las matemáticas y en la física puede ser muy profundo. Citemos algunas consecuencias (reales unas, posibles otras):

- i/ El grupo de automorfismos externos de un grupo simple es resoluble (conjetura de Schreier probada).
- ii/ Problema de Noether: ¿Es Galois todo grupo simple finito? 16 de los esporádicos, incluido el Monstruo, lo son, así como otros de la familia de Chevalley. Sería estupendo que todos lo fueran.
- iii/ Existe una famosa función, la modular de Jacobi en teoría de funciones elípticas:

$$j(z) := q^{-1} \theta^3(q) \prod_{n=1}^{\infty} (1 - q^n)^{-24}, \quad q := e^{2\pi iz}$$

$$\theta(q) := 1 + 240 \sum_{n=1}^{\infty} \sigma_3(n) q^n$$

$$\sigma_3(n) := \sum_{d|n} d^3$$

[Función de Ramanujan  $\tau(q) := q \prod_{n=1}^{\infty} (1 - q^n)^{24} = \sum_{n=1}^{\infty} \tau_n q^n$ . Si  $p$  es primo,

$i|\tau_p| < 2p^{11/2}$ ! (Deligne. Su demostración, basada en desarrollos cohomológicos  $\mathbb{Z}$ -ádicos, ocuparía varios miles de páginas, si fuera autocontenida. Es quizás el resultado de enunciado más corto que más longitud exige en su demostración)]. Esta función modular es generatriz del cuerpo de funciones modulares en el semiplano  $\text{Im } z \geq 0$  y para  $q \rightarrow 0$  satisface

$$j(z) = q^{-1} + 744 + 196884 q + 21493760 q^2 + 864299970 q^3 + \dots$$

196883 + 1	1 + 196883 +	2.1 + 2.196883
	+ 21296876	+ 21296876 +
		+ 842609326

Los números de esta descomposición coinciden con las dimensiones de representaciones irreducibles del Monstruo! Este hallazgo numerológico casual por Thompson en 1979 ha precipitado una intensa investigación que promete resultados cruciales en el terreno de las funciones modulares. ¡E incluso tal vez en la física!

Porque habéis de saber que también el Monstruo asoma su cabeza en la "Teoría de todo", como algunos llaman a la moderna teoría de las supercuerdas, ese fantástico parto por el que la geometría, tras varios milenios de gestación, devolvería misteriosamente transformadas en elementos básicos para describir la realidad física aquellas cuerdas de cáñamo que babilonios y egipcios usaran para geometrizar sus tierras. ¡Qué extraña maravilla! En una hermosa elegía sobre la investigación libre, fuera de las corrientes de moda, decía Dyson en 1981 que los físicos del siglo XXI tropezarían con el grupo de Fischer-Griess, como estructura incrustada de alguna manera en las leyes del Universo. Era un presentimiento, asentado en la fuerte evidencia de que el creador ama la simetría, y si la ama, ¿qué simetría más distinguida hay que la del grupo gigante? Tan solo cuatro años más tarde, Chapline y Thierrig-Mieg construyen un modelo Gigante de supercuerdas en dimensión 26 (efectiva 24), libre de anomalías gauge y gravitacionales, y sin taquiones. Que sirva para algo es ya otra cuestión.

El tiempo se me echa encima y tengo que dejar los números y pasar a las formas, esto es, a la geometría. Decía Galileo que "el libro de la naturaleza está escrito en lenguaje geométrico". [Por eso me produce escalofríos ese grito bourbakista de "Fuera Euclides de la escuela" que en este país, desgraciadamente, se amplificó en las instancias responsables de la educación. Voces tan autorizadas como la de Thom y la de Atiyah han clamado contra la brutal amputación de la geometría en la enseñanza. Esperemos que la cordura

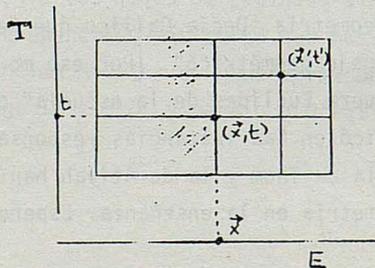
llegue pronto también aquí.] Rectas, círculos, planos, cónicas, esferas, sólidos platónicos,... en los griegos. Variedades diferenciables, fibrados, superficies de Riemann, variedades abelianas, espacios de Teichmüller,... en nuestros días. La geometrización de la física es un proceso imparable. Esto va a exigir mucho esfuerzo de aprendizaje en los físicos, pero, como le dije a Euclides a uno de los reyes que se quejaba de la aridez de la geometría, "no hay un atajo real". Entre los problemas geométricos de la física, ninguno hay más central que la propia estructura del espacio-tiempo, ese ruedo en que tienen lugar los fenómenos, "esos modos con los que pensamos y no esas condiciones en que vivimos", como decía Einstein.

Hoy creemos que nuestro espacio-tiempo (ET) es una variedad 4-dimensional pseudo-riemanniana tipo Lorentz, totalmente orientable, y orientable en tiempo, cuyas geodésicas nulas son las trayectorias de los rayos de luz, y cuyas geodésicas temporales representan las líneas de Universo de partículas con masa en caída libre. La métrica de esta variedad es dinámica: reacciona ante los cambios locales de energía-momento. Ya sé, y cité al principio, que cabe en lo posible que los puntos de este espacio-tiempo no sean tales puntos sino pequeñísimas variedades compactas con estructura visible solo a energías inconcebiblemente altas. Pero el sentir aceptado es que, a partir de los  $10^{-43}$  s primeros desde la Gran Explosión, el espacio-tiempo parece ser como he dicho.

Mas esta concepción sufrió mutaciones importantes en la historia hasta llegar a esto:

i/ ET aristotélico

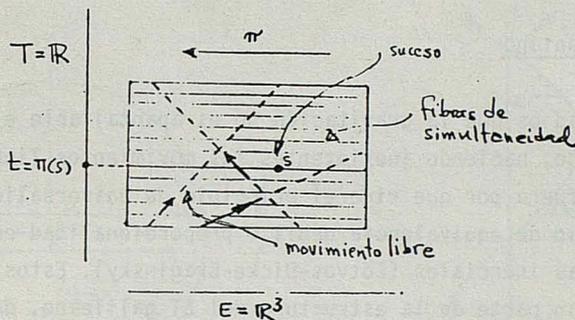
La imagen de los antiguos griegos corresponde al ET como producto directo  $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$ : cada suceso, cada objeto de nuestra percepción, cada lugar-instante viene dado por un par  $(\vec{x}, t)$ , ambos elementos absolutos. Tanto E como T se suponen dotados de las métricas euclídeas ordinarias. Cabe hablar de



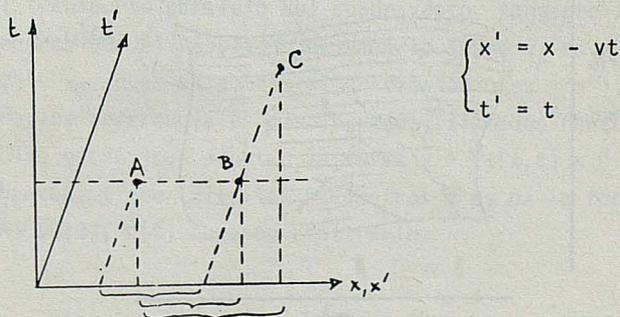
la distancia  $|\vec{x}' - \vec{x}|$  de dos sucesos  $(\vec{x}', t')$ ,  $(\vec{x}, t)$  aunque no sean simultáneos (i.e. aunque su separación temporal  $|t' - t| \neq 0$ ). Y hay estados de reposo distinguibles de todos los demás: aquellos  $\vec{x}(t)$  tales que  $|\vec{x}(t') - \vec{x}(t)| = 0, \forall t, t'$ . El grupo de movimientos que respeta esta estructura del ET es de 7 parámetros: (euclídeo de  $\mathbb{R}^3$ )  $\times$  (traslaciones de  $\mathbb{R}$ ).

ii/ ET galileano

El principio de relatividad galileana relativiza el espacio. La invariancia de las leyes de la mecánica de Newton bajo cambio de inerciales con el grupo de Galileo hace imposible saber si dos sucesos no-simultáneos ocurren en el mismo sitio: no existe una descomposición natural del ET como  $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}$ . Sigue habiendo un tiempo absoluto, cuyos valores fibran el ET, con fibras  $\mathbb{R}^3$  y base  $\mathbb{R}$ :



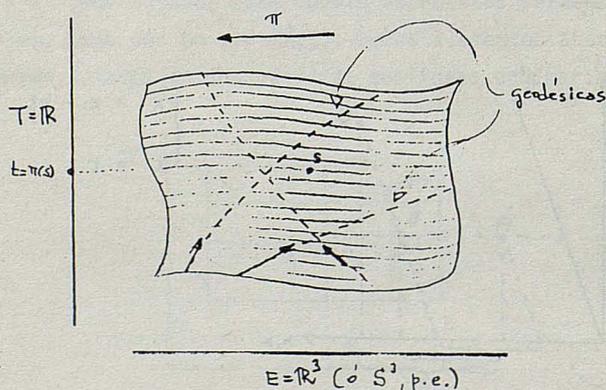
Solo se puede hablar de la distancia espacial entre dos sucesos si son simultáneos, si están en la misma fibra. Recordad que bajo una transformación de Galileo



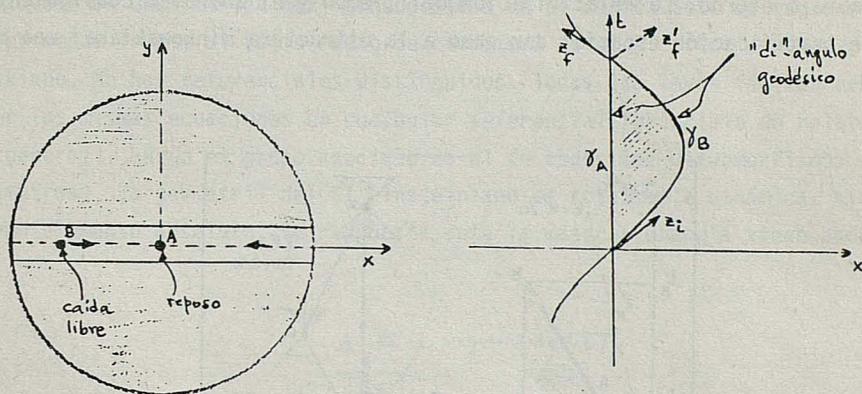
$|x_B - x_A| = |x'_B - x'_A|$ ,  $|x_C - x_A| \neq |x'_C - x'_A|$ . El ET galileano tiene estructura adicional dada por la ley de inercia: se admite la existencia de una colección de movimientos distinguidos, estándar de no-aceleración, uno por cada (suceso, velocidad); son los llamados movimientos libres, los seguidos por partículas puntuales en hipotética ausencia de fuerzas. Sí, ya sé que esto es tautológico si, como es usual, detecto fuerzas via aceleraciones. Pero si nuestras partículas son eléctricamente neutras, suficientemente alejadas de la materia circundante, y "apagamos" la gravitación, lograremos, por definición, esa ausencia de fuerzas, y con ello, la construcción de esos movimientos distinguidos. Asociada a esta estructura inercial va una noción de referenciales galileanos (aquellos en que esas trayectorias libres son rectilíneas) y de paralelismo (dos cuadvectores son paralelos si tienen iguales componentes en alguno de esos referenciales). La conexión afín  $\nabla$  que así resulta resume la estructura;  $\nabla$  es plana (sin torsión ni curvatura). El grupo asociado a esta estructura es el de Galileo, de 10 parámetros.

### iii/ ET newtoniano

La verdad es que la gravitación no es apantallable e impregna todo el espacio-tiempo, haciendo inexistentes los movimientos libres. Esto no sería grave si no fuera por que rige el principio de universalidad en la caída libre o principio de equivalencia débil o proporcionalidad entre masas gravitacionales y masas inerciales (Eötvös-Dicke-Braginsky). Estos hechos experimentales invalidan parte de la estructura del ET galileano, dando origen al nuevo ET newtoniano. También con la estructura fibrada del galileano, una base  $T = \mathbb{R}$  absoluta y fibras  $\mathbb{R}^3$  (o globalmente otras si queremos hacer cosmología newtoniana); mas la presencia inevitable de la gravitación induce una conexión  $\nabla$  afín, sin torsión pero con curvatura en general no-nula.



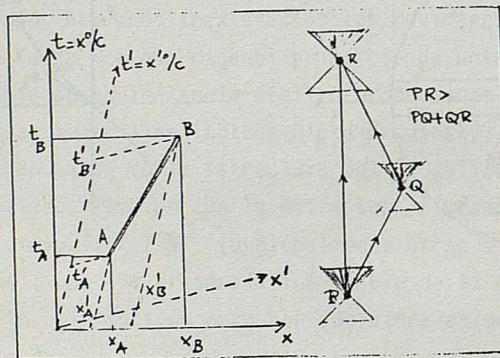
La separación temporal y la distancia espacial sobre cada fibra de simultaneidad siguen siendo elementos absolutos; pero la conexión  $\nabla$ , la noción de paralelismo, es contingente, depende de la distribución de materia en el ET a través de la ecuación de Poisson. Las rectas de esta geometría, las geodésicas, son las partículas en caída libre, y por tanto varían con el campo gravitatorio. Este solo es eliminable localmente dejándose llevar por él, pero persisten a más distancia las fuerzas de marea, señales de curvatura. ¡Ah, claro! pensará alguno; ¡qué mejor prueba de la curvatura que el tiro parabólico! Pues no; precisamente ese tiro es el ejemplo de todo lo contrario, de una geodésica en el ET, es decir, de una recta de la geometría. Si queremos ver la curvatura, comparemos geodésicas distintas; por ejemplo, hagamos un túnel que atraviese la Tierra diametralmente, y soltemos una piedra. Su movimiento es armónico simple.



La trayectoria  $\gamma_B$  de B en un semiperiodo es la indicada en la figura. Siendo  $\gamma_B$  geodésica, el transporte paralelo del cuadrivector tangente  $z_i$  a lo largo de  $\gamma_B$  es  $z_f$ , mientras que el resultado de hacerlo sobre  $\gamma_A$  es  $z'_f$  (la conexión se anula sobre  $\gamma_A$ , pues el potencial gravitatorio es  $\propto x^2$ ). Pero  $z_f \neq z'_f$ . ¡Curvatura! Ahora los referenciales distinguidos, llamados newtonianos, son aquellos en que las geodésicas adoptan la forma  $\ddot{\vec{x}} + \vec{\nabla}\phi(\vec{x}, t) = 0$ . El grupo asociado, o de Newton, tiene infinitos parámetros y es de la forma  $t \rightarrow t + \tau$ ,  $\vec{x} \rightarrow A\vec{x} + \vec{d}(t)$ ,  $A \in SO(3)$ ,  $\vec{d}(t)$  función arbitraria.

iv/ ET minkowskiano

Sabemos que el ET newtoniano solo sirve para movimientos lentos y campos gravitatorios débiles. Falla empíricamente a grandes velocidades y altas energías. La velocidad de la luz es finita (Rømer), constante y rectilínea (Bradley) respecto de un referencial newtoniano anclado más o menos en el C.M. del sistema solar. Esto añade al ET newtoniano una estructura conforme, un campo de conos nulos de ecuación  $d\vec{x} \cdot d\vec{x} - c^2 dt^2 = 0$  en dicho referencial que congela el grupo de Newton al del ET aristotélico ( $\vec{d}(t) = \text{const.}$ ). ¿Resuscita el espacio absoluto? El experimento de Michelson-Morley probó el carácter isótropo de la velocidad de la luz en cualquier inercial, contra la ley de composición galileana de velocidades. La solución a esta contradicción fue la abolición einsteiniana del tiempo absoluto. En ausencia de gravitación, el nuevo marco ET pasa a ser un  $\mathbb{R}^4$ , en que el espacio y tiempo se unen en abrazo eterno. La relativización del tiempo y el abandono consiguiente de la estratificación espacial dan paso a la estructura minkowskiana: una métri



ca  $\eta$  en  $\mathbb{R}^4$ , lorentziana, plana, absoluta, cuyas geodésicas de género tiempo o nulo son trayectorias libres de partículas con masa (sin masa), y el tiempo marcado por un reloj estándar que acompañe a esa partícula entre  $\gamma(1)$  y  $\gamma(2)$  es

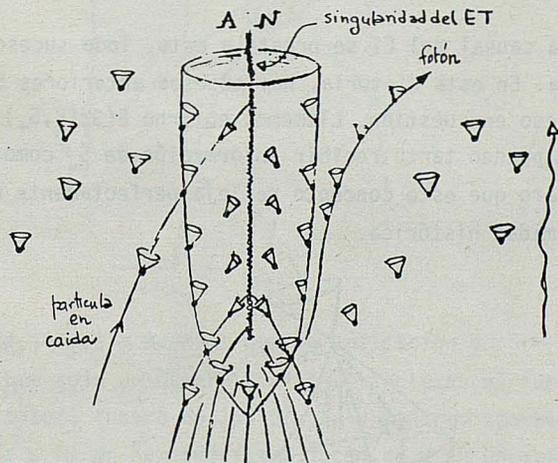
$$\tau_{\gamma}(1 \rightarrow 2) = \int_{\gamma(1)}^{\gamma(2)} \left[ \eta(dx, dx) \right]^{1/2}$$

siendo  $dx := (dx^0, d\vec{x})$ ,  $\eta(a,b) := a^0 b^0 - \vec{a} \cdot \vec{b}$ .

Los referenciales minkowskianos son aquellos en que esas geodésicas son lineales, y el grupo asociado es el de Poincaré, de 10 parámetros. Las leyes físicas deben tener igual expresión en cualquier referencial minkowskiano (relatividad especial einsteiniana).

#### v/ ET einsteiniano

Al incluir la gravitación, como es de precepto, el asunto se complica. Ya no hay trayectorias libres, ni inerciales globales. La luz pesa y se desplaza al azul al caer en un campo gravitatorio. Esto hace que el ET minkowskiano y la gravitación sean incompatibles. La métrica  $\eta$ , que determina los conos de luz, se deforma con éstos en presencia de materia-energía, transformándose en una métrica  $g(x)$  conducente a un ET curvo. Solo en regiones muy pequeñas frente al radio medio de curvatura es el ET prácticamente minkowskiano. No hay referenciales distinguidos. Todas las leyes físicas deben tener las mismas ecuaciones en cualquier referencial (principio de relatividad general). Luego el grupo asociado es el de todos los difeomorfismos ( $\infty^4$  parámetros). La geometría del ET einsteiniano es totalmente dinámica, sin ningún elemento absoluto. Su respuesta ante la materia-energía viene dada

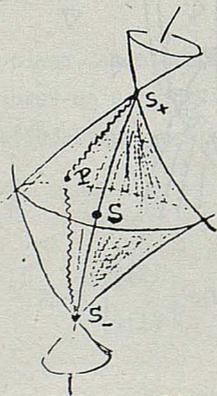


por las ecuaciones de Einstein:

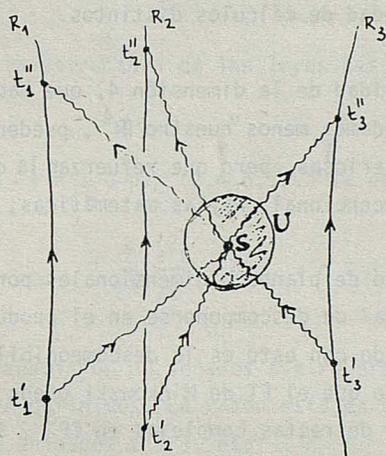
$$\text{Ricci} - \frac{1}{2} (\text{curvatura escalar}) g = \frac{8\pi G_N}{c^4} \cdot (\text{Energía-tensiones})$$

Esta apresurada visión del espacio-tiempo a lo largo de la historia ha dado por supuesto que la dimensión de dicho ET es 3+1. Quisiera hacer algunas consideraciones elementales sobre esto. Los griegos, una vez más, esta vez con Ptolomeo, argumentaron sobre el carácter tridimensional de nuestro espacio, basándose en el hecho, evidente, de que por un punto solo pueden trazarse tres rectas perpendiculares. También les llamó la atención de que mientras existen infinitos n-gonos regulares, solo hay cinco poliedros regulares, y esta diferencia entre 2 y 3 dimensiones disparó multitud de interpretaciones metafísicas. En nuestros días, y de esto he hecho la prueba muchas veces, si le preguntas a alguien con cierta formación científica por qué cree que nuestro espacio es tridimensional, la respuesta más frecuente es: "Porque un punto queda fijado por 3 coordenadas". Pero todos sabemos que  $\aleph_0 = \underline{c}$  siendo  $\underline{c}$  el cardinal del continuo y  $\aleph_0$  el de  $\mathbb{N}$ . Luego en realidad los puntos de  $\mathbb{R}^N$  se pueden "coordinar" con un solo número real asignado a cada punto. Es el exigir que esta coordinación sea también continua en ambos sentidos (esto es, que puntos próximos tengan coordenadas cercanas y viceversa) cuando se estropea el invento (Brouwer). El concepto de dimensión usual pasa, pues, necesariamente por una topologización previa.

La estructura causal del ET se presta a esto. Todo suceso  $S$  ocurre sobre alguna historia. En esta historia, hay sucesos anteriores  $S_-$  y otros posteriores  $S_+$  al suceso en cuestión. Llamemos entorno  $E(S; S_-, S_+)$  al conjunto de sucesos del ET que pueden tanto recibir información de  $S_-$  como enviar información a  $S_+$ . Es claro que este concepto refleja perfectamente nuestra idea intuitiva de proximidad histórica.



Ya es cuestión experimental el ver si este conjunto de entornos es o no subbase de una estructura topológica (llamada de Alexandroff) para el ET. Aceptamos que así es, y además Hausdorff (en otras palabras, admitimos un espacio-tiempo con causalidad fuerte). Tras esto, indagemos sobre su dimensión. Un concepto general de dimensión, como el de Menger-Urysohn [un espacio topológico dicese tener dimensión  $n$  si  $n$  es el entero más pequeño para el que existe una base de abiertos con fronteras de dimensión  $\leq (n-1)$ ; la dimensión del vacío es  $-1$  por definición], no es de gran ayuda, pues requiere un rellenado del ET con sucesos ideales para salvar su carácter discreto fenomenológico. Aunque alguna extrapolación en este sentido es obligada, quizás nos resulte más aceptable así: Construyamos varias estaciones de radar  $R_1, \dots, R_r$ , desde las que mandamos y recibimos señales EM. A un suceso  $S$  en una pequeña región  $U$  del ET le asignamos las lecturas  $t_1', t_1'', \dots, t_r', t_r''$  de los tiempos en esas estaciones de la emisión y recepción del eco.



La experiencia induce a aceptar que la aplicación  $\phi: S \mapsto (t_1', t_1'', \dots, t_r', t_r'')$  es continua, que solo un número finito de lecturas es funcionalmente independiente, a saber, cuatro de las  $2r$ , para radares genéricamente emplazados, y que entonces  $\phi$  es un homeomorfismo local de  $U$  en un abierto de  $\mathbb{R}^4$ . Nótese que ahora el relleno aludido antes podemos tolerarlo mejor a través de  $\phi^{-1}$ .

Aceptemos que la dimensión del ET es 4, en otras palabras, que localmente el ET y  $\mathbb{R}^4$  son homeomorfos. Pero la física necesita algo más, necesita calcular, y esto quiere decir que necesitamos manejar funciones derivables, escribir ecuaciones diferenciales, etc. En resumen, hay que dotar al ET de estructura diferenciable. Durante muchos años, se ha sabido que  $\mathbb{R}^n$   $n \neq 4$ , admite una estructura diferenciable esencialmente única, compatible con su topología natural, y por tanto, un solo cálculo asociado. Sorprendentemente, hace de esto tres años, un topologista (Freedman), famoso ya porque acababa de probar la conjetura de Poincaré en dimensión 4 (toda variedad cuatridimensional del tipo de homotopía de  $S^4$  es homeomorfa a  $S^4$ ; queda únicamente abierto el caso  $n = 3$ , a pesar de las recientes pretensiones de Rourke y Rêgo), usando resultados logrados por un analista (Donaldson) sobre soluciones de campos Yang-Mills clásicos, ha construido un ejemplar exótico de  $\mathbb{R}^4$ , una nueva estructura diferenciable para  $\mathbb{R}^4$ . Hoy se conoce de hecho un continuo de tales estructuras exóticas. La dimensión 4 difiere así dramáticamente de las restantes. Nadie sabe, por el momento, qué repercusiones puede tener en la física esta variedad de cálculos distintos.

A esta extraña peculiaridad de la dimensión 4, que hace, en palabras de Atiyah, que cada vez entendamos menos "nuestro"  $\mathbb{R}^4$ , pueden añadirse otras, no tan espectaculares ni misteriosas, pero que refuerzan la creencia de que vivimos en un ET realmente excepcional. Haylas matemáticas, y haylas físicas.

Por ejemplo, el conjunto de planos bidimensionales por el origen de  $\mathbb{R}^4$  tiene la propiedad especial de descomponerse en el producto de dos esferas  $S^2$ ; íntimamente relacionado con esto es la descomponibilidad del álgebra de Lie  $SO(4) \approx SO(3) \oplus SO(3)$  o que el ET de Minkowski pueda realizarse como una familia cuatridimensional de rectas complejas en  $\mathbb{C}P^3$ . Así surge el universo "complejo" de Penrose, o espacio de "twistors". Es difícil no maravillarse ante la aparición de los complejos en el estudio de algo real, como el ET. [Los geómetras del siglo pasado no se hubieran sorprendido tanto. Plücker introdujo el que quizás sea el primer espacio cuatridimensional en la ciencia: el espacio de las rectas de  $\mathbb{R}^3$ . Poncelet, convencido de que un par de cónicas sobre el plano se cortan genéricamente en cuatro puntos, se vio obligado a introducir un famoso par de puntos complejos en la recta del infinito, los llamados "puntos cíclicos", para salvar la situación en el caso de círculos. Así entraron los complejos en la geometría real, no sin el rechazo frontal de los geómetras "sintéticos" como Steiner, de quien se cuenta que

daba sus clases de geometría sin figuras y casi a oscuras para que sus alumnos se concentraran al máximo.] El programa "twistor" de Penrose, transporte al espacio de "twistors" de EDP's no-lineales en el ET de Minkowski, ha permitido resolver explícitamente ecuaciones Yang-Mills y de Einstein autoduales, reduciéndolas esencialmente a hallar soluciones de operadores simples tipo Cauchy-Riemann.

De entre las peculiaridades físicas, dos llaman la atención:

i/ los átomos serían inestables para  $N-1 \geq 4$ :

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2Mr^2} - \frac{e^2}{r^{N-3}} \rightarrow -\infty \text{ si } r \rightarrow 0, N \geq 6$$

$$E \sim (M^2 c^4 + \hbar^2 c^2 / r^2)^{1/2} - \frac{e^2}{r^2} \rightarrow -\infty, r \rightarrow 0, N = 5$$

(admitiendo que la estructura de las leyes básicas sea independiente de la dimensión).

ii/ para  $N-1 = 1$  ó par  $(2,4,6,\dots)$  la ecuación de ondas

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \Delta_n u, \quad n \equiv N-1$$

no permite la transmisión de señales sin reverberación, es decir, con frentes de ondas bien definidos. La razón está en que la solución fundamental de esa ecuación, en unidades  $c = 1$ , es:

$$\frac{1}{2} \theta(t) \theta(t^2 - x^2), \quad n = 1$$

$$\frac{1}{2^{2\nu-1} \pi^\nu \Gamma(\nu)} \square^{\nu-1} \left[ (t^2 - \vec{x}^2)^{-1/2} \theta(t - |\vec{x}|) \right], \quad n = 2\nu$$

$$\frac{1}{2^{2\nu-1} \pi^\nu \Gamma(\nu)} \square^{\nu-1} \theta(t) \delta(t^2 - \vec{x}^2), \quad n = 2\nu + 1, \quad \nu \geq 1$$

por lo que solo si  $n = 3, 5, 7, \dots$  su soporte es la frontera del cono de luz futuro. Si la transmisión de información con alta fidelidad es necesaria para el desarrollo neurológico o mecánico tendríamos así razones antrópicas para  $N = 4$ , tras juntar i/ y ii/.

Voy a terminar, consciente de la subjetividad con que me he acercado al tema Matemática versus Física. Hubiera podido decir un par de cosas sobre dimensionalidad Hausdorff o fractal, concepto quizás pertinente para espacios con estructura granular, y sin duda adecuado para la geometría en torno a atractores extraños. Mas no teniendo idea alguna de cómo podrían ser las leyes de la física en tales espacios, he preferido callarme. Podría también haber hecho algún comentario sobre la efectividad irrazonable de las matemáticas en las ciencias de la naturaleza, pero, como dice Dyson, es preferible dejar inexplicado este milagro que oscurecerlo. Podría, en fin, añadir con Manin que las matemáticas y la física son como dos jardines próximos, con vegetaciones exuberantes, días de sol y días de borrasca, y que la fertilización cruzada que provoca el interés de los físicos por las matemáticas y viceversa enriquece ambos cultivos. Ya mencioné antes el impacto de la teoría de campos Yang-Mills, de origen puramente físico, en el asombroso descubrimiento por Freedman de los  $\mathbb{R}^4$  exóticos. Añadamos a esto la reciente solución al problema de Riemann-Schottky (caracterización de los puntos del semi plano superior de Siegel asociados a matrices de periodos de Riemann, o equivalentemente, caracterización del lugar geométrico de las jacobianas en el espacio de módulos de las variedades abelianas principalmente polarizadas) dada por Shiota a través de las soluciones a la ecuación de Kadomtsev-Petviashvili (solitones bidimensionales en ondas de agua :  $(u_t + 6uu_x + u_{xxx})_x + u_{yy} = 0$ ), probando así la conjetura de Novikov. Vivimos una época de gran permeabilización entre matemáticas y física. Los casi 2000 años que tardaron las cónicas de Apolonio en irrumpir en la óptica y la astronomía con Kepler se han reducido ahora a unos pocos años e incluso meses. Resultados tan abstrusos como los de Faltings sobre alturas en variedades abelianas que le llevaron hace tres años a su histórico resultado sobre finitud de soluciones al problema de Fermat (conjetura de Mordell) han dado origen a nuevos tests de primalidad, por un lado, y sirven de guía para muchos teóricos de supercuerdas, por otro. Nos gustaría pensar que esta conexión tan íntima entre los problemas profundos de las matemáticas y los de la física no es mero accidente, sino que estamos

oyendo a su través nuevas melodías sobre un mundo en que vivimos pero que no acabamos de entender.

Comencé esta charla hablando de Platón. Dejádme que la termine con unas frases de André Weil que sirven de prudente contrapunto tras el derribo gödeliano del "kein ignorabimus" de Hilbert: "Para nosotros, cuyos hombros se arquean bajo el peso de la herencia del pensamiento griego y que seguimos la senda trazada por los héroes del Renacimiento, es impensable una civilización sin matemáticas. Como al axioma de las paralelas, han despojado de su "evidencia" al postulado de que las matemáticas sobrevivirán; pero, mientras el primero ya no era necesario, es imposible seguir adelante sin el último".

## UNITS IN A TWISTED GROUP RING

A. QUESADA

Department of Mathematical Sciences, The University of Akron.  
Akron, Ohio 44325

Let  $K$  be a field and let  $G$  be a nontorsion free group. We first prove several properties of the twist function used to define a twisted group ring  $K^t[G]$ . Then, using these results, we show that if the twist function is not constant on the torsion subgroup of  $G$ , then  $K^t[G]$  has nontrivial units.

Higman[3] was the first one to define the trivial units of a group ring and to characterize some group rings that have nontrivial units. Since then, the problem of the existence of non-trivial units in group rings, together with the characterization of the group that they determine, has been largely studied; see, for instance, Ayoub-Aboub [1], Raggi Cardenas[6], Passman[4], Gilmer and Teply[2].

To decide the question of which twisted group rings have nontrivial units we proceed first to prove several properties of twist functions, which we will use later to obtain our main result.

1. Properties of the twist functions.

Let  $K$  be a field, and let  $G$  be a multiplicative group whose identity we denote by  $i$ . Passman [ 5 ] defines a twisted group ring  $K^t[G]$  of  $G$  over  $K$  as an associative  $K$ -algebra with basis  $\{\bar{x} | x \in G\}$  and with multiplication defined distributively such that, for all  $x, y \in G$ ,

$$\bar{x} \bar{y} = \gamma(x, y) \overline{xy} \quad \gamma(x, y) \in K - \{0\}. \quad (1)$$

The associativity condition is clearly equivalent to

$$\gamma(x, y) \gamma(xy, z) = \gamma(y, z) \gamma(x, yz). \quad (2)$$

We call  $\gamma: G \times G \rightarrow K - \{0\}$  the twist function.

The lemma that follows states simple properties of the twist function.

Lemma 1.0: The following relations hold in  $K^t[G]$

- (i)  $\gamma(x, i) = \gamma(i, z) = \gamma(i, i)$  for all  $x, z \in G$
- (ii)  $\gamma(i, i)^{-1} \bar{i}$  is the identity element of  $K^t[G]$ .
- (iii) For all  $x \in G$ ,

$$\bar{x}^{-1} = \gamma(x, x^{-1})^{-1} \gamma(i, i)^{-1} \bar{x}^{-1} = \gamma(x^{-1}, x)^{-1} \gamma(i, i)^{-1} \bar{x}^{-1}.$$

Thus, we see that the elements  $\bar{x} \in K^t[G]$  are all units.

Two twisted group rings  $K^{t_1}[G]$  and  $K^{t_2}[G]$  with corresponding twist functions  $\gamma_1$  and  $\gamma_2$  are said to be diagonally equivalent if there exists  $\delta: G \rightarrow K - \{0\}$  such that  $\gamma_2(x, y) = \delta(x) \delta(y) \delta(xy)^{-1} \gamma_1(x, y)$ .

Hence, given  $K^t[G]$  there always exists a diagonally equivalent twisted group ring  $K^{t'}[G]$  with twist function  $\gamma'$  defined by  $\gamma'(x,y) = \gamma(i,i)^{-1}\gamma(x,y)$ , such that

$$\bar{1} \text{ is the identity of } K^{t'}[G] \text{ and} \quad (3)$$

$$\gamma'(x,i) = \gamma'(i,z) = \gamma(i,i) = 1 \text{ for all } x,z \in G.$$

We said that a twist function is normalized if it satisfies condition (3). From now on, all the twist functions considered are supposed to be normalized.

Next we give some results needed to compute certain products in a twisted group ring over a finite cyclic group. In the remainder of this section, we let  $G = \langle g \rangle$  be a cyclic group of prime order  $q$ .

Definition:  $\pi_a = \prod_{h=1}^{q-1} \gamma(g^a, g^h)$ , where  $1 \leq a \leq q$ .

Notice that since  $\gamma$  is normalized,  $\pi_q = 1$  and  $\pi_a = \pi_a \gamma(g^a, g^q)$ .

Proposition 1.1: If  $1 \leq i, j \leq q-1$ , then

$$\pi_i \pi_j = \pi_{i+j} \gamma(g^i, g^j)^q.$$

Proof: Putting  $x = g^i$ ,  $y = g^j$  and  $z = g^k$  in equation (2), we have

$$\gamma(g^i, g^{j+k}) \gamma(g^j, g^k) = \gamma(g^{i+j}, g^k) \gamma(g^i, g^j). \quad (4)$$

Fixing  $i$  and  $j$  and taking products, we get

$$\prod_{k=2}^{q-1} \gamma(g^i, g^{j+k}) \gamma(g^j, g^k) = \prod_{k=2}^{q-1} \gamma(g^{i+j}, g^k) \gamma(g^i, g^j);$$

hence

$$\pi_i \pi_j = \pi_{i+j} \frac{\gamma(g^i, g^j)^{q-1} \gamma(g^i, g^{j+1}) \gamma(g^j, g)}{\gamma(g^{i+j}, g)}.$$

By letting  $k = 1$  in (4), we get  $\gamma(g^i, g^{j+1}) \gamma(g^j, g) = \gamma(g^{i+j}, g) \gamma(g^i, g^j)$  and the result follows.

Lemma 1.2: Let  $\gamma(g^i, g^k)$  be given for  $i$  fixed and  $k = 1, 2, \dots, q-1$ . If  $1 \leq x \leq q-1$ ,  $x \neq i$ , then

$$\pi_x = (\gamma(g^i, g^{q-i}) \gamma(g^i, g^{q-2i}) \dots \gamma(g^i, g^{q-ni}))^q / \pi_i^n$$

where  $n$  is the smallest positive integer such that  $x \equiv -ni \pmod{q}$ .

Proof: First we claim that if  $1 \leq x \leq q-1$ , then  $x \equiv q-ni \pmod{q}$ , where  $1 \leq n \leq q-1$ . To prove this, it is enough to show that any two elements of the set  $\{q-ni \mid 0 \leq n \leq q-1\}$  represent different residual classes of  $z_q$ . By way of contradiction, suppose that  $q-n_1i \equiv q-n_2i \pmod{q}$ , where  $0 \leq n_1 < n_2 \leq q-1$ . Then  $n_1 \equiv n_2 \pmod{q}$  which contradicts  $0 < n_2 - n_1 < q$ .

Let  $x \equiv q-ni \pmod{q}$ . By setting  $j = q-1$  in Proposition 1.1, since  $\pi_q = 1$ , we get  $\pi_{q-i} = \gamma(g^i, g^{q-i})^q / \pi_i$ . Hence, if we let

$j = q - 2i$ , Proposition 1.1 yields  $\pi_{q-2i} = \pi_{q-i} \gamma(g^i, g^{q-2i}) / \pi_i = \gamma(g^i, g^{q-i}) \gamma(g^i, g^{q-2i}) / \pi_i^2$ . Thus, the result follows by recursion.

Corollary 1.3: If  $K = GF(2^n)$ , where  $n$  is a positive integer such that  $2^n - 1 = q$ , then  $\pi_i \pi_j = \pi_{i+j}$ . Moreover, if  $\pi_i = 1$  for some  $i$ ,  $1 \leq i \leq q-1$ , then  $\pi_j = 1$  for all  $j$ .

Proof: It follows from the hypothesis that the group of units of  $K$  is cyclic of order  $q$ , hence  $\gamma(g^i, g^j)^q = 1$  for all  $i, j$ . Then by Proposition 1.1,  $\pi_i \pi_j = \pi_{i+j}$ . If moreover,  $\pi_i = 1$  for some  $i$ , then the conclusion follows from Lemma 1.2.

Next we determine some conditions that force the twist function to be trivial.

Proposition 1.4: If  $\gamma(g^i, g^h) = 1$  for  $h = 1, 2, \dots, q-1$ ,  $i$  fixed and  $i \neq q$ , then  $\gamma$  is trivial.

Proof: The hypothesis and equation (4) give  $\gamma(g^j, g^k) = \gamma(g^{i+j}, g^k)$  with  $1 \leq j, k \leq q-1$ . As in Lemma 1.2,  $j \equiv q - ni \pmod{q}$  for some  $n$ . We use induction on  $n$ . If  $n = 1$ , then  $\gamma(g^{q-i}, g^k) = \gamma(g^i, g^k) = 1$  for all  $k$ . Assume that  $\gamma(g^{q-ti}, g^k) = 1$  for all  $k$ . Then  $\gamma(g^{q-(t+1)i}, g^k) = \gamma(g^{q-ti}, g^k) = 1$  for all  $k$ . Therefore,  $\gamma(g^j, g^k) = 1$  for all  $j$  and  $k$ .

Lemma 1.5: If  $G$  is a cyclic group generated by  $g$ , then  $\gamma(g^n, g^m) = \gamma(g^m, g^n)$  for all  $n, m$ .

Proof: Since  $\bar{g}^n \cdot \bar{g}^m = \left( \prod_{i=1}^{n-1} \gamma(g, g^i) \right) \left( \prod_{j=1}^{m-1} \gamma(g, g^j) \right) \gamma(g^n, g^m) \bar{g}^{n+m}$   
and  $\bar{g}^m \cdot \bar{g}^n = \left( \prod_{j=1}^{m-1} \gamma(g, g^j) \right) \left( \prod_{i=1}^{n-1} \gamma(g, g^i) \right) \gamma(g^m, g^n) \bar{g}^{m+n}$ . Then

$g^{-n} \cdot g^m = g^{-n+m} = g^m \cdot g^{-n}$  implies that  $\gamma(g^n, g^m) = \gamma(g^m, g^n)$  for all  $m, n$ .

Lemma 1.6: If  $1 \leq x \leq q-1$ , then

$$\gamma(g^x, g^x) = \prod_{j=0}^{x-1} \frac{\gamma(g, g^{x+j})}{\gamma(g, g^j)}$$

Proof: By fixing  $i = 1$  and  $k = x$  in equation (4) and first lettering  $j = x$ , we get

$$\gamma(g^x, g^x) = \gamma(g, g^x) \gamma(g^{x+1}, g^x) / \gamma(g, g^{2x}).$$

For induction, assume that

$$\gamma(g^x, g^x) = \prod_{i=0}^{m-1} \frac{\gamma(g, g^{x+i})}{\gamma(g, g^{2x+i})} \gamma(g^{x+m}, g^x)$$

Letting now  $j = x+m$ , equation (4) yields

$$\gamma(g^{x+m}, g^x) = \frac{\gamma(g, g^{x+m})}{\gamma(g, g^{2x+m})} \gamma(g^{x+m+1}, g^x)$$

Hence,  $\gamma(g^x, g^x) = \prod_{i=0}^m \frac{\gamma(g, g^{x+i})}{\gamma(g, g^{2x+i})} \gamma(g^{x+m+1}, g^x)$ . Finally, for  $x+m = q-1$

and since  $\gamma(g^q, g^x) = 1$ , we have  $\gamma(g^x, g^x) = \frac{\prod_{i=1}^{x-1} \gamma(g, g^i)}{\prod_{j=x} \gamma(g, g^j)} \cdot 2x-1$  and the

result follows.

The following result, valid for just the less than thirty such fields as known so far, will prove to be very important in proving the existence of nontrivial units in fields of characteristic 2.

Proposition 1.7: Let  $K = GF(2^n)$ , where  $2^{n-1} = q$  is a prime. If  $1 \leq p \leq q-1$ , then

$$\prod_{i=0}^{n-1} \gamma(g^{2^i p}, g^{2^i p}) 2^{n-(i+1)} = \pi_1^p.$$

Proof: For  $b, c \in Z$ ,  $b < c$ , let  $[b, c]$  denote the product  $\prod_{i=0}^{c-b} \gamma(g^{b+i})$ . By Lemma 1.6, we see that

$$\gamma(g^{2^k p}, g^{2^k p}) = [2^k p, 2^{k+1} p-1] / [1, 2^k p-1] \text{ for } k = 0, 1, \dots, n-1.$$

Hence

$$\begin{aligned} \prod_{i=0}^{n-1} \gamma(g^{2^i p}, g^{2^i p}) 2^{n-(i+1)} &= \prod_{j=1}^n \left( \frac{[2^{j-1} p, 2^j p-1]}{[1, 2^{j-1} p-1]} \right) 2^{n-j} \\ &= \frac{[2^{n-1} p, 2^n p-1]}{[1, p-1]^{i=0} \sum_{i=0}^{n-1} 2^i} \cdot \prod_{j=1}^{n-1} \frac{[2^{j-1} p, 2^j p-1]^{2^{n-j}}}{[2^{j-1} p, 2^j p-1]^{i=0} \sum_{i=0}^{n-(j+1)} 2^i} \\ &= \frac{[2^{n-1} p, 2^n p-1]}{[1, p-1]^{2^n-1}} \prod_{j=1}^{n-1} \frac{[2^{j-1} p, 2^j p-1]^{2^{n-j}}}{[2^{j-1} p, 2^j p-1]^{2^{n-j-1}}} \\ &= \prod_{j=1}^n [2^{j-1} p, 2^j p-1] = [p, 2^n p-1]. \end{aligned}$$

Now for all  $b \in Z$ ,  $[b, b+q-1] = \prod_{i=b}^q \gamma(g^{b+i}) = \prod_{j=1}^{b-1} \gamma(g^{b+j}) = \pi_1^p$ .

Since  $[p, 2^n p-1]$  is a product of  $(2^n p-1) - (p-1) = qp$  factors, then

$$[p, 2^n p - 1] = \prod_{k=1}^p [p + (k-1)q, p + kq - 1] = \pi_1^q.$$

Corollary 1.8: Under the hypothesis of Proposition 1.7, if  $\pi_j = 1$  for some  $j$ ,  $1 \leq j \leq q-1$ , then

$$\prod_{i=0}^{n-1} \gamma(g^{2^i p}, g^{2^i p}) 2^{n-(i+1)} = 1$$

Proof: This follows directly from Corollary 1.3 and Proposition 1.7.

## 2. On Nontrivial Units of Twisted Group Rings.

Let  $K$  be a field, and let  $G$  be a nontorsion free group. We denote by  $i$  the identity of  $G$ , and by  $\text{char } K$  the characteristic of  $K$ . Passman [5, Lemma 13.1.1] has proven that with the exceptions of  $K = \text{GF}(2)$ ,  $|G| = 2$  or  $3$ , and  $K = \text{GF}(3)$ ,  $|G| = 3$ ,  $K[G]$  has nontrivial units. Our goal in this section is to extend this result to twisted group rings by showing that  $K^t[G]$  has nontrivial units whenever the twist function is nonconstant on the torsion subgroup of  $G$ .

From now on, we will abuse in our notation by identifying the elements of  $G$  with their images in  $K^t[G]$  under the natural embedding; that is, we will write  $g$  for  $\bar{g}$ .

Lemma 2.9: Let  $K$  be a field of characteristic distinct from 2. Let  $G$  be a nontorsion free group. Then the twisted group ring  $K^t[G]$  always has nontrivial units, provided that the twist function is nonconstant on the torsion subgroup of  $G$ .

Proof: By hypothesis the twist function  $\gamma$  is nonconstant on the torsion part of  $G$ ; hence, we can assume that  $G$  contains a subgroup  $H$  of prime order on which  $\gamma$  is nonconstant. Moreover, since any unit of  $K^t[H]$  is clearly a unit of  $K^t[G]$ , then it is sufficient to prove the result for  $G = C_q$ , where  $C_q$  is the cyclic group of prime order  $q$  generated by  $g$ .

Let the characteristic of  $K$  be  $p$ , where either  $p = 0$  or else  $p$  is a prime integer different from 2.

$$\text{Let } \pi_1 = \prod_{i=1}^{q-1} \gamma(g, g^i) \text{ and set } b_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} \gamma(g, g^i) \text{ for } k \geq 2.$$

Notice that  $b_{q-1} = b_q = \pi_1$ , and  $g(b_{k-1}g^k) = b_k g^{k+1}$  for  $k \geq 2$ . We consider two cases.

First, if  $\pi_1 \not\equiv 1 \pmod{p}$ , then  $1 - \pi_1$  has an inverse. Thus for  $q > 2$ , we have

$$\begin{aligned} ((1-\pi_1)^{-1}(i-g)) \left( i + g + \sum_{k=2}^{q-1} b_{k-1}g^k \right) &= \\ (1-\pi_1)^{-1} \left( i + g + \sum_{k=2}^{q-1} b_{k-1}g^k - g - \sum_{k=2}^{q-1} b_{k-1}g^k - \pi_1 i \right) &= i \end{aligned}$$

If  $q = 2$ , then  $(1-\pi_1)^{-1}(i-g)$  is a nontrivial unit with inverse  $i + g$ .

Secondly, if  $\pi_1 \equiv 1 \pmod{p}$ , then  $p \neq 2$  implies that there exists  $(1 + \pi_1)^{-1}$ . Thus

$$\begin{aligned}
& ((1+\pi_1)^{-1}(i+g))(i-\pi_1g + \sum_{\substack{k=2n \\ n=1}}^{\frac{q-1}{2}} b_{k-1}g^k - \sum_{\substack{k=2n+1 \\ n=1}}^{\frac{q-3}{2}} b_{k-1}g^k) \\
&= (1+\pi_1)^{-1}((1+\pi_1)i + (1-\pi_1)(g + \sum_{\substack{k=2n \\ n=1}}^{\frac{q-1}{2}} b_{k-1}g^k)) = i.
\end{aligned}$$

We remark that by using  $\pi_i$ ,  $i \leq q-1$ , instead of  $\pi_1$  in the proof of Lemma 2.9, we get the same kind of units.

The following result provides an example where the twisted group ring has nontrivial units and the usual group ring does not.

Corollary 2.10: If  $K = GF(3)$  and  $G = C_2$ , then  $K^\dagger[G]$  has nontrivial units whenever the twist function is nonconstant.

Next, we consider the case of fields of characteristic 2.

Lemma 2.11: Let  $K$  be a field of characteristic 2, and let  $G$  be a nontorsion free group. If the twist function is nonconstant, on the torsion part of  $G$ , then  $K^\dagger[G]$  has always nontrivial units.

Proof: As in Lemma 2.9, it is sufficient to consider  $G$  to be a cyclic group of prime order; say  $G = C_q = \langle g \rangle$ .

Assume first that  $q > 2$ . Let  $\pi_1$  and  $b_k$  be as defined in the proof of Lemma 2.9. We consider two cases.

If  $\pi_1 \not\equiv 1 \pmod{2}$ , then by proceeding as in Lemma 2.9, we find that  $(1-\pi_1)^{-1}(i-g)$  is a nontrivial unit with inverse

$$i + g + \sum_{k=2}^{q-1} b_{k-1}g^k.$$

Now let  $\pi_1 \equiv 1 \pmod{2}$ .

