

## Tesis de Posgrado

# Estudio de soluciones diluídas en las cercanías del punto crítico del solvente

Marceca, Ernesto José

1993

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Marceca, Ernesto José. (1993). Estudio de soluciones diluídas en las cercanías del punto crítico del solvente. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2596\\_Marceca.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2596_Marceca.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Marceca, Ernesto José. "Estudio de soluciones diluídas en las cercanías del punto crítico del solvente". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1993. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2596\\_Marceca.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2596_Marceca.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

# Estudio de Soluciones Diluidas en las Cercanías del Punto Crítico del Solvente

Autor:

**Ernesto José Marceca**

Director de Tesis:

**Roberto J. Fernández Prini**

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

**-1993-**

*Tesis*  
*258/2*  
*17/9*



a Felipe y Adali



# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Comportamiento de las Mezclas de Fluidos en la Región Crítica	2
1.2	Objetivo del Trabajo	11
<b>2</b>	<b>Determinación Experimental de Solubilidades</b>	<b>13</b>
2.1	Experimentación en la Zona Crítica . . . . .	14
2.2	Método Espectroscópico en Celda de Alta Presión . . . . .	18
2.2.1	Descripción y Operación	18
2.2.2	Solubilidad Experimental . . . . .	21
2.2.3	Absortividad Molar de la Solución . . . . .	23
2.3	Método de Extracción y Cuantificación de Muestras de Solución . . . . .	25
2.3.1	Descripción y Operación	25
2.3.2	Solubilidad Experimental . . . . .	31
2.4	Gases y Sólidos Empleados . . . . .	32
2.5	Precisión de los Resultados y Límites de Detección	36
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>39</b>
3.1	Solubilidad de Sólidos en la Zona Crítica de $C_2H_4$ . . . . .	40
3.1.1	Medidas Experimentales . . . . .	40
3.1.2	Corridas Isotérmicas e Isobáricas . . . . .	41
3.1.3	La Densidad del Sistema como Variable . . . . .	46

---

3.2	Solubilidad de Sólidos en la Zona	
	Crítica de SF <sub>6</sub> . . . . .	48
3.2.1	Medidas Experimentales . . . . .	48
3.2.2	Corridas Isotérmicas e Isobáricas . . . . .	48
3.2.3	La Densidad del Sistema como Variable . . . . .	53
3.3	Solubilidad de Sólidos en la Zona	
	Crítica de ClF <sub>3</sub> . . . . .	55
3.3.1	Medidas Experimentales . . . . .	55
3.3.2	Corridas Isotérmicas e Isobáricas . . . . .	55
3.3.3	La Densidad del Sistema como Variable . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Análisis Comparativo de los Resultados</b>	<b>61</b>
4.1	Cálculo de Propiedades Termodinámicas de Mezcla . . . . .	62
4.1.1	Relaciones Termodinámicas y Aproximaciones Empleadas . . . . .	62
4.1.2	Volúmenes, Entropías y Entalpías Parciales Molares a Dilución Infinita . . . . .	64
4.1.3	Propiedades de Mezcla no Divergentes: ( $\partial p/\partial X_2$ ) <sub>T,V</sub> <sup>∞</sup> y ( $\partial S/\partial X_2$ ) <sub>T,V</sub> <sup>∞</sup>	74
4.2	La Solubilidad en los Distintos Sistemas Experimentales . . . . .	81
4.2.1	Influencia de las Interacciones Soluta-Solvente en la Solubilidad . . . . .	81
4.2.2	Factores de Enriquecimiento de los Solutos . . . . .	84
4.2.3	Especificidad Química en la Interacción Soluta-Solvente . . . . .	88
<b>5</b>	<b>Discusión en Términos Microscópicos</b>	<b>97</b>
5.1	Empleo de Dos Modelos Clásicos . . . . .	98
5.1.1	Ecuación de Estado de van der Waals para Mezclas	99
5.1.2	Modelos de Red para Mezclas . . . . .	104
5.1.3	Propiedades de Mezcla de los Modelos Descriptos . . . . .	118
5.2	Conclusiones . . . . .	122
	<b>Bibliografía</b>	<b>127</b>

# Lista de Figuras

1.1	Superficie de coexistencia y línea crítica líquido-vapor de un fluido binario en el espacio termodinámico de variables campo temperatura $T$ , presión $p$ y fugacidad del soluto $f_2$ . .	3
1.2	Proyección $p$ - $T$ de una porción del diagrama de fases de una mezcla binaria.	5
1.3	Localización de la zona de medidas experimentales en la superficie ( $p/p^c$ , $\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c$ , $T/T^c$ ) del solvente (área punteada).	6
2.1	Gradientes macroscópicos de densidad en $\text{CO}_2$ debidos a la compresión que produce el campo gravitatorio en el rango de unas pocas décimas de grado del punto crítico.	15
2.2	Contornos que delimitan una indeterminación de 1% en la densidad de eteno, debidos a errores de la presión (izquierda) y de la temperatura (derecha).	16
2.3	Contornos que delimitan la diferencia de densidad entre eteno puro y eteno conteniendo 0.15% de metano.	18
2.4	Celda óptica de acero inoxidable para medidas espectroscópicas de alta presión.	19
2.5	Esquema del sistema de carga y purificación del solvente.	21
2.6	a. Espectro uv-visible de la celda espectrofotométrica en vacío, línea continua; y conteniendo $11 \text{ mol.dm}^{-3}$ de eteno a 298 K, línea de trazos. b. Absorbancia de la celda espectrofotométrica conteniendo eteno a 298 K en función de la densidad del fluido .	23
2.7	Celda de flujo de alta presión para la equilibración de soluciones saturadas. .	29
2.8	Dispositivo de extracción y cuantificación de muestras a alta presión.	30
3.1	Solubilidad isotérmica de $\text{CIII}_3(\text{s})$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ en función de la presión.	41
3.2	Solubilidad isotérmica de $\text{Cl}_4(\text{s})$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ en función de la presión.	41



3.3	Solubilidad isobárica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ y $\text{Cl}_4(\text{s})$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ , a $p=6.370$ MPa, en función de la temperatura. . . . .	44
3.4	Solubilidad isotérmica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ en función de la densidad del solvente.	47
3.5	Solubilidad isotérmica de $\text{Cl}_4(\text{s})$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ en función de la densidad del solvente.	47
3.6	Solubilidad isotérmica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ en $\text{SF}_6$ en función de la presión.	51
3.7	Solubilidad isotérmica de $\text{Cl}_4(\text{s})$ en $\text{SF}_6$ en función de la presión.	51
3.8	Solubilidad isobárica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ en $\text{SF}_6$ , en función de la temperatura. . . . .	52
3.9	Solubilidad isotérmica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ en $\text{SF}_6$ en función de la densidad del solvente.	54
3.10	Solubilidad isotérmica de $\text{Cl}_4(\text{s})$ en $\text{SF}_6$ en función de la densidad del solvente. .	54
3.11	Solubilidad isotérmica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ en $\text{ClIF}_3$ en función de la presión.	58
3.12	Solubilidad isotérmica de $\text{I}_2(\text{s})$ en $\text{ClIF}_3$ en función de la presión. . . . .	58
3.13	Solubilidad isobárica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ y $\text{I}_2(\text{s})$ en $\text{ClIF}_3$ , a $p=8.008$ MPa, en función de la temperatura. . . . .	59
3.14	Solubilidad isotérmica de $\text{CHI}_3(\text{s})$ en $\text{ClIF}_3$ en función de la densidad del solvente.	60
3.15	Solubilidad isotérmica de $\text{I}_2(\text{s})$ en $\text{ClIF}_3$ en función de la densidad del solvente. .	60
4.1	Volumen Parcial Molar a Dilución Infinita de $\text{CHI}_3$ y de $\text{Cl}_4$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	72
4.2	Volumen Parcial Molar a Dilución Infinita de $\text{CHI}_3$ y de $\text{Cl}_4$ en $\text{SF}_6$ en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	72
4.3	Volumen Parcial Molar a Dilución Infinita de $\text{CHI}_3$ y de $\text{I}_2$ en $\text{ClIF}_3$ en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	73
4.4	$V_2^\infty/V_1^*$ de diversos sistemas experimentales en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .	73
4.5	Entropías de Disolución a Dilución Infinita en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	75
4.6	Entropías Parciales Molares de Exceso en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .	75
4.7	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ de $\text{CHI}_3$ y de $\text{Cl}_4$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .	78
4.8	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ de $\text{CHI}_3$ y de $\text{Cl}_4$ en $\text{SF}_6$ en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .	78
4.9	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ de $\text{CHI}_3$ y de $\text{I}_2$ en $\text{ClIF}_3$ en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	79
4.10	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ de $\text{CHI}_3$ en diversos solventes en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	79
4.11	Logaritmo de la solubilidad supercrítica en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	82
4.12	Logaritmo del factor de enriquecimiento en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .	87
4.13	Espectro de Absorción de $\text{CHI}_3$ en: 1 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 2 $\text{CCl}_4$ y 3 $\text{C}_6\text{H}_6$ . . . . .	92
5.1	Modelo de van der Waals para mezclas binarias. Representación del logaritmo de la solubilidad en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	105

---

5.2	Modelo de redes para el solvente. Representación de la presión reducida en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	115
5.3	Modelo de solubilidad para una mezcla binaria en una red. Representación del logaritmo de la solubilidad en función de $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ . . . . .	116
5.4	Comportamiento de los modelos clásicos empleados: $V_2^\infty$ . . . . .	120
5.5	Comportamiento de los modelos clásicos empleados: $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ . . . . .	121



# Lista de Tablas

2.1	Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de menor energía en la zona visible del espectro de $\text{CHl}_3(\text{sln},\text{X})$ y el valor del coeficiente de absorción molar para $\text{X}=\text{eteno}$ , hexafluoruro de azufre, trifluorometano, 2-metilheptano, acetonitrilo y 2,2,3,3-tetrafluoropropanol .	26
2.2	Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de menor energía en la zona visible del espectro de $\text{Cl}_4(\text{sln},\text{X})$ y el valor del coeficiente de absorción molar para $\text{X}=\text{eteno}$ , hexafluoruro de azufre, 2-metilheptano, y diclorometano .	27
2.3	Longitud de onda del máximo de la banda de absorción en la zona visible del espectro de $\text{I}_2(\text{sln},\text{X})$ y el valor del coeficiente de absorción molar para $\text{X}=\text{hexafluoruro de azufre}$ , trifluorometano, xenón, n-heptano, tetraclorometano y metanol .	28
2.4	Constantes Críticas y Propiedades Moleculares de los Solventes Empleados	33
2.5	Algunas Propiedades Termodinámicas de los Solutos Sólidos Empleados	35
3.1	Solubilidad de $\text{CHl}_3$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.	42
3.2	Solubilidad de $\text{Cl}_4$ en $\text{C}_2\text{H}_4$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.	43
3.3	Presiones de vapor de $\text{CHl}_3(\text{s})$ y de $\text{Cl}_4(\text{s})$ , obtenidas por extrapolación a densidad nula del logaritmo de la solubilidad en isothermas en $\text{C}_2\text{H}_4$ y su comparación con valores estimados a partir de datos bibliográficos.	46
3.4	Solubilidad de $\text{CHl}_3$ en $\text{SF}_6$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.	49
3.5	Solubilidad de $\text{Cl}_4$ en $\text{SF}_6$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.	50

3.6	Solubilidad de $I_2$ en $SF_6$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura. . . . .	50
3.7	Presiones de vapor de $CHI_3(s)$ y de $Cl_4(s)$ , obtenidas por extrapolación a densidad nula, del logaritmo de la solubilidad en isotermas en $SF_6$ y su comparación con valores estimados a partir de datos bibliográficos. . . . .	53
3.8	Solubilidad de $CHI_3$ en $CHF_3$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura. . . . .	56
3.9	Solubilidad de $I_2$ en $CHF_3$ fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura. . . . .	57
3.10	Presiones de vapor de $CHI_3(s)$ y de $I_2(s)$ , obtenidas por extrapolación a densidad nula del logaritmo de la solubilidad en isotermas en $CHF_3$ y su comparación con valores estimados a partir de datos bibliográficos. . . . .	59
4.1	Coefficientes de Ajuste del Polinomio $P(\rho_{n,1}^*) = a_0 + a_1\rho_{n,1}^* + a_2\rho_{n,1}^{*2}$ a la Función $\Gamma(T, \rho_{n,1}^*)$ . . . . .	66
4.2	Coefficientes de Ajuste del Polinomio $P(\rho_{n,1}^*) = a_0 + a_1\rho_{n,1}^* + a_2\rho_{n,1}^{*2} + a_3\rho_{n,1}^{*3}$ a la Función $(T \ln X_2)_{p,\sigma}$ . . . . .	68
4.3	Volúmenes parciales molares a dilución infinita de los sistemas estudiados a temperaturas supercríticas. . . . .	69
4.4	Volúmenes parciales molares a dilución infinita de los sistemas estudiados a temperaturas subcríticas. . . . .	70
4.5	Entropías y Entalpías de disolución del soluto a dilución infinita en los sistemas estudiados isobáricamente a presiones supercríticas. . . . .	71
4.6	$(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$ de los sistemas estudiados a temperaturas supercríticas. . . . .	77
4.7	$(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$ de los sistemas estudiados a temperaturas subcríticas. . . . .	77
4.8	$(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$ y $(\partial S / \partial X_2)_{T,V}^\infty$ para algunos de los sistemas estudiados. . . . .	80
4.9	Coefficiente $B_{12}$ de la Expansión del virial para los Sistemas de la Figura 4.11. . . . .	83
4.10	Factor de Enriquecimiento ( $E$ ) y Fracción Molar ( $X_2$ ) del Soluto para $\rho_{n,1}^* / \rho_{n,1}^c = 1.2$ y $1.8$ . . . . .	88
4.11	Ubicación Espectral e Intensidad Relativa de las Bandas del Espectro Ultravioleta de $CHI_3$ en Diversos Solventes . . . . .	93
4.12	Primer Potencial de Ionización de Algunas Sustancias . . . . .	95

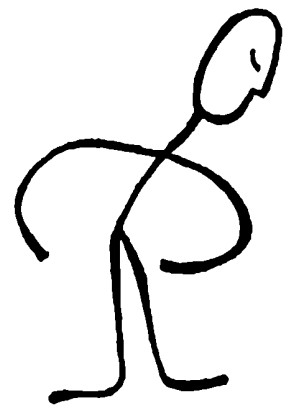
---

5.1	Parametrización de la Ecuación de Estado de van der Waals para Mezclas Binarias Diluidas. . . . .	104
5.2	Parametrización de la Ecuación de Estado de un Fluido en una Red para Mezclas Binarias Diluidas. . . . .	125
5.3	Resultados Obtenidos a partir del Modelo del Fluido en una Red para Mezclas Binarias Diluidas, para $\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 0.5$ y 1.	125



# Capítulo 1

## Introducción





Durante mucho tiempo, se intentó explicar el comportamiento de las mezclas binarias de fluidos a partir del conocimiento de las propiedades de los componentes puros. Estos intentos están basados en la presunción que la fuerza de interacción 1-2, entre una molécula 1 y otra 2, puede siempre determinarse a partir de las fuerzas 1-1 y 2-2 (*i.e.* supone la existencia de una regla de combinación). La aplicación de estas reglas solamente produce resultados satisfactorios para predecir, con poco detalle, algunas propiedades de mezclas de sustancias simples.

Desde hace algunos años, la estrategia para estudiar a los sistemas multicomponentes ha cambiado; las propiedades de las mezclas binarias, obtenidas a partir de la experiencia, son empleadas como una fuente de información acerca de las fuerzas 1-2. Además, la descripción de la energía potencial entre dos moléculas de diferente tipo es suficiente para predecir el comportamiento de sistemas con mayor número de componentes; *e.g.*: puede suponerse, con cierto rigor, que la energía potencial de un arreglo de tres moléculas diferentes—1, 2 y 3—es igual a la suma de las energías de los pares 1-2, 2-3 y 1-3. En este sentido, el estudio experimental del comportamiento de las soluciones binarias adquiere una gran importancia.

Una razón adicional que alienta el estudio de mezclas es que, en estos sistemas compuestos, aparecen fenómenos nuevos, que no están presentes en las sustancias puras. La aparición de mayor número de grados de libertad en el sistema da lugar a distintos tipos de equilibrios entre fases (*e.g.* tres fases fluidas en coexistencia); consecuentemente, el estado crítico líquido-vapor está extendido más allá de un único punto en el espacio termodinámico.

## 1.1 Comportamiento de las Mezclas de Fluidos en la Región Crítica

**Diagramas de Fases:** De acuerdo con la regla de las fases, la descripción de una fase con  $n$  componentes requiere del conocimiento de  $n + 1$  grados de libertad termodinámicos. Si en ciertas condiciones coexisten dos fases, el número de grados de libertad que caracteriza al sistema es reducido a  $n$ . En estas condiciones, las variables intensivas— $T$ ,  $p$ ,  $\mu$ , etc.—, o variables campo, son iguales para ambas fases; *i.e.* los estados termodinámicos de equilibrio entre dos fases corresponden a una superficie  $n$ -dimensional en un espacio de  $(n+1)$  dimensiones de variables independientes. La condición de criticidad establece que

ambas fases resulten indistinguibles, con idénticas propiedades físicas; esta condición reduce nuevamente el número de grados de libertad en uno. Así, la superficie  $n$ -dimensional de coexistencia de dos fases queda delimitada por una superficie crítica  $(n-1)$ -dimensional.

En la figura 1.1 está esquematizada el tipo más simple de topología que presenta la transición líquido-vapor en un fluido binario, en el espacio tridimensional de variables campo. En este caso fueron elegidas como variables independientes  $T$ ,  $p$  y  $f_2$ , donde esta última representa la fugacidad del soluto, *i.e.*  $\exp(\mu_2 - \mu_2^\ominus)/RT$ , vinculada a la composición del sistema. En este ejemplo, el líquido y el vapor coexisten en una superficie de dos dimensiones que termina en una línea crítica, que cruza el espacio termodinámico entre los puntos críticos de los componentes puros; en muchos casos, la línea crítica puede interrumpirse dando lugar a diagramas de equilibrio de fases mucho más complejos[1,2].

La región crítica líquido-vapor de las mezclas binarias comprende la zona del espacio termodinámico situada en las cercanías de la línea crítica, que limita la superficie de coexistencia de dichas fases.

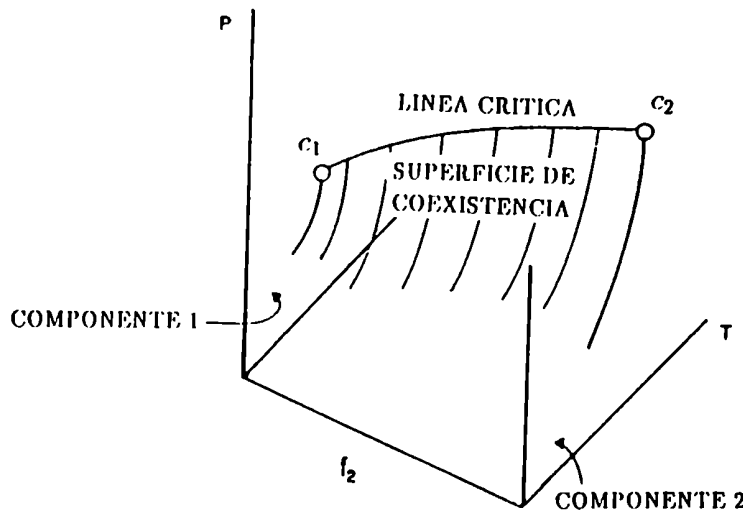


Figura 1.1: Superficie de coexistencia y línea crítica líquido-vapor de un fluido binario en el espacio termodinámico de variables campo temperatura  $T$ , presión  $p$  y fugacidad del soluto  $f_2$ .  $c_1$  y  $c_2$ , puntos críticos de 1 y 2.

La aparición de fases sólidas insolubles es una de las causas que da origen a la interrupción de la línea crítica en un fluido binario. La figura 1.2 representa la proyección  $p$ - $T$  de una porción del diagrama de fases de una mezcla binaria; el componente 2 de la mezcla representa al soluto y es comparativamente poco volátil, *i.e.* el punto triple de esta sustancia,  $t_2$ , puede situarse a temperaturas por encima de la temperatura crítica del otro componente. En esas condiciones, la línea  $S_2LV$  de coexistencia de las fases sólido(2)-líquido-vapor<sup>1</sup>, que tiene su origen en  $t_2$ , puede desplazarse hacia presiones más elevadas y discontinuar la línea crítica. Los puntos de intersección  $cfi$  y  $dfs$ , denominados respectivamente puntos críticos finales inferior y superior respectivamente, pertenecen simultáneamente a la línea crítica líquido-vapor y a la curva de solubilidad del sólido 2.

De esta manera, la línea crítica queda dividida en dos ramas, interrumpiéndose entre las temperaturas correspondientes a  $cfi$  y  $dfs$ ; en ese ámbito de temperaturas, la mezcla no presenta estados de equilibrio que impliquen la coexistencia de las fases líquida y vapor, para cualquier valor de concentración. En la rama izquierda, la línea crítica está limitada por el punto crítico del solvente puro y por el punto crítico final inferior. A partir de  $c_1$ , el aumento progresivo de la concentración del componente 2 modifica el estado crítico de la mezcla a lo largo de la línea crítica; la saturación de la solución discontinúa bruscamente la línea crítica en  $cfi$ . De acuerdo con este razonamiento, en aquellos casos en los que la solubilidad del sólido 2 es muy baja, la extensión de la rama izquierda de la línea crítica será muy pequeña y la localización de los puntos críticos  $c_1$  y  $cfi$  será muy próxima.

El área punteada en la figura 1.2 indica esquemáticamente la región termodinámica de interés para este trabajo, situada en las cercanías del punto crítico del solvente. La región experimental seleccionada excluye las porciones del diagrama en las que existen estados de equilibrio entre el líquido y el vapor; en todos los casos, las mediciones experimentales fueron llevadas a cabo en sistemas bifásicos, compuestos por un exceso de soluto sólido 2, en equilibrio con una fase fluida saturada. Además, la escasa solubilidad observada permite afirmar que, la rama izquierda de la línea crítica, es casi inexistente para los sistemas de este estudio experimental.

La figura 1.3 muestra esquemáticamente la región del espacio  $(p/p^c, \rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c)$  del solvente donde fueron ubicados los puntos experimentales. Las determinaciones experimentales siguieron caminos isotérmicos e isobáricos; las corridas isotérmicas subcríticas fueron realizadas en la zona líquida, fuera de la región de coexistencia líquido-vapor del solvente.

---

<sup>1</sup>De acuerdo con el razonamiento efectuado anteriormente para un sistema de dos componentes, los estados de equilibrio en que coexisten tres fases están descritos por una línea en el diagrama.

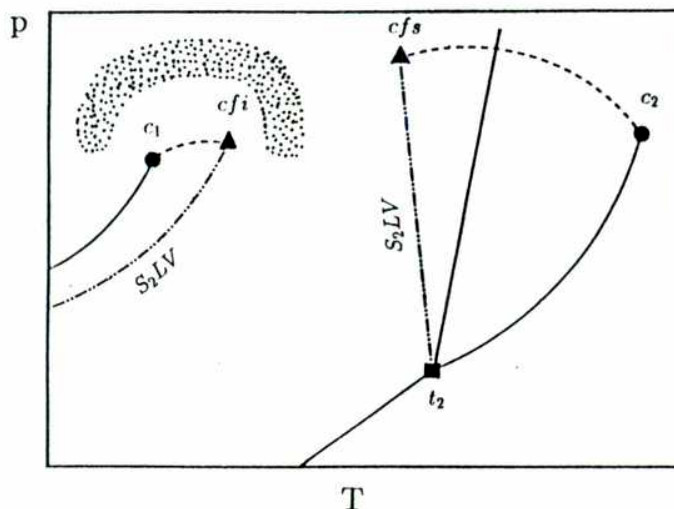


Figura 1.2: Proyección  $p$ - $T$  de una porción del diagrama de fases de una mezcla binaria. Zona de mediciones experimentales de este trabajo (región punteada). Puntos críticos:  $c_1$ , componente 1;  $c_2$ , componente 2;  $cfi$ , final inferior;  $dfs$ , final superior. Punto triple de 2,  $t_2$ . Líneas: —, estados de equilibrio entre fases puras; ----, línea crítica; -·-·-,  $S_2LV$ , coexistencia de las fases sólido(2)-líquido-vapor.

**Estabilidad:** En ciertas regiones del espacio termodinámico, el estado de equilibrio de un sistema homogéneo no puede alcanzarse y, en esas condiciones, aparecen fases heterogéneas en el sistema, con valores distintos de las variables extensivas (o densidades)—volumen, entropía, fracción molar, etc.—en cada una de ellas.

La estabilidad intrínseca de un estado de equilibrio está basada en el principio básico de la termodinámica que establece las condiciones de extremo para la energía interna (*i.e.*  $d^2U > 0$ ) o para la entropía del sistema (*i.e.*  $d^2S < 0$ ); de manera más general, estas condiciones pueden interpretarse en términos de las condiciones de extremo de cualquier potencial termodinámico (*i.e.*  $d^2G < 0$ , donde  $G$  es la energía de Gibbs del sistema).

Este requerimiento de concavidad del potencial molar de Gibbs  $g$  en función de sus variables canónicas puede expresarse, para una sustancia pura, de la manera siguiente:

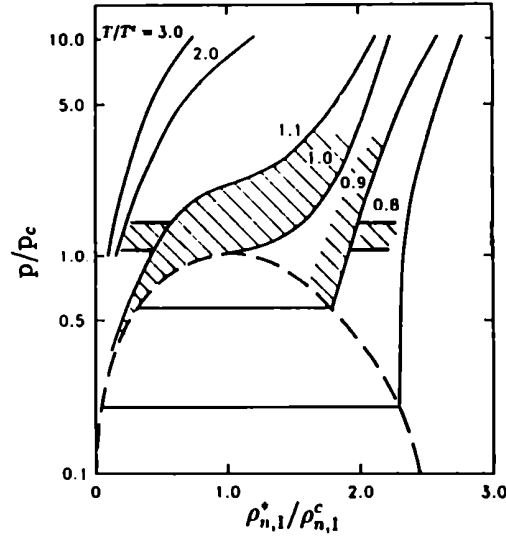


Figura 1.3: Localización de la zona de medidas experimentales en la superficie ( $p/p^c$ ,  $\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c$ ,  $T/T^c$ ) del solvente (área punteada).

$$-\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p < 0 \quad (1.1)$$

$$-v\kappa_T = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T < 0 \quad (1.2)$$

$$\frac{C_p v \kappa_T}{T} - (v\alpha_p)^2 = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)^2 > 0, \quad (1.3)$$

donde  $v$  representa el volumen molar,  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$  la capacidad calorífica a presión constante,  $\kappa_T = -1/v(\partial v/\partial p)_T$  la compresibilidad isotérmica y  $\alpha_p = -1/v(\partial v/\partial T)_p$  la expansividad isobárica del sistema. Las ecuaciones 1.1 y 1.2 implican los criterios de estabilidad térmica y mecánica del estado de equilibrio, *i.e.*  $C_p$  y  $\kappa_T$  deben ser cantidades positivas para que el sistema homogéneo sea estable. La ecuación 1.3 conduce a una relación de orden entre las compresibilidades isotérmica y adiabática, *i.e.*  $\kappa_T > \kappa_S$ .

Cuando las condiciones de estabilidad para el sistema homogéneo son violadas aparecen dos (o más) estados físicos distintos en coexistencia (*i.e.* la energía molar de Gibbs de ambos estados es la misma), con diferentes valores en las variables densidad. En esas condiciones, la representación de la energía molar de Gibbs en función de cualquier variable densidad presenta dos (o más) mínimos idénticos, que corresponden a cada una de las fases en equilibrio; la función  $g$  presenta una barrera convexa entre cada uno de los mínimos, imponiendo un requerimiento de energía de Gibbs a la transición entre fases.

En el punto crítico, las fases coexistentes son idénticas y no existe requerimiento energético alguno para transferir materia de una fase a otra. En esta situación, la funcionalidad del potencial de Gibbs con las variables densidad adquiere una topología aplana, evidenciando la ausencia de “fuerzas restitutivas” del estado crítico ante la presencia de fluctuaciones[3]<sup>2</sup>. Como consecuencia de ello, las tres condiciones de estabilidad 1.1, 1.2 y 1.3 son violadas simultáneamente y las propiedades  $C_p$ ,  $\kappa_T$  y  $\alpha_p$  divergen a  $+\infty$ , en este estado de estabilidad marginal.

Para un sistema de dos componentes, el mismo análisis de estabilidad mediante la energía de Gibbs  $G$ , da lugar a dos condiciones adicionales:

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial X_i^2} \right)_{T,p} \geq 0, \quad i = 1, 2. \quad (1.4)$$

La ecuación anterior permite demostrar que las mezclas alcanzan estados marginalmente estables a través de la divergencia de las susceptibilidades osmóticas[4], definidas como  $\chi_{1T,p} = (\partial X_1 / \partial \mu_1)_{T,p}$  y  $\chi_{2T,p} = (\partial X_2 / \partial \mu_2)_{T,p}$ , donde  $\mu_i$  representa el potencial químico del componente  $i$  cuando el sistema es aún mecánicamente estable[1].

Si las soluciones son muy diluidas, los valores que adopta la susceptibilidad osmótica son muy bajos, tendiendo a anularse a dilución infinita; al mismo tiempo, la susceptibilidad mecánica ( $\kappa_T$ ) de estos sistemas diluidos adopta valores enormes, debido a la proximidad del punto crítico del solvente. En síntesis, la región crítica de las soluciones diluidas está esencialmente constituida por la región crítica del solvente; por lo tanto, el comportamiento anómalo crítico de las propiedades de estas soluciones está vinculado directamente a la divergencia que experimentan algunas propiedades del solvente puro (fundamentalmente la compresibilidad) en las cercanías del punto crítico.

Así, el estudio de las mezclas binarias diluidas, en una zona muy próxima al punto crí-

---

<sup>2</sup>Este análisis corresponde a una descripción clásica del fenómeno de criticidad, debido a que considera que la energía de Gibbs puede describirse por una función analítica en el punto crítico.

tico del solvente, puede presentar situaciones curiosas, *e.g.* en el mismo punto del espacio termodinámico, una determinada propiedad puede presentar valores diferentes, dependiendo del camino de aproximación al punto crítico, empleado en su determinación[5]; es decir, que mientras la inestabilidad material sólo adquiere relevancia a lo largo de la línea crítica ( $\chi_{T,p} \rightarrow \infty$ ), bajo la condición de dilución infinita, la inestabilidad del sistema es mecánica ( $\chi_{T,p} \rightarrow 0$ ).

**Propiedades Parciales Molares del Soluta:** Las propiedades parciales molares de los solutos, en disoluciones diluidas cerca de un estado crítico, presentan características divergentes, cuyo signo ha sido vinculado al tipo de fuerzas de interacción que existen entre el soluto y el solvente[6]. Muchos autores, han sugerido a través de trabajos experimentales[7,8] y teóricos[9,10,11,12], que este comportamiento es debido a la formación de “clusters” de solvente alrededor de las moléculas de soluto, cerca de un estado crítico.

Desde otro punto de vista, el signo de la divergencia en las cantidades parciales molares de los solutos puede también vincularse a algunas propiedades termodinámicas del solvente puro y de la solución, como será demostrado a continuación.

Como fue mencionado antes, este trabajo centra su interés en las disoluciones de solutos poco volátiles cerca del punto crítico del solvente; en estos sistemas, los volúmenes y las entalpías parciales molares de un soluto adoptan valores negativos enormes. Consecuentemente, la pendiente de las isotermas de solubilidad de estos sistemas, en función de la presión, tiende a  $+\infty$  en el punto crítico final; de la misma forma, la pendiente de las isobaras de solubilidad, en función de la temperatura, tiende a  $-\infty$  en las mismas condiciones.