Suppose, first, that there exists  $r \in k - \{0\}$  such that  $r^q \neq 1$ ; that is,  $1 + r^q$  has inverse. Then

$$\begin{aligned} & ((1+r^q)^{-1}(i+rg))(i+rg + \sum_{k=2}^{q-1} r^k b_{k-1} g^k) \\ &= (1+r^q)^{-1}(i+rg + \sum_{k=2}^{q-1} r^k b_{k-1} g^{k+rg} + \sum_{k=2}^{q-1} r^k b_{k-1} g^{k+r^q \pi_1 i}) = i. \end{aligned}$$

Suppose next that  $r^q = 1$  for all  $r \in k - \{0\}$ . Then  $K$  is a finite field. Since  $\text{char } K = 2$ , then  $K = \text{GF}(2^n)$ , where  $2^n - 1 = q$ . By Corollary 1.3,  $\pi_i = 1$  for all  $i$ ,  $1 \leq i \leq q-1$ , so we cannot use the construction of the case where  $\pi_1 \neq 1$ . To prove that in this case  $K^t[G]$  has nontrivial units it is sufficient to show that, for all  $v \in k - \{0\}$ , there exists  $\alpha \in K^t[G]$  such that  $\alpha^2 = v\alpha$ . For then we can choose  $x, y \in K - \{0\}$  with  $x + y \neq 0$ , and set  $v = (x+y)/xy$ . Then  $xy\alpha^2 = (x+y)\alpha$ ; hence

$$(i-x\alpha)(i-y\alpha) = i - (x+y)\alpha + xy\alpha^2 = i$$

Let  $\alpha = \sum_{i=1}^{q-1} a_i g^i \in K^t[G]$ . By Lemma 1.5,  $\gamma(g^u, g^w) = \gamma(g^w, g^u)$  for all  $u, w \in z$ . Thus since by hypothesis  $\text{char } K = 2$ , then

$$\alpha^2 = \left( \sum_{i=1}^{q-1} a_i g^i \right)^2 = \sum_{i=1}^m a_i^2 \gamma(g^i, g^i) g^{2i} + \sum_{j=1}^m a_{m+j}^2 \gamma(g^{m+j}, g^{m+j}) g^{2j-1},$$

where  $m = (q-1)/2$ . For  $\alpha^2 = v\alpha$  we must have

$$(1) \quad a_i^2 \gamma(g^i, g^i) = \begin{cases} va_{2i}, & \text{if } 1 \leq i \leq \frac{q-1}{2} \\ va_{2j-1}, & \text{if } \frac{q-1}{2} < i \leq q-1, \text{ where} \\ & j = i - \frac{q-1}{2}. \end{cases}$$

Now let  $Q = \{1, 2, \dots, q-1\}$  and define  $x \sim y$  if  $y \equiv 2^h x \pmod{2^n - 1}$ , where  $x, y \in Q$ ,  $h \in \mathbb{Z}$ . Clearly  $\sim$  is an equivalence relation. Since  $2^{n_p} \equiv p \pmod{2^n - 1}$  for all  $p \in Q$ , then each of the equivalence classes that  $\sim$  determines on  $Q$  has the form  $\{2^u p \mid 1 \leq u \leq n\}$ . Thus we have  $Q$  as the union of  $(q-1)/n$  mutually disjoint subsets of  $n$  elements.

Notice first that the system (1) has  $q-1$  unknowns and as many equations. Moreover, any unknown  $a_p$  is related to  $a_{2p}$ ; in general,  $a_{2^k p}$  is related to  $a_{2^{k-1} p}$  in one equation and to  $a_{2^{k+1} p}$  in another. Hence, by the previous argument the set  $\{a_x \mid x \in Q\}$  of unknowns is partitioned into  $(q-1)/n$  subsets of the form  $\{a_{2^u p} \mid 1 \leq u \leq n\}$  for various  $p$ . Since the unknowns of each of the  $q-1$  equations are contained in one and only one of these subsets, then we have obtained  $(q-1)/n$  systems of  $n$  equations each of which has the form:

$$(2) \quad v = \frac{a_p^2 \gamma(g^p, g^p)}{a_{2p}} = \dots = \frac{a_{2^k p}^2 \gamma(g^{2^k p}, g^{2^k p})}{a_{2^{k+1} p}} = \dots = \frac{a_{2^{n-1} p}^2 \gamma(g^{2^{n-1} p}, g^{2^{n-1} p})}{a_p}.$$

where  $1 \leq k \leq n-1$ . Now let, for instance,  $a_p = cv$ , where  $c \in K - \{0\}$ .

Then we consider the set:

$$a_p = cv$$

$$a_{2p} = c^2 v \gamma(g^p, g^p)$$

⋮

$$a_{2^{n-1}p} = c^{2^{n-1}} v \prod_{i=0}^{n-2} \gamma(g^{2^i p}, g^{2^i p}) 2^{n-(i+2)}$$

We claim that, in fact, this is a set of solutions for (2).

By direct substitution, we see that they satisfy the first  $n-1$  equations of (2). Thus all we need to show is that

$$v = \frac{a_{2^{n-1}p} \gamma(g^{2^{n-1}p}, g^{2^{n-1}p})}{a_p} ;$$

that is,

$$v = c^{2^n} v^2 \prod_{i=0}^{n-1} \gamma(g^{2^i p}, g^{2^i p}) 2^{n-(i+1)} / cv.$$

But  $c^{2^{n-1}} = 1$ , and thus, the equality follows from Corollary 1.8.

This shows that each of the systems (2) of equations and, hence, (1) has a solution. In fact, we obtain one set of solutions for each of the  $q$  possible values of  $c$ . Thus the existence of  $\alpha$  is proven.

Finally, let  $q = 2$ ; that is, let  $G = \{i, g\}$ . Since  $\gamma$  is normalized and nonconstant,  $\gamma(g, g) \neq 1$ . Hence, there exists  $(1 - \gamma(g, g))^{-1}$ , and then  $((1 - \gamma(g, g))^{-1}(i + g))$  is a nontrivial unit of  $K^t[G]$  with inverse  $i - g$ .

We can now put the pieces together to get the following result.

Theorem 2.12: If  $G$  is a nontorsion free group and  $K$  is a field, then  $K^t[G]$  always has nontrivial units, provided that the twist function is nonconstant on the torsion part of  $G$ .

Proof: This follows directly from Lemmas 2.9 and 2.11.

#### REFERENCES

1. R.G. Ayoub and C. Ayoub, On the Group Ring of a Finite Abelian Group, "Bull. Austral. Math. Soc. 1," (1969), 245-261.
2. R. Gilmer and M.L. Teply, Units of Semigroup Rings, "Comm. Algebra 5," (1977), 1275-1303.
3. G. Higman, The Units of Group Rings, "Proc. London Math Soc. 46," (1940), 231-248.
4. D.S. Passman, "Infinite Group Rings," Marcel and Dekker, New York, 1971.
5. D.S. Passman, "The Algebraic Structure of Group Rings," John Wiley & Sons, 1977.
6. F. Raggi Cardenas, Units in Group Rings, "An. Inst. Mat. Univ. Nac. Autonoma Mexico 7," (1967), 27-35.

## SOME CHARACTERIZATIONS OF THE REFLEXIVITY IN BANACH SPACES

E. INDURAIN Y A. PELÁEZ

Departamento de Geometría y Topología. Facultad de Ciencias.  
Ciudad Universitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

We present here some characterizations of the reflexivity in Banach spaces. We lean on the weak convergence to zero of certain families of sequences.

### 1. INTRODUCTION .

-In the paper [T] , Terenzi defined the denucleated sequences as those with zero nucleus for every subsequence. He proved that, in a reflexive Banach space, a normalized sequence is denucleated if and only if it converges weakly to zero. An interesting question raises (the converse of Terenzi's claim) : If B is a Banach space for which every normalized denucleated sequence is weakly convergent to zero ,... is B reflexive ?

-The answer is "yes" and follows from a result of Pełczyński (see [P] ) . We give other proof of that result, improving it with some related characterization of reflexivity and giving some practical consequences .

### 2. DEFINITIONS. NOTATIONS. PREVIOUS RESULTS.

-Let B denote a separable Banach space, N the set of natural numbers,  $f = (a_n)_{n \in \mathbb{N}}$  a sequence of vectors in B, and  $[-]$  "closed linear span" .

We call kernel of the sequence  $f$  the following closed subspace :

$$K(f) = \bigcap_{n \in \mathbb{N}} [a_n, a_{n+1}, a_{n+2}, \dots]$$

and nucleus of  $f$  , the intersection of the kernels of all its infinite subsequences. A sequence is said to be denucleated if every subsequence has zero nucleus.

-In  $C_0$ , take the sequence  $(e_1 + \dots + e_n)_{n \in \mathbb{N}}$ , with  $e_n(m) = \delta_{nm}$ . ||

#### 4. REFERENCES .

- |B| BOURBAKI, N. :Espaces Vectoriels Topologiques, Ch. 1-5. Masson. Paris. 1981.
- |D| DIESTEL, J. :Sequences and series in Banach spaces. Springer. 1983.
- |J| JAMESON, G.J.O. :Topology and normed spaces. Chapman & Hall. London. 1974.
- |P| PEŁCZYŃSKI, A. :A note on the paper of I. Singer "Basic sequences and reflexivity of Banach spaces". Studia Math. 21, 371-374 (1962).
- |T| TERENCEZI, P. :Biorthogonal systems in Banach spaces. Riv. Mat. Univ. Parma 4(4) 165-204 (1978)
- |V| VINOKUROV, V.G. :On biorthogonal systems passing through given subspaces. Doklady Akad. Nauk SSSR 85, 685-687 (1952) (russian)
- |Z| ZIPPIN, M. :A remark on bases and reflexivity in Banach spaces. Israel J. Math. 6, 74-79 (1968) .

AMS Subject class. (1980) : 46b10, 46b15

Key words : Reflexivity of Banach spaces, Sequences, Bases, Weak convergence.

Esteban INDURAIN ERASO

Antonio PELAEZ LOPEZ

Departamento de Geometría y Topología  
Facultad de Ciencias.  
50009. ZARAGOZA (SPAIN).

## A NOTE ON CONTRACTIBLE OPEN HOMOLOGY MANIFOLDS

R. AYALA Y A. QUINTERO

Departamento de Geometría y Topología. Facultad de Matemáticas.  
Tarifa s/n. 41012 SEVILLA (España).

We study the homology manifolds which have the proper homotopy type of an euclidean space. It is proved that  $M \times \mathbb{R} \cong \mathbb{R}^{n+1}$  for each contractible open homology  $n$ -manifold  $M$ .

1. Basic definitions. A homology  $n$ -manifold ((HML, $n$ )-manifold) is an euclidean polyhedron  $M = |K|$  such that  $\tilde{H}_*(lk(x;K))$  is  $\tilde{H}_*(S^{n-1})$  or  $0$ , for each  $x \in M$ . The set of points with the latter property is called the boundary of  $M$  and is a (HML, $n-1$ )-manifold,  $\partial M$ , without boundary which is the underlying space of a subcomplex  $\partial K \subseteq K$ .

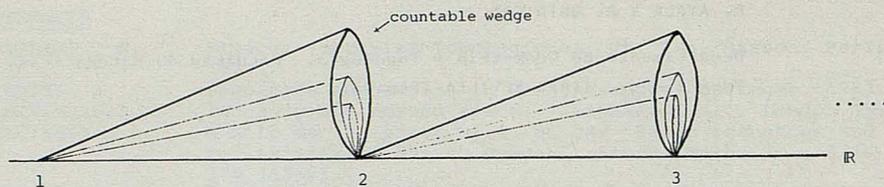
An open HML-manifold is a non compact HML-manifold without boundary. A homological  $n$ -space is an open HML-manifold  $M$  such that  $H_*^{II}(M) \cong H_*^{II}(\mathbb{R}^n)$ . Here  $H_*^{II}(-)$  is the second kind homology for infinite polyhedra.

For a general reference of the usual properties of HML-manifolds see [10].

Given a  $T_2$ -space  $X$ , an  $\infty$ -neighborhood is a subset  $N$  such that  $\overline{X-N}$  is compact.  $X$  is said to be 1-locally connected at  $\infty$  (1-LC at  $\infty$ ) if for any  $\infty$ -neighborhood  $U$  there exists a smaller  $\infty$ -neighborhood  $V$  such that any loop in  $V$  is contractible in  $U$ .  $X$  is said to be 1-connected at  $\infty$  if for any  $\infty$ -neighborhood  $U$  there exists an  $\infty$ -neighborhood  $W \subseteq U$  such that  $\pi_1(W) = 1$ .

It is easy to check that the property of being 1-LC at  $\infty$  is invariant under proper homotopy equivalence. Also it is obvious that 1-connected at  $\infty$  implies 1-LC at  $\infty$ . However, the following space shows the failure of the con-

verse:



## 2. Contractible open HML-manifolds.

1. Proposition. Let  $M$  be a contractible open HML-manifold, then  $M$  is a homological  $n$ -space.

Proof. It follows from the duality isomorphisms between the second kind homology and ordinary cohomology for HML-manifolds (see [3;8.1] or [8;41.4]).

2. Proposition. Let  $M = |K|$  be a contractible open  $(\text{HML}, n)$ -manifold. If  $n \geq 5$ ,  $M$  is proper homotopy equivalent to  $\mathbb{R}^n$  if and only if  $M$  is 1-LC connected at  $\infty$ .

Proof. If  $n \geq 5$ , the singular set  $S$  where  $M$  is not TOP-manifold is a subset of vertices ([1;3.5]). Taking the second barycentric subdivision of  $K$ , if it were necessary, we can assume  $\text{st}(v_i; K) \cap \text{st}(v_j; K) = \emptyset$  for any pair  $v_i, v_j \in S$ . It is well-known (see [5;1.6] or [11;3.2]) that  $\text{lk}(v; K)$  bounds a contractible HML-manifold,  $N_v$ , such that  $\text{int} N_v$  is TOP-manifold. Then

$$\tilde{M} = (M - \bigcup \{\text{st}(v; K), v \in S\}) \cup \{N_v, v \in S\}$$

is a TOP-manifold. Identifying  $N_v$  to  $v$ , for each  $v \in S$ , we get a map  $f: \tilde{M} \rightarrow M$  which is a proper homotopy equivalence. Then  $\tilde{M}$  is contractible and 1-LC at  $\infty$ . Now [12;1.1] implies that  $\tilde{M}$  is homeomorphic to  $\mathbb{R}^n$ .

The converse is immediate.

3. Proposition. Let  $M$  be an open  $(\text{HML}, n)$ -manifold ( $n \geq 4$ ). If  $M$  has infinite many TOP-singular points, there not exists any polyhedron  $P$  such that  $P \times [0, \infty)$  is an  $\infty$ -neighborhood. In particular,  $M$  can not be the interior of a compact  $(\text{HML}, n+1)$ -manifold with boundary.

Proof. Let  $S$  be the TOP-singular set of  $M$ . If  $U$  is an  $\infty$ -neighborhood,  $P$  a polyhedron and  $h: U \rightarrow P \times [0, \infty)$  a homeomorphism,  $V = h^{-1}(P \times (0, \infty))$  will be an open  $\infty$ -neighborhood. Since the link of  $x \in P \times (0, \infty)$  has the same homotopy type

as the link of  $h^{-1}(x)$  (see [10;2.4.5]), every link in  $V$  is simply connected. So,  $V$  is a TOP-manifold. Therefore  $S \cap V = \emptyset$  and  $S \subseteq \overline{M-V}$  is finite.

If  $\hat{M}$  is a compact HML-manifold and  $h: M \longrightarrow \text{int } \hat{M}$  a homeomorphism, given a regular neighborhood,  $N$ , of  $\hat{M}$  the subspace  $N - \hat{N}$  is homeomorphic to  $\partial \hat{M} \times [0,1)$  and is a  $\infty$ -neighborhood. From the first statement we get that the TOP-singular set of  $M$  can not be infinite.

**4.Examples.** 1) Let  $M^3$  be the Poincaré homology 3-sphere. From the duality isomorphisms  $H_q^{II}(M) \cong H^{3-q}(M)$  (see [3;8.1] or [8;41.4]) it follows that  $M-(*)$  is a homological 3-space 1-LC at  $\infty$  but it has not the same proper homotopy type as  $R^3$  because  $\Pi_1(M-(*)) \neq 1$ .

2) The Double Suspension Theorem ([1;3.7]) states that  $\Sigma^2 M^3$  is homeomorphic to  $S^5$ . Then  $\Sigma^2 M^3-(*)$  is a homological 5-space homeomorphic but not PL-isomorphic to  $R^5$ .

3) Let  $G_n$  be a Glaser contractible  $n$ -manifold ( $n > 5$ ) (see [6]). Then  $Z = G_n - \partial G_n$  is a homological  $n$ -space by Proposition 1, but  $Z$  is not 1-LC at  $\infty$  because  $\Pi_1(\partial G_n) \neq 1$ . Then, by Proposition 2,  $Z$  has not the proper homotopy type of  $R^n$  although both manifolds are contractible.

4) If  $v \in \Sigma^1 \partial G_n - \Sigma^1$ ,  $V = \Sigma^1 \partial G_n - \{v\}$  is a homological  $n$ -space with the same proper homotopy type as  $R^n$  (Proposition 2). Also  $V$  is PL-isomorphic to  $\text{int}(\Sigma^1 \partial G_n - \Delta)$ , where  $\Delta$  is an  $n$ -simplex with  $\Delta \cap \Sigma^1 = \emptyset$ .

5) If  $H^n = \Sigma^1 \partial G_n$ , let  $W$  be the infinite connected sum  $W = H^n \# H^n \# \dots$ , where  $W$  is constructed avoiding  $\Sigma^1$  in each copy of  $H^n$ . It is easy to show that  $W$  is a contractible open HML-manifold 1-LC at  $\infty$ . Then,  $W$  has the proper homotopy type of  $R^n$  (Proposition 2) but is not the interior of a compact HML-manifold with boundary (Proposition 3).

Now, we are going to prove the following "Proper Suspension Theorem":

**5.Theorem.** Let  $M$  be a homological  $n$ -space ( $n \geq 1$ ). Then  $M \times R$  is homeomorphic to  $R^{n+1}$  if and only if  $M$  is contractible.

First we will need some definitions and results from [7].

Let  $K$  be a locally finite simplicial complex. For each finite subcomplex  $L \subset K$  let  $c(K-L)$  be the set of connected components of  $|K| - |L|$ . Then the set of finite subcomplexes, directed by inclusion, gives us an inverse limit  $\Lambda(K) = \varprojlim c(K-L)$ .  $\Lambda(K)$  is called the set of Freudenthal's ends of  $K$ .  $\text{Card}(\Lambda(K))$  is denoted by  $e(K)$ .

Let  $C^*(K)$  be the  $Z_2$ -cochain complex of  $K$ . The subcomplex  $C_f^*(K)$  is defined as

$$C_f^*(K) = \{c \in C^*(K); c = 0 \text{ except for a finite number of simplexes of } K\}$$

Then we have the exact sequence

$$0 \longrightarrow C_f^*(K) \longrightarrow C^*(K) \longrightarrow C^*(K)/C_f^*(K) = C_e^*(K) \longrightarrow 0$$

In the usual way we get the exact sequence

$$(*) \quad 0 \longrightarrow H_c^0(K) \longrightarrow H^0(K) \longrightarrow H_e^0(K) \longrightarrow H_c^1(K) \longrightarrow H^1(K) \longrightarrow \dots$$

6.Lemma. a)  $e(K) = \dim H_e^0(K)$ .

b) Let  $|K|$  and  $|L|$  be 1-connected polyhedra with  $e(K) = e(L) = 1$ . Then  $|K| \times |L|$  is 1-connected at  $\infty$ .

c) If  $|K|$  is 1-connected and  $e(K) = 1$ ,  $|K| \times R$  is connected at  $\infty$ .

Proof. a), b) and c) are respectively 1.9, 1.5 and 1.6 from [7].

7.Proposition. Let  $M = |K|$  be a homological  $n$ -space ( $n \geq 2$ ). Then  $e(K) = 1$ .

Proof. From the duality relations (with coefficients in  $Z_2$ ) we get  $H_c^1(M) \cong H_{n-1}(M) \cong H^{n-1}(M) \cong H_1^{II}(M) = 0$ . Also  $H_c^0(M) = 0$  and using the sequence (\*) and 6.a) we obtain  $e(K) = 1$ .

8.Corollary. Let  $M^m = |K|$  and  $N^n = |L|$  be open HML-manifolds. Then, if  $M \times N$  is contractible and  $n + m \geq 3$ ,  $M \times N$  is 1-connected at  $\infty$ .

Proof. If  $m, n \geq 2$ ,  $e(K) = e(L) = 1$  and it follows from 6.b). If  $m = 1$ ,  $M = R$  and  $n \geq 2$ ; then  $e(L) = 1$  by Proposition 7 and we conclude by 6.c).

Now Theorem 5 is the case  $N = R$  in

9.Theorem. Let  $M = |K|$  and  $N = |L|$  be open HML-manifolds with  $m, n \geq 1$ . Then  $M \times N$  is homeomorphic to  $R^{n+m}$  if and only if  $M$  and  $N$  are contractible.

Proof. If  $n = m \leq 2$ ,  $M$  and  $N$  are homeomorphic to the respective euclidean space  $R^n$  (see [2;16.C.3]). The case  $m = 3, n = 1$  is [4;1.2]. If  $n + m \geq 5$ ,  $M \times N$  is a TOP-manifold because the links are simply connected ([1;3.5]). Then we conclude using [12;1.1]. Künneth's formula and Whitehead's Theorem show the converse.

10.Remark.  $M \times N$  can be homeomorphic to  $R^{n+m}$  although  $M$  and  $N$  have not the same proper homotopy type as an euclidean space. Actually,  $M = N = G_n - \partial G_n$  verify the above conditions (see Example 4.3).

#### REFERENCES

- [1] J.W. CANNON "The recognition problem: What is a topological manifold?"  
Bull. A.M.S. 84(1978) 832-866.
- [2] C. CHRISTENSON Aspects of Topology. Marcel Dekker, 1977  
W. VOXMAN
- [3] E. DOMINGUEZ "Cobordismo infinito". Preprint. Sem. Mat. García de Galdeano. Ser. II, nº 27. Zaragoza, 1985.
- [4] M. FREEDMAN "Topology of four-dimensional manifolds". J. Diff. Geom. 17(1982) 357-453.
- [5] D. GALEWSKI "Classification of simplicial triangulations of topological manifolds". Ann. of Math. 111(1980) 1-34.  
R. STERN
- [6] L. GLASER "Uncountably many contractible open 4-manifolds". Topology 6(1967) 37-42.
- [7] ----- Combinatorial Topology II. Van Nostrand, 1970.
- [8] S. LEFSCHETZ Algebraic Topology. A.M.S. Coll. Publ., 1942.
- [9] E. LUFT "On contractible topological manifolds". Inv. Math. 4(1967) 192-201.
- [10] C.R.F. MAUNDER Algebraic Topology. Van Nostrand, 1970.
- [11] A. QUINTERO "Algunos resultados sobre el bordismo de las variedades de homología". To appear in Rev. Acad. Ciencias Madrid.
- [12] L. SIEBENMANN "On detecting Euclidean Space homotopically among topological manifolds". Inv. Math. 6(1968) 245-261.

## OBTENCION DE ESCALAS LINEALES DE GRISES EN DISPOSITIVOS DE IMPRESION

J. APORTA Y M<sup>a</sup> J. MARÍN

Departamento de Física Aplicada. Cátedra de Optica. Facultad de Ciencias. Ciudad Universitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

On study in this work the possibility to obtain systematic and easily different kinds of gray scales by using standard printing devices. We have reached, in some examples of 8, 16 and 32 gray levels, a high stage of lineal relationship with  $\log I$ ,  $D$  and  $t$  for application to low resolution image processing works and computer-generated holograms.

### INTRODUCCION

En los últimos años han visto la luz gran número de trabajos relativos a procesado digital de imágenes, así como a la utilización de distintos tipos de filtros y hologramas generados por ordenador para diversas aplicaciones dentro del campo de la óptica, tales como: mejora de imagen (mediante filtros de pupila para la corrección de aberraciones o filtros especiales), reconocimiento de caracteres, procesado óptico, memorias ópticas, testeo de superficies y componentes ópticos en general, interferometría, etc.

El primer paso para realizar estudios en la mayor parte de estas áreas pasa por establecer buenas escalas de grises que permitan discretizar de la mejor forma posible, en luminancias, cualquier imagen (en principio monocroma).

Una imagen podrá ser descrita por una función de intensidad  $f(x,y)$ , cuyos valores estarán comprendidos, en general, entre cero e infinito:

$$0 < f(x,y) < \infty$$

La percepción de dicha imagen se hará bien por transmisión o bien por reflexión de la luz, por lo que la función  $f(x,y)$  se podrá caracterizar en general por dos componentes, la correspondiente a la iluminación recibida y la relativa a su transmisión o reflectancia.

$$f(x,y) \propto E(x,y)t(x,y) \text{ ó } f(x,y) \propto E(x,y)t(x,y)$$

$$\text{donde } 0 < E(x,y) < \infty \quad \text{y} \quad 0 < r(x,y) < 1 \text{ ó } 0 < t(x,y) < 1$$

Dado que el ojo sólo observa luminancias, podemos asumir que la  $f(x,y)$  tome valores comprendidos entre una  $L_{\min}$  y  $L_{\max}$ , intervalo en el que deben encontrarse todos los niveles de la escala de grises.

En este trabajo se intentará sistematizar y optimizar la obtención de escalas de grises utilizando diferentes salidas (impresora y plotter) para aplicaciones en procesado y obtención de filtros y hologramas por ordenador.

#### ESCALAS ACONSEJABLES PARA PROCESADO

Lo ideal, siempre, es que las escalas utilizadas sean lineales para el detector, ya que es la única forma de que no se sobrevalore ningún nivel en particular. Si queremos realizar una escala que aparezca como lineal al ojo humano, lo que será más aconsejable para una observación eficaz, los escalones deberán estar igualmente espaciados en el eje de luminancias subjetivas, es decir, igualmente espaciados en  $\log L$ .

Fijado el  $L_{\max}$  con el que vamos a trabajar y el número de niveles  $n$  deseado de la escala, ésta deberá cumplir la siguiente relación entre cuales quiera de dos de sus términos

$$\Delta \log L = \log L_{i+1} - \log L_i = (1/n) \log (L_{\max}/L_{\min}) = \text{cte}$$

$$L_{i+1} = L_i (L_{\max}/L_{\min})^{1/n}$$

que nos permite obtener entre  $L_{\min}$  y  $L_{\max}$  la escala

$$L_{\min}, (L_{\min})^{(n-1)/n}(L_{\max})^{1/n}, (L_{\min})^{(n-2)/n}(L_{\max})^{2/n}, \dots, (L_{\min})^{1/n}(L_{\max})^{(n-1)/n}, L_{\max}$$

[1]

Una escala de estas características tiene además la ventaja de que, cuando se obtiene de ella una fotografía, lo que en muchas aplicaciones se hace necesario, trabajando dentro de la zona lineal de la curva  $D\text{-log}e$  se transforma en una escala lineal en densidades ópticas.

Dentro de esta zona lineal, utilizando para relacionar la luminancia  $L$  del plano objeto con la iluminación  $E$  de la imagen a través de un sistema óptico de apertura  $D/f$  la expresión

$$E = K_0 L (D/f)^2 = KL \quad [2]$$

se tiene que

$$D_i = \gamma \log(\epsilon_i / \epsilon_0) = \gamma \log(KL_i t / \epsilon_0) = \gamma \log(Kt / \epsilon_0) + \gamma \log L_i$$

que en el caso de la escala [1] da como diferencia de densidades ópticas entre dos términos de la escala

$$\Delta D = (\gamma/n) \log(L_{\max}/L_{\min})$$

obteniéndose la escala de densidades

$$D_{\min}, D_{\min} + \gamma/n \log(L_{\max}/L_{\min}), D_{\min} + 2\gamma/n \log(L_{\max}/L_{\min}), \dots, D_{\min} + \gamma \log(L_{\max}/L_{\min}).$$

#### FORMA DE OBTENCION DE LA ESCALA POR IMPRESORA O PLOTTER

Fijados el número de niveles de la escala y la iluminación de trabajo se determinan, para el papel que se va a utilizar en dichos terminales, los coeficientes de reflexión máximo -papel sin imprimir- y mínimo -papel totalmente impreso-, que nos permitirán conocer la  $L_{\max}$  y  $L_{\min}$  y poder determinar de [1] los valores teóricos de las luminancias que deberán presentar los diferentes niveles de la escala.

A continuación se obtiene un mapa de la escala utilizando diversos tipos de caracteres -con el plotter- o variando el número de impactos -con impresora- en celdillas de diferentes tamaños -en torno a los 2 mm-. Cada celdilla se repite un mínimo de 10 x 10 veces para obtener una superficie aceptable de cada nivel que nos permita medir con precisión su luminancia utilizando un Fotocolorímetro PRITCHARD PHOTOMETER MODEL, 1980A. Cuando, realizadas las medidas, éstas no coinciden con los valores deseados, se modifican, bien los caracteres, bien el número de impactos por celdilla, para acercarnos en lo posible a los valores teóricos obtenidos por dichas escalas.

Por este procedimiento se han obtenido, a título de ejemplo, las escalas lineales expuestas en las figuras 1.a, 1.b, 1.c, 1.d, 1.e, cuyo grado de linealidad puede observarse en las figuras 2.a, 2.b, 2.c, 2.d, 2.e.

#### FORMA DE OBTENCION DE LA ESCALA LINEAL EN DENSIDADES

De la curva  $D - \log \epsilon$  de la película se obtiene el rango ( $D_{\min}, D_{\max}$ ) de su zona lineal y se calculan las exposiciones ( $(Et)_{\min}, (Et)_{\max}$ ) que le corresponden. Esto nos permitirá, utilizando la expresión [2], determinar la apertura relativa y el tiempo de exposición que deberán utilizarse en la toma de la fotografía para una  $L_{\max}$

$$A^2 t = \frac{(Et)_{\max}}{K_0 L_{\max}}$$

IMPRESORA

Fig. 1

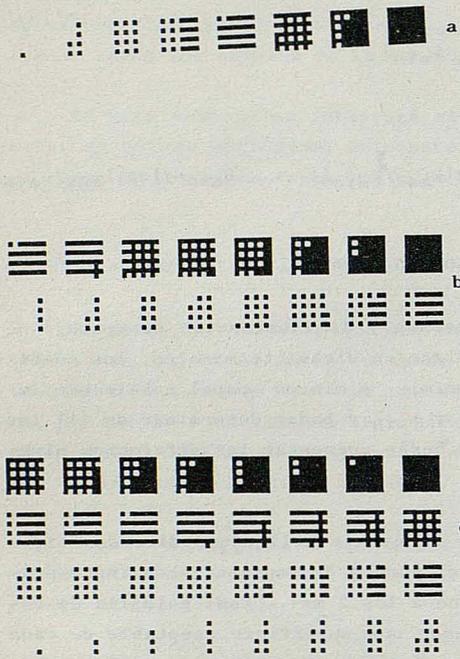
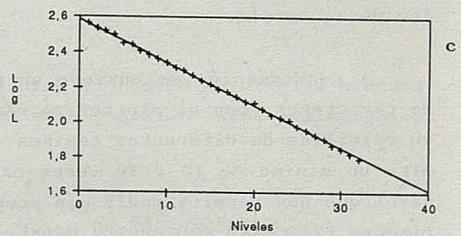
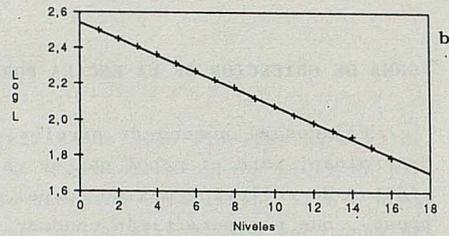
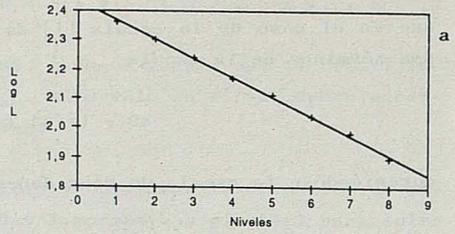
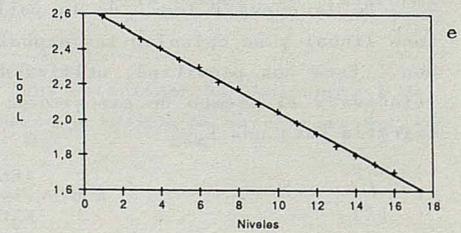
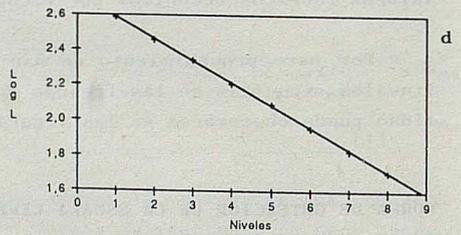
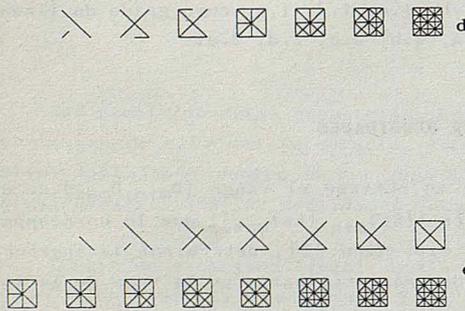


Fig. 2



PLOTTER



y conocido  $A^2t$  la  $L_{\min} = \frac{(Et)_{\min}}{K_0 A^2 t}$ .

Trabajando en estas condiciones, todos los niveles entre  $L_{\min}$ ,  $L_{\max}$  quedan dentro de la zona lineal, con lo cual se podrían obtener fotografías o diapositivas de las mismas y poder seguir siendo sus imágenes, bien positivas, bien sobre pantalla, utilizando cualquier tipo de iluminación, lineales en el logaritmo de la luminancia que presenten al ser observadas.

#### ESCALAS ACONSEJABLES PARA HOLOGRAFIA

Para la realización de buenos hologramas conviene que las escalas sean lineales en transmitancia de amplitud y que la mayor parte de los valores tomados en dicha escala se encuentren en el tramo de comportamiento lineal de la curva  $t-\epsilon$  y con el mayor número de niveles en torno al punto de transmitancia 0.5, ya que al obtener hologramas con esas transmitancias se evitan las no linealidades y la aparición de imágenes de órdenes superiores en la reconstrucción.

Teniendo en cuenta que

$$D = \log(1/T_i) = \log(I_0/I_i) = \log(A_0/A_i)^2 = -2\log t$$

si queremos hacer una escala lineal con  $t$ , deberemos determinar con qué densidades se corresponden, para que conocida la curva  $t-\epsilon$  y utilizando la relación [2] poder conocer las luminancias que deberán presentar las escalas en las salidas de impresora o plotter, así como las exposiciones que deberemos darle al pasar dichos gráficos a celuloide.

Dividiendo la escala en transmitancias de amplitud en el intervalo elegido desde  $t_0$  a  $t_n$  en escalones igualmente espaciados, tendremos que:

$$D_0 = -2 \log t_0$$

$$D_1 = -2 \log t_1 = -2 \log (t_0 + \Delta t) = -2 \log K_1 t_0$$

haciendo

$$K_1 t_0 = t_0 + \Delta t \quad K_1 = 1 + \Delta t/t_0$$

Así sucesivamente

$$D_i = -2\log t_i = -2\log(t_0 + i\Delta t) = -2\log[t_0(1 + i\Delta t/t_0)] = -2\log K_i t_0$$

con lo que obtendríamos como diferencia entre dos términos consecutivos

$$\begin{aligned}
 D_i - D_{i+1} &= -2\log t_i + 2\log t_{i+1} = 2\log \frac{t_{i+1}}{t_i} = 2\log \frac{t_0 + (i+1)\Delta t}{t_0 + i\Delta t} = \\
 &= 2\log \left[ 1 + \frac{\Delta t}{t_0 + i\Delta t} \right] = 2\log \left[ 1 + \frac{\Delta t/t_0}{1 + i\Delta t/t_0} \right]
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

como vemos, mientras la transmitancia en amplitud varía de forma lineal de un valor al siguiente, la escala en densidades se modifica con la expresión [3], dependiendo del valor de la transmitancia del término considerado y del incremento de un término al siguiente.

Una vez planteada la escala

$$t_0, t_0 + \Delta t, \dots, t_0 + n \Delta t \tag{4}$$

se calculan los  $D_i$  que les corresponden que, llevados sobre la ordenada de la curva característica de la película utilizada, para una forma de revelado, nos proporcionará los correspondientes valores del  $\log \epsilon$  en el eje de abscisas, que nos permitirán determinar los valores de la exposiciones

$$\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_n \tag{5}$$

y teniendo en cuenta [2], expresarlas de la forma

$$K_0 L_0 (D/f)^2 t, K_0 L_1 (D/f)^2 t, \dots, K_0 L_n (D/f)^2 t \tag{6}$$

que nos permite relacionar directamente dichos valores con las luminancias que deberán presentar los distintos niveles obtenidos por plotter ó impresora una vez fijada la apertura y el tiempo de exposición de la cámara que se va a utilizar.

El término constante  $(D/f)^2 t$  puede ajustarse para uno solo de los niveles, por ejemplo el de mayor luminancia, haciendo que

$$K_0 L_0 (D/f)^2 t = \epsilon_0 \tag{7}$$

y una vez medido  $L_0$ , con la iluminación que estamos utilizando, se ajusta el término  $(D/f)^2 t$ , que podrá admitir distintos valores de  $D/f$  y  $t$  respectivamente.

Fijado el valor del término  $(D/f)^2 t$  con el que se van a obtener las fotografías, de [5] y [6] pueden obtenerse los valores de las luminancias que deberán presentar, con el tipo de iluminación utilizado para obtener [7], los distintos niveles de la escala.

Estas luminancias serán

[8]

$$L_0 = \epsilon_0 / [K_0 (D/f)^2 t], L_1 = \epsilon_1 / [K_0 (D/f)^2 t], \dots, L_i = c\epsilon_i, \dots, L_n = \epsilon_n / [K_0 (D/f)^2 t]$$

con  $c = 1/[K_0(D/f)^2t]$ .

Las expresiones [8] nos permiten obtener las escalas midiendo directamente sobre el papel, obtenido por impresora y plotter, la luminancia que presentan los distintos niveles, utilizando un fotocolorímetro, sin necesidad de tener que sacar de cada una de las escalas obtenidas la correspondiente fotografía para comprobar, después de realizar las correspondientes medidas con un microdensitómetro, si sus transmitancias estaban de acuerdo con [4].

Las luminancias de la escala [8] están relacionadas con la iluminación y coeficientes de reflexión de los distintos niveles en las salidas de impresora o plotter por las expresiones

$$L_0 = \rho_0 E_0 / \pi, L_1 = \rho_1 E_0 / \pi, \dots, L_n = \rho_n E_0 / \pi .$$

Si aumentamos o disminuimos la iluminación de  $E_0$  a  $E_1 = K'E_0$ , las nuevas luminancias que presentaría la escala serían

$$L_0' = K'L_0, L_1' = K'L_1, \dots, L_n' = K'L_n$$

con lo cual los  $\Delta L$  existentes con la primera iluminación pasarían a ser  $(\Delta L') = K'\Delta L$  con la nueva.

Las escalas pueden normalizarse respecto de la luminancia máxima  $L_0$

$$1, L_1/L_0 = E_1/E_0, L_2/L_0 = E_2/E_0, \dots, L_n/L_0 = E_n/E_0$$

con lo cual serían independientes de la iluminación utilizada en el proceso de medida de los  $L_i$  sobre los distintos niveles obtenidos en papel por impresora o plotter.

#### FORMA DE OBTENCION DE LA ESCALA LINEAL EN TRANSMITANCIA DE AMPLITUD

Utilizando la expresión [8] se puede obtener cualquier escala lineal en transmitancias de amplitud procediendo de forma análoga a como se hizo, a partir de la expresión [1], en el apartado "Forma y obtención de las escalas por impresora y plotter".

No obstante, si el rango  $(t_{\min}, t_{\max})$  se elige dentro de la zona lineal de la curva característica  $t\text{-log}\epsilon$ , todos los niveles de las escalas de la Fig. 1 que presenten luminancias entre  $L_{\min}$  y  $L_{\max}$  se convertirán en la película o placa, después del revelado, en escala lineal en transmitancia de amplitud.

## BIBLIOGRAFIA

- P. KOWALISKY, "Théorie photographique appliqué", Masson et CIE. Paris (1972).  
R.C. GONZALEZ and P. WINTZ. "Digital Image Processing", Addison Wesley (1977).  
W.H. LEE, "Computer-generated Holograms: Techniques and applications", Progress  
in Optics, Vol. XVII (1978).

## CONSIDERACIONES SOBRE LA MEDIDA EXPERIMENTAL DE LA FUNCION DE TRANSFERENCIA DE SISTEMAS OPTO-FOTOGRAFICOS POR METODOS MICRODENSITOMETRICOS

S. BOSCH Y S. VALLMITJANA

Cátedra de Optica. Facultad de Física. Universidad de Barcelona.  
Diagonal 645. 08028 BARCELONA (España).

In this paper we analyze some of the difficulties arising from the experimental measurement of the transfer function of an optical system plus photographic film. The main problems lie in the lack of linearity of the photographic process and in the precision of the microdensitometric scan of the image.

Some solutions of these problems are described, which allows us to measure transfer functions in order to evaluate the quality of commercial photographic systems.

### 1. INTRODUCCION.

Durante la década de los 60 se generalizó el uso de la función de transferencia óptica (FTO) como el método más eficaz para la descripción del comportamiento de un sistema óptico <sup>1</sup>. Si se opera con luz policromática incoherente, ello conduce a introducir la función de transferencia policromática (FTOP).

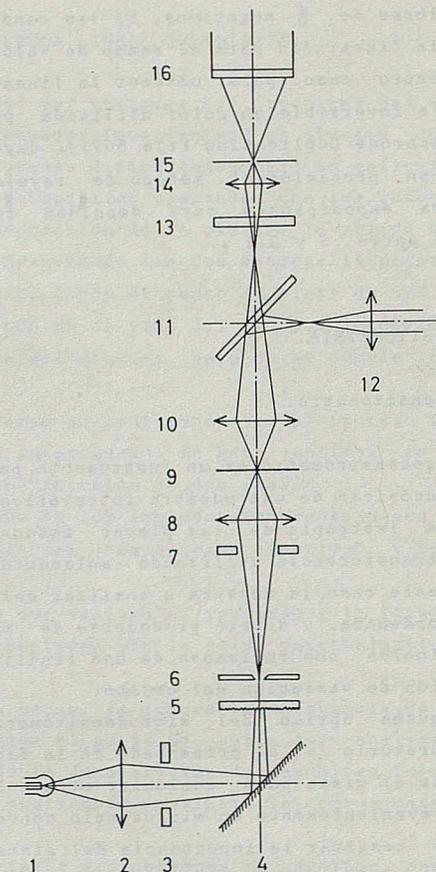
Un caso de particular interés práctico es el de los sistemas fotográficos de tipo comercial. Su caracterización deberá hacerse mediante la función de transferencia del conjunto sistema óptico-película fotográfica. Por tanto, la imagen final habrá sufrido un proceso fotográfico que, en general, no cumple la condición de linealidad necesaria para la posible definición de la función de transferencia. No obstante, en ciertas condiciones es posible mantener una proporcionalidad entre la entrada y la salida dentro de ciertos márgenes.

El análisis de la salida del sistema en estudio deberá realizarse por barrido microdensitométrico de una placa fotográfica. En nuestro laboratorio se ha puesto a punto un microdensitómetro diseñado a partir de un microscopio convencional y adaptado para realizar medidas policromáticas. Con este equipo se han realizado experimentalmente mediciones de la función de transferencia de sistemas opto-fotográficos, cuyos resultados se han utilizado en estudios de calidad de imagen <sup>2 3 4</sup>.

En el presente trabajo se describe con detalle la metodología experimental utilizada. Se analizan las condiciones fotográficas más adecuadas y se aportan soluciones que permiten la obtención de medidas fiables en el rango de

Asimismo, la composición espectral de la fuente de luz debe ser la correspondiente a la de utilización del material fotográfico que se emplea, que

Figura 1. Esquema óptico de un microdensitómetro:  
 1) fuente de luz  
 2) condensador  
 3) diafragma  
 4) espejo  
 5) difusor  
 6) rendija  
 7) diafragma  
 8) óptica de entrada  
 9) muestra a analizar  
 10) óptica de salida  
 11) lámina semitransparente  
 12) ocular  
 13) filtros de color  
 14) lente focalizadora  
 15) diafragma  
 16) fotocátodo

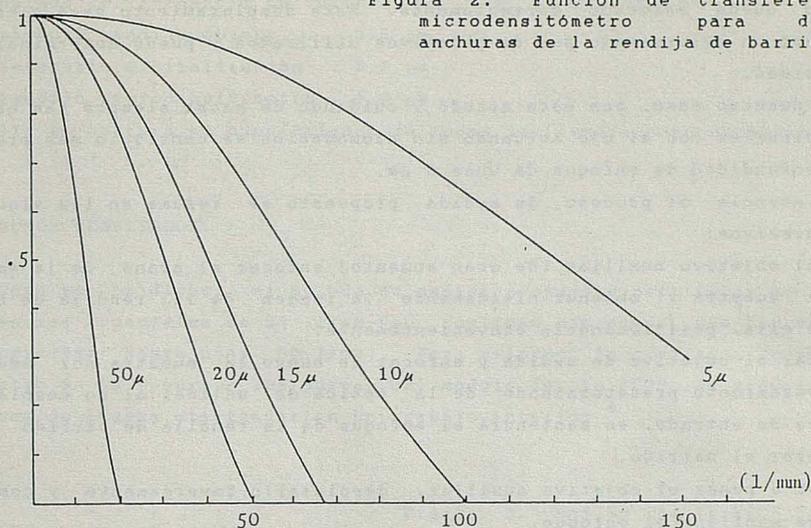


será a su vez la del iluminante considerado en la definición de la función de transferencia policromática <sup>8</sup>.

### 3.3. Linealidad del microdensitómetro.

El correcto significado de las medidas realizadas con un microdensitómetro exige la linealidad del aparato, lo que implica evitar la coherencia parcial de la iluminación de la rendija de barrido <sup>9</sup>. Las limitaciones teóricas para conseguir esta iluminación incoherente imponen que no es posible trabajar con una óptica de salida de apertura y aumento arbitrarios. Puede usarse, por ejemplo, la pareja entrada-salida formada por dos objetivos de microscopio 10x N.A. 0.30 y 10x N.A. 0.25. Comprobada la linealidad, la función de transferencia del sistema de medida corresponderá a la transformada de Fourier de la rendija de barrido (figura 2).

Figura 2. Función de transferencia del microdensitómetro para diferentes anchuras de la rendija de barrido.



#### 4. METODO OPERATIVO.

##### 4.1. Utilización práctica del microdensitómetro.

Si se quiere realizar mediciones precisas para frecuencias espaciales relativamente altas, es necesario revisar detalladamente las condiciones en que se efectúan.

A este respecto hay dos factores que resultan ser muy importantes: la precisión del enfoque de la óptica de salida (n° 10) sobre la muestra (n° 9) y, sobre todo, la del enfoque de la rendija de barrido (n° 6) sobre la propia muestra por medio de la óptica de entrada (n° 8). Al analizar esta cuestión hay que tener en cuenta que siempre será el ojo, en último término, quien juzgará las condiciones de enfoque. Por tanto, hay que minimizar las influencias derivadas del carácter subjetivo de las observaciones visuales.

En las condiciones normales de utilización del microdensitómetro, hay que tener en cuenta que el tamaño de la rendija de barrido sobre la muestra será del orden de algunas micras, siendo necesario enfocar la rendija sobre la muestra con precisión mayor que el grosor del grano de la película. Además, al analizar muestras unidimensionales hay que conseguir perpendicularidad total de la rendija de barrido respecto a la dirección de variación de la muestra. Todos estos pasos deben realizarse por apreciación visual, siendo imposible su automatización.

Por tanto, hay que utilizar una óptica de salida de gran aumento para posicionar adecuadamente la muestra antes de efectuar el barrido pero, tal como se ha visto en el apartadado anterior, dicho barrido ha de hacerse con otra óptica. Se sugiere, por ello un método de trabajo consistente en realizar los enfoques con una óptica de salida de gran aumento (por ejemplo 60 x), colocando, antes de realizar la medida, el objetivo de microscopio adecuado y

desplazándolo sobre el eje óptico la distancia necesaria para que este nuevo objetivo quede enfocado correctamente. Este desplazamiento será siempre el mismo para un determinado par de objetivos utilizados y puede determinarse con anterioridad.

En nuestro caso, con este método y cuidando de hacer siempre las observaciones visuales con el ojo actuando sin acomodación se consiguió una precisión en la profundidad de enfoque de unas 3  $\mu\text{m}$ .

En esencia el proceso de medida propuesto se resume en los siguientes pasos sucesivos:

- 1) con el objetivo auxiliar (de gran aumento) enfocar el grano de la emulsión de la muestra y obtener nítidamente la imagen de la rendija de barrido sobre ella, posicionándola convenientemente.
- 2) colocar el objetivo de medida y enfocar de nuevo la muestra por medio del desplazamiento predeterminado de la óptica de salida; al no desplazar la óptica de entrada, se mantendrá el enfoque de la rendija de barrido.
- 3) realizar el barrido.
- 4) volver a poner el objetivo auxiliar, desplazarlo inversamente y comprobar que se mantiene el enfoque.

#### 4.2. Método de cálculo.

En las condiciones citadas anteriormente podrá determinarse la función de transferencia del proceso global por cualquiera de los procedimientos usuales. En particular se sugiere por su rapidez y simplicidad, el método de análisis de la imagen de una rendija.

En esencia, el método consistirá en registrar sobre la película fotográfica la imagen de una rendija; el análisis de esta imagen permite la medida de la función de transferencia buscada. En efecto, ésta no es más que el cociente de las transformadas de Fourier de la salida y de su correspondiente entrada, es decir, el cociente de la transformada de Fourier de la imagen (cuyo perfil se obtiene mediante el microdensitómetro en las condiciones comentadas) y la del objeto, que para una rendija es una función tipo  $\text{sin}(\pi x) / \pi x$ <sup>8</sup>.

La rendija utilizada debe ser suficientemente estrecha para que la zona de frecuencias para la que nos interesa medir la función de transferencia quede dentro del primer lóbulo de la función sinc correspondiente (transformada de la entrada). De no ser así, en el cálculo del cociente de transformadas se cometen graves errores numéricos por el hecho de dividir por valores próximos a cero.

Por otra parte, si el cálculo de la transformada de Fourier de la imagen se efectúa por ordenador, deberá realizarse una digitalización de la misma que resulte suficiente para evitar el fenómeno de "aliasing"<sup>10</sup>.

Por todo ello es muy conveniente conocer a priori el valor de la máxima frecuencia espacial que puede registrar la película que se está considerando, es decir, el tamaño del grano de la película. En efecto, esto permite determinar la máxima anchura de rendija objeto utilizable, el máximo intervalo de digitalización permisible en la imagen y la máxima anchura de la rendija de barrido del microdensitómetro. Por ejemplo, en nuestros trabajos, donde se ha

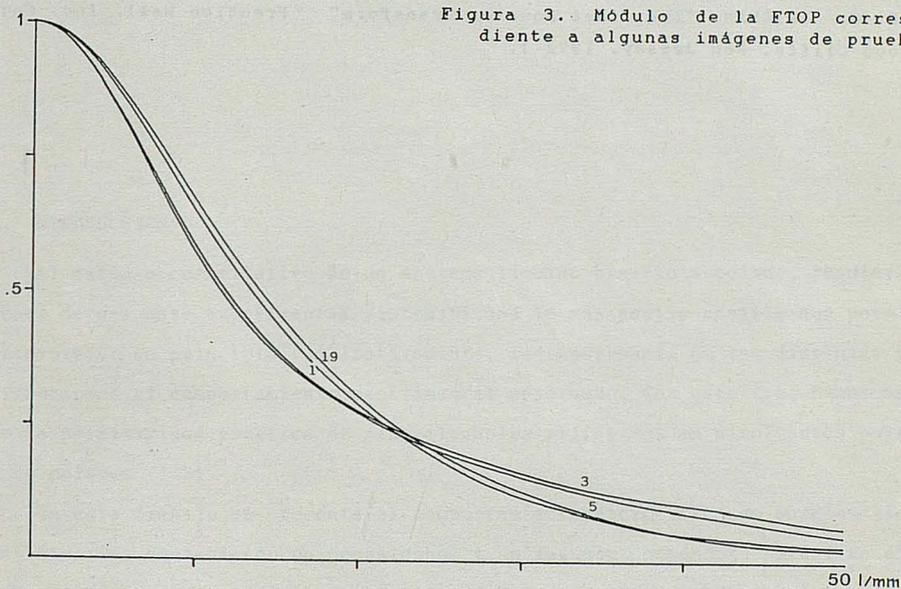
considerado la frecuencia de corte en 50 l/mm, se utilizaron:

- anchura rendija objeto .... 5,1  $\mu\text{m}$
- intervalo digitalización .. 3,9  $\mu\text{m}$
- rendija microdensitómetro . 6,0  $\mu\text{m}$

Con ello se asegura el cumplimiento de todas las condiciones necesarias.

## 5. ALGUNOS RESULTADOS.

Como se ha dicho, el método de medida propuesto permite la medida hasta frecuencias espaciales de 50 l/mm (en realidad estimamos que las mediciones son correctas hasta unas 80 l/mm). Para valorar la precisión conseguida se presentan en la figura 3 las curvas del módulo de la FTOP de algunas de las imágenes de prueba utilizadas en un trabajo anterior <sup>4</sup>.



Resulta muy significativo el hecho de que todos los observadores considerados coincidieran en valorar como de mejor calidad la imagen correspondiente a la prueba 19 que la imagen de la 1 y, del mismo modo, la de 3 mejor que la de 5. Esto indica que la pequeña diferencia entre ellas, evidenciada por las respectivas curvas de FTOP, es realmente perceptible.

En cambio, al hacer la comparación entre las pruebas 1 y 3, es decir, al comparar los dos tipos de curvas, los diversos observadores manifiestan discrepancias. Ello es, evidentemente, debido al hecho de tener que valorarse características diferentes en las dos imágenes (mejor contraste para bajas frecuencias o mejor resolución).

BIBLIOGRAFIA.

1. L. R. BAKER: *Optica Acta* 18, 81 (1971).
2. D. NAVAJAS, S. VALLMITJANA, J. J. BARANDALLA y J. R. de F. MONEO: *J. Optics* 13, 283 (1982).
3. S. VALLMITJANA, D. NAVAJAS, J. J. BARANDALLA y J. R. de F. MONEO: *J. Optics* 14, 25 (1983).
4. S. BOSCH, I. JUVELLS y J. R. de F. MONEO: *Optica Acta*, 32, 1397, (1985).
5. D. HEIDINGER, J. HERTEL y G. ULBRICH: *Optica Acta*, 24, 617 (1977).
6. P. KOWALISKY: "Théorie photographique appliquée" (Masson et Cie, Ed. Paris, 1972).
7. S. OOUE: "The photographic image" (*Progress in Optics* 7, 301. North Holland Publ. Co. Amsterdam, 1969).
8. S. BOSCH, I. JUVELLS y J. R. de F. MONEO: *Atti della Fondazione Giorgio Ronchi*, XL, 69, (1985).
9. R. E. KINZLY: *J. Opt. Soc. Am.*, 62, 386 (1972).
10. E. O. BRIGHAM: "The fast Fourier transform" (Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. New Jersey, 1972 ).

## PERMITIVIDAD ESTÁTICA DE MEZCLAS DE MONO-ALCOHOLES + DIPROPIL-ETER, + BUTANONA, + BUTIRONITRILO (II)

M.C. MATEOS, P. PÉREZ, F.M. ROYO, M. GRACIA Y C. GUTIÉRREZ LOSA

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Ciudad Universitaria.  
50009 ZARAGOZA (España).

Static permittivities of mono-alcohols + dipropyl-ether, + butanone, and butyronitrile between 298.15 and 318.15 K at intervals of 10 K, were measured. From the experimental results, the mutual effects of the two different functional groups in the mixture are studied. We also analyse the relations of  $\epsilon^E$  with  $H_m^E$ .

### 1. INTRODUCCION

El estudio cuantitativo de un sistema líquido binario asociado, requiere disponer de una base experimental sistematizada lo más amplia posible que permita interpretar, en principio cualitativamente, la importancia de las distintas contribuciones al comportamiento experimental observado. Con este fin, hemos medido la permitividad estática de mono-alcoholes alifáticos en disolventes polares y no polares (1-8).

En este trabajo se presenta el comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas binarias conteniendo un monoalcohol y un segundo componente polar. En el caso de sistemas asociados, la permitividad depende no sólo de las interacciones moleculares sino también del tamaño y de la naturaleza (cadena recta o cíclicos) de los multímeros. Se ha medido la permitividad  $\epsilon$  de los sistemas conteniendo un mono-alcohol + disolvente de polaridad variable a las temperaturas de 298.15, 308.15, y 318.15 K.

### 2. LIQUIDOS

Los productos utilizados fueron: etanol, Fluka (pureza > 99.8 moles por ciento), n-butanol, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento, 2-metil,2-propanol, Merck

(pureza > 99.7 moles por ciento), n-hexanol, Fluka (pureza > 99.0 moles por ciento), n-decanol, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento), dipropil-éter, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento), butanona, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento), butironitrilo, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento).

### 3. EXPERIMENTAL

Las medidas de permitividad estática se han llevado a cabo con un dipolómetro WTW (modelo DM 01) que trabaja, según el método de batido heterodino, a una frecuencia de 2MHz. El rango dieléctrico experimental se ha cubierto con dos células DFL-2 y MLL-2/MS, termostatzables por circulación de agua procedente de un baño cuya temperatura se mantiene estable en  $\pm 0.05$  K, las constantes de las células  $C_0=12.69$  pF y  $C_0=1.328$  pF se han determinado en otro lugar. (10-11).

La frecuencia de trabajo nos impide medir la permitividad estática de alcoholes puros (relajación dieléctrica) que han sido tomadas de referencia (12-13). Lo mismo sucede con mezclas de etanol + butanona o butironitrilo. En la tabla 14 se comparan los valores de la permitividad, a 298.15 K, de los distintos disolventes con datos de la literatura.

TABLA 1

xetanol + (1-x)dipropil-éter

$\epsilon_{exp.}$				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0	3.340	3.248	3.159	
0.1221	3.975	3.835	3.702	
0.2244	4.781	4.572	4.376	
0.2998	5.432	5.170	4.929	
0.4192	7.053	6.486	6.135	
0.5250	8.925	8.382	7.726	
0.6151	10.702	10.107	9.439	
0.7191	13.192	12.331	11.401	
0.8125	16.299	15.285	14.225	
1	24.30	22.83	21.45	
$\epsilon^E$				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0.1221	-1.923	-1.804	-1.691	
0.2244	-3.263	-3.071	-2.885	
0.2998	-4.192	-3.949	-3.714	
0.4192	-5.073	-4.970	-4.692	
0.5250	-5.419	-5.146	-5.036	
0.6151	-5.531	-5.186	-4.970	
0.7191	-5.220	-4.999	-4.912	
0.8125	-4.071	-3.873	-3.795	
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar				
T/K	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$s(\epsilon^E)$
298.15	-21.854	-6.756	-2.230	0.090
308.15	-20.881	-6.489	-1.588	0.123
318.15	-19.851	-7.245	-2.227	0.131

TABLA 2

xn-butanol + (1-x)dipropil-éter

$\epsilon_{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	3.340	3.248	3.159			
0.1110	4.026	3.883	3.752			
0.2147	4.644	4.444	4.256			
0.3033	5.318	5.061	4.826			
0.4187	6.414	6.032	5.673			
0.5150	7.671	7.164	6.657			
0.6083	9.185	8.512	7.853			
0.7117	10.998	10.232	9.466			
0.8029	12.909	12.007	11.081			
0.8952	15.057	13.967	12.920			
1	17.1	15.83	14.66			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1110	-0.842	-0.762	-0.684			
0.2147	-1.651	-1.505	-1.373			
0.3033	-2.196	-2.003	-1.822			
0.4187	-2.688	-2.485	-2.302			
0.5150	-2.756	-2.564	-2.425			
0.6083	-2.526	-2.391	-2.302			
0.7117	-2.136	-1.971	-1.879			
0.8029	-1.480	-1.343	-1.312			
0.8952	-0.602	-0.545	-0.536			
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s(\epsilon^E)$
298.15	-10.936	-0.514	1.916	2.705	5.916	0.052
308.15	-10.222	-0.722	2.993	2.996	4.052	0.033
318.15	-9.620	-1.319	2.923	3.197	3.820	0.030

TABLA 4  
 n-hexanol + dipropil-éter

$\epsilon_{exp}$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0	3.340	3.248	3.159
0.1169	3.969	3.887	3.709
0.2016	4.404	4.225	4.064
0.3099	5.016	4.790	4.585
0.4005	5.666	5.358	5.072
0.4969	6.436	6.038	5.668
0.6032	7.595	7.057	6.542
0.7120	8.870	8.212	7.585
0.8122	10.257	9.465	8.685
0.9222	11.872	10.914	10.007
1	13.30	12.31	11.40

$\epsilon^E$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.1169	-0.535	-0.420	-0.414
0.2016	-0.944	-0.850	-0.757
0.3099	-1.411	-1.267	-1.128
0.4005	-1.663	-1.520	-1.388
0.4969	-1.854	-1.713	-1.587
0.6032	-1.753	-1.657	-1.588
0.7120	-1.562	-1.489	-1.442
0.8122	-1.173	-1.143	-1.168
0.9222	-0.654	-0.691	-0.752

Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-7.329	-0.804	2.701	-2.274	-3.208	0.023
308.15	-6.789	-0.802	2.413	-3.709	-3.114	0.040
318.15	-6.309	-1.423	2.514	-3.326	-5.324	0.031

TABLA 3  
 n-butanol + (1-x)dipropil-éter

$\epsilon_{exp}$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0	3.340	3.248	3.159
0.1185	3.748	3.657	3.554
0.2048	4.024	3.888	3.760
0.3024	4.325	4.174	4.030
0.3990	4.700	4.453	4.281
0.5128	5.236	4.966	4.737
0.6022	5.812	5.425	5.101
0.7066	6.842	6.238	5.712
0.8062	8.207	7.312	6.583
0.8973	9.906	8.598	7.572
0.9414	10.758	9.329	8.188
1	11.50	10.30	9.70

$\epsilon^E$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.1185	-0.559	-0.426	-0.380
0.2048	-0.987	-0.830	-0.739
0.3024	-1.487	-1.206	-1.107
0.3990	-1.897	-1.609	-1.488
0.5128	-2.289	-1.898	-1.776
0.6022	-2.443	-2.070	-1.997
0.7066	-2.265	-1.993	-2.070
0.8062	-1.711	-1.622	-1.849
0.8973	-0.756	-0.978	-1.457
0.9414	-0.264	-0.558	-1.129

Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-8.869	-6.503	-3.506	7.396	11.828	0.051
308.15	-7.516	-4.923	-1.853	1.195	3.783	0.021
318.15	-7.349	-4.152	2.168	-6.077	-10.603	0.082

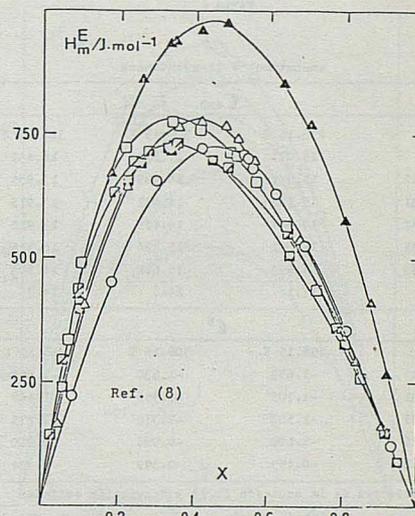
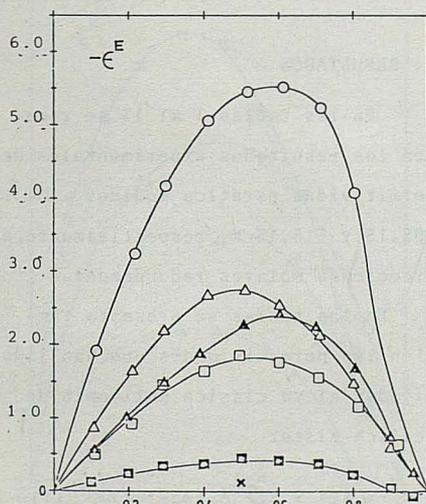


FIG. 1. (1-x)dipropil-éter + x: ○, etanol; △, n-butanol; ▽, t-butanol; □, n-hexanol; ◇, n-decanol  
 a 298.15 K.

Tabla 5  
 xn-decanol + (1-x)dipropil-éter

ε <sub>exp.</sub>						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	3.340	3.248	3.159			
0.1066	3.698	3.518	3.472			
0.2064	4.020	3.879	3.743			
0.2952	4.302	4.138	3.983			
0.4051	4.746	4.528	4.328			
0.5013	5.102	4.831	4.594			
0.6051	5.604	5.261	4.954			
0.7165	6.146	5.721	5.343			
0.8045	6.686	6.143	5.625			
0.9021	7.302	6.656	6.066			
0.9545	7.654	6.949	6.292			
1	7.79	7.21	6.68			
ε <sup>E</sup>						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1066	-0.117	-0.089	-0.063			
0.2064	-0.238	-0.187	-0.143			
0.2952	-0.351	-0.279	-0.215			
0.4051	-0.397	-0.325	-0.257			
0.5013	-0.469	-0.403	-0.330			
0.6051	-0.428	-0.384	-0.337			
0.7165	-0.382	-0.366	-0.339			
0.8045	-0.233	-0.292	-0.367			
0.9021	-0.052	-0.167	-0.269			
0.9545	0.067	-0.081	-0.212			
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-1.697	-0.786	-1.612	2.105	5.065	0.035
308.15	-1.559	-0.587	0.239	-----	-----	0.013
318.15	-1.326	-0.370	0.791	-2.071	-3.061	0.029

Tabla 6

xn-butanol + (1-x)butanona

ε <sub>exp.</sub>				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0	18.074	17.233	16.431	
0.5012	15.927	14.999	13.985	
0.6031	15.781	14.831	13.915	
0.5987	15.887	14.881	13.919	
0.7935	16.192	15.124	14.115	
0.9053	16.693	15.614	14.503	
1	17.1	15.8	14.7	
ε <sup>E</sup>				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0.5012	-1.659	-1.530	-1.559	
0.6031	-1.705	-1.556	-1.448	
0.6987	-1.506	-1.372	-1.275	
0.7935	-1.109	-0.995	-0.910	
0.9053	-0.493	-0.349	-0.324	
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar				
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-6.624	-3.656	5.534	0.017
308.15	-6.069	-4.306	8.321	0.021
318.15	-6.102	-2.331	6.244	0.058

Tabla 7  
 xt-butanol + (1-x)butanona

ε <sub>exp.</sub>						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	18.074	17.233	16.431			
0.1130	16.709	15.698	14.973			
0.2139	15.805	14.991	14.233			
0.3073	15.077	14.271	13.488			
0.4057	14.394	13.570	12.791			
0.4963	13.789	12.968	12.165			
0.6399	12.966	12.081	11.255			
0.7041	12.677	11.753	10.876			
0.8124	12.394	11.308	10.266			
0.9071	12.267	10.895	9.715			
0.9494	12.253	10.707	9.441			
1	11.50	10.30	9.70			
ε <sup>E</sup>						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1130	-0.622	-0.752	-0.697			
0.2139	-0.863	-0.759	-0.758			
0.3073	-0.977	-0.831	-0.898			
0.4057	-1.013	-0.850	-0.909			
0.4963	-1.022	-0.824	-0.925			
0.6399	-0.902	-0.716	-0.869			
0.7041	-0.768	-0.598	-0.816			
0.8124	-0.340	-0.293	-0.697			
0.9071	0.152	-0.049	-0.610			
0.9494	0.420	0.056	-0.599			
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-3.647	-1.027	-8.188	9.962	17.890	0.119
308.15	-3.226	-0.116	-1.296	7.337	-----	0.045
318.15	-4.183	0.883	6.626	-1.483	-19.197	0.113

4. RESULTADOS

En las tablas 1 al 13 se recogen los resultados experimentales de permitividad estática medidos a 298.15, 308.15 y 318.15 K, respectivamente, a fracciones molares redondeadas.

En las tablas se presenta también las permitividades que han sido fijadas al ya clásico polinomio de Redlich-Kister

$$\epsilon^E = x(1-x) \sum_{i=0}^{n-1} A_i (1-2x)^i \quad (1)$$

donde x representa la fracción molar

TABLA 8

xx-hexanol + (1-x)butanona

$\epsilon_{exp.}$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0	18.074	17.233	16.431
0.1172	16.416	15.618	14.692
0.2172	15.312	14.497	13.734
0.3086	14.563	13.813	13.100
0.4016	13.882	13.147	12.439
0.5080	13.292	12.548	11.839
0.6216	12.888	12.117	11.364
0.6983	12.688	11.871	11.087
0.7972	12.604	11.751	10.915
0.9031	12.722	11.781	10.882
1	13.30	12.31	11.40

$\epsilon^E$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.1172	-1.099	-1.038	-1.149
0.2172	-1.725	-1.667	-1.604
0.3086	-2.038	-1.900	-1.778
0.4016	-2.275	-2.109	-1.972
0.5080	-2.357	-2.184	-2.037
0.6216	-2.218	-2.056	-1.940
0.6983	-2.053	-1.925	-1.831
0.7972	-1.664	-1.557	-1.505
0.9031	-1.040	-1.036	-1.005

Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-9.314	0.608	-3.119	-1.870	-----	0.051
308.15	-8.597	0.512	-3.345	-1.972	-----	0.041
318.15	-8.129	-0.119	-1.833	0.437	-5.359	0.027

TABLA 9

xx-decanol + (1-x)butanona

$\epsilon_{exp.}$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0	18.074	17.233	16.431
0.1076	15.173	14.457	13.699
0.2027	13.505	12.844	12.201
0.2995	12.139	11.558	10.970
0.4143	10.765	10.207	9.696
0.5173	9.772	9.230	8.709
0.6064	9.264	8.705	8.175
0.7222	8.671	8.115	7.540
0.7960	8.464	7.901	7.356
0.8730	8.205	7.599	7.030
0.9397	7.999	7.323	6.671
1	7.79	7.21	6.68

$\epsilon^E$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.1076	-1.795	-1.698	-1.683
0.2027	-2.484	-2.357	-2.253
0.2995	-2.856	-2.673	-2.541
0.4143	-3.049	-2.874	-2.695
0.5173	-2.982	-2.808	-2.677
0.6064	-2.573	-2.450	-2.343
0.7222	-1.977	-1.880	-1.849
0.7960	-1.424	-1.354	-1.313
0.8730	-0.891	-0.883	-0.888
0.9397	-0.411	-0.491	-0.597

Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-11.903	3.623	1.357	5.433	-5.596	0.035
308.15	-11.318	3.703	2.864	3.877	-3.966	0.032
318.15	-10.822	3.532	5.003	3.321	-14.392	0.065

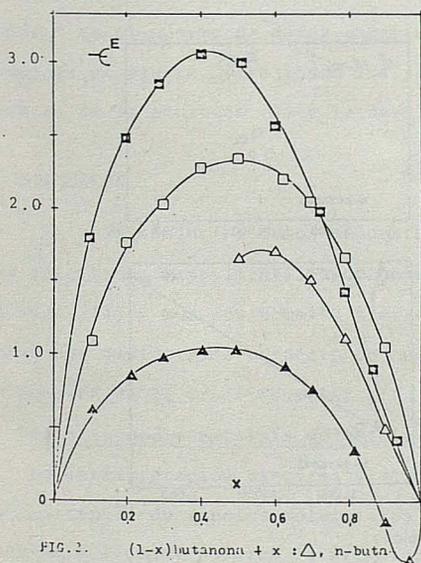


FIG. 2. (1-x)butanona + x:  $\Delta$ , n-butanol;  $\square$ , t-butanol;  $\circ$ , n-hexanol;  $\diamond$ , n-decanol a 298.15 K.

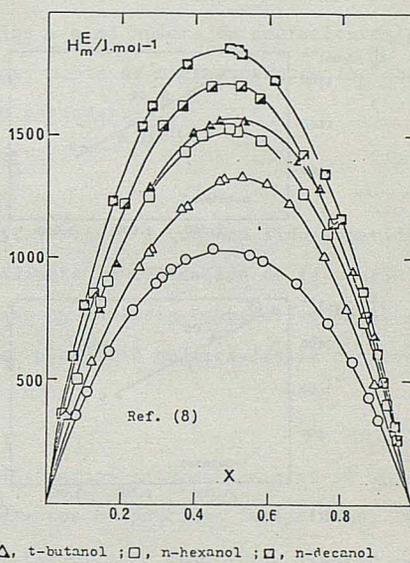


TABLA 10  
 xn-butanol + (1-x)butironitrilo

$\epsilon^{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	24.112	23.115	22.154			
0.1085	23.019	21.985	20.890			
0.2082	22.038	21.042	20.068			
0.3081	21.204	20.184	19.164			
0.3982	20.418	19.337	18.382			
0.4997	19.637	18.594	17.610			
0.6022	19.003	17.922	16.855			
0.6988	18.537	17.383	16.278			
0.8042	18.062	16.902	15.795			
0.8944	17.670	16.425	15.276			
0.9506	17.569	16.351	15.163			
1	17.1	15.8	14.7			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1085	-0.333	-0.340	-0.409			
0.2082	-0.615	-0.557	-0.525			
0.3081	-0.748	-0.687	-0.682			
0.3982	-0.902	-0.817	-0.788			
0.4997	-0.972	-0.881	-0.799			
0.6022	-0.807	-0.806	-0.787			
0.6988	-0.675	-0.642	-0.640			
0.8042	-0.412	-0.355	-0.333			
0.8944	-0.136	-0.139	-0.138			
0.9506	0.123	0.161	0.132			
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-4.016	-1.198	3.263	5.576	0.084	0.084
308.15	-3.683	-1.658	2.979	6.782	0.098	0.098
318.15	-3.415	-1.648	1.917	7.075	0.031	0.031

TABLA 11  
 xt-butanol + (1-x)butironitrilo

$\epsilon^{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	24.112	23.115	22.154			
0.1143	22.591	21.595	20.623			
0.2055	21.345	20.380	19.440			
0.3009	20.123	19.151	18.235			
0.4050	18.789	17.826	16.893			
0.5126	17.445	16.474	15.550			
0.6018	16.386	15.384	14.463			
0.6979	15.345	14.290	13.317			
0.8011	14.140	13.044	12.068			
0.9497	12.337	-----	10.069			
1	11.50	10.30	9.70			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1143	-0.080	-0.056	-0.108			
0.2055	-0.171	-0.103	-0.157			
0.3009	-0.194	-0.108	-0.172			
0.4050	-0.216	-0.099	-0.218			
0.5126	-0.203	-0.072	-0.222			
0.6018	-0.137	-0.020	-0.197			
0.6979	0.034	0.118	-0.145			
0.8011	0.131	0.195	-0.109			
0.9497	0.202	-----	0.258			
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-0.757	0.872	1.079	2.110	2.711	0.028
308.15	-0.308	1.137	1.785	0.995	-----	0.016
318.15	-0.775	-0.868	-1.974	5.103	7.364	0.051

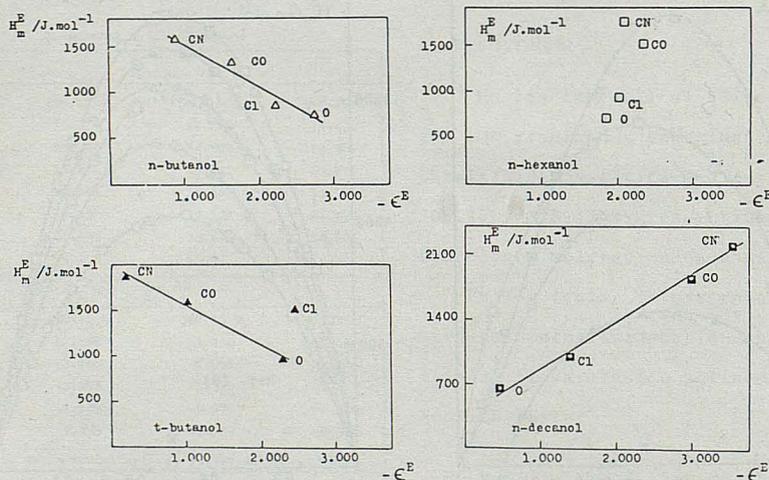


FIGURA 4.

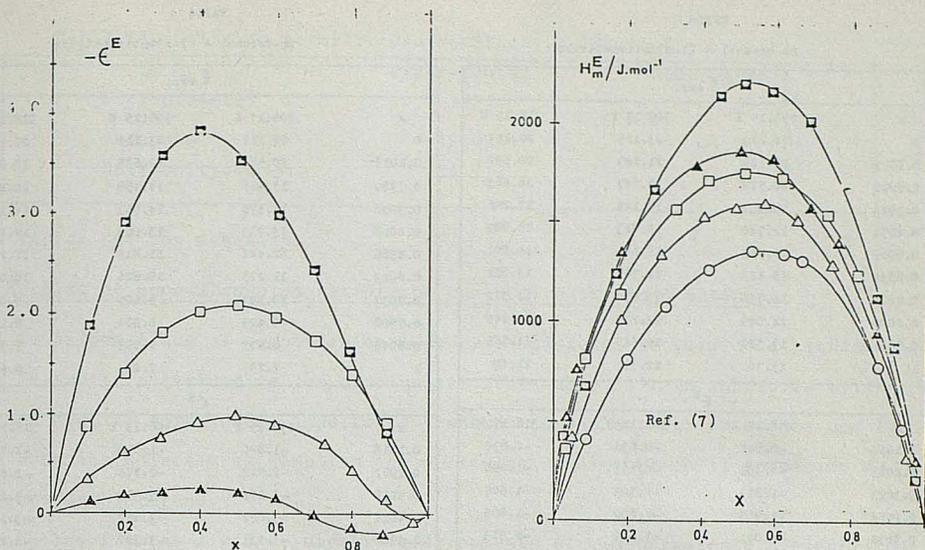


FIG. 5.  $(1-x)$ butironitrilo +  $x$ :  $\Delta$ , n-butanol;  $\nabla$ , t-butanol;  $\square$ , n-hexanol;  $\square$ , n-decanol a 298.15 K.

del alcohol correspondiente. Asimismo, se ha calculado la desviación estándar  $s(\epsilon^E)$  que está definida por la expresión

$$s(\epsilon^E) = \left[ \frac{(\delta\epsilon^E)}{N - m} \right]^2 \quad (2)$$

donde  $N$  es el número de datos experimentales y  $m$  el número de coeficientes utilizados en el ajuste. Para todos los sistemas, a pie de tabla aparecen los coeficientes de la ecuación (1) y la desviación estándar.

#### 4. DISCUSION

En un trabajo (9) hemos expuesto el tratamiento a que han sido sometidos los resultados experimentales obtenidos mediante la aplicación de la teoría de Onsager (14) y que nos permite llevar a cabo un análisis comparativo de la no idealidad dieléctrica respecto de cualquier propiedad química-física expresada en función de la fracción molar.

##### a) Permittividad y entalpía de mezcla

La interpretación electrostática de las fuerzas intermoleculares se apoya en la existencia de dipolos moleculares permanentes o inducidos instantáneos. En el caso de moléculas polares la principal contribución se debe a los dipolos perma-

TABLA 1:  
m-hexanol + (1-x)butironitrilo

$\epsilon_{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	24.112	23.115	22.154			
0.1052	22.127	21.143	20.392			
0.2041	20.518	19.577	18.663			
0.3023	19.032	18.146	17.296			
0.4054	17.740	16.843	15.989			
0.5059	16.561	15.660	14.801			
0.6034	15.625	14.747	13.881			
0.7071	14.756	13.839	12.972			
0.8008	14.049	13.132	12.245			
0.8961	13.522	12.545	11.565			
1	13.30	12.31	11.40			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1052	-0.848	-0.836	-0.832			
0.2041	-1.388	-1.333	-1.296			
0.3023	-1.813	-1.703	-1.606			
0.4054	-1.989	-1.892	-1.805			
0.5059	-2.081	-1.989	-1.913			
0.6034	-1.963	-1.849	-1.784			
0.7071	-1.711	-1.636	-1.578			
0.8008	-1.405	-1.331	-1.297			
0.8961	-0.902	-0.889	-0.952			
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	$s(\epsilon^E)$
298.15	-8.168	0.433	-1.758	-1.412	-----	0.026
308.15	-7.866	0.403	0.121	-1.310	-3.629	0.019
318.15	-7.567	0.470	0.969	-2.051	-6.555	0.024

TABLA 13  
m-decanol + (1-x)butironitrilo

$\epsilon_{exp.}$				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0	24.112	23.115	22.154	
0.1018	20.553	19.685	18.844	
0.1982	17.965	17.189	16.427	
0.3058	15.570	14.853	14.178	
0.4018	13.733	13.063	12.419	
0.4986	12.444	11.819	11.234	
0.6043	11.275	10.626	10.024	
0.7037	10.193	9.605	9.007	
0.7998	9.429	8.784	8.183	
0.8949	8.677	7.997	7.365	
1	7.79	7.21	6.68	
$\epsilon^E$				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0.1018	-1.896	-1.812	-1.735	
0.1982	-2.912	-2.775	-2.661	
0.3058	-3.581	-3.399	-3.244	
0.4018	-3.822	-3.662	-3.519	
0.4986	-3.531	-3.367	-3.205	
0.6043	-2.975	-2.878	-2.780	
0.7037	-2.434	-2.318	-2.258	
0.7998	-1.629	-1.610	-1.596	
0.8949	-0.829	-0.885	-0.942	
Coeficientes de la ecuación (1.1) y desviación estándar				
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	$s(\epsilon^E)$
298.15	-14.094	7.067	-1.158	0.060
308.15	-13.441	6.426	-1.577	0.059
318.15	-12.835	5.694	-2.295	0.069

nentes, cuanto mayor es el momento dipolar mayor es la tendencia de los dipolos a orientarse favorablemente reforzándose sus interacciones recíprocas y en consecuencia formando agregados moleculares cuya estabilidad temporal dependerá de la magnitud del momento dipolar.

b) Mezclas de mono-alcoholes alifáticos + dipropil-éter

De todos los disolventes polares el dipropil éter es el de menos polaridad. El efecto de orientación dipolar deberá ser, pues, poco importante y, de hecho, el bajo carácter térmico de las mezclas con n-hexano (ref. 9) así lo demuestra. En la figura 1 se encuentran representados los resultados experimentales de permitividad de exceso y las curvas analíticas obtenidas de la ecuación (1); en la misma figura se representa el comportamiento calorimétrico. (8)

Se observa que  $\epsilon^E$  es negativo en todo el rango de concentración y positivo el calor de mezcla. La longitud del alcohol influye en el mismo sentido que en la mezcla con n-hexano ( ), es decir, la desviación de la idealidad dieléctrica disminuye con la longitud del alcohol y en el caso del dipropil-éter es

TABLA 14. Datos de permitividad estática, a 298.15 K

	experimental	bibliografía
Dipropil-éter	3.340	3.39 <sup>(12)</sup>
Butanona	18.074	18.51 <sup>(12)</sup>
Butironitrilo	24.112	23.28 <sup>(13)</sup>

más rápida que con n-hexano.

c) Mezclas de mono-alcoholes alifáticos con butironitrilo o butanona

Es evidente que el comportamiento de estos sistemas se verá condicionado por la fuerte polaridad de los disolventes (ver tabla 14). En ambos, la orientación dipolar será, pues, importante y además conviene tener en cuenta que las dos especies moleculares compiten con moléculas de alcohol en la formación de enlaces de hidrógeno.

En las figuras 2 y 3 se muestra gráficamente el comportamiento dieléctrico, a 298.15 K, de la mezcla que contiene butironitrilo o butanona, respectivamente. A efectos comparativos se presenta también las gráficas de medidas experimentales de entalpía de exceso (7,8).

En todos los sistemas se observan desviaciones negativas de la idealidad dieléctrica y positivas de la idealidad calorimétrica. Por otro lado, los alcoholes de mayor longitud muestran permitividades de exceso más negativas y un carácter endotérmico más fuerte.

Las medidas realizadas a 308.15 y 318.15 K permiten concluir que el coeficiente de temperatura de la permitividad de exceso es positivo,  $(\partial \epsilon^E / \partial T)_p > 0$ , en ambos disolventes.

La interpretación del comportamiento experimental requiere tener en cuenta los efectos siguientes: i) degradación de multímeros lineales de alcohol por rotura de enlaces de hidrógeno. Contribución negativa a  $\epsilon^E$  y positiva a  $H_m^E$ . ii) Destrucción de la orientación dipolar en el disolvente. Contribución negativa a  $\epsilon^E$  y positiva a  $H_m^E$ . iii) Formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de disolvente y grupos OH libres de monómeros de alcohol o en posición terminal en una cadena lineal de multímeros. Contribución positiva a  $\epsilon^E$  y negativa a  $H_m^E$ .

El comportamiento experimental pone de manifiesto que los efectos (i) e (ii) dominan sobre el (iii). La fuerte desviación de la idealidad observada al pasar del n-butanol al n-decanol puede considerarse como prueba experimental de la influencia del efecto (ii); además, la influencia del tamaño del alcohol es mayor en butironitrilo que en butanona de acuerdo con la mayor importancia de

orientación dipolar en butironitrilo.

En la figura 4 se representa  $H_m^E$  frente a  $\epsilon^E$  a  $x=0.5$  y 298.15 K para cada uno de los alcoholes de cuatro, seis y diez átomos de carbono en los distintos disolventes polares.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. S. Otin, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. J. Chim. Phys. 1227, 70, 1973.
2. S. Otin, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. J. Chim Phys. 637, 71, 1974.
3. S. Otin, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 259, 27, 1972.
4. F. Kohler. The Liquid State. Verlag Chemie. 1972
5. J. Valero, M. Gracia, C. Gutierrez Losa. J. Chim. Phys. 65,77,1980.
6. P. Perez, Tesis Doctoral. Zaragoza 1984.
7. J. Harraza. Tesina de Licenciatura. Zaragoza, 1984.
8. J. Ñarrea. Tesina de Licenciatura. Zaragoza, 1985.
9. M. C. Mateos, P. Perez, F. M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza (aceptado) 1986.
10. P. Perez, A. Florian, B. Lazaro, J. Valero, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 87, 5, 1983.
11. J. Iribarren. Tesina de Licenciatura. Zaragoza, 1984.
12. "Handbook for Dipolmeter Type DM01"
13. J. Timermans. "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds" Elsevier V II, 1965.
14. L. Onsager. J. Am. Chem. Soc. 1486, 58, 1936.

## CALCULO DE INTEGRALES DE COLISION PARA GASES DILUIDOS SEGUN EL MODELO DE POTENCIAL EXP-6 DE BUCKINGHAM MODIFICADO

F. PUEYO, J.S. URIETA, J. SANTAFÉ Y C. GUTIERREZ LOSA

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Ciudad Universitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

The Chapman Enskog collision integrals have been calculated for a modified Buckingham exp-6 potential function over a reduced temperature range  $0.3 \leq T^* \leq 100$  for values of steepness of the repulsive potential from 15 to 100. Efficient numerical techniques such as Gaussian quadratures and optimization of numerical processes are used to obtain results reliable enough for an adequate information about the intermolecular potential from transport properties.

### 1.- INTRODUCCION

Es bien conocido el hecho de que las fuerzas intermoleculares son responsables de la mayor parte de las propiedades químico-físicas de la materia. Normalmente, para el estudio de dichas fuerzas se dispone de datos de alguna propiedad macroscópica que depende funcionalmente de ellas. Generalmente, el potencial intermolecular no se puede reconstruir directamente a partir de la propiedad medida, por lo que usualmente se propone una expresión matemática para dicho potencial cuyos parámetros se determinan por comparación entre los valores teóricos que resultan para la propiedad macroscópica y las medidas experimentales. En este sentido, es frecuente el uso de medidas clásicas de segundos coeficientes del virial (SCV) y de viscosidades<sup>1-2</sup>.

Entre los modelos más utilizados para el potencial intermolecular está, en primer lugar, el llamado potencial de Lennard-Jones (n-6), siendo el valor n=12 el más ampliamente usado. El potencial exp-6 es muy similar al de Lennard-Jones (n-6), pero adopta una función exponencial para representar las repulsiones de corto alcance; aunque el modelo es más complejo matemáticamente, y por ello menos usado, es más realista que el de Lennard-Jones.

Ambos modelos son triparamétricos, es decir, poseen tres parámetros característicos para cada pareja de moléculas:  $\sigma$  (parámetro de distancia),  $\epsilon$  (profundidad del pozo de potencial) y n (para el modelo de Lennard-Jones) o  $\alpha$  (para el modelo exp-6), relacionado con la pendiente de la rama repulsiva del potencial.

El ajuste de una gran parte de sistemas se realiza con valores relativamente pequeños de n ó  $\alpha$  (12 a 16 ó 17), pero algunas sustancias parecen re-

querir valores de dichos parámetros notablemente más altos; como sucede en el caso de moléculas voluminosas, como las de neopentano o  $F_6S$ .

Existe alguna prevención en cuanto a la utilización de altos valores del tercer parámetro; no obstante, modernamente se han considerado adecuados potenciales policéntricos cuasiesféricos<sup>3-4</sup>. Por ejemplo, el potencial De Rocco y Hoover<sup>2</sup> considera los centros de fuerza uniformemente distribuidos sobre una esfera de diámetro  $d$ . Para  $d^*=0$ , siendo  $d^*=d/\sigma$ , este potencial se corresponde con el de Lennard-Jones (12-6), pero a medida que aumenta  $d^*$ , el potencial se hace equivalente a uno de Lennard-Jones con valores de  $n$  cada vez mayores. Esto justificaría el empleo de valores altos del parámetro  $\alpha$  en el caso de moléculas voluminosas.

En el caso de los SCV, existen extensas tabulaciones de los valores reducidos,  $B^*$ , para los modelos de Lennard-Jones o exp-6, sin limitaciones en cuanto a los parámetros  $n$  ó  $\alpha$ . En el caso de las viscosidades, se dispone de las integrales de colisión para el modelo de Lennard-Jones<sup>5</sup>, hasta valores elevados de  $n$ , mientras que para el modelo exp-6 solamente se disponen de integrales de colisión para valores de  $\alpha$  entre 12 y 15<sup>6</sup> (o hasta 17, extrapolados<sup>7</sup>).

El propósito de este trabajo es realizar el cálculo de las integrales de colisión necesarias para el ajuste de viscosidades y otras propiedades de transporte, hasta valores grandes de  $\alpha$ .

El potencial intermolecular exp-6 responde a la expresión:

$$U(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left[ \frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1-r/r_m)} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] \quad (1)$$

Para mayor comodidad, puede expresarse en función de las magnitudes reducidas:  $r^* = r/r_m$ ,  $\sigma^* = \sigma/r_m$  y  $U^* = U/\epsilon$

$$U^*(r^*) = \frac{1}{1 - 6/\alpha} \left[ \frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1-r^*)} - \left(\frac{1}{r^*}\right)^6 \right] \quad (2)$$

El parámetro  $\sigma^*$  caracteriza el cambio de la energía repulsiva y se calcula aplicando un método iterativo a partir de la ecuación siguiente:

$$\sigma^* = (1/\alpha) \ln(6/\alpha) + 6/\alpha \ln \sigma^* + 1 \quad (3)$$

Existe, por otra parte, una singularidad en este potencial, cual es la aparición, a distancias relativas pequeñas, de un máximo en la función, más aún, cuando  $r^* \rightarrow 0$ , el potencial  $U^* \rightarrow -\infty$ . El valor de  $r_{m\acute{a}x}^*$  correspondiente a ese máximo se obtiene resolviendo la ecuación:

$$(r_{m\acute{a}x}^*)^{-7} - e^{(1-r_{m\acute{a}x}^*)} = 0 \quad (4)$$

según el método de Newton, la fórmula iterativa que resulta es:

$$(r_{m\acute{a}x}^*) = (r_{m\acute{a}x}^*)_n + \frac{(r_{m\acute{a}x}^*)_n^{-7} - e^{\alpha(1-r_{m\acute{a}x}^*)_n}}{7(r_{m\acute{a}x}^*)_n^{-8} - \alpha e^{\alpha(1-r_{m\acute{a}x}^*)_n}} \quad (5)$$

En la tabla 1 aparecen los valores de  $\sigma^*$ ,  $r_{m\acute{a}x}^*$  y  $U^*(r_{m\acute{a}x}^*)$  para distintos valores del parámetro  $\alpha$ ; se puede apreciar que conforme aumenta  $\alpha$ , aumenta  $\sigma^*$  y  $U^*(r_{m\acute{a}x}^*)$ , en tanto que  $r_{m\acute{a}x}^*$  disminuye.

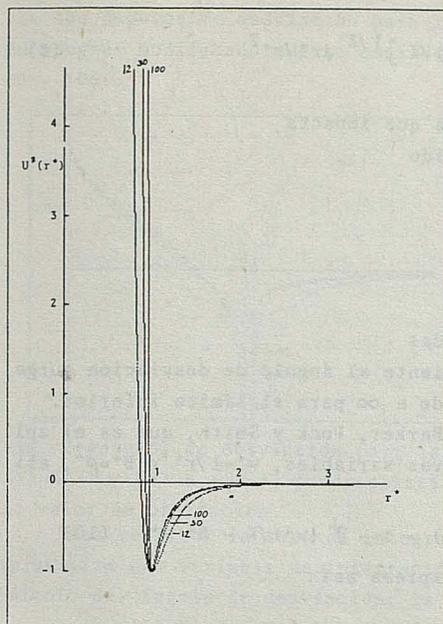


Fig. 1 Potencial intermolecular exp-6 para valores del parámetro  $\alpha = 12, 30$  y 100.

En la figura 1 se representa el potencial exp-6 reducido en función de la distancia reducida para valores de  $\alpha = 12, 30$  y 100. No se aprecian los correspondientes máximos, ya que caen fuera de la escala. El máximo aparece generalmente a energías tan altas que su existencia tiene poca relevancia en colisiones térmicas ordinarias; sin embargo, desde el punto de vista práctico, se utiliza una modificación de este potencial, consistente en usar, para valores de  $r^* > r^*_{\text{máx}}$  la expresión inicial del potencial intermolecular exp-6, y hacer  $U^*(r) = \infty$  para  $r^* \leq r^*_{\text{máx}}$ . Esta forma se denomina potencial intermolecular exp-6 de Buckingham modificado.

En el presente trabajo, las distintas magnitudes de colisión se evaluaron con este modelo de potencial intermolecular.

## 2.-CALCULO NUMERICO

La teoría de Enskog y Chapman conduce a expresiones para las distintas propiedades de transporte de un gas en función de las llamadas integrales de colisión que dependen de la dinámica del choque y, por tanto, del potencial intermolecular; su evaluación numérica es fundamental a la hora de realizar un cálculo teórico de las distintas propiedades de transporte de un gas diluido

La expresión de las integrales de colisión, según Enskog y Chapman, es:

$$\Omega^{(1,n)}(T^*) = 2(n+1) \left[ (T^*)^{n+2} \right]^{-1} \int_0^\infty e^{-k/T^*} k^{n+1} S^{(1)}(K) dk \quad (6)$$

con

$$S^{(1)}(K) = 2 \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{1+(-1)^l}{1+l} \right]^{-1} \int_0^\infty (1 - \cos^l \theta) \beta d\beta \quad (7)$$

$\alpha$	$\sigma^*$	$r^*_{\text{máx}}$	$U^*(r^*_{\text{máx}})$
12	0.87610	0.302475	$1.7054 \cdot 10^3$
12.4	0.87911	0.27864	$3.0493 \cdot 10^3$
13	0.88320	0.24697	$7.1101 \cdot 10^3$
14	0.88910	0.20319	$2.7585 \cdot 10^4$
15	0.89417	0.168245	$1.0122 \cdot 10^5$
18	0.90609	$9.8441 \cdot 10^{-2}$	$3.9329 \cdot 10^6$
20	0.91225	$7.0186 \cdot 10^{-2}$	$3.9133 \cdot 10^7$
25	0.92393	$3.1459 \cdot 10^{-2}$	$8.9987 \cdot 10^9$
30	0.93234	$1.4656 \cdot 10^{-2}$	$1.5950 \cdot 10^{12}$
35	0.93878	$6.9771 \cdot 10^{-3}$	$2.4658 \cdot 10^{14}$
40	0.94391	$3.3625 \cdot 10^{-3}$	$3.5497 \cdot 10^{16}$
45	0.94812	$1.6318 \cdot 10^{-3}$	$4.9329 \cdot 10^{18}$
50	0.95165	$7.9499 \cdot 10^{-4}$	$6.7495 \cdot 10^{20}$
75	0.96334	$2.2230 \cdot 10^{-5}$	$3.2400 \cdot 10^{31}$
100	0.97004	$6.2490 \cdot 10^{-7}$	$1.7160 \cdot 10^{42}$

Tabla 1. Parámetros reducidos del potencial exp-6 de Buckingham correspondientes a distintos valores de  $\alpha$ .

$$1 - \gamma(w_{crit}^*)/K - B_{crit}^* w_{crit}^{*2} = 0 \quad (16)$$

$$-\gamma(w_{crit}^*)/K - 2 B_{crit}^* w_{crit}^* = 0 \quad (17)$$

que puede reordenarse:

$$K = \gamma(w_{crit}^*) - 1/2 w_{crit}^* \gamma(w_{crit}^*) \quad (18)$$

$$B_{crit}^* = [K - \gamma(w_{crit}^*)] / (w_{crit}^{*2} K) \quad (19)$$

Al producirse orbitación, aparecen en el integrando de  $S^{(1)}(K)$  oscilaciones muy rápidas en las inmediaciones de  $B_{crit}^*$ , por lo que, en la práctica, si el valor absoluto del ángulo de desviación es mayor que 63 rad se reemplaza  $\cos^1 \theta$  por su valor medio. La existencia de estas oscilaciones rápidas es la razón por la que el intervalo de integración se divide en tres partes, ya que, de otra manera, se perdería precisión en el cálculo.

Las funciones  $R^{(1)}(K)$  de Mason<sup>6</sup> están relacionadas con las secciones eficaces a través de la ecuación:

$$R^{(1)}(K) = [K (1 - 6/\alpha)]^{1/3} S^{(1)}(K) \quad (20)$$

En la figura 3, se representa la función  $R^{(1)}(K)$ , para el modelo de potencial de Buckingham modificado que empleamos en este trabajo, con  $\alpha = 12, 30$  y  $100$ .

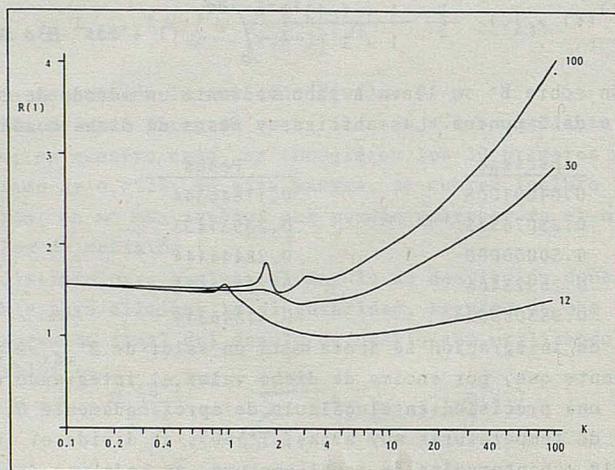


Fig. 3 Funciones  $R^{(1)}(K)$  correspondientes a los valores del parámetro  $\alpha = 12, 30$  y  $100$ .

La integral de colisión reducida, (integral tercera), puede expresarse en función de la variable de integración  $K/T^*$  con lo cual se transforma en:

$$\Omega^{(1,n)}(T^*) = \frac{2}{(n+1)!} \int_0^{\infty} e^{-K/T^*} (K/T^*)^{n+1} S^{(1)}(K) d(K/T^*) \quad (21)$$

Para llevar a cabo esta integración con la precisión requerida, se toma inicialmente un número de intervalos determinado, de anchura 0,5, en los cuales se aplica la técnica de integración de Gauss hasta ahora utilizada; la anchura de los intervalos va luego duplicándose sucesivamente un cierto número de veces, y después de cada duplicación se aplica a cada nuevo intervalo la cuadratura antes citada.

Para alcanzar la precisión deseada en un amplio rango de temperaturas reducidas, se comprueba que bastan con dos intervalos y 8 duplicaciones sucesivas para obtener la precisión adecuada en el caso de  $T^* < 15$ , mientras que si  $T^* > 15$ , son necesarias 12 duplicaciones sucesivas. Para valores de  $K$  en que se produce orbitación es necesario calcular  $B^*_{crit}$  a partir de las ecuaciones (18) y (19).

### 3.-RESULTADOS Y CONCLUSION

En las tablas 2 y 3 se representan, respectivamente, los valores obtenidos para las integrales de colisión  $\Omega^{(2,2)*}$  y  $f_{\eta}$  la función corrección de la viscosidad

$$f_{\eta} = 1 + \frac{3}{196} \left[ 8 \frac{\Omega^{(2,3)*}}{\Omega^{(2,2)*}} - 7 \right]^2 \quad (22)$$

para distintos valores del parámetro  $\alpha$  y de la temperatura reducida,  $T^*$ .

Con fines de interpolación se pueden utilizar las funciones  $Z^{(1,n)}$  de Mason<sup>6</sup>, las cuales se relacionan con las integrales de colisión reducidas según:

$$Z^{(1,n)*} = [T^* (1-6/\alpha)]^{1/3} \Omega^{(1,n)*} \quad (23)$$

La ventaja de utilizar estas funciones es, como en el caso de  $R^{(1)}(K)$ , su suave variación con  $T^*$ , lo que permite realizar interpolaciones numéricas más seguras que cuando se emplea las  $\Omega^{(1,n)*}$ .