El volumen parcial molar del soluto, *i.e.*  $V_2 = (\partial V / \partial n_2)_{T,p,n_1}$ , donde  $V$  representa el volumen y  $n_i$  el número de moles del componente  $i$ , puede escribirse en función de las propiedades molares de la solución, partiendo de la relación  $v = V_1 X_1 + V_2 X_2$ , de la siguiente manera:

$$V_2 = v + (1 - X_2) \left( \frac{\partial v}{\partial X_2} \right)_{T,p}, \quad (1.5)$$

donde la cantidad  $(\partial v / \partial X_2)_{T,p}$  puede relacionarse con la compresibilidad del sistema, *i.e.*  $\kappa_{T,X_2} = -1/v (\partial v / \partial p)_{T,X_2}$ , para dar:

$$V_2 = v + (1 - X_2)v\kappa_{T,X_2} \left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V} \quad (1.6)$$

La cantidad  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}$  está bien definida en la región crítica y resulta ser de suma importancia para la descripción del fenómeno crítico; en el punto crítico del solvente, esta cantidad puede describirse empleando la siguiente relación, obtenida por Krichevskii[13]:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V}^c = \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{lc}^c - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\sigma}^c \right] \left( \frac{\partial T}{\partial X_2} \right)_{lc}^c, \quad (1.7)$$

donde  $lc$  y  $\sigma$  denotan que las derivadas fueron evaluadas a lo largo de la línea crítica o de la coexistencia de fases líquido-vapor, respectivamente. El factor entre corchetes da cuenta de la diferencia entre la pendiente inicial de la línea crítica y de la curva de coexistencia líquido-vapor del solvente, en la proyección  $p$ - $T$  del diagrama de fases; este factor determina, en general, el signo de la cantidad  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}$ .

A partir de las ecuaciones 1.6 y 1.7 resulta obvio que al aproximarse al punto crítico del solvente,  $V_2^\infty$  diverge conforme lo hace la compresibilidad del solvente, con el signo y la amplitud descriptos por la ecuación 1.7.

Por último, puede demostrarse que  $H_2^\infty$  diverge de la misma manera que lo hace  $V_2^\infty$ , debido a que cerca del punto crítico del solvente es válida la siguiente relación  $H_2^\infty \approx V_2^\infty (\partial p/\partial T)_\sigma^c$ [14].

**Tratamiento Estadístico:** En 1951, J. G. Kirkwood y F. P. Buff[15] desarrollaron una teoría mecánica-estadística general de soluciones, aplicable a todos los tipos de interacciones intermoleculares; empleando la teoría de fluctuaciones en el número de partículas  $i$  y  $j$ ,  $\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle$ , estos autores obtuvieron expresiones generales para algunas propiedades de las soluciones en términos de las integrales de las funciones de distribución radial  $g_{ij}(r)$ , para todos los pares de moléculas  $i$ - $j$  presentes en la solución. Para una mezcla binaria 1-2, a dilución infinita, es posible obtener las expresiones para el volumen parcial molar del soluto  $V_2^\infty$  y para la compresibilidad  $\kappa_{T,1}^\infty$ —esta última coincide con la ecuación de la compresibilidad para el solvente puro  $\kappa_{T,1}^*$ [16]—:

$$\rho_{n,1}^* V_2^\infty = 1 + \rho_{n,1}^* (G_{11}^* - G_{12}^{\infty}) \quad (1.8)$$

$$RT \rho_{n,1}^* \kappa_{T,1}^\infty = 1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^* = \frac{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2}{\langle N_1 \rangle}, \quad (1.9)$$



donde el asterisco denota una fase pura,  $\rho_{n,1}$  representa la densidad molar del solvente 1, y  $G_{ij}$  está relacionada con la función de correlación total  $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ , según:

$$G_{ij} = \int h_{ij}(r) dr. \quad (1.10)$$

Combinando las ecuaciones 1.8 y 1.9, a través de las relaciones que vinculan las propiedades molares parciales del soluto y del solvente (*cf.* ecuación 4.9), puede obtenerse una expresión para la cantidad  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$ :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V}^{\infty} = RT \rho_{n,1}^* \frac{\rho_{n,1}^* (G_{11}^* - G_{12}^{\infty})}{1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^*}. \quad (1.11)$$

A partir de las relaciones de Ornstein y Zernike para el solvente puro y para el soluto infinitamente diluido[17]:

$$C_{11}^* = G_{11}^* (1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^*)^{-1} \quad (1.12)$$

$$C_{12}^{\infty} = G_{12}^* (1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^*)^{-1}, \quad (1.13)$$

donde  $C_{ij}$  es la transformada de Fourier de la función de correlación directa  $c_{ij}$  entre las moléculas  $i$  y  $j$ <sup>3</sup>, es posible reescribir la ecuación 1.11 en términos de funciones de correlación directa:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V}^{\infty} = RT \rho_{n,1}^* (\rho_{n,1}^* C_{11}^* - \rho_{n,1}^* C_{12}^{\infty}). \quad (1.14)$$

De esta manera, la cantidad  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  queda vinculada casi exclusivamente a la diferencia de amplitudes con que divergen  $G_{11}^*$  y  $G_{12}^{\infty}$ , *i.e.* al factor  $(C_{11}^* - C_{12}^{\infty})$ .

A partir de las expresiones 1.8 y 1.9 y utilizando las relación de Ornstein y Zernike 1.13, también es posible obtener una expresión para  $V_2^{\infty}$  en función de la transformada de Fourier de la función de correlación directa entre una molécula de soluto y otra de solvente:

$$V_2^{\infty} = RT \kappa_{T,1}^* (1 - \rho_{n,1}^* C_{12}^{\infty}). \quad (1.15)$$

---

<sup>3</sup>Las funciones  $c_{ij}$  son de corto alcance debido a que sus integrales de Fourier (*i.e.*  $C_{ij} = \int c_{ij}(r) dr$ ) son funciones acotadas en el punto crítico, debido a la divergencia positiva que experimenta  $G_{11}^*$ , *cf.* ecuaciones 1.12 y 1.13.

Una vez más, esta ecuación muestra que la compresibilidad del solvente es la magnitud responsable de la divergencia de  $V_2^\infty$ .

El alcance de la correlación entre moléculas en los sistemas cuasi-críticos puede analizarse a partir de las ecuaciones 1.8-1.11. La divergencia positiva de  $\kappa_{7,1}^*$  establece, a través de la ecuación 1.9, que  $G_{11}^* \rightarrow +\infty$  en el punto crítico; en esas condiciones, las moléculas de solvente se mantienen correlacionadas entre sí hasta distancias macroscópicas, cf. ecuación 1.10.

La correlación entre el soluto y el solvente puede medirse en términos del valor de la integral  $G_{12}^\infty$ . A partir de la ecuación 1.8 puede verse que para los sistemas de interés ( $V_2^\infty \rightarrow -\infty$ ),  $G_{12}^\infty$  diverge a  $+\infty$  aún más fuertemente que  $G_{11}^*$ . Ambas cantidades resultan, sin embargo, proporcionales debido a que la propiedad  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$  permanece acotada en el punto crítico (cf. ecuación 1.11).

## 1.2 Objetivo del Trabajo

La densidad del vapor en equilibrio con una sustancia sólida o líquida puede incrementarse dramáticamente, si esta sustancia está en contacto con un gas comprimido[18]; este fenómeno puede considerarse análogo al proceso de disolución del material sólido o líquido en el gas denso, que haría las veces de solvente. Por encima de la temperatura crítica de la mezcla, la densidad de los solventes gaseosos puede variarse ampliamente sin que ocurran cambios de fase.

En 1879, Hannay y Hogarth[19] disolvieron y reprecipitaron varias sales inorgánicas en etanol supercrítico y, desde entonces, han sido publicadas numerosas determinaciones y discusiones sobre la solubilidad de sólidos y líquidos de alto punto de ebullición, en fluidos supercríticos densos. Sin embargo, el comportamiento de las soluciones diluidas en las cercanías del estado crítico, no fue desarrollado hasta que en 1972 J. C. Wheeler[20], y en 1976 A. M. Rozen[21], trataron el problema.

Los fluidos supercríticos poseen propiedades físicas muy especiales, que despiertan un intenso interés para ser utilizados como solventes moderadores de la velocidad de las reacciones químicas[22], y también, formando parte de procesos separativos[23,24,25]. En general, estos fluidos exhiben una combinación de propiedades características de los líquidos (*i.e.* alta densidad) y de los gases (*i.e.* baja viscosidad, alta difusividad molecular, alta compresibilidad, alta expansividad, etc.).

Para una gran variedad de solutos sólidos y líquidos, la solubilidad en este tipo de siste-

mas ha mostrado, en esencia, una dependencia exponencial con la densidad del medio (*cf.* figura 4.11 y la referencia [26]); este hecho, sumado a la muy elevada compresibilidad que presentan estos sistemas, provocan enormes variaciones en la solubilidad por pequeños cambios en la presión. Todas estas características hacen, a los fluidos supercríticos, un medio ideal para ser utilizados en procesos industriales de transferencia de masa, *e.g.* el fraccionamiento y la purificación de sustancias alimenticias (ácidos grasos) y de medicamentos (esteroides), cristalización por expansión rápida, purificación e impregnación de polímeros, etc; además, en los últimos años, estos sistemas han sido parte de importantes e innovadoras técnicas, *e.g.* la manipulación de la porosidad y morfología de polímeros, extracción y oxidación de residuos peligrosos, control de reacciones químicas (aún en agua supercrítica), etc.[27].

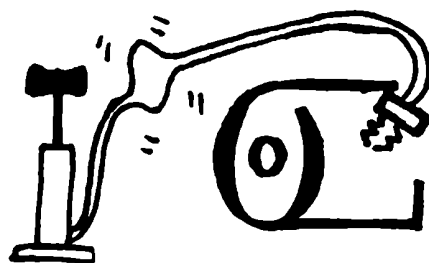
El interés tecnológico que despiertan estos sistemas alienta el desarrollo de proyectos tendientes a comprender los orígenes moleculares de las propiedades particulares de las mezclas fluidas, en la región crítica. En este sentido, resulta esencial dilucidar el papel que juegan las interacciones soluto-solvente en el comportamiento de las soluciones diluidas cuasi-críticas, para luego tener en cuenta el efecto de la concentración.

Este trabajo fue diseñado para obtener información a cerca de la relación que vincula a los parámetros de interacción moleculares con las amplitudes de las divergencias críticas de algunas propiedades de la mezcla.

Este estudio fue llevado a cabo observando el comportamiento de variadas soluciones diluidas de sólidos simples, en condiciones cercanas a la crítica, a través de medidas de solubilidad; los solutos y los solventes empleados fueron seleccionados de manera tal de cubrir un espectro de tamaños y formas moleculares diferentes, con y sin posibilidades de llevar adelante interacciones anisotrópicas. Así, la naturaleza molecular de los componentes, que condiciona el tipo de interacción que prevalece en solución, ha probado estar específicamente vinculada con la amplitud con que divergen los volúmenes y las entropías parciales molares de los solutos, entre otras propiedades.

## Capítulo 2

# Determinación Experimental de Solubilidades



## 2.1 Experimentación en la Zona Crítica

La obtención de datos experimentales en un fluido en la zona crítica presenta dificultades inherentes al comportamiento de los sistemas con estabilidad termodinámica marginal. En esas condiciones, los fluidos reales presentan variadas anomalías, que se manifiestan más intensamente con la cercanía del estado crítico. Es importante conocer la región termodinámica donde estos fenómenos anómalos tienen lugar y donde pueden ser ignorados; la asignación de errores de medición y la interpretación de la funcionalidad observada en los resultados deben tener en cuenta la presencia e intensidad de estos efectos, que de otra manera podrían distorsionar la información experimental[28].

Uno de estos efectos anómalos, denominado opalescencia crítica, es conocido desde 1869[29] y consiste en la aparición de fenómenos de dispersión de luz en los fluidos en estado cuasi-crítico; el estudio de estos sistemas mediante el empleo de técnicas ópticas convencionales puede resultar dificultoso. La dispersión de la luz es debida a la fluctuación del índice de refracción en porciones del fluido de dimensiones comparables a la longitud de onda, y es provocada por las fuertes fluctuaciones en la densidad del sistema. Este fenómeno es importante muy cerca del estado crítico debido a que, en estas condiciones, la compresibilidad del fluido diverge, y con ello la densidad del sistema fluctúa fuertemente alrededor del valor macroscópico. En estos casos, la intensidad de luz transmitida a través del fluido deja de cumplir la ley de Beer haciéndose dependiente del estado del mismo. Sin embargo, el empleo de técnicas avanzadas de espectroscopía de correlación utiliza a este fenómeno en forma beneficiosa, aún a temperaturas muy alejadas del estado crítico, donde es posible medir coeficientes de difusión y viscosidades de sistemas binarios[30].

Aún un campo tan débil como el gravitatorio terrestre produce, en fluidos en un estado cercano al crítico, un gradiente de densidad, debido a la alta susceptibilidad del medio[31, 32]; el propio peso del sistema es el responsable de la sedimentación por compresión. La figura 2.1[33] muestra el efecto del campo gravitatorio para  $\text{CO}_2$  en la zona crítica; las curvas son isotermas que representan la densidad reducida del fluido en función de la altura. Puede verse que la estratificación del fluido sólo es importante alrededor de unas pocas décimas de grado de la temperatura crítica; en ese caso, la densidad experimenta variaciones de hasta un 15% a lo largo de una columna de fluido de unos pocos centímetros de altura. La construcción de celdas de pequeño tamaño y provistas de agitación reducen la inhomogeneidad del medio.

Algunos coeficientes de transporte presentan, de la misma manera que muchas propie-

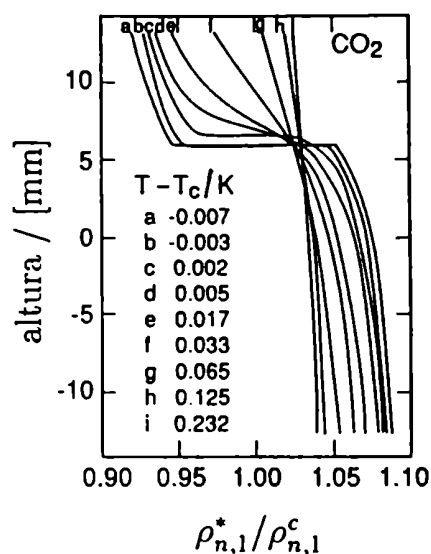


Figura 2.1: Gradientes macroscópicos de densidad en  $\text{CO}_2$  debidos a la compresión que produce el campo gravitatorio en el rango de unas pocas décimas de grado del punto crítico.

dades de equilibrio, grandes variaciones cerca del estado crítico. Si bien el coeficiente de autodifusión para un fluido puro no presenta un comportamiento anómalo, la viscosidad  $\eta$  y, en mucha mayor medida, la conductividad térmica  $\lambda$  presentan valores máximos en la región crítica. El aumento del coeficiente  $\lambda$  no compensa, sin embargo, el marcado incremento de la capacidad calorífica del medio  $C_p$ , haciendo que la difusividad térmica  $\Lambda = \lambda / \rho_n C_p$ , tienda a anularse al aproximarse al estado crítico; de la misma manera, el coeficiente de difusión para mezclas binarias disminuye en la región crítica[34]. Estas características hacen que las técnicas experimentales, diseñadas para obtener datos termodinámicos en regiones cercanas a un estado crítico, deban prever que los tiempos de equilibración requeridos son anormalmente largos y determinadas variables sujetas a control experimental, particularmente la temperatura, deben estabilizarse con suma precisión.

Muchas propiedades termodinámicas, como la solubilidad isotérmica de un sólido en un fluido supercrítico, muestran una dependencia simple cuando son representadas en función de la densidad del sistema. Sin embargo, esas propiedades son, en la práctica,

medidas como funciones de la temperatura y la presión, obteniendo la densidad mediante el empleo de una ecuación de estado. La divergencia de la expansividad térmica y de la compresibilidad, al aproximarse el fluido a un estado crítico, complica el cálculo; aún utilizando la mejor ecuación de estado, pequeños errores experimentales en  $p$  y  $T$  producen una gran incerteza en el valor de la densidad. Como un ejemplo, la figura 2.2[35] indica la región del espacio  $p$ - $T$  de eteno supercrítico donde se obtienen valores de densidad con errores mayores que el 1%, suponiendo que la ecuación de estado está libre de error y que la incerteza en la presión o en la temperatura es la representada en los gráficos. Es posible observar, que bajo un control aceptable de la presión— $\pm 0.2\%$ —y de la temperatura— $\pm 0.1\text{K}$ —existe una zona del espacio termodinámico que se extiende en 1 MPa en presión y en 10 K en temperatura donde el error en la densidad excede el 1%.

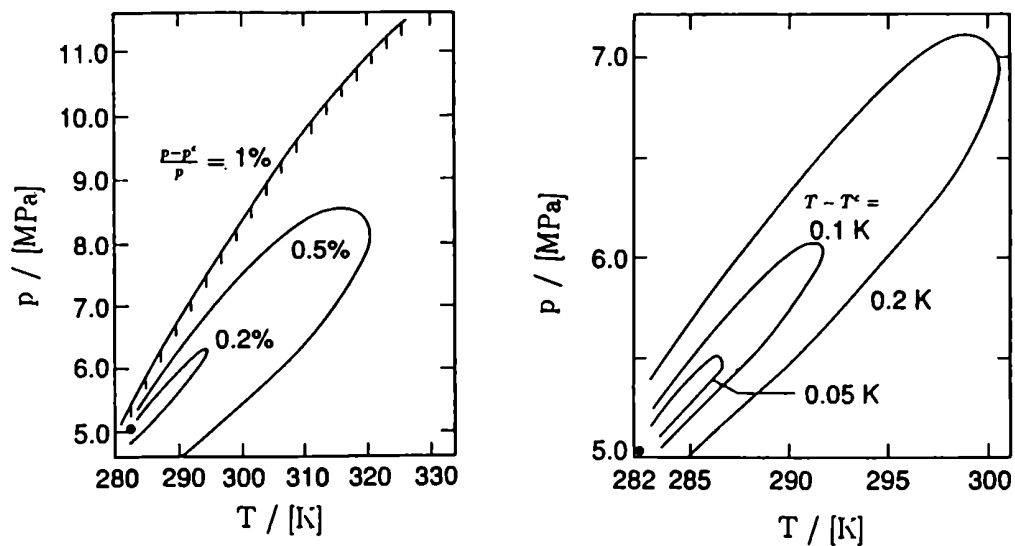


Figura 2.2: Contornos que delimitan una indeterminación de 1% en la densidad de eteno, debidos a errores de la presión (izquierda) y de la temperatura (derecha).

La presencia de pequeñas cantidades de impurezas en un fluido cuasi-crítico agrava aún más la indeterminación de la densidad. En el límite de dilución infinita,  $X_3 \rightarrow 0$ , donde  $X_3$  es la fracción molar de una impureza,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial X_3}\right)_{T,p} = v\kappa_{T,1}^* \left(\frac{\partial p}{\partial X_3}\right)_{T,v} \quad (2.1)$$

donde  $\kappa_{T,1}^*$  es la compresibilidad del fluido puro y  $(\partial p/\partial X_3)_{T,v}$  es, en general, una cantidad finita. El cambio en el volumen molar del sistema, a  $p$  y  $T$  constantes, debido a la presencia de una pequeña cantidad,  $X_3$ , de otro componente es:

$$\begin{aligned} \delta v &= \left(\frac{\partial v}{\partial X_3}\right)_{T,p} X_3 + \dots \\ &\propto \kappa_{T,1}^* X_3. \end{aligned} \quad (2.2)$$

La ecuación anterior, basada en un desarrollo en serie de Taylor, indica que el efecto de una impureza en el volumen molar o en la densidad molar es proporcional a la compresibilidad del solvente, y en consecuencia muy importante en la región crítica. Los contornos representados en la figura 2.3[36] indican la diferencia de densidades entre eteno puro y el mismo gas conteniendo 0.15% de metano, contaminante mayoritario del eteno comercial, en esa proporción.

Finalmente, en los dispositivos experimentales diseñados para operar cerca de la región crítica debe evitarse la presencia de zonas sin termostatar, debido a que la gran expansividad térmica del sistema conduce al fluido a las zonas más frías, generando enormes gradientes de densidad.

Todos los efectos mencionados anteriormente hacen que la experimentación, muy cerca del estado crítico, requiera de técnicas específicas o, en caso de utilizar métodos convencionales, los mismos deben ser adaptados con el objeto de minimizar o compensar esos efectos, distinguiéndolos del comportamiento que se quiere estudiar. En este trabajo fueron empleadas dos técnicas experimentales convencionales, descritas a continuación, para la medición de solubilidades sub- y supercríticas en diversos sistemas. Las determinaciones fueron llevadas a cabo tomando especiales cuidados en la operación y, sobre todo, seleccionando una región experimental donde la proximidad del estado crítico está involucrada en el proceso de disolución de sólidos pero, según se detalla más adelante, donde las anomalías críticas aún pueden ser obviadas, controladas, o absorbidas por el error experimental sin sacrificar la precisión requerida para este estudio.



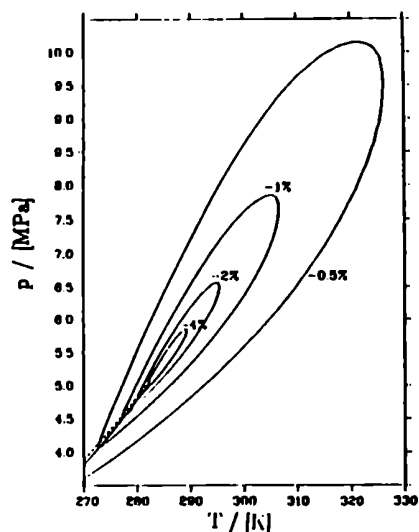


Figura 2.3: Contornos que delimitan la diferencia de densidad entre eteno puro y eteno conteniendo 0.15% de metano.

## 2.2 Método Espectroscópico en Celda de Alta Presión

### 2.2.1 Descripción y Operación

En los últimos años, han sido desarrollados diversos dispositivos ópticos capaces de estudiar equilibrios de fases[37] o efectuar mediciones cuantitativas de absorción[38], a altas temperaturas y presiones. Con el objeto de implementar este tipo de técnicas, fue construida una celda óptica en acero inoxidable (AISI 316), *cf.* figura 2.4, diseñada para soportar presiones de hasta 50 MPa; una delgada película de níquel fue depositada en el interior de la misma para lograr una mayor estabilidad química. Sus ventanas son discos de zafiro de 5 mm de espesor (3), éstos fueron fijados, con un adhesivo epoxi, a los extremos de los soportes roscados (1,2). El sello del soporte posterior (1) contra el cuerpo de la celda fue realizado por deformación directa del material; dos O-rings de vitón sellan el soporte anterior (2) al cuerpo permitiendo que el camino óptico pueda ser

modificado entre 1 y 30 mm, espaciadores de aluminio (8) fueron empleados para fijar el paso óptico seleccionado. Los distintos caminos ópticos fueron determinados, con un error de  $\pm 0.02$  mm, midiendo la absorbancia de una solución acuosa de  $K_2Cr_2O_7$  en la celda de alta presión, ensamblada con uno de los espaciadores, y comparándola con la absorbancia de la misma solución en una celda de 10.00 mm.

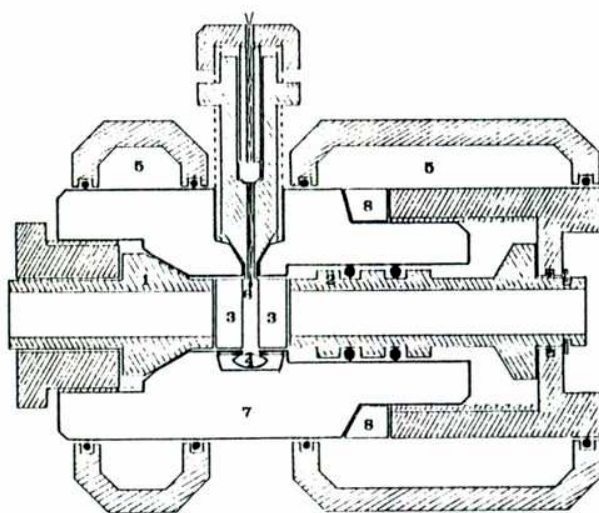


Figura 2.4: Celda óptica de acero inoxidable para medidas espectroscópicas de alta presión. 1 y 2, soportes posterior y anterior de las ventanas ópticas; 3, ventanas de zafiro; 4, barra magnética recubierta con PTF; 5, camisa de termostatación; 6, termistor; 7, cuerpo de la celda; 8, espaciadores de aluminio.

Dentro de la celda espectrofotométrica, una pequeña barra magnética (4) recubierta con PTF fue utilizada para agitar el fluido y aumentar, de esta manera, la velocidad de equilibración entre el soluto sólido y la solución. La celda fue termostatación en contacto con un líquido, cuya temperatura fue controlada externamente, que circulaba en el interior de una camisa (5). La lectura de temperatura no fue realizada en el cuerpo metálico de la celda (7) debido a que el transporte térmico a través del fluido contenido en su

interior es pobre<sup>1</sup> y no garantiza que el valor obtenido sea la temperatura del sistema. La temperatura del fluido contenido en la celda espectrofotométrica fue determinada con una precisión de  $\pm 15$  mK, utilizando un termistor (6) encapsulado en vidrio con una resistencia de  $10\text{ K}\Omega$  a 298 K; el sensor estaba sumergido directamente en la solución, sus terminales fueron aislados eléctricamente y conducidos hacia el exterior a través de un sello de presión. Se tomaron precauciones para evitar que corrientes mayores que  $30\ \mu\text{A}$  circulen a través del sensor; de esta manera, el calentamiento Joule no generó gradientes térmicos significantes.

La figura 2.5 muestra el sistema externo de carga y purificación del solvente, la conexión a la celda (1) fue realizada a través de un capilar (2) de 1 m de longitud y 0.15 mm de diámetro interno; el volumen de este capilar, de la válvula (V1) y de sus conexiones, únicos elementos de la zona de medida que no se encuentran termostatizados durante el experimento, es sólo el 0.2% del volumen de la celda espectrofotométrica; de esta manera, la indeterminación de la densidad que provoca la convección del fluido en el sistema fue minimizada en forma efectiva.

La presión en la celda fue medida empleando un transductor Wika de 100 bar (3), ubicado externamente. El sensor de presión, termostatizado a la misma temperatura que la celda, posee una membrana de acero inoxidable que minimiza el volumen muerto, fuera de la celda, a menos del 1% del volumen total del sistema.

La operación del sistema auxiliar de carga y purificación del solvente fue realizada, con pocas modificaciones, de acuerdo a lo descrito en la referencia[39]. El solvente fue introducido en la celda (1) a través del capilar (2); la evacuación a la atmósfera fue efectuada abriendo alguno de los sellos de presión presentes en la celda. La celda podía aislarse del dispositivo de carga mediante las válvulas (V1) y (V2), la operación de las mismas permitía conocer además la presión en ambas zonas.

En todos los casos, el solvente contenido en el recipiente comercial (7) fue destilado a la botella (5) utilizando una columna de rectificación (6) de acero inoxidable adiabaticada exteriormente; virutas de acero inoxidable fueron utilizadas como relleno. Los recipientes (7) y (5) fueron termostatizados por inmersión en sendos baños contenidos en frascos Dewar a temperaturas subcríticas para el solvente. La temperatura de la botella (5) siempre fue algo menor que la de (7); esta diferencia de temperatura fue utilizada para regular la velocidad de la destilación. El solvente destilado podía, a continuación, transferirse de la

---

<sup>1</sup>Como fue mencionado anteriormente, el coeficiente de difusividad térmica tiende a anularse en condiciones cuasi-críticas.

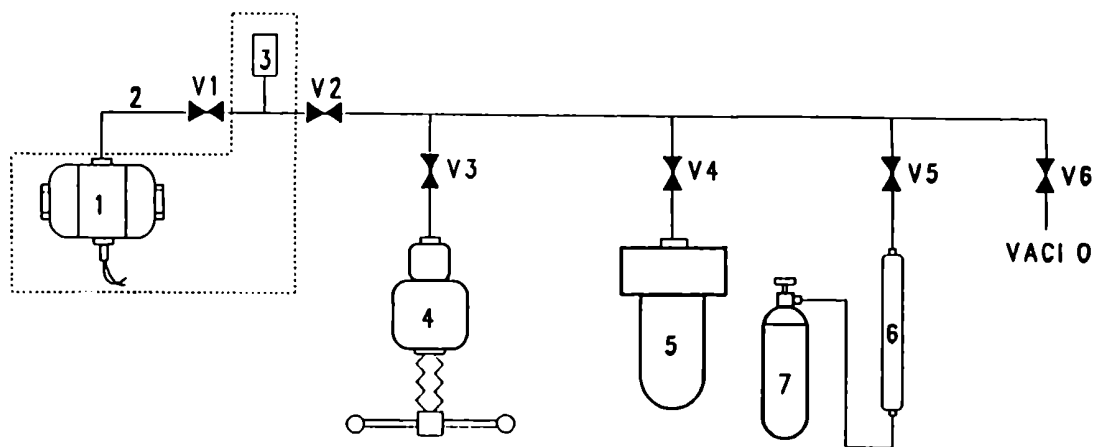


Figura 2.5: Esquema del sistema de carga y purificación del solvente.

1, celda espectrofotométrica de alta presión; 2, capilar de conexión; 3, transductor de presión; 4, prensa manual; 5, botella de 250 cm<sup>3</sup>; 6, columna de rectificación; 7, solvente puro; V1-V6, válvulas de presión. El área delimitada por la línea de trazos fue termostatzada.

botella (5) a la cámara de compresión de la prensa (4), que debía enfriarse previamente con nitrógeno líquido. La densidad del fluido en la celda podía incrementarse a continuación, inyectando el solvente contenido en la prensa; el refluo de la solución contenida en la celda al sistema auxiliar de carga podía evitarse manteniendo siempre la presión de carga mayor que la de la zona de medida.

### 2.2.2 Solubilidad Experimental

La solubilidad de los sólidos fue determinada midiendo la absorbancia uv-visible de las soluciones saturadas a la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de menor energía en esa región del espectro del soluto. Estas bandas fueron elegidas por encontrarse alejadas de otras bandas de absorción y por poseer las mayores intensidades. Las soluciones fueron preparadas directamente en la celda de presión; la celda, conteniendo

un exceso de soluto sólido en el alojamiento del agitador magnético, era evacuada y posteriormente presurizada con el solvente empleando el sistema auxiliar de carga.

La absorbancia fue medida en un espectrofotómetro VARIAN Cary-2300, que fue preparado para montar la celda de alta presión sobre una plataforma; tres tornillos milimétricos con extremos cónicos permitían alinear la celda con el haz de luz en forma reproducible. El compartimiento donde se aloja la celda fue sellado y purgado con nitrógeno seco; esto evita la condensación de agua atmosférica sobre la celda, cuando la misma se encuentra a una temperatura inferior a la ambiente.

Dos factores, además de la presencia de soluto disuelto, contribuyen generalmente a la absorbancia observada. Estos factores ya fueron descritos en detalle al determinarse espectroscópicamente la solubilidad de yodo en xenón[39], la absorción de las ventanas de zafiro y el cambio en la absorción óptica debido al incremento del índice de refracción del solvente con la densidad. El espectro uv-visible de la celda en vacío, representado en la figura 2.6-a, muestra la absorción de las ventanas; los 10 mm de zafiro son suficientemente transparentes por debajo de 230 nm.

El eteno, uno de los solventes estudiados en este trabajo, añade una contribución adicional debida a que éste absorbe en la región ultravioleta del espectro[40]; a 306 nm este solvente, a densidades correspondientes a un líquido, absorbe el 10% de la luz incidente, *cf.* figura 2.6-b. Por encima de 340 nm, zona del espectro donde se localizan las bandas de absorción de los solutos estudiados, la absorción del eteno deja de ser la contribución dominante; una mayor intensidad de luz es transmitida al aumentar la densidad del fluido y con esto el índice de refracción del medio, *cf.* figura 2.6-b. En estas condiciones, el eteno presenta el comportamiento observado en SF<sub>6</sub>, HCF<sub>3</sub> (este estudio) y Xe[39].