Los valores de  $Z^{(1,1)*}$  y  $Z^{(2,2)*}$  para  $\alpha = 15$ , calculados por Mason<sup>6</sup>, así como por nosotros, aparecen en la tabla 4; puede apreciarse una concordancia muy aceptable entre ambas series de resultados, al menos hasta temperaturas reducidas del orden de  $T^* = 50$ , (diferencias del 1% o menores).

Tabla 4.-Comparación entre las funciones  $Z^{(1,n)}$  (integrales de colisión) obtenidas en este trabajo y las de Mason<sup>6</sup>,  $\alpha = 15$ .

$T^*$	$Z(1,1)^*$ (Mason)	$Z(1,1)^*$ (Calc.)	$Z(2,2)^*$ (Mason)	$Z(2,2)^*$ (Calc.)
0.3000	1.1320	1.1316	1.2107	1.2165
0.5000	1.0645	1.0648	1.1739	1.1742
1.0000	0.9533	0.9539	1.0555	1.0554
2.0000	0.9054	0.9059	0.9920	0.9934
5.0000	0.9627	0.9633	1.0651	1.0660
10.0000	1.0619	1.0617	1.1904	1.1908
14.0000	1.1188	1.1185	1.2616	1.2625
20.0000	1.1834	1.1826	1.3423	1.3432
50.0000	1.3675	1.3569	1.5769	1.5639
100.0000	1.5331	1.4905	1.7938	1.7371
200.0000	1.7372	1.6190	2.0647	1.9088

Tabla 2. Integrales de colisión  $\Omega^{(2,2)^*}(T^*)$

	15	18	21	25	30	35	40	50	75	100
0.3	2.1545	2.0980	2.0654	2.0145	1.9706	1.9635	1.9572	1.9393	1.8952	1.8843
0.4	1.9311	1.8924	1.8681	1.8263	1.7884	1.7855	1.7827	1.7682	1.7239	1.7107
0.5	1.7540	1.7286	1.7120	1.6810	1.6523	1.6517	1.6509	1.6409	1.6047	1.5928
0.6	1.6105	1.5952	1.5851	1.5639	1.5440	1.5454	1.5462	1.5405	1.5144	1.5055
0.7	1.4933	1.4858	1.4811	1.4680	1.4554	1.4587	1.4607	1.4588	1.4418	1.4361
0.8	1.3971	1.3957	1.3954	1.3887	1.3819	1.3868	1.3898	1.3910	1.3813	1.3787
0.9	1.3176	1.3210	1.3242	1.3225	1.3202	1.3265	1.3304	1.3341	1.3301	1.3302
1.0	1.2513	1.2585	1.2645	1.2667	1.2680	1.2755	1.2802	1.2860	1.2864	1.2890
1.2	1.1481	1.1611	1.1712	1.1791	1.1854	1.1949	1.2010	1.2099	1.2169	1.2232
1.4	1.0725	1.0895	1.1024	1.1141	1.1238	1.1349	1.1422	1.1535	1.1652	1.1743
1.6	1.0152	1.0351	1.0501	1.0645	1.0767	1.0891	1.0975	1.1106	1.1260	1.1373
1.8	0.9705	0.9928	1.0093	1.0258	1.0399	1.0534	1.0627	1.0773	1.0957	1.1086
2.0	0.9349	0.9589	0.9767	0.9948	1.0104	1.0248	1.0349	1.0508	1.0717	1.0860
2.5	0.8708	0.8982	0.9183	0.9393	0.9577	0.9738	0.9856	1.0039	1.0294	1.0462
3.0	0.8281	0.8577	0.8796	0.9025	0.9229	0.9401	0.9532	0.9731	1.0018	1.0203
3.5	0.7972	0.8286	0.8517	0.8761	0.8981	0.9161	0.9302	0.9513	0.9822	1.0022
4.0	0.7736	0.8064	0.8306	0.8561	0.8793	0.8981	0.9130	0.9349	0.9675	0.9886
5.0	0.7391	0.7741	0.8001	0.8273	0.8525	0.8723	0.8884	0.9117	0.9468	0.9697
6.0	0.7144	0.7511	0.7785	0.8071	0.8338	0.8545	0.8714	0.8958	0.9328	0.9569
7.0	0.6953	0.7335	0.7620	0.7917	0.8196	0.8411	0.8586	0.8841	0.9226	0.9476
8.0	0.6797	0.7192	0.7847	0.7794	0.8084	0.8304	0.8486	0.8750	0.9148	0.9404
9.0	0.6667	0.7072	0.7376	0.7692	0.7990	0.8217	0.8404	0.8675	0.9086	0.9346
10.0	0.6553	0.6969	0.7281	0.7604	0.7911	0.8143	0.8334	0.8614	0.9034	0.9297
12.0	0.6365	0.6798	0.7123	0.7460	0.7780	0.8023	0.8221	0.8514	0.8952	0.9218
14.0	0.6211	0.6659	0.6995	0.7344	0.7676	0.7928	0.8132	0.8437	0.8889	0.9157
16.0	0.6080	0.6541	0.6888	0.7247	0.7588	0.7849	0.8058	0.8374	0.8839	0.9108
18.0	0.5967	0.6440	0.6796	0.7163	0.7513	0.7781	0.7996	0.8320	0.8796	0.9067
20.0	0.5867	0.6350	0.6715	0.7090	0.7448	0.7722	0.7941	0.8273	0.8759	0.9034
25.0	0.5659	0.6163	0.6546	0.6939	0.7312	0.7600	0.7830	0.8178	0.8685	0.8971
30.0	0.5491	0.6013	0.6411	0.6818	0.7204	0.7503	0.7742	0.8103	0.8628	0.8925
35.0	0.5351	0.5887	0.6298	0.6718	0.7114	0.7423	0.7670	0.8042	0.8582	0.8890
40.0	0.5231	0.5779	0.6201	0.6632	0.7038	0.7354	0.7608	0.7989	0.8544	0.8860
45.0	0.5126	0.5685	0.6116	0.6557	0.6971	0.7295	0.7553	0.7944	0.8512	0.8833
50.0	0.5033	0.5601	0.6040	0.6491	0.6912	0.7241	0.7505	0.7904	0.8483	0.8810
60.0	0.4873	0.5456	0.5910	0.6377	0.6811	0.7150	0.7423	0.7835	0.8436	0.8769
70.0	0.4740	0.5335	0.5801	0.6281	0.6727	0.7074	0.7353	0.7778	0.8396	0.8736
80.0	0.4626	0.5231	0.5706	0.6199	0.6655	0.7009	0.7294	0.7728	0.8362	0.8707
90.0	0.4526	0.5139	0.5623	0.6127	0.6593	0.6952	0.7242	0.7685	0.8332	0.8683
100.0	0.4437	0.5058	0.5549	0.6062	0.6537	0.6901	0.7195	0.7647	0.8305	0.8662
200.0	0.3870	0.4541	0.5068	0.5642	0.6180	0.6579	0.6897	0.7395	0.8133	0.8526

Tabla 3. Factor de corrección para las viscosidades,  $f_{\eta}$

	15	18	21	25	30	35	40	50	75	100
0.3	1.0013	1.0016	1.0018	1.0018	1.0018	1.0019	1.0021	1.0021	1.0017	1.0015
0.4	1.0005	1.0008	1.0010	1.0012	1.0015	1.0016	1.0017	1.0018	1.0019	1.0018
0.5	1.0001	1.0003	1.0005	1.0008	1.0011	1.0012	1.0013	1.0015	1.0020	1.0021
0.6	1.0000	1.0001	1.0003	1.0006	1.0009	1.0010	1.0011	1.0014	1.0020	1.0023
0.7	1.0000	1.0001	1.0002	1.0004	1.0008	1.0009	1.0010	1.0013	1.0020	1.0023
0.8	1.0000	1.0001	1.0002	1.0004	1.0008	1.0009	1.0010	1.0013	1.0020	1.0023
0.9	1.0000	1.0001	1.0002	1.0005	1.0008	1.0010	1.0011	1.0013	1.0020	1.0024
1.0	1.0000	1.0001	1.0003	1.0006	1.0009	1.0011	1.0012	1.0015	1.0021	1.0025
1.2	1.0001	1.0003	1.0005	1.0009	1.0012	1.0014	1.0016	1.0019	1.0026	1.0031
1.4	1.0003	1.0006	1.0009	1.0013	1.0017	1.0020	1.0022	1.0025	1.0033	1.0038
1.6	1.0007	1.0011	1.0014	1.0018	1.0023	1.0026	1.0028	1.0032	1.0040	1.0045
1.8	1.0011	1.0015	1.0019	1.0024	1.0029	1.0032	1.0035	1.0039	1.0048	1.0053
2.0	1.0015	1.0020	1.0025	1.0030	1.0035	1.0038	1.0041	1.0046	1.0055	1.0060
2.5	1.0026	1.0032	1.0037	1.0043	1.0048	1.0052	1.0056	1.0061	1.0070	1.0075
3.0	1.0035	1.0043	1.0048	1.0054	1.0060	1.0063	1.0067	1.0072	1.0081	1.0086
3.5	1.0043	1.0051	1.0056	1.0062	1.0068	1.0072	1.0076	1.0080	1.0089	1.0094
4.0	1.0049	1.0057	1.0063	1.0069	1.0075	1.0079	1.0082	1.0087	1.0095	1.0100
5.0	1.0057	1.0066	1.0072	1.0078	1.0084	1.0088	1.0092	1.0096	1.0104	1.0109
6.0	1.0063	1.0071	1.0078	1.0084	1.0090	1.0094	1.0098	1.0103	1.0110	1.0115
7.0	1.0066	1.0075	1.0082	1.0088	1.0095	1.0099	1.0102	1.0107	1.0115	1.0119
8.0	1.0068	1.0077	1.0084	1.0091	1.0097	1.0102	1.0105	1.0111	1.0118	1.0121
9.0	1.0069	1.0079	1.0086	1.0093	1.0100	1.0104	1.0108	1.0113	1.0121	1.0123
10.0	1.0070	1.0080	1.0087	1.0095	1.0101	1.0106	1.0109	1.0115	1.0123	1.0125
12.0	1.0071	1.0082	1.0089	1.0097	1.0103	1.0108	1.0112	1.0118	1.0125	1.0127
14.0	1.0071	1.0082	1.0090	1.0098	1.0104	1.0110	1.0114	1.0120	1.0127	1.0128
16.0	1.0071	1.0083	1.0091	1.0099	1.0106	1.0111	1.0115	1.0121	1.0128	1.0130
18.0	1.0071	1.0082	1.0091	1.0099	1.0106	1.0112	1.0116	1.0122	1.0129	1.0132
20.0	1.0070	1.0082	1.0091	1.0099	1.0106	1.0112	1.0116	1.0122	1.0130	1.0133
25.0	1.0069	1.0082	1.0091	1.0100	1.0107	1.0113	1.0117	1.0124	1.0131	1.0136
30.0	1.0068	1.0081	1.0091	1.0100	1.0107	1.0113	1.0118	1.0124	1.0132	1.0137
35.0	1.0067	1.0081	1.0090	1.0100	1.0108	1.0113	1.0118	1.0124	1.0133	1.0138
40.0	1.0066	1.0080	1.0090	1.0100	1.0108	1.0114	1.0118	1.0125	1.0134	1.0138
45.0	1.0065	1.0079	1.0089	1.0100	1.0108	1.0113	1.0118	1.0125	1.0134	1.0138
50.0	1.0065	1.0078	1.0089	1.0100	1.0108	1.0114	1.0118	1.0125	1.0135	1.0138
60.0	1.0063	1.0077	1.0088	1.0099	1.0108	1.0114	1.0118	1.0125	1.0135	1.0138
70.0	1.0062	1.0076	1.0087	1.0099	1.0108	1.0113	1.0118	1.0125	1.0135	1.0138
80.0	1.0061	1.0075	1.0087	1.0098	1.0108	1.0113	1.0118	1.0126	1.0135	1.0139
90.0	1.0060	1.0075	1.0086	1.0098	1.0108	1.0113	1.0118	1.0125	1.0135	1.0139
100.0	1.0059	1.0074	1.0086	1.0098	1.0108	1.0114	1.0118	1.0125	1.0135	1.0139
200.0	1.0053	1.0071	1.0082	1.0095	1.0107	1.0114	1.0118	1.0125	1.0135	1.0140

A partir de datos de viscosidad de gases a presiones bajas a diferentes temperaturas y con valores apropiados de  $\Omega^{(2,2)*}$  y  $f\eta$ , se pueden calcular los parámetros  $\alpha$ ,  $\epsilon$  y  $r_m$  ( $\sigma$ ) del potencial intermolecular para el modelo exp-6 de Buckingham modificado empleado por nosotros.

En la teoría de Chapman-Enskog, se demuestra que para los gases puros:

$$\eta = 2,669 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{M T}}{r_m^2 \Omega^{(2,2)*}} f\eta$$

donde:

$\eta$  : coeficiente de viscosidad en gr/cm.seg

M : masa molecular en gr

r : distancia intermolecular para el mínimo del potencial en Å

$f\eta$  : función de corrección para la viscosidad

Alternativamente, y como ya se ha indicado, para la deducción de los parámetros del potencial intermolecular se pueden usar conjuntamente datos de viscosidad y segundos coeficientes del virial.

Las demás propiedades de transporte de gases diluidos pueden ser también evaluadas con las integrales de colisión y funciones de corrección correspondientes.

Agradecimiento: Uno de los autores (J.S. Urieta), agradece al Servicio alemán de Intercambio Académico (Akademischer Austauschdienst, DAAD) la ayuda prestada para la realización de este trabajo.

#### BIBLIOGRAFIA

1. L.S.Tee, S.Gotoh y W.E.Stewart: I. and EC Fundamentals, 5, 356 (1966).
2. E.M.Sanchez: Tesina de licenciatura. Dto. de Química-Física. Univ. Zaragoza.
3. R.Balescu: Physica, 22, 224 (1956).
4. T.S.Stosvick, T.H.Spurling y A.G.De Rocco: J.Chem. Phys., 46, 1498 (1967).
5. M.Klein y Smith: J.Research, NBS, 72A Phys. and Chem., nº 4, 359 (1968).
6. E.A.Mason: J. Chem. Phys., 22, 169 (1954).
7. E.A.Mason and E.R.William: J. Chem. Phys., 22, 843 (1954).
8. J.A.Barker, W.Fock and F.Smith: The Physics of Fluids, 7, 897 (1964).
9. F.Smith: Physica, 30, 497 (1964).

## $H_m^E$ DE MEZCLAS BINARIAS CONTENIENDO 1,1,2-TRICLOROETANO

J.A. IRIBARREN, P. PÉREZ, F.M. ROYO, M. GRACIA Y G. CUTIÉRREZ LOSA  
Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Ciudad Uni-  
versitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

Excess enthalpies for 1,1,2-trichloroethane (TCE) + n-hexane, + 2,2-dimethylbutane, + cyclohexane, + tetrachloromethane, and + benzene mixtures at 288.15, 298.15, 308.15 and 318.15 K have been measured. Experimental results were examined in terms of Barker's treatment in order to estimate the interaction energy for the different contacts involved in the mixtures.

### 1. INTRODUCCION.-

En trabajos anteriores (1-5), se midieron propiedades de exceso de mezclas líquidas binarias formadas por un componente rotacionalmente sencillo y otro no polar, con el fin de estudiar la influencia de la temperatura. Con el mismo propósito presentamos en este artículo un estudio conteniendo los resultados de  $H_m^E$  de los sistemas 1,1,2-tricloroetano, + n-hexano, + 2,2-dimetilbutano, + ciclohexano, + tetracloruro de carbono, y + benceno a 288.15, 298.15, 308.15 y 318.15 K.

Los resultados experimentales se han examinado a la luz de la teoría de Barker en orden a estimar la energía de interacción de los contactos actualizados en cada mezcla.

La variación de  $H_m^E$  con la temperatura muestra un comportamiento similar al observado anteriormente con otros compuestos rotacionalmente activos (1-5).

### 2. EXPERIMENTAL.-

#### MATERIALES:

n-Hexano, 2,2-dimetilbutano, ciclohexano, tetracloruro de carbono

y benceno fuerop de la misma calidad que en anteriores estudios (1-5), 1,1,2-tricloroetano fué Fluka (>98 moles por ciento). Los productos se utilizaron sin posterior purificación pero se mantuvieron en contacto con tamiz molecular.

#### PROCEDIMIENTO:

Las medidas de entalpía de exceso se llevaron a cabo con una técnica calorimétrica puesta a punto en este Departamento (6). El calorímetro opera en condiciones cuasi-adiabáticas, a presión constante y en ausencia de fase vapor. Los líquidos se encuentran separados por mercurio donde se introduce una sonda que lleva incorporados el elemento de calefacción y el sensor de temperatura. El elemento de calefacción es una resistencia de aproximadamente  $150 \Omega$  de cuatro terminales bobinada en doble sentido (no inductiva) y construida con hilo de constantán. Una fuente de corriente continua estabilizada alimenta la resistencia, y la energía liberada necesaria para compensar el enfriamiento producido durante el proceso de mezcla se calcula a partir de la caída de tensión en sus extremos y del tiempo de calefacción. Los cambios de temperatura dentro del calorímetro se siguen con un termistor ( $\sim 10 \text{ k}\Omega$  a  $25^\circ\text{C}$ ) que, alimentado por un acumulador de plomo, actúa como elemento referencial a través de su potencial eléctrico medido con un voltímetro de gran resolución.

El calorímetro se encuentra sumergido en un baño a temperatura estabilizada en  $\pm 2\text{mK}$ ; teniendo en cuenta que entre el calorímetro y el baño existe una cámara de aire que amortigua las oscilaciones térmicas del baño, los cambios de temperatura en el interior del calorímetro se reducen considerablemente y experimentalmente se ha estimado que las fluctuaciones son de  $\pm 0.2\text{mK}$ .

#### 3. RESULTADOS.-

Los valores de  $H_m^E$  fueron ajustados por mínimos cuadrados a una función del tipo Redlich-Kister:

$$H_m^E = x(1-x) \sum_{i=0}^1 A_i (1-2x)^i \quad (1)$$

donde  $x$  representa la fracción molar de TCE.

En las tablas 1-20 se recogen, para todos los sistemas y a las cuatro temperaturas los resultados experimentales y desviaciones estandar; en la tabla 21 los coeficientes  $A_i$ . Los mismos resultados se presentan en las figuras 1-5.

TABLA 1

N- Hexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 288.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1259	556	556	0
0.2086	858	863	5
0.2978	1120	1120	0
0.3618	1264	1250	-14
0.3961	1312	1300	12
0.4322	1340	1339	-1
0.5323	1335	1367	32
0.6037	1313	1318	5
0.6526	1258	1252	-6
0.7223	1107	1114	7
0.8129	876	855	-21
0.9007	507	513	6

TABLA 2

N- Hexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 298.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1019	552	538	-13
0.1485	716	730	14
0.2064	898	927	29
0.2885	1154	1136	-17
0.3909	1321	1296	-25
0.4580	1339	1345	6
0.5668	1337	1335	-2
0.6222	1292	1288	-4
0.7148	1120	1140	20
0.7869	961	959	-2
0.8406	786	781	-5
0.8917	575	575	0

TABLA 3

N- Hexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 308.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1251	574	581	7
0.2026	867	858	-9
0.2533	1001	1006	5
0.3209	1192	1162	-30
0.4057	1279	1295	16
0.4963	1332	1356	24
0.5887	1336	1331	-5
0.6312	1305	1288	-17
0.6797	1207	1216	9
0.7608	980	1024	44
0.8591	697	703	6
0.9041	513	509	-4

TABLA 4

N- Hexano (1) + 1,1,2-TCE a 318.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1085	491	498	7
0.1892	745	786	41
0.2425	975	961	-14
0.3056	1115	1117	2
0.4205	1336	1296	-40
0.5125	1338	1337	-1
0.5238	1345	1335	-10
0.6325	1284	1252	-32
0.7239	1095	1082	-13
0.7822	904	924	20
0.8306	741	764	23
0.8612	613	650	37
0.9446	303	285	-18

TABLA 5

2,2- dimetilbutano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 288.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0901	497	487	-10
0.1377	655	677	22
0.1830	824	824	0
0.2559	1021	1006	-15
0.3584	1180	1173	-7
0.4966	1245	1264	19
0.6043	1229	1227	-2
0.6470	1199	1182	-17
0.7204	1064	1062	-2
0.8062	823	841	18
0.8700	625	618	-7
0.9222	396	396	0

TABLA 6

2,2- dimetilbutano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 298.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0900	448	447	-1
0.1841	775	787	12
0.2304	925	913	-12
0.3658	1155	1150	-5
0.4635	1222	1226	4
0.5691	1216	1227	11
0.7098	1093	1076	-17
0.8063	831	841	10
0.8915	531	529	-2

TABLA 7

2,2- dimetilbutano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 308.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1061	467	461	-6
0.1474	606	619	13
0.2155	847	844	-3
0.3019	1065	1054	-11
0.4216	1191	1210	19
0.4755	1227	1232	5
0.5309	1230	1229	-1
0.5862	1214	1201	-13
0.6565	1141	1132	-9
0.7131	1063	1049	-14
0.8282	760	787	27
0.9199	454	448	-6

TABLA 8

2,2- dimetilbutano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 318.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1110	423	412	-11
0.1561	571	588	17
0.1710	632	644	12
0.2391	888	875	-13
0.2783	989	983	-6
0.3595	1159	1145	-14
0.5130	1204	1219	15
0.5977	1147	1156	9
0.6727	1053	1058	5
0.7427	953	934	-19
0.8125	772	776	4
0.8774	583	584	1
0.9201	421	421	0

TABLA 9

Ciclohexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 288.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0392	217	216	-1
0.1521	691	691	0
0.2076	840	860	20
0.2763	1024	1022	-2
0.2983	1075	1064	-11
0.3713	1185	1171	-14
0.5036	1244	1246	2
0.5763	1221	1222	1
0.6564	1143	1137	-6
0.6860	1081	1089	8
0.7625	916	924	8
0.8226	731	749	18
0.8553	667	637	-30
0.8991	460	468	8

TABLA 10

Ciclohexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 298.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1051	511	503	-8
0.1672	712	735	23
0.1967	826	830	4
0.2586	1023	996	-27
0.3389	1214	1159	-55
0.4339	1239	1242	3
0.5118	1221	1251	30
0.5948	1199	1196	-3
0.6657	1124	1097	-27
0.7517	916	915	-1
0.8157	728	734	6
0.8969	450	451	1

TABLA 11

Ciclohexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 308.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0990	421	427	6
0.1976	788	777	-11
0.2490	968	933	-35
0.3364	1138	1119	-19
0.3835	1185	1191	6
0.5262	1243	1264	21
0.5991	1214	1216	2
0.6455	1175	1156	-19
0.7022	1049	1051	2
0.7911	803	821	18
0.8833	511	503	-8

TABLA 12

Ciclohexano (1) + 1,1,2-TCE (2) a 318.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1046	431	434	3
0.1767	711	703	-8
0.2586	935	953	18
0.3069	1080	1068	-12
0.3370	1145	1126	-19
0.4464	1242	1251	9
0.5310	1232	1256	24
0.6291	1179	1171	-8
0.7077	1025	1037	12
0.7531	953	934	-19
0.8125	772	770	-2
0.8974	472	475	3

TABLA 13

Benceno (1) + 1,1,2-TCE (2) a 288.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0814	-29	-29	0
0.1476	-50	-49	1
0.2352	-71	-71	0
0.3164	-85	-85	0
0.3958	-93	-93	0
0.4708	-93	-95	-2
0.5567	-88	-92	-4
0.6801	-76	-77	-1
0.7579	-66	-62	4
0.8282	-50	-46	4
0.9059	-23	-25	-2

TABLA 14

Benceno (1) + 1,1,2-TCE (2) a 298.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0655	-14	-16	-2
0.1394	-45	-39	6
0.2305	-68	-66	2
0.3142	-85	-85	0
0.4102	-94	-98	-4
0.5096	-94	-99	-5
0.6136	-88	-89	-1
0.6880	-78	-78	0
0.7889	-61	-59	2
0.8670	-47	-41	6
0.9203	-23	-26	-3

TABLA 15

Benceno (1) + 1,1,2-TCE (2) a 308.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1057	-50	-50	0
0.2157	-69	-71	-2
0.2974	-78	-79	-1
0.4019	-90	-87	3
0.4749	-94	-92	2
0.5764	-96	-96	0
0.6450	-92	-95	-3
0.7333	-85	-86	-1
0.8002	-72	-72	0
0.8818	-48	-47	-1

TABLA 16

Benceno (1) + 1,1,2-TCE (2) a 318.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0801	-48	-48	0
0.1682	-64	-69	-5
0.2772	-87	-78	9
0.3438	-83	-82	1
0.4484	-89	-90	-1
0.5677	-93	-98	-5
0.6366	-91	-98	-7
0.7759	-82	-78	4
0.8000	-77	-71	6
0.8654	-49	-50	-1
0.8925	-37	-40	-3

TABLA 17

Tetracloruro de carbono (1) + 1,1,2-TCE (2) a 288.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.1188	250	256	6
0.1533	323	316	-7
0.2591	459	463	4
0.2988	507	504	-3
0.3955	572	571	-1
0.4853	596	594	-2
0.5576	596	584	-12
0.6110	561	562	1
0.7114	462	484	22
0.7932	382	386	4
0.8589	297	285	-12
0.9442	123	124	1

TABLA 18

Tetracloruro de carbono (1) + 1,1,2-TCE (2) a 298.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0610	157	156	-1
0.1382	296	302	6
0.2398	445	437	-8
0.2937	490	491	1
0.3869	552	557	5
0.4924	594	592	-2
0.5831	582	582	0
0.6574	545	541	-4
0.7378	461	460	-1
0.7833	395	399	4
0.8628	265	266	1
0.9392	120	119	-1

TABLA 19

Tetracloruro de carbono (1) + 1,1,2-TCE (2) a 308.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0950	234	239	5
0.1669	375	365	-10
0.2348	465	453	-12
0.3267	524	534	10
0.3835	551	566	15
0.5022	538	591	3
0.6134	565	560	-5
0.7214	489	473	-15
0.7993	363	374	11
0.8819	239	238	-1

TABLA 20

Tetracloruro de carbono (1) + 1,1,2-TCE (2) a 318.15 K

$x_2$	$H^E / J.mol^{-1}$		$\delta H^E$
	Experimental	Calculado	
0.0930	208	209	1
0.1439	306	302	-4
0.2449	438	447	9
0.3490	556	543	-13
0.4781	582	589	7
0.5788	562	572	10
0.6611	578	534	-44
0.7487	457	440	-17
0.7844	398	395	-3
0.8257	326	337	11
0.8912	228	227	-1

FIG. 1

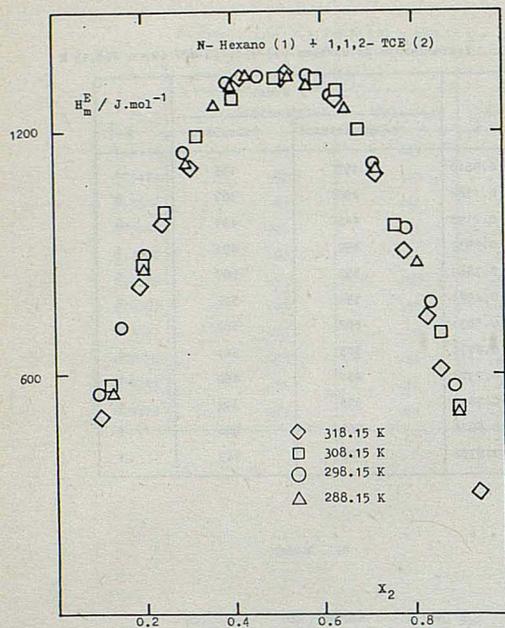


FIG. 2

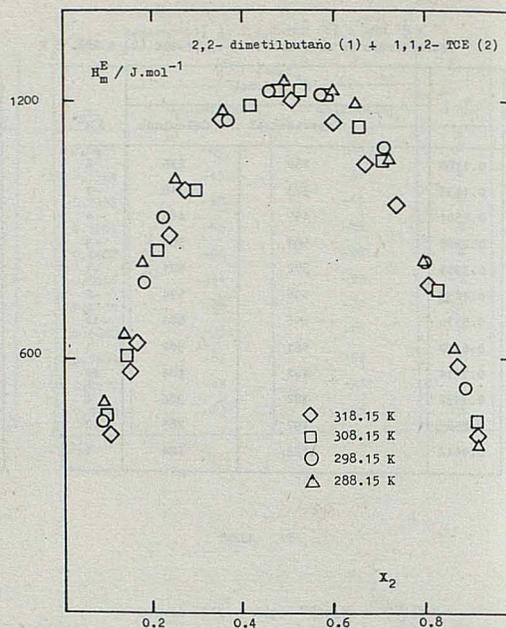


FIG. 3

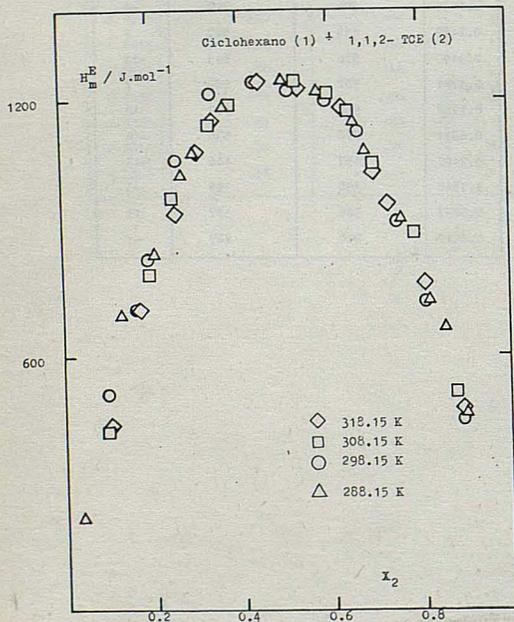


FIG. 4

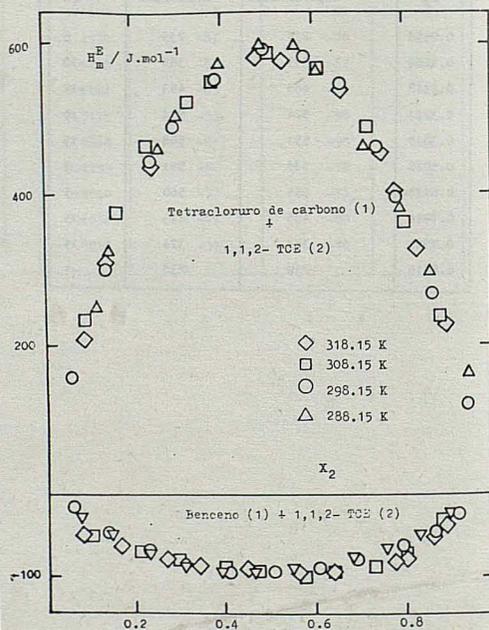


FIG. 5

TABLE 21

Sistema	T / K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	e(H <sub>m</sub> <sup>E</sup> )
x TCE +							
(1-x) n-hexano	288.15	5480	153	-188	496	-	15
	298.15	5417	58	8078	-	-	17
	308.15	5426	347	253	-	-	16
	318.15	5345	184	-81	-	-	22
(1-x) DMB	288.15	5056	174	997	-658	-	15
	298.15	4944	281	1177	-394	-594	14
	308.15	4937	-73	710	1184	-	15
	318.15	4891	-483	-85	2203	-	13
(1-x) ciclohexano	288.15	4985	48	546	-420	-	14
	298.15	5013	299	1528	-	-	19
	308.15	5070	47	-380	-	-	15
	318.15	5052	-121	-250	723	-	16
(1-x) benceno	288.15	-380	54	57	-	-	3
	298.15	-395	63	110	-156	-	4
	308.15	-374	-101	-186	235	-	2
	318.15	-377	-143	-202	416	-	5
(1-x) tetracloruro de carbono	288.15	2375	-57	40	-	-	9
	298.15	2371	145	43	-652	-	4
	308.15	2363	-50	243	-411	-	12
	318.15	2356	-79	82	-	-	10

4. TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.-

Los resultados experimentales son analizados mediante el tratamiento de Barker (7).

La teoría desarrollada por Barker es, en esencia, una generalización del modelo cuasiquímico de Guggenheim (8) para tener en cuenta la existencia de puntos de contacto de distinta naturaleza y los efectos de orientación cooperativa especialmente importante en mezclas con interacciones específicas fuertes.

En el tratamiento de Barker, las moléculas se dividen en

segmentos cada uno de los cuales ocupa una posición en la red ("lattice site") de índice de coordinación Z. El número total de puntos de contacto superficial en la molécula A es,  $r_A(Z-2)+2$ , donde  $r_A$  es el número de segmentos en que se ha dividido la molécula.

De acuerdo con el método de Barker la energía de exceso,  $U^E$ , para una mezcla a volumen constante viene dada por,

$$U^E = 2 \left( \sum_A \sum_{i>j} (X_i^A X_j^A - x_A X_i^{A'} X_j^{A'}) \eta_{ij}^{AA} U_{ij}^{AA} + \sum_{A \neq B} \sum_{i>j} X_i^A X_j^B \eta_{ij}^{AB} U_{ij}^{AB} \right) \quad (2)$$

Los valores de  $X_i^A$  y  $X_i^{A'}$  se obtienen resolviendo las ecuaciones:

$$X_i^A \sum_j \eta_{ij}^{AB} X_j^B = Q_i^A x_A / 2 \quad (3)$$

$$X_i^{A'} = X_i^A (x_A = 1) \quad (4)$$

donde  $Q_i^A$  es el número de contactos de tipo  $i$  en la molécula A, y

$\eta_{ij} = \exp(-A_{ij}/RT)$ ;  $A_{ij}$  y  $U_{ij}$  son, respectivamente, la energía de Helmholtz y la energía de intercambio para el proceso cuasiquímico:

$$1/2 (i-i) + 1/2 (j-j) = (i-j)$$

donde  $i$  y  $j$  representan tipos de contactos. La relación termodinámica entre  $A_{ij}$  y  $U_{ij}$  viene dada por,

$$U_{ij} = A_{ij} - T(\partial A_{ij} / \partial T)_V \quad (5)$$

El modelo reticular se ha desarrollado para una red de dimensiones fijas por lo que una aplicación estricta de la teoría requiere reducir los datos experimentales a volumen constante. Al no disponer de datos de presión de vapor ni de coeficientes térmicos de la presión  $(\partial P / \partial T)_V$  para todos los componentes, es necesario aceptar que la energía libre de intercambio  $A_{ij}$  es independiente de la temperatura y, de acuerdo con (5) que  $U_{ij} = A_{ij}$ , y además, utilizar directamente los datos experimentales de entalpía de exceso. Si bien estas aproximaciones, que por otra parte han sido frecuentes en la aplicación de la teoría de Barker, modifican los valores de los parámetros de interacción, sin embargo, las conclusiones alcanzadas en estudios comparativos no se verán afectadas por las mismas.

TABLA 22

Compuesto	$q_1$	$q_2$	$q_{11}$	$q_{12}$	$q_{14}$	$q_1'$
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	14	-	-	-	-	-
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	-	-	3	-	-	9
Cl <sub>4</sub> C	-	-	-	-	12	-
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	12	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-	-	3	6	-	3

El tratamiento de nuestros resultados experimentales se lleva a cabo con una red de número de coordinación  $Z=4$ , para una molécula A, el número total de contactos ( $q_A Z$ ) se obtiene de la relación:

$$q_A Z = Zr_A - 2r_A + 2 \quad (6)$$

En la tabla 22 se recogen el número de contactos,  $q$ , de las distintas superficies en que se divide cada molécula así como el simbolismo utilizado.

Para todos los sistemas se acepta que la energía de intercambio asociada a la formación de contactos entre las superficies I e I' es igual a cero.

Las previsiones teóricas para un sistema del tipo C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + 1,1,2-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> implica el conocimiento de dos parámetros,  $\eta_1$  y  $\eta_2$ , relacionados con las energías de intercambio de los contactos, I—Cl<sub>2</sub> e I—Cl<sub>1</sub>, respectivamente. Teniendo en cuenta que con datos de entalpía de exceso de un sistema es posible solamente calcular un parámetro de interacción, utilizamos para  $\eta_2$  el valor obtenido en un tratamiento

previo con datos del sistema  $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + 1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (9), y  $\eta_1$  se calcula con el dato experimental de  $H_m^E(x=0.5)$ .

Para el sistema considerado, la entalpía de exceso viene dada por la expresión:

$$H_m^E = -2RT \left[ (X_{C12}X_{I'} - xX_{C12}X_{I'}) \eta_1 \ln \eta_1 + \right. \\ \left. + (X_{C11}X_{I'} - xX_{C11}X_{I'}) \eta_2 \ln \eta_2 + X_I X_{C12} \eta_1 \ln \eta_1 + \right. \\ \left. + X_I X_{C11} \eta_2 \ln \eta_2 \right]$$

donde  $x$  es la fracción molar del derivado halogenado.

El sistema de ecuaciones para la mezcla será:

$$X_{C12} [X_{C12} + X_{C11} + \eta_1(X_{I'} + X_I)] = 3x$$

$$X_{C11} [X_{C12} + X_{C11} + \eta_2(X_{I'} + X_I)] = 1.5x$$

$$X_{I'} (\eta_1 X_{C12} + \eta_2 X_{C11} + X_{I'} + X_I) = 1.5x$$

$$X_I (\eta_1 X_{C12} + \eta_2 X_{C11} + X_{I'} + X_I) = 7(1-x)$$

y para el derivado halogenado puro ( $x=1$ ),

$$X'_{C12} (X'_{C12} + X'_{C11} + \eta_1 X'_{I'}) = 3$$

$$X'_{C11} (X'_{C12} + X'_{C11} + 2 X'_{I'}) = 1.5$$

$$X'_{I'} (\eta_1 X'_{C12} + \eta_2 X'_{C11} + X'_{I'}) = 1.5$$

El conjunto de estos dos sistemas de ecuaciones y la expresión de  $H_m^E$  se resuelven por un método iterativo hasta conseguir la convergencia de  $\eta_1$ .

El objeto del tratamiento es obtener los parámetros y energías de intercambio de los contactos:



Con este fin es necesario la utilización de sistemas auxiliares que aparecen en la tabla 23 junto con los resultados obtenidos.

## 5. DISCUSION.-

Para todos los sistemas estudiados, las entalpías de exceso, a  $x \approx 0.5$ , son inferiores a las observadas con  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (1). En disolvente inerte son unos 200 J más bajas, 50 J en tetracloruro de carbono y aproximadamente 150 J en benceno donde las mezclas pasan a ser exotérmicas. Los parámetros de solubilidad a 293.15 K, del  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

TABLA 23

Sistema	Contacto	$\eta_{ij}$	$U_{ij} / \text{J.mol}^{-1}$	
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl1}$	0.467	1889
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{I} \leftrightarrow \text{Cl2}$	0.808	529
$\text{C}_6\text{H}_6$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}^{(10)}$	$\text{S} \leftrightarrow \text{I}$	0.900	261
$\text{C}_6\text{H}_6$	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}^{(11)}$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{S} \leftrightarrow \text{I}$ $\text{S} \leftrightarrow \text{Cl1}$	0.888	294
$\text{C}_6\text{H}_6$	$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{I} \leftrightarrow \text{Cl2}$ $\text{S} \leftrightarrow \text{I}$ $\text{S} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{S} \leftrightarrow \text{Cl2}$	1.027	-56
$\text{Cl}_4\text{C}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}^{(12)}$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl14}$	0.961	100
$\text{Cl}_4\text{C}$	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}^{(13)}$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{I} \leftrightarrow \text{Cl4}$ $\text{Cl4} \leftrightarrow \text{Cl1}$	0.760	679
$\text{Cl}_4\text{C}$	$1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$\text{I} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{I} \leftrightarrow \text{Cl2}$ $\text{I} \leftrightarrow \text{Cl4}$ $\text{Cl4} \leftrightarrow \text{Cl1}$ $\text{Cl4} \leftrightarrow \text{Cl2}$	0.871	342

y  $1,1,2\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  son 0.01942 y 0.01948  $(\text{J.m}^{-3})^{1/2}$  respectivamente, lo que en principio, parece indicar que la capacidad de interacción de los dos átomos de cloro acumulados en el mismo carbono (TCE) debe ser del mismo orden que la de un átomo de cloro aislado (DCE). Las energías de intercambio calculadas de acuerdo con la teoría de Barker (7) confirman lo anterior, y muestran que los valores correspondientes a los contactos  $\text{Cl2} \leftrightarrow \text{Cl4}$  y  $\text{Cl2} \leftrightarrow \text{S}$  son sensiblemente más bajos que los de  $\text{Cl1} \leftrightarrow \text{Cl4}$  y  $\text{Cl1} \leftrightarrow \text{S}$ . Por otro lado puede decirse que el modelo de Barker reproduce satisfactoriamente el comportamiento experimental.

Finalmente, indicar que  $H_m^E$  es poco sensible a la influencia de la temperatura, particularmente en mezclas con tetracloruro de carbono y benceno. Con disolvente inerte, la variación observada se encuentra próxima a la imprecisión que afecta a las medidas experimentales de  $H_m^E$ .

6. BIBLIOGRAFIA.-

- 1) I. Baños, J. Valero, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 866, 37, 1983.
- 2) J. Valero, M. C. Bueno, P. Pérez, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. J. Chem. Thermodynamics 711, 16, 1984.
- 3) P. Pérez, A. Florián, B. Lázaro, J. Valero, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 5, 37, 1983.
- 4) M. C. Morón, P. Pérez, F. M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 40, 1985.
- 5) M. C. Morón, P. Pérez, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. J. Chem. Thermodynamics 733, 17, 1985.
- 6) C. Gutiérrez Losa, M. Gracia. Rev. Acad. Ciencias Exactas Fís.-Quím. Natur. Zaragoza XXVI, 101, 1, 1971.
- 7) a- J. A. Barker. J. Chem. Phys. 1526, 20, 1952.  
b- J. A. Barker. J. Chem. Phys. 1391, 21, 1953.  
c- J. A. Barker, F. Smith. J. Chem. Phys. 375, 22, 1954.

- 8) E. A. Guggenheim. "Mixtures", Oxford University Press, Cap. 4, 1952.
- 9) P. Pérez. Tesis Doctoral. Zaragoza, 1984.
- 10) F. M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza. 75, 35, 1980.
- 11) J. P. Grolier, K. Sosnkowska-Kehiaian, H. V. Keiaian. J. Chim. Phys. 367, 70, 1973.
- 12) T. G. Bisell, G. E. Okafor, A-G. Williamson. J. Chem. Thermodynamics. 303, 3, 1971.
- 13) Medidas realizadas en este Departamento.

PERMITIVIDAD ESTÁTICA DE MEZCLAS DE MONO-ALCOHOLES + n-HEXANO,  
+ 1,CLOROBUTANO (I)

M.C. MATEOS, P. PÉREZ, F.M. ROYO, M. GRACIA Y C. GUTIÉRREZ LOSA  
Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Ciudad Uni-  
versitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

In this paper we examine the relationships between  $\epsilon^E$  and  $H_m^E$  in the liquids mixtures containing a mono-alcohol (of variable length) + n-hexane, + 1, chlorobutane. We also study the temperature influence in  $\epsilon^E$  for this mixtures.

1. INTRODUCCION.-

Una contribución importante a las fuerzas atractivas es la interacción conocida como "enlace de hidrógeno" y las sustancias que suscitan mayor interés son los alcoholes ya que en ellos la autoasociación no suele terminar en la fase de dimerización sino que, por el contrario, se pueden formar agregados superiores (multímeros) entre los cuales se establecen los correspondientes equilibrios. A pesar de los numerosos estudios sobre este tipo de compuestos las conclusiones alcanzadas son más que cuestionables. Kohler (1) apunta que las constantes de equilibrio pueden modificarse, por varias potencias de diez, en disoluciones diluidas, pero, además, diferentes mecanismos de asociación serán dominantes en diferentes regiones de concentración. Con el fin de ampliar la base experimental de sistemas asociados, estudiamos el comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas binarias conteniendo un monoalcohol alifático y un segundo componente de polaridad variable a las temperaturas de 298.15, 308.15 y 318.15 K.

2. LIQUIDOS.-

Los productos utilizados fueron: etanol, Fluka (pureza > 99 moles por ciento);

n-butanol, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento); 2-metil-2,propanol, Merck (pureza > 99.7 moles por ciento); n-hexanol, Fluka (pureza > 99.0 moles por ciento); n-decanol, Fluka (pureza > 99.0 moles por ciento); n-hexano, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento); 1,clorobutano, Fluka (pureza > 99.0 moles por ciento). Dada la importancia que en las medidas dieléctricas tiene la presencia de trazas de agua, como impureza, todos los líquidos fueron almacenados en contacto directo con tamiz molecular (0.3 nm) previamente activado por calefacción a vacío. La medida de la permitividad estática fue realizada en un dipolómetro WTM (modelo DM 01) que trabaja según el método de batido heterodino, a una frecuencia de 2 MHz. El rango dieléctrico experimental ha sido cubierto con un juego de células DFL-2 y MFL-2/ms, termostatzables por circulación de agua, procedentes de un baño cuya temperatura se mantiene estable en  $\pm 0.05$  K. El valor de las constantes de las células han sido determinadas en otro lugar (2,3) y son  $C_0=12.69$  pF y  $C_1=1.38$  pF, respectivamente.

En la tabla 1.1 se comparan valores experimentales de permitividad con datos de la literatura.

TABLA 1.1 Datos de permitividad estática, a 298.15 K

	experimental	bibliografía
n-hexano	1.888	1.89 (4)
1-clorobutano	7.244	7.39 (4)

### 3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.-

La ecuación de Onsager extendida a mezclas tiene la forma (5):

$$\sum_i \theta_i \frac{\epsilon - n_i^2}{2\epsilon + n_i^2} = \sum_i \frac{\epsilon (n_i^2 + 2)^2}{3(2\epsilon + n_i^2)^2} 4\pi N_i \theta_i \frac{\mu_{iM}^2}{3KT} \quad (1.1)$$

donde  $\theta_i$  es la fracción en volumen del componente  $i$ ,  $n_i$  el índice de refracción interno,  $\mu_{iM}$  es el momento dipolar de  $i$  en la mezcla y  $N_i$  representa el número de moléculas de  $i$  por unidad de volumen de  $i$  puro.

En una mezcla ideal, cualquiera que sea la composición de la fase líquida se debe cumplir  $\mu_i^2 = \mu_{iM}^2$ , condición que aplicada a (1) y referida al componente  $i$  al estado puro resulta:

$$\frac{(\epsilon_i - n_i^2) (2\epsilon_i + n_i^2)}{\epsilon_i} = 4\pi N_i \frac{(n_i^2 + 2)^2}{3} \frac{\mu_i^2}{3KT} \quad (1.2)$$

Si para todos los componentes se sustituye el segundo miembro de la ecuación (2) en (1) se obtiene:

$$\sum_i \frac{\epsilon - n_i^2}{2\epsilon + n_i^2} \theta_i = \sum_i \frac{(\epsilon_i - n_i^2) (2\epsilon_i + n_i^2)}{\epsilon_i} \frac{\theta_i \epsilon}{(2\epsilon + n_i^2)^2} \quad (1.3)$$

Si hacemos,

$$\sum_i \frac{\epsilon - n_i^2}{2\epsilon + n_i^2} \theta_i = \frac{\epsilon - \bar{n}^2}{2\epsilon + \bar{n}^2}$$

donde  $\bar{n}$  representa un índice de refracción medio dependiente de la composición, la expresión (3) se transforma en:

$$\frac{\epsilon - \bar{n}^2}{2\epsilon + \bar{n}^2} = \sum_i \frac{(\epsilon_i - n_i^2) (2\epsilon_i + n_i^2)}{\epsilon_i} \frac{\theta_i \epsilon}{(2\epsilon + n_i^2)^2} \quad (1.4)$$

Si además,

$$(2\epsilon + n_i^2) = f_i (2\epsilon + \bar{n}^2) \quad (1.5)$$

donde  $f_i$  es un coeficiente que depende de la composición de la mezcla, la ecuación (1.4) se transforma en,

$$\frac{(\epsilon - \bar{n}^2) (2\epsilon + \bar{n}^2)}{\epsilon} = \sum_i \frac{(\epsilon_i - n_i^2) (2\epsilon_i + n_i^2)}{\epsilon_i} \frac{\theta_i}{f_i^2} \quad (1.6)$$

y dividiendo los dos miembros, agrupando y reordenando:

$$\epsilon = \sum_i \frac{\epsilon_i}{f_i^2} \theta_i + \left[ \frac{\bar{n}^2}{2} - \sum_i \frac{n_i^2}{2} \frac{\theta_i}{f_i^2} \right] + \left[ \frac{\bar{n}^4}{2\epsilon} - \sum_i \frac{\bar{n}^4 \theta_i}{2\epsilon_i f_i^2} \right] \quad (1.7)$$

La ecuación (1.7) es la expresión general de la constante dieléctrica de mezclas ideales.

En el caso más frecuente de que los índices de refracción no difieran demasiado,  $f_i$  es aproximadamente igual a la unidad, y si además las permitividades  $\epsilon_i$  son superiores a 4 ó 5, los dos corchetes de la ecuación (1.5) pueden despreciarse y para una mezcla binaria dicha expresión se reduce a una relación lineal

$$\epsilon = \theta_1 \epsilon_1 + \theta_2 \epsilon_2 \quad (1.8)$$

La desviación de la idealidad se puede presentar como una permitividad de exceso definida por,

$$\epsilon^E = \epsilon \exp - (\theta_1 \epsilon_1 + \theta_2 \epsilon_2)$$

y despreciando la diferencia de volumen molar de ambos componentes,

$$\epsilon^E = \epsilon \exp - (x_1 \epsilon_1 + x_2 \epsilon_2) \quad (1.9)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar de  $i$ .

#### 4. RESULTADOS.-

En las tablas 2.1 a 2.9 se recogen los resultados experimentales de permitividad estática, medidas a 298.15, 308.15 y 318.15 K, respectivamente. En las tablas se presentan también las permitividades de exceso calculadas según (1.9) y que han sido fijadas al ya clásico polinomio de Redlich-Kister:

$$\epsilon^E = x(1-x) \sum_{i=0}^i A_i (1-2x)^i \quad (2.1)$$

donde x representa la fracción molar de alcohol. Asimismo, se ha calculado la desviación estándar,  $s(\epsilon^E)$

$$s(\epsilon^E) = \left[ \frac{(\sum \delta \epsilon^E)^2}{N - m} \right]^{1/2}$$

donde N es el número de datos experimentales y m el número de coeficientes utilizados en el ajuste. Para todos los sistemas, a pie de tabla aparecen los coeficientes de la ecuación (2.1) y la desviación estándar.

TABLA 2.1

xn-butanol + (1-x)n-hexano

$\epsilon_{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	1.881	1.870	1.853			
0.1082	2.075	2.065	2.054			
0.2050	2.436	2.398	2.362			
0.3014	3.124	2.998	2.893			
0.4020	4.347	4.065	3.807			
0.5054	6.181	5.653	5.179			
0.6060	8.249	7.470	6.728			
0.7035	10.537	9.621	8.696			
0.7943	12.641	11.605	10.581			
0.9038	15.266	14.103	12.973			
0.9505	16.234	15.016	13.874			
1	17.1	15.83	14.66			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1082	-1.377	-1.241	-1.116			
0.2050	-2.571	-2.334	-2.116			
0.3014	-3.349	-3.080	-2.820			
0.4020	-3.657	-3.417	-3.194			
0.5054	-3.395	-3.272	-3.147			
0.6060	-2.858	-2.860	-2.886			
0.7035	-2.053	-2.070	-2.167			
0.7943	-1.330	-1.354	-1.445			
0.9038	-0.371	-0.385	-0.445			
0.9505	-0.113	-0.123	-0.152			
Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-13.732	7.380	3.895	-1.442	3.895	0.040
308.15	-13.434	5.531	6.929	----	----	0.043
318.15	-12.774	3.118	4.388	1.608	3.032	0.035

TABLA 2.2

xt-butanol + (1-x)n-hexano

$\epsilon_{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	1.881	1.870	1.853			
0.0935	2.008	2.002	1.991			
0.2017	2.138	2.145	2.142			
0.3077	2.315	2.333	2.339			
0.4029	2.547	2.560	2.575			
0.4967	2.927	2.906	2.888			
0.6096	3.668	3.625	3.519			
0.7032	4.965	4.557	4.263			
0.8065	6.742	5.861	5.488			
0.8998	9.193	7.860	6.739			
1	11.50	10.30	9.70			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.0935	-0.779	-0.657	-0.595			
0.2017	-1.689	-1.425	-1.294			
0.3077	-2.531	-2.131	-1.929			
0.4029	-3.214	-2.706	-2.439			
0.4967	-3.736	-3.152	-2.863			
0.6096	-3.979	-3.384	-3.117			
0.7032	-3.783	-3.241	-3.108			
0.8065	-2.899	-2.808	-2.694			
0.8998	-1.334	-1.596	-2.175			
Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-14.832	-9.347	-2.463	8.971	10.484	0.034
308.15	-12.718	-6.731	-0.474	----	----	0.072
318.15	-11.605	-5.313	0.974	-8.094	-11.069	0.092

3. DISCUSION.-

En las figuras 1 y 2 se presenta la no idealidad dieléctrica y calorimétrica de sistemas conteniendo un mono-alcohol alifático + n-hexano + 1,clorobutano en términos de  $\epsilon^E$  y  $H_m^E$  a 298.15 K. En la figura 1 puede observarse una correspondencia entre ambas propiedades en el sentido de que cuanto mayor es el carácter endotérmico más negativa es la permitividad de exceso. En el sistema alcohol + n-hexano la desviación de la idealidad esta controlada, principalmente, por la rotura de enlaces de hidrógeno, dicho fenómeno supone una degradación de los multímeros lineales a estructuras más sencillas, pero, además, la menor polaridad del medio favorece la formación de estructuras cíclicas de bajo o nulo momento dipolar; ambos efectos contribuyen en el mismo sentido a la desviación negativa de la idealidad dieléctrica. Por otro lado, la rotura de enlaces de hidrógeno es un proceso endotérmico  $H_m^E > 0$ . La desviación de la idealidad dieléctrica y calorimétrica disminuye con la longitud del alcohol. Comportamiento singular presenta el alcohol butílico terciario con permitividad de exceso más negativa que el n-butanol y de acuerdo con la mayor abundancia de estructuras cíclicas (multímeros) que el isomero normal. A las otras temperaturas

TABLA 2.3  
xn-hexanol + (1-x)n-hexano

$\epsilon^{exp.}$					
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K		
0	1.688	1.870	1.853		
0.1050	2.072	2.064	2.057		
0.1984	2.367	2.344	2.321		
0.2924	2.846	2.778	2.721		
0.4064	3.741	3.619	3.443		
0.5052	5.125	4.791	4.427		
0.6024	6.507	6.028	5.540		
0.6998	8.209	7.423	6.791		
0.7923	9.712	8.792	7.966		
0.8946	11.491	10.471	9.472		
1	13.30	12.31	11.40		
$\epsilon^E$					
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K		
0.1050	-1.015	-0.902	-0.799		
0.1984	-1.765	-1.597	-1.426		
0.2924	-2.379	-2.144	-1.923		
0.4064	-2.785	-2.494	-2.289		
0.5052	-2.528	-2.354	-2.249		
0.6024	-2.256	-2.177	-2.064		
0.6998	-1.665	-1.753	-1.743		
0.7923	-1.218	-1.349	-1.451		
0.8946	-0.607	-0.738	-0.922		
Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar					
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-10.401	4.736	2.981	-3.291	0.049
308.15	-9.648	2.805	1.507	-2.799	0.039
318.15	-8.921	1.881	-0.221	-4.412	0.038

TABLA 2.4  
xn-decanol + (1-x)n-hexano

$\epsilon^{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	1.888	1.870	1.853			
0.1016	2.060	2.075	2.084			
0.2029	2.317	2.299	2.287			
0.3008	2.674	2.635	2.598			
0.4026	3.201	3.092	2.993			
0.5153	3.916	3.700	3.533			
0.6045	4.662	4.323	4.032			
0.7013	5.521	5.024	4.734			
0.8043	6.354	5.777	5.319			
0.9018	7.146	6.456	6.000			
1	7.79	7.21	6.68			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1016	-0.428	-0.338	-0.259			
0.2029	-0.769	-0.655	-0.545			
0.3008	-0.989	-0.842	-0.707			
0.4026	-1.064	-0.928	-0.804			
0.5153	-1.014	-0.922	-0.807			
0.6045	-0.794	-0.776	-0.739			
0.7013	-0.506	-0.591	-0.504			
0.8043	-0.281	-0.388	-0.416			
0.9018	-0.064	-0.229	-0.206			
Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-3.973	2.745	1.978	-0.486	-----	0.022
308.15	-3.664	1.804	1.662	-1.680	-1.329	0.016
318.15	-3.221	0.709	0.096	-0.427	1.629	0.012

TABLA 2.5  
xetanol + (1-x)1-clorobutano

$\epsilon_{exp.}$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0	7.244	6.961	6.656
0.1356	7.606	7.271	6.940
0.2305	8.247	7.873	7.457
0.3142	9.033	8.591	8.133
0.4178	10.525	9.890	9.320
0.5122	12.273	11.444	10.573
0.6053	14.177	13.200	12.244
0.7071	16.189	15.158	14.048
0.8030	18.579	17.213	15.925
0.9015	21.215	19.657	18.013
1	24.30	22.83	21.45

$\epsilon^E$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.1356	-1.951	-1.843	-1.722
0.2305	-2.929	-2.746	-2.609
0.3142	-3.571	-3.357	-3.171
0.4178	-3.845	-3.701	-3.516
0.5122	-3.707	-3.646	-3.650
0.6053	-3.368	-3.367	-3.366
0.7071	-3.116	-3.025	-2.856
0.8030	-2.361	-2.491	-2.370
0.9015	-1.405	-1.610	-1.709

Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-14.912	2.848	-4.045	-4.037	3.639	0.085
308.15	-14.554	2.353	-3.330	-6.355	-----	0.041
318.15	-14.511	2.297	3.621	-7.482	-12.021	0.043

TABLA 2.6  
m-butanol + (1-x)1-clorobutano

$\epsilon_{exp.}$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0	7.244	6.961	6.656
0.1009	7.156	6.857	6.547
0.2001	7.418	7.085	6.779
0.2934	7.920	7.499	7.102
0.4014	8.882	8.312	7.768
0.5018	9.957	9.224	8.578
0.6106	11.439	10.541	9.715
0.7052	12.845	11.821	10.869
0.8004	14.307	13.188	12.112
0.9002	16.071	14.654	13.559
0.9514	16.783	15.553	14.358
1	17.1	15.83	14.66

$\epsilon^E$			
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K
0.1009	-1.084	-0.999	-0.917
0.2001	-1.801	-1.651	-1.479
0.2934	-2.219	-2.065	-1.903
0.4014	-2.323	-2.202	-2.101
0.5018	-2.238	-2.188	-2.095
0.6106	-1.829	-1.836	-1.828
0.7052	-1.352	-1.394	-1.431
0.8004	-0.834	-0.872	-0.943
0.9002	-0.045	-0.291	-0.302
0.9514	0.162	0.154	-0.087

Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-13.732	7.380	3.895	-1.442	3.895	0.040
308.15	-13.434	5.531	6.929	-----	-----	0.043
318.15	-12.774	3.118	4.338	1.608	3.032	0.035

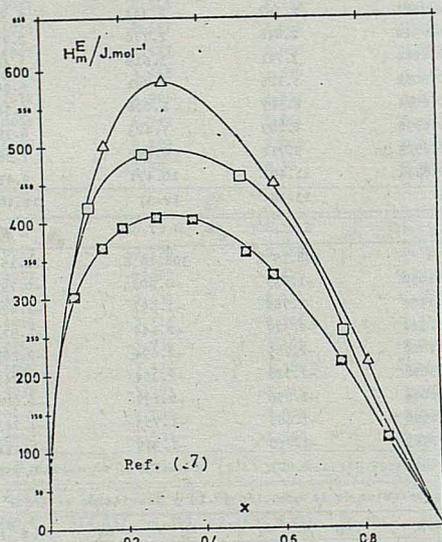
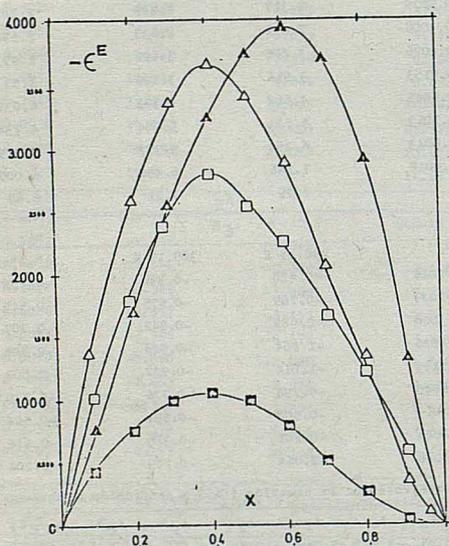


FIG. 1 (1-x)n-hexanol + x:  $\Delta$ , n-butanol;  $\nabla$ , t-butanol;  $\square$ , n-hexanol;  $\square$ , n-decane a 298.15 K.

TABLA 2.7

xt-butanol + (1-x)1-clorobutano

$\epsilon_{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	7.244	6.961	6.656			
0.1090	7.005	6.729	6.294			
0.2022	6.880	6.626	6.248			
0.3031	6.765	6.507	6.268			
0.4049	6.833	6.566	6.296			
0.5027	6.924	6.603	6.305			
0.6094	7.298	6.855	6.482			
0.6998	7.792	7.196	6.744			
0.8036	8.758	7.868	7.281			
0.8679	9.659	8.504	8.113			
1	11.50	10.30	9.70			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1090	-0.703	-0.596	-0.604			
0.2022	-1.225	-1.010	-1.023			
0.3031	-1.770	-1.466	-1.311			
0.4049	-2.135	-1.477	-1.593			
0.5027	-2.460	-2.037	-1.881			
0.6094	-2.539	-2.141	-2.029			
0.6998	-2.427	-2.102	-2.042			
0.8036	-1.906	-1.776	-1.821			
0.8679	-1.279	-1.356	-1.184			
Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-9.690	-4.915	-2.387	4.175	5.688	0.037
308.15	-8.088	-3.940	-1.760	-----	-----	0.024
318.15	-7.499	-4.083	-1.332	-0.762	-6.552	0.042

TABLA 2.8

xn-hexanol + (1-x)1-clorobutano

$\epsilon_{exp.}$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0	7.244	6.691	6.656			
0.1066	6.953	6.597	6.197			
0.1922	6.951	6.656	6.370			
0.2830	7.135	6.797	6.458			
0.3930	7.662	7.209	6.779			
0.4993	8.212	7.656	7.141			
0.5955	9.034	8.342	7.717			
0.6934	10.022	9.183	8.433			
0.7951	11.047	10.096	9.207			
0.8916	12.023	10.997	10.004			
1	13.30	12.31	11.40			
$\epsilon^E$						
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K			
0.1066	-0.937	-0.935	-0.964			
0.1922	-1.458	-1.334	-1.197			
0.2830	-1.823	-1.678	-1.540			
0.3930	-1.962	-1.854	-1.741			
0.4993	-2.056	-1.976	-1.884			
0.5955	-1.817	-1.805	-1.764			
0.6934	-1.422	-1.478	-1.513			
0.7951	-1.012	-1.118	-1.221			
0.8916	-0.620	-0.733	-0.882			
Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar						
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	s(ε <sup>E</sup> )
298.15	-7.864	2.382	-0.214	-----	-----	0.054
308.15	-7.808	1.543	3.010	-0.615	-7.771	0.035
318.15	-7.510	0.073	3.704	0.736	-11.502	0.035

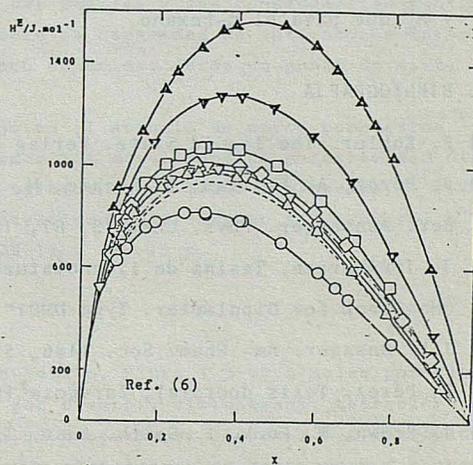
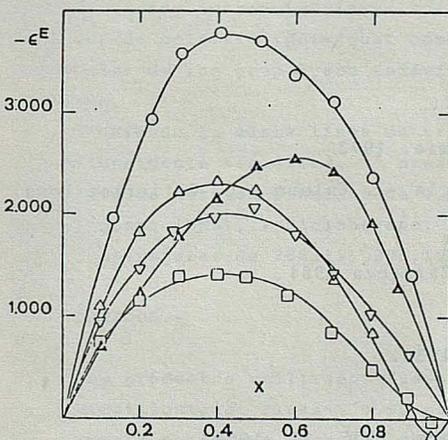


FIG. 2 (1-x)1-clorobutano + x : O, etanol ; Δ, n-butanol ; ▽, t-butanol ; ◊, n-hexanol ; □, n-decanol a 298.15 K.

TABLA 1.9

xn-decanol + (1-x)1-clorobutano

$\epsilon^{exp.}$				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0.	7.244	6.961	6.656	
0.1010	6.581	6.319	6.040	
0.2045	6.222	5.980	5.727	
0.3046	6.033	5.766	5.498	
0.4083	6.063	5.780	5.536	
0.4745	6.118	5.804	5.533	
0.5726	6.337	5.936	5.599	
0.6904	6.775	6.222	5.721	
0.8025	7.193	6.521	5.893	
0.8933	7.518	6.821	6.189	
0.9447	7.780	7.046	6.229	
1	7.79	7.21	6.68	

$\epsilon^E$				
x	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
0.1010	-0.719	-0.668	-0.618	
0.2045	-1.134	-1.032	-0.934	
0.3046	-1.377	-1.271	-1.165	
0.4083	-1.404	-1.283	-1.130	
0.4745	-1.385	-1.276	-1.134	
0.5726	-1.218	-1.168	-1.071	
0.6904	-0.846	-0.911	-0.952	
0.8025	-0.490	-0.640	-0.782	
0.8933	-0.214	-0.363	-0.489	
0.9447	0.020	-0.150	-0.308	

Coeficientes de la ecuación (2.1) y desviación estándar					
T/K	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	s( $\epsilon^E$ )
298.15	-5.457	2.118	1.275	3.291	0.052
308.15	-5.027	1.586	-0.580	1.360	0.027
318.15	-4.488	1.116	-2.495	-0.428	0.028

$\epsilon^E$  y  $H_m^E$  que para el n-hexano.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) F. Kohler. The liquid State. Verlag Chemie. 1972
- 2) P. Pérez, A. Florian, B. Lázaro, M. Gracia, J. Valero y C. Gutierrez Losa. Ber. Bunsenger. Phys. Chem. 5, 87, 1983.
- 3) I. Irribarren. Tesina de licenciatura, Zaragoza 1984
- 4) "Handbook for Dipolmeter. Type DM01"
- 5) J.L. Onsager. Am- Chem. Soc. 1486, 58, 1936.
- 6) P. Pérez. Tesis doctoral, Zaragoza 1984.
- 7) I. Brown, W. Fock, F. Smith. Aust. J. Chem. 1106, 17, 1964.

las curvas muestran la misma simetría y una permitividad de exceso más negativa a temperaturas crecientes, es decir,  $(\partial \epsilon^E / \partial T) > 0$ .

En la figura 2 se presentan los comportamientos calorimétricos y dieléctricos para los sistemas mono-alcohol + 1,clorobutano, siendo este disolvente moderadamente polar, y aunque no forma enlace de hidrógeno con el grupo OH, sí que existe interacción específica de dicho grupo, probablemente del tipo dador-aceptor entre el átomo de oxígeno y el de cloro. Podemos observar como la no idealidad dieléctrica disminuye con la temperatura, es decir,  $(\partial \epsilon^E / \partial T) > 0$ . Los alcoholes normales de mayor longitud de cadena presentan una permitividad de exceso menos negativa y un mayor calor de mezcla. Cualitativamente se observa el mismo tipo de correlación entre

## COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE MEZCLAS CONTENIENDO 1,1,2-TRICLOROETANO

J. I. IRIBARREN, P. PÉREZ, M. GRACIA Y C. GUTIERREZ LOSA

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Ciudad Universitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

Static permittivities of 1,1,2-trichloroethane, + n-hexane, + 2,2-dimethylbutane, + cyclohexane, + tetrachloromethane, and + benzene, between 288.15 and 318.15 K at intervals of 10 K, were measured. The equilibrium constants for the conformational equilibrium were calculated. The estimation of the conformational enthalphy shows that the *g*-1,1,2-TCE molecules are stabilized in high 1,1,2-TCE concentration.

### 1. INTRODUCCION.-

Es un hecho confirmado experimentalmente, que dos grupos funcionales que se encuentran próximos en la misma molécula se influyen mutuamente y también, que la importancia de este efecto intramolecular depende no sólo de su proximidad sino también de la conformación, *gauche* o *trans*. En general, las interacciones intramoleculares suelen ser débiles y sus consecuencias tanto a nivel de molécula individual como sobre la capacidad de interacción intermolecular de los grupos son todavía poco conocidas desde un punto de vista teórico.

Siguiendo la misma línea de trabajo en el estudio de otros compuestos rotacionalmente sencillos,<sup>1-3</sup> presentamos los resultados de permitividad dieléctrica de mezclas binarias de 1,1,2-tricloroetano (TCE) + n-hexano, + 2,2-dimetilbutano (DMB), + ciclohexano, + tetracloruro de carbono y + benceno, a las temperaturas de 288.15, 298.15, 308.15 y 318.15 K.

### 2. LIQUIDOS.-

Los productos utilizados fueron: n-hexano, Fluka (>99.5 moles por ciento) 2,2-dimetilbutano, Fluka (>99 moles por ciento), ciclohexano, tetracloruro de carbono y benceno, Merck ( todos > 99.5 moles por ciento), 1,1,2-tricloroetano, Fluka (>98 moles por ciento). Se almacenaron en contacto con tamiz molecular previamente activado por calefacción a vacío, para reducir al mínimo

la presencia de trazas de humedad. En la tabla 1, se muestran los resultados experimentales de las medidas de densidad, índice de refracción y permitividad dieléctrica, que se comparan con los de la bibliografía.

Los resultados experimentales de permitividad estática fueron obtenidos con un dipolómetro WTW (modelo DM 01) que opera según el método del batido heterodino a una frecuencia de 2 MHz. El rango experimental ha sido cubierto con dos células termostatzables, DFL 2 y MFL 2/ MS. La constante de la célula DFL 2 fué determinada anteriormente;<sup>1</sup> la constante de la célula MFL 2/ MS,  $C_0=1.328$  pF, está referida a la de la DFL 2, ya que se han llevado a cabo medidas en la zona de solapamiento de ambas células, y se ha calculado utilizando como líquido referencial el 1,2-dicloroetano con datos de permitividad, a las distintas temperaturas, tomados de la ref. 4.

TABLA 1. Densidad, índice de refracción y permitividad dieléctrica del 1,1,2-TCE en el intervalo 288.15-318.15 K.

T / K	d / g.cm <sup>-3</sup>		n <sub>D</sub>		ε	
	Exp.	Bibliog.	Exp.	Bibliog.	Exp.	Bibliog.
288.15	1.44267	—	1.47293	—	7.5325	—
298.15	1.42711	1.439 <sup>a</sup> <sub>4</sub>	1.46786	1.4714 <sup>a</sup>	7.1937	—
308.15	1.41135	—	1.46221	—	6.8587	—
318.15	1.39559	—	1.45680	—	6.5318	6.95 <sup>b</sup> -7.15 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> valores a 293.15 K tomados de ref (5)

<sup>b</sup> valor a 303.15 K tomado de ref (5)

<sup>c</sup> valor a 303.15 K tomado de ref (7)

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION.-

En las tablas 2-6 se presentan las medidas de permitividad estática a las cuatro temperaturas mencionadas anteriormente, en todo el rango de fracción molar, junto con los momentos dipolares obtenidos con la ecuación de Kirkwood-Fröhlich extendida a mezclas (Böttcher<sup>8</sup>). Dicho tratamiento se utilizó en un trabajo anterior<sup>3</sup>.

El momento dipolar calculado a partir de los datos experimentales de permitividad estática es un valor promedio que depende de las fracciones molares de los isómeros rotacionales. Así:

$$\langle \mu^2 \rangle = x_g \mu_g^2 + (1 - x_g) \mu_t^2 \quad (1)$$

Para conocer  $x_g$  es preciso obtener un valor teórico para  $\mu_g$  y  $\mu_t$ . El cálculo se lleva a cabo a partir de las distribuciones de carga obtenidas por Mark y Sutton<sup>9</sup> siguiendo el método empírico desarrollado por Smith, Eyring et al.<sup>10,11</sup> La información estructural complementaria ha sido tomada de las tablas de Bowen y Sutton,<sup>12</sup> obteniendo  $\mu_g=2.647$  D y  $\mu_t=1.244$  D.

TABLA 2

N - Hexano (1) + 1,1,2- TCE (2)

$x_2$	T / K	$\epsilon$	$(\mu^2)^{1/2}$
0.1023	288.15	2.1240	1.3872
	298.15	2.0999	1.4016
	308.15	2.0730	1.4071
	318.15	2.0479	1.4171
0.2205	288.15	2.4293	1.4027
	298.15	2.3891	1.4082
	308.15	2.3483	1.4122
	318.15	2.3171	1.4295
0.3093	288.15	2.7169	1.4292
	298.15	2.6593	1.4309
	308.15	2.6080	1.4376
	318.15	2.5605	1.4457
0.4025	288.15	3.0677	1.4514
	298.15	2.9952	1.4554
	308.15	2.9255	1.4599
	318.15	2.8696	1.4718
0.5088	288.15	3.5813	1.4944
	298.15	3.4828	1.4982
	308.15	3.3894	1.5028
	318.15	3.2977	1.5053
0.6027	288.15	4.0917	1.5193
	298.15	3.9660	1.5223
	308.15	3.8490	1.5268
	318.15	3.7366	1.5301
0.7013	288.15	4.7127	1.5452
	298.15	4.5505	1.5466
	308.15	4.3989	1.5490
	318.15	4.2537	1.5501
0.8029	288.15	5.4989	1.5818
	298.15	5.2944	1.5825
	308.15	5.1015	1.5838
	318.15	4.9194	1.5843
0.9019	288.15	6.4522	1.6279
	298.15	6.1908	1.6270
	308.15	5.9479	1.6272
	318.15	5.7218	1.6271

TABLA 3

2,2- dimetilbutano (1) + 1,1,2- TCE (2)

$x_2$	T / K	$\epsilon$	$(\mu^2)^{1/2}$
0.1131	288.15	2.1604	1.4912
	298.15	2.1305	1.5088
	308.15	2.0949	1.4703
	318.15	2.0785	1.5031
0.2089	288.15	2.3939	1.4352
	298.15	2.3556	1.4502
	308.15	2.3142	1.4412
	318.15	2.2855	1.4561
0.2975	288.15	2.7219	1.4956
	298.15	2.6672	1.5063
	308.15	2.6135	1.5062
	318.15	2.5618	1.5078
0.3967	288.15	3.0862	1.4960
	298.15	3.0150	1.5054
	308.15	2.9456	1.5080
	318.15	2.8731	1.5070
0.4992	288.15	3.5378	1.5080
	298.15	3.4395	1.5135
	308.15	3.3597	1.5221
	318.15	3.2668	1.5225
0.6007	288.15	4.1528	1.5541
	298.15	4.0202	1.5577
	308.15	3.8937	1.5587
	318.15	3.8007	1.5705
0.7016	288.15	4.7698	1.5676
	298.15	4.6076	1.5711
	308.15	4.4522	1.5727
	318.15	4.3209	1.5791
0.8041	288.15	5.5870	1.6038
	298.15	5.3739	1.6044
	308.15	5.1786	1.6058
	318.15	4.9987	1.6080
0.9018	288.15	6.5145	1.6414
	298.15	6.2275	1.6367
	308.15	5.9370	1.6278
	318.15	5.6370	1.6122

TABLA 4

Ciclohexano (1) + 1,1,2- TCE (2)

$x_2$	T / K	$\epsilon$	$(\mu^2)^{1/2}$
0.1089	288.15	2.3175	1.3941
	298.15	2.2834	1.4003
	308.15	2.2607	1.4029
	318.15	2.2304	1.4094
0.2036	288.15	2.6082	1.4159
	298.15	2.5667	1.4231
	308.15	2.5277	1.4294
	318.15	2.4873	1.4377
0.2989	288.15	2.9527	1.4423
	298.15	2.8925	1.4469
	308.15	2.8366	1.4517
	318.15	2.7817	1.4584
0.3918	288.15	3.3231	1.4584
	298.15	3.2442	1.4626
	308.15	3.1718	1.4679
	318.15	3.1005	1.4735
0.4994	288.15	3.8337	1.4883
	298.15	3.7296	1.4926
	308.15	3.6288	1.4958
	318.15	3.5332	1.4998
0.5955	288.15	4.3534	1.5151
	298.15	4.2172	1.5172
	308.15	4.0900	1.5199
	318.15	3.9710	1.5234
0.6993	288.15	5.0041	1.5488
	298.15	4.8270	1.5490
	308.15	4.6657	1.5509
	318.15	4.5146	1.5530
0.8040	288.15	5.6878	1.5711
	298.15	5.5326	1.5838
	308.15	5.3261	1.5837
	318.15	5.1348	1.5839
0.8769	288.15	6.3708	1.6168
	298.15	6.1174	1.6161
	308.15	5.8790	1.6199
	318.15	5.6581	1.6158

Con los resultados anteriores introducidos en la ec. (1) podemos calcular  $x_g$  y consiguientemente la constante de equilibrio  $K=x_g/(1-x_g)$  para cada una de las fracciones molares experimentales. Los valores de K fueron ajustados, a cada temperatura, a un polinomio de segundo orden en la fracción molar de 1,1,2-TCE:

$$K = \sum_{i=0}^2 k_i x^i \quad (2)$$

En la tabla 7 se recogen los valores optimizados de  $k_i$ . Con estos valores se calculan las constantes de equilibrio a fracciones molares redondeadas que se ajustan, respecto de la temperatura, por regresión lineal a la ecuación de Van't Hoff de forma integrada:

$$\ln K = - \Delta_{\text{conf}} H_m / RT + \text{cte} \quad (3)$$

TABLA 5

Tetracloruro de carbono (1) + 1,1,2- TCE (2)

$x_2$	T / K	$\epsilon$	$(\mu^2)^{1/2}$
0.1107	288.15	2.6022	1.4504
	298.15	2.5637	1.4508
	308.15	2.5326	1.4662
	318.15	2.4988	1.4774
0.2202	288.15	2.9753	1.4570
	298.15	2.9206	1.4618
	308.15	2.8688	1.4680
	318.15	2.8184	1.4748
0.2925	288.15	3.2511	1.4688
	298.15	3.1822	1.4732
	308.15	3.1166	1.4784
	318.15	3.0524	1.4830
0.3988	288.15	3.7031	1.4908
	298.15	3.6125	1.4958
	308.15	3.5231	1.4997
	318.15	3.4364	1.5027
0.4982	288.15	4.1945	1.5202
	298.15	4.0733	1.5228
	308.15	3.9601	1.5267
	318.15	3.8521	1.5301
0.5993	288.15	4.7409	1.5472
	298.15	4.5862	1.5484
	308.15	4.4421	1.5509
	318.15	4.3055	1.5527
0.7022	288.15	5.3719	1.5795
	298.15	5.1814	1.5803
	308.15	5.0041	1.5822
	318.15	4.8368	1.5836
0.8024	288.15	6.0039	1.6026
	298.15	5.7696	1.6013
	308.15	5.5555	1.6019
	318.15	5.3523	1.6015
0.8933	288.15	6.6842	1.6350
	298.15	6.3911	1.6298
	308.15	6.1139	1.6248
	318.15	5.8248	1.6129

TABLA 6

Benceno (1) + 1,1,2- TCE (2)

$x_2$	T / K	$\epsilon$	$(\mu^2)^{1/2}$
0.1018	288.15	2.6808	1.5258
	298.15	2.6391	1.5237
	308.15	2.5992	1.5218
	318.15	2.5596	1.5187
0.2005	288.15	3.0700	1.5284
	298.15	3.0078	1.5287
	308.15	2.9477	1.5285
	318.15	2.8906	1.5292
0.2929	288.15	3.4532	1.5298
	298.15	3.3745	1.5334
	308.15	3.2981	1.5366
	318.15	3.2243	1.5392
0.3990	288.15	3.9306	1.5398
	298.15	3.8252	1.5426
	308.15	3.7266	1.5466
	318.15	3.6326	1.5504
0.4973	288.15	4.3935	1.5481
	298.15	4.2629	1.5506
	308.15	4.1408	1.5544
	318.15	4.0251	1.5579
0.6007	288.15	4.9253	1.5637
	298.15	4.7660	1.5660
	308.15	4.6160	1.5692
	318.15	4.4746	1.5722
0.6905	288.15	5.4103	1.5773
	298.15	5.2203	1.5784
	308.15	5.0441	1.5809
	318.15	4.8767	1.5827
0.8034	288.15	6.0840	1.6015
	298.15	5.8504	1.6011
	308.15	5.6363	1.6025
	318.15	5.4349	1.6034
0.8936	288.15	6.7739	1.6413
	298.15	6.4823	1.6373
	308.15	6.1924	1.6308
	318.15	5.9026	1.6198

En la tabla 8 se presentan los valores calculados para  $\Delta_{\text{conf}}^{\text{H}_m}$ .

En todos los casos se observa que en mezclas concentradas en 1,1,2-TCE y en 1,1,2-TCE puro  $\Delta_{\text{conf}}^{\text{H}_m}$  es negativa, lo que indica que el conformero gauche se encuentra estabilizado por fuerzas intermoleculares, probablemente de naturaleza dipolar. Al disminuir la concentración de 1,1,2-TCE y por tanto, la polaridad del medio, aumenta la concentración de conformero trans (bajo momento dipolar). En disoluciones diluidas con disolvente inerte las  $\Delta_{\text{conf}}^{\text{H}_m}$  son sensiblemente más bajas que las observadas en 1,2-dibromoetano.<sup>3</sup>

En mezclas con benceno, se obtiene de nuevo un valor negativo de  $\Delta_{\text{conf}}^{\text{H}_m}$ , en disoluciones diluidas. Ahora, la mayor estabilidad del conformero gauche no puede atribuirse a interacciones dipolares y habrá que tener en cuenta que la geometría del conformero gauche corresponde a la mayor aproximación espacial de los átomos de cloro, lo que favorece la interacción intramolecular a través

TABLA 7

T / K	k <sub>0</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
n-hexano (1) + 1,1,2-TCE (2)			
288.15	0.068	0.045	0.178
298.15	0.075	0.036	0.177
308.15	0.075	0.055	0.153
318.15	0.082	0.061	0.133
2,2-dimetilbutano (1) + 1,1,2-TCE (2)			
288.15	0.148	-0.094	0.244
298.15	0.162	-0.112	0.243
308.15	0.141	-0.025	0.168
318.15	0.145	-0.009	0.138
ciclohexano (1) + 1,1,2-TCE (2)			
288.15	0.079	0.022	0.187
298.15	0.081	0.033	0.172
308.15	0.081	0.051	0.148
318.15	0.083	0.070	0.120
benceno (1) + 1,1,2-TCE (2)			
288.15	0.178	-0.095	0.209
298.15	0.175	-0.069	0.182
308.15	0.169	-0.032	0.143
318.15	0.163	0.013	0.093
tetracloruro de carbono (1) + 1,1,2-TCE (2)			
288.15	0.104	0.039	0.151
298.15	0.104	0.054	0.130
308.15	0.112	0.047	0.124
318.15	0.117	0.052	0.103

TABLA 8  $\Delta_{\text{conf}} H_{\text{m}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , para xTCE +  
+ (1-x)disolvente a fracciones molares redondeadas

x	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Cl <sub>4</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
0.1	4.56	0.05	2.25	3.26	-0.88
0.2	4.22	1.20	2.80	2.97	0.22
0.3	3.60	1.89	2.85	2.49	0.95
0.4	2.84	2.09	2.54	1.90	1.29
0.5	2.04	1.86	2.01	1.24	1.27
0.6	1.26	1.31	1.37	0.56	0.93
0.7	0.53	0.54	0.68	-0.10	0.36
0.8	-0.14	-0.36	-0.01	-0.74	-0.39
0.9	-0.74	-1.31	-0.67	-1.33	-1.25
1.0	-1.89	—	—	—	—

del espacio y, en consecuencia, estos átomos de cloro deben interaccionar más favorablemente con la estructura aromática del benceno.

#### 4. BIBLIOGRAFIA.-

- P. Pérez, A. Florián, A. Lázaro, J. Valero, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa: Ber Bunsenges. Phys. Chem. 5, 87, 1983.
- I. Baños, J. Valero, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa: Ber Bunsenges. Phys. Chem. 866, 87, 1983.
- M. C. Morón, P. Pérez, F. M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa: Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, 51, 40, 1985.
- "Handbook for dipolmeter". Type DM 01.
- "Handbook of Chemistry and Physics" 58 Ed. 1977-78, CRC Press, Inc.
- H. H. Landolt and R. Bernstein, Tables of Physical Constants (Berlin: Lange and Springer, 1959).
- R. J. Abraham: J. Phys. Chem., 1192, 73, 1969.
- C. J. F. Bötcher: "Theory of Electric Polarization" 2ª Ed., Elsevier, Amsterdam, 1973.
- J. E. Mark, C. Sutton: J. Am. Chem. Soc., 1083, 94, 1972.
- R. P. Smith, T. Rec, J. L. Magee, H. Eyring: J. Am. Chem. Soc., 2263, 73, 1951.
- R. P. Smith, E. M. Mortensen: J. Am. Chem. Soc., 3932, 78, 1956.
- H. J. M. Bowen, L. E. Sutton: "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Special Publication nº 11, The Chemical Society, London, 1958.

## RELAJACION DIELECTRICA DE HALOGENOTUENOS Y COMPORTAMIENTO CALORIMETRICO DE SUS MEZCLAS BINARIAS CON BENCENO

J. MUÑOZ\*, J.M. FORNIÉS-MARQUINA\*\*, S. OTÍN Y C. GUTIERREZ LOSA\*.

\* Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

\*\* Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

A contribution to the analysis of the intermolecular forces in liquids systems is presented using a comparative study of the dielectric relaxation process of the halogenotoluenes and the calorimetric behaviour of their binary mixtures with benzene.

From a generalized relaxation time model of the Arrhenius type, two contributions to the activation energy in halogenotoluenes are separated and related with the excess molar enthalpy of the equimolecular halogenotoluene + benzene systems.

### INTRODUCCION

La interacción eléctrica entre moléculas polares rígidas con el medio que las rodea se basa en el conocimiento de las fuerzas intermoleculares, las cuales vienen determinadas durante el proceso de relajación dieléctrica por orientación mediante la correspondiente energía de activación. El tratamiento del problema requiere la determinación de la permitividad dieléctrica compleja a frecuencias de microondas para un intervalo de temperaturas que no modifique la configuración molecular, de tal manera que usualmente dicha energía de activación responde a modelos típicos como el de Arrhenius, el de Eyring, o el de Bauer para los cuales el tiempo de relajación depende de la entalpía de activación y de otros parámetros de orientación molecular.

En esta línea de trabajo se ha procedido al estudio de algunas moléculas polares rígidas, en particular el conjunto de derivados monohalogenados del benceno y del tolueno, al objeto de poner en evidencia la influencia del entorno molecular en el proceso de interacción dipolar. La elección de estos compuestos se debe a su escasa capacidad de formación de enlaces por puente de hidrógeno, así como a la estructura molecular que presentan acorde con el modelo de la cavidad esférica.

En un trabajo previo <sup>(1)</sup> se ha analizado el comportamiento dieléctrico y calorimétrico de sistemas conteniendo haloenotoluenos, al objeto de establecer una correlación entre la energía de activación del proceso dieléctrico, y, la entalpía de exceso de mezclas binarias equimoleculares monohalogenotolueno + benceno, no habiendo encontrado unas relaciones precisas entre ambas magnitudes debido a que la energía de activación dieléctrica presenta anomalías en el rango de temperaturas donde se mantiene el estado líquido, razón por la cual se ha modificado el modelo de la energía de activación dieléctrica.

#### FUNDAMENTO TEORICO

En la mayoría de compuestos polares y sólidos cristalinos, el análisis de la relajación dieléctrica se realiza a partir de las características de la distribución de tiempos de relajación, mediante el comportamiento de la energía de activación del proceso dieléctrico considerada como la correspondiente a la altura de la barrera de potencial necesario para modificarse la orientación dipolar en forma colectiva.

Esta hipótesis responde al hecho de que la energía de activación se mantiene constante en un rango limitado de temperaturas, aunque en la zona correspondiente a los extremos del intervalo aparecen anomalías que reflejan una interacción adicional del dipolo molecular con el medio que le rodea, perturbando el modelo de orientación dipolar de carácter individual.

Al objeto de estudiar este comportamiento que origina desviaciones respecto a los modelos empíricos de relajación, se ha realizado una modificación para la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura en la conocida ley de Arrhenius, estableciendo una energía de activación generalizada,  $W_g(T)$ , tal

$$\tau = A e^{W_g(T)/RT} \quad (1)$$

siendo A la constante típica de Arrhenius dependiente de las características del medio dieléctrico y de la frecuencia angular de la señal de microondas, así como R es la constante de los gases perfectos. La ecuación anterior es semejante a la presentada por Vogel - Fulcher <sup>(2)</sup>, y, por la de William - Landel <sup>(3)</sup> para el estudio de la influencia de la temperatura en la viscosidad de líquidos polares.

La energía de activación generalizada,  $W_g(T)$ , es la superposición de dos términos,  $W_{ef}(T)$ , y,  $W_c(T)$ , tales que

$$W_{ef}(T) = W_1 \frac{T}{T-T'} \quad (2)$$

$$W_c(T) = W_2 T \quad (3)$$

con lo cual

$$W_g(T) = W_1 \frac{T}{T-T'} + W_2 T \quad (4)$$

siendo  $T'$  una temperatura inferior a la de solidificación para la cual los dipolos eléctricos del líquido polar se encuentran bloqueados.

Las constantes  $W_1$  y  $W_2$  corresponden a términos correctivos adecuados para conseguir una óptima correspondencia de los resultados experimentales del tiempo de relajación con los modelos teóricos de relajación dieléctrica (Cole - Cole, Cole - Davidson, Havriliak - Negami). Un significado físico más preciso consistiría en asociar  $W_g(T)$  a la entalpía del proceso dieléctrico, con lo cual  $W_1 T/T-T'$  corresponde a la energía libre, mientras que  $W_2$  es la entropía, relacionada con la ordenación del medio polar y dependiente del entorno molecular que rodea a la cavidad. En consecuencia se obtiene la variación logarítmica del tiempo de relajación

$$\ln \tau = \ln A_g + \frac{W_1}{R} \frac{1}{T-T'} \quad (5)$$

siendo

$$A_g = A e^{W_2/R} \quad (6)$$

obteniéndose una representación  $\ln \tau$  respecto a  $1/T-T'$  de tipo lineal para temperaturas superiores a  $T'$ . De esta forma la energía efectiva  $W_{ef}$  se mantiene constante en la región de altas temperaturas y coincide con el significado físico encerrado en la ley de Arrhenius, mientras que  $W_c(T)$  representa una corrección de tipo Boltzmann asociada a la agitación térmica. Además en la región próxima a la solidificación  $W_{ef}$  tiende a un valor límite infinito respondiendo al proceso de transición líquido - sólido.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para el conjunto de derivados monohalogenotolueno que se estudian, la constante dieléctrica estática  $\epsilon_s$  ha sido medida a la frecuencia de 2 MHz, mientras que la permitividad dieléctrica compleja se ha determinado a las frecuencias de 9,23 GHz y 15,05 GHz en guías de onda rectangulares según un método modificado de Roberts - Von Hippel<sup>(4)</sup> en el rango de temperaturas comprendido entre 293,15 y 323,15 K.

Las entalpías molares de exceso para las mezclas equimoleculares han sido obtenidas mediante un calorímetro isobárico y cuasiisotérmico descrito en otro lugar<sup>(5)</sup>.

El análisis de la relajación dieléctrica ha permitido asociar el proceso a una distribución de tiempos de relajación Cole - Cole, para la cual la permitividad compleja responde a la ecuación

$$\frac{\epsilon^*(\omega, T) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s(T) - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (7)$$

siendo  $\tau$  el valor más probable del tiempo de relajación macroscópico, y,  $\alpha$  el parámetro de la distribución cuyo valor se mantiene independiente de la temperatura en el rango considerado. Los valores de  $\epsilon_s(T)$  y  $\epsilon_\infty$  corresponden a las constantes dieléctricas a baja y alta frecuencia respectivamente.

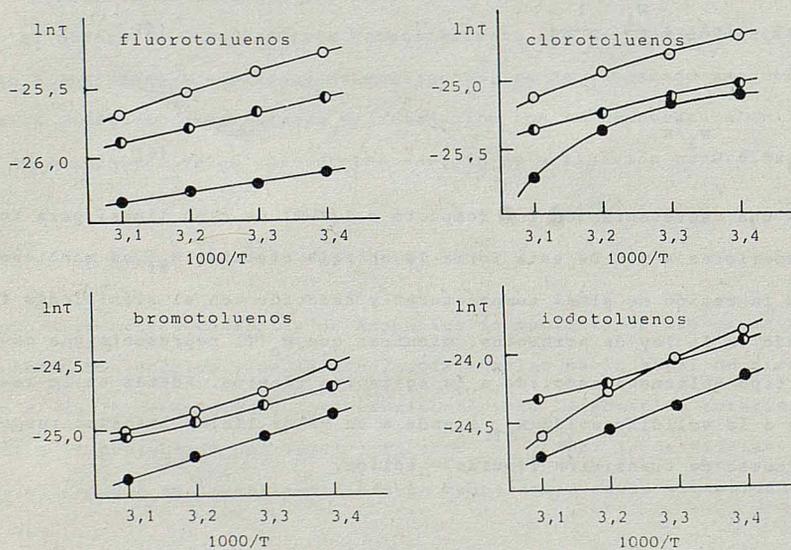


FIGURA 1. Representación gráfica de  $\ln\tau$  frente a  $1000/T$ . (●) orto-derivados; (◐) meta-derivados; (o) para-derivados.

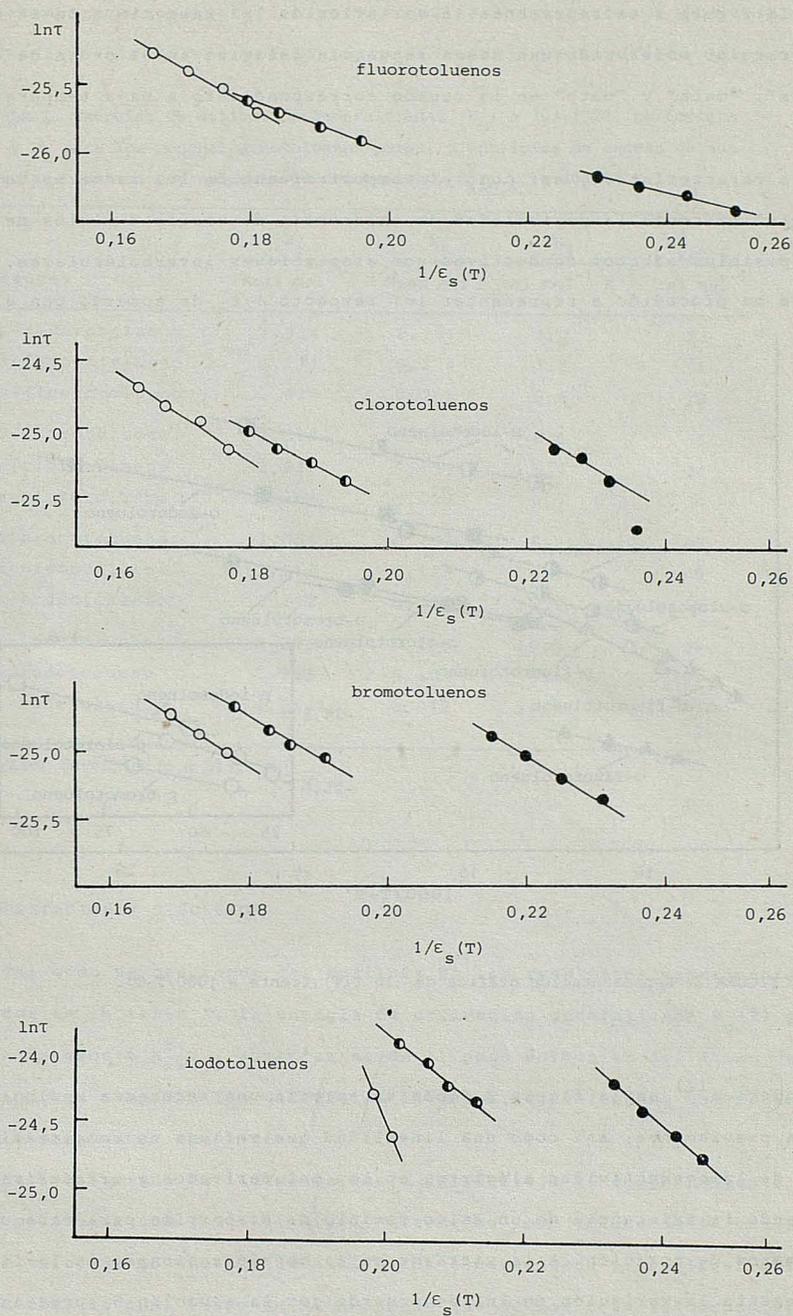


FIGURA 2. Representación gráfica de  $\ln\tau(T)$  frente a  $1/\epsilon_s(T)$ . (●) orto-derivados; (●) meta-derivados; (○) para-derivados.

En la figura 1 se representa la variación de  $\ln \tau$  respecto a la inversa de la temperatura, observando una misma secuencia relativa en el orden de derivados "para", "meta" y "orto" en la región correspondiente a baja temperatura.

Esta característica, así como el comportamiento de los isómeros de posición "orto" presenta la posibilidad de existencia de varios dominios de dispersión, o posibles efectos conductivos por asociaciones intermoleculares. A tal efecto se ha procedido a representar  $\ln \tau$  respecto  $1/\epsilon_s$  de acuerdo con el mode-

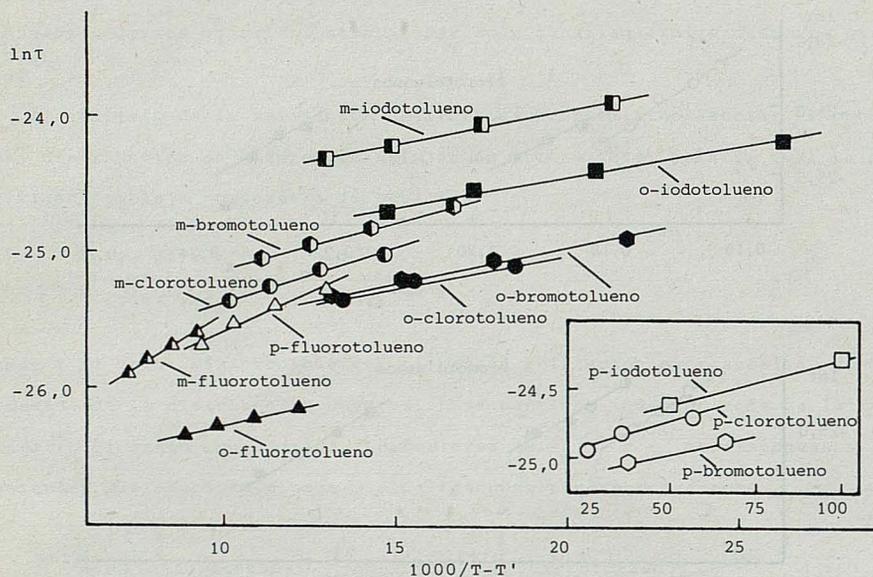


FIGURA 3. Representación gráfica de  $\ln \tau(T)$  frente a  $1000/T-T'$ .

lo de Anderson <sup>(6)</sup> en la figura 2 donde se aprecia una secuencia análoga a la obtenida previamente, así como una linealidad que refleja un comportamiento análogo de la conductividad eléctrica en los metaderivados y ortoderivados, confirmando la existencia de un único dominio de dispersión para cada uno de los isómeros de posición. A la vista de estas consideraciones, en la figura 3 se representa la variación de  $\ln \tau$  de acuerdo con la ecuación 5 apreciando un buen acuerdo de los resultados experimentales con el modelo de relajación considerado, tal como sucede en determinados líquidos polares en situaciones de sobreenfriamiento, así como en transiciones de tipo vítreo <sup>(7)</sup>, de manera

que la temperatura característica  $T'$  resulta ser inferior a la de solidificación. En la Tabla I se expresan los parámetros experimentales del proceso.