Debido a que estos factores espúrios contribuyen significativamente al valor de la absorbancia experimental, fue necesario descontarlos cuidadosamente del valor medido. Con este propósito, una línea de base fue confeccionada para cada sistema, en cada condición; la absorbancia de cada uno de los solventes puros fue medida en la celda de presión, a la longitud de onda de máxima absorción seleccionada para cada soluto, en función de la densidad del fluido, a distintas temperaturas. Las líneas de base no mostraron, dentro del error experimental, dependencia con la temperatura en el rango analizado—( $T - T^c$ ) entre -10 K y +20 K aproximadamente—. En las condiciones experimentales de este trabajo, estas mediciones, aún las más cercanas a la temperatura crítica—( $T - T^c$ ) = +5 K—, no revelaron la presencia de dispersión anómala de la radiación; la absorbancia del fluido disminuyó monótona y suavemente con la densidad del mismo.

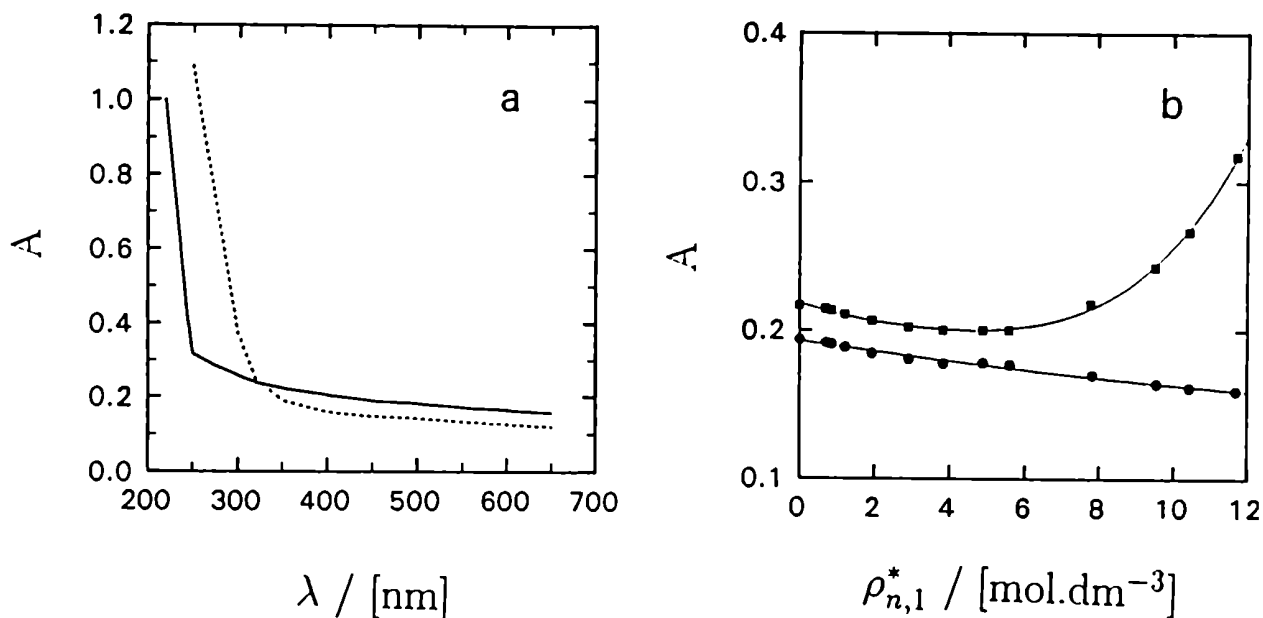


Figura 2.6: a. Espectro uv-visible de la celda espectrofotométrica en vacío, línea continua; y conteniendo 11 mol.dm<sup>-3</sup> de etano a 298 K, línea de trazos. b. Absorbancia de la celda espectrofotométrica conteniendo etano a 298 K en función de la densidad del fluido

■ 306 nm y ● 349 nm.

La absorbancia debida a la presencia de soluto disuelto  $A_2$  fue calculada sustrayendo el valor de base al de la solución saturada. Una vez seleccionada la longitud de onda de la luz incidente, fue utilizada la relación de Beer para vincular el valor de  $A_2$  con la concentración del soluto en la solución  $c_2$ :

$$A_2(p, T) = A_{medida}(p, T) - A_{base}(\rho(p, T)) = \epsilon(p, T) d c_2(p, T) \quad (2.3)$$

donde el subíndice 2 representa al soluto,  $\epsilon$  al coeficiente de absorción molar de la solución y  $d$  a la longitud del camino óptico de la celda.

### 2.2.3 Absortividad Molar de la Solución

El empleo del método espectroscópico para la determinación de solubilidades requiere conocer el coeficiente de absorción molar de la solución,  $\epsilon$ , en cada condición experimental

(*cf.* ecuación 2.3). El valor de  $\epsilon$ , en el máximo de una banda de absorción, representa la probabilidad cuántica de que una molécula de soluto lleve a cabo la transición electrónica correspondiente a esa longitud de onda. La distribución de cargas de los estados involucrados en la transición, y con esto la posición espectral de la banda de absorción y la absorptividad, pueden ser modificados por el medio; las características del solvente constituyen el efecto principal, la presión y la temperatura producen cambios de menor importancia.

El coeficiente de absorción molar de  $\text{CIII}_3$  disuelto en  $\text{C}_2\text{H}_4$  fue determinado midiendo la absorbancia de una solución de concentración conocida a la longitud de onda de máxima absorción y en distintas condiciones de presión y temperatura. Las soluciones de  $\text{CHI}_3$  fueron preparadas pesando aproximadamente 3 mg del soluto con 0.5% de precisión; el sólido fue introducido en la celda, a continuación el recipiente fue evacuado y se permitió el ingreso de  $\text{C}_2\text{H}_4$  hasta la disolución total de  $\text{CIII}_3$ . El volumen de la celda, necesario para calcular la concentración molar de estas soluciones subsaturadas, fue determinado con 0.2% de precisión; para ello, una vez instalando el espaciador de mayor longitud, 4 MPa de nitrógeno gaseoso fueron presurizados en el interior de la celda y luego expandidos isotérmicamente en un recipiente conteniendo agua, el volumen de líquido desplazado por el gas fue medido y correlacionado con el volumen de la celda.

Las absorptividades molares de los restantes cinco sistemas experimentales analizados cuantitativamente en este estudio no pudieron ser determinadas utilizando el método descrito para la solución  $\text{CIII}_3\text{-C}_2\text{H}_4$  debido a que éstos presentaron solubilidades mucho menores y, consecuentemente, las cantidades de sólido que deberían haber sido pesadas eran muy pequeñas (menores que 0.5 mg), siendo imposible mantener la precisión requerida en los resultados. En estos casos, las absorptividades de los solutos fueron determinadas midiendo la absorbancia de soluciones saturadas, cuyas concentraciones fueron obtenidas empleando un método cuantitativo alternativo que se describe en la sección 2.3.

Las tablas 2.1, 2.2 y 2.3 muestran los coeficientes de absorción óptica y la posición de los máximos de las bandas de absorción de los solutos estudiados en este trabajo; también están detallados los valores obtenidos de la literatura, en otros solventes. Los valores de los coeficientes de absorción dados en las tablas fueron calculados a partir de lecturas correspondientes de concentración y absorbancia; para un dado sistema experimental soluto-solvente, los valores de  $\epsilon$  no mostraron dependencia con las variables de estado y se mantuvieron constantes en los ámbitos en que fueron medidos. Estas observaciones reflejan que la estructura electrónica de las moléculas de los solutos estudiados, no es

afectada significativamente por cambios en la densidad[41] ni en la temperatura del medio, dependiendo levemente de las propiedades dieléctricas del solvente.

Los valores adoptados finalmente para  $\epsilon$  fueron obtenidos correlacionando linealmente las medidas de concentración y absorbancia obtenidas en las distintas condiciones experimentales que figuran en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3.

En la literatura[42] ha sido sugerido que todas las bandas de absorción de los iodo-metanos en la región ultravioleta del espectro, son debidas a la transición de electrones no ligantes, localizados en los átomos de iodo, a un orbital antiligante  $\sigma^*$  de las uniones C-I. Las tablas 2.1 y 2.2 muestran que en todos los casos las bandas de absorción de los iodométanos experimentan un corrimiento hacia el azul cuando se incrementa la polaridad del solvente.

## 2.3 Método de Extracción y Cuantificación de Muestras de Solución

### 2.3.1 Descripción y Operación

La medición directa de la concentración de una solución saturada cuasi-crítica[45,46,47], *sin* el conocimiento previo del coeficiente de absorción del soluto en esas condiciones, fue implementada construyendo un dispositivo experimental alternativo, que esencialmente consta de dos partes. En la primera de ellas, las soluciones fueron equilibradas con exceso de soluto sólido hasta alcanzar la saturación; la otra parte del dispositivo fue diseñada para obtener una muestra de la solución saturada y determinar su composición. El componente principal de la primera sección es la celda de equilibración, ilustrada en la figura 2.7, que tiene un volumen de 500 mm<sup>3</sup>.

La cámara de equilibración de acero inoxidable (4) fue montada en el interior del cuerpo de la celda (1) del mismo material; en ese compartimiento, el fluido fue puesto en contacto con un exceso de soluto sólido y la mezcla fue homogeneizada con una pequeña barra magnética recubierta con PTF (5). La posición de la cámara fue fijada con dos discos de PTF (3), que actúan además como sellos de presión; contra estos discos, fueron dispuestos sendos filtros analíticos de papel (2), cada uno de ellos entre dos finas mallas de acero inoxidable, que evitan la presencia de soluto cristalino fuera de la cámara de equilibración. El tornillo de ensamblado (6) fue utilizado para cerrar firmemente la celda manteniendo a todos los componentes en la posición correcta. Esta sección del dispositivo fue acoplada,



Tabla 2.1: Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de menor energía en la zona visible del espectro de  $\text{CHI}_3(\text{sln}, X)$  y el valor del coeficiente de absorción molar para  $X$ =eteno, hexafluoruro de azufre, trifluorometano, 2-metilheptano, acetonitrilo y 2,2,3,3-tetrafluoropropanol .

Sistema		$\lambda/\text{nm}$	$\epsilon/\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CHI}_3$	(sln, eteno, 298.73 K, 7.64 MPa) <sup>a</sup>	345.5	174.3
$\text{CHI}_3$	(sln, eteno, 298.78 K, 8.68 MPa) <sup>a</sup>	345.5	171.8
$\text{CHI}_3$	(sln, eteno, 313.06 K, 10.9 0MPa) <sup>a</sup>	345.5	171.4
$\text{CHI}_3$	(sln, eteno) <sup>b</sup>	345.5	171.4±1.8 <sup>d</sup>
$\text{CHI}_3$	(sln, hexafluoruro de azufre, 322.81 K, 3.45 MPa) <sup>a</sup>	345.5	175.7
$\text{CHI}_3$	(sln, hexafluoruro de azufre, 322.77 K, 4.13 MPa) <sup>a</sup>	345.5	177.5
$\text{CHI}_3$	(sln, hexafluoruro de azufre, 322.63 K, 4.45 MPa) <sup>a</sup>	345.5	171.6
$\text{CHI}_3$	(sln, hexafluoruro de azufre, 303.20 K, 3.59 MPa) <sup>a</sup>	345.5	171.4
$\text{CHI}_3$	(sln, hexafluoruro de azufre) <sup>b</sup>	345.5	173.6±4.9 <sup>d</sup>
$\text{CHI}_3$	(sln, trifluorometano, 293.68 K, 80.08 MPa) <sup>a</sup>	342.0	171.8
$\text{CHI}_3$	(sln, trifluorometano, 303.81 K, 70.55 MPa) <sup>a</sup>	342.0	174.1
$\text{CHI}_3$	(sln, trifluorometano, 303.81 K, 100.08 MPa) <sup>a</sup>	342.0	179.1
$\text{CHI}_3$	(sln, trifluorometano, 308.27 K, 80.88 MPa) <sup>a</sup>	342.0	169.3
$\text{CHI}_3$	(sln, trifluorometano, 308.27 K, 100.92 MPa) <sup>a</sup>	342.0	175.7
$\text{CHI}_3$	(sln, trifluorometano) <sup>b</sup>	342.0	175.6±3.8 <sup>d</sup>
$\text{CHI}_3$	(sln, 2-metilheptano, 297.0 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	349.4	214.0
$\text{CHI}_3$	(sln, acetonitrilo, 297.0 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	336.4	193.0
$\text{CHI}_3$	(sln, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, 297.0 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	341.5	166.0

<sup>a</sup> Este trabajo; <sup>b</sup> valor adoptado en todo el rango experimental; <sup>c</sup> de la referencia [42]; <sup>d</sup> el error indicado tiene en cuenta los errores con que fueron medidas las cantidades involucradas en el cálculo de la solubilidad, la longitud del camino óptico de la celda y la absorbancia de la solución.

Tabla 2.2: Longitud de onda del máximo de la banda de absorción de menor energía en la zona visible del espectro de  $\text{Cl}_4(\text{sln}, X)$  y el valor del coeficiente de absorción molar para  $X=\text{eteno}$ , hexafluoruro de azufre, 2-metilheptano, y diclorometano .

Sistema		$\lambda/\text{nm}$	$\epsilon/\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Cl}_4$	(sln, eteno, 274.49 K, 4.70 MPa) <sup>a</sup>	380.0	203.3
$\text{Cl}_4$	(sln, eteno, 293.88 K, 6.30 MPa) <sup>a</sup>	380.0	204.8
$\text{Cl}_4$	(sln, eteno, 293.89 K, 6.58 MPa) <sup>a</sup>	380.0	202.5
$\text{Cl}_4$	(sln, eteno) <sup>b</sup>	380.0	203.3±5.5 <sup>d</sup>
$\text{Cl}_4$	(sln, hexafluoruro de azufre, 322.94 K, 4.35 MPa) <sup>a</sup>	375.0	200.1
$\text{Cl}_4$	(sln, hexafluoruro de azufre, 322.95 K, 4.70 MPa) <sup>a</sup>	375.0	201.4
$\text{Cl}_4$	(sln, hexafluoruro de azufre, 303.60 K, 3.62 MPa) <sup>a</sup>	375.0	198.2
$\text{Cl}_4$	(sln, hexafluoruro de azufre) <sup>b</sup>	375.0	199.9±8.1 <sup>d</sup>
$\text{Cl}_4$	(sln, 2-metilheptano, 297.0 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	387.5	195.0
$\text{Cl}_4$	(sln, diclorometano, 297.0 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	383.0	231.0

<sup>a</sup> Este trabajo; <sup>b</sup> valor adoptado en todo el rango experimental; <sup>c</sup> de la referencia [42]; <sup>d</sup> el error indicado tiene en cuenta los errores con que fueron medidas las cantidades involucradas en el cálculo de la solubilidad, la longitud del camino óptico de la celda y la absorbancia de la solución.

Tabla 2.3: Longitud de onda del máximo de la banda de absorción en la zona visible del espectro de  $I_2(\text{sln}, X)$  y el valor del coeficiente de absorción molar para  $X$ =hexafluoruro de azufre, trifluorometano, xenón, n-heptano, tetraclorometano y metanol .

	Sistema	$\lambda/\text{nm}$	$\epsilon/\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
$I_2$	(sln, trifluorometano, 293.61 K, 6.26 MPa) <sup>a</sup>	513.0	87.4
$I_2$	(sln, trifluorometano, 293.72 K, 6.25 MPa) <sup>a</sup>	513.0	88.7
$I_2$	(sln, trifluorometano, 303.26 K, 6.63 MPa) <sup>a</sup>	513.0	85.2
$I_2$	(sln, trifluorometano, 308.25 K, 6.74 MPa) <sup>a</sup>	513.0	82.9
$I_2$	(sln, trifluorometano) <sup>b</sup>	513.0	$83.4 \pm 2.6^f$
$I_2$	(sln, hexafluoruro de azufre) <sup>b</sup>	518.0	81 <sup>e</sup>
$I_2$	(sln, xenón, 313.50 K, 8.75 MPa) <sup>d</sup>	522.5	$77.6 \pm 2.6$
$I_2$	(sln, xenón, 313.50 K, 10.6 MPa) <sup>d</sup>	522.5	$77.5 \pm 1.8$
$I_2$	(sln, xenón, 313.50 K, 13.3 MPa) <sup>d</sup>	522.5	$78.0 \pm 1.8$
$I_2$	(sln, n-heptano, 298.15 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	523.0	91.0
$I_2$	(sln, tetraclorometano, 298.15 K, 0.1 MPa) <sup>c</sup>	517.0	93.0
$I_2$	(sln, metanol, 298.0 K, 0.1 MPa) <sup>a</sup>	440.0	61.5

<sup>a</sup> Este trabajo; <sup>b</sup> valor adoptado en todo el rango experimental; <sup>c</sup> de las referencias [43] y [44]; <sup>d</sup> de la referencia [39]; <sup>e</sup> no medido, valor estimado promediando las absorptividades del mismo soluto en Xe y en  $\text{CHF}_3$ ; <sup>f</sup> el error indicado tiene en cuenta los errores con que fueron medidos las cantidades involucradas en el cálculo de la solubilidad, la longitud del camino óptico de la celda y la absorbancia de la solución.

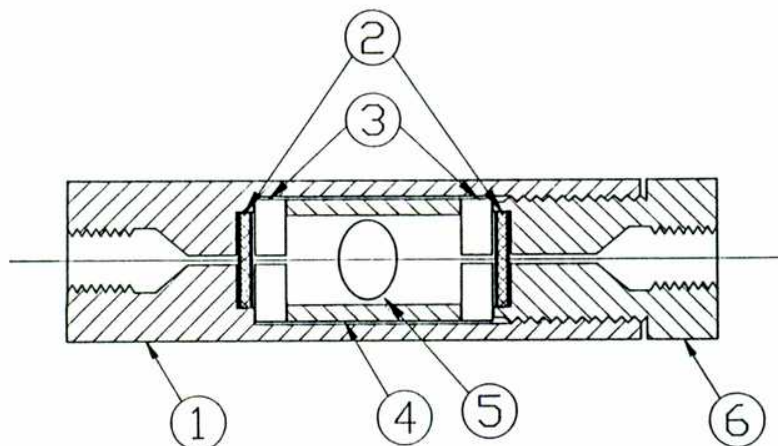


Figura 2.7: Celda de flujo de alta presión para la equilibración de soluciones saturadas.

(1) Cuerpo de acero inoxidable, (2) filtro de papel entre mallas metálicas, (3) sello de presión de PTF, (4) cámara de equilibración, (5) barra magnética recubierta con PTF y (6) tornillo de ensamblado.

como se esquematiza en la figura 2.8, a la segunda sección, donde fue determinada la concentración del soluto en la solución.

La cámara de equilibración, conteniendo un exceso de soluto sólido, fue ensamblada en la sección de equilibración del dispositivo; el capilar de muestreo de  $200 \text{ mm}^3$  de capacidad (*cf.* (3) en la figura 2.8) fue dispuesto en el mismo circuito. Esta sección fue después evacuada y, a continuación, se introdujo el solvente a través de la válvula (V1). El fluido termostatzado fue homogeneizado empleando una bomba manual de  $250 \text{ mm}^3$  de desplazamiento total (1); su operación no produjo ningún cambio en el volumen del fluido. De esta manera, la celda de equilibración (2) y el capilar de muestreo (3) montado en la válvula de seis vías (V2) conectando dos de sus salidas opuestas, fueron repetidamente recorridos por la solución saturada. La primera sección del dispositivo fue termostatzada por inmersión en un líquido cuya temperatura fue controlada exteriormente. La temperatura de la solución fue obtenida, con una incerteza menor que  $\pm 15 \text{ mK}$ , utilizando un

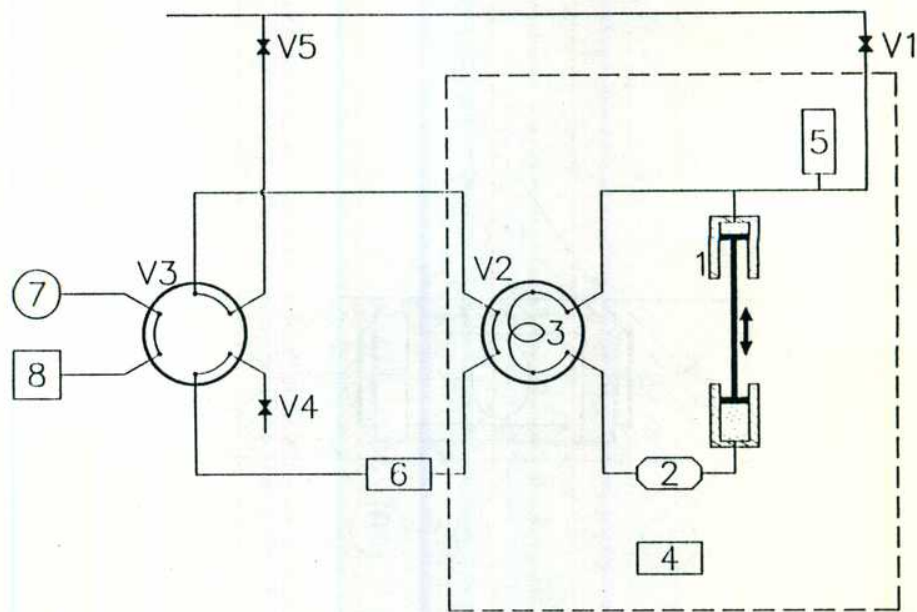


Figura 2.8: Dispositivo de extracción y cuantificación de muestras a alta presión.

(1) Bomba manual de desplazamiento, (2) celda de flujo de alta presión, (3) capilar de muestreo, (4) termómetro de resistencia de platino, (5) transductor de presión, (6) columna de fase reversa de 18-C, (7) sistema de bombeo de metanol operado con control de flujo, (8) detector espectrofotométrico de flujo, (V1,V5) válvulas al sistema de carga, (V2) válvula de muestreo de seis vías, (V3) válvula de inyección de seis vías y (V4) válvula al exterior. El área delimitada por la línea de trazos fue termostatazada.

termómetro de platino (4) ubicado junto a la celda de flujo. La presión fue determinada empleando un transductor Wika (5), calibrado con una incerteza menor que 0.2% en el ámbito de 1-11 MPa, ubicado en la zona termostatazada.

Las secciones de equilibración y detección fueron acopladas mediante dos válvulas de seis vías (V2 y V3) y una pequeña columna de cromatografía de alta presión (6), de 17 mm de longitud y 4.6 mm de diámetro interno; la columna fue empaquetada con un material de fase reversa de 18-C, adecuado para retener al soluto disuelto. Accionando apropiadamente la válvula (V2), el capilar de muestreo fue conectado al circuito de detección; abriendo la válvula (V4) a la atmósfera, la muestra fue forzada a pasar a través de la columna de concentración (6) donde el soluto fue retenido. Cambiando a continuación la

posición de la válvula (V3), una bomba (7), con control automático de flujo, fue utilizada para incorporar metanol al circuito y eluir el sólido retenido en la columna; la solución metanólica fue, a continuación, conducida hacia el detector (8). Una válvula abierta a la atmósfera, instalada en la entrada del detector (8), fue necesaria para permitir la eliminación del gas del circuito; dicha válvula fue cerrada después de la aparición del frente de metanol, completando la inyección. Esta operación garantizó la calidad de las medidas, evitando perturbaciones en el valor de absorbancia de base registrado por el detector. Las corridas cromatográficas fueron efectuadas utilizando flujos bajos [46], del orden de  $0.2 \text{ cm}^3$  por minuto; además, una pequeña restricción al flujo de fluido fue instalada al final de la línea, permitiendo que el circuito de detección trabaje con una sobrepresión de aproximadamente 2 bar por encima de la presión atmosférica.

La cuantificación de la muestra fue llevada a cabo utilizando un detector uv-visible para HPLC (Shimadzu LC-6A System) provisto de una celda de flujo de 10 mm de paso óptico y  $8 \text{ mm}^3$  de capacidad. La detección fue efectuada en la zona visible del espectro, a la longitud de onda correspondiente a los máximos de absorción de las bandas de menor energía de cada soluto. Los cromatogramas obtenidos fueron integrados y el área del pico de cada muestra fue comparada con los valores obtenidos para soluciones estándar de los mismos solutos en metanol. Las soluciones estándar, cuidadosamente preparadas por pesada con una precisión de 0.1%, fueron introducidas en el capilar de muestreo (3) y cromatografiadas empleando un procedimiento idéntico al llevado a cabo con las muestras.

Para efectuar una nueva extracción de muestra, la etapa de detección fue aislada del resto del sistema y nitrógeno gaseoso fue introducido a través de la válvula (V5) con el objeto de eliminar el metanol contenido en el circuito. A continuación, manteniendo (V4) cerrada a la atmósfera, se permitió el ingreso del solvente a través de (V5) hasta que la presión en el circuito superó levemente la presión en la celda de equilibración; de esta manera, la reconexión del capilar de muestreo a la sección de equilibración no produjo una disminución en la densidad del fluido, evitando así la precipitación de sólido en las tuberías.

### 2.3.2 Solubilidad Experimental

La implementación de este método, que es alternativo al descrito en la sección 2.2, dió como resultado la medición directa de la concentración de la solución saturada contenida en el capilar de muestreo *sin* necesidad de conocer previamente la absortividad molar de

la solución en condiciones cuasi-críticas; sin embargo, la mayor parte de las mediciones de solubilidad de este estudio no fueron realizadas cuantificando muestras de solución por este método. Como se verá más adelante, los valores de solubilidad de soluciones en condiciones supercríticas se modifican varios órdenes de magnitud aunque el estudio abarque un ámbito moderado de densidades; en esas condiciones, la medición experimental de solubilidades utilizando el método de extracción y cuantificación de muestras resultaría tediosa; el volumen de los capilares de extracción, el tamaño de las columnas de concentración y las condiciones cromatográficas deberían adecuarse a cada caso, aumentando el número de calibraciones necesarias.

Mediante este método fueron realizadas algunas mediciones puntuales de solubilidad de distintos sistemas soluto-solvente involucrados en este estudio; estas mediciones conjuntamente con las mediciones de absorbancia, obtenidas utilizando el método espectroscópico de alta presión en las mismas condiciones experimentales, fueron utilizadas para calcular las absorvidades molares. Para cada sistema soluto-solvente (con excepción de  $\text{CHI}_3$  disuelto en  $\text{C}_2\text{H}_4$ <sup>2</sup>) y para cada condición experimental fueron analizadas varias muestras; el resultado de estas determinaciones está resumido en las tablas 2.1, 2.2 y 2.3.

Como una excepción, este método fue empleado para efectuar varias mediciones de solubilidad en disoluciones de  $\text{Cl}_4$  en  $\text{SF}_6$  supercrítico, en la zona de baja densidad del fluido; en esas condiciones, este sistema experimental presentó solubilidades muy bajas, por debajo del límite de detección del método espectroscópico de alta presión.

## 2.4 Gases y Sólidos Empleados

$\text{C}_2\text{H}_4$  fue Matheson CP, con una pureza superior a 99.5% en moles;  $\text{SF}_6$  fue obtenido de AGA Argentina S.A., con una pureza de 99.97% en moles; y  $\text{CHF}_3$  fue Scott Specialty Gases, grado electrónico, 99.99% de pureza.

Todos los gases fueron destilados a través de una columna de fraccionamiento antes de ser utilizados (*cf.* página 20), con el objeto de purificarlos.

La ecuación de estado IUPAC para  $\text{C}_2\text{H}_4$ [35], que incluye una ecuación paramétrica para ser utilizada en la región crítica, fue empleada para todos los cálculos que requerían de información a cerca de las propiedades termodinámicas de este solvente. Esta ecuación produce valores de densidad muy precisos a partir de las condiciones ( $p, T$ ); sin embargo, la densidad de este solvente no pudo conocerse con una precisión mejor que el 1% en

---

<sup>2</sup>ver página 24

moles, debido a la presencia de impurezas en el gas. La figura 2.3 indica que en el ámbito de presión y temperatura donde fueron realizadas las mediciones experimentales, la calidad del eteno empleado (*i.e.* conteniendo algo menos que 0.5% en moles de impurezas) condiciona la precisión con que es posible conocer la densidad del sistema.

Una versión no definitiva de una ecuación analítica de la energía reducida de Helmholtz fue empleada para SF<sub>6</sub> [48]; esta ecuación produce buenos resultados en la región experimental de este trabajo, aunque sus autores no recomiendan el empleo de la misma muy cerca del punto crítico. Recientemente, mediciones precisas de las propiedades ( $p, V, T$ ) de SF<sub>6</sub> fueron reportadas[49]; estos datos difieren menos que 0.2% respecto de los valores de Biswas *et al.*[50], empleados para ajustar la ecuación de estado en la región ( $p, V, T$ ) de este trabajo; consecuentemente, esta versión de la ecuación para la energía de Helmholtz de SF<sub>6</sub> fue considerada suficientemente precisa.

Las propiedades termodinámicas de CHF<sub>3</sub> fueron calculadas a partir de la ecuación de estado de Strobridge[51], en la región termodinámica más alejada del punto crítico, y empleando una ecuación paramétrica[52] en la región crítica del solvente.

En la tabla 2.4 figuran las constantes críticas de los solventes compatibles con la parametrización de las ecuaciones de estado mencionadas; la tabla también contiene los momentos dipolares y los parámetros de interacción moleculares de Lennard-Jones de los solventes.

Tabla 2.4: Constantes Críticas y Propiedades Moleculares de los Solventes Empleados

Solvente	$T^c/(K)$	$p^c/(MPa)$	$\rho_{n,1}^c/(\text{mol.dm}^{-3})$	$\mu/(10^{-30}.\text{C.m})$	$\epsilon_{11}/(\text{J.mol}^{-1})$	$\sigma_1/(\text{nm})$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282.344	5.041	7.635	3.27±0.06 <sup>a</sup>	1821 <sup>b</sup>	0.420 <sup>b</sup>
SF <sub>6</sub>	318.733	3.750	5.046		1671 <sup>b</sup>	0.551 <sup>b</sup>
CHF <sub>3</sub>	299.01	4.816	7.556			

$\mu$ , momento dipolar;  $\epsilon_{11}$  y  $\sigma_1$ , parámetros moleculares de Lennard-Jones. <sup>a</sup> de la referencia [53]; <sup>b</sup> de la referencia [54].

La alta dilución de las soluciones empleadas en este trabajo, permite aproximar la densidad del fluido  $\rho_n$  por la densidad  $\rho_{n,1}^*$  correspondiente al solvente puro en las mismas condiciones de  $p$  y  $T$ , calculada a partir de las ecuaciones de estado de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> y CHF<sub>3</sub>. Los coeficientes de compresibilidad y de expansividad de la mezcla, necesarios para obtener las propiedades  $V_2^\infty$  y  $S_2^\infty$  (*cf.* sección 4.1.2), pueden también ser sustituidos



por los valores de  $\kappa_{T,1}^*$  y  $\alpha_{p,1}^*$ , respectivamente, y éstos calcularse a partir de las ecuaciones de estado de los solventes. Por último, las ecuaciones de estado de  $C_2H_4$  y  $CHF_3$  permiten calcular la cantidad  $S_1^*$ , necesaria para obtener los valores de la derivada  $(\partial S/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ , discutidos en la sección 4.1.3.

Los sólidos triiodometano y tetraiodometano fueron provistos por Aldrich, con una pureza mejor que 99% para el primero y mejor que 97% para el segundo.  $CHI_3$  fue recristalizado de EtOH y  $Cl_4$  fue purificado por sublimación en vacío; la primera fracción, que sublimó a 313 K, fue descartada debido a que era principalmente  $I_2$ ; el resto del sólido, que sublimó a 333 K, fue empleado para las medidas de solubilidad. La ausencia de  $I_2$  en los iodometanos purificados fue controlada periódicamente mediante espectroscopía ultravioleta. La pureza de ambos solutos fue finalmente verificada por HPLC empleando una columna de fase reversa de 18-C y detector ultravioleta.

$I_2$  fue provisto por Mallinckrodt, de calidad p.a.; el sólido fue sublimado en vacío a 303 K dos veces sucesivas.