TABLA I. Energías de activación generalizadas,  $W_g$ , a 303,15 K, parámetros  $W_1$  y  $W_2$  para los monohalogenotoluenos puros, y entalpías de exceso de sus mezclas binarias equimoleculares con benceno,  $H_{x=0,5}^E$ , a 303,15 K.

Sustancia	$\frac{W_g}{\text{Kcal mol}^{-1}}$	$\frac{W_1}{\text{Kcal mol}^{-1}}$	$\frac{W_2}{\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$	$\frac{H_{x=0,5}^E}{\text{cal mol}^{-1}}$
orto-fluorotolueno	1,414	0,131	3,2	23
meta-fluorotolueno	1,771	0,274	3,5	31
para-fluorotolueno	2,427	0,225	5,4	28
orto-clorotolueno	2,523	0,093	6,6	35
meta-clorotolueno	2,238	0,153	5,4	44
para-clorotolueno	2,701	0,022	8,1	34
orto-bromotolueno	3,053	0,107	8,2	43
meta-bromotolueno	2,512	0,125	6,5	49
para-bromotolueno	3,202	0,004	9,9	41
orto-iodotolueno	3,791	0,093	10,6	58
meta-iodotolueno	2,983	0,101	8,1	65
para-iodotolueno	4,284 (*)	0,012	12,5	70(*)

(\*) Valor determinado a 313,15K

#### INTERPRETACION Y DISCUSION

Tal como se desprende del análisis de los resultados experimentales expresados en la tabla I, la energía de activación generalizada  $W_g(T)$  y la entalpía de exceso  $H_{x=0,5}^E$  aumentan según el peso molecular del átomo de halógeno cuando se comparan los diferentes isómeros, obteniéndose una secuencia diferente para ambas magnitudes.

Este resultado es lógico ya que  $W_g(T)$  refleja el comportamiento del entorno molecular que rodea el dipolo eléctrico por efecto de la cavidad. El máximo valor de la energía de activación generalizada tiene lugar en los para-isómeros, lo cual responde al hecho de que de los tres isómeros, el correspondiente a la posición "para" presenta una configuración molecular más favorable a la formación de agregados cuasicristalinos en la zona térmica próxima a la solidificación de acuerdo con su mayor punto de solidificación, así como un mayor momento eléctrico con una mayor energía de activación.

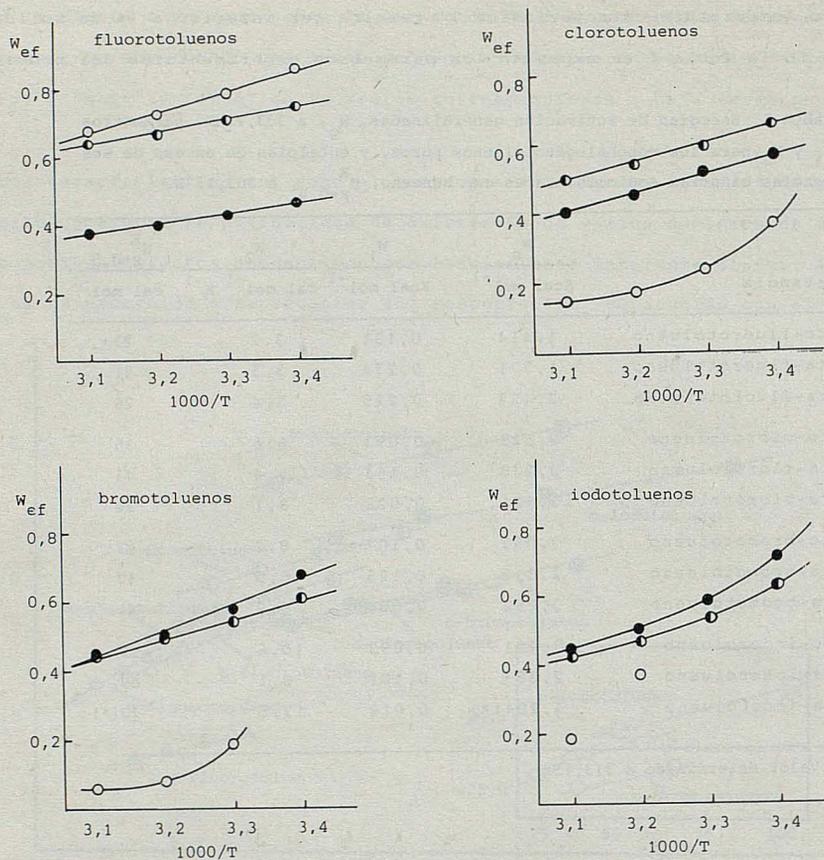


FIGURA 4. Representación gráfica de  $W_{ef}(T)$  frente a  $1000/T$ . (●) orto-derivados; (●) meta-derivados; (○) para-derivados.

Esta característica está de acuerdo con la variación de la energía de activación efectiva  $W_{ef}(T)$  respecto de la inversa de la temperatura dada en la figura 4. Las desviaciones respecto a la linealidad son más acusadas en el comportamiento de los para-isómeros con una mayor conductividad a baja temperatura por la existencia de asociaciones estables cerca de la solidificación, favoreciendo una mayor transferencia de carga según el peso molecular del sustituyente.

Por el contrario, para los otros dos isómeros su configuración y posición de los sustituyentes favorecen una estructura más "compensada", ya que aun cuando el isómero orto presenta un mayor acercamiento entre sustituyentes (por tanto mayores fuerzas intramoleculares) también presenta una mayor simetría que el isómero "meta".

Por otra parte, la entalpía de exceso de mezclas equimoleculares,  $H_{x=0,5}^E$ , presenta un máximo valor en el derivado "meta", a excepción de los iodotoluenos para los que el máximo valor corresponde al isómero "para", estando este medido a 313,15 K. Como consecuencia de los efectos inductivos y de resonancia, mientras que el sistema benceno + tolueno presenta un valor de  $H_{x=0,5}^E$  de 16 cal mol<sup>-1</sup> los sistemas monohalogenotolueno + benceno presentan mayores valores para esa magnitud, aumentando su carácter endotérmico, ya que la existencia del átomo de halógeno desactiva la molécula de tolueno. Este efecto es máximo para el isómero "meta" ya que al ser tanto el grupo metilo como el átomo de halógeno dirigidos a "orto" y "para" en la sustitución electrofílica aromática, estos dos últimos isómeros son los que se encuentran más estabilizados. El derivado "meta" por su parte sufre una mayor desestabilización, ya que en este caso ninguno de los dos sustituyentes es "metadirigente", por lo que la molécula no posee estructuras resonantes que ofrezcan estabilización alguna. Todo ello provoca que los máximos valores de  $H_{x=0,5}^E$  para cada halógeno los presente el isómero "meta", de manera que los otros isómeros presentan valores parecidos entre sí e inferiores a los del "metaisómero".

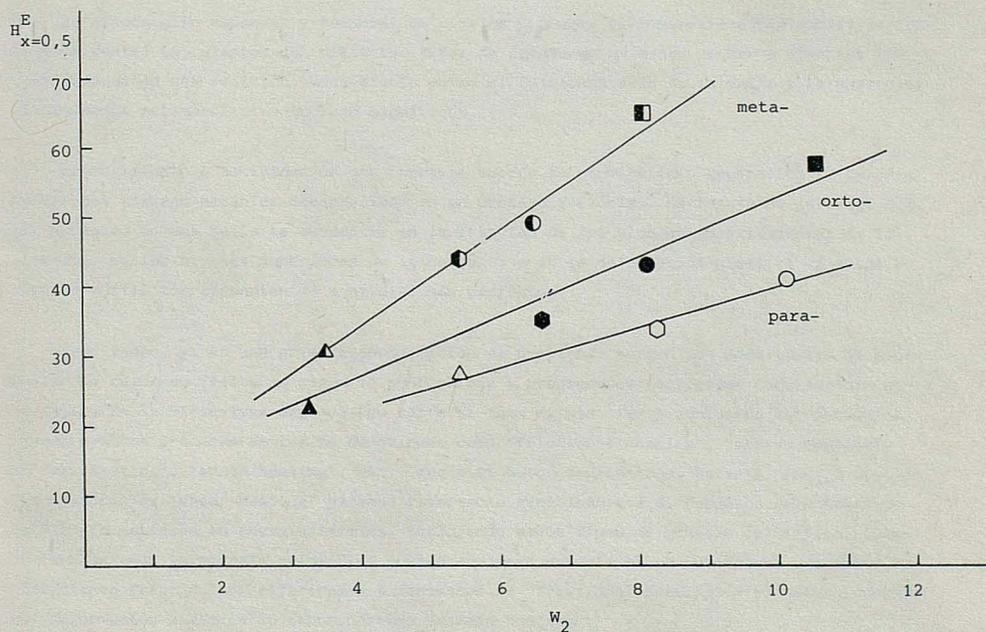


FIGURA 5. Representación gráfica de  $H_{x=0,5}^E$  frente a  $w_2$ , a 303,15 K. ( $\Delta$ ) fluorohalogenotoluenos; ( $\circ$ ) clorohalogenotoluenos; ( $\hexagon$ ) bromohalogenotoluenos; ( $\square$ ) iodohalogenotoluenos.

En la figura 5 se representa  $H_{x=0,5}^E$  frente a  $W_2$ . En ella se pueden observar variaciones lineales, de pendiente diferente, una para cada tipo de isómero ("orto", "meta" y "para"). Esta situación no se presenta al representar  $H_{x=0,5}^E$  frente a  $W_1$ , lo que permite suponer, en principio, la importancia del factor entrópico en el comportamiento termodinámico y dieléctrico de este tipo de sistemas.

#### BIBLIOGRAFIA

1. J. M. FORNIES MARQUINA, S. OTIN, J. MUÑOZ EMBID, C. GUTIERREZ LOSA, *J. Mol. Liquids*, 32, 209 (1986).
2. E. SCHOLSSER, *Polymer Bull.*, 8, 461 (1982).
3. M. ABKOWITZ, D. F. Pochan, J. M. Pochan, *J. Appl. Phys.*, 51, 1539 (1980).
4. F. J. ARCEGA, J. M. FORNIES MARQUINA, *J. Phys. D*, 15, 1783 (1982).
5. C. GUTIERREZ LOSA, M. GRACIA, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 26, 101 (1971).
6. J. H. ANDERSON, G. A. PARKS, *J. Phys. Chem.*, 72, 3662 (1968).
7. A. ALEGRIA, J. M. BARANDIARAN, J. COLMENERO, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 120, 349 (1983).

## PROCESOS TERMICOS ASOCIADOS A LA DINAMICA DE FRACTURAS. FACTORES CONDICIONANTES\*

L.F. AUQUE Y V. SÁNCHEZ CELA

Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Ciudad Universitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

The existence of a spatial-temporal association between many thermal processes with fracturation-shear zones has made that many geologists investigate on the existence of a relationship between the thermal processes and the mechanic ones.

In this paper the authors attempt to make a summary of those works that we have considered more interesting on shear-frictional heating phenomena. At the same time the principal factors that can be involved in the mechanical processes are analyzed: rheologic properties of rocks, types and behaviour of faults, pressure of fluids, etc.

### 1. INTRODUCCION

La disposición espacial y temporal de ciertos procesos petrogenéticos (metamórficos fundamentalmente) en relación con distintos tipos de fracturas ha hecho pensar a diversos investigadores en una relación causa-efecto entre el funcionamiento de la falla y la aparición de fenómenos metamórficos o incluso magmáticos.

El movimiento o actividad de una fractura supone la conversión o generación de calor a partir del trabajo mecánico desarrollado en un proceso tectónico. La fuente de calor de origen mecánico en una falla se encuentra en la fricción de los bloques constituyentes de la fractura, en los niveles superiores de la corteza, o en la deformación plástica en zonas de cizalla dúctil correspondientes a niveles más profundos.

Como vemos, ya en una primera aproximación al problema, surgen dos modalidades de generación de calor en fracturas según la profundidad y propiedades reológicas consideradas en la falla. En la literatura anglosajona sobre el tema existe cierta confusión terminológica ya que a ambos procesos se les ha denominado como "frictional heating", "stress heating", "strain heating", "shear heating", etc., según el autor considerado. En este trabajo bajo la denominación de "shear heating" haremos referencia genéricamente al fenómeno de conversión de energía mecánica en energía térmica, incluyendo ambos tipos de génesis calorífica. Cuando consideremos la energía calorífica puesta en juego durante el movimiento de una falla en condiciones frágiles nos referiremos a fenómenos de "frictional heating" y el calor generado por deformación plástica lo denominaremos "strain heating".

\*Este trabajo fue realizado en parte gracias a la ayuda (Beca de Investigación) de la Diputación General de Aragón.

En este trabajo nos proponemos examinar cuáles son los factores que condicionan la producción de energía calorífica en una fractura activa.

## 2. PROCESOS DE "SHEAR HEATING" EN FRACTURAS.

En un proceso de actividad tectónica ligado a una fractura, la energía disipada ( $E_T$ ) va a venir determinada por varios sumandos:

$$E_T = E_s + E_g + E_c + E_k + Q \quad (1)$$

Donde  $E_s$  es la energía de onda sísmica (si el proceso es sísmico, claro está),  $E_c$  es la energía de fractura conforme la ruptura se propaga (si el proceso no se realiza sobre un plano preexistente),  $E_g$  es la energía o trabajo realizado a favor o en contra de la gravedad;  $E_k$  es la energía perdida por conducción a través de los materiales y  $Q$  es el calor de origen mecánico almacenado y que va a provocar una elevación local de temperaturas.

En general, a la hora de plantear los cálculos, se asume que la práctica totalidad de la energía mecánica ( $E_T$ ) se convierte en calor ( $Q$ ). De esta manera, el calor liberado por unidad de área ( $Q$ ) en una falla por efecto de "shear heating" viene dado por (MCKENZIE & BRUNE, 1972):

$$Q = \tau \cdot d \quad (2)$$

Donde  $\tau$  es el esfuerzo o resistencia a la cizalla y  $d$  es la cantidad de desplazamiento de la falla.

### 2.1. FACTORES CONDICIONANTES

Son muchos los factores y combinaciones de factores que influyen en la tasa de calor o energía térmica desprendida en el deslizamiento de una falla, lo cual puede dar lugar a una gran variedad de comportamientos diferenciales en este aspecto. Por otro lado, este calor desprendido va a influir o modificar el propio comportamiento de la fractura (SIBSON, 1980; LACHENBRUCH, 1980, etc.).

En la introducción de este trabajo hemos señalado la existencia de dos procesos de "shear heating": por fricción de bloques en los niveles superiores de la corteza ("frictional heating") y por deformación plástica a mayor profundidad ("strain heating"). Sobre ambos, e independientemente de su reología específica, van a actuar una serie de factores condicionantes: propiedades térmicas de las rocas, tipo de falla y modo de funcionamiento de la falla (sísmico o asísmico).

A su vez, cada proceso de "shear heating" va a venir condicionado por otros parámetros, más específicos de cada uno y que serán analizados en capítulos aparte.

### 2.2. PROPIEDADES TERMICAS DE LAS ROCAS

Este conjunto de propiedades comprende parámetros tales como conductividad térmica, difusividad, capacidad calorífica... etc. No van a controlar directamente la tasa de calor producido por "shear heating" sino más bien la evolución inmediata de la energía térmica disipada en la fractura y sus posibles efectos sobre los materiales.

Las ecuaciones fundamentales aplicables a procesos de este tipo son las que aparecen en la ya clásica obra de CARSLAW & JAEGER (1959) sobre la conducción del calor en sólidos. Para un medio isótropo la ecuación de balance energético viene dada por:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + E \quad (3)$$

Donde C es el calor específico volumétrico; K es la conductividad térmica y  $\nabla^2 T$  representa la distribución de temperatura. El término de la izquierda representa el aumento de temperatura con el tiempo. El primer término de la derecha representa la tasa de calor perdida por conducción y E es la tasa de energía disipada por unidad de volumen. Tanto C como K se consideran constantes ya que para rocas su dependencia de la temperatura es pequeña.

Para simplificar los cálculos se suelen considerar fracturas en las que todas las variaciones son unidimensionales, es decir, normales o perpendiculares a las superficies limitantes. Si consideramos en (3) los límites normales a "y" tenemos:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + E \quad (4)$$

Dependiendo del tipo de falla, de su comportamiento y de los supuestos de los que se parte a la hora de modelizar el fenómeno, se elegirán unos valores para cada parámetro.

### 2.3. TIPOS DE FALLAS

Al comienzo de este capítulo, al hablar de los distintos elementos que constituyen el balance energético durante la actividad de una fractura (ecuación (1)) incluimos el término  $E_g$  como el trabajo realizado a favor o en contra de la gravedad.

Si bien este término suele ser excluido de los cálculos realizados a la hora de plantear la conversión de energía mecánica en calor, conviene tener en cuenta que:

- Para fallas normales este trabajo ( $E_g$ ) se realiza a favor de la gravedad.
- Para fallas inversas se realiza en contra de la gravedad
- Para fallas de tipo transcurrente,  $E_g = 0$ .

Como veremos posteriormente, y aparte de estas consideraciones generales, en procesos específicos de "frictional heating" (en condiciones frágiles) el esfuerzo mínimo requerido para que se produzca una fuerza friccional en un fenómeno de deslizamiento de una falla depende del tipo de fractura considerada.

### 2.4. MODO DE FUNCIONAMIENTO DE LA FALLA.

Los fenómenos de desplazamiento en fallas pueden tener lugar de un modo intermitente, sísmico, o bien de una manera continua, asísmica. En el primer caso suelen producirse tasas de desplazamientos de 10-100 cm/seg. durante periodos que no sobrepasan las décimas de segundo a intervalos de decenas de miles de años (BRUNE, 1970). En el segundo caso, las tasas de deslizamiento oscilan entre 0,1 y 10 cm/año.

En la fig. 1 se representa la potencia disipada por unidad de área (Q) para procesos sísmicos y asísmicos en función de la tasa o velocidad de deslizamiento (v) y de la resistencia o esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ). Para un determinado  $\tau$  la potencia va a ser mayor a velocidades

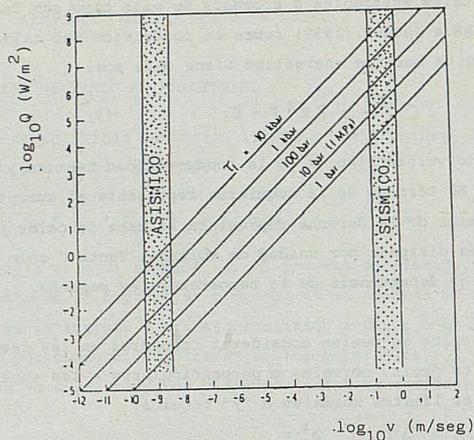


Figura 1. Potencia disipada por unidad de área en el plano de una falla. Explicación en el texto. (Según SIBSON, 1977).

correspondientes a un régimen sísmico que a las velocidades de un proceso asísmico (SIBSON, 1977).

Evidentemente cuando hablamos de procesos sísmicos estamos hablando de unas condiciones de tasas de desplazamiento y resistencia a la cizalla que no permiten considerar o no pueden darse en fenómenos de deformación plástica en condiciones dúctiles. Por lo tanto las observaciones anteriores serían válidas estrictamente en procesos de "frictional heating", y no de "strain heating" para los cuales se suponen unas condiciones que permitan el comportamiento dúctil de los materiales.

Sin embargo, tal y como señalan SIBSON (1977), algunas grandes fracturas sobrepasan la profundidad necesaria para que su comportamiento deje de ser "frágil" y se convierta en dúctil. En este caso, algún tipo de inestabilidad sísmica puede propagarse desde las zonas superiores de la fractura, donde domina el mecanismo de "frictional heating", a las zonas inferiores de régimen plástico produciendo algún tipo extremo de proceso de "strain heating" tal como el denominado escape o fuga térmica del que más tarde hablaremos (OROWAN, 1960; GRIGGS & BAKER, 1969).

### 3. PROCESOS DE "FRICTIONAL HEATING"

A bajas temperaturas y bajas presiones confinantes, es decir en zonas superficiales de la corteza, las rocas involucradas en la dinámica de una fractura van a presentar un comportamiento frágil. En estas condiciones  $\bar{\sigma}$ , resistencia a la cizalla (ecuación (2)) vendrá dada por:

$$\bar{\sigma} = \mu \cdot \sigma_n \quad (5)$$

donde  $\mu$  representa el coeficiente de fricción y  $\sigma_n$  es el esfuerzo normal a la falla. La principal contribución a  $\sigma_n$  viene determinada por la presión litostática ( $P_l = \rho \cdot g \cdot z$ ). Esta

presión litostática puede ser modificada por el esfuerzo tectónico regional, aunque este último término será pequeño respecto al primero a profundidades importantes (TURCOTTE et al., 1980). Por tanto podemos considerar:

$$\sigma_n = \rho_c \cdot g \cdot z \quad (6)$$

donde  $\rho_c$  es la densidad de la roca;  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $z$  es el espesor o profundidad considerada. De esta manera la ecuación (5) queda:

$$\tau = \mu \cdot \rho_c \cdot g \cdot z \quad (7)$$

### 3.1. FACTORES CONDICIONANTES

Como puede deducirse de (2) y (7) el proceso de "frictional heating" está condicionado directamente por el desplazamiento total en la falla, por la profundidad, por la densidad de las rocas y por el coeficiente de fricción (que como veremos posteriormente, puede ser coeficiente de fricción interna, coeficiente estático de fricción o coeficiente dinámico de fricción).

Los diferentes coeficientes de fricción han sido calculados experimentalmente en el laboratorio para una amplia variedad de rocas (BYERLEE, 1968, 1978).

Por otro lado, también van a influir en la tasa de energía térmica generada en una falla otra serie de parámetros tales como: la presión de fluidos, el que el deslizamiento tenga lugar sobre un plano preexistente o bien que el proceso friccional sea acompañado por el propio fenómeno de ruptura, y más específicamente el tipo de falla considerada.

### 3.2. LA PRESION DE FLUIDOS

La presión de fluidos ( $\rho_w \cdot g \cdot z$ ) puede reducir el esfuerzo normal que actúa sobre la falla de manera que considerando este parámetro, la ecuación (6) tiene que escribirse:

$$\sigma_n = \rho_c \cdot g \cdot z - \rho_w \cdot g \cdot z = (\rho_c - \rho_w) \cdot g \cdot z \quad (8)$$

donde  $\rho_w$  es la densidad del agua. Si los poros de la roca no están conectados la presión de fluidos puede ser muy alta, cercana a la propia presión litostática, y por lo tanto reducir drásticamente  $\sigma_n$ . Sin embargo la intensa fracturación usualmente asociada a la falla principal puede generar la suficiente conexión entre poros como para evitar esta alta presión de fluidos (TURCOTTE et al., 1980).

Teniendo en cuenta la presión de fluidos ( $P_f$ ), la ecuación (5) va a quedar expresada como:

$$\tau = \mu (\sigma_n - P_f) \quad (9)$$

Asimismo, tal y como señala LACHENBRUCH (1980), el calor desprendido en un proceso de "frictional heating" produce un aumento de temperatura. Este aumento de temperatura puede provocar elevación de la presión de fluidos y por lo tanto una disminución de  $\tau$  (ecuación (9)) y de  $Q$  (ecuación (2)).

### 3.3. TIPO DE FALLA

En el apartado 2.3., al hablar de este factor como condicionante de los procesos de "shear heating", hemos señalado que en condiciones frágiles el calor mínimo de esfuerzo de cizalla  $\tau_e$

querido para que aparezca una fuerza friccional en el deslizamiento de una falla a una profundidad dada depende del tipo de fractura que consideremos. De esta manera SIBSON (1977) señala (fig. 2):

- a) Para un coeficiente efectivo de fricción de 0'75 los esfuerzos son cuatro veces mayores en fallas inversas que en fallas normales, estando los esfuerzos intermedios en fallas de desgarre.
- b) Si la presión de fluidos es igual a la hidrostática, el esfuerzo de fricción en los 10 Km. superiores de la corteza será de 1'1 Kb. para fallas inversas y de 0'3 Kb para fallas normales.

### 3.4. PROCESO DE FRACTURACION Y DESLIZAMIENTO

La génesis de una fractura sobre roca intacta depende del esfuerzo de cizalla aplicado y definido en el criterio de Mohr-Coulomb, modificado para tener en cuenta la presión de fluidos. Este criterio señala que el esfuerzo necesario que hay que aplicar a una roca para que se fracture viene determinado por (PRICE, 1966):

$$\tau = c + \mu_i (\sigma_n - p_f) \quad (10)$$

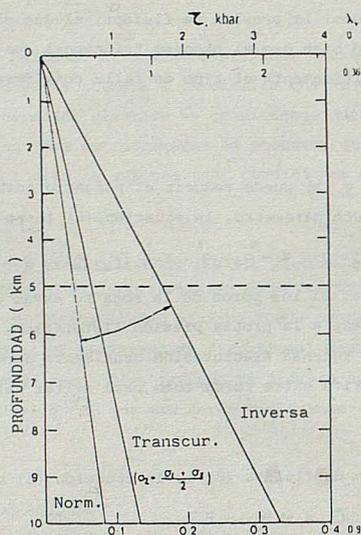


Figura 2. Esfuerzo mínimo requerido para la aparición de fuerzas friccionales en función de la profundidad, presión de fluidos ( $\lambda_f$ ) y tipo de falla (coeficiente estático de fricción,  $\mu_s = 0.75$ . Densidad de la roca,  $\rho = 2.8 \text{ gr/cm}^3$ . Aceleración de la gravedad,  $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ ). Según SIBSON (1980).

donde  $\bar{\sigma}$  es el esfuerzo de cizalla;  $\sigma_n$  es el esfuerzo normal a la eventual falla; C es la fuerza cohesiva (varios cientos de bars para rocas cristalinas) y  $\mu_i$  es el coeficiente de fricción interna (generalmente  $0.5 < \mu_i < 1$ ; SIBSON, 1977).

Si el proceso friccional tiene lugar sobre un plano preexistente ( procesos de reactivación de fracturas) el esfuerzo  $\bar{\sigma}$  aplicado tiene que ser igual a la resistencia friccional ( $\bar{\sigma}_f$ ):

$$\bar{\sigma}_f = \mu_s (\sigma_n - P_f) \quad (11)$$

donde  $\mu_s$  es el coeficiente estático de fricción (ver ecuación (9)). Una vez que el deslizamiento tiene lugar en la falla la resistencia friccional cinética viene dada por:

$$\bar{\sigma}_{fk} = \mu_k (\sigma_n - P_f) \quad (12)$$

donde  $\mu_k$  es el coeficiente cinético de fricción (generalmente menor que  $\mu_s$ ).

Como hemos visto, el proceso de "frictional heating" puede responder a un régimen sísmico o asísmico (apartado 2.4). De la comparación entre las ecuaciones (10) y las (11) y (12) puede deducirse fácilmente que la energía térmica desprendida (Q; ecuación (2)) va a ser mayor en el caso de un proceso de fractura en roca intacta. En este caso, y sea cual sea la evolución posterior del fenómeno (sísmico o asísmico), el proceso de ruptura de una roca sin planos preexistentes lleva asociado un proceso sísmico, y por lo tanto, tal y como hemos visto en la fig. 2, la posibilidad de una mayor disipación térmica.

### 3.5. OTROS FACTORES

Además de los parámetros señalados en los apartados anteriores existen otros factores que van a influir en la energía térmica desprendida en el desplazamiento de una fractura. Uno de ellos es el tiempo, ligado intrínsecamente a la evolución del calor generado y por lo tanto a las propiedades térmicas de las rocas.

Otro condicionante más local, aplicable al caso de grandes cabalgamientos, es el espesor del bloque cabalgante. BREWER (1981), considerando este parámetro así como el desplazamiento total del cabalgamiento, la velocidad del desplazamiento y el coeficiente de fricción, calcula la evolución del flujo térmico en un fenómeno de cabalgamiento (fig.3). Cuando considera un espesor de lámina cabalgante de 5 Km. según los valores del resto de parámetros considerados, se pueden alcanzar incrementos de temperatura de hasta 1500 C por efecto de "frictional heating" (Fig. 3 A). En el otro caso (Fig. 3 B) cuando considera un espesor de 15 Km. se alcanzan temperaturas que posiblemente sean capaces de generar fenómenos de fusión parcial a lo largo del plano de falla.

### 4. PROCESOS DE "STRAIN HEATING"

Bajo la denominación de "strain heating" hacemos referencia al calor originado por deformación plástica de los materiales a profundidades en las que su comportamiento reológico es dúctil. Como fenómeno físico está perfectamente desarrollado teóricamente y experimentalmente en la Mecánica de Fluidos.

La posibilidad de aplicar estos conocimientos en los campos de la Petrología y Geofísica

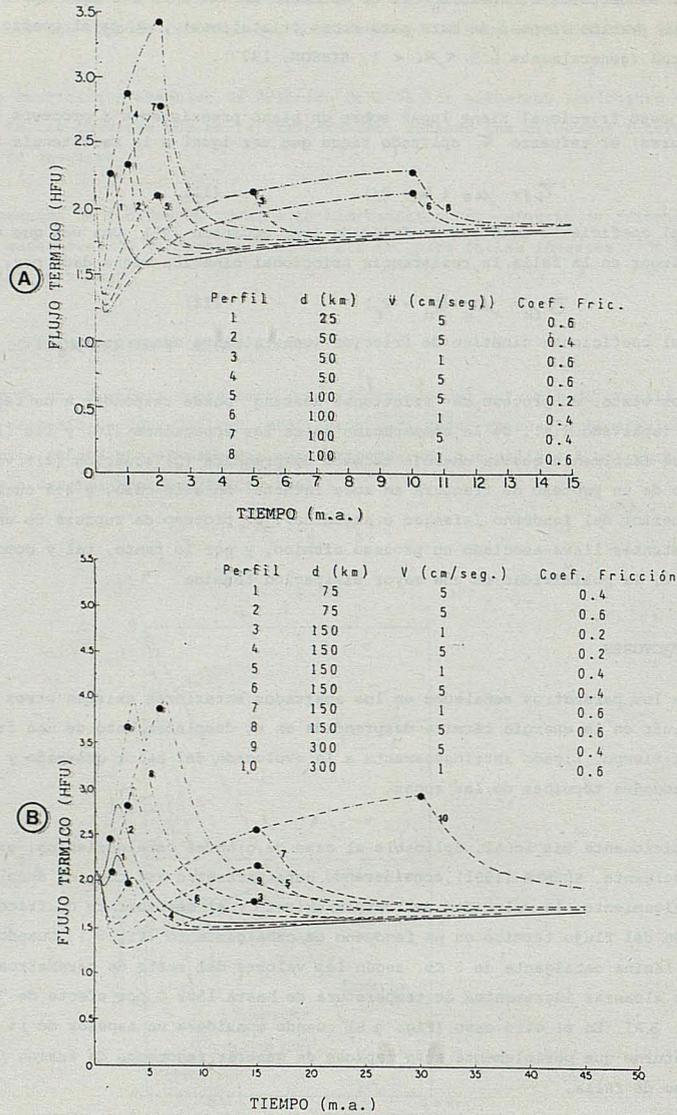


Figura 3. Perfiles de flujo térmico en un proceso de cabalgamiento A-Con un bloque cabalgante de 5 km de espesor. B-Con un bloque cabalgante de 15 km de espesor. En ambos gráficos los puntos de las curvas indican el final del cabalgamiento. El resto de parámetros considerados son: el desplazamiento total del cabalgamiento (d), la velocidad de ese desplazamiento (V) y el coeficiente de fricción.

surgió cuando se observó en zonas de cizalla dúctil (son las equivalentes a fallas de desgarre en profundidad) procesos metamórficos asociados e incluso fenómenos de fusión parcial (ígneos).

Ello abrió la posibilidad de considerar que el incremento de temperatura en estas áreas fue lo suficientemente importante como para inducir estos procesos.

A partir de ese momento se han aplicado distintos modelos físico-matemáticos a estas zonas de cizalla dúctil ("shear zones" es el término anglosajón más usado en la literatura sobre el tema para definir estas áreas) que, jugando con una serie de parámetros y factores, puedan dilucidar si es factible la generación del calor suficiente como para producir esos procesos petrológicos.

Casi todos los análisis de este tipo se han realizado sobre fallas de desgarre (shear zones), es decir sobre fracturas cuyo comportamiento reológico va a ser el mismo en toda su extensión. Sin embargo, tal y como señalan SIBSON (1977) en las grandes fracturas, inversas o normales, cuyo plano de falla alcanza profundidades considerables es posible que presenten un comportamiento frágil en los niveles más someros y dúctil en profundidad. Sin embargo son muy pocos los modelos y análisis realizados que conjugan ambos caracteres a la vez (uno de ellos es el de TURCOTTE et al., 1980), debido a la complejidad que entrañan.

#### 4.1. FACTORES CONDICIONANTES

En general los parámetros que controlan un proceso de "strain heating" van a ser distintos de los que intervienen en un proceso de "frictional heating". Las ecuaciones básicas que controlan las propiedades térmicas de las rocas son las mismas que se han señalado en el apartado 2.2.; los estudios y condicionantes a los que vamos a hacer referencia están dedicados casi exclusivamente a fallas transcurrentes, por lo que no vamos a incluir en el análisis otros tipos de falla; en cuanto al modo de funcionamiento de la fractura (sísmico-afísmico), y salvo lo señalado en el apartado 2.4., los procesos de cizalla dúctil por sus condicionamientos reológicos no van a ocurrir en un régimen "sísmico".

Los parámetros condicionantes de los procesos de "strain heating" están relacionados fundamentalmente con las propiedades reológicas consideradas, aparte de factores tales como el esfuerzo aplicado (constante o no) y velocidad límite de desplazamiento (constante o no). Como hemos señalado para los fenómenos de "frictional heating", esos factores van a poder conjugar de manera muy variable, dando lugar a un comportamiento diferencial en cuanto a la energía térmica desprendida.

#### 4.2. PROPIEDADES REOLOGICAS

El grado de conocimiento que tenemos sobre la reología de la corteza continental es bastante limitado. Por ello se recurre a idealizaciones a la hora de establecer y trabajar con modelos más o menos teóricos.

El comportamiento reológico de la mayoría de las rocas está importantemente condicionado por la temperatura. Una elevación de temperatura conlleva un incremento en la ductilidad del material. Este incremento térmico de la ductilidad lleva a un aumento de la tasa de deforma-

ción y de esta manera a un aumento de la disipación térmica por "strain heating". Se trata de un proceso "realimentado".

La proporción del incremento térmico de ductilidad y los efectos de este proceso realimentado sufren una importante dependencia de las leyes de flujo teóricas escogidas para establecer los modelos de "strain heating".

Dada una roca con una composición y estructura determinada, las características del flujo están importantemente condicionadas por el esfuerzo, temperatura y tasa de deformación (HEARD, 1976). Estas variables pueden ser engarzadas en las correspondientes ecuaciones (leyes de flujo). La forma exacta de estas ecuaciones está en función del mecanismo de deformación dominante. En las condiciones dominantes en la corteza continental los mecanismos de deformación están controlados por procesos de difusión (HEARD, 1976). La ecuación de flujo para una roca isótropa es (NYE, 1953):

$$\dot{\epsilon}'_{ij} = (K D / RT) \Sigma_2' \frac{n-1}{2} \sigma'_{ij} \quad (13)$$

donde  $\dot{\epsilon}'_{ij}$  es el tensor de tasa de deformación desviatoria;  $\sigma'_{ij}$  es el esfuerzo desviatorio,  $\Sigma_2'$  es la segunda invariante del último; T es la temperatura; R es la constante de los gases, D es la difusividad; n es el exponente del esfuerzo y K es una constante.

En esta ecuación (13) la difusividad depende de la temperatura:

$$D = D_0 \exp(-H/RT) \quad (14)$$

donde  $D_0$  es una constante, H la entalpía de activación del proceso de difusión y  $\exp(-H/RT)$  es el factor de Arrhenius.

La temperatura no es el único factor que puede incrementar la ductilidad en la ecuación (13). El exponente de esfuerzo, n, también va a influir (POIRIER, 1980). Pero para la mayoría de las rocas toma valores  $1 < n < 5$  lo que viene a indicar que la tasa de deformación es más sensible a las variaciones de temperatura que a las variaciones en el esfuerzo (BRUN & COBBOLD 1980).

Para una roca isótropa sometida a una cizalla simple, donde la dirección de cizalla es el eje de coordenadas X, el plano de cizalla es XY y la velocidad a lo largo de X es u, la ecuación (13) queda:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = (2 B / T) \exp(-H/RT) \tau_s^n \quad (15)$$

$\frac{\partial u}{\partial y}$  representa la tasa de deformación;  $\tau_s = \tau'_{xy}$  es el esfuerzo de cizalla;  $B = K D_0 / R$  es una constante; el exponente n se determina experimentalmente.

La ecuación (15) es la que se usa generalmente a la hora de plantear los distintos análisis teóricos sobre el calor generado en procesos de "strain heating". Por otro lado esta ecuación se usa para materiales isótropos. Hemos de tener en cuenta que los cambios estructurales

asociados al incremento de ductilidad, que tienen lugar en el proceso realimentado al que hemos hecho referencia al comienzo de este apartado, conduce a menudo hacia un comportamiento anisótropo. Este tipo de comportamiento reológico también ha sido estudiado en "shear zones" (COBBOLD, 1977) aunque no desde el punto de vista de la producción calorífica.

Tal y como hemos señalado en el apartado 2.3 en las fallas de desgarre (frágiles y ductiles) la energía desarrollada respecto al campo gravitatorio es cero. Por ello si hemos de considerar fuerzas gravitacionales al aplicar la ecuación (15), como puede ocurrir en el caso de cabalgamiento o deslizamientos, hemos de tener en cuenta que el esfuerzo de cizalla aumenta con la profundidad (ELLIOT, 1976).

Aparte de estos factores externos existen otros ligados a la propia naturaleza del material y por lo tanto importante en cuanto que definen valores que es necesario conocer a la hora de plantear las ecuaciones que controlan el comportamiento reológico (ecuación (15)) y las propiedades térmicas de esas rocas (ecuación (3)).

Por ello, cuando se plantea un modelo teórico sobre el funcionamiento de "shear zones" se escogen unos materiales de los que se disponga de los datos experimentales necesarios. Uno de los mejores y más conocidos es el olivino "seco". Sin embargo los comportamientos reológicos de la corteza continental poseen una mayor ductilidad que la que presenta este material, por lo que se deformará más fácilmente que una roca olivínica "seca". El uso de reologías crustales (MURRELL & CHAKRAVARTY, 1973; WOODWARD, 1976; YUEN et al., 1978a; SPOHN, 1980) sólo producen cambios en las dimensiones de los "shear zones" pero no alteran cualitativamente los resultados obtenidos en los distintos modelos. Si consideramos una reología de tipo dolerita o granadorita va a generar un "strain heating" menor que otra de tipo olivino, lo que se traduce en anomalías térmicas 100-200°C menores (LOCKETT & KUSZNIR, 1981).

#### 4.3. FLUIDOS NEWTONIANOS Y NO NEWTONIANOS

En principio, y debido al desconocimiento del comportamiento reológico exacto de la corteza continental, los estudios teóricos realizados han de partir de un supuesto comportamiento newtoniano o no newtoniano de estos materiales.

Estos dos tipos de comportamiento dependen del mecanismo por el que se origina la deformación: a bajas tasas de esfuerzo domina el proceso de difusión y el sólido cristalino se comporta como un fluido Newtoniano; a mayores esfuerzos el mecanismo de deformación responde a un proceso de movimiento de dislocaciones cristalinas y el comportamiento corresponde a un denominado fluido No Newtoniano. (TURCOTTE & SHUBERT, 1982).

Por otro lado, la viscosidad de un fluido Newtoniano depende exponencialmente de la presión y de la inversa de la temperatura absoluta. En un fluido No Newtoniano la viscosidad efectiva es también proporcional exponencialmente a la inversa de la temperatura y a la presión. Pero si tenemos en cuenta que la viscosidad efectiva es (FLEITOUT & FROIDEVAUX, 1980):

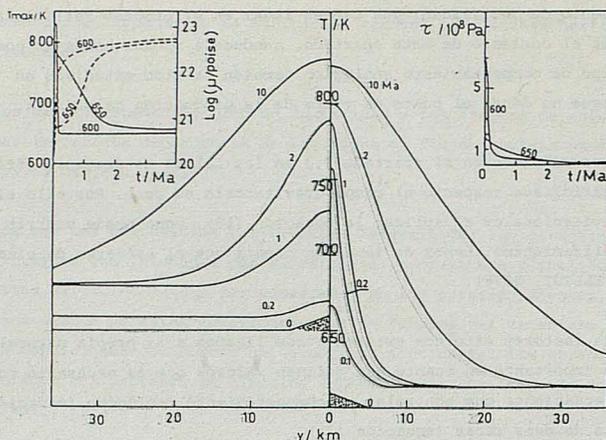


Figura.4. Perfiles de temperatura en distintos momentos (en m.a.) después de haber comenzado el proceso de "strain heating". La zona punteada marca la perturbación inicial de temperatura. En los gráficos superior derecho e izquierdo se representa las variaciones con el tiempo del esfuerzo, temperatura máxima (línea a trazos) y viscosidad efectiva mínima. (Según FLEITOUT & FROIDEVAUX, 1980).

$$\mu = \frac{T}{2B} \cdot \frac{1}{C_{xy}^{(n-1)}} \exp\left(\frac{H}{RT}\right) \quad (16)$$

que para  $n = 1$  tenemos el comportamiento Newtoniano y para  $n \neq 1$  el No Newtoniano, es fácil comprender que en este último comportamiento la viscosidad efectiva es inversamente proporcional, o simplemente dependiente del esfuerzo. Esta dependencia facilita la deformación en zonas sometidas a altos esfuerzos.

Modelos con ambos tipos de comportamientos han sido propuestos. Así YUEN et al., (1978 b) estudia una serie de casos considerando un comportamiento newtoniano, mientras que FLEITOUT & FROIDEVAUX (1980), sobre casos similares, con reología de cuarcita "húmeda", consideran leyes de deformación No Newtonianas. Los resultados son semejantes en ambos casos. Considerando un material mecánicamente homogéneo, con una velocidad de 5 cm/año, una amplitud de 50 Km a ambos lados de la línea central de la "shear zone" y una temperatura inicial homogénea salvo una pequeña fluctuación de 10° K en una amplitud de 10 Km, tal y como vemos en la fig.4, para dos casos, uno con una temperatura inicial de 600° K y otro de 650° K podemos deducir:

- Para el caso de menor temperatura inicial se presenta un rápido estadio de iniciación con elevación de temperatura y descenso de esfuerzo y viscosidad.
- Para el caso de una temperatura inicial de 650° K el estadio de iniciación no es tan rápido (comparar las curvas de 0.2 m.a. y de 1 m.a. en ambos casos).

Sin embargo, en ambos casos las temperaturas alcanzadas al cabo de 10 m.a. son similares.

Al cabo de 10 m.a. el incremento de temperatura en la shear zone es de 200-250° K presentando en el caso de menor temperatura inicial un importante incremento a los 0'2 m.a.

#### 4.4. ESFUERZO Y VELOCIDAD LIMITE DE DESPLAZAMIENTO

Aparte de los distintos parámetros que hemos ido analizando hasta ahora y que pueden originar un comportamiento diferencial de la fractura en fenómenos de "strain heating" existen otros condicionantes cuya importancia ha sido puesta de manifiesto repetidamente (BRUN & COBBOLD, 1980; FLEITOUT & FROIDEVAUX, 1980; LOCKETT & KUSZNIR, 1981) y que ha dado lugar a la aparición de dos tipos de modelos: aquellos en los que se supone un esfuerzo constante y aquellos en los que es la velocidad límite de desplazamiento la que se considera constante.

LOCKETT & KUSZNIR (1981) realizan un análisis comparativo entre estos dos condicionantes límite. Consideran una reología de tipo olivino "seco", un comportamiento newtoniano, una velocidad de desplazamiento ( $V_0$ ) tal que  $V_0/2 = 5$  cm/año y una temperatura inicial de 600° C. Si consideran la velocidad límite de desplazamiento constante obtienen los resultados que vemos en la fig. 5: la anchura de "shear zone" aumenta con el tiempo aunque la mayor parte de cizalla se acomoda en un área relativamente estrecha; las temperaturas aumentan en la parte central y la anomalía térmica se ensancha también con el tiempo. Hay que señalar además que la anchura de esta anomalía térmica es varias veces mayor que la de la zona de cizalla interna. Las máximas temperaturas alcanzadas son insuficientes para producir la fusión parcial del material considerado.

Si consideramos ahora una "shear zone" sometida a un esfuerzo constante (Fig. 6) el gradiente de los perfiles de velocidad aumenta constantemente hasta generar una "shear zone" de muy rápido desplazamiento. Los perfiles térmicos correspondientes señalan también un incremento de temperatura a través de la "shear zone" como respuesta a los gradientes casi constantes de los perfiles de velocidad. Cuando aparece el marcado aumento de velocidad en la "shear zone" la deformación se hace tan alta que produce un intenso efecto de "strain heating" (a los  $10^5$  años, Fig. 6). Las temperaturas sobrepasan los 1000° C y la velocidad llega a ser tan alta que este efecto de "strain heating" puede alcanzar el gradiente necesario como para producir la fusión parcial de los materiales. Este es el fenómeno que se denomina "escape térmico" (thermal runaway) y que marca el paso de perfiles de velocidad con gradientes constantes a una cizalla muy rápida y localizada.

El inicio de este proceso de escape térmico requiere un esfuerzo que está en función de la temperatura del medio en un momento de tiempo determinado (Fig. 7). Por otro lado los cálculos de BRUN & COBBOLD (1980) indican que este fenómeno sólo es posible en "shear zone" muy anchas o bien a esfuerzos diferenciales mayores del kb. Es decir que para que en una "shear zone" de menos de un metro de anchura tenga lugar un escape térmico hace falta más del kb de esfuerzo. Estos resultados concuerdan con los de FLEITOUT & FROIDEVAUX (1980) para fluidos No Newtonianos.

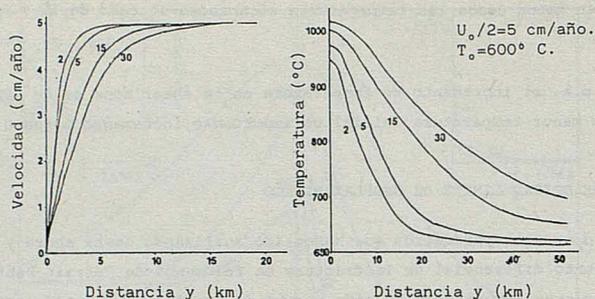


Figura 5. Variación de los perfiles de velocidad y temperatura con el tiempo en una "shear zone" a velocidad límite constante. Los números de las curvas indican el tiempo transcurrido una vez iniciado el proceso (según LOCKETT & KUSZNIR, 1981).

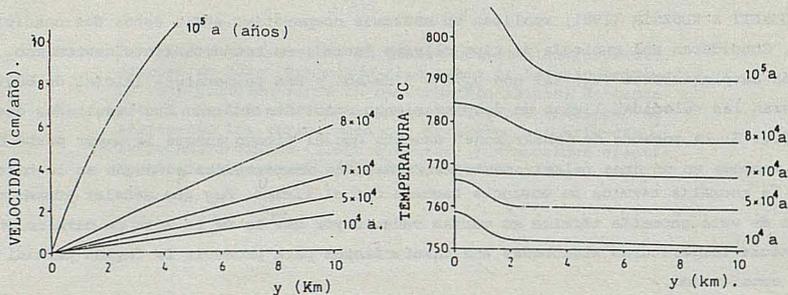


Figura 6. Perfiles de velocidad y temperatura en una "shear zone" según el tiempo transcurrido. Se considera en este caso el esfuerzo constante (según LOCKETT & KUSZNIR, 1981).

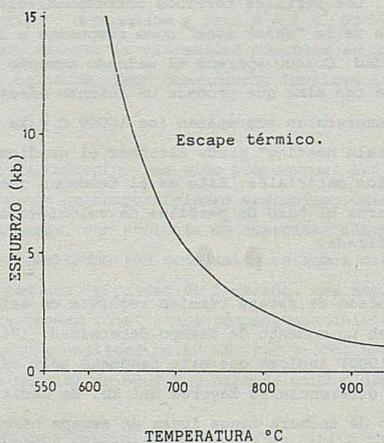


Figura 7. Curva temperatura-esfuerzo para la iniciación de un proceso de escape térmico en un momento determinado (según LOCKETT & KUSZNIR, 1981).

## 5. CONSIDERACIONES FINALES.

Son muchos los factores que influyen en la efectividad de un proceso de "shear heating" como generador de energía térmica asociada a la dinámica de una falla. Ello puede provocar una gran variedad de comportamientos diferenciales según el conjunto de condiciones consideradas.

Se trata de un tema complejo y de investigación bastante reciente por lo que los resultados son todavía parciales e incompletos. Anomalías térmicas asociadas al funcionamiento de fracturas son esperables físicamente. La cuantía de esa anomalía está en muchos casos sujeta a controversia.

Sin embargo los datos geológicos de campo parecen confirmar que, al menos en determinados casos (especialmente en procesos de tipo sísmico) los fenómenos de "shear heating" han sido lo suficientemente intensos como para inducir procesos de fusión parcial representados por la aparición de pseudotaquilitas (SIBSON, 1975; MASCH, 1979).

La cuestión hoy día se centra en saber si los procesos de "shear heating" y los posibles efectos petrológicos o petrogenéticos asociados son fenómenos locales y aislados o son generalizables a amplios rangos de condiciones en la corteza terrestre.

## 6. BIBLIOGRAFIA.

- BREWER, J. (1981). Thermal effects of thrust faulting. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 56, 233-244.
- BRUN, J.P. and COBBOLD, P.R. (1980). Strain heating and thermal softening in the continental shear zones: a review. *J. Structural Geol.*, 2, 149-158.
- BRUNE, J.N. (1970). Tectonic stress and the spectra of seismic shear waves from earthquakes. *J. Geophys. Res.*, 74, 3821-3827.
- BYERLEE, J.D. (1968). Brittle-ductile transition in rocks. *J. Geophys. Res.*, 73, 4741-4750.
- BYERLEE, J.D. (1978). Friction in rocks. *Pure Appl. Geophys.*, 116, 615-626.
- CARSLAW, H.S. and JAEGER, J.C. (1959). *Conduction of heat in solids*. Clarendon Press. Oxford.
- COBBOLD, P.R. (1977). Description and origin of banded deformation structures. II Rheology and the growth of banded perturbations. *Can. J. Earth Sci.*, 14, 2510-2523.
- ELLIOT, D. (1976). The motion of thrust sheets. *J. Geophys. Res.*, 81, 949-963.
- FLEITOUT, L. and FROIDEVAUX, C. (1980). Thermal and mechanical evolution of shear zones: role of shear heating, effect of non-newtonian laws of deformation and possible mechanism for melting. *J. Structural Geol.*, 2, 159-164.
- GRIGGS, D.T. and BAKER, D.W. (1969). The origin of deep-focus earthquakes. In: *Properties of matter under unusual conditions*. Interscience, New York, 23-42.

- HEARD, H.C. (1976). Comparison of the flow properties of rocks at crustal conditions. *Phil. Trans. R. Soc.*, A283, 173-816.
- LACHENBRUCH, A.H. (1980). Frictional heating, fluid pressure and the resistance to fault motion. *J. Geophys. Res.*, 85, 6097-6112.
- LOCKETT, J.M. and KUSZNIR, N.J. (1981). Ductile shear zones: some aspects of constant slip velocity and constant shear stress models. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 70, 177-196.
- MASCH, L. (1979). Deformation and fusion of two fault rocks in relation to their depth of formation: The hyalomylonite of Langtang (Himalaya) and the pseudotachylite of the Silvretta nappe (Eastern Alps). Conference of Actual Fault Zones in Bedrock, Open File Rep. 79-1239, p. 528-533. U.S. Geol. Surv., Reston, Va.
- MCKENZIE, D. and BRUNE, J. (1972). Melting of fault planes during large earthquakes. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 29, 65-78.
- MURRELL, S.A.R. and CHAKRAVARTY, S. (1973). Some new rheological experiments on igneous rocks at temperatures up to 1120° C. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 34, 211-250.
- NYE, J.F. (1953). The flow of ice from measurements in glacier tunnels, laboratory experiments and the Jungfraufirn bore hole experiment. *Proc. R. Soc.*, A219, 477-489.
- OROWAN, E. (1960). Mechanism of seismic faulting. *Mem. Geol. Soc. Am.*, 79, 323-345.
- POIRIER, J.P. (1980). Shear localization and shear instability in materials in the ductile field. *J. Structural Geol.*, 2, 135-142.
- PRICE, N.J. (1966). *Fault and joint development in brittle and semi-brittle rock*. Pergamon. London.
- SIBSON, R.H. (1975). Generation of pseudotachylite by ancient seismic faulting. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 43, 775-789.
- SIBSON, R.H. (1977). Fault rocks and fault mechanism. *J. Geol. Soc. Lond.*, 133, 191-213.
- SIBSON, R.H. (1980). Power dissipation and stress levels on faults in the Upper Crust. *J. Geophys. Res.*, 85, 6239-6247.
- SPOHN, T. (1980). Orogenic volcanism caused by thermal runaways?. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 62, 403-419.
- TURCOTTE, D.L.; TAG, P.H. and COOPER, R.F. (1980). A steady state model for the distribution of stress and temperature on the San Andreas fault. *J. Geophys. Res.*, 85, 6224-6230.
- TURCOTTE, D.L. and SCHUBERT, G. (1982). *Geodynamics. Application of Continuum Physics to Geological Problems*. Wiley & Sons. New York.
- WOODWARD, D.J. (1976). *Visco-elastic finite element analysis of subduction zones*. Unpublished Ph.D. Thesis, University of Durham.
- YUEN, D.A.; TOVISH, A. and SCHUBERT, G. (1978a). Shear flow beneath oceanic plates; local non-similarity boundary layers for olivine rheology. *J. Geophys. Res.*, 83, 759-765.
- YUEN, D.A.; FLEITOUT, L.; SCHUBERT, G. and FROIDEVAUX, C. (1978b). Shear deformation zones along major transform faults and subducting slabs. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 54, 93-119.

## PROCESOS PETROLOGICOS ASOCIADOS A FENOMENOS DE "SHEAR HEATING"

V. SÁNCHEZ CELA Y L.F. AUQUE

Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Ciudad Universitaria. 50009 ZARAGOZA (España).

The principal aim of this paper is to emphasize the importance of shear and frictional heating phenomena in the origin of many metamorphic and igneous processes.

The bibliographic data appear to indicate that such phenomena not only can originate high T-P metamorphic minerals but, in some cases, originate melting phenomena, even in relatively high crustal levels.

In this way we make a general review of those works related with metamorphic and igneous processes related with shear-frictional heating zones.

There exist abundant authors that related the mechanical-thermal processes with the origin of volcanic-metamorphic rocks and seismic phenomena. Others also related those processes with thermal waters and even the origin of granitic rocks.

### 1. INTRODUCCION.

Por fenómeno de "shear heating" entendemos la génesis de energía térmica de origen mecánico en una falla, bien por fricción de bloques en los niveles superiores de la corteza terrestre o bien por deformación plástica en zonas de cizalla dúctil correspondientes a niveles más profundos.

Los modelos físico-matemáticos (SCHOLZ, 1980; BREWER, 1981; BRUN & COBBOLD, 1980; etc) establecidos señalan que se producen anomalías térmicas asociadas a la actividad de fracturas. La discusión se establece en torno a la cuantía de esa anomalía y de su capacidad para inducir determinados procesos petrogenéticos. O dicho de otra forma, de si las condiciones de esfuerzo y desplazamiento necesarias para conseguir un desprendimiento de energía suficiente y desencadenar un proceso metamórfico o ígneo son factibles geológicamente en las áreas consideradas.

Los datos geológicos de campo sobre la asociación entre fracturas y determinados procesos metamórficos parecen evidenciar una estrecha relación entre estos procesos y fenómenos de "shear heating" (YUEN et al., 1978; SCHOLZ et al., 1979). Por otro lado la existencia de pseudotaquilitas en algunos planos de falla es indicativa de un fenómeno de fusión parcial inducida por un intenso "shear heating" (SIBSON, 1975; ERISMANN et al., 1977; etc.).

Por tanto si aceptamos que los fenómenos friccionales en fracturas pueden dar origen a determinados procesos petrogenéticos, cuando menos metamórficos, cabe preguntarse si este tipo de fenómenos es generalizable a las áreas corticales con caracteres adecuados o bien si se trata de fenómenos excepcionales y aislados.

\*Este trabajo fue realizado en parte gracias a la ayuda (Beca de Investigación) de la Diputación General de Aragón.

En este trabajo nos proponemos realizar una revisión de los procesos petrogenéticos que han sido asociados a la presencia de fenómenos de "shear heating", así como la diversa problemática y frecuencia con que aparecen.

## 2. ANTECEDENTES

El efecto térmico inducido por la conversión de energía mecánica en calor durante el movimiento de fallas o fracturas fué ya discutido teóricamente por algunos autores hace alrededor de cuarenta años (JEFFREYS, 1942 y ANDERSON, 1951). DE LURY (1944) pensaba en este fenómeno térmico como responsable de la génesis de algunos tipos magmáticos. SCOTT & BREYER (1953) hablan de procesos de fusión parcial generados por efecto del "shear heating" desencadenados en fenómenos sísmicos.

Pero no fue hasta finales de la década de los sesenta cuando REITAN (1968, 1969) discute cuantitativamente el fenómeno de conversión de energía mecánica en calor y lo aplica a determinados procesos metamórficos.

Desde entonces los estudios se multiplican y aparecen trabajos sobre el tema aplicados a diferentes ambientes geológicos: BLAKE et al. (1967), OXBURGH & TURCOTTE (1970), WILLIAMS & SMITH (1973), LE FORTE (1975) y especialmente el de SIBSON (1975), en el que se hace referencia a la génesis de pseudotaquilitas por fusión parcial inducida durante el movimiento de la falla Alpina (Nueva Zelanda). Posteriormente son reconocidos diversos procesos petrogenéticos asociados con fenómenos de "shear heating" en distintas zonas del globo: GRAHAM & ENGLAND (1976), NICOLAS et al. (1977), BARTON & ENGLAND (1979), SCHOLZ et al. (1979), etc.

A partir de este momento proliferan los análisis de tipo teórico sobre las tasas de calor desprendidas en distintos tipos de fallas variando los distintos parámetros (ver AUQUE & SANCHEZ CELA, 1987) que condicionan este tipo de procesos. En fallas inversas y cabalgamientos nos encontramos con los trabajos de BREWER (1981), MOLNAR et al. (1983), JAUPART & PROVOST (1985), etc. En fallas transcurrentes y "shear zones" destacan los de YUEN et al. (1978), FLEITOUR & FROIDEVAUX (1980), LOCKETT & KUSZNIR (1981), etc.

Los escasos trabajos experimentales realizados en laboratorio se han hecho reproduciendo la actuación de una falla en rocas graníticas (TEUFEL & LOGAN, 1973; LOCKNER & OKUBO (1983). Los resultados son todavía escasos pero parecen estar de acuerdo con los modelos teóricos esbozados.

## 3. IMPLICACIONES GEOLOGICAS

Básicamente existen tres zonas, procesos o ambientes geológicos en los que los fenómenos de "shear heating" han podido alcanzar gradientes elevados:

- a) Fallas inversas, cabalgamientos y grandes deslizamientos.
- b) Grandes fallas transcurrentes y "shear zones".
- c) Zonas de Benioff.

Los fenómenos inducidos por efecto de "shear heating" o identificados como tales son procesos metamórficos y de fusión parcial (pseudotaquilitas) sobre las cuales no parecen existir grandes controversias; y procesos plutónicos (génesis de rocas graníticas) o volcánicas sobre los que la discusión es mayor.

Por otro lado es objeto de investigación las posibles anomalías térmicas asociadas a grandes fracturas hoy en día activas (TURCOTTE et al. 1980; LACHENBRUCH & SASS, 1980) incluso en relación con la existencia de aguas termales (SCHOLZ et al., 1979).

### 3.1. Procesos metamórficos asociados a fenómenos de "shear heating"

Uno de los principales argumentos que se han venido utilizando a favor de la existencia de "shear heating" proviene de la presencia de fenómenos metamórficos asociados espacial y temporalmente con fracturas, hecho este que se ha relacionado con un origen "friccional" del calor involucrado en el proceso metamórfico.

Según el tipo de falla que consideremos el proceso metamórfico asociado va a presentar una morfología o disposición espacial determinada; de esta forma, en cabalgamientos y fallas inversas aparece, en el bloque cabalgado un zonado metamórfico inverso, mientras que en fallas transcurrentes y "shear zones" el proceso metamórfico se dispone más o menos paralelo a la fractura, centrado sobre esta estructura y decreciendo en grado a medida que nos alejamos de ella.

Un resumen de los trabajos realizados hasta 1980 sobre esta temática aparece en la tabla 1 según los datos recogidos por SCHOLZ (1980).

Los zonados metamórficos con gradiente inverso son frecuentes en zonas de grandes cabalgamientos (Alpes, Himalaya, etc.). Tal y como puede apreciarse en la Fig. 1 en la parte cabalgada se desarrolla un zonado metamórfico que aumenta hacia el plano de cabalgamiento y disminuye al ir hacia zonas más profundas; esta observación contradice la idea generalizada del aumento de grado metamórfico con la profundidad a causa del incremento del gradiente geotérmico normal (GRAHAM & ENGLAND, 1976; BARTON & ENGLAND, 1979; SCHOLZ, 1980, etc.), ya que si no existiera un proceso de "shear heating" en el cabalgamiento, debería tener lugar un incremento de temperatura con la profundidad (OXBURGH & TURCOTTE, 1974; Fig. 2 A). Sin embargo si suponemos que en ese proceso de cabalgamiento ha existido un fenómeno de "shear heating" (GRAHAM & ENGLAND, 1976) se generará un incremento de temperatura en el plano de cabalgamiento que puede explicar el zonado metamórfico inverso (Fig. 2 B).

Han sido descritos fenómenos de este tipo en la formación Esquistos de Pelona (California) situada por debajo del cabalgamiento de Vincent (Fig. 1), que pasa de la facies anfíbolítica (en la parte superior del labio cabalgado) a la de esquistos verdes (unos pocos kms. por debajo). GRAHAM & ENGLAND (1976) calculan que el "shear heating" debió exceder los 3 H.F.U. durante 1 m.a., tiempo en el que el fenómeno metamórfico debió completarse. Observaciones similares han sido descritas en los esquistos de la Formación Catalina (OXBURGH & TURCOTTE, 1974; GRAHAM & ENGLAND, 1976) y en otras áreas del Coast Range Thrust en California (BLAKE et al., 1967), así como en el Olympos Thrust, en Grecia (BARTON & ENGLAND, 1979) o en los Alpes (BICKLE et al., 1975; PLATT, 1975, etc.).

TABLA 1. "Shear heating" y fenómenos metamórficos asociados.\*

FALLA	TIPO	Grado metamórfico. (máximo).	Anchura de la aureola.	Deslizamiento total.	ESFUERZO (kb.)
Olympus (Grecia).	Cabalgamiento.	400°C (geotermómetro calcita-dolomita)	3 km.	15 Km.	1-0.3
Coast Range (California)	Cabalgamiento.	Esquistos azules.	3 km.	?	?
Blue Ridge (Carolina del N.)	Cabalgamiento.	Bajo.	?	?	?
Lanvaux-Angers (Francia).	"Shear zone".	Gneis/Biotita.	3 km.	?	1
Montagne Noire (Francia)	"Shear zone".	Migmatita/Sillimanita.	10 Km.	?	1
Maydan (Afganistán).	"Shear zone".	Migmatitas.	2-5 km.	?	1
Cinturones precámbricos de Groenlandia.	"Shear zone".	Anfibolitas (retrógrado)	7-20 km.	100 km.	?
Glarus (Suiza)	Cabalgamiento.	400°C	?	30 km.	1-0.01
Falla de Liquine-Ofqui (Chile).	Desgarre.	Pérdida progresiva de argón.	20 km.	?	?
Falla Alpina (Nueva Zelanda).	Desgarre.	Anfibolitas (y pérdida progresiva de Ar).	12 km.	480 km.	1-1.5
Main Central Thrust (Himalaya)	Cabalgamiento.	Sillimanita (Granitos).	5 km.	230 km.	0.2-2
Untersalpin (Alpes del Este).	Cabalgamiento.	Anfibolitas (550°C).	10 km.	?	Bajo (carbonatos).
Catalina (California).	Cabalgamiento.	Anfibolitas.	¿1?	?	?
Vincent (California).	Cabalgamiento.	Anfibolitas (500-550°C).	1-2 km.	?	1.3
Bay of Islands (Terranova).	Cabalgamiento.	Anfibolitas.	0.3 km.	?	0.5-1

\* Según datos recogidos por SCHOLZ (1980).

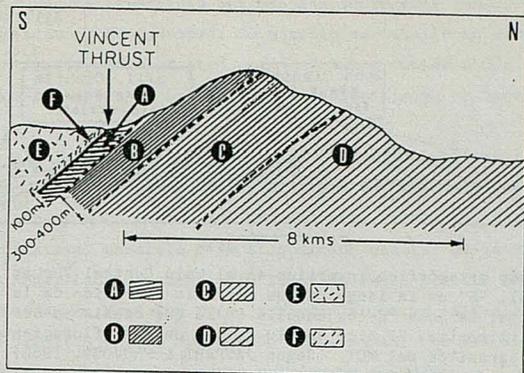


Figura 1. Corte esquemático de los Esquistos de Pelona, en el cabalgamiento Vincent (SE de California). A-Facies anfibolítica inferior. B-Facies anfibolíticas (oligoclasa). C-Facies anfibolítica superior (biotita). D-Facies de esquistos verdes (clorita). E-Rocas graníticas y gneísicas. F-Zona milonítica. Según GRAHAM & ENGLAND (1976).

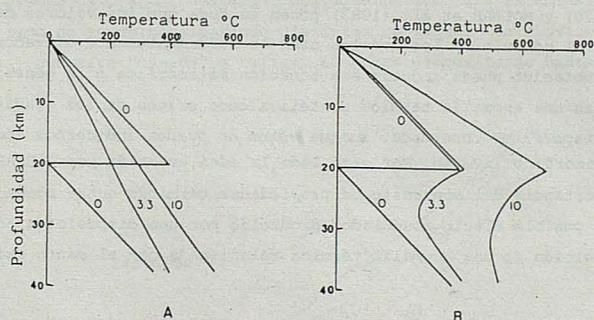


Figura 2. Modelos de la evolución térmica después de un cabalgamiento. A-El bloque cabalgante se emplaza rápidamente y a continuación se produce un periodo de relajación térmica (según OXBURGH & TURCOTTE, 1974). B-El cabalgamiento produce un "shear heating" de 4.25 HFU (según GRAHAM & ENGLAND, 1976). El bloque cabalgante tiene un espesor de 20 km. Los números de cada curva indican los millones de años después de iniciado el proceso de cabalgamiento.

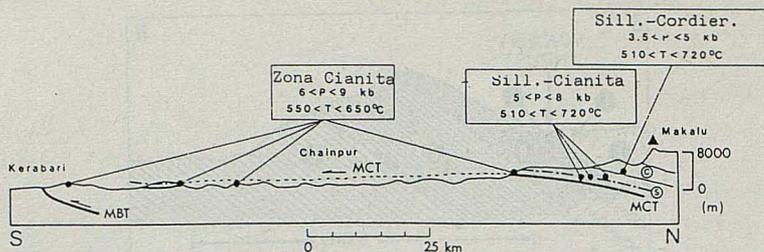


Figura 3. Zonado metamórfico invertido en el Main Central Thrust (MCT), Nepal. "S" es la isograda que marca la aparición de la sillimanita. La zona "C" es aquella en la que coexisten cordierita y sillimanita. El pico Makalu es uno de los afloramientos de leucogranitos del MCT. (Según JAUPART & PROVOST, 1985).

En el denominado Main Central Thrust (M.C.T.) del Himalaya aparece una extensa zonación metamórfica inversa, comenzando por la zona de la cianita en la parte inferior y pasando por la zona de la cianita-sillimanita, sillimanita-cordierita hacia las partes superiores donde aparecen también leucogranitos y migmatitas (Mt. Makalu, Fig. 3). Este metamorfismo ha sido interpretado como consecuencia de un proceso de "shear heating" (LE FORTE, 1975). Incluso la génesis de migmatitas y granitos han sido atribuidos a este proceso (HAMET & ALLEGRE, 1976; ANDRIEUX et al., 1976). Este punto está sujeto a una importante controversia ya que autores tales como BIRD (1978) y MOLNAR et al. (1983) ponen en duda que los valores deducibles de la situación geológica al cálculo de los modelos sean lo suficientemente elevados como para que el "shear heating" obtenido pueda inducir esa zonación metamórfica o la génesis de granitos. Estos autores invocan una anomalía térmica mantélica como origen de los gradientes necesarios responsables del metamorfismo observado, aunque estos no pueden indicarnos cómo se ha generado el gradiente metamórfico inverso. Por otro lado la idea avanzada por JAUPART & PROVOST (1985) sobre la importancia del contraste de propiedades térmicas entre rocas cristalinas y sedimentarias, y el posible efecto acumulador producido por una disposición adecuada, haría innecesaria la suposición de una anomalía térmica relacionada con el manto existente bajo la zona.

Los procesos metamórficos asociados a fallas de tipo transcurrente o "shear zones" han sido, los que por su disposición (ver Fig. 4) más estrechamente se han relacionado con el funcionamiento de la fractura.

Uno de los casos más comentados y analizados ha sido el de la Falla Alpina (Nueva Zelanda) donde las isogras definidas en los Esquistos Alpinos (Isla del Sur) se disponen paralelamente a la fractura a lo largo de 350 Km. y decrecen en grado conforme se alejan de la falla (Fig. 4). Esta formación metamórfica se originó durante el Cretácico (80-120 m.a.) debido a un proceso de "shear heating" (SCHOLZ et al., 1979). Sin embargo existe evidencia de un posterior proceso de calentamiento "friccional" de menor entidad al final del Cenozoico, marcado por la pérdida progresiva de Ar radiogénico conforme nos alejamos de la falla. Un proceso similar ha sido citado por HERVE et al. (1979) a ambos lados de la falla transcurrente de Liquine-Ofqui en Chile.

Las "shear zones" en la literatura anglosajona sobre esta temática son el equivalente de las fallas transcurrentes en profundidad. Su estudio en detalle ha sido emprendido bastante recientemente y cuantitativamente existen pocos ejemplos debido a que, al ser un fenómeno correspondiente a zonas profundas de la corteza, su afloramiento se hace problemático.

NICOLAS et al. (1977) estudian tres de estas "shear zones": Los lineamientos de Anger-Lanvaux, de Montagne Noire ("shear zones" hercínicas, en Francia), y la zona de Maydan en Afganistán. Las tres zonas tienen más de 100 Km. de largo, 10-20 Km. de ancho y poseen un metamorfismo simétrico bilateral paralelo a la disposición general de la "shear zone". El metamorfismo en la zona de Anger-Lanvaux alcanza la isograda de la biotita en los esquistos verdes, mientras que en las zonas de Montagne Noire y Maydan alcanzan la facies de las anfibolitas, a la vez que aparecen granitos en los núcleos de ambas zonas. Los cálculos teóricos realizados por estos autores parecen confirmar que con valores de esfuerzo (0,1 y 1 kb.), velocidad de desplazamiento (1-10 cm/año) y tiempo (20 m.a.) razonables desde un punto de vista geológico, el "shear heating" generado puede llegar a producir fenómenos de fusión parcial que expliquen incluso la presencia de granitos en los núcleos de esas "shear zones".

### 3.2. Procesos ígneos.

Acabamos de señalar como para algunos autores es factible que en "shear zones" se produzcan granitos por efecto del "shear heating". Los modelos teóricos establecidos por YUEN et al. (1978) para este tipo de zonas considerando distintas reologías (de olivino "seco", olivino "húmedo", diabasa, cuarcita "húmeda" y caliza) alcanzan temperaturas bastante elevadas. Sin

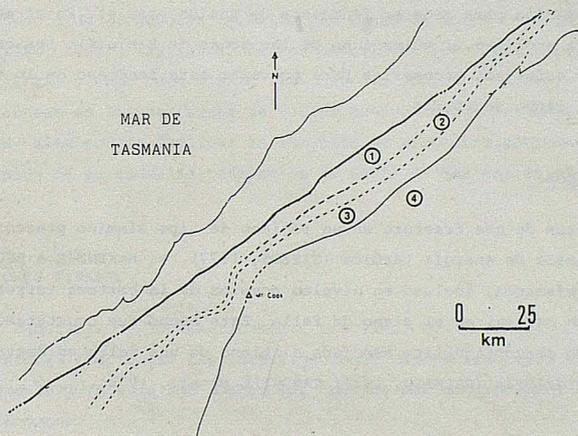


Figura 4. Esquema geológico de la falla Alpina (Nueva Zelanda) y del grupo "Esquistos Alpinos": 1-Zona de granate-oligoclasa. 2-Zona de la biotita. 3-Zona de la clorita. La zona 4 corresponde a la prehnita-pumpellita y pumpellita-actinolita. Observe la disposición paralela de las isograsas a la falla así como el incremento del grado metamórfico al acercarnos a la fractura (Según SCHOLZ et al., 1979).

embargo BRUN & COBBOLD (1980) señalan que las temperaturas alcanzables por efecto de "shear heating" si bien pueden generar efectos metamórficos no son lo suficientemente elevadas como para producir fenómenos de fusión parcial y la génesis de rocas graníticas. Estos autores piensan que tales fenómenos, además de producirse en condiciones localmente extremas en "shear zones" (fenómenos de "escape térmico"), donde son más factibles es en zonas de falla inversa y cabalgamiento. Esta controversia sobre la presencia de rocas graníticas asociadas a "shear zones" se resume en dos posturas: los procesos de "shear heating" han podido elevar la temperatura lo suficiente como para producir procesos de fusión parcial y ascenso diapírico de cuerpos graníticos; o bien que el aumento de plasticidad térmica inducido por los plutones ascendentes facilita o cataliza, en un determinado momento, la localización de una "shear zone" (POIRIER et al., 1979).

En cuanto a la génesis de rocas plutónicas en áreas de cabalgamiento, como puede deducirse de lo que hemos dicho hasta ahora, plantea una similar discusión. Existe una relación entre la existencia de los zonados metamórficos inversos definidos en estas zonas y la presencia de rocas graníticas (Figs. 1 y 3), aunque los análisis teóricos realizados hasta el momento dan resultados contrapuestos (p.ej. BREWER, 1981 y MOLNAR et al., 1983).

Por otro lado el vulcanismo andesítico-dacítico que aparece asociado a las denominadas zonas de Benioff ha sido explicado en relación con fenómenos de "shear heating" por varios autores, considerando distintos modelos (TURCOTTE & SCHUBERT, 1982; SPOHN, 1980).

El fenómeno de "escape térmico" aplicable a zonas de falla de comportamiento dúctil (BRUN & COBBOLD, 1980; LOCKETT & KUSZNIR, 1981) representa un mecanismo capaz de producir los gradientes térmicos necesarios para generar fenómenos de fusión parcial. Es el mecanismo que propone SPOHN (1981) para explicar el vulcanismo de las zonas de Benioff. Las condiciones extremas, especialmente de esfuerzo, necesarias para provocar este fenómeno es lo que hace que se use con cautela en el campo geológico.

### 3.3. Procesos sísmicos.

Los desplazamientos de una fractura en un régimen de tipo sísmico presentan una mayor efectividad en la génesis de energía térmica (SIBSON, 1977). Ya MCKENZIE & BRUNE (1972) señalan que en fenómenos sísmicos, incluso en niveles someros de la corteza terrestre parecían inducir procesos de fusión parcial en el plano de falla. Este hecho fue constatado por SIBSON (1975) cuando encontró pseudotaquilita asociada al plano de una falla en Nueva Zelanda, y por estudios teóricos posteriores (RALEIGH, 1977; CARDWELL et al., 1978).

Por otro lado en el estudio del proceso sísmico se considera el fundido producido por fricción como una de las causas de disminución del esfuerzo de cizalla durante el fenómeno sísmico. La importancia de este hecho radica en que los terremotos en los que se llegan a producir procesos de fusión no suponen una total disipación del esfuerzo que los originó ya que el fundido puede retener una proporción significativa de la resistencia al esfuerzo viscoso.

En este apartado podemos incluir los efectos de grandes deslizamientos, como los de Kofels (Austria) y Langtang (Himalaya) en los que en su superficie de despegue aparecen indicios de fenómenos de fusión parcial (pseudotaquilita). En el deslizamiento de Kofels las condiciones de afloramiento de esta pseudotaquilita son malas (ERISMANN et al., 1977). Sin embargo en el de Langtang aparece una capa de pseudotaquilita de 300 m de largo y 0'5 a 3 cm de ancho (MASCH & PREUSS, 1977; MASCH, 1979). La energía disipada en el primero es de  $10^{16}$  J, mientras que en Langtang  $\tau \cdot d$  es  $3'75 \cdot 10^{12}$  dinas/cm<sup>2</sup>, suficiente para provocar fenómenos de fusión parcial incluso en niveles tan someros de la corteza.

#### 3.4. Aguas termales.

Si el fenómeno de "shear heating" es físicamente posible debería manifestarse en las grandes fracturas activas hoy en día. Sin embargo, en una de las fallas activas más importantes, la de San Andrés (U.S.A.) no se ha detectado una anomalía térmica asociada a esa fractura (BRUNE et al., 1969; LACHENBRUCH & SASS, 1973). Ello se debe a dos factores importantes (SCHOLZ et al., 1979):

- a) Por un lado los esfuerzos de esta zona oeste de U.S.A. no se hallan confinados a lo que es la falla de San Andrés en sí, sino que se reparte entre otras fracturas subparalelas en una zona de 100 km. de anchura.
- b) La anomalía térmica no se restringe a la zona de la falla de San Andrés estrictamente, sino que ocupa una anchura de 50 km. a ambos lados de la fractura.

Estos factores pueden tener relación con los estudios de BARNES et al. (1978) quienes señalan la coincidencia de surgencias termales con zonas de fallas crustales activas (y con el de GASTIL & BERTINE, 1986), similar al de los anteriores pero restringido a la costa oeste de U.S.A.) y sugerir tal y como hace O'NEIL (op. cit. in SCHOLZ et al., 1979) que la circulación de aguas subterráneas en las cercanías de fallas activas puede dar lugar a la génesis de surgencias termales. Ello podría explicar la relación de fracturas activas-termalismo y la ampliación y difusión de la anomalía térmica de la Falla de San Andrés en un área algo más amplia.

#### 4.- CONSIDERACIONES FINALES

Como puede deducirse de lo anteriormente expuesto, los procesos de "shear heating" están suscitando un interés creciente. Las investigaciones más exhaustivas han comenzado a desarrollarse recientemente y todavía son muchos los puntos por aclarar para llegar a un conocimiento exacto del fenómeno.

En general se ha asumido que ciertos procesos metamórficos se hallan relacionados con fenómenos de "shear heating". La simple revisión de las zonas y ambientes geológicos en los que tienen lugar (tabla 1), hace pensar que no debe de tratarse de un fenómeno aislado y casual.

La discusión y controversia se centra actualmente en dilucidar si los procesos de "shear

heating" pueden alcanzar los gradientes necesarios como para generar procesos ígneos (plutónicos y volcánicos). Las evidencias geológicas de campo así parecen sugerirlo. Pero los factores y variables manejados hasta ahora en los distintos modelos parecen presentar dificultades en alcanzar las temperaturas necesarias. Sin embargo la adición de nuevos factores como por ejemplo la disposición adecuada de capas de materiales con conductividades térmicas contrastadas que produzcan un efecto de acumulador térmico (FLEITOUT & FROIDEVAUX, 1980; JAUPART & PROVOST, 1985) podrían superar esas dificultades.

En todo caso la simple existencia de los fenómenos metamórficos citados, relacionados con los procesos de "shear heating", podrían introducir un elemento nuevo en los conceptos hasta ahora admitidos sobre la génesis de los procesos de metamorfismo regional de enterramiento en Petrología. La existencia de rocas metamórficas asociadas a fracturas, con paragénesis de alta T-P ha sido citada en Camarena de la Sierra (Teruel), en donde la profundidad de enterramiento de estas rocas no sobrepasó los 2500 m. (SANCHEZ CELA et al., 1987).

Por otro lado en la Cordillera Ibérica el vulcanismo de edad Permo-carbonífera está asociado a sistemas de fracturas conjugadas que en aquellos tiempos delimitaban distintas cuencas. Son frecuentes en las rocas dacíticas la presencia de enclaves "metamórficos" que han sido interpretados como fragmentos de un zócalo metamórfico englobado por el proceso volcánico. Sin embargo, los datos geológicos-petroológicos de esta zona no hacen prever la existencia de tales rocas en zonas no aflorantes infracorticales. La paragénesis que aparece en estos enclaves (como los incluidos en las daciandesitas de Noguera) de sillimanita, biotita, espinela, corindón, granate, plagioclasa, cordierita y zafirina es indicativa de unos gradientes mínimos de 700°C y 4-5 kb (AUQUE, 1986). Ello podría hacer pensar que el fenómeno metamórfico representado por estos enclaves es cuando menos local, relacionado con las fracturas por las que tiene lugar el emplazamiento de las rocas volcánicas. Si aceptamos la hipótesis de ZECK (1968, 1970) o de MONTEL et al. (1986) sobre la íntima relación genética entre este tipo de enclaves y las rocas volcánicas que los contiene, las posibilidades de relación entre rocas volcánicas, enclaves y dinámica de las fracturas no sólo son sugerentes, sino que posibles, por lo que ulteriores investigaciones sobre la relación entre estos fenómenos energéticos y la génesis de diversas facies ígneas y metamórficas puede ser de gran ayuda principalmente en el campo de la Petrología.

##### 5. BIBLIOGRAFIA.

- ANDERSON, E.M. (1951). The dynamics of faulting. Oliver and Boyd. London.
- ANDRIEUX, J.; BRUNEL, M. and HAMET, J. (1976). Metamorphism, granitization and relations with the main central thrust in central Nepal. Proceedings of the Colloquium on Ecology and Geology of the Himalayas, p. 1-6. UNESCO, Paris.
- AUQUE SANZ, L.F. (1986). Las rocas volcánicas de Noguera de Albarracín (Teruel) y sus enclaves metamórficos. Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza. 315 p.
- AUQUE SANZ, L.F. y SANCHEZ CELA, V. (1987). Procesos térmicos asociados a la dinámica de fracturas. Factores condicionantes. Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza (en este mismo volumen).

- BARNES, I.; IRVIN, W.P. and WHITE, D.H. (1978). Global distribution of carbon dioxide discharges and major zones of seismicity. *Water Res. Invest.* 78-39, open file report 12p. U.S. Geol. Surv., Reston, Va.
- BARTON, C.M. and ENGLAND, P.C. (1979). Shear heating at the Olympus (Greece) thrust and the deformational properties of carbonates at geological strain rates. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 90, 438-492.
- BICKEL, M.J.; HAWKESWORTH, C.J.; ENGLAND, P.C. and ATHEY, D. (1975). A preliminary thermal model for regional metamorphism in the eastern Alps. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26, 13-22.
- BIRD, P. (1978). Initiation of intracontinental subduction in the Himalayas. *J. Geophys. Res.*, 83, 4975-4987.
- BLAKE, M.C.; IRVIN, W.P. and COLEMAN, R.B. (1967). Upside-down metamorphic zonation, blueschist facies along a regional thrust in California and Oregon. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 575 C, C1-C9.
- BREWER, J. (1981). Thermal effects of thrust faulting. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 56, 233-244.
- BRUN, J.P. and COBBOLD, P.R. (1980). Strain heating and thermal softening in continental shear zones: a review. *J. Structural Geol.*, 2, 149-158.
- BRUNE, J.N.; HENYEV, T.L. and ROY, R.F. (1969). Heat flow, stress and rate of slip along the San Andreas fault. *J. Geophys. Res.*, 74, 3821-3829.
- CARDWELL, R.K.; CHINN, D.S.; MOORE, G.F. and TURCOTTE, D.L. (1978). Frictional heating on a fault zone with finite thickness. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 52, 525-530.
- DE LURY, J.S. (1944). Generation of magmas by frictional heat. *Amer. Jour. Sci.*, 242, 112-129.
- ERISMANN, T.; HEUBERGER, H. and PREUSS, E. (1977). Der Brinsstein von Kofels (Tirol), ein Bergsturz-"Frictionit". *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 24, 67-119.
- FLEITOUT, L. and FROIDEVAUX, C. (1979). Thermal and mechanical evolution of shear zones: role of shear heating, effect of non-newtonian laws of deformation and possible mechanism for melting. *J. Structural Geol.*, 2, 159-164.
- GASTILL, G. and BERTINE, K. (1986). Correlation between seismicity and the distribution of thermal and carbonate water in southern and Baja California, USA and Mexico. *Geology*, 14, 287-290.
- GRAHAM, C.M. and ENGLAND, P.C. (1976). Thermal regimes and regional metamorphism in the vicinity of overthrust faults: An example of shear heating and inverted metamorphic zonation from southern California. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 31, 142-152.
- HAMET, J. and ALLEGRE, J.C. (1976). Rb-Sr systematics in granite from central Nepal. *Geology*, 4, 470-472.

- HERVE, F.A.; ARAYA, E.F.; FUENZALIDA, J.I. and SOLANO, A.R. (1979). Edades radiométricas y tectónica neógena en el sector costero de Chile continental, Xa región. Segundo Congr. Geol. Chileno, 1-18. Inst. Invest. Geol., Arica, Chile.
- JAUPART, C. and PROVOST, A. (1985). Heat focussing, granite genesis and inverted metamorphic gradients in continental collision zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73, 385-397.
- JEFFREYS, H.O. (1942). On the mechanism of faulting. *Geol. Mag.*, 79, 291-295.
- LACHENBRUCH, A.H. and SASS, J.H. (1973). Thermo-mechanical aspects of the San Andreas fault system. *Stanford Univ. Publ. Geol. Sci.*, 20, 192-205.
- LACHENBRUCH, A.H. and SASS, J.H. (1980). Heat flow and energetics of the San Andreas fault zone. *J. Geophys. Res.*, 85, 6185-6222.
- LE FORTE, P. (1975). Himalayas: the collided ranges. Present knowledge of the continental arc. *Amer. J. Sci.*, 275A, 1-44.
- LOCKETT, J.M. and KUSZNIR, N.J. (1981). Ductile shear zones: some aspects of constant slip velocity and constant shear stress models. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 70, 177-196.
- LOCKNER, D.A. and OKUBO, P.G. (1983). Measurements of frictional heating in granite. *J. Geophys. Res.*, 88, 4313-4320.
- MASCH, L. (1979). Deformation and fusion of two fault rocks in relation to their depth of formation: the hyalomylonite of Langtang (Himalaya) and the pseudo-tachylite of the Silvretta nappe (Eastern Alps). Conference of Analysis of Actual Fault Zones in Bedrock, open file Rep. 79-1239, p. 528-533. U.S. Geol. Surv., Reston, Va.
- MASCH, L. and PREUSS, E. (1977). Das vorkommen des Hyalomylonites von Langtang, Himalaya (Nepal). *Neus Jahrb. Miner. Abh.*, 129, 292-311.
- MCKENZIE, D. and BRUNE, J. (1972). Melting of fault planes during large earthquakes. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 29, 65-78.
- MOLNAR, P.; CHEN, W.P. and PADOVANI, E. (1983). Calculated temperatures in overthrust terrains and possible combinations of heat sources responsible for the Tertiary granites in the greater Himalaya. *J. Geophys. Res.*, 88, 6415-6429.
- MONTEL, J.M.; WEBER, C. and PICHAVANT, M. (1986). Biotite-sillimanite-spinel assemblages in high-grade metamorphic rocks: occurrences, chemographic analysis and thermobarometric interest. *Bull. Mineral.*, 109, 555-573.
- NICOLAS, A.; BOUCHEZ, J.L.; BLAISE, J. and POIRIER, J.P. (1977). Geological aspects of deformation in continental shear zones. *Tectonophysics*, 42, 55-73.
- OXBURGH, E.R. and TURCOTTE, D.L. (1970). The thermal structure of island arcs. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 81, 1665-1681.
- OXBURGH, E.R. and TURCOTTE, D.L. (1974). Thermal gradients and regional metamorphism in overthrust terrains with special reference to the Eastern Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 54, 641-661.

- PLATT, J.P. (1975). Metamorphic and deformational processes in the Franciscan complex, California: some insights from the Catalina schist terrane. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 86, 1337-1347.
- POIRIER, J.P.; BOUCHEZ, J.L. and JONAS, J.J. (1979). A dynamic model for aseismic ductile shear zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 45, 441-453.
- RALEIGH, C.B. (1977). Frictional heating, dehydration and earthquake stress drops. In: *Experimental Studies of Rock Friction With Application to Earthquake Prediction*. Nat. Earthquake Hazards Reduction Program. U.S. Geol. Surv.. Menlo Park. p. 291-304.
- REITAN, P.H. (1968a). Frictional heat during metamorphism: quantitative evolution of concentration of heat generation in time. *Lithos*, 1, 151-163.
- REITAN, P.H. (1968b). Frictional heat during metamorphism: quantitative evolution of concentration of heat generation in space. *Lithos*, 1, 268-274.
- REITAN, P.H. (1969). Temperatures with depth resulting from frictionally generated heat during metamorphism. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 115, 495-502.
- SANCHEZ CELA, V.; AUQUE SANZ, L.F. and FERNANDEZ, J. (1987). High T-P minerals associated with fracture-shear zones in Alpine materials (Camarena, Teruel, Spain). *Rev. D'Investigacions Geologiques*, 43, Barcelona (In press).
- SCHOLZ, C.H. (1980). Shear heating and the State of Stress on faults. *J. Geophys. Res.*, 85, 6174-6184.
- SCHOLZ, C.H.; BEAVAN, J. and HANKS, T.C. (1979). Frictional metamorphism, argon depletion and tectonic stress on the Alpine fault, New Zealand. *J. Geophys. Res.*, 84, 6770-6782.
- SCOTT, J.S. and BREYER, H.I. (1953). Frictional fusion along a Himalayan thrust. *Proc. R. Soc. Edinburgh, Sect. B*, 65, 121-135.
- SIBSON, R.H. (1975). Generation of pseudotachylite by ancient seismic faulting. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 43, 775-789.
- SIBSON, R.H. (1977). Fault rocks and fault mechanisms. *J. Geol. Soc. Lond.*, 133, 191-213.
- SPOHN, T. (1980). Orogenic volcanism caused by thermal runaways?. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 62, 403-419.
- TEUFEL, L.W. and LOGAN, J.M. (1978). Effect of displacement rate on the real area of contact and temperatures generated during frictional sliding of Tennessee sandstone. *Pure Appl. Geophys.*, 116, 840-865.
- TURCOTTE, D.L.; TAG, P.H. and COOPER, R.F. (1980). A steady state model for the distribution of stress and temperature on the San Andreas fault. *J. Geophys. Res.*, 85, 6224-6230.
- TURCOTTE, D.L. and SCHUBERT, G. (1982). *Geodynamics. Applications of Continuum Physics to Geological Problems*. Wiley & Sons. New York.
- WILLIAMS, H. and SMYTH, W.R. (1973). Metamorphic aureoles beneath ophiolite suites and Alpine peridotites: tectonic implications with west Newfoundland examples. *Amer. J. Sci.*, 273, 594-608.

- YUEN, D.A.; FLEITOUT, L.; SCHUBERT, G. and FROIDEVAUX, C. (1978). Shear deformation zones along major transform faults and subducting slabs. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 54, 93-119.
- ZECK, J.P. (1968). Anatectic origin and further petrogenesis of almandine-bearing biotite-cordierite-labradorite-dacite with many inclusions of restite and basaltic material. Cerro del Hoyazo, SE Spain. Thesis. Amsterdam.
- ZECK, J.P. (1970). An erupted migmatite from Cerro del Hoyazo, SE Spain. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 26, 225-246.

## MÉTODOS GEOTERMOMÉTRICOS EN LA DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE BASE EN AGUAS TERMALES

L.F. AUQUE, V. SÁNCHEZ CELA Y J. FERNÁNDEZ

Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias.  
Ciudad Universitaria, 50009 Zaragoza (España).

In this paper an exposition and revision on the thermometry methods, principally applied to thermal waters, is realized.

Two chemical geothermometers are examined: silica and cationic geothermometers, with their different calibrates and conditional factors.

The silica geothermometers (silica-quartz and silica-chalcedony) appear to be the most suitable and reliable. In the silica solubility, as well as temperature, pH, allotropic variety and pressure have to take in account.

Several cationic geothermometers are studied: Na-K, Na-K-Ca, Na-Li and K-Mg geothermometers. Advantages and inconvenients are examined.

Nevertheless many geothermal results are questioned or are different interpreted, that is why they ought to be used very cautiously.

### 1. INTRODUCCION

#### 1.1 Generalidades

Hace ya más de veinte años comenzó a constatarse que las proporciones de hidrógeno, oxígeno y carbono contenido en los gases volcánicos variaban según la temperatura de su origen (ELLIS, 1957; MATSUO, 1960; HEARD et al. 1963). Mas recientemente, y como aplicación práctica, se ha descubierto que las temperaturas subsuperficiales de manantiales termales pueden estimarse en muchos casos según la composición química o isotópica del agua, vapor o gas procedente del sistema geotérmico.

Los métodos geotermométricos propuestos para el cálculo de las temperaturas de base de los acuíferos que nutren las surgencias termales han proliferado enormemente. Existen geotermómetros que utilizan ciertos elementos químicos disueltos en las aguas o vapores y otros que hacen uso de determinadas relaciones isotópicas. En este trabajo se van a analizar únicamente los geotermómetros basados en las concentraciones de determinados elementos químicos en las aguas, y que permiten incluso alcanzar resultados cuantitativos y no solamente cualitativos (geotermómetros químicos).

La concentración de los elementos mayoritarios en las aguas termales viene determinada entre otros factores por reacciones que dependen de la temperatura. Los métodos geotermométricos que vamos a estudiar se basan en la determinación de esta última característica como consecuencia del equilibrio geoquímico que se establece entre agua y roca. Por ejemplo el geotermómetro basado en el contenido en sílice responde a que, tal y como veremos posteriormente:



de manera que la constante de equilibrio:

$$\log K = \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) - 2 \log (\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

siendo K función de la temperatura.

### 1.2. Condicionamientos de los métodos geotermométricos.

La aplicabilidad de los métodos geotermométricos exige que se cumplan una serie de requisitos y supuestos (WHITE, 1970; FOURNIER et al, 1974):

- Las reacciones consideradas entre el agua y la roca del reservorio deben alcanzar el equilibrio durante el tiempo en que el fluido permanece en profundidad.
- Las tasas de reacción entre los componentes de la solución o bien entre estos y los de las rocas que atraviesan durante su ascenso y enfriamiento han de ser reducidos.
- Los geotermómetros que se basan en reacciones de un fluido con ciertos minerales son aplicables sólo en aquellos casos en los que en el sistema es factible que existan esos minerales. Es asimismo importante conocer la forma mineral en equilibrio con ese agua. Por ejemplo, en la geotermometría con la sílice es necesario conocer la naturaleza de la variedad alotrópica de la sílice presente (cuarzo, calcedonia etc.)

En general, y como puede deducirse de los requisitos indicados, el uso de un geotermómetro químico está controlado, en cuanto a fiabilidad de resultados, por dos supuestos:

- Que el tiempo de residencia del agua ( $T_r$ ) en el reservorio sea el necesario para que se establezcan los equilibrios considerados.
- Que el tiempo durante el ascenso del fluido termal ( $T_t$ ) sea corto para que no haya transferencia térmica.

La naturaleza exacta de la roca almacén (reservorio profundo) generalmente se ignora. Por ello hay que trabajar con reacciones de minerales lo suficientemente abundantes como para minimizar esta incógnita. Son los que MICHARD (1979) denomina "minerales ubiquestas de las rocas almacén". Para que la relación solución - mineral sea considerada como geotermómetro es necesario que dependa de la temperatura; aquellos minerales cuya solubilidad varía poco en un dominio de temperatura determinado son evidentemente inutilizables como geotermómetros.

Las reacciones solución - mineral deberán ser lentas a baja temperatura para que el equilibrio alcanzado en profundidad no pueda ser modificado a lo largo del ascenso del fluido termal. Por otro lado las reacciones tienen que ser lo suficientemente rápidas como para que pueda alcanzarse el equilibrio en el reservorio. Si  $T_c$  es el tiempo necesario para que tenga lugar la reacción, deberá cumplirse que:

$$T_t < T_c < T_r$$

### 1.3. Calibrado de los geotermómetros

La obtención de una ecuación geotermométrica basada en alguno de los equilibrios que cumplen los requisitos anteriormente mencionados ha podido realizarse por dos métodos:

- a-) Calibrados experimentales. Se realizan en condiciones de laboratorio y en base al estudio termodinámico de las reacciones de equilibrio consideradas (como por ejemplo la ecuación (1)). Muchos de los calibrados propuestos para el geotermómetro de la sílice son de este tipo, ya que simplemente se trata de representar la curva de solubilidad de la sílice en función de la temperatura.

- b-) Calibrados empíricos. Cuando se dispone de medidas exactas de las temperaturas de distintos acuíferos, pueden analizarse las variaciones de determinados elementos presentes en las surgencias procedentes de aquéllos y establecer una ecuación que relacione la concentración y la temperatura.

En la operación de calibrado experimental, por ejemplo basándonos en las ecuaciones (1) y (2) para el geotermómetro de la sílice, se pueden emplear las actividades de los compuestos que aparecen en la ecuación (2) o bien sus concentraciones. Esta premisa de suponer la actividad igual a la concentración es generalmente válida como veremos posteriormente, aunque no siempre.

En los calibrados empíricos, y volvemos a considerar como ejemplo los basados en el equilibrio (2), también puede relacionarse la temperatura conocida bien con las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  en el agua o bien con la actividad del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . En este último caso han sido desarrollados distintos programas de ordenador que facilitan el tratamiento matemático.

#### 1.4. Tipos de geotermómetros químicos

Por los resultados que se obtienen, existen dos tipos de geotermómetros:

- a-) Cualitativos. Un resumen de estos métodos pueden verse en el trabajo de CRUZ SAN JULIAN y GRANDA (1979).
- b-) Cuantitativos. A este grupo pertenecen los métodos geotermométricos que vamos a considerar en este trabajo.

En función del método en que se basan los geotermómetros pueden clasificarse en:

- a-) Isotópicos. Consideran la variación de ciertas relaciones isotópicas con la temperatura.
- b-) Químicos. Consideran las proporciones o relaciones de determinados elementos químicos y su variación con la temperatura ( $\text{SiO}_2$  y algunos cationes).

Los dos grupos geotermométricos anteriores se pueden subdividir a su vez según se apliquen a los elementos o isótopos presentes en:

- Aguas termales.
- Vapores asociados.
- Determinados gases asociados.

Los métodos que consideramos aquí corresponden a geotermómetros químicos aplicados a aguas termales, ya que son los más ampliamente usados en la caracterización de las temperaturas de base en los sistemas geotermales. Dentro de este grupo de geotermómetros vamos a considerar los basados en la sílice y los geotermómetros catiónicos:

- El geotermómetro de la sílice. Se divide en dos grupos:
- a) Geotermómetros sílice-cuarzo.
  - b) Geotermómetros sílice-calcedonia.
- cada uno con distintos calibrados.
- Los geotermómetros catiónicos más usados son los siguientes:
- a) Geotermómetro Na-K.

- b) Geotermómetro Na-K-Ca.
- c) Geotermómetro Na-Li.
- d) Geotermómetro K-Mg.

En los apartados siguientes analizaremos los fundamentos de cada uno de ellos, los distintos calibrados existentes, la problemática asociada a su uso en determinadas condiciones y sus ventajas e inconvenientes.

## 2. GEOTERMOMETRIA BASADA EN LA SILICE

### 2.1. Generalidades

Los contenidos en  $\text{SiO}_2$  de las aguas termales han sido y son ampliamente utilizados como geotermómetros para inferir la temperatura de base del reservorio.

A temperatura ordinaria, las aguas meteóricas alteran las rocas silicatadas liberando sílice y distintos cationes. En la mayor parte de las ocasiones la sílice en disolución es reutilizada parcialmente por los minerales producidos en esta alteración, por lo que el contenido en sílice de las aguas naturales depende más del contexto geoquímico que de la temperatura, y sólo cuando las aguas de alteración sufren una evaporación más o menos intensa su proporción de sílice puede aumentar considerablemente (hasta 100-140 mgr/l según CHEVERRY, 1974 y GAC, 1979). Mientras que cuando las aguas continentales alcanzan el mar su proporción de sílice decrece importantemente (menos de 1 mgr/l según WOLLAST & DE BROEU, 1971; WOLLAST, 1974).

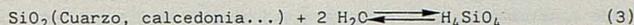
Estos ejemplos demuestran que es inútil buscar una relación entre la proporción de sílice de las soluciones y la temperatura en aguas superficiales. La interacción sílice-cación es dominante y la velocidad de formación de cuarzo es muy baja como para mantener un equilibrio. Por ello, la mayor parte de las aguas naturales superficiales están sobresaturadas respecto al cuarzo sin que precipite este mineral: el cuarzo se estabiliza desde el punto de vista termodinámico pero no se forma cuantitativamente por razones cinéticas (FRITZ, 1981), salvo si existen ya núcleos de cuarzo que actúen como sustrato.