Fue detectada la descomposición de  $Cl_4$  dando  $I_2$ , en disoluciones supercríticas en  $SF_6$  en condiciones cercanas a 323 K; la producción de  $I_2$  se hizo evidente por el incremento de la absorbancia alrededor de 520 nm. Sin embargo, aún en esas condiciones de temperatura, la cinética de descomposición de  $Cl_4$  es lo suficientemente lenta como para poder efectuar las mediciones de solubilidad.

Las disoluciones de  $I_2$  también presentaron descomposición luego de un cierto tiempo, reaccionando el halógeno con las paredes metálicas de la celda de presión<sup>3</sup>. En  $CHF_3$ , las disoluciones de  $I_2$  fueron estudiadas a temperaturas de hasta 308 K; en esas condiciones, los espectros en la región ultravioleta mostraron una pequeña banda de absorbancia a 269 nm, que no es característica de  $I_2$  y que incrementaba su intensidad con el paso del tiempo, dando evidencias a cerca de la existencia de procesos de descomposición. A mayor temperatura, la descomposición de  $I_2$  fue aún mayor, dificultando los estudios de solubilidad en esas condiciones; *e.g.* los espectros ultravioleta de las disoluciones de  $I_2$  en  $SF_6$  supercrítico por encima de 324 K, también presentaron una banda de absorbancia a 255 nm como consecuencia de la descomposición del halógeno.

La tabla 2.5 contiene los valores de algunas propiedades termodinámicas de los solutos sólidos seleccionados para este trabajo, que serán utilizados en las secciones sucesivas para calcular algunas propiedades de las mezclas.

---

<sup>3</sup>El niquelado del interior de la celda de acero inoxidable redujo significativamente la descomposición de  $I_2$ [39], pero no detuvo la corrosión del metal.

Tabla 2.5: Algunas Propiedades Termodinámicas de los Solutos Sólidos Empleados

Solutos	$V_2^*/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\log p_s/p^{\dagger} = a - b/T$		$S_2^*/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
		a	b/(K)	
$\text{CHI}_3$	0.0939 <sup>a</sup>	9.406 <sup>d</sup>	3520.6 <sup>d</sup>	223 <sup>d</sup>
$\text{Cl}_4$	0.1192 <sup>b</sup>	9.010 <sup>d</sup>	3604.1 <sup>d</sup>	274 <sup>d</sup>
$\text{I}_2$	0.0515 <sup>c</sup>	10.167 <sup>e</sup>	3178.0 <sup>e</sup>	116.02 <sup>e</sup>

$V_2^*$ , volumen molar del sólido;  $p_s$ , presión de saturación del sólido;  $p^{\dagger} = 1 \text{ mmHg}$ ;  $S_2^*$ , entropía molar del sólido. Referencias: <sup>a</sup> [55]; <sup>b</sup> [56]; <sup>c</sup> [55]; <sup>d</sup> ver texto; <sup>e</sup> [55].

La expresión de la presión de saturación de  $\text{CHI}_3$  que figura en la tabla 2.5 fue obtenida a partir de tres mediciones experimentales de la presión de vapor del sólido, llevadas a cabo empleando un transductor diferencial de presión, con una precisión de  $\pm 0.1 \mu\text{Hg}$ . El extremo de referencia del transductor fue mantenido en contacto con un recipiente vacío, evacuado a 85 K, que fue tomado como cero; el otro extremo fue conectado con un recipiente termostalizado conteniendo  $\text{CHI}_3$ , cuya presión de equilibrio fue establecida por diferencia. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:  $p_s(\text{CHI}_3) = 44.3 \mu\text{Hg}$  (326.6 K),  $68.1 \mu\text{Hg}$  (333.0 K) y  $129.5 \mu\text{Hg}$  (341.4 K). La entalpía de sublimación que surge de dichos valores de presión de saturación es  $\Delta_{\text{sub}}H = 67400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; a 298.15 K y 1 bar,  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ} = (69900 \pm 1000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [57,58].

La presión de saturación de  $\text{Cl}_4$ , en cambio, no pudo medirse experimentalmente debido a la baja volatilidad de este sólido, en el ámbito de temperaturas de interés. La expresión de  $p_s$  fue obtenida estimando un valor para la entalpía de sublimación de  $\text{Cl}_4$  similar a la de  $\text{CHI}_3$  (i.e.  $\Delta_{\text{sub}}H = 69000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) y sabiendo que alrededor de 408 K la presión de vapor del cristal es de aproximadamente  $1.5 \text{ mmHg}$  [59]. Recientemente, el valor de la entalpía de sublimación de  $\text{Cl}_4$  cristalino fue estimado en  $\Delta_{\text{sub}}H = (81000 \pm 10000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  [60], a partir del valor de  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}$  de  $\text{CHI}_3$ , teniendo en cuenta el incremento de la masa molar.

Los valores de  $\Delta_{\text{sub}}S^{\circ}$  de  $\text{CHI}_3$  y  $\text{Cl}_4$  a 298.15 K y 1 bar, pueden calcularse a partir de las cantidades  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}$  y  $\Delta_{\text{sub}}G^{\circ}$ , en iguales condiciones. Suponiendo que el sólido es incompresible,  $\Delta_{\text{sub}}G^{\circ} = \Delta_{\text{sub}}G^{298.15\text{K}, p_s} + \int_{p_s}^{1 \text{ bar}} \Delta v dp \approx -RT \ln p_s$ . Así,  $\Delta_{\text{sub}}S^{\circ} = 133 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para  $\text{CHI}_3$  y  $118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para  $\text{Cl}_4$ . Finalmente, las entropías de los iodometanos que figuran en la tabla 2.5 pueden calcularse empleando los valores de entropías absolutas para el estado de gas ideal [61], i.e.  $S^{\circ} = 355.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para  $\text{CHI}_3$  y  $S^{\circ} = 391.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para  $\text{Cl}_4$ .

## 2.5 Precisión de los Resultados y Límites de Detección

La calibración del sensor de temperatura fue efectuada contra una resistencia patrón de platino, de marca Siemens, entre 263.00 y 323.00 K. Los valores de la resistencia del termistor (de 10 K $\Omega$  a 298 K) fueron ajustados a la ecuación  $\log R = C_1 + C_2/T + C_3/T^2$ , donde  $R$  representa la resistencia del sensor,  $T$  la temperatura absoluta de referencia y  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  son tres constantes. El acuerdo de los valores de temperatura calculados a partir de la ecuación anterior con las temperaturas de referencia fue siempre mejor que 0.02 K. A pesar de ello, el patrón empleado garantiza una exactitud en la lectura de la temperatura de 0.2 K.

El transductor de presión, marca Wika, fue calibrado utilizando una balanza de pesos muertos, marca Ruska, ajustando la respuesta en corriente del mismo a la siguiente ecuación  $I = D_1 + D_2p$ , donde  $I$  es la corriente de salida del transductor de presión,  $p$  es la presión de referencia y  $D_1$  y  $D_2$  son dos constantes. El acuerdo de los valores de presión calculados a partir de la ecuación anterior con los de referencia en la balanza, fue siempre mejor que 0.2% del valor absoluto de la presión, en el rango de 1-11 MPa.

De acuerdo con lo discutido anteriormente, la indeterminación en los valores de  $T$  y  $p$  repercute fuertemente en la precisión con que puede calcularse la densidad del sistema, aún contando con una ecuación de estado exacta (*cf.* figura 2.2). En este estudio, las medidas de solubilidad fueron efectuadas en una región experimental lo suficientemente alejada del punto crítico del solvente, como para poder determinar la densidad del sistema con una incerteza menor que el 1% de su valor.

Las propiedades del solvente  $\kappa_{T,1}^*$  y  $\alpha_{p,1}^*$  fueron calculadas a partir de las ecuaciones de estado del solvente; a dichos valores, les fue asignada una incerteza dependiente de la región termodinámica donde fueron evaluadas, en acuerdo con lo que establece cada una de las ecuaciones de estado.

Los errores asignados a los coeficientes de absortividad molar de los solutos (*cf.* las tablas 2.1, 2.2 y 2.3), fueron obtenidos por propagación de errores de las magnitudes involucradas en el cálculo, *i.e.* la concentración de tres o cuatro soluciones "patrón", el paso óptico de la celda de presión y la lectura de absorbancia de dichas soluciones. Con excepción las soluciones de  $\text{CH}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , que fueron preparadas por pesada, la concentración de las mezclas "patrón" de los demás sistemas experimentales fue obtenida mediante el método de extracción y cuantificación cromatográfica. Para la misma condición expe-

rimental fueron analizadas varias muestras, tomando a la incerteza del promedio como error en la concentración.

El procedimiento espectroscópico de alta presión permitió obtener valores de solubilidad por encima de  $10^{-6}$  mol.dm<sup>-3</sup>, que corresponde a absorbancias del soluto del orden de  $(0.0035 \pm 0.0019)$ , fuertemente indeterminadas. Por otra parte, la solubilidad más baja determinada por el método de extracción y cuantificación de muestras de solución fue de  $(8.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$  mol.dm<sup>-3</sup> para Cl<sub>4</sub> en SF<sub>6</sub>.

Independientemente del método empleado para determinar la concentración de las soluciones, el error asignado a los valores de la solubilidad en las tablas de resultados (*cf.* capítulo 3), siempre dio cuenta de la contribución colectiva de todas las incertezas en las cantidades involucradas en el cálculo (entre ellas, la absortividad molar de la solución). Debido a que la solubilidad aumenta bruscamente con la densidad del solvente, la mayor parte de las medidas experimentales poseen incertezas menores que 5% (*e.g.* en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, el 70% de las medidas de solubilidad poseen incertezas por debajo de 2.2% para CIII<sub>3</sub> y por debajo de 5% para Cl<sub>4</sub>, que es mucho menos soluble). Gran parte del error asignado a cada una de estas determinaciones experimentales corresponde a la incerteza en el valor absoluto del coeficiente de absortividad del soluto<sup>4</sup>; este factor permanece constante a lo largo de cada corrida.

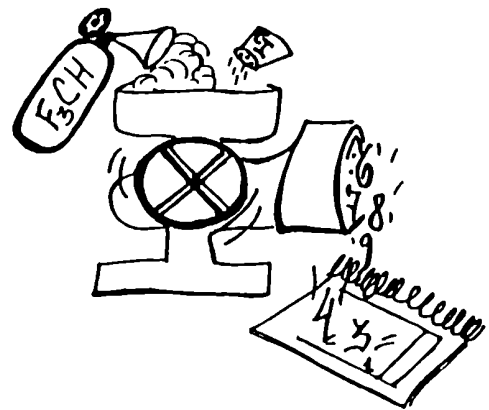
---

<sup>4</sup>En condiciones tales que la solubilidad es escasa, el error en  $\epsilon$  puede representar hasta un 30% de la incerteza total.



# Capítulo 3

## Resultados



Los dos métodos experimentales, descritos en el capítulo 2, permitieron obtener—en forma individual o combinada—medidas de solubilidad para una variedad de sistemas, estudiados en una amplia zona alrededor del punto crítico de los solventes:  $C_2H_4$ ,  $SF_6$  y  $CHF_3$ . Este capítulo ordena esta información, agrupándola por sistemas experimentales en el mismo solvente; las secciones 3.1, 3.2 y 3.3 presentan los resultados obtenidos para disoluciones en  $C_2H_4$ [62], en  $SF_6$ [63] y en  $CHF_3$ . En el capítulo siguiente, estas medidas experimentales de solubilidad son utilizadas para calcular algunas propiedades termodinámicas de mezcla, efectuándose un análisis comparativo de todos los resultados, para los diferentes sistemas.

## 3.1 Solubilidad de Sólidos en la Zona Crítica de $C_2H_4$

### 3.1.1 Medidas Experimentales

La solubilidad de  $CHI_3$  y de  $Cl_4$  en la región cuasi-crítica del  $C_2H_4$  fue obtenida experimentalmente siguiendo el procedimiento descrito en la secciones 2.2.2 y 2.3.2.

Utilizando el mismo procedimiento, no fue posible determinar la solubilidad de  $I_2$  en la zona crítica de  $C_2H_4$ , debido a que la reacción química de adición de  $I_2$  al doble enlace del eteno está muy favorecida, aún a 273 K[64], eliminando rápidamente el halógeno de la solución.

Las mediciones en condiciones isotérmicas fueron llevadas a cabo, en la fase densa del solvente, a las temperaturas subcríticas de  $(273.13 \pm 0.01)$  K para  $CHI_3$  y  $(274.47 \pm 0.01)$  K para  $Cl_4$  y, en etileno supercrítico, a  $(293.85 \pm 0.04)$  K y  $(303.19 \pm 0.03)$  K para  $CHI_3$  y a  $(293.87 \pm 0.05)$  K para  $Cl_4$ . Las corridas isobáricas fueron efectuadas, para ambos solutos, a una presión de  $(6.370 \pm 0.001)$  MPa.

Las tablas 3.1 y 3.2 agrupan las medidas experimentales de solubilidad obtenidas para cada soluto; los valores fueron ordenados de acuerdo con el incremento de la presión, para cada una de las corridas isotérmicas, y con la disminución de la temperatura (incrementando la densidad), para las corridas isobáricas. Los errores asignados a los valores de solubilidad fueron calculados mediante el procedimiento descrito en la sección 2.5; dicha asignación resulta conservadora si se observa, en las tablas 3.1 y 3.2, que algunos valores de solubilidad fueron determinados en la zona termodinámica donde se intersecta una isoterma con una isobara experimentales, siendo estos valores consistentes con ambos

grupos de mediciones.

### 3.1.2 Corridas Isotérmicas e Isobáricas

Las figuras 3.1 y 3.2 representan gráficamente la solubilidad isotérmica en función de la presión, variable a la que se accede experimentalmente. La figura 3.3 ilustra el cambio de la solubilidad isobárica con la temperatura, que es la variable experimental, a una presión levemente superior a la presión crítica.

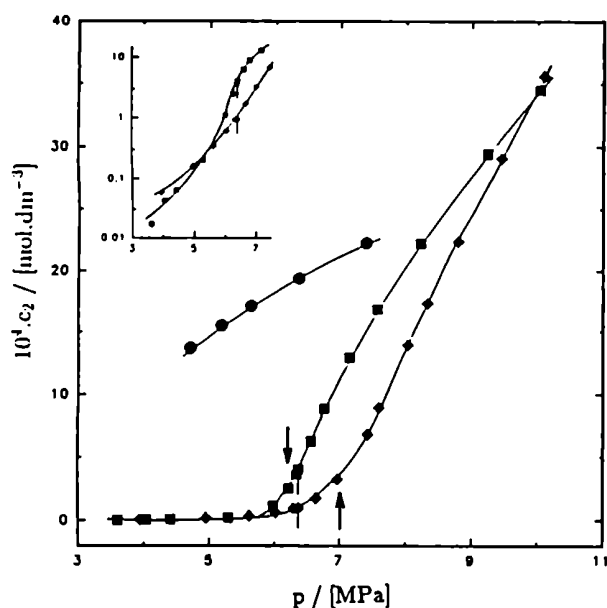


Figura 3.1: Solubilidad isotérmica de CH<sub>3</sub>(s) en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en función de la presión.  
 ●  $t_{i,e}^1$ , T=273.13 K; ■  $t_{i,e}^2$ , T=293.85 K y  
 ◆  $t_{i,e}^3$ , T=303.19 K.

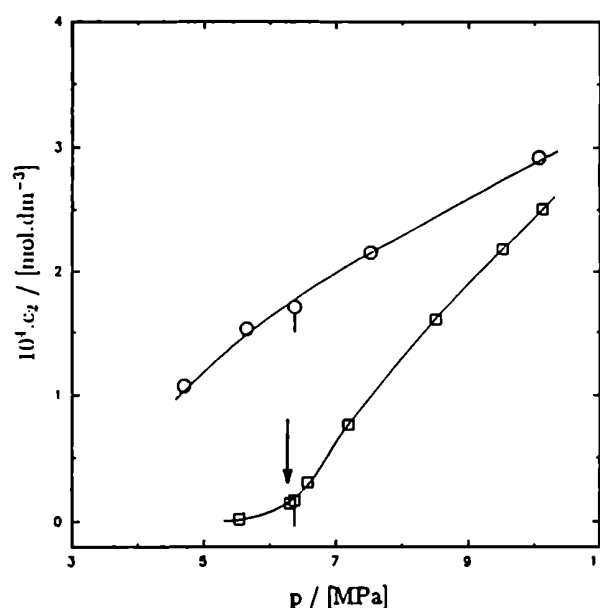


Figura 3.2: Solubilidad isotérmica de Cl<sub>4</sub>(s) en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en función de la presión.  
 ○  $t_{i,e}^1$ , T=274.47 K y □  $t_{i,e}^2$ , T=293.87 K.

Marcas verticales: de la corrida isobárica  $p_{i,e}^1$  (izquierda) y  $p_{i,e}^2$  (derecha). Las flechas indican la región donde la compresibilidad del solvente es máxima a la temperatura de las isotermas supercríticas. En la figura de la izquierda se expande la región de baja solubilidad, utilizando una escala logarítmica para la ordenada.



Tabla 3.1: Solubilidad de  $\text{CHI}_3$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	$10^4 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		corrida	T/K	p/MPa	$10^4 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		corrida
273.12	4.704	13.7	± 0.2	$t_{i,e}^1$	303.18	6.018	0.61	± 0.03	$t_{i,e}^3$
273.14	5.171	15.5	± 0.3	$t_{i,e}^1$	303.19	6.297	0.95	± 0.04	$t_{i,e}^3$
273.12	5.624	17.1	± 0.3	$t_{i,e}^1$	303.18	6.640	1.73	± 0.05	$t_{i,e}^3$
273.14	6.369	19.4	± 0.3	$t_{i,e}^1$	303.17	6.968	3.22	± 0.08	$t_{i,e}^3$
273.13	7.401	22.3	± 0.4	$t_{i,e}^1$	303.19	7.424	6.8	± 0.1	$t_{i,e}^3$
293.85	3.604	0.017	± 0.009	$t_{i,e}^2$	303.21	7.590	8.9	± 0.2	$t_{i,e}^3$
293.82	4.037	0.04	± 0.02	$t_{i,e}^2$	303.22	8.034	14.0	± 0.2	$t_{i,e}^3$
293.82	4.407	0.06	± 0.03	$t_{i,e}^2$	303.19	8.331	17.3	± 0.3	$t_{i,e}^3$
293.83	5.285	0.21	± 0.01	$t_{i,e}^2$	303.19	8.797	22.4	± 0.4	$t_{i,e}^3$
293.84	5.979	1.10	± 0.03	$t_{i,e}^2$	303.19	9.455	29.1	± 0.5	$t_{i,e}^3$
293.85	6.222	2.48	± 0.05	$t_{i,e}^2$	303.19	10.092	35.6	± 0.7	$t_{i,e}^3$
293.85	6.344	3.64	± 0.06	$t_{i,e}^2$	312.99	6.370	0.75	± 0.04	$p_{i,e}^1$
293.90	6.565	6.25	± 0.09	$t_{i,e}^2$	308.57	6.370	0.78	± 0.04	$p_{i,e}^1$
293.86	6.764	8.9	± 0.2	$t_{i,e}^2$	303.20	6.370	0.94	± 0.04	$p_{i,e}^1$
293.86	7.142	13.0	± 0.2	$t_{i,e}^2$	297.77	6.370	1.60	± 0.05	$p_{i,e}^1$
293.87	7.569	16.8	± 0.3	$t_{i,e}^2$	293.85	6.370	4.04	± 0.09	$p_{i,e}^1$
293.86	8.225	22.2	± 0.4	$t_{i,e}^2$	288.99	6.370	11.4	± 0.2	$p_{i,e}^1$
293.88	9.243	29.4	± 0.6	$t_{i,e}^2$	285.09	6.370	15.5	± 0.3	$p_{i,e}^1$
293.87	10.033	34.5	± 0.7	$t_{i,e}^2$	279.31	6.370	18.5	± 0.3	$p_{i,e}^1$
303.16	3.934	0.06	± 0.02	$t_{i,e}^3$	274.44	6.370	19.4	± 0.3	$p_{i,e}^1$
303.19	4.949	0.16	± 0.03	$t_{i,e}^3$	269.63	6.370	19.4	± 0.3	$p_{i,e}^1$
303.21	5.610	0.34	± 0.03	$t_{i,e}^3$					

$t_{i,e}^1$ ,  $t_{i,e}^2$ ,  $t_{i,e}^3$  y  $p_{i,e}^1$  corresponden respectivamente a las tres corridas isotérmicas y a la corrida isobárica. En todos los casos, fue empleado el método espectroscópico de alta presión. El subíndice  $i, e$  se refiere a triiodometano disuelto en eteno.

Tabla 3.2: Solubilidad de Cl<sub>4</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	10 <sup>5</sup> .c <sub>2</sub> / (mol.dm <sup>-3</sup> )	corrida	T/K	p/MPa	10 <sup>5</sup> .c <sub>2</sub> / (mol.dm <sup>-3</sup> )	corrida
274.48	4.695	10.8 ± 0.4	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>	293.89	9.517	21.9 ± 0.8	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>
274.49	4.700	10.8 ± 0.3	<sup>b</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>	293.89	10.114	25.1 ± 0.9	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>
274.47	5.643	15.3 ± 0.6	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>	313.48	6.371	0.18 ± 0.08	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
274.46	7.522	21.6 ± 0.8	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>	308.57	6.371	0.24 ± 0.09	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
274.46	10.077	29.2 ± 1.0	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>	300.72	6.371	0.40 ± 0.09	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.81	5.532	0.21 ± 0.09	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>	293.89	6.371	1.6 ± 0.1	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.88	6.297	1.5 ± 0.1	<sup>b</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>	290.49	6.371	4.7 ± 0.2	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.90	6.307	1.4 ± 0.1	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>	288.53	6.371	6.9 ± 0.3	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.89	6.580	3.08 ± 0.07	<sup>b</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>	283.08	6.371	11.7 ± 0.5	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.90	6.575	3.1 ± 0.2	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>	274.46	6.372	17.1 ± 0.6	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.83	7.184	7.6 ± 0.3	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>	271.17	6.370	18.1 ± 0.7	<sup>a</sup> p <sub>t,e</sub> <sup>1</sup>
293.90	8.508	16.1 ± 0.6	<sup>a</sup> t <sub>t,e</sub> <sup>2</sup>				

$t_{t,e}^1$ ,  $t_{t,e}^2$  y  $p_{t,e}^1$  corresponden respectivamente a las dos corridas isotérmicas y a la corrida isobárica. Se indica el método experimental empleado: <sup>a</sup>, espectrometría de alta presión y <sup>b</sup>, extracción y cuantificación de muestras. El subíndice *t, e* se refiere a *tetraiodometano* disuelto en *eteno*.

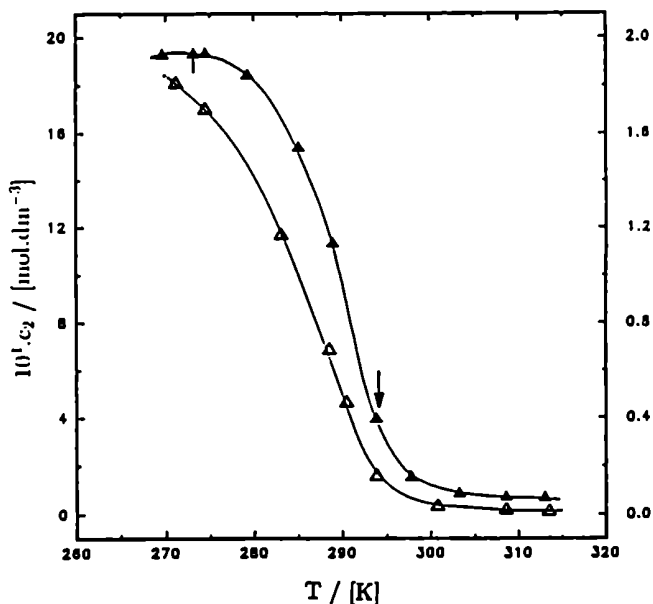


Figura 3.3: Solubilidad isobárica de  $\text{CHI}_3(\text{s})$  y  $\text{Cl}_4(\text{s})$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , a  $p=6.370$  MPa, en función de la temperatura.

$\text{CHI}_3$ ,  $\blacktriangle$ , escala izquierda de ordenadas;  $\text{Cl}_4$ ,  $\triangle$ , escala derecha de ordenadas. Marcas verticales: de la corrida isotérmica  $t_{i,e}^1$ . La flecha indica la región donde la expansividad del solvente es máxima a la presión de las isobaras.

En todos los casos, la solubilidad isotérmica aumenta monótonamente con la presión. En presencia de varias isothermas supercríticas de solubilidad, correspondientes a diferentes temperaturas, puede observarse que estas curvas se cruzan en dos oportunidades[65] (cf. figura 3.1).

Cuando el sistema se encuentra en condiciones cercanas a la crítica, los valores más altos de solubilidad, una vez definida  $p$ , pertenecen a las isothermas de menor temperatura<sup>1</sup>. Sin embargo, cuando la densidad del sistema es elevada, las isothermas de solubilidad se cruzan (ver las pendientes de las curvas en las figuras 3.1 y 3.2) y se observa, a una presión dada, mayor disolución a mayor temperatura<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Los valores más altos de solubilidad corresponden a las condiciones experimentales de mayor densidad.

<sup>2</sup> En estas condiciones, la densidad del sistema es prácticamente invariante y la temperatura gobierna al proceso de disolución.

A lo largo de las isothermas supercríticas, el incremento de la solubilidad con la presión es máximo en la región termodinámica donde la compresibilidad del solvente pasa por un máximo; esta observación es más acentuada cuando la temperatura es cercana a la crítica (*cf.* las figuras 3.1 y 3.2). En la región de baja densidad de estas isothermas, la solubilidad tiende al valor  $c_2^{id}$  cuando no existe solvente, *i.e.* ( $\rho_1^* \rightarrow 0$ ), que es proporcional a la presión de vapor del soluto cristalino:

$$c_2^{id}(T, \rho_1^* \rightarrow 0) = \frac{p_s(T)}{RT}, \quad (3.1)$$

donde  $p_s(T)$  es la presión de vapor del sólido a la temperatura  $T$ . Esta tendencia puede observarse en el margen superior izquierdo de la figura 3.1, donde la ampliación de la región de baja densidad muestra, para  $CH_3I$ , que las curvas de solubilidad supercrítica se cruzan nuevamente; la extrapolación a presión nula de la isoterma de mayor temperatura conduce a un valor límite de  $c_2$  mayor, garantizado por una mayor presión de saturación del sólido, en esas condiciones. Los valores de las presiones a las cuales ocurren los cruces de las isothermas de solubilidad son característicos del sistema soluto-solvente y pueden predicirse en base a modelos clásicos simples[65].

Las curvas de solubilidad isotérmica subcrítica son discontinuas a la presión de vapor de la solución. En este trabajo, sólo fueron realizadas mediciones en la zona líquida del diagrama; en estas condiciones, el incremento de la solubilidad con la presión es poco pronunciado, acompañando la variación de la fracción de empaquetamiento del fluido. En la zona del vapor, la solubilidad será muy pequeña y los valores deberán acercarse a  $p_s(T)/RT$ , cuando la densidad del solvente tienda a anularse.

La figura 3.3 muestra las curvas de solubilidad isobárica de  $CH_3I$  y  $CH_2Cl_2$  en  $C_2H_4$ ; la caída de la densidad del sistema con el incremento de la temperatura, efecto que se centúa en la región donde el coeficiente de expansión a esa presión es máximo<sup>3</sup>, provoca una disminución abrupta de la cantidad de soluto disuelto[66]. A muy alta temperatura, el sistema constituye una mezcla gaseosa diluida; en esas condiciones, la solubilidad deberá ser proporcional a la presión de vapor del soluto sólido en dicha mezcla y deberá producirse un cambio de signo en la pendiente de la curva  $c_2(T)$ . A bajas temperaturas, las curvas de solubilidad isobárica también deberán presentar pendiente positiva; en estas condiciones, el efecto de la temperatura sobre la densidad es comparativamente muy pequeño y la temperatura gobierna el proceso de disolución<sup>4</sup>.

<sup>3</sup>Señalado en el gráfico.

<sup>4</sup>Notar además, que en la región de alta densidad de las figuras 3.1 y 3.2, las isothermas de temperatura

Tabla 3.3: Presiones de vapor de  $\text{CHI}_3(\text{s})$  y de  $\text{CI}_4(\text{s})$ , obtenidas por extrapolación a densidad nula del logaritmo de la solubilidad en isotermas en  $\text{C}_2\text{H}_4$  y su comparación con valores estimados a partir de datos bibliográficos.

sólido	T/K	corrida	$p_s(T, \rho_1^* \rightarrow 0) / (\mu\text{Hg})$	$p_s^{(1)}(T) / (\mu\text{Hg})$
$\text{CHI}_3$	293.85	$t_{i,e}^2$	1.4	2.7
	303.19	$t_{i,e}^3$	6.0	6.4
$\text{CI}_4$	293.87	$t_{i,e}^2$	1.1	0.6

(<sup>1</sup>) valores estimados a partir de datos bibliográficos (ver sección 2.4). Las isotermas, en cada una de las corridas, poseen una descripción del sistema experimental:  $i$  y  $e$  corresponden respectivamente a los solutos  $\text{CHI}_3$  y  $\text{CI}_4$ ;  $e$  corresponde a  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

### 3.1.3 La Densidad del Sistema como Variable

Como fue mencionado en la introducción, para una solución muy diluida y no muy próxima a una región termodinámica crítica, una buena aproximación a la densidad del sistema es la densidad del solvente puro en las mismas condiciones. Todos los sistemas estudiados en este trabajo cumplen estos requerimientos; de esta manera, empleando las ecuaciones de estado de los solventes puros, fue posible estimar la densidad molar de la mezcla a partir de las variables experimentales  $p$  y  $T$ , *i.e.*  $\rho_n(T, p, x_2) \approx \rho_{n,1}^*(T, p)$ .

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran la dependencia de la solubilidad isotérmica en función de  $\rho_{n,1}^*(T, p)$ . En esta representación, las curvas varían monótonamente con la densidad; las isotermas no presentan cruces y pierden la apariencia sigmoidea observadas en las figuras 3.1 y 3.2.

Si se representa al logaritmo de la solubilidad isotérmica supercrítica en función de la densidad (*i.e.* figura 4.11), la funcionalidad observada es aún más sencilla[26]. A partir de estas curvas y de la ecuación 3.1, pueden obtenerse los valores de  $p_s(T)$ , por extrapolación a densidad nula, utilizando polinomios de grado 3. En la tabla 3.3, se comparan dichos valores de  $p_s(T)$  con los estimados a partir de las propiedades de los sólidos existentes en la literatura (ver sección 2.4).

---

menor poseen menor pendiente.

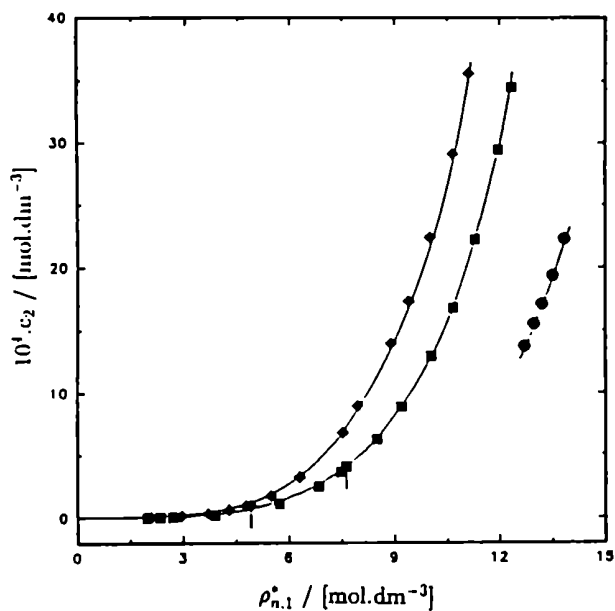


Figura 3.4: Solubilidad isotérmica de CH<sub>3</sub>(s) en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en función de la densidad del solvente.

●  $t_{i,e}^1$ , T=273.13 K; ■  $t_{i,e}^2$ , T=293.85 K y  
◆  $t_{i,e}^3$ , T=303.19 K.

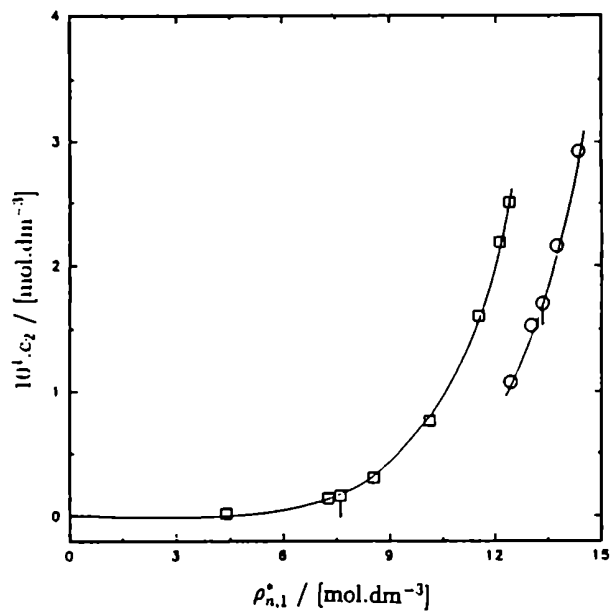


Figura 3.5: Solubilidad isotérmica de Cl<sub>4</sub>(s) en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en función de la densidad del solvente.

○  $t_{i,e}^1$ , T=274.47 K y □  $t_{i,e}^2$ , T=293.87 K.

Marcas verticales: de la corrida isobárica  $p_{i,e}^1$  (izquierda) y  $p_{i,e}^2$  (derecha).

## 3.2 Solubilidad de Sólidos en la Zona Crítica de SF<sub>6</sub>

### 3.2.1 Medidas Experimentales

Las tablas 3.4 y 3.5 contienen los resultados de las mediciones experimentales de solubilidad de CHI<sub>3</sub> y de Cl<sub>4</sub> en SF<sub>6</sub>, en la zona crítica. Las isotermas subcríticas de solubilidad fueron realizadas a  $(303.20 \pm 0.01)$  K para CHI<sub>3</sub> y a  $(303.57 \pm 0.04)$  K para Cl<sub>4</sub>; en las corridas isotérmicas supercríticas, la temperatura fue estabilizada en  $(322.76 \pm 0.03)$  K para CHI<sub>3</sub> y en  $(322.92 \pm 0.02)$  K para Cl<sub>4</sub>. La solubilidad isobárica de CHI<sub>3</sub> en SF<sub>6</sub> fue determinada experimentalmente a  $(3.818 \pm 0.003)$  MPa, presión muy cercana de la presión crítica del solvente puro, y a  $(4.478 \pm 0.001)$  MPa.

La tabla 3.6 contiene cuatro mediciones de solubilidad de I<sub>2</sub> en SF<sub>6</sub>; tres de esos valores corresponden a una temperatura supercrítica de  $(324.40 \pm 0.02)$  K y uno de ellos fue determinado a la temperatura subcrítica de  $(303.64 \pm 0.01)$  K.

Una parte de las mediciones experimentales fue realizada empleando el método espectroscópico en celda de alta presión (ver sección 2.2.2); la metodología de extracción y cuantificación de muestras de soluciones saturadas permitió, sin introducir un error excesivo, extender las mediciones a fluidos menos densos, que presentan menor solubilidad (ver tabla 3.5, isoterma  $t_{i,h}^2$ ). El estudio del comportamiento de las soluciones en esta región es importante debido a que, en estas condiciones, puede despreciarse la influencia del punto crítico del solvente. El análisis de muestras fue además empleado para obtener algunos valores aislados de solubilidad, requeridos para calcular los coeficientes de absorción molar (ver sección 2.3.2). Las tablas 3.4, 3.5 y 3.6 indican el procedimiento experimental que fue empleado en cada caso.

Con referencia a la confiabilidad de los resultados obtenidos, es importante señalar que, cada vez que las condiciones experimentales fueron duplicadas, las mediciones experimentales fueron reproducidas dentro del error asignado. Además, los valores de solubilidad obtenidos para cada serie de mediciones son consistentes entre sí, independientemente del método experimental que fuera empleado para su determinación.

### 3.2.2 Corridas Isotérmicas e Isobáricas

En las figuras 3.6 y 3.7 se representa, respectivamente, las isotermas de solubilidad de CHI<sub>3</sub> y de Cl<sub>4</sub> en función de la presión del sistema, medida experimentalmente.

Tabla 3.4: Solubilidad de CHI<sub>3</sub> en SF<sub>6</sub> fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	10 <sup>4</sup> .c <sub>2</sub> /(mol.dm <sup>-3</sup> )		corrida	T/K	p/MPa	10 <sup>4</sup> .c <sub>2</sub> /(mol.dm <sup>-3</sup> )		corrida
303.20	3.580	1.26	± 0.05	<sup>a</sup>	310.49	3.818	1.56	± 0.06	<sup>a</sup>
303.20	3.590	1.29	± 0.02	<sup>b</sup>	310.50	3.813	1.56	± 0.06	<sup>a</sup>
303.21	4.469	1.32	± 0.05	<sup>a</sup>	320.22	3.817	0.24	± 0.01	<sup>a</sup>
303.20	5.567	1.37	± 0.05	<sup>a</sup>	322.73	3.813	0.20	± 0.01	<sup>a</sup>
303.20	7.304	1.42	± 0.05	<sup>a</sup>	322.81	3.811	0.20	± 0.01	<sup>a</sup>
322.78	2.657	0.031	± 0.006	<sup>a</sup>	293.89	4.478	0.87	± 0.03	<sup>a</sup>
322.76	3.443	0.091	± 0.008	<sup>a</sup>	303.23	4.478	1.36	± 0.05	<sup>a</sup>
322.81	3.448	0.094	± 0.002	<sup>b</sup>	308.48	4.476	1.72	± 0.06	<sup>a</sup>
322.76	4.115	0.96	± 0.04	<sup>a</sup>	313.38	4.478	2.04	± 0.07	<sup>a</sup>
322.77	4.127	1.05	± 0.05	<sup>b</sup>	318.23	4.478	2.28	± 0.08	<sup>a</sup>
322.77	4.439	2.28	± 0.08	<sup>a</sup>	322.70	4.479	2.20	± 0.08	<sup>a</sup>
322.63	4.453	2.35	± 0.05	<sup>b</sup>	327.99	4.478	1.02	± 0.04	<sup>a</sup>
322.75	6.196	3.4	± 0.1	<sup>a</sup>	332.84	4.478	0.64	± 0.03	<sup>a</sup>
322.79	7.095	3.7	± 0.1	<sup>a</sup>	337.46	4.476	0.62	± 0.03	<sup>a</sup>
322.70	8.438	3.9	± 0.1	<sup>a</sup>					

$t_{i,h}^1$ ,  $t_{i,h}^2$ ,  $p_{i,h}^1$  y  $p_{i,h}^2$  corresponden respectivamente a las dos corridas isotérmicas y a las dos corridas isobáricas. Se indica el método experimental empleado: <sup>a</sup>, espectrometría de alta presión y <sup>b</sup>, extracción y cuantificación de muestras. El subíndice  $i, h$  se refiere a *triiodometano* disuelto en *hexafluoruro de azufre*.



Tabla 3.5: Solubilidad de  $\text{Cl}_4$  en  $\text{SF}_6$  fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	$10^5 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	corrida	T/K	p/MPa	$10^5 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	corrida
303.60	3.623	0.33 ± 0.01	<sup>b</sup> $t_{t,h}^1$	322.94	4.339	0.86 ± 0.08	<sup>a</sup> $t_{t,h}^2$
303.53	3.626	0.33 ± 0.06	<sup>a</sup> $t_{t,h}^1$	322.94	4.347	0.86 ± 0.02	<sup>b</sup> $t_{t,h}^2$
303.57	5.064	0.40 ± 0.06	<sup>a</sup> $t_{t,h}^1$	322.91	4.694	0.97 ± 0.09	<sup>a</sup> $t_{t,h}^2$
303.62	8.158	0.43 ± 0.06	<sup>a</sup> $t_{t,h}^1$	322.95	4.696	0.96 ± 0.02	<sup>b</sup> $t_{t,h}^2$
303.62	10.102	0.47 ± 0.06	<sup>a</sup> $t_{t,h}^1$	322.91	5.918	1.3 ± 0.1	<sup>a</sup> $t_{t,h}^2$
322.94	2.687	0.08 ± 0.006	<sup>b</sup> $t_{t,h}^2$	322.90	6.942	1.6 ± 0.1	<sup>a</sup> $t_{t,h}^2$
322.93	3.446	0.145 ± 0.006	<sup>b</sup> $t_{t,h}^2$	322.93	8.267	1.8 ± 0.1	<sup>a</sup> $t_{t,h}^2$
322.92	4.117	0.48 ± 0.02	<sup>b</sup> $t_{t,h}^2$	322.94	10.110	1.9 ± 0.1	<sup>a</sup> $t_{t,h}^2$

$t_{t,h}^1$  y  $t_{t,h}^2$  corresponden respectivamente a las dos corridas isotérmicas. Se indica el método experimental empleado: <sup>a</sup>, espectrometría de alta presión y <sup>b</sup>, extracción y cuantificación de muestras. El subíndice  $t, h$  se refiere a *tetraiodometano* disuelto en *hexafluoruro de azufre*.

Tabla 3.6: Solubilidad de  $\text{I}_2$  en  $\text{SF}_6$  fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	$10^4 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	corrida
303.64	5.665	$2.2 \pm 0.2$	<sup>a</sup> $t_{y,h}^1$
324.41	4.462	$4.0 \pm 0.3$	<sup>a</sup> $t_{y,h}^2$
324.39	4.631	$4.6 \pm 0.3$	<sup>a</sup> $t_{y,h}^2$
324.39	5.294	$5.2 \pm 0.4$	<sup>a</sup> $t_{y,h}^2$

$t_{y,h}^1$  medida en condiciones subcríticas y  $t_{y,h}^2$  mediciones en condiciones supercríticas. Método experimental empleado: espectrometría de alta presión. El subíndice  $y, h$  se refiere a *yodo* disuelto en *hexafluoruro de azufre*.

La figura 3.8 representa dos isobaras de solubilidad de CHI<sub>3</sub> en función de la temperatura, a presiones superiores a la presión crítica.

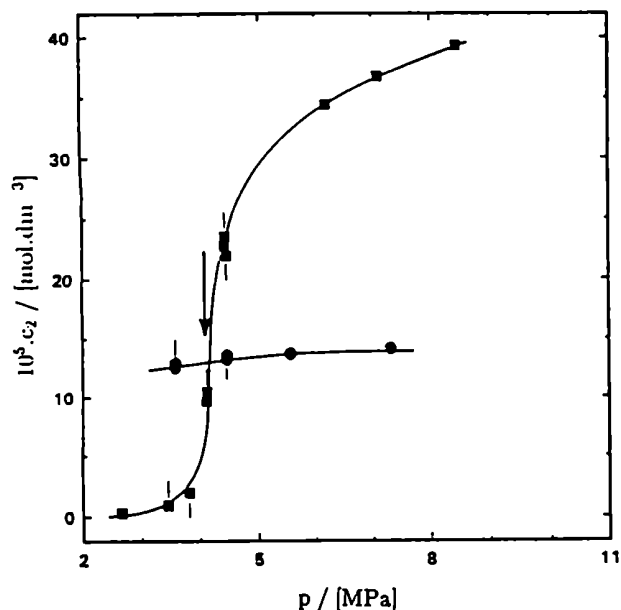


Figura 3.6: Solubilidad isotérmica de CHI<sub>3</sub>(s) en SF<sub>6</sub> en función de la presión.

●  $t_{i,h}^1$ , T=303.20 K y ■  $t_{i,h}^2$ , T=322.76 K.

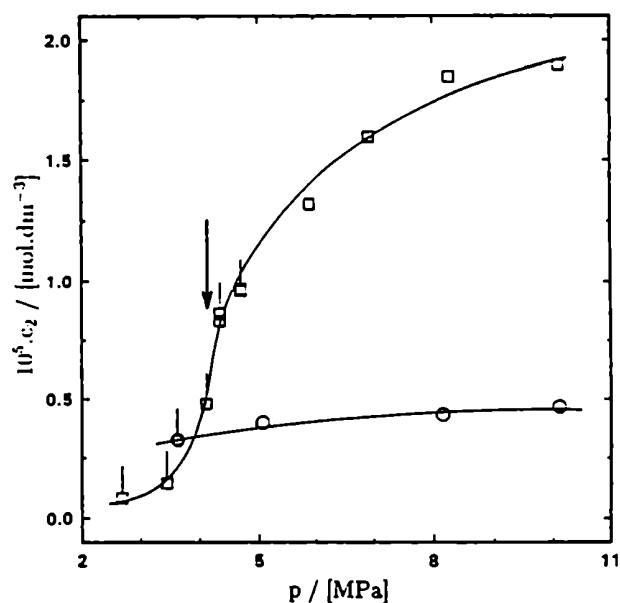


Figura 3.7: Solubilidad isotérmica de Cl<sub>4</sub>(s) en SF<sub>6</sub> en función de la presión.

○  $t_{i,h}^1$ , T=303.57 K y □  $t_{i,h}^2$ , T=322.92 K.

Marcas superiores: empleo del método de extracción y cuantificación de muestras. Marcas inferiores: de las corridas isobáricas  $p_{i,h}^1$  y  $p_{i,h}^2$ . La flecha indica la región donde la compresibilidad del solvente es máxima a 322.76 K (izquierda) y a 322.92 (derecha).

Las curvas de solubilidad isotérmica en SF<sub>6</sub> presentan la misma apariencia que en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ver sección 3.1.2; la pendiente de estas isotermas, en función de la presión, aumenta en forma brusca cuando  $\rho_n$  es cercana a la densidad crítica del solvente, región donde la compresibilidad del sistema varía fuertemente (ver figuras 3.6 y 3.7). También en este caso, se observa que el proceso de disolución se ve favorecido con el aumento de la temperatura, cuando la densidad del sistema es elevada, y que este comportamiento se

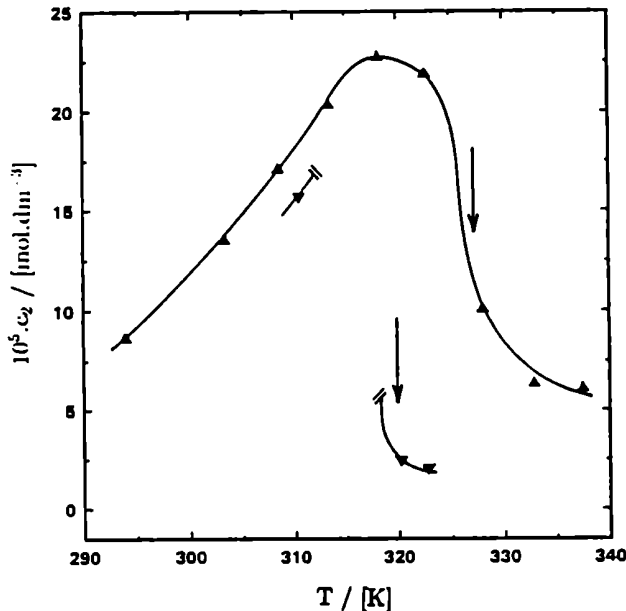


Figura 3.8: Solubilidad isobárica de  $\text{CHI}_3(\text{s})$  en  $\text{SF}_6$ , en función de la temperatura. ▼: 3.818 MPa y ▲: 4.478 MPa. Las flechas indican la región donde la expansividad térmica del solvente es máxima a la presión de las isobaras.

invierte a bajas presiones.

La solubilidad en  $\text{SF}_6$  líquido, a temperaturas inferiores a  $T_c$ , es casi invariante con el incremento de la presión, debido al cambio poco sustancial producido en la densidad.

La figura 3.8 muestra dos isobaras de solubilidad de  $\text{CHI}_3$  en  $\text{SF}_6$ ; estas curvas ilustran, más claramente que las isobaras de solubilidad en  $\text{C}_2\text{H}_4$  (ver figura 3.3), que la dependencia de la solubilidad con la temperatura presenta un cambio de signo. Cuando el fluido es muy denso (baja temperatura), la entalpía de disolución es la propiedad que gobierna la dependencia de la solubilidad con  $T$ ; en condiciones cercanas a las críticas, la temperatura modifica fuertemente la densidad del sistema, provocando que la solubilidad disminuya con  $T$  (*i.e.* la entalpía de disolución es negativa).

El análisis comparativo de las figuras 3.1, 3.2, 3.6 y 3.7 indica que en  $\text{SF}_6$  las entalpías de disolución de  $\text{CHI}_3$  y de  $\text{Cl}_4$  gobiernan el proceso de disolución a partir de una presión levemente superior a la  $p_c$ ; este efecto es aún más claro a mayor densidad. Este comportamiento también fue observado para el sistema  $\text{I}_2$ -Xe[39] y para  $\text{CHI}_3$  y  $\text{I}_2$  disueltos en  $\text{CHF}_3$ , datos que son presentados en la sección 3.3. En los estudios en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , sin embargo,

las densidades alcanzadas no fueron lo suficientemente altas como para observar entalpías de disolución positivas.

Puede observarse, que en SF<sub>6</sub> cuasi-crítico, Cl<sub>4</sub> es casi un orden de magnitud menos soluble que CHI<sub>3</sub>; además, las solubilidades en este solvente son, aproximadamente, un orden de magnitud menores que en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

### 3.2.3 La Densidad del Sistema como Variable

De igual manera a lo ya descrito para la solubilidad en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, las curvas de solubilidad isotérmica en SF<sub>6</sub> también adquieren una dependencia más simple con la densidad del solvente  $\rho_{n,1}^*(T, p)$ ; las figuras 3.9 y 3.10 muestran este comportamiento para los sistemas CHI<sub>3</sub> y Cl<sub>4</sub> en SF<sub>6</sub>. En todos los casos, puede observarse que la solubilidad se incrementa con la temperatura, como es habitual, si la densidad del sistema es constante.

Un análisis de los gráficos de  $\log(c_2)$  vs  $\delta\rho_n$ , donde  $\delta\rho_n$  simboliza  $\rho_n/\rho_n^c$ , (ver figura 4.11) muestra que la funcionalidad de estas curvas es muy suave en el ámbito de densidades experimental; los valores de la presión de saturación de CHI<sub>3</sub>(s) y de Cl<sub>4</sub>(s) pueden obtenerse, entonces, por extrapolación a densidad nula de las curvas de solubilidad supercrítica de esos sólidos en SF<sub>6</sub>. La tabla 3.7 compara a los resultados de  $p_s(T)$  con estimaciones efectuadas a partir de datos bibliográficos; estos valores indican que, si la funcionalidad de estas curvas presentase algún cambio en la zona característica de las mezclas gaseosas diluidas (*i.e.*  $\rho_n \rightarrow 0$ ), ese cambio sería muy pequeño.

Tabla 3.7: Presiones de vapor de CHI<sub>3</sub>(s) y de Cl<sub>4</sub>(s), obtenidas por extrapolación a densidad nula, del logaritmo de la solubilidad en isotermas en SF<sub>6</sub> y su comparación con valores estimados a partir de datos bibliográficos.

sólido	T/K	corrida	$p_s(T, \rho_1^* \rightarrow 0) / (\mu\text{Hg})$	$p_s^{(1)}(T) / (\mu\text{Hg})$
CHI <sub>3</sub>	322.76	$t_{i,h}^2$	9.6	32.4
Cl <sub>4</sub>	322.92	$t_{i,h}^2$	6.2	7.1

(1) valores estimados a partir de datos bibliográficos (ver sección 2.4). Las isotermas, en cada una de las corridas, poseen una descripción del sistema experimental: <sup>i</sup> y <sup>t</sup> corresponden respectivamente a los solutos CHI<sub>3</sub> y Cl<sub>4</sub>; <sup>h</sup> corresponde a SF<sub>6</sub>.

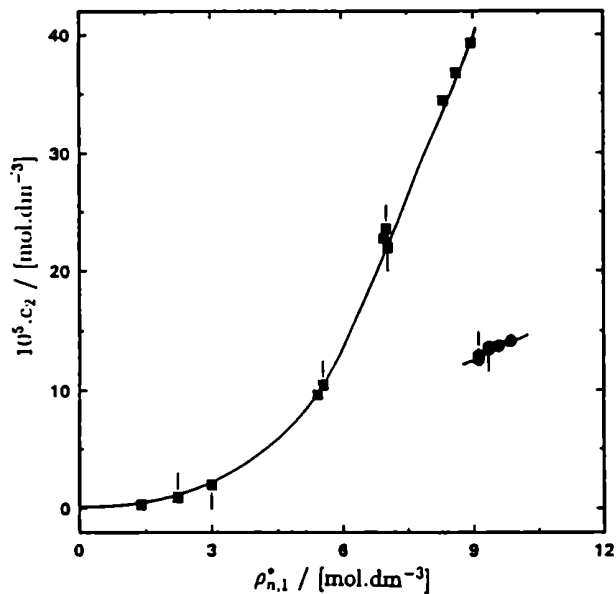


Figura 3.9: Solubilidad isotérmica de CIII<sub>3</sub>(s) en SF<sub>6</sub> en función de la densidad del solvente.

●  $t_{i,h}^1$ , T=303.20 K y ■  $t_{i,h}^2$ , T=322.76 K.

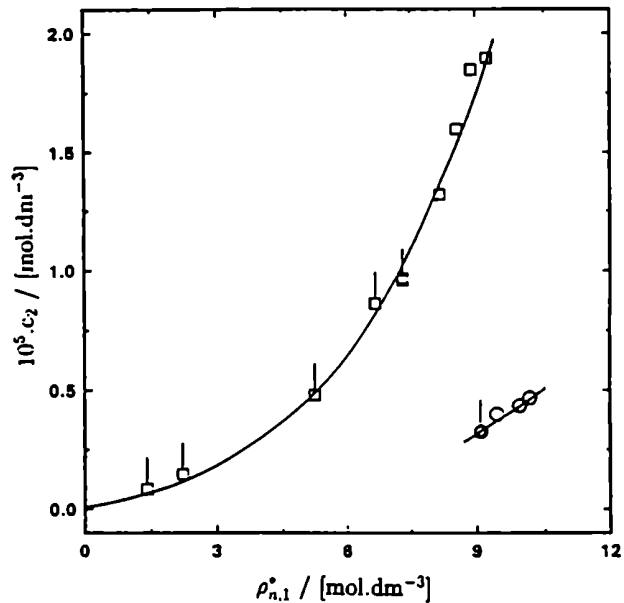


Figura 3.10: Solubilidad isotérmica de CI<sub>4</sub>(s) en SF<sub>6</sub> en función de la densidad del solvente.

○  $t_{i,h}^1$ , T=303.57 K; □  $t_{i,h}^2$  y T=322.92 K.

---

Marcas superiores: empleo del método de extracción y cuantificación de muestras. Marcas inferiores: de las corridas isobáricas  $p_{i,h}^1$  y  $p_{i,h}^2$ .

### 3.3 Solubilidad de Sólidos en la Zona Crítica de CHF<sub>3</sub>

#### 3.3.1 Medidas Experimentales

Esta sección contiene los datos de solubilidad experimental obtenidos para los sistemas CHI<sub>3</sub>-CHF<sub>3</sub>, en tres corridas isotérmicas (*i.e.* (293.62±0.02) K, (303.80±0.02) K y (308.26±0.02) K) y una isobárica (*i.e.* (8.008±0.001) MPa), y I<sub>2</sub>-CHF<sub>3</sub>, en dos corridas isotérmicas (*i.e.* (293.62±0.02) K y (308.26±0.02) K) y una isobárica (*i.e.* (8.008±0.001) MPa).

Las tablas 3.8 y 3.9 presentan los valores de solubilidad experimental para los sistemas estudiados en este solvente. Los errores asignados a cada medida experimental fueron calculados de acuerdo a lo discutido en la sección 2.5 y reflejan el límite de detección alcanzado en este trabajo (*i.e.* del orden de 1 μM).

#### 3.3.2 Corridas Isotérmicas e Isobáricas

La solubilidad isotérmica de CHI<sub>3</sub> y de I<sub>2</sub> en CHF<sub>3</sub> está representada en las figuras 3.11 y 3.12 en función de la presión; la figura 3.13 muestra como varía la solubilidad isobárica de ambos sistemas en función de la temperatura.

Los sistemas estudiados en CHF<sub>3</sub> muestran, una vez más, que la presión no es la variable más adecuada para representar a la solubilidad isotérmica. Como fue descrito en las secciones 3.1.2 y 3.2.2 para los sistemas en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y en SF<sub>6</sub>, las isotermas de solubilidad estudiadas en CHF<sub>3</sub> presentan, en función de la presión, una apariencia compleja; la pendiente de estas curvas es pequeña en las regiones de baja y alta densidad, y muy pronunciada en las cercanías de  $\rho^c$  (*i.e.* donde  $\kappa_T$  es máxima). A presiones supercríticas, próximas a la  $p^c$ , las isotermas se cruzan y los sistemas presentan un aumento de la solubilidad con la temperatura (*i.e.* el proceso de disolución es endotérmico, ver también el comportamiento de los sistemas iodoetano-SF<sub>6</sub> y I<sub>2</sub>-Xe[39]); a presiones bajas, las isotermas se cruzan nuevamente (ver la expansión logarítmica de la figura 3.11) y  $c_2$  aumenta con  $T$  según lo hace, aproximadamente, la presión de saturación del sólido cristalino (*i.e.*  $\lim_{\rho_n \rightarrow 0} c_2 = p_s(T)/RT$ ).

La figura 3.13 presenta las isobaras de solubilidad de los sistemas CHI<sub>3</sub>-CHF<sub>3</sub> y I<sub>2</sub>-CHF<sub>3</sub> a 8.008 MPa; esta presión corresponde a  $\delta p = 1.663$ , más alejada de la zona crítica que las isobaras de solubilidad llevadas a cabo en los sistemas CHI<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Cl<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CHI<sub>3</sub>-SF<sub>6</sub> (ver figuras 3.3 y 3.8). En estas condiciones, lejos de la zona crítica, la expansividad

Tabla 3.8: Solubilidad de  $\text{CH}_3$  en  $\text{CHF}_3$  fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	$10^4 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	corrida	T/K	p/MPa	$10^4 \cdot c_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	corrida
293.60	6.388	1.76 ± 0.07	$t_{i,f}^1$	308.27	4.674	0.07 ± 0.01	$t_{i,f}^3$
293.63	7.797	1.96 ± 0.08	$t_{i,f}^1$	308.26	5.213	0.12 ± 0.01	$t_{i,f}^3$
293.68	8.080	1.98 ± 0.06	$t_{i,f}^2$	308.27	5.441	0.18 ± 0.01	$t_{i,f}^3$
293.63	9.045	2.13 ± 0.08	$t_{i,f}^1$	308.27	5.733	0.34 ± 0.02	$t_{i,f}^3$
293.64	10.118	2.22 ± 0.08	$t_{i,f}^1$	308.27	6.016	0.73 ± 0.03	$t_{i,f}^3$
303.79	2.887	0.015 ± 0.008	$t_{i,f}^2$	308.26	6.312	1.34 ± 0.04	$t_{i,f}^3$
303.77	3.549	0.018 ± 0.008	$t_{i,f}^2$	308.27	6.949	2.17 ± 0.07	$t_{i,f}^3$
303.79	4.761	0.061 ± 0.009	$t_{i,f}^2$	308.27	8.088	3.0 ± 0.2	$t_{i,f}^3$
303.80	5.100	0.12 ± 0.01	$t_{i,f}^2$	308.27	8.090	2.98 ± 0.09	$t_{i,f}^3$
303.81	5.366	0.27 ± 0.02	$t_{i,f}^2$	308.27	10.092	3.7 ± 0.2	$t_{i,f}^3$
303.80	5.558	0.75 ± 0.03	$t_{i,f}^2$	308.26	10.094	3.8 ± 0.1	$t_{i,f}^3$
303.81	5.814	1.38 ± 0.04	$t_{i,f}^2$	313.74	8.008	2.87 ± 0.09	$p_{i,f}^1$
303.80	6.362	1.95 ± 0.06	$t_{i,f}^2$	308.25	8.008	2.89 ± 0.09	$p_{i,f}^1$
303.81	7.055	2.08 ± 0.04	$t_{i,f}^2$	306.32	8.007	2.81 ± 0.08	$p_{i,f}^1$
303.81	7.056	2.35 ± 0.07	$t_{i,f}^2$	303.81	8.009	2.69 ± 0.08	$p_{i,f}^1$
303.80	7.997	2.72 ± 0.08	$t_{i,f}^2$	300.86	8.008	2.49 ± 0.08	$p_{i,f}^1$
303.81	10.007	3.3 ± 0.1	$t_{i,f}^2$	297.59	8.008	2.26 ± 0.07	$p_{i,f}^1$
303.81	10.008	3.1 ± 0.1	$t_{i,f}^2$	293.61	8.008	1.96 ± 0.06	$p_{i,f}^1$
308.26	3.500	0.029 ± 0.009	$t_{i,f}^3$	291.47	8.008	1.79 ± 0.06	$p_{i,f}^1$
308.26	3.964	0.038 ± 0.009	$t_{i,f}^3$	289.04	8.007	1.61 ± 0.05	$p_{i,f}^1$

$t_{i,f}^1$ ,  $t_{i,f}^2$ ,  $t_{i,f}^3$  y  $p_{i,f}^1$  corresponden respectivamente a las tres corridas isotérmicas y a la corrida isobárica. Se indica el método experimental empleado:  $a$ , espectrometría de alta presión y  $b$ , extracción y cuantificación de muestras. El subíndice  $i, f$  se refiere a *triiodometano* disuelto en *trifluorometano*.

Tabla 3.9: Solubilidad de I<sub>2</sub> en CHF<sub>3</sub> fluido en diferentes condiciones de presión y temperatura.

T/K	p/MPa	10 <sup>4</sup> .c <sub>2</sub> / (mol.dm <sup>-3</sup> )	corrida	T/K	p/MPa	10 <sup>4</sup> .c <sub>2</sub> / (mol.dm <sup>-3</sup> )	corrida
293.61	6.263	11.3 ± 0.4	<sup>b</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>	308.26	6.132	7.7 ± 0.3	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>
293.62	6.390	11.7 ± 0.5	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>	308.26	6.626	11.7 ± 0.7	<sup>b</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>
293.64	8.224	12.9 ± 0.5	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>	308.27	6.657	12.1 ± 0.5	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>
293.62	9.480	13.3 ± 0.6	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>	308.25	6.743	12.5 ± 0.6	<sup>b</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>
293.61	10.090	13.6 ± 0.6	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>	308.22	8.010	18.9 ± 0.8	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.25	3.711	0.83 ± 0.05	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>	304.78	8.007	17.6 ± 0.7	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.25	4.352	1.16 ± 0.06	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>	300.82	8.007	15.9 ± 0.7	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.26	4.908	1.52 ± 0.08	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>	296.87	8.008	14.3 ± 0.6	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.26	5.299	2.1 ± 0.1	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>	293.63	8.009	13.2 ± 0.6	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.26	5.517	2.7 ± 0.1	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>	291.94	8.010	12.4 ± 0.5	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.26	5.736	3.7 ± 0.2	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>	289.02	8.008	11.1 ± 0.5	<sup>a</sup> p <sub>y,f</sub> <sup>1</sup>
308.26	5.983	6.0 ± 0.2	<sup>a</sup> t <sub>y,f</sub> <sup>2</sup>				

t<sub>y,f</sub><sup>1</sup>, t<sub>y,f</sub><sup>2</sup> y p<sub>y,f</sub><sup>1</sup> corresponden respectivamente a las dos corridas isotérmicas y a la corrida isobárica. Se indica el método experimental empleado: <sup>a</sup>, espectrometría de alta presión y <sup>b</sup>, extracción y cuantificación de muestras. El subíndice *y, f* se refiere a *yodo* disuelto en *trifluorometano*.

térmica del sistema es muy baja y casi no presenta un valor extremo a  $\rho^c$ .

### 3.3.3 La Densidad del Sistema como Variable

En las figuras 3.14 y 3.15 está representada la variación de la solubilidad isotérmica de CHI<sub>3</sub> y de I<sub>2</sub> en CHF<sub>3</sub>, respectivamente; cuando la densidad del sistema es invariante, como fue mencionado en las secciones anteriores, el incremento de la temperatura favorece la disolución de los sólidos en CHF<sub>3</sub> fluido.

La tabla 3.10 contiene las presiones de saturación de CHI<sub>3</sub>(s), a las temperaturas correspondientes a t<sub>i,f</sub><sup>2</sup> y a t<sub>i,f</sub><sup>3</sup>, y de I<sub>2</sub>(s) a la temperatura de la isoterma t<sub>y,f</sub><sup>2</sup>, obtenidas por extrapolación de las curvas de log(c<sub>2</sub>) a densidad nula (ver secciones 3.1.3 y 3.2.3). La calidad de dichos valores de p<sub>s</sub>, extrapolados desde la región experimental hasta donde está ausente el solvente, indica que el logaritmo de la solubilidad se modifica casi linealmente con la densidad, en ese ámbito.



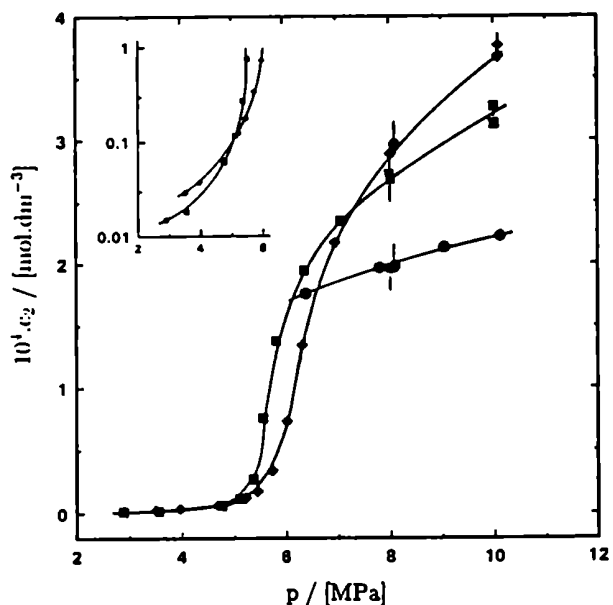


Figura 3.11: Solubilidad isotérmica de  $\text{CHI}_3(\text{s})$  en  $\text{CHF}_3$  en función de la presión.

●  $t_{i,f}^1$ ,  $T=293.62$  K; ■  $t_{i,f}^2$ ,  $T=303.80$  K  
y ◆  $t_{i,f}^3$ ,  $T=308.26$  K.

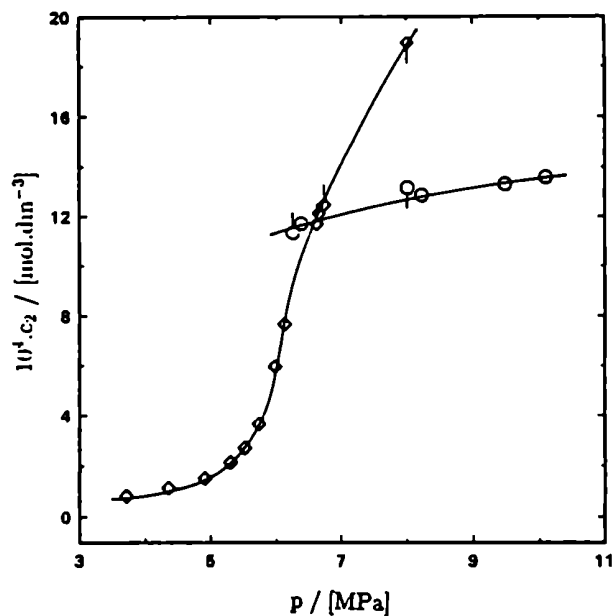


Figura 3.12: Solubilidad isotérmica de  $\text{I}_2(\text{s})$  en  $\text{CHF}_3$  en función de la presión.

○  $t_{y,f}^1$ ,  $T=293.62$  K y ◇  $t_{y,f}^2$ ,  $T=308.26$  K.

Marcas superiores: empleo del método de extracción y cuantificación de muestras. Marcas inferiores: de las corridas isobáricas  $p_{i,f}^1$  (izquierda) y  $p_{y,f}^1$  (derecha). Las flechas indican la región donde la compresibilidad del solvente es máxima a las temperaturas de las isothermas supercríticas. En la figura de la izquierda, se expande la región de baja solubilidad, utilizando una escala logarítmica para la ordenada.

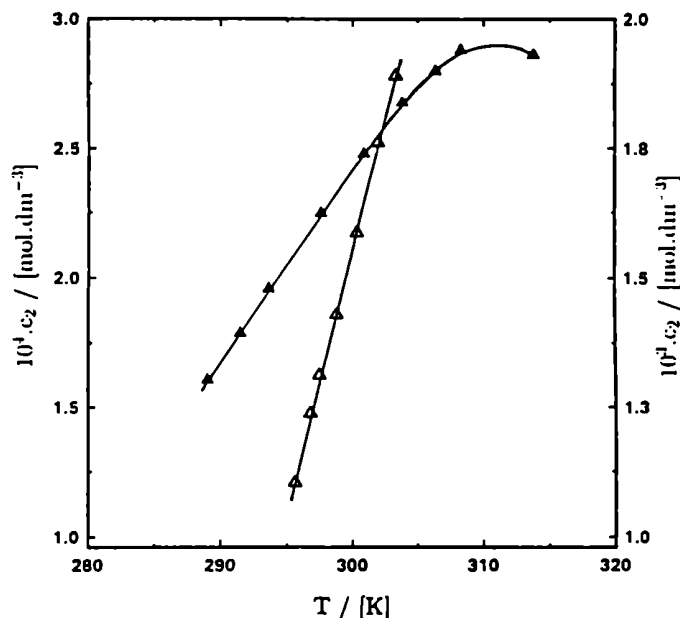


Figura 3.13: Solubilidad isobárica de CHI<sub>3</sub>(s) y I<sub>2</sub>(s) en ClIF<sub>3</sub>, a p=8.008 MPa, en función de la temperatura.

CHI<sub>3</sub>, ▲, escala izquierda de ordenadas; I<sub>2</sub>, △, escala derecha de ordenadas. Marcas verticales: de las corridas isotérmicas  $t_{i,f}^1$ ,  $t_{i,f}^2$  y  $t_{i,f}^3$ . La flecha indica la región donde la expansividad del solvente es máxima a la presión de las isobaras.

Tabla 3.10: Presiones de vapor de CHI<sub>3</sub>(s) y de I<sub>2</sub>(s), obtenidas por extrapolación a densidad nula del logaritmo de la solubilidad en isotermas en ClIF<sub>3</sub> y su comparación con valores estimados a partir de datos bibliográficos.

sólido	T/K	corrida	$p_s(T, \rho_1^* \rightarrow 0) / (\mu\text{Hg})$	$p_s^{(1)}(T) / (\mu\text{Hg})$
CHI <sub>3</sub>	303.80	$t_{i,f}^2$	9.3	6.6
	308.26	$t_{i,f}^3$	14.5	9.7
I <sub>2</sub>	308.26	$t_{y,f}^2$	712.6	720.0

(<sup>1</sup>) valores estimados a partir de datos bibliográficos (ver sección 2.4). Las isotermas, en cada una de las corridas, poseen una descripción del sistema experimental: ' y ' corresponden respectivamente a los solutos CHI<sub>3</sub> y I<sub>2</sub>; ' corresponde a ClIF<sub>3</sub>.

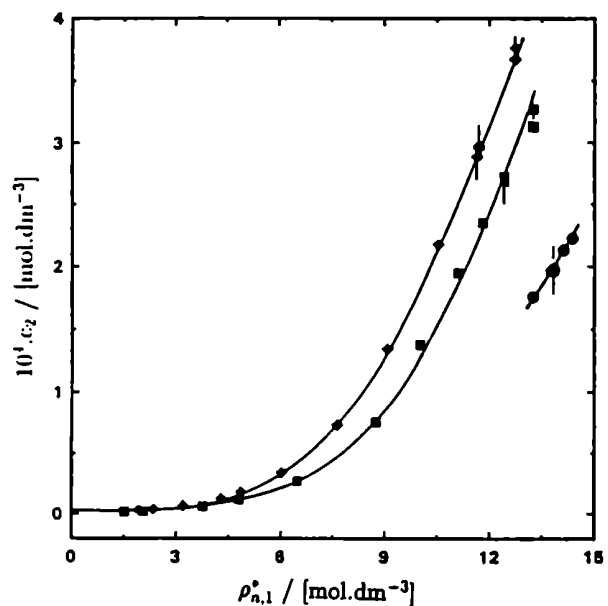


Figura 3.14: Solubilidad isotérmica de  $\text{CHI}_3(\text{s})$  en  $\text{CHF}_3$  en función de la densidad del solvente.

●  $t_{i,f}^1$ ,  $T=293.62$  K; ■  $t_{i,f}^2$ ,  $T=303.80$  K y ◆  $t_{i,f}^3$ ,  $T=308.26$  K.

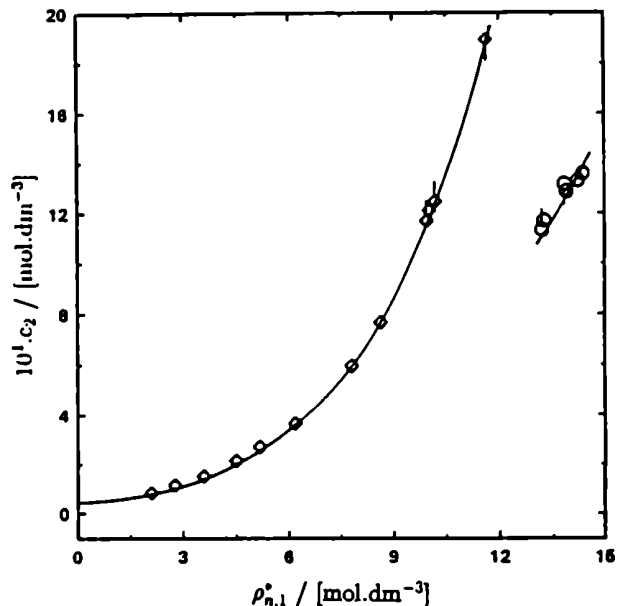


Figura 3.15: Solubilidad isotérmica de  $\text{I}_2(\text{s})$  en  $\text{CHF}_3$  en función de la densidad del solvente.

○  $t_{y,f}^1$ ,  $T=293.62$  K y ◇  $t_{y,f}^2$ ,  $T=308.26$  K.

Marcas superiores: método de extracción y cuantificación de muestras. Marcas inferiores: de las corridas isobáricas  $p_{i,f}^1$  (izquierda) y  $p_{y,f}^1$  (derecha).

# Capítulo 4

## Análisis Comparativo de los Resultados



## 4.1 Cálculo de Propiedades Termodinámicas de Mezcla

En este capítulo, se presentan los valores de los volúmenes, entropías y entalpías parciales molares de los solutos, calculados a partir de los datos experimentales de solubilidad, en diferentes condiciones. A continuación, pueden calcularse las cantidades  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  y  $(\partial S / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  que, a diferencia de las anteriores, son propiedades de mezcla que no presentan anomalías críticas; la primera de ellas, involucrada directamente con las características de la interacción soluto-solvente, es determinante del signo y de la amplitud de la divergencia crítica en  $V_2^{\infty}$ ,  $S_2^{\infty}$  y en  $H_2^{\infty}$ .

### 4.1.1 Relaciones Termodinámicas y Aproximaciones Empleadas

La condición termodinámica que garantiza el equilibrio entre un soluto sólido S y una solución saturada, a una dada temperatura y presión, está dada por la relación:

$$\mu_2(\text{S, sól}) = \mu_2(\text{S, sln}), \quad (4.1)$$

donde  $\mu_2(\text{S, sól})$  y  $\mu_2(\text{S, sln})$  denotan los potenciales químicos del soluto en la fase sólida y fluida, respectivamente. Suponiendo que la solubilidad del fluido en el sólido es despreciable, la ecuación anterior puede reescribirse de la forma siguiente:

$$\mu_2^*(\text{S, sól}) = \mu_2^{\infty}(\text{S, sln}) + RT \ln a_2(T, p, X_2), \quad (4.2)$$

donde  $\mu_2^*(\text{S, sól})$  es el potencial químico del sólido puro,  $a_2$  es la actividad del soluto en la mezcla y  $\mu_2^{\infty}(\text{S, sln}) = \lim_{X_2 \rightarrow 0} [\mu_2^*(\text{S, sól}) - RT \ln a_2(T, p, X_2)]$  y es una constante a una dada  $p$  y  $T$ .

En todos los casos, las mezclas binarias estudiadas fueron lo suficientemente diluidas como para suponer que las soluciones saturadas son ideales, respecto del estado de referencia de Henry. Bajo esta aproximación, la actividad puede reemplazarse por la fracción molar del soluto  $X_2$ , pudiéndose reescribir la ecuación anterior en forma más simple:

$$\mu_2^*(\text{S, sól}) = \mu_2^{\infty}(\text{S, sln}) + RT \ln X_2(T, p). \quad (4.3)$$

A partir de la ecuación 4.3, el cálculo de las propiedades parciales molares del soluto a dilución infinita,  $V_2^\infty$ ,  $S_2^\infty$  y  $H_2^\infty$ , es directo a partir de las relaciones:

$$V_2^\infty - V_2^* = -RT \left( \frac{\partial \ln X_2(T, p)}{\partial p} \right)_{T, \sigma} \quad (4.4)$$

$$S_2^\infty - S_2^* = +R \left( \frac{\partial T \ln X_2(T, p)}{\partial T} \right)_{p, \sigma} \quad (4.5)$$

$$H_2^\infty - H_2^* = (S_2^\infty - S_2^*)T - RT \ln X_2(T, p). \quad (4.6)$$

Las ecuaciones anteriores representan al volumen, a la entropía y a la entalpía de disolución del soluto en una mezcla infinitamente diluida, en determinadas condiciones de presión y temperatura. A dilución infinita,  $\Delta_{\text{dis}}V$  y  $\Delta_{\text{dis}}H$  son independientes de la concentración y  $\Delta_{\text{dis}}S$  sólo conserva la funcionalidad en  $X_2$  correspondiente a una mezcla ideal.

Restringiendo el tratamiento a soluciones muy diluidas es posible, además, aproximar la densidad del fluido  $\rho_n$  por  $\rho_{n,1}^*$ <sup>1</sup>, obtenida a partir de la ecuación de estado del solvente puro. De la misma manera, los coeficientes de compresibilidad y de expansividad de la mezcla,  $\kappa_{T, \sigma}$  y  $\alpha_{p, \sigma}$ <sup>2</sup>, pueden aproximarse por sus homólogos en el solvente puro  $\kappa_{T,1}^*$  y  $\alpha_{p,1}^*$ , (cf. referencia [39]).

Como fue mencionado en el capítulo anterior, las isotermas e isobaras de solubilidad son sigmoideas, cuando son representadas en función de los campos  $p$  y  $T$  respectivamente; este hecho dificulta la evaluación de las derivadas en las ecuaciones 4.4 y 4.5 a partir de los datos experimentales. Es conveniente, entonces, reescribir las ecuaciones 4.4 y 4.5 en función de la densidad, donde las curvas de solubilidad experimentan variaciones más suaves:

$$V_2^\infty - V_2^* = RT \kappa_{T,1}^* \left[ 1 - \rho_{n,1}^* \left( \frac{\partial \ln c_2(T, p)}{\partial \rho_{n,1}^*} \right)_{T, \sigma} \right] \quad (4.7)$$

$$S_2^\infty - S_2^* = -R \alpha_{p,1}^* \rho_{n,1}^* \left( \frac{\partial T \ln X_2(T, p)}{\partial \rho_{n,1}^*} \right)_{p, \sigma}, \quad (4.8)$$

donde, en el primer caso, la fracción molar del soluto fue sustituida por la variable de

<sup>1</sup> cf. página 46.

<sup>2</sup> El subíndice  $\sigma$  representa la superficie de saturación.

concentración experimental  $c_2^3$ , asumiendo que en soluciones suficientemente diluidas  $X_2 \approx c_2/\rho_n \approx c_2/\rho_{n,1}^*$ .

A dilución infinita, el volumen, la entropía, la entalpía y la energía de Gibbs parciales molares del solvente son iguales a las propiedades molares características de dichas sustancias puras, a las que puede accederse mediante las ecuaciones de estado respectivas. Utilizando las relaciones que vinculan las propiedades molares de la solución con las propiedades parciales molares del soluto (cf. ecuación 1.6 para  $V_2$ ), pueden derivarse las expresiones siguientes, válidas para soluciones infinitamente diluidas:

$$V_2^\infty = V_1^* + V_1^* \kappa_{T,1}^* \left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V}^\infty \quad (4.9)$$

$$S_2^\infty = S_1^* + V_1^* \alpha_{p,1}^* \left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V}^\infty + \left( \frac{\partial S}{\partial X_2} \right)_{T,V}^\infty \quad (4.10)$$

$$H_2^\infty = H_1^* + V_1^* \alpha_{p,1}^* \left( \frac{\partial p}{\partial X_2} \right)_{T,V}^\infty T + \left( \frac{\partial S}{\partial X_2} \right)_{T,V}^\infty T + \mu_2^\infty - \mu_1^* . \quad (4.11)$$

Las ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11 muestran que estas propiedades molares parciales de los solutos divergen en la zona crítica, conforme lo hace la compresibilidad y la expansividad del solvente en dichas condiciones. Esto significa que, en disoluciones diluidas, la cantidad  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  (fuertemente dependiente de las características de la interacción entre el soluto y el solvente) es responsable de la amplitud y del signo de la divergencia observada.

### 4.1.2 Volúmenes, Entropías y Entalpías Parciales Molares a Dilución Infinita

El volumen, la entropía y la entalpía parciales molares de los solutos, en disoluciones infinitamente diluidas, son cantidades termodinámicas sensibles a la perturbación producida en el fluido al incorporar un molécula de soluto. A través de su potencial de interacción, el soluto modifica la estructura del fluido que lo rodea, principalmente en la región crítica, donde las propiedades mecánicas y térmicas del medio que condicionan dicha perturbación, varían fuertemente en forma universal.

<sup>3</sup>La variable de concentración experimental,  $c_2$ , representa la molaridad del soluto dividido por ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Los volúmenes parciales molares de solutos en soluciones cuasi-críticas pueden calcularse a partir de cuidadosas medidas de densidad, llevadas a cabo mediante adaptaciones de técnicas dilatométricas convencionales[67] y utilizando técnicas más sensibles, como densímetros de tubo vibrante[68]. Las cantidades  $V_2^\infty$  y  $H_2^\infty$  pueden también obtenerse a partir de técnicas cromatográficas en fluidos supercríticos[69]. En este trabajo, las propiedades parciales molares de los solutos fueron obtenidas a partir de la información experimental de solubilidad; la precisión de los resultados es comparable a la de las mediciones más directas de  $V_2^\infty$  y  $H_2^\infty$ , mencionadas anteriormente.

Los volúmenes y entropías parciales de los diferentes solutos estudiados pueden obtenerse utilizando las ecuaciones 4.7 y 4.8 y los resultados de solubilidad.

El procedimiento empleado para calcular el volumen parcial molar del soluto está basado en la comparación de las expresiones de  $V_2^\infty$ —4.7 y 1.15—; esta última, proveniente de la teoría de fluctuaciones de Kirkwood y Buff para mezclas fluidas. De esta manera, el valor de la transformada de Fourier de la función de correlación directa entre soluto y solvente, a dilución infinita,  $C_{12}^\infty$ , puede escribirse en función de propiedades de la solución:

$$C_{12}^\infty = \frac{\partial}{\partial \rho_{n,1}^*} \overbrace{\left( \ln c_2(T, p) - \frac{V_2^* p}{RT} \right)}^{\Gamma(T, \rho_{n,1}^*)} \Big|_{T, \sigma}, \quad (4.12)$$

donde  $\Gamma(T, \rho_{n,1}^*)$  representa  $(\ln c_2(T, p) - V_2^* p / RT)$ .

Como fue mencionado anteriormente, la función  $C_{12}^\infty$  es una propiedad no divergente en el estado crítico del fluido y depende de los cambios de densidad, en forma suave. En efecto, fue posible comprobar que la funcionalidad de  $\Gamma(T, \rho_{n,1}^*)$  con  $\rho_{n,1}^*$  está bien representada por polinomios de grado 2,  $P(\rho_{n,1}^*)$ , en el ámbito de densidades experimentales. Bajo esta suposición, el comportamiento isotérmico de  $C_{12}^\infty$  con la densidad resulta lineal, en ese ámbito de densidades.

En la tabla 4.1 figuran los valores de los coeficientes de  $P(\rho_{n,1}^*)$ , obtenidos mediante el ajuste de esos polinomios a la función  $\Gamma(T, \rho_{n,1}^*)$ , evaluada a partir de las isothermas experimentales de solubilidad, para cada caso.

A partir de los coeficientes agrupados en la tabla 4.1, la función  $C_{12}^\infty$  puede calcularse en forma trivial, a la temperatura de cada isoterma experimental; *i.e.*,  $C_{12}^\infty(T, \rho_{n,1}^*) = a_1(T) + 2a_2(T)\rho_{n,1}^*$ . Finalmente, la ecuación 1.15 permite obtener los valores de  $V_2^\infty$ , a la misma temperatura y en función de la densidad.

Las tablas 4.3 y 4.4 contienen los valores de  $V_2^\infty$  de todos los sistemas estudiados,



Tabla 4.1: Coeficientes de Ajuste del Polinomio  $P(\rho_{n,1}^*) = a_0 + a_1\rho_{n,1}^* + a_2\rho_{n,1}^{*2}$  a la Función  $\Gamma(T, \rho_{n,1}^*)$ .

Sistema	$\delta T$	$a_0$	$a_1$	$a_2 \times 10^2$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	0.967	-20.38	1.75	-5.37
	1.041	-15.56	1.31	-4.66
	1.074	-14.68	1.34	-4.84
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sub>4</sub>	0.972	-29.37	2.69	-8.69
	1.041	-16.85	0.87	-1.74
SF <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	0.951	-22.57	2.88	-15.44
	1.013	-14.31	1.28	-6.51
SF <sub>6</sub> -Cl <sub>4</sub>	0.951	-48.49	7.41	-38.33
	1.013	-14.86	0.58	-2.10
CHF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	0.982	-16.65	1.05	-3.47
	1.016	-14.61	0.69	-1.61
	1.031	-14.22	0.73	-1.98
CHF <sub>3</sub> -I <sub>2</sub>	0.982	-16.23	1.23	-4.48
	1.031	-10.38	0.46	-1.19

$\delta T = T/T^c$ . Unidades:  $a_0$ , adimensional;  $a_1$ , (mol<sup>-1</sup>.dm<sup>3</sup>);  $a_2$ , (mol<sup>-2</sup>.dm<sup>6</sup>).

calculados en intervalos fijos de  $\delta\rho_{n,1}^*$ , a lo largo de todo el ámbito de densidades barrido en las isothermas de solubilidad. Los resultados están agrupados según fueron determinados a temperaturas supercríticas o en la región líquida, respectivamente.

Las incertidumbres en los valores de  $V_2^\infty$  fueron asignadas por propagación de errores en la ecuación 1.15, de todas las variables involucradas en el cálculo, *i.e.*:  $T$ ,  $\kappa_{T,1}^*$ ,  $\rho_{n,1}^*$  y  $C_{12}^\infty$ . Las incertezas en los valores de las tres primeras magnitudes son conocidas y fueron discutidos en detalle en la sección 2.5; para determinar la incerteza en  $C_{12}^\infty$  es necesario calcular el error que es cometido al evaluar la derivada  $(\partial\Gamma/\partial\rho_{n,1}^*)_{T,\sigma}$ . Como es habitual en la asignación de errores a las funciones derivadas[70], puede suponerse que los valores de la abscisa están perfectamente determinados; de esta manera, el error en la función derivada es igual al error del incremento de la función, *i.e.*  $\mathcal{E}(\Delta f/\Delta x) = \mathcal{E}(\Delta f)/\Delta f$ . En

el caso particular de  $C_{12}^\infty$ :

$$\mathcal{E}(C_{12}^\infty) = \mathcal{E}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_{n,1}^*}\right)_\sigma \approx \frac{\mathcal{E}(\Gamma^{i+1} - \Gamma^i)}{\Gamma^{i+1} - \Gamma^i}, \quad (4.13)$$

donde  $\mathcal{E}$  simboliza la indeterminación en el valor de una función;  $\Gamma^i$  y  $\Gamma^{i+1}$  resultan de evaluar la función  $\Gamma$  en dos condiciones experimentales consecutivas, pertenecientes a la misma isoterma.

En la región de muy baja densidad, el error en  $V_2^\infty$  es alto debido, principalmente, a que la función  $\Gamma$  está fuertemente indeterminada, debido a la baja solubilidad de los sólidos estudiados.

A mayor densidad, la incerteza en los valores de  $V_2^\infty$  crece nuevamente; en estas condiciones, la pendiente de  $\Gamma$  en función de  $\rho_{n,1}^*$ , principalmente determinada por la pendiente del término  $(\partial \ln c_2 / \partial \rho_{n,1}^*)_{T,\sigma}$  (cf. ecuación 4.12), disminuye y, en consecuencia, aumenta  $\mathcal{E}(V_2^\infty)$ . Así, la pendiente de las curvas del logaritmo de la solubilidad en función de la densidad (cf. la figura 4.11) condiciona la precisión con que pueden ser calculadas las propiedades parciales molares, de un dado sistema, a partir de medidas de solubilidad.

El cálculo de la entropía molar de disolución del soluto fue llevado a cabo con mayor dificultad y con menor precisión debido a que en este caso no fue posible encontrar una función que varíe monótonamente con la densidad a lo largo de las isobaras.

Sin embargo, la función  $(T \ln X_2)$ , a lo largo de las isobaras de saturación, presenta una variación suave, aunque no monótona, con  $\rho_{n,1}^*$ ; estas funciones son bien representadas por polinomios de grado 3, en el ámbito de densidades experimentales, cuyos coeficientes de ajuste están detallados en la tabla 4.2, para cada caso. En consecuencia, la determinación de  $\Delta_{\text{dis}} S^\infty$  está basada directamente en la ecuación 4.8 y el factor  $(\partial T \ln X_2 / \partial \rho_{n,1}^*)_{p,\sigma}$  puede calcularse en función de estos coeficientes, a la presión de las isobaras experimentales; *i.e.*,  $(T \ln X_2) = a_1(p) + 2a_2(p)\rho_{n,1}^* + 3a_3(p)\rho_{n,1}^{*2}$ .

Una vez que son calculados los valores de  $\Delta_{\text{dis}} S^\infty$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H^\infty$  puede obtenerse a través de la ecuación 4.6, en forma trivial. La tabla 4.5 muestra los valores de la entropía de disolución  $(S_2^\infty - S_2^*)$  y de la entalpía de disolución  $(H_2^\infty - H_2^*)$  de aquellos sistemas en los cuales fueron efectuadas corridas isobáricas.

La incertidumbre en los valores de  $\Delta_{\text{dis}} S^\infty$  fue asignada por propagación de errores en la ecuación 4.8, de todas las variables involucradas en el cálculo, *i.e.*:  $\alpha_{p,1}^*$ ,  $\rho_{n,1}^*$  y  $(\partial T \ln X_2 / \partial \rho_{n,1}^*)_{p,\sigma}$ . Las ecuaciones de estado de los solventes fueron empleadas para evaluar las incertezas de las dos primeras magnitudes (cf. sección 2.5); la incerteza en

Tabla 4.2: Coeficientes de Ajuste del Polinomio  $P(\rho_{n,1}^*) = a_0 + a_1\rho_{n,1}^* + a_2\rho_{n,1}^{*2} + a_3\rho_{n,1}^{*3}$  a la Función  $(T \ln X_2)_{p,\sigma}$ .

Sistema	$\delta p$	$a_0$	$a_1$	$a_2 \times 10$	$a_3 \times 10$
$C_2H_4-CHCl_3$	1.264	-4222	225	-70	0
$C_2H_4-Cl_4$	1.264	-6069	494	-337	10
$SF_6-CHCl_3$	1.194	-3613	-103	384	-26
$CHCl_3-CHCl_3$	1.663	+2634	-1433	1162	-31

$\delta p = p/p^c$ . Unidades:  $a_0$ , adimensional;  $a_1$ , ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ );  $a_2$ , ( $\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6$ );  $a_3$ , ( $\text{mol}^{-3} \cdot \text{dm}^9$ ). El sistema  $I_2-CHCl_3$  no fue incluido debido a su incerteza.

la derivada  $(\partial T \ln X_2 / \partial \rho_{n,1}^*)_{p,\sigma}$  fue determinada, utilizando un procedimiento similar al descrito anteriormente, para evaluar el error en la función  $(\partial \Gamma / \partial \rho_{n,1}^*)_{T,\sigma}$ .

La incertidumbre en los valores de  $\Delta_{\text{dis}} H^\infty$  fue asignada por propagación de errores en la ecuación 4.6, de las variables  $T$ ,  $\Delta_{\text{dis}} S^\infty$  y  $X_2$ .

Las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 no incluyen aquellos valores con errores mayores que el 30 %.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 representan a los volúmenes parciales molares de los solutos en  $C_2H_4$ ,  $SF_6$  y en  $CHCl_3$  respectivamente, en función de la densidad relativa (*i.e.*,  $\delta \rho_{n,1} = \rho_{n,1} / \rho_{n,1}^c$ ). A temperaturas supercríticas, no existe cambio de fase y las curvas de  $V_2^\infty$  son continuas en todo el ámbito de densidades; a temperaturas subcríticas, solamente es representada la zona densa.

Como fue mencionado antes, estas curvas presentan fuertes variaciones en la región crítica; a densidades cercanas a  $\rho_{n,1}^c$ , aparecen fuertes mínimos en  $V_2^\infty$ , que son consecuencia del fuerte crecimiento de la compresibilidad del fluido en esa región (ecuación 4.7). La cercanía al estado crítico,  $T/T^c$  más cercano a 1, exalta el comportamiento anómalo del volumen parcial molar del soluto (*i.e.* observar comparativamente las curvas de  $V_2^\infty$  a y b de  $CHCl_3$  en las figuras 4.1 y 4.3).

En todos los solventes estudiados, los volúmenes parciales molares de los solutos presentan signo negativo a densidades cercanas a la crítica; en esas condiciones, la interacción del soluto con el medio es predominantemente atractiva.

A mayor densidad, la parte repulsiva del potencial cobra mayor importancia, deter-

Tabla 4.3: Volúmenes parciales molares a dilución infinita de los sistemas estudiados a temperaturas supercríticas.

$\delta\rho_{n,1}$	$V_2^\infty / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$			
	(i, e)	(i, e)	(t, e)	(i, h)
	$\delta T = 1.041$	$\delta T = 1.074$	$\delta T = 1.041$	$\delta T = 1.013$
0.40				-1.8±0.4
0.50	-3.0±0.7	-2.3±0.6		-2.9±0.4
0.60	-4.1±0.6	-2.9±0.4		-4.8±0.5
0.70	-5.5±0.6	-3.4±0.4		-8.0±0.7
0.80	-6.7±0.6	-3.6±0.3		-13.0±1.1
0.85	-7.0±0.6	-3.6±0.3		-15.8±1.3
0.90	-7.0±0.6	-3.5±0.3	-6.2±1.9	-17.9±1.5
0.95	-6.8±0.5	-3.2±0.3	-6.2±1.5	-18.7±1.6
1.00	-6.2±0.5	-2.9±0.2	-6.0±1.1	-17.7±1.5
1.05	-5.4±0.4	-2.5±0.2	-5.4±0.8	-15.2±1.4
1.10	-4.5±0.4	-2.1±0.2	-4.7±0.6	-11.9±1.2
1.15	-3.6±0.3	-1.7±0.2	-4.0±0.5	-8.6±0.9
1.20	-2.7±0.3	-1.3±0.1	-3.2±0.4	-5.9±0.7
1.30	-1.4±0.2	-0.8±0.1	-2.0±0.2	-2.5±0.4
1.40	-0.7±0.1	-0.38±0.05	-1.2±0.1	-1.0±0.2
1.50	-0.32±0.05	-0.16±0.02	-0.7±0.1	-0.4±0.1
1.60	-0.13±0.02	-0.05±0.01	-0.4±0.1	-0.14±0.05
1.70	-0.04±0.01	0.014±0.003	-0.25±0.04	
1.80	0.009±0.002	0.04±0.01	-0.16±0.03	

$\delta\rho_{n,1}$	$V_2^\infty / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$			
	(t, h)	(i, f)	(i, f)	(y, f)
	$\delta T = 1.013$	$\delta T = 1.016$	$\delta T = 1.031$	$\delta T = 1.031$
0.60		-1.8±0.6	-1.4±0.5	
0.70	-2.2±0.5	-3.2±0.8	-2.3±0.5	-1.0±0.3
0.80	-4.2±0.6	-5.6±0.9	-3.3±0.5	-1.5±0.4
0.85	-5.3±0.6	-7.0±1.0	-3.8±0.5	-1.8±0.4
0.90	-6.4±0.6	-8.6±1.0	-4.2±0.5	-2.0±0.4
0.95	-7.0±0.7	-10.0±1.0	-4.5±0.5	-2.2±0.4
1.00	-7.0±0.7	-10.8±1.0	-4.5±0.4	-2.3±0.4
1.05	-6.3±0.6	-10.6±1.0	-4.4±0.4	-2.2±0.4
1.10	-5.2±0.6	-9.5±0.8	-4.0±0.3	-2.0±0.4
1.15	-4.0±0.5	-7.8±0.7	-3.5±0.3	-1.8±0.4
1.20	-2.9±0.4	-6.0±0.5	-2.9±0.3	-1.5±0.3
1.30	-1.4±0.3	-3.3±0.4	-1.9±0.2	-1.0±0.3
1.40	-0.7±0.2	-1.8±0.3	-1.1±0.2	-0.6±0.2
1.50		-1.0±0.3	-0.7±0.2	

$\delta\rho_{n,1} = \rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ ;  $\delta T = T/T^c$ . Las letras *i*, *t* y *y* representan a los solutos: *triiodometano*, *tetraiodometano* y *yodo*. Las letras *e*, *h* y *f* representan a los solventes: *eteno*, *hexafluoruro de azufre* y *trifluorometano*.

Tabla 4.4: Volúmenes parciales molares a dilución infinita de los sistemas estudiados a temperaturas subcríticas.

$\delta\rho_{n,1}$	$V_2^\infty/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$					
	(i, e) $\delta T=0.967$	(t, e) $\delta T=0.972$	(i, h) $\delta T=0.951$	(t, h) $\delta T=0.951$	(i, f) $\delta T=0.982$	(y, f) $\delta T=0.982$
1.50					-1.5±0.4	-1.8±0.9
1.55	-1.6±0.3	-1.9±0.2	-7.0±2.0		-0.9±0.4	-1.0±0.6
1.60	-0.9±0.2	-1.1±0.1	-1.5±0.5	-6.1±4.8	-0.5±0.3	-0.6±0.4
1.65	-0.5±0.1	-0.7±0.1	-0.5±0.2	-2.5±2.4		-0.3±0.3
1.70	-0.3±0.1	-0.4±0.1				

$\delta\rho_{n,1} = \rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ ;  $\delta T = T/T^c$ . Las letras *i*, *t* y *y* representan a los solutos: *triiodometano*, *tetraiodometano* y *yodo*. Las letras *e*, *h* y *f* representan a los solventes: *eteno*, *hexafluoruro de azufre* y *trifluorometano*.

minando casi exclusivamente la estructura del fluido; en esas condiciones,  $V_2^\infty$  tiende a cambiar de signo, adoptando valores del mismo orden que el volumen molar del soluto sólido<sup>4</sup>.

En una isoterma supercrítica, por ejemplo, el valor absoluto del volumen parcial de los solutos disminuye desde el valor que adopta en el mínimo, que es de algunos  $\text{dm}^3/\text{mol}$ , a unos pocos  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , conforme aumenta la densidad.

Las curvas continua y de trazos, simbolizadas con **b** en la figura 4.1, representan los volúmenes parciales molares a dilución infinita de  $\text{CH}_3$  y de  $\text{Cl}_4$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , respectivamente. La diferencia entre ambas curvas, igualmente distantes del estado crítico, es consecuencia directa de interacciones soluto-solvente de distinto tipo;  $\text{CH}_3$  presenta un mínimo más pronunciado, indicando que la presencia de una distribución asimétrica de cargas en la molécula de soluto aumenta la amplitud de la divergencia de  $V_2^\infty$ .

En  $\text{SF}_6$  (cf. las curvas simbolizadas con **a** en la figura 4.2), las curvas son más próximas al estado crítico y por lo tanto los valores absolutos de  $V_2^\infty$  son muy elevados; en este solvente, el volumen parcial molar de  $\text{CH}_3$  es marcadamente más negativo que el correspondiente a  $\text{Cl}_4$ .

Contrariamente a lo esperado, la presencia de un solvente dipolar, como  $\text{CHF}_3$ , no acentúa la diferencia en los valores de los volúmenes parciales molares de dos solutos con

<sup>4</sup>En la tabla 4.3 algunos valores de  $V_2^\infty$  han cambiado de signo, para densidades reducidas superiores a 1.7.

Tabla 4.5: Entropías y Entalpías de disolución del soluto a dilución infinita en los sistemas estudiados isobáricamente a presiones supercríticas.

$\delta\rho_{n,1}$	$S_2^\infty - S_2^*/(\text{Joule.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$			
	(i, e) $\delta P=1.264$	(t, e) $\delta P=1.264$	(i, h) $\delta P=1.194$	(i, f) $\delta P=1.663$
0.50			-100±36	
0.60	-131±19		-196±45	
0.70	-230±27	-334±102	-357±56	
0.80	-368±37	-507±110	-602±70	
0.85	-445±43	-599±113	-758±78	
0.90	-516±47	-681±113	-883±82	
0.95	-573±51	-744±110	-986±85	
1.00	-607±52	-778±104	-1048±85	
1.05	-612±52	-778±96	-1055±82	
1.10	-588±50	-745±87	-1006±77	
1.15	-539±46	-686±76	-909±69	
1.20	-475±41	-610±65	-784±61	
1.30	-335±31	-449±47	-552±47	
1.40	-221±23	-323±36	-353±36	
1.50	-146±17	-241±30	-233±31	
1.60	-97±14	-190±28	-160±30	
1.70	-65±12	-158±30	-115±29	
1.80			-86±14	108±44
1.90			-68±6	184±70
2.00			-56±3	390±237

$\delta\rho_{n,1}$	$H_2^\infty - H_2^*/(\text{KJoule.mol}^{-1})$			
	(i, e) $\delta P=1.264$	(t, e) $\delta P=1.264$	(i, h) $\delta P=1.194$	(i, f) $\delta P=1.663$
0.70	-42±4			
0.80	-84±3	-117±14	-169±23	
0.85	-106±3	-144±14	-220±26	
0.90	-127±3	-168±13	-261±27	
0.95	-144±3	-187±13	-294±28	
1.00	-154±3	-197±13	-314±28	
1.05	-156±3	-197±13	-316±27	
1.10	-149±3	-187±14	-300±25	
1.15	-134±3	-170±14	-268±23	
1.20	-116±3	-148±14	-227±20	
1.30	-75±3	-101±15	-151±15	
1.40	-42±3		-86±12	
1.80				59±13
1.90				80±21

$\delta\rho_{n,1} = \rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ ;  $\delta P = P/P^c$ . Las letras *i* y *t* representan a los solutos: *triiodometano* y *tetraiodometano*. Las letras *e*, *h* y *f* representan a los solventes: *cleno*, *hexafluoruro de azufre* y *trifluorometano*. El sistema  $I_2\text{-CHF}_3$  no fue incluido debido a su incerteza.

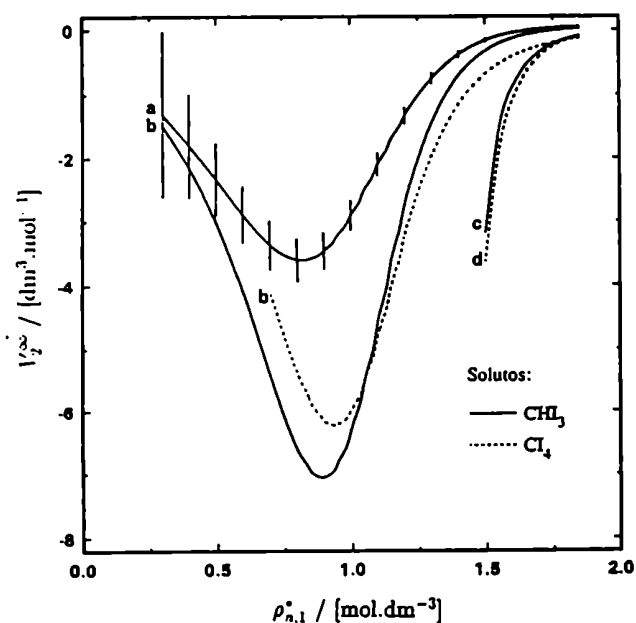


Figura 4.1: Volumen Parcial Molar a Dilución Infinita de  $\text{CHCl}_3$  y de  $\text{CCl}_4$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  en función de  $\rho_{n,1}^\infty/\rho_{n,1}^c$ .  
 $T/T^c$ : a 1.074; b 1.041; c 0.967; d 0.972.  
 Se indican algunas barras de error.

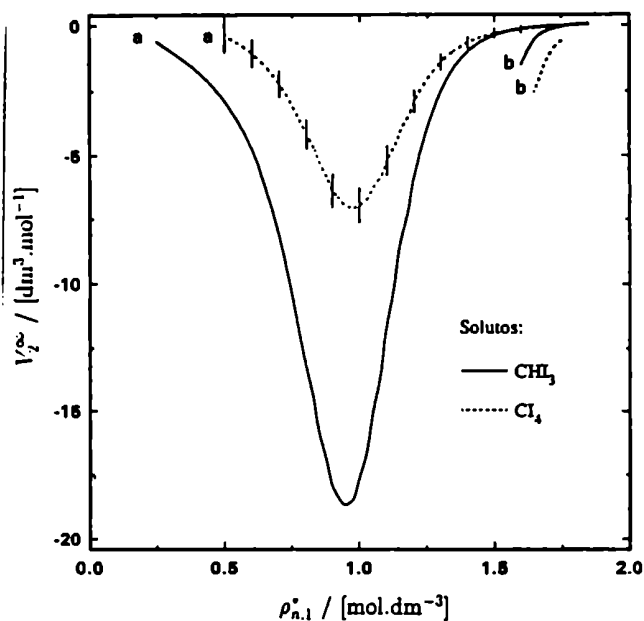


Figura 4.2: Volumen Parcial Molar a Dilución Infinita de  $\text{CHCl}_3$  y de  $\text{CCl}_4$  en  $\text{SF}_6$  en función de  $\rho_{n,1}^\infty/\rho_{n,1}^c$ .  
 $T/T^c$ : a 1.013; b 0.951. Se indican algunas barras de error.

distinta polaridad; las curvas simbolizadas con a en la figura 4.3 muestran los valores de  $V_2^\infty$  para  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{I}_2$  en este solvente. Este hecho implica que el dipolo presente en la molécula de  $\text{CHCl}_3$  y la posibilidad de formar uniones de hidrógeno parciales, no contribuyen significativamente a la interacción soluto-solvente.

El volumen parcial molar de un sólido disuelto posee una dependencia trivial con la densidad del fluido a través de  $V_1^*$  (cf. la ecuación 4.9); con el objeto de efectuar comparaciones entre dos solventes diferentes, en la misma región termodinámica, es conveniente utilizar la relación  $V_2^\infty/V_1^*$ , que remueve la funcionalidad directa con la densidad del solvente. La figura 4.4 muestra el comportamiento de la relación  $V_2^\infty/V_1^*$  para un soluto dipolar como  $\text{CHCl}_3$ , a la derecha, y para  $\text{I}_2$  y  $\text{CCl}_4$ , a la izquierda; las letras a, b y c

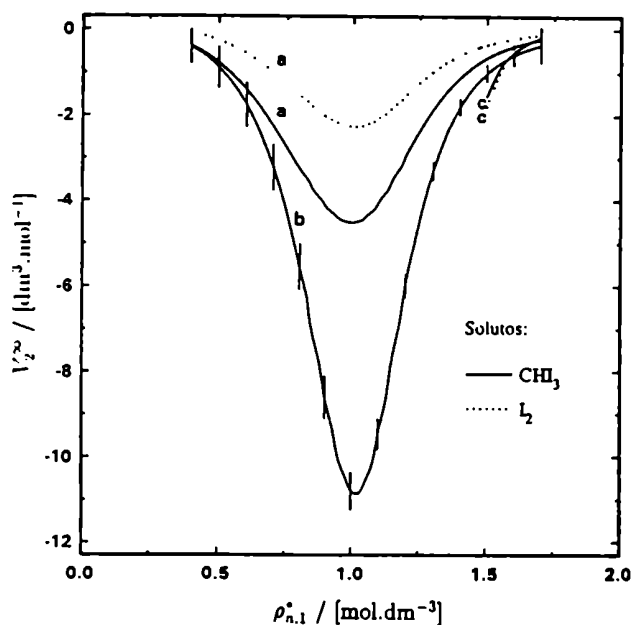


Figura 4.3: Volumen Parcial Molar a Dilución Infinita de  $\text{CHI}_3$  y de  $\text{I}_2$  en  $\text{CHF}_3$  en función de  $\rho_{n,1}^c / \rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.031; b 1.016; c 0.982. Se indican algunas barras de error.

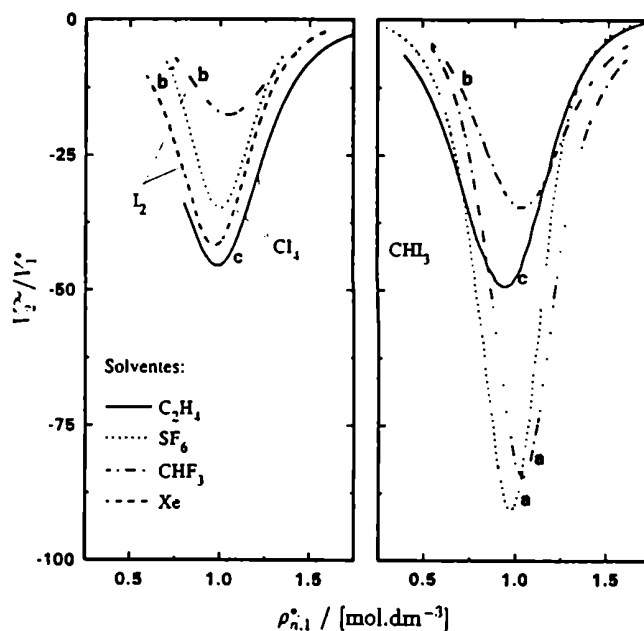


Figura 4.4:  $V_2^\infty / V_1^*$  de diversos sistemas experimentales en función de  $\rho_{n,1}^c / \rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.013/1.016; b 1.031 y c 1.041. Sistema  $\text{I}_2$ -Xe, de la referencia [39].

representan las distintas regiones termodinámicas estudiadas, cada vez más alejadas del estado crítico.

Un análisis de las curvas de los sistemas  $\text{CHI}_3$ - $\text{CHF}_3$  y  $\text{CHI}_3$ - $\text{SF}_6$  (designadas con **a**, a la derecha) muestra que, en iguales condiciones, este soluto interactúa de manera similar con ambos solventes; nuevamente, esto indicaría que el dipolo de la molécula de  $\text{CHF}_3$  tiene una participación menor en la interacción. Por otro lado, las curvas **b** para los sistemas  $\text{I}_2$ - $\text{CHF}_3$  y  $\text{I}_2$ -Xe[71] señalan el mismo efecto. A través de una interacción más eficiente de  $\text{I}_2$  con Xe que con  $\text{CHF}_3$ , este soluto presenta valores mayores de  $V_2^\infty / V_1^*$ , en el primer solvente.

La comparación de los valores de  $V_2^\infty / V_1^*$  de los sistemas  $\text{CHI}_3$ - $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{CHI}_3$ - $\text{CHF}_3$



(curvas c y b, a la derecha), como así también de  $\text{Cl}_4\text{-C}_2\text{H}_4$  y  $\text{Cl}_4\text{-SF}_6$  (curvas c y a, a la izquierda), destaca la aparición de mínimos más pronunciados para las disoluciones en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , a pesar de que las soluciones en  $\text{C}_2\text{H}_4$  están más alejadas de la región crítica; esta observación sugiere la existencia de una interacción específica entre los iodometanos y  $\text{C}_2\text{H}_4$  (cf. sección 4.2.3).

La figura 4.5 muestra el cambio de entropía del soluto asociado al proceso de disolución para dar soluciones infinitamente diluidas, para los sistemas estudiados isobáricamente<sup>5</sup> (cf. tabla 4.5). Esta propiedad parcial molar del soluto también presenta fuertes mínimos en la zona crítica; en esta región, la expansividad térmica del fluido es anormalmente grande, lo que provoca cambios importantes en el potencial químico del soluto al ser modificada la temperatura.

En la figura 4.5, las curvas designadas con a y c fueron determinadas a presiones reducidas comparables; los valores crecientes de  $S_2^*$  para los sólidos:  $\text{I}_2$ ,  $\text{CHI}_3$  y  $\text{Cl}_4$ <sup>6</sup> acompañan la disminución en los valores de las entropías de disolución. Esta observación sugiere que  $S_2^\infty$  toma valores similares para solutos diferentes, en iguales condiciones reducidas en cualquier solvente.

La figura 4.6 representa la entropía parcial molar de exceso a dilución infinita de los solutos (i.e.  $S_2^{\infty(E)} = S_2^\infty - R \ln X_2$ ) para los mismos sistemas. Esta cantidad es el cambio producido en la entropía del sistema, al ser incorporado el soluto a temperatura y presión constantes, descontando la contribución entrópica ideal de mezcla. La figura 4.6 representa los valores de  $S_2^{\infty(E)}$  para los mismos sistemas experimentales descritos en la figura 4.5; ambas representaciones difieren esencialmente en que los valores exceso de  $S_2$  no tienen en cuenta las contribuciones de las entropías absolutas de los sólidos; como resultado de ello, las curvas a y c aparecen más próximas entre sí.

### 4.1.3 Propiedades de Mezcla no Divergentes:

$$(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty \text{ y } (\partial S / \partial X_2)_{T,V}^\infty$$

Las ecuaciones 4.9 y 4.10 muestran que, para soluciones infinitamente diluidas, la proximidad al punto crítico del solvente provoca la divergencia de las propiedades parciales molares de los solutos— $V_2^\infty$ ,  $S_2^\infty$  y también  $H_2^\infty$ —, a través de las propiedades divergentes

<sup>5</sup>El sistema  $\text{I}_2\text{-CHF}_3$  no está representado debido a una excesiva indeterminación en los resultados. Los resultados de  $\text{I}_2$  disuelto en Xe fueron obtenidos de la referencia [39].

<sup>6</sup>Los valores mencionados de  $S_2^*$  de los sólidos figuran en la sección 2.4.

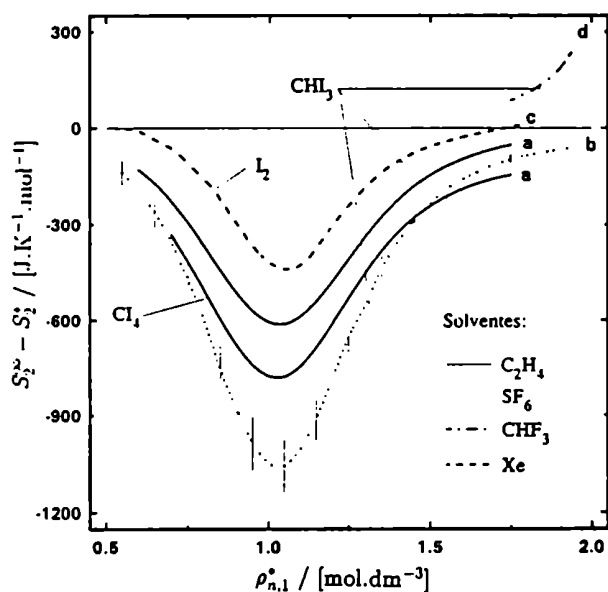


Figura 4.5: Entropías de Disolución a Dilución Infinita en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .  $p/p^c$ : a 1.264; b 1.194; c [39] 1.235; d 1.663. Se indican algunas barras de error.

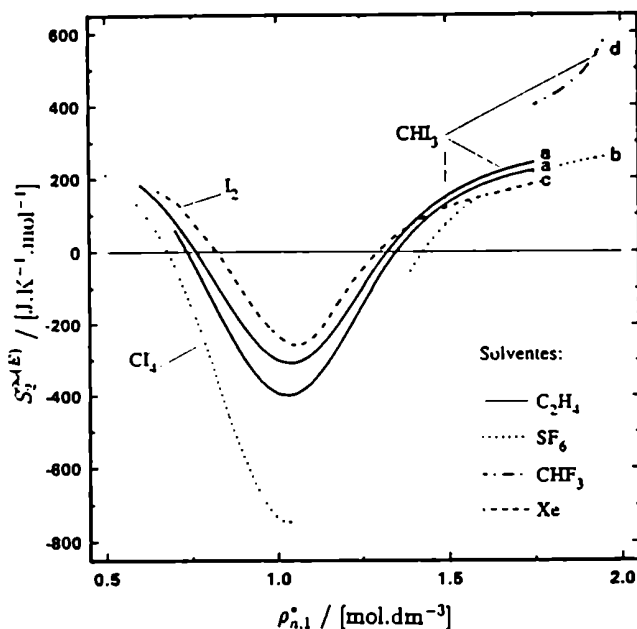


Figura 4.6: Entropías Parciales Molares de Exceso en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .  $p/p^c$ : a 1.264; b 1.194; c [39] 1.235; d 1.663.

del solvente:  $\kappa_{T,1}^*$  y  $\alpha_{p,1}^*$ . En otras palabras, la incorporación de una molécula de soluto en un solvente cuasi-crítico no altera el estado de inestabilidad mecánica y térmica existente, preservándose la misma estructura en el fluido, responsable del comportamiento anómalo existente en el solvente puro.

Sin embargo, el soluto, a través de su interacción con el solvente, determina la amplitud y el signo de la divergencia crítica en las propiedades molares parciales. Esta información está contenida en la cantidad  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$ , que está presente en las ecuaciones de  $V_2^\infty$  y de  $S_2^\infty$  multiplicando a la propiedad divergente del solvente.

Esta derivada representa la variación de la presión, en una solución infinitamente diluida, cuando se intercambia una molécula de solvente por una de soluto, manteniendo

la temperatura y el volumen invariantes durante el proceso. Como fue mencionado en la sección 1.1 (*cf.* ecuación 1.14), esta propiedad da cuenta básicamente del cambio en el valor de la función de correlación directa cuando una de las dos moléculas del solvente es reemplazada por una molécula de soluto[72]. Cuando  $\rho_{n,1}^* \rightarrow 0$ , ambos componentes están infinitamente diluidos y por lo tanto el intercambio de una molécula de solvente por una molécula de soluto no trae aparejado un cambio de presión, *i.e.*, el valor de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  debe anularse en esas condiciones. En la zona crítica, donde predominan las fuerzas atractivas, si la interacción entre el soluto y el solvente es de mayor intensidad que entre dos moléculas de solvente (*i.e.*  $C_{12}^\infty > C_{11}^*$ ),  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  adopta valores negativos. A densidades elevadas, el comportamiento de esta derivada depende de la relación de tamaños entre las moléculas de soluto y de solvente; por ejemplo, a temperatura y volumen constantes, el intercambio de una molécula de soluto, de mayor tamaño, por una molécula de solvente, más pequeña, provoca un aumento de presión en el sistema y  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  adopta valores positivos.

Las tablas 4.6 y 4.7 contienen los valores de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  y su incerteza, calculados a partir de los valores de  $V_2^\infty/V_1^*$  (*cf.* página 72) y de propiedades del solvente puro utilizando la ecuación 4.9.

Las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 representan los valores calculados para  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  en  $C_2H_4$ ,  $SF_6$  y  $CHF_3$  respectivamente, en curvas isotérmicas supercríticas. Para todos los sistemas experimentales, las curvas no evidencian anomalías, presentando una funcionalidad simple con la densidad reducida.

Las curvas de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  poseen valores negativos en todo el ámbito estudiado; de acuerdo con el comportamiento esperado a baja densidad, éstas tienden a aproximarse a cero en esas condiciones.

Para un dado sistema, el efecto de la temperatura no es importante a bajas densidades (observar la superposición de las isothermas designadas con las líneas continuas a y b en las figuras 4.7 y 4.9, correspondientes a los sistemas  $CH_3-C_2H_4$  y  $CH_3-CHF_3$ ). Por encima de la densidad crítica, las isothermas evaluadas a menor temperatura toman valores más negativos; las corridas subcríticas<sup>7</sup> están situadas a valores aún menores. En otras palabras, cuando disminuye la energía térmica, la mezcla se aparta del comportamiento ideal, cobrando mayor importancia la energía potencial de interacción y produciendo valores más negativos de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$ , que es muy sensible a las fuerzas que existen entre

<sup>7</sup>Los valores de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  correspondientes a las corridas subcríticas no están representados en las figuras debido a que poseen una gran incerteza (*cf.* tabla 4.7).

Tabla 4.6:  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  de los sistemas estudiados a temperaturas supercríticas.

$\delta\rho_{n,1}$	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty} / (\text{MPa})$							
	(i, e) $\delta T=1.041$	(i, e) $\delta T=1.074$	(t, e) $\delta T=1.041$	(i, h) $\delta T=1.013$	(t, h) $\delta T=1.013$	(i, f) $\delta T=1.016$	(i, f) $\delta T=1.031$	(y, f) $\delta T=1.031$
0.40	-19±7	-19±7		-7±1				
0.50	-28±5	-28±5		-11±1		-14±4	-15±5	-8±2
0.60	-37±4	-37±4		-14±1		-19±4	-20±4	-10±3
0.70	-47±3	-46±3		-18±1		-25±4	-25±4	-12±3
0.80	-56±3	-55±3		-22±1	-8±3	-32±4	-32±4	-16±4
0.85	-61±3	-59±3		-24±1	-9±3	-35±4	-35±4	-17±4
0.90	-65±3	-62±3	-57±21	-26±1	-10±2	-39±4	-38±4	-19±4
0.95	-69±3	-65±3	-63±14	-28±1	-11±2	-42±4	-41±4	-21±5
1.00	-72±3	-68±3	-69±11	-29±2	-12±2	-46±5	-44±4	-23±5
1.05	-75±4	-70±3	75±8	-30±2	-13±2	-50±5	-47±5	-25±5
1.10	-77±4	-71±4	-81±7	-31±2	-15±2	-54±5	-50±5	-27±5
1.15	-79±4	-72±4	-87±7	-32±3	-16±2	-57±5	-53±5	-28±5
1.20	-80±5	-72±4	-93±7	-33±3	-17±2	-61±6	-56±5	-30±6
1.30	-80±6	-71±5	-107±8	-33±5	-20±3	-69±8	-61±7	-34±7
1.40	-78±7	-66±6	-122±11	-33±7	-24±4	-76±11	-66±9	-38±9
1.50	-74±8	-59±7	-139±15	-33±12	-29±7	-84±18	-71±15	-42±14
1.60	-69±10	-51±7	-158±22			-92±33	-75±27	
1.70	-63±11	-42±7	-183±30					

$\delta\rho_{n,1} = \rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ ;  $\delta T = T/T^c$ . Las letras *i*, *t* y *y* representan a los solutos: *triiodometano*, *tetraiodometano* y *yodo*. Las letras *e*, *h* y *f* representan a los solventes: *etano*, *hexafluoruro de azufre* y *trifluorometano*.

Tabla 4.7:  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  de los sistemas estudiados a temperaturas subcríticas.

$\delta\rho_{n,1}$	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty} / (\text{MPa})$					
	(i, e) $\delta T'=0.967$	(t, e) $\delta T'=0.972$	(i, h) $\delta T'=0.951$	(t, h) $\delta T'=0.951$	(i, f) $\delta T'=0.982$	(y, f) $\delta T'=0.982$
1.50	-133±15	-188±21			-56±12	64±21
1.55	-133±17	-183±23	-54±26	-200±60	-54±14	60±24
1.60	-133±19	-177±25	-48±30	-184±76	-51±18	
1.65	-132±21	-171±26			-47±23	
1.70	-132±22	-163±27				

$\delta\rho_{n,1} = \rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ ;  $\delta T' = T/T^c$ . Las letras *i*, *t* y *y* representan a los solutos: *triiodometano*, *tetraiodometano* y *yodo*. Las letras *e*, *h* y *f* representan a los solventes: *etano*, *hexafluoruro de azufre* y *trifluorometano*.

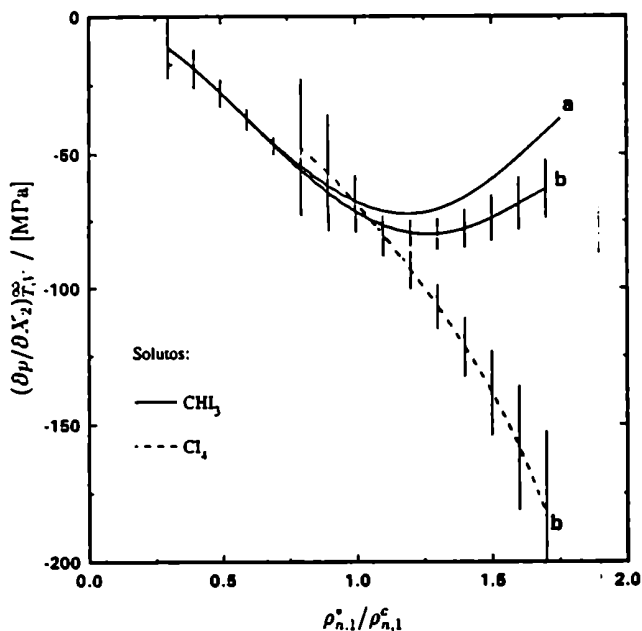


Figura 4.7:  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  de  $\text{CHI}_3$  y de  $\text{Cl}_4$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.074; b 1.041. Se indican algunas barras de error.

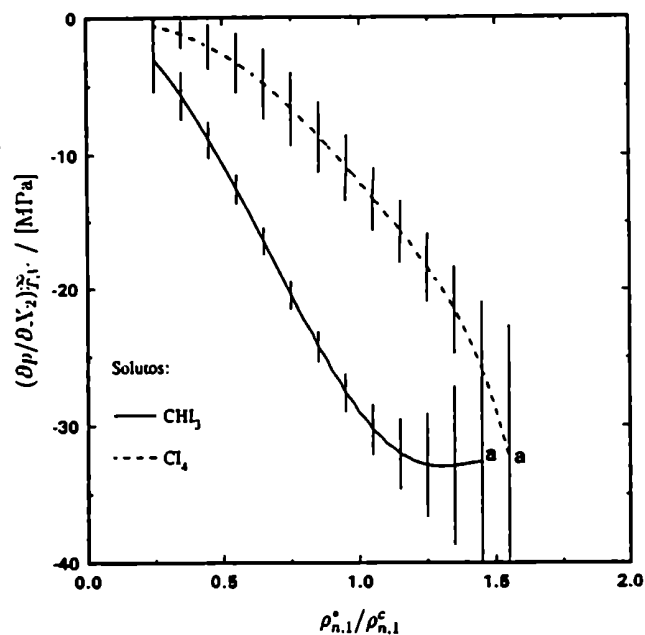


Figura 4.8:  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  de  $\text{CHI}_3$  y de  $\text{Cl}_4$  en  $\text{SF}_6$  en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.013. Se indican algunas barras de error.

las partículas.

Los solutos no polares  $\text{Cl}_4$  y  $\text{I}_2$  interaccionan con menor intensidad que  $\text{CHI}_3$ , presentando valores absolutos menores de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  (comparar las líneas continuas, que corresponden a  $\text{CHI}_3$ , con las de trazos o puntos, que corresponden a  $\text{Cl}_4$  o  $\text{I}_2$ , en las figuras 4.8, 4.9 y 4.7<sup>8</sup>).

En todos los sistemas estudiados, el tamaño de los solutos es mayor que el de los solventes, por lo tanto, un cambio de signo en los valores de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  es esperado a alta densidad. Las curvas obtenidas para  $\text{I}_2$  y  $\text{CHI}_3$  en  $\text{ClIF}_3$  (cf. figura 4.9) indican que, en el ámbito de densidades estudiado, aún prevalecen las fuerzas atractivas entre estos solutos y el  $\text{ClIF}_3$ . Por otro lado, las figuras 4.7 y 4.8 muestran un cambio de signo en la pendiente

<sup>8</sup>El comportamiento se invierte curiosamente a densidades altas; ver más adelante.

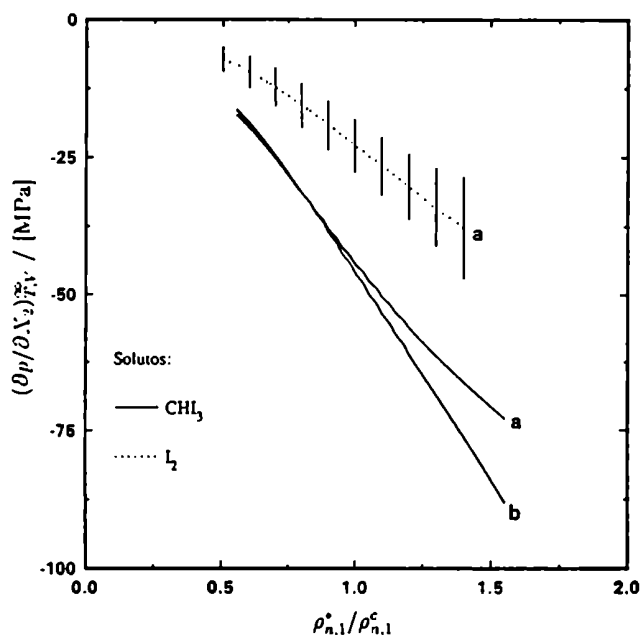


Figura 4.9:  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  de  $\text{CH}_3$  y de  $\text{I}_2$  en  $\text{CHF}_3$  en función de  $\rho_{n,1} / \rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.031; b 1.016. Se indican algunas barras de error.

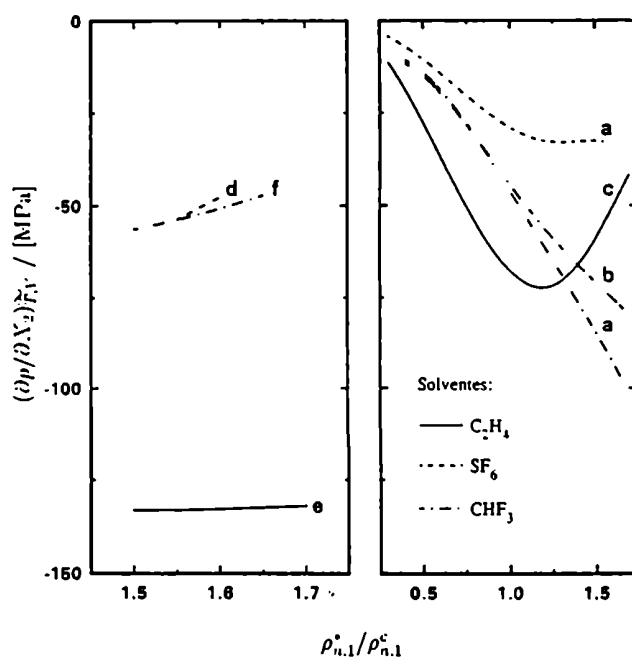


Figura 4.10:  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  de  $\text{CH}_3$  en diversos solventes en función de  $\rho_{n,1} / \rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.013/1.016; b 1.031 y c 1.041.

de las curvas que representan a los sistemas  $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_4$  y  $\text{CH}_3\text{-SF}_6$ , a densidades cercanas a la crítica. Este comportamiento indicaría que en esa región las fuerzas repulsivas entre las partículas comienzan a adquirir importancia; sin embargo, la densidad de los sistemas estudiados es todavía muy baja como para que puedan percibirse esos efectos. En esos mismos solventes, la pendiente de las isothermas de  $\text{Cl}_4$  (curvas de trazos en las figuras 4.7 y 4.8) no cambian de signo en la región estudiada. Consecuentemente, con los argumentos manejados hasta ahora, no es posible explicar los valores de  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  obtenidos para  $\text{CH}_3$  en  $\text{SF}_6$  y principalmente en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , a densidades superiores a la densidad crítica.

La figura 4.10 agrupa los valores de  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  correspondientes a  $\text{CH}_3$  en los tres solventes estudiados a temperaturas supercríticas (a la derecha) y a lo largo de isothermas

Tabla 4.8:  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  y  $(\partial S/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  para algunos de los sistemas estudiados.

Sistema Experimental	$\delta\rho_{n,1}$	$\delta T$	$(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}/(\text{MPa})$	$(\partial S/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
CH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.640	1.074	-406 ± 35	97 ± 58
	1.000	1.041	-720 ± 30	195 ± 111
CH <sub>3</sub> -SF <sub>6</sub>	1.400	1.013	-330 ± 70	-206 ± 77

$\delta\rho_{n,1} = \rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ ;  $\delta T = T/T^c$ . Las derivadas fueron calculadas en las condiciones de intersección de las isothermas e isobaras experimentales de solubilidad. Los errores fueron calculados por propagación, despreciando la incerteza en  $S_1^*$ , y tomando una incerteza en  $S_2^*$  de 20%.

subcríticas (a la izquierda). Como fue mencionado antes, a bajas densidades el efecto de la temperatura sobre estas curvas es menor; en esas condiciones, un análisis conjunto de las curvas a, b y c del gráfico de la derecha indica que CH<sub>3</sub> interacciona con intensidad creciente con los solventes SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Este resultado está de acuerdo con los valores de solubilidad medidos y con los volúmenes parciales molares obtenidos.

Finalmente, utilizando la ecuación 4.10 y a partir de propiedades del solvente, es posible determinar la cantidad  $(\partial S/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$ , que tampoco presenta anomalías críticas. Esta derivada puede evaluarse en la región de cruce de las isothermas con las isobaras experimentales, donde los valores de  $S_2^{\infty}$  y  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  son ambos conocidos.

Esta propiedad no da información clara sobre la estructura del fluido debido a que, además, depende fuertemente de los valores entrópicos propios del sólido y del solvente.

Como un ejemplo, la tabla 4.8 contiene algunos valores de  $(\partial S/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$ , conjuntamente con los de  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^{\infty}$ , para soluciones de CH<sub>3</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y en SF<sub>6</sub>. En ambos casos y en las condiciones tabuladas, la incorporación de una molécula de CH<sub>3</sub> a cambio de una molécula de solvente—a  $T$  y  $V$  constantes—disminuye la presión del sistema, predominando las fuerzas de atracción; sin embargo, estos procesos llevan consigo cambios de distinto signo en la entropía del sistema.

## 4.2 La Solubilidad en los Distintos Sistemas Experimentales

La solubilidad es una función que depende fuertemente de las fuerzas intermoleculares existentes entre el soluto y el solvente. La mayor parte de los sólidos poseen entalpías de disolución endotérmicas en líquidos en ausencia de interacciones específicas, estos valores de  $\Delta_{dis}H$  son muy pequeños para mezclas de especies químicamente similares[73]. La enunciación empírica de este hecho, basada en que la disolución debe estar acompañada por una disminución de energía libre, predice que “lo igual disuelve a lo igual”, restando importancia a los efectos entrópicos del proceso de disolución.

La extensión en la que un sólido puede disolverse en un fluido cuasi-crítico no resulta tan sencilla de analizar, *e.g.*: en las tablas 3.1-3.9 puede verse que la solubilidad adopta valores muy diferentes para sistemas soluto-solvente, que son estructuralmente de similares características y en los que están presentes fuerzas de interacción del mismo orden de magnitud.

En la zona crítica, el proceso de disolución está profundamente condicionado tanto a los valores de  $\Delta_{dis}H$  como de  $\Delta_{dis}S$ ; ambas cantidades presentan fuertes divergencias en esta zona, tanto más pronunciadas cuanto más diluidas son las soluciones[74]. En mezclas binarias de solutos no volátiles, ambas cantidades presentan valores fuertemente negativos cerca del punto crítico del solvente (*cf.* tabla 4.5), afectando al proceso de disolución en forma opuesta[11]. Por un lado, las enormes entalpías de disolución exotérmicas favorecen la incorporación del soluto en la solución; pero al mismo tiempo, la presencia del soluto produce una perturbación a lo largo de dominios macroscópicos en el fluido, que desfavorecen entrópicamente al proceso de disolución.

### 4.2.1 Influencia de las Interacciones Soluta-Solvente en la Solubilidad

La figura 4.11 representa el logaritmo de la solubilidad experimental, para algunos de los sistemas estudiados, en función de la densidad reducida del medio; a partir de la observación cuidadosa de la figura pueden destacarse algunos aspectos importantes, que son detallados a continuación.

Como fue mencionado en la sección 3.1.3, estas curvas presentan una funcionalidad simple en un amplio ámbito de densidades.



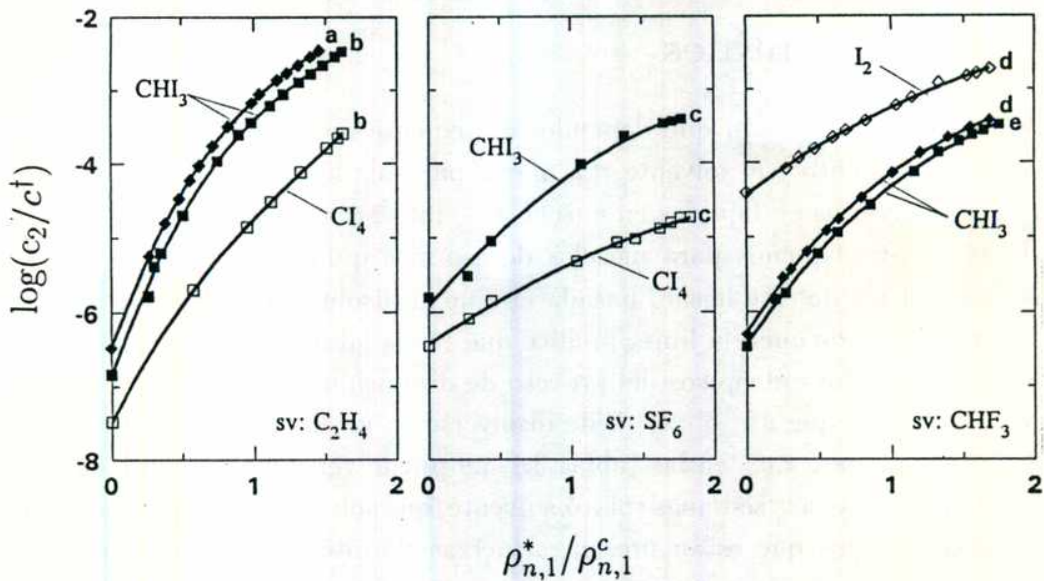


Figura 4.11: Logaritmo de la solubilidad supercrítica en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.074, b 1.041, c 1.013, d 1.031 y e 1.016.  $c^\dagger = 1(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ .

Todas las curvas muestran un incremento de la solubilidad con la densidad a partir de un valor mínimo,  $c_2^{id}$ , obtenido por extrapolación a densidad nula y relacionado con la presión de vapor del sólido a la temperatura de la mezcla (*cf.* ecuación 3.1). Para un dado sólido  $c_2^{id}$  determina en gran medida la solubilidad de esa sustancia en presencia de solventes; este valor constituye el origen común de todas las isotermas de disolución de ese sólido en distintos solventes, a la temperatura  $T$ .

La pendiente de las curvas de la figura 4.11, relacionada con las fuerzas de interacción moleculares, no se modifica sensiblemente con el cambio de la temperatura. Como ejemplo, pueden tenerse en cuenta las curvas de solubilidad de  $\text{CHI}_3$  en los solventes  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{CHF}_3$  en la figura 4.11; en cada caso, las curvas denotadas con símbolos llenos rómbicos y cuadrados corresponden a dos isotermas supercríticas próximas y demuestran ser prácticamente paralelas en todo el ámbito de densidades estudiado.

Por otro lado, es fácil notar que las curvas de  $\text{CHI}_3$ , único soluto estudiado con características dipolares, son más empinadas que las pertenecientes a los solutos no polares  $\text{Cl}_4$  y  $\text{I}_2$ .

En  $C_2H_4$ , la pendiente de las curvas de solubilidad de  $CHH_3$  y de  $Cl_4$  es muy pronunciada, reflejando la existencia de una fuerte interacción entre estos solutos y  $C_2H_4$ <sup>9</sup>. La sección 4.2.3 presenta algunos indicios en favor de la existencia de una interacción específica entre  $C_2H_4$  y los iodomitanos, que da como resultado complejos del tipo donador-aceptor de electrones.

Por encima de la densidad crítica, a medida que aumenta la densidad, las isothermas de  $\log c_2$  en función de  $\delta\rho_{n,1}$  muestran, en todos los casos, pendientes cada vez menores; en estas condiciones, las fuerzas repulsivas cobran importancia en la interacción.

A bajas densidades, el vínculo entre la pendiente de las curvas de  $\ln c_2$  vs.  $\delta\rho_{n,1}$  y el potencial de interacción molecular puede establecerse utilizando la expansión del virial<sup>10</sup> hasta el segundo coeficiente (*i.e.*  $B_m$ ):

$$\ln c_2 = \ln c_2^{id} + (V_2^* - 2B_{12})\rho_{n,1}^* + \dots \quad (4.14)$$

La pendiente inicial de las curvas de la figura 4.11 determinan entonces, a menos de constantes, los valores de  $B_{12}$  relacionados con las fuerzas intermoleculares que existen entre el soluto y el solvente; la tabla 4.9 agrupa los valores de este coeficiente, calculado numéricamente de las curvas de la figura 4.11; la tabla no incluye a los sistemas de menor solubilidad, para los que es difícil evaluar con precisión la pendiente de las curvas de solubilidad a bajas densidades.

Tabla 4.9: Coeficiente  $B_{12}$  de la Expansión del virial para los Sistemas de la Figura 4.11.

Sistema	$\delta T$	$B_{12}$	Sistema	$\delta T$	$B_{12}$
$C_2H_4-CHH_3$	1.041	-918	$CHF_3-CHH_3$	1.016	-310
	1.074	-737		1.031	-316
			$CHF_3-I_2$	1.031	-179

$\delta T = T/T^c$ .  $B_{12}$  en  $(cm^3 \cdot mol^{-1})$ .

<sup>9</sup>Ver también la página 74.

<sup>10</sup>El segundo coeficiente del virial para la mezcla se define mediante la siguiente relación:  $B_m = X_1^2 B_{11} + 2X_1 X_2 B_{12} + X_2^2 B_{22}$ .

### 4.2.2 Factores de Enriquecimiento de los Solutos

Como fue mencionado anteriormente, además de las fuerzas intermoleculares existentes entre el soluto y el solvente, otros factores deben tenerse en cuenta para establecer la solubilidad de un sólido; algunas propiedades del cristal, que reflejan la energía de cohesión en el sólido, también determinan en gran medida la concentración de saturación.

Para desarrollar esta idea, es conveniente escribir a los potenciales químicos del soluto en ambas fases en función de un estado estandard común<sup>11</sup>,  $\mu_2^\ominus$ , y de las fugacidades, a la misma temperatura, según:

$$\mu_2^*(S, \text{sól}) = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_2^{sól}}{p^\ominus} \quad (4.15)$$

$$\mu_2(S, \text{sln}) = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln \frac{f_2^{sln}}{p^\ominus}, \quad (4.16)$$

donde  $p^\ominus$  es la fugacidad del estado estandard a  $T$ . Así, la actividad,  $a_2$ , de un componente en una mezcla a una dada  $T$ , es siempre proporcional a su fugacidad. Es conveniente elegir como estado estandard al correspondiente a un gas ideal de fugacidad unitaria, a una temperatura  $T$  ( $p^\ominus = 1$  MPa); la escala de actividades para el soluto, en la fase sólida, queda entonces definida por  $a_2^{sól} = f_2^{sól}/p^\ominus$ , y en la fase fluida, por  $a_2^{sln} = f_2^{sln}/p^\ominus$ .

Si la disolución del solvente en el sólido es despreciable, la fugacidad del soluto, en esta fase, está determinada por el vapor en equilibrio; así, la ecuación 4.15 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\mu_2^*(S, \text{sól}) = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln (p_2^* \varphi_2^*(T, p_2^*)) + \int_{p_2^*}^p V_2^* dp, \quad (4.17)$$

donde  $p_2^*$  es la presión de vapor del sólido a la temperatura  $T$  y  $V_2^*$  es el volumen molar del sólido. El coeficiente de fugacidad del vapor en equilibrio con el sólido a la temperatura  $T$ ,  $\varphi_2^*(T, p_2^*)$ , es muy próximo a la unidad y puede no ser tenido en cuenta para sustancias poco volátiles.

Por otro lado, la fugacidad de la mezcla puede relacionarse con la concentración, de la manera habitual, como producto de tres factores:

<sup>11</sup>En las ecuaciones 4.1-4.3, el soluto cristalino, a una presión de 0.1 MPa, fue elegido como estado estandard para la fase sólida. En la fase fluida, en cambio, el soluto fue referido a un estado hipotético que corresponde a una sustancia pura, donde cada una de las moléculas se comporta como en una solución infinitamente diluida, a la presión de la mezcla (*i.e.* ley límite de Henry).

$$f_i = X_i p \varphi_i, \quad (4.18)$$

donde  $X_i$ , la fracción molar del soluto, representa el efecto de la concentración sobre la actividad y  $\varphi_i(T, p, X_2)$ , el coeficiente de fugacidad del soluto en la solución, tiene en cuenta el efecto de la presión  $p$  en la fugacidad y la no-idealidad en el proceso de mezclado.

Reemplazando la ecuación 4.18 en 4.16, esta última puede reescribirse en función de la fracción molar del soluto disuelto,  $X_2$ , *i.e.*,

$$\mu_2(\text{S, sln}) = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln (X_2 p \varphi_2(T, p, X_2)), \quad (4.19)$$

donde  $\varphi_2(T, p, X_2)$  es el coeficiente de fugacidad del soluto en la mezcla fluida, que puede calcularse según:

$$\ln \varphi_2(T, p, X_2) = \int_0^p \left( \frac{V_2}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp. \quad (4.20)$$

De esta manera, la disolución del soluto en la fase fluida puede interpretarse como la compresión isotérmica de su vapor puro, hasta la presión  $p$  de la solución (que modifica el potencial químico del soluto en  $RT \ln p \varphi_2^*(T, p)$ )<sup>12</sup>, seguida de la incorporación del solvente a la mezcla, en las mismas condiciones  $T$  y  $p$ , donde interviene el potencial de interacción soluto-solvente. En la ecuación 4.20 estos dos efectos son tratados conjuntamente, dando lugar al coeficiente de fugacidad del soluto en la mezcla.

Para una mezcla de gases a alta presión, el coeficiente  $\varphi_2(T, p, X_2)$  es mucho menor que la unidad, debido fundamentalmente al efecto de la presión sobre el volumen; en caso de considerar ideal al proceso de mezcla,  $\varphi_2(T, p, X_2) \approx \varphi_2^*(T, p)$ , conservando valores mucho menores que la unidad a presiones elevadas.

Utilizando la condición termodinámica del equilibrio 4.1, conjuntamente con las ecuaciones 4.17 y 4.19, es posible obtener la siguiente expresión para la solubilidad:

$$X_2 = \frac{\overbrace{p_2^*}^{X_2^d}}{p} \frac{\varphi_2^*(T, p_2^*)}{\varphi_2(T, p, X_2)} \exp \left( \frac{V_2^*(p - p_2^*)}{RT} \right), \quad (4.21)$$

<sup>12</sup>En los procesos de disolución de sólidos en fluidos, este estado no puede alcanzarse debido a que la presión de sublimación es mucho menor que la presión de la mezcla. La evaluación individual del coeficiente  $\varphi_2^*(T, p)$  resulta dificultosa debido a que hace referencia a un estado hipotético, alejado de un estado real.

suponiendo que el volumen molar del sólido no se modifica en ese intervalo de presión.

A una temperatura  $T$  y en ausencia de interacciones en la fase fluida, la fracción molar del soluto en la mezcla (señalada con  $X_2^{id}$  en la ecuación 4.21) queda determinada, a través de la presión de vapor del sólido, utilizando la ecuación de Dalton. A continuación, y a partir de la ecuación 4.21, puede definirse una magnitud  $E$ , denominada “factor de enriquecimiento”, según:

$$E = \frac{X_2}{X_2^{id}} = \frac{X_2 p}{p_2^*} = \frac{\varphi_2^*(T, p_2^*)}{\varphi_2(T, p, X_2)} \exp\left(\frac{V_2^*(p - p_2^*)}{RT}\right). \quad (4.22)$$

Este factor es una cantidad adimensional que da cuenta de la variación de la concentración del soluto en una mezcla, por sobre el valor ideal, y está vinculado en forma exclusiva a la interacción entre el soluto y el solvente (*i.e.* los valores de  $E$  normalizan el efecto de la presión de vapor de los sólidos y pueden, entonces, utilizarse como indicadores de la magnitud de dicha interacción en distintos solutos, con propiedades cristalinas variadas).

A presiones elevadas, el enriquecimiento del sólido en la fase fluida es dramático, debido fundamentalmente a que el coeficiente de fugacidad de la mezcla toma valores muy pequeños, en esas condiciones; los restantes factores que figuran en la ecuación 4.22 casi no contribuyen. Como fue mencionado anteriormente,  $\varphi_2^*(T, p_2^*)$  puede no ser tenido en cuenta, asumiendo un comportamiento ideal para el vapor del sólido puro, a la presión de saturación. Asimismo, el factor exponencial de la ecuación 4.21 se conoce como efecto de Poynting y da cuenta de la variación del potencial químico de la fase condensada con la presión; este efecto no contribuye de manera significativa a la solubilidad en el ámbito de presiones en que fueron realizados los experimentos.

La figura 4.12 muestra la dependencia del logaritmo del factor de enriquecimiento de los sistemas estudiados, en función de la densidad reducida  $\delta\rho_{n,1}^*$ . Las isothermas supercríticas, representadas en el gráfico, corresponden a las de la figura 4.11; en este caso, las isothermas subcríticas de todos los sistemas son incluidas en la figura.

A densidades moderadas, los valores de  $\log E$  aumentan linealmente con  $\rho_{n,1}^*$ ; desde un punto de vista microscópico, este hecho está de acuerdo con un aumento gradual del número de moléculas de solvente que, en promedio, interactúan con el soluto[75]. A mayor densidad, el cubrimiento del soluto con moléculas de solvente tiende a saturarse, adquiriendo, además, mayor importancia la parte repulsiva del potencial de interacción.

Para un mismo sistema, el efecto de la temperatura en  $\log E$  es muy pequeño (*cf.* figura 4.12, donde las curvas isotérmicas de  $\log E$  aparecen casi superpuestas, para cada

sistema estudiado). Sin embargo, a densidades más altas, el factor de enriquecimiento disminuye con el incremento de la temperatura, indicando que la energía térmica compite con la energía potencial de interacción (*cf.* página 76).

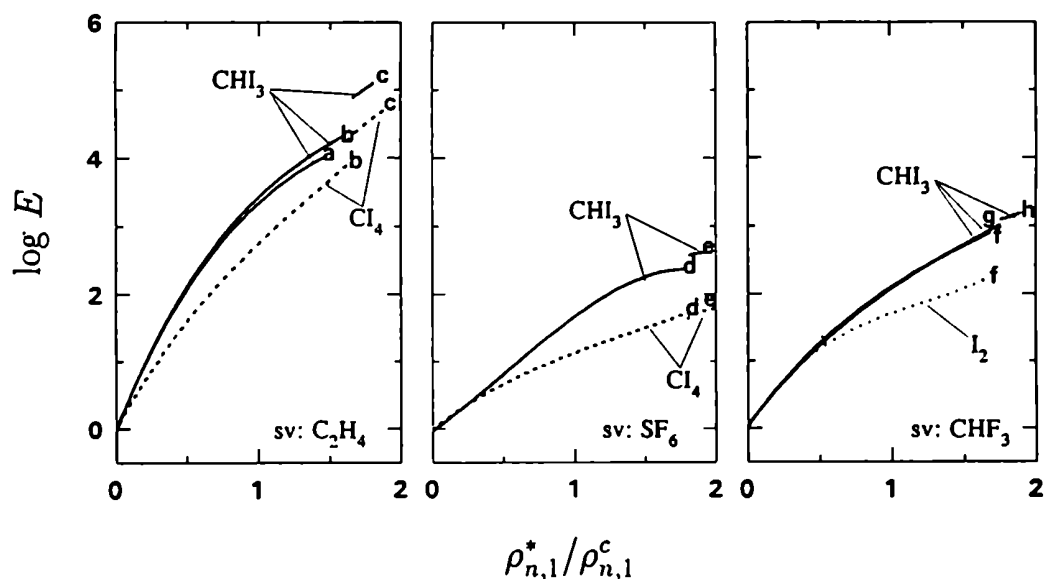


Figura 4.12: Logaritmo del factor de enriquecimiento en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .  $T/T^c$ : a 1.074, b 1.041, c 0.967-0.972, d 1.013, e 0.951, f 1.031, g 1.016 y h 0.982.

La tabla 4.10 presenta los valores de  $E$  para todos los sistemas, interpolados a iguales condiciones de densidad reducida; conjuntamente con la figura 4.12, esta tabla facilita el análisis comparativo de las fuerzas de interacción soluto-solvente presentes en todas las soluciones estudiadas. En el ámbito de densidades estudiado, los valores de  $E$  varían hasta cuatro órdenes de magnitud para aquellos sistemas en los que la interacción soluto-solvente es más fuerte.

Contrariamente a lo observado en gran número de soluciones de hidrocarburos aromáticos en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y en CHF<sub>3</sub>[76], donde el trifluorometano ha demostrado ser mejor solvente que el eteno, la solubilidad de los yodometanos estudiados en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> presenta factores de enriquecimiento mucho mayores que en CHF<sub>3</sub> y que en SF<sub>6</sub>. Los enormes valores que adopta  $E$ , para los yodometanos en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, sugieren nuevamente la existencia de una interacción específica entre los constituyentes de la mezcla (*cf.* sección 4.2.3). Una vez más, puede

Tabla 4.10: Factor de Enriquecimiento ( $E$ ) y Fracción Molar ( $X_2$ ) del Soluta para  $\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 1.2$  y  $1.8$ .

Sistema	$\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 1.2$				$\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 1.8$			
	$p/p^c$	$T/T^c$	$X_2 \cdot 10^5$	$E$	$p/p^c$	$T/T^c$	$X_2 \cdot 10^5$	$E$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	1.338	1.041	9.40	1786	1.411	0.967	15.60	25371
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sub>4</sub>	1.338	1.041	0.48	439	1.509	0.972	1.61	12153
SF <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	1.115	1.013	2.43	24	0.931	0.951	1.39	64
SF <sub>6</sub> -Cl <sub>4</sub>	1.119	1.013	0.11	5	0.958	0.951	0.04	7
CHF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	1.163	1.016	0.89	57	1.513	0.982	1.39	292
CHF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	1.310	1.031	1.34	66				
CHF <sub>3</sub> -I <sub>2</sub>	1.310	1.031	9.70	6	1.513	0.982	10.70	27
Xe-I <sub>2</sub>	1.238	1.031	51.00	81	1.454	0.966	51.10	498
Xe-I <sub>2</sub>					1.904	0.991	71.60	471

verse que CHF<sub>3</sub> es un solvente pobre, obteniéndose valores de  $E$  para CHI<sub>3</sub> en CHF<sub>3</sub>, poco mayores que en SF<sub>6</sub>, en condiciones reducidas similares de presión y temperatura.

Finalmente, el estudio de los factores de enriquecimiento de CHI<sub>3</sub>, comparados con los de Cl<sub>4</sub> y I<sub>2</sub>, indica que siempre la interacción es mayor para el soluto dipolar; esta diferencia resulta menor a densidades bajas. En particular, los valores de  $E$  en CHF<sub>3</sub> evidencian que la interacción con CHI<sub>3</sub> es mayor que con I<sub>2</sub>, que es un soluto más pequeño y que no cuenta con un momento dipolar permanente. A primera vista, esta conclusión parece no condecir con que el sistema I<sub>2</sub>-CHF<sub>3</sub> posea mayor solubilidad; sin embargo, en este caso, la presencia de I<sub>2</sub> en la fase fluida se debe, en gran medida, a la alta volatilidad de esa sustancia.

### 4.2.3 Especificidad Química en la Interacción Soluta-Solvente

Además de la presencia de fuerzas físicas de interacción, que dieron origen a la formulación de diversos tipos de potenciales intermoleculares, existe, entre cierto tipo de moléculas, una afinidad específica que da como resultado la formación de especies moleculares nuevas; cuando este tipo de interacciones químicas están presentes, las propiedades termodinámicas

cas de las soluciones quedan fuertemente determinadas por estas fuerzas.

Ambos tipos de fuerzas juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de una solución. En muchos casos, las fuerzas químicas pueden despreciarse, dando lugar a soluciones con interacciones puramente físicas; sin embargo, en otros sistemas, la afinidad química puede ser el efecto predominante.

La formación de uniones de hidrógeno y algunos fenómenos de solvatación son los ejemplos más habituales de interacciones predominantemente químicas; además, es sabido que la interacción entre moléculas con propiedades donoras yceptoras de electrones, muchas veces dan origen a la formación de complejos débiles, denominados “complejos de transferencia de carga”. Un gran número de complejos de este tipo han sido bien caracterizados en mezclas binarias de líquidos a presión atmosférica [73].

### Complejos Donor-Aceptor de Carga en Disoluciones Líquidas

En soluciones líquidas a presión atmosférica, es habitual elegir como estado standard, para todos los componentes, al líquido puro sobreenfriado por debajo de su punto triple, a la temperatura de la mezcla. La actividad del componente  $i$  puede escribirse:

$$a_i(T, p, X_i) = \frac{f_i(T, p, X_i)}{f_i^\ominus} = X_i \gamma_i(T, p, X_i), \quad (4.23)$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de  $i$  en la disolución y  $f_i^\ominus = f_i^{liq}(T, p)$ .

La combinación de la ecuación 4.1 con las 4.15 y 4.16 da como resultado la condición de equilibrio de solubilidad  $f_2^{sol} = f_2^{sn}$ , que también puede escribirse, utilizando la ecuación 4.23 según,

$$X_2 = \frac{\overbrace{f_2^{sol}}^{X_2^{id'}}}{f_2^{liq}} \frac{1}{\gamma_2(T, p, X_2)}. \quad (4.24)$$

La elección del líquido sobreenfriado como estado standard para el soluto, permite plantear el cociente  $f_2^{sol}/f_2^{liq}$  en función de las propiedades de este componente en forma sencilla<sup>13</sup>.

Debe notarse, sin embargo, que la solubilidad ideal que define esta ecuación (*i.e.*  $X_2^{id'}$ ) no coincide con la que establece la ecuación 4.21, debido a que fueron elegidos estados

<sup>13</sup>Si  $\Delta_{fus