Sin embargo, en el caso de aguas termales en un acuífero profundo se ha constatado que la proporción de sílice disuelta crece con la temperatura y se aproxima a la curva de solubilidad del cuarzo (WHITE, 1964 y 1970; MAHON, 1966; ELLIS, 1966 y 1970; WHITE et al., 1975; MARINER et al., 1974, 1976 y 1977; FOUNIER & ROWE, 1966; ARNORSSON, 1975; BOULEGUE et al., 1977; etc.), es decir que este tipo de aguas están saturadas respecto a la sílice y en equilibrio con el cuarzo.

### 2.2. Solubilidad de la sílice.

Las diferentes variedades alotrópicas de la sílice se disuelven, y dan lugar en equilibrio a una especie neutra, el monómero  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (ver ecuación (1)). Esta especie es detectable por una reacción colorimétrica específica (silicomolibdato, amarillo o azul) a los que no responde la sílice coloidal.

La reacción que controla el equilibrio entre una de las variedades alotrópicas de la sílice y el agua es la que hemos representado en la ecuación (1):



La constante de equilibrio de esta reacción será:

$$\log K = \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - 2 \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

donde K es función de la temperatura. Estudios experimentales (ANDERSON & BURNHAM, 1965; HEMLEY et al., 1977; MARSHALL, 1980) y consideraciones de tipo teórico (HELGESON, 1969; WALTER & HELGESON, 1977) indican que el coeficiente de actividad de la sílice en disolución puede ser considerado como 1 en soluciones diluidas, lo mismo que el del agua, sin incurrir en graves errores al efectuar los cálculos. En estas condiciones, la actividad del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  no difiere de la molalidad de la sílice total disuelta analizada. Por ello la ecuación (4) puede escribirse simplemente como:

$$\log K = \log m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (5)$$

donde "m" es la molalidad de la sílice disuelta. Esta ecuación (5) constituye la base de la geotermometría de la sílice ya que la molalidad de la sílice disuelta, en equilibrio con alguna de las variedades alotrópicas de la sílice, puede relacionarse con la temperatura a través de la constante de equilibrio K de la reacción (3).

En disoluciones salinas muy concentradas, el coeficiente de actividad del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  es superior a 1 y hay que tenerlo en cuenta en los cálculos (MARSHALL, 1980 a y b; MARSHALL & WARAKOMSKI, 1980).

### 2.3. Factores condicionantes.

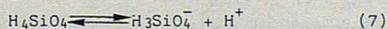
En la tabla 1 y 2 se reúnen las fórmulas geotermométricas basadas en el contenido en  $\text{SiO}_2$  de las aguas termales. La aplicación de uno u otro calibrado va a depender de una serie de condicionantes, fundamentalmente de:

- La influencia del pH del agua sobre la concentración de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .
- La variedad alotrópica de la sílice con la que se establezca el equilibrio.
- La presión.

MICHARD (1979) considera que la reacción de solubilización de la sílice es independiente del pH salvo si éste es muy elevado ( $\text{pH} > 9.5$ ). En aguas cuyo pH en la surgencia es elevado (9-10), medido a 20° C, la aproximación realizada al suponer que todo el  $\text{SiO}_2$  analizado está como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  no es satisfactoria (ARNORSSON et al., 1983 a; FRITZ, 1981). El reparto de la sílice en disolución entre su forma neutra y su principal forma iónica depende, como para todos los ácidos débiles, del pH de la solución definido por la constante de disociación:

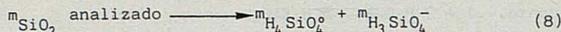
$$K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} \quad (6)$$

del equilibrio:



Esta disociación es despreciable si trabajamos a pH menores que 7. Sin embargo a pH de 9-10 la sílice en solución ya no se encontrará sólo como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (ecuación (1)) sino que

una parte lo hará como  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  (ecuación (7)). Por ello al realizar el análisis del contenido en  $\text{SiO}_2$  de estas aguas, lo que tenemos es:



(suponiendo que las actividades son iguales a las concentraciones de esas especies).

Por lo tanto, la afirmación inicial de MICHARD (1979) considerando la solubilización de la sílice independientemente del pH puede inducir a errores importantes cuando nos movemos en rangos de pH elevados. Los calibrados experimentales realizados hasta ahora para calcular las curvas de solubilidad de cuarzo o calcedonia se han realizado suponiendo que la disociación del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  es despreciable y que por lo tanto, la totalidad del  $\text{SiO}_2$  analizado en las aguas se encuentra como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

El uso de las ecuaciones (6) y (8) para estimar la temperatura del equilibrio, por ejemplo de la calcedonia, supone que el  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  es el único ácido débil afectado por los cambios de pH sufridos por el agua durante su enfriamiento hasta la temperatura en la que es medido este pH (a 20° C).

ARNORSSON et al. (1983 a) señala que, para aguas termales con pH superiores a 9, es posible calcular a partir del contenido total de sílice la concentración de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en profundidad resolviendo un sistema de ecuaciones constituido por las (6) y (8). La evaluación de la actividad del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en solución a una determinada temperatura requiere un proceso iterativo teórico que tenga en cuenta la acción amortiguadora de los otros ácidos débiles que se encuentran en solución.

El cálculo de este sistema de ecuaciones requiere conocer el valor de la constante de disociación del ácido silícico ( $K_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ ), a la temperatura en la que se ha realizado la medida del pH. El valor de esta constante en función de la temperatura viene dado por (ARNORSSON et al, 1983 b):

$$\log K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -2549 / T - 15.36 \cdot 10^{-6} T^2 \quad (9)$$

Cuando el pH medido a 20° C se aproxima a 10, los resultados de las ecuaciones (1) y (2) pueden no ser exactos debido a la influencia adicional de  $\text{HCO}_3^-$  sobre el pH. Por otro lado, a tan altos valores de pH, las concentraciones de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  deducidas están muy influidas por la imprecisión en la propia medida del pH. En este caso, para estimar las concentraciones de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  es mejor usar la concentración del Na y de la sílice total en solución en vez del pH medido, ya que ARNORSSON et al. (1983 a) encontraron que la relación  $a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+}$  (y  $m_{\text{Na}} / a_{\text{H}^+}$  aproximadamente) es constante para cada temperatura considerada. De esta manera, a partir de las ecuaciones (6) y (8) y de la relación:

$$m_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+} = K_{\text{Na}} \quad (10)$$

se puede obtener:

$$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{SiO}_4 \text{ (analizado)} / (K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot K_{\text{Na}} + 1) \quad (11)$$

como la variación de  $K_{\text{Na}}$  con la temperatura viene definida por (ARNORSSON et al, 1983 a):

$$\log K_{\text{Na}} = 2306 / T - 0.426 \quad (12)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (9) podemos calcular la concentración de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

El segundo punto a considerar cuando aplicamos un geotermómetro basado en sílice es la variedad alotrópica con la que se establece el equilibrio en profundidad. Las solubilidades del cuarzo, calcedonia y sílice amorfa han sido estudiadas por numerosos autores (HITCHEN, 1962; MOREY et al, 1962; FOUNIER & ROWE, 1966; etc.) presentando marcadas diferencias (fig. 1). La variedad alotrópica precipitada depende de la temperatura de la solución (ARNORSSON, 1975). De manera que por encima de 160° C la forma que interviene en el equilibrio con la sílice en disolución es el cuarzo. Entre 120° y 160° C el equilibrio puede estar controlado tanto por el cuarzo como por la calcedonia, y por debajo de 120° C únicamente por la calcedonia (MICHARD, 1979). Los límites de temperatura establecidos son meramente indicativos, ya que dependen de numerosos factores, como por ejemplo del pH.

Por último, hay que señalar que en casi todos los estudios y calibrados realizados sobre geotermómetros no se ha tenido en cuenta la presión, lo que para RAGNARSDOTTIR & WALTHER (1983) puede suponer la introducción de un error significativo. Ciertos análisis realizados en sistemas hidrotermales en los que existe una diferencia entre la presión litostática y la de fluidos revelan que la influencia de la presión sobre la solubilidad de los minerales está controlada por la presión hidrostática del fluido incluso si estos minerales se encuentran bajo presiones litostáticas importantes (BURTON & HELGESON, 1983; in RAGNARSDOTTIR & WALTHER, 1983). Los estudios experimentales llevados a cabo por RAGNARSDOTTIR & WALTHER (1983) dan como resultado la obtención de curvas de solubilidad del cuarzo en función de la temperatura (entre 180 - 340° C) a las presiones de saturación del agua, 250 y 500 bars (Fig. 2). Para una determinada concentración de SiO<sub>2</sub> disuelta (considerada toda como H<sub>4</sub> SiO<sub>4</sub>), la temperatura variará según la presión a la que se estableció el equilibrio.

#### 2.4. Tipos de geotermómetros. Calibrados.

Según la variedad alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en profundidad con el agua deberemos usar un geotermómetro sílice-cuarzo o bien sílice-calcedonia. La elección entre uno y otro, generalmente, no es un paso previo a la realización del estudio geotermométrico. En muchos casos la temperatura de la surgencia no es lo suficientemente elevada como para poder deducir que en profundidad la solución se encuentra en equilibrio únicamente con cuarzo. También puede ocurrir que la temperatura del acuífero esté en los rangos comprendidos entre 120° y 160° C en cuyo caso puede establecerse el equilibrio con cuarzo o calcedonia. O bien puede ocurrir que a temperaturas de base de 95-100° C las aguas se encuentren en equilibrio con el cuarzo (BOULEGUE et al., 1977). La elección sobre cual es la temperatura correcta (la definida por un geotermómetro sílice-cuarzo, por un geotermómetro sílice-calcedonia o ambos) suele ser un paso posterior al examen detallado del quimismo de las aguas, de los procesos de precipitación o disolución en los materiales que atraviesan, y de las temperaturas obtenidas a partir de otros geotermómetros.

##### 2.4.1. Geotermómetro sílice-cuarzo.

Existen diversos calibrados basados en este equilibrio. Casi todos son experimentales y fueron los primeros que se utilizaron. En la tabla 1 aparecen algunos de los distintos calibrados definidos por diferentes autores.

SIEVER (1962) estableció una curva de solubilidad del cuarzo en función de la temperatura, cuya ecuación geotermométrica responde a la ecuación (A) de la tabla 1.

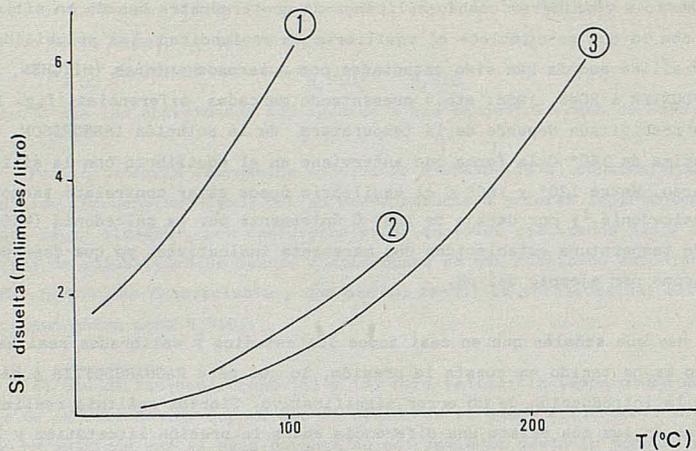


FIGURA 1. Solubilidad de distintas variedades de la sílice en función de la temperatura. 1. Sílice amorfa. 2. Calcedonia. 3. Cuarzo. (Según MICHARD, 1979).

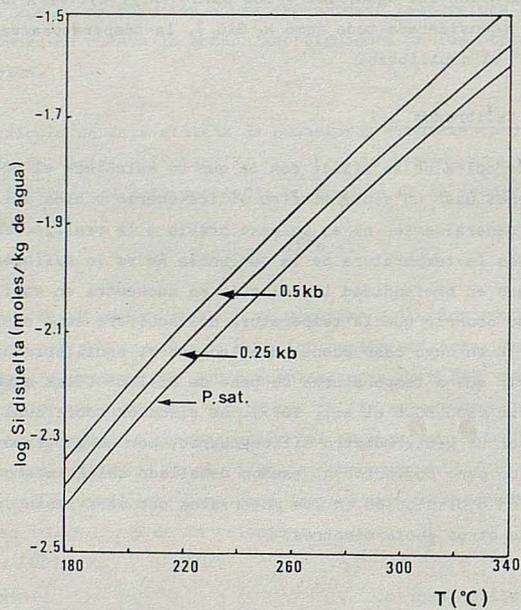


FIGURA 2. Variación de la solubilidad del cuarzo en función de la temperatura y a distintas presiones. (Según RAGNARSDOTTIR & WALTHER, 1983).

TABLA 1. ECUACIONES GEOTERMOMETRICAS BASADAS EN EL EQUILIBRIO SILICE DISUELTA-CUARZO.

ECUACION*	RANGO DE VALIDEZ (°C)	AUTORES
(A) $t = \frac{1132}{4.829 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	20 - 180°	STEVER (1962).
(B) $t = \frac{1309}{5.19 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	0 - 250°	FOUNIER (1977).
(C) $t = \frac{1322}{0.435 - \log \text{SiO}_2/60090} - 273.15$	-----	MICHARD (1979).
(D) $t = \frac{1164}{4.9 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	180 - 300°	ARNORSSON et al. (1983 a).
(E) $t = \frac{1498}{5.7 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	180 - 300 (después de pérdida adiabática de vapor a 100°C)	ARNORSSON et al. (1983 a).
(F) $t = \frac{1315}{5.205 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	-----	In SAXENA & GUPTA (1985).
(G) $**t = 874 - \frac{0.156 P}{(\log \text{SiO}_2/60090)^2} +$ $+ 411 \log \text{SiO}_2/60090 +$ $+ 51(\log \text{SiO}_2/60090)^2.$	180 - 340° y desde presión de saturación de H <sub>2</sub> O hasta 500 bars.	RAGNARSDOTTIR & WALTHER (1983).

\* Temperaturas obtenidas en °C. SiO<sub>2</sub> en ppm.

\*\*P representa la presión en bars.

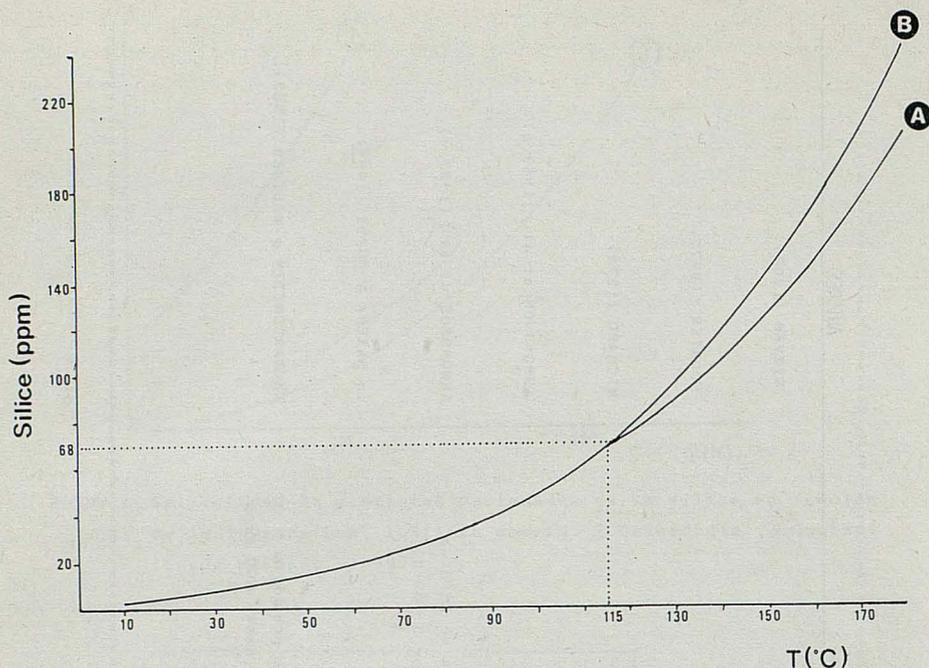


FIGURA 3. Relación sílice-temperatura según FOUNIER & TRUESDELL (1970). Curva A. Enfriamiento por conducción. Curva B. Enfriamiento por vaporización. Ambas curvas coinciden por debajo de 115° C (68 ppm de sílice).

El calibrado más conocido para calcular la temperatura en función del contenido en sílice es el de FOUNIER & TRUESDELL (1970), que establece dos curvas distintas según que el enfriamiento de las aguas se realice por conducción o vaporización (fig. 3). En la curva A, el aumento del contenido en sílice por ebullición o disminución por precipitación se supone despreciable. Así, la proporción de sílice del agua en superficie coincide con el adquirido en profundidad, por lo que estará en función de la temperatura a la que se ha establecido el equilibrio agua-roca. La curva B corresponde a los casos en los que el enfriamiento del agua va asociado a una vaporización por descenso de presión. De esta manera el contenido en sílice irá aumentando de forma progresiva hasta la superficie. Esta curva es aplicable a manantiales de alta temperatura y caudales elevados, mientras que la curva A es más apropiada a manantiales de bajos caudales y menores temperaturas donde las pérdidas de calor se realizan por conducción. Ambas curvas coinciden para temperaturas por debajo de 115° C (68 ppm de sílice). La utilización de este método conduce a estimaciones de temperaturas algo mayores que las definidas por el método de SIEVER (1962) (p. ej. CRUZ SAN JULIAN & GRANDA, 1979; CRUZ SAN JULIAN & MORALES, 1985).

Posteriormente a estos calibrados han ido apareciendo otros muchos. Las fórmulas geotermométricas definidas (tabla 1) requieren el uso del SiO<sub>2</sub> analizado en las aguas termales (expresado en ppm) bajo el supuesto, claro está, de que esa proporción de sílice en

disolución se encuentra en forma no disociada, como  $H_4SiO_4$ . Tal y como hemos discutido en el apartado 2.3. esta aproximación puede no ser válida cuando el pH de las aguas es elevado. FRITZ (1981) construyó varias curvas de solubilidad del cuarzo en función de la temperatura y del pH (entre 7 y 9). Como se puede ver en la figura 4, existe una marcada diferencia entre las curvas: conforme aumenta el pH aumenta la solubilidad a una temperatura dada. Este autor considera que las curvas de la figura 4 pueden servir para estimar un rango de temperaturas de base según los contenidos de  $SiO_2$  analizados en el agua ya que su pH en el reservorio no puede conocerse a ciencia cierta.

La influencia de la presión se valora en el calibrado (G) de la tabla 1 (RAGNARS-DOTTIR & WALTHER, 1983; fig. 2). Es aplicable a fluidos que han sufrido una pérdida adiabática de vapor en el rango de presión y temperatura que se indica en dicha tabla.

#### 2.4.2. Geotermómetro sílice-calcedonia.

Tal y como hemos señalado anteriormente, y de una manera general, por debajo de  $160^\circ C$  la sílice en solución puede estar en equilibrio con cuarzo y calcedonia, mientras que por debajo de  $120^\circ C$  lo está únicamente con calcedonia. Por ello en los sistemas geo-

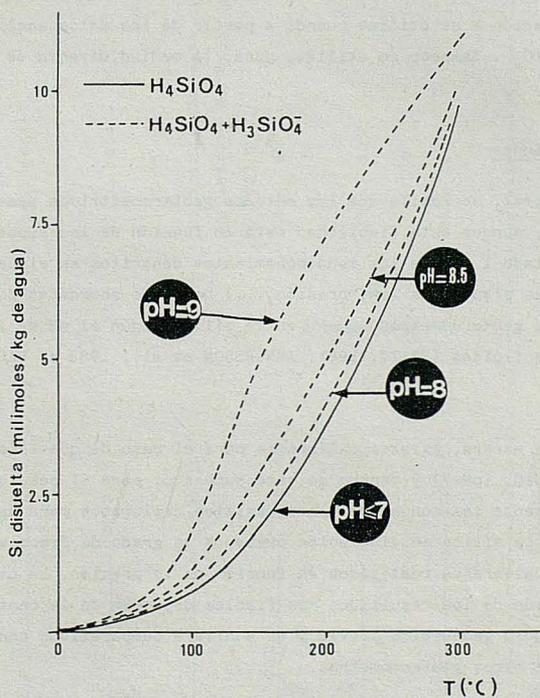


FIGURA 4. Curvas de solubilidad del cuarzo a distintos pH, de 0 a  $300^\circ C$  (FRITZ, 1981).

termales de entalpía no muy elevada, y también a modo de hipótesis de trabajo, puede suponerse que el contenido en sílice de estas aguas se encuentra en equilibrio respecto a la calcedonia.

En la tabla 2 se resumen algunos de los calibrados basados en este equilibrio. Las expresiones A, B y G corresponden a curvas de solubilidad de la calcedonia determinadas experimentalmente. Las C, D, E y F son calibrados de tipo empírico. En todos ellos se emplea la medida analítica directa de  $\text{SiO}_2$  en el agua (suponiendo que se encuentra en su totalidad como forma no disociada). La ecuación E se aplica en el caso de que el pH medido a  $20^\circ\text{C}$  (ver apartado 2.3.) sea superior a 10. En este caso no se utiliza en la fórmula la concentración de  $\text{SiO}_2$  medida, sino la concentración de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  calculada a partir de la ecuación (11) (ARNORSSON et al., 1983 a), es decir, la sílice en disolución que no ha sufrido disociación.

Para el caso de aguas con pH de 7.5-9.5, ARNORSSON et al. (1983 a) proponen el uso de las ecuaciones (6) y (8) para calcular la sílice que se encuentra en solución no disociada (como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) y aplican este resultado a la ecuación (C) de la tabla 2, ecuación que también se emplea a pH=7 cuando se supone que toda la  $\text{SiO}_2$  analizada se encuentra como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

La ecuación F se utiliza cuando a partir de los datos analíticos calculamos la actividad del  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Tampoco se utiliza, pues, la medida directa de las concentraciones de  $\text{SiO}_2$ .

## 2.5. Consideraciones

En general, se admite que los métodos geotermométricos basados en la sílice son los más fiables, aunque esta fiabilidad está en función de los supuestos que se han expresado en el apartado 1.2 y de los condicionamientos descritos en el apartado 2.3. Las distintas problemáticas planteadas (pH, presión,...) han sido abordadas por diferentes autores que calibran los geotermómetros basados en la sílice según el pH de las aguas o en función de la presión de fluidos (FRITZ, 1981; ARNORSSON et al., 1983 a; RAGNARSDOTTIR & WALTHER, 1983).

De esta manera, existen calibrados para el caso de que la sílice analizada se encuentre como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (pH=7) y dentro de este supuesto, para el caso que calculemos actividades y no simplemente las concentraciones. Existen calibrados para aguas termales a pH elevado y en las que la sílice en disolución presenta un grado de disociación considerable. Y por último existen calibrados realizados en función de la presión. La utilización de uno u otro, o bien la elección de los resultados más fiables dependen de la cantidad de datos disponibles, de un estudio geoquímico previo y de análisis comparativos con los resultados alcanzados por medio de otros geotermómetros.

La mayoría de los geotermómetros basados en la sílice se han calibrado experimentalmente, calculando las curvas de solubilidad del cuarzo o calcedonia. Sin embargo ninguno de los calibrados realizados son coincidentes ya que dependen de los datos de solubilidades que constituyen la base de los cálculos. Por ejemplo, existen importantes desacuerdos en cuanto

TABLA 2. ECUACIONES GEOTERMOMETRICAS BASADAS EN EL EQUILIBRIO SILICE DISUELTA-CALCEDONIA.

ECUACION *	RANGO DE VALIDEZ (°C)	AUTORES
(A) $t = \frac{1032}{4.69 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	25 - 180°	FOUNIER (1973, 1977).
(B) $t = \frac{1015}{0.125 + \log \text{SiO}_2/60090} - 273.15$	25 - 180°	MICHARD (1979).
(C) $t = \frac{1112}{4.91 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	25 - 180°	ARNORSSON et al. (1983 a).
(D) $t = \frac{1264}{5.31 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	25 - 180° (después de la pérdida adiabática de vapor por el fluido a 100° C).	ARNORSSON et al. (1983 a).
(E) **t = $\frac{1021}{4.69 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	25 - 180°	ARNORSSON et al. (1983 a).
(F) ***t = $\frac{1101}{0.11 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	25 - 180°	ARNORSSON et al. (1983 a).
(G) $t = \frac{1015.1}{4.65 - \log \text{SiO}_2} - 273.15$	25 - 180°	In: SAXENA & GUPTA (1985).

\*Temperaturas obtenidas en °C. SiO<sub>2</sub> en ppm.

\*\*Se utiliza en esta fórmula la fracción de la sílice analizada en el agua presente como forma no ionizada y calculada según la ecuación (11). Aconsejable en aguas de pH alto (9-10).

\*\*\*Esta ecuación se utiliza cuando calculamos la actividad del H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en las aguas analizadas, por ejemplo, mediante un programa de ordenador. No se utiliza pues la medida analítica directa de la concentración de SiO<sub>2</sub> en las aguas termales. En este caso SiO<sub>2</sub> en moles/kg.

a la solubilidad del cuarzo entre 200 y 300° C (KENNEDY, 1950; MOREY et al., 1962; CRERAR & ANDERSON, 1971; WALTHER & HELGESON, 1977, 1979; FOUNIER, 1979; FOUNIER & POTTER, 1982), desacuerdos que pueden llegar a manifestarse en los cálculos geotermométricos dando diferencias de hasta 20° C según el calibrado usado (RAGNARSDOTTIR & WALTHER, 1983).

Lógicamente, todo lo que acabamos de citar respecto a la geotermometría de la sílice depende de que a lo largo del ascenso del agua no se haya producido ningún tipo de modificación en la concentración de la sílice disuelta. Pero en la naturaleza estas modificaciones son posibles (MICHARD, 1979) como consecuencia de:

- Mezcla con aguas superficiales.
- Procesos de precipitación o de ebullición.
- Precipitación de sílice amorfa u otras fases cristalinas.

Algunos de estos procesos han sido frecuentemente observados y la problemática que implican en geotermometría se ha intentado solucionar por diferentes métodos (FOUNIER et al., 1974; TRUESDELL & FOUNIER, 1975; FOULLAC et al., 1976; MICHARD, 1977), todos ellos basados en amplios estudios comparativos sobre la hidroquímica de la zona considerada.

### 3. GEOTERMOMETROS CATIONICOS

#### 3.1. El geotermómetro Na-K

##### 3.1.1. Generalidades

Desde que WHITE (1964, 1970), ELLIS & MAHON (1967) y ELLIS (1970) señalaron que la relación Na/K aumentaba en las aguas termales con el descenso de temperatura, esta relación ha sido repetidamente usada como geotermómetro.

Los calibrados propuestos para la relación Na/K, lo mismo que aquellos que se basan en el contenido en sílice, son muy numerosos. La utilización y evolución de este geotermómetro ha hecho que surgieran a la luz claramente alguno de sus inconvenientes, lo cual ha favorecido la aparición de otros tipos de geotermómetros catiónicos que pretenden solucionar la problemática del Na-K (como por ejemplo, la relación Na-K-Ca o la relación Na/Li).

En principio, la relación Na/K parece poseer algunos caracteres excelentes para su uso como geotermómetro, puesto que esta relación se modifica muy lentamente al disminuir la temperatura, y parece ser insensible a procesos de concentración o dilución, especialmente en mezcla de aguas superficiales, que son a menudo más diluidas que las termales (MICHARD, 1979).

Las modificaciones de la relación Na/K al variar la temperatura son más lentas que las del contenido en sílice, por lo que las temperaturas calculadas por cualquier calibrado del geotermómetro Na-K suelen ser más altas que las obtenidas por los geotermómetros basados en el contenido en sílice (CRUZ SAN JULIAN & GRANDA, 1979; MICHARD, 1979; SAXENA & D'AMORE, 1981; SAXENA & GUPTA, 1985; etc.).

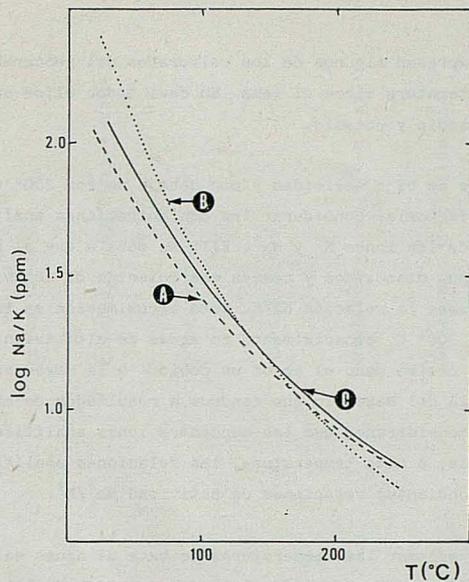


FIGURA 5. Relación Na/K - Temperatura. Curva A- Relación geotermométrica de WHITE & ELLIS (in ARNORSSON et al., 1983 a). Curva B- Equilibrio albíta-microclina según datos de HELGESON (1969). Curva C- Relación geotermométrica establecida por ARNORSSON et al. (1983 a).

### 3.1.2. Bases teóricas del geotermómetro

La relación geotermométrica representada por estos cationes está ligada a los equilibrios de la albíta y feldespato potásico (microclina, por ejemplo, como feldespato potásico de menor temperatura) en solución:



Si las dos condiciones de equilibrio se cumplen simultáneamente, podemos escribir:

$$\log \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{K}^+}} = \log K_{\text{albíta}} - \log K_{\text{microclina}} = K(T) \quad (15)$$

Casi todos los calibrados basados en este método geotermométrico han sido realizados empíricamente. En la figura 5 se presenta, entre otras, la curva de equilibrio albíta-microclina realizada por ARNORSSON et al. (1983 a) según los datos termodinámicos de HELGESON (1969). Esta curva es distinta si consideramos los datos más recientes de HELGESON et al. (1978). Ello confirma la dificultad de los estudios experimentales sobre este equilibrio. Existen distintas posibilidades de elegir los datos termodinámicos entre los diferentes feldespatos estudiados experimentalmente y por lo tanto distintas funciones de la temperatura respecto a la relación  $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+}$ . (FRITZ, 1981).

### 3.1.3. Calibrados

En la tabla 3 se expresan algunos de los calibrados del geotermómetro Na-K más frecuentemente usados en la literatura sobre el tema. En casi todos ellos se utilizan las concentraciones analizadas de sodio y potasio.

Para aguas termales de baja salinidad y por debajo de los 250° C se puede admitir, como una aproximación satisfactoria, considerar las concentraciones analizadas de sodio y potasio como las actividades de los iones  $K^+$  y  $Na^+$ . Ello se debe a que el sodio y potasio, en soluciones diluidas, están muy disociados y poseen coeficientes de actividad muy similares que se anulando cuando calculamos la relación Na/K. Esta aproximación es inadecuada cuando las temperaturas se aproximan a 300° C, especialmente en aguas de alta salinidad y con altos contenidos en sulfato. En este último caso el error es debido a la mayor estabilidad de la especie iónica  $KSO_4^-$  respecto a la del  $NaSO_4^-$ , lo que conduce a resultados de mayor temperatura al aplicar los geotermómetros considerando que las concentraciones analíticas representan las actividades. Para aguas salinas, a alta temperatura, las relaciones analíticas de Na/K suelen ser mayores que las correspondientes relaciones de actividad  $Na^+/K^+$ .

Por lo tanto, para estimar las temperaturas de base de aguas salinas (con 5000 ppm de Cl), por medio del geotermómetro Na-K, cuando trabajamos esperando altas temperaturas (mayores de 250° C) es aconsejable aplicar las actividades del  $Na^+$  y  $K^+$  en vez de las concentraciones analíticas (ARNORSSON et al., 1983 a). El cálculo de las respectivas actividades puede realizarse con ayuda de programas de ordenador como los propuestos por TRUESDELL & SINGERS (1974) o por ARNORSSON et al. (1982) y aplicar los resultados a la ecuación geotermométrica (H) de la tabla 3.

Como vemos en dicha tabla, son numerosas las ecuaciones geotermométricas propuestas por distintos autores basadas en la relación Na-K. Suelen presentar diferencias más o menos marcadas entre ellas. La ecuación de ELLIS (1970) (ecuación (B), tabla 3) presenta valores aproximadamente intermedios entre las distintas temperaturas calculadas por el resto de calibrados conocidos hasta entonces (CRUZ SAN JULIAN & GRANDA, 1979).

### 3.1.4. Problemática ligada al uso del geotermómetro Na-K

El inconveniente fundamental de este geotermómetro es que su uso supone que el equilibrio representado por la ecuación (15) ha sido alcanzado. Sin embargo, es bastante difícil demostrar que ello ha ocurrido en efecto. Sería necesario conocer la actividad del aluminio en profundidad; pero los datos sobre el aluminio son muy escasos, y por otro lado varía muy rápidamente durante el enfriamiento de las aguas (MICHARD, 1979).

Ya hemos señalado las dificultades existentes a la hora de plantear estudios experimentales sobre el equilibrio involucrado en este geotermómetro y la problemática planteada a altas temperaturas en aguas de salinidad considerable. Además, la relación Na/K o el equilibrio que la condiciona puede ser modificada por el contacto prolongado de las aguas con rocas sedimentarias y por la presencia de arcillas y su importante capacidad de cambio iónico (FRITZ, 1981).

TABLA 3. ECUACIONES GEOTERMOMETRICAS DEL METODO Na-K.

ECUACION *	RANGO DE VALIDEZ (°C)	AUTORES
(A) $t = \frac{856}{0.63 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	-----	WHITE (1964, 1970).
(B) $t = \frac{908}{0.70 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	-----	ELLIS (1970).
(C) $t = \frac{777}{0.70 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	-----	FOUNIER & TRUESDELL (1973).
(D) $t = \frac{856}{0.857 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	100 - 275°	In TRUESDELL (1975).
(E) $t = \frac{1217}{1.483 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	100 - 300°	FOUNIER (1979).
(F) $t = \frac{933}{0.993 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	25 - 250°	ARNORSSON et al. (1983 a).
(G) $t = \frac{1319}{1.699 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	250 - 350°	ARNORSSON et al. (1983 a).
(H) **t = $\frac{908}{0.692 + \log \text{Na/K}} - 273.15$	25 - 250°	ARNORSSON et al. (1983 a).

\*Temperaturas obtenidas en °C. SiO<sub>2</sub> en ppm.

\*\*Esta ecuación se utiliza cuando calculamos para el agua termal considerada las actividades de Na y K. En este caso, Na y K en moles/kg.

Para terminar hay que señalar que este geotermómetro, ligado al equilibrio de feldespatos alcalinos, no tiene en cuenta el papel del calcio, y la presencia de este elemento, incluso en las plagioclasas más sódicas, provoca modificaciones en el equilibrio a alta temperatura.

### 3.2. Geotermómetro Na-K-Ca

Aparte de los problemas señalados en el apartado 3.1.4. para el geotermómetro Na-K, FOUNIER & TRUESDELL (1973) demostraron que su uso era inadecuado en aguas termales con altas concentraciones de Ca o bien en aguas cuya temperatura de base es inferior a los 180° C. Por ello propusieron un geotermómetro para aguas con estas características. Se trata de un geotermómetro totalmente empírico que responde a la ecuación:

$$\log \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+} + \beta \log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} = -2.24 + \frac{1647}{T} \quad (16)$$

de donde podemos obtener:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{1647}{\log (\text{Na}/\text{K}) + \beta \log (\sqrt{\text{Ca}}/\text{Na}) + 2.24} - 273.15 \quad (17)$$

El coeficiente  $\beta$  tiene dos valores, 4/3 o 1/3. Si con el valor de  $\beta = 4/3$  obtenemos una temperatura superior a 100° C es necesario calcular la temperatura con  $\beta = 1/3$ . Si con  $\beta = 4/3$  obtenemos un valor inferior a los 100° C podemos considerar esta temperatura como válida.

Según sus autores, este método da mejores resultados que el geotermómetro Na-K. Sin embargo, han sido propuestas numerosas correcciones de este calibrado ya que el método presenta bastantes problemas.

Por un lado, la precipitación o disolución de carbonato cálcico, bastante frecuente en sistemas hidrotermales, conlleva un riesgo de error al aplicar el geotermómetro Ca-Na-K. Ello fue considerado por PACES (1975) para las aguas termales, en medio granítico y a temperaturas inferiores a 75° C, proponiendo una corrección de la ecuación en función de la presión de  $\text{CO}_2$ :

$$\log \frac{\text{Na}}{\text{K}} + 4/3 \log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} + 0.253 \log \text{PCO}_2 = \frac{1647}{T} - 3.57 \quad (18)$$

No se ha propuesto ninguna modificación o calibrado del geotermómetro Na-K-Ca para temperaturas superiores a los 75° C.

Por otro lado, FOUNIER & POTTER (1979) han propuesto una segunda modificación de este geotermómetro teniendo en cuenta la influencia del magnesio en aguas ricas en este elemento, y aplicable a también a aguas con temperaturas demasiado elevadas calculadas mediante el método de Na-K-Ca. La corrección se realiza sobre la temperatura calculada por la geotermometría Na-K-Ca según un coeficiente R definido como:

$$R = \frac{(2 \text{ Mg}) \times 100}{2 \text{ Mg} + 2 \text{ Ca} + \text{K}} \quad (\text{en moles/kg}) \quad (19)$$

llevándose ambos datos a unas tablas construídas al efecto. FOUNIER & POTTER (1979) consideran que esta corrección no es aplicable si la temperatura inicial obtenida por el geotermómetro Na-K-Ca es inferior a 70° C, o bien si R es superior a 50. Esta corrección puede ser despreciada en aguas con concentraciones de Mg muy bajas ( $R < 0.5$ ) respecto a los otros cationes.

La utilización del geotermómetro Na-K-Ca se ha reducido en muchos casos a ser una mera comprobación de las temperaturas y deducciones geoquímicas realizadas por medio de otros geotermómetros. De esta manera considera FRITZ (1981) la corrección de FOUNIER & POTTER (1979), y MICHARD (1979) señala que si con  $\beta = 4/3$  obtenemos una temperatura inferior a 100°C es preferible calcular la temperatura por el método Na-K, pero no a la inversa.

### 3.3. Geotermómetro Na-Li

El estudio de más de 140 sistemas geotermales en todo el mundo realizado hasta la actualidad puede permitir un análisis de relaciones empíricas entre determinados elementos presentes en el agua y la temperatura de la misma en profundidad.

De esta manera FOUILLAC & MICHARD (1979) propusieron el geotermómetro Na/Li. Para aguas con una salinidad débil o moderada, la relación termométrica puede escribirse como:

$$\log \text{Na/Li} = 1000/T - 0.38 \quad \rightarrow \quad t^{\circ} \text{C} = \frac{1000}{\log \text{Na/Li} + 0.38} - 273.15 \quad (20)$$

En el caso de salmueras con concentraciones de  $\text{Cl}^-$  mayores de 0.3 moles/kg de agua, la ecuación geotermométrica calculada por estos autores es:

$$\log \text{Na/Li} = 1195/T - 0.13 \quad \rightarrow \quad t^{\circ} \text{C} = \frac{1195}{\log \text{Na/Li} - 0.13} - 273.15 \quad (21)$$

No existe en la actualidad una explicación para el funcionamiento de este geotermómetro empírico.

Según señalan FOUILLAC & MICHARD (1979), esta relación Na-Li no permite calcular la temperatura de base con la misma precisión como por ejemplo la geotermometría basada en la sílice o en la relación Na/K. La relación Na/Li nos dará una estimación aproximada dentro de un rango de error de  $\pm 20^{\circ} \text{C}$ . Sin embargo, parece ser que las concentraciones de Na y Li se mantienen invariables durante el ascenso del fluido termal.

Se trata por tanto de un geotermómetro algo impreciso en sus estimaciones, aunque como mínimo podrá ser utilizado para discutir el significado de las temperaturas definidas por otros métodos geotermométricos.

## 4. CONSIDERACIONES FINALES

De la exposición y revisión sobre los geotermómetros químicos usados en la determinación de la temperatura de base de los sistemas geotermales que hemos realizado, lo primero que llama la atención, en nuestra opinión, son los estrictos supuestos en los que se basa su utilización.

El partir de una serie de idealizaciones sólo debe permitirnos desarrollar una base sobre la que deberíamos comenzar a discutir el fenómeno a estudiar en Geología. La obtención rigurosa de unos rangos estrechos de temperatura a partir de las técnicas geotermométricas usuales requiere un estudio geoquímico exhaustivo tanto de las aguas como de las rocas asociadas, además de la comprobación de resultados por medio de las diversas curvas geotermométricas.

Pese a la gran cantidad de variables aleatorias que parecen controlar los resultados obtenidos por técnicas geotermométricas, los estudios directos de la temperatura por sondeo, realizados hasta ahora en algunos sistemas geotermales no parecen señalar la presencia de grandes errores (ARNORSSON et al., 1982, 1983).

Por otro lado existen procesos de mezcla con aguas superficiales así como distintos fenómenos que alteran o modifican el quimismo original de las aguas termales establecido en profundidad. Estos procesos van a influir sobre alguno de los condicionamientos de aplicabilidad de los geotermómetros aunque existen métodos que permiten establecer las variaciones introducidas y de esta manera corregir su influencia.

El grado de refinamiento en los calibrados es cada vez mayor pero todavía existen importantes discrepancias incluso dentro del mismo tipo de geotermómetro, por lo que los resultados deben ser tomados con cautela. Aún en el caso de llegar a conocer el funcionamiento de los geotermómetros, como señala entre otros MICHARD (1979), su uso debe ser razonablemente crítico.

##### 5. BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON, G.N. and BURHAM, C.W. (1965). The solubility of quartz in superficial water. *Amer. Jour. Sci.*, 263, 494-511.
- ARNORSSON, S. (1975). Application of the silica geotermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Amer. Jour. Sci.*, 275, 763-784.
- ARNORSSON, S.; SIGURDSSON, S. and SVAVARSSON, H. (1982). The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1513-1532.
- ARNORSSON, S.; GUNNLAUGSSON, E. and SVAVARSSON, H. (1983 a). The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 567-577.
- ARNORSSON, S.; GUNNLAUGSSON, E. and SVAVARSSON, H. (1983 b). The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 547-566.
- BOULEGUE, J.; FOUILLAC, C.; MICHARD, G. and OUZOUNIAN, G. (1977). Applications géothermiques de l'étude géochimique des eaux thermales des Pyrénées Orientales. *Sém. sur l'énergie géothermique. CEE. Bruxelles. EUR 5920*, 2, 455-468.
- CHEVERRY, C. (1974). Contribution á l'étude pédologique des polders du Lac Tchad. Dynamique des sels en milieu continental subaride, dans des sédiments argillieux et organiques. *These Sci. Strasbourg*, multigr., 275 pp.

- CRERAR, D.A. and ANDERSON, G.M. (1971). Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. *Chem. Geol.*, 8, 107-122.
- CRUZ SAN JULIAN, J. y GRANDA, J.M. (1979). Temperatura de base de las aguas termales de la provincia de Granada. II simposio Nacional de Hidrogeología, Técnicas especiales, 547-567.
- CRUZ SAN JULIAN, J. y MORALES, T. (1985). Termometría geoquímica de aguas termales del País Vasco. *Bol. Geol. Min.*, 96, 50-57.
- ELLIS, A.J. (1957). Chemical equilibrium in magmatic gases. *Am. J.Sci.*, 255, 416-431.
- ELLIS, A.J. (1966). Volcanic hydrothermal areas and the interpretation of thermal water compositions. *Bull. Volcanol.*, 29, 575-584.
- ELLIS, A.J. (1970). Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics (Spec. Issue, 2)*, 2, 516-528.
- ELLIS, A.J. and MAHON, W.A.J. (1967). Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interaction (part II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 519-539.
- FOUILLAC, C.; MICHARD, G.; OUZONIAN, G. and CAILLEUX, P. (1976). Modifications subsuperficielles de la composition chimique des eaux thermales du Massif Central Français. *Symp. on thermal waters, geothermal energy and volcanism of the Mediterranean Area*, 2, 202-216.
- FOUILLAC, C. and MICHARD, G. (1979). Un géothermomètre empirique: le rapport Na/Li des eaux. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 288B, 123-126.
- FOUNIER, R.O. (1979). Discussion: Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 279, 1070-1078.
- FOUNIER, R.O. and ROWE, J.J. (1966). Estimation of underground temperatures from silica content of waters from hot springs and wet steam wells. *Amer. J. Sci.*, 264, 685-697.
- FOUNIER, R.O. and TRUESDELL, A.H. (1970). Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot springs waters of Yellowstone National Park (Wyoming, USA). *Geothermics (Spec. Issue, 2)*, 2, 529-535.
- FOUNIER, R.O. and TRUESDELL, A.H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255-1275.
- FOUNIER, R.O.; WHITE, D.F. and TRUESDELL, A.H. (1974). Geochemical indicators of subsurface temperatures. I. Basic assumptions. *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, 2, 259-262.
- FOUNIER, R.O. and POTTER, R.N. II (1982). An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900° C at pressures up to 10.000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1975-1978.
- FRITZ, B. (1981). Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sciences Geologique*, men. 65, 197 pp. CNRS.
- GAC, J.Y. (1979). Géochimie du Bassin du lac Tchad. Bilan de l'alteration, de l'érosion et de la sédimentation. *These Sci. Strasbourg*, 194 pp.
- HEALD, E.F.; NAUGHTON, J.J. and BARNES, L.L. (1963). The chemistry of volcanic gases. *J. Geophys. Res.*, 68, 539-557.
- HELGESON, H.C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.

- HELGESON, H.G.; DELANY, J.M.; NESBITT, H.W. and BIRD, D.K. (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278A, 1-229.
- HEMLEY, J.J.; MONTROYA, J.W.; CHRIST, C.L. and HOSTLETER, P.B. (1977). Mineral equilibria in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations. *Amer. J. Sci.*, 277, 322-351.
- HITCHEN, R.W. (1963). The stability of silica in water. U.S. Geol. Surv. Water-Supply, Paper 1728A.
- KENNEDY, G.C. (1950). A portion of the system silica-water. *Econ. Geol.*, 45, 629-653.
- MAHON, W.A.J. (1966). Silica in hot water discharge from drillholes at Werakei, New Zealand. *New Zeal. J. Sci.*, 9, 135-144.
- MARINER, R.H.; RAPP, J.B.; WILLEY, L.M. and PRESSER, T.S. (1974). The chemical composition and estimated minimum thermal reservoir temperatures of the principal hot springs of northern and central Nevada. U.S. Geol. Surv. Open File rep., 32pp.
- MARINER, R.H.; PRESSER, T.S. and EVANS, W.C. (1976). Chemical composition and calculated aquifer temperature for selected wells and springs of Honey Lake Valley, California. U.S. Geol. Surv. Open File Rep., 76-783, 10 pp.
- MARINER, R.H.; PRESSER, T.S. and EVANS, W.C. (1977). Hot springs on the central Sierra Nevada, California. U.S. Geol. Surv. Open File Rep., 77-559, 27 pp.
- MARSHALL, W.L. (1980). Amorphous silica solubilities. I. Behaviour in aqueous sodium nitrate solutions. 25-300° C, 0-6 molal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 907-913.
- MARSHALL, W.L. (1980). Amorphous silica solubilities. III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behaviour in salt solutions, 0-300° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 925-931.
- MARSHALL, W.L. and WARAKOMSKY, J.M. (1980). Amorphous silica solubilities. II. Effect aqueous salt solution at 25° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 915-924.
- MATSUO, S. (1960). On the origin of volcanic gases. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 8, 222-245.
- MICHARD, G. (1977). Modification de la répartition des espèces chimiques lors du refroidissement d'une eau thermale. *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 284 C, 949-952.
- MICHARD, G. (1979). Géothermomètres chimiques. BRGM (2 série), section III, 2, 183-189.
- MOREY, G.W.; FOUNIER, R.O. and ROWE, J.J. (1962). The solubility of quartz in water in temperature interval from 25° to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 1029-1043.
- PACES, T. (1975). A systematic deviation from Na-Ca-K geothermometer below 75° C and above 0.0001 atm. PCO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 541-544.
- RAGNARSDOTTIR, K.V. and WALTHER, J.V. (1983). Pressure sensitive silica geothermometer determined from quartz solubility experiments at 250° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 941-946.
- SAXENA, V.K. and D'AMORE, F. (1981). Aquifer chemistry of the Puga and Chumatang high temperature geothermal systems in India. *Jour. Volcanol. and Geothermal Res.*, 21, 333-346.

- SAXENA, V.K. and GUPTA, M.L. (1985). Aquifer chemistry of thermal waters of the Godavari Valley, India. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, 25, 181-191.
- SIEVER, R. (1962). Silica solubility 0°-200° C and the diagenesis of siliceous sediments. *Jour. of Geology*, 70-2, 127-150.
- TRUESDELL, A.H. and FOUNIER, R.O. (1975). Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin. II symp. on Geothermal Resources, 1, 342-366.
- WALTHER, J.V. and HELGESON, H.C. (1977). Calculation of thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 279, 1078-1082.
- WALTHER, J.V. and HELGESON, H.C. (1979). Reply: Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 279, 1078-1082.
- WHITE, D.E. (1964). Preliminary evaluation of geothermal areas by geochemistry, geology and shallow drilling. In *geothermal energy. I. United Nations Conf. New Sources of Energy, Rome, 1961, Proc.*, 2, 402-408.
- WHITE, D.E. (1970). Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploration of geothermal energy sources. *Geothermics (Spec. Issue, 2)*, 1, 58-80.
- WHITE, D.E.; FOUNIER, R.O.; MUFFLER, L.P.J. and TRUESDELL, A.H. (1975). Physical results of research drillings in thermal areas of Yellowstone National Park, Wyoming. *U.S. Geol. Surv. Prof. paper*, 892, 77 pp.
- WOLLAST, R. (1974). The silica problem. In *Marine Chemistry (Goldberg, E.D., edit.)*. Wiley Interscience, 359-392.
- WOLLAST, R. and DE BROEU, F. (1971). Study of the behaviour of dissolved silica in the stuary of the Scheldt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 613-620.

#### AGRADECIMIENTOS

L.F. Auqué ha realizado este trabajo con la ayuda de una beca de investigación del CONAI de la Diputación General de Aragón. J. Fernández dispone de una ayuda del Instituto de Estudios Turolenses para el estudio de las aguas termales de Teruel. A ambos organismos expresamos nuestro agradecimiento.

Asimismo hacemos extensivo este agradecimiento al Dr. Juan Mandado Collado por la revisión crítica del manuscrito y por sus valiosos consejos, aclaraciones y puntualizaciones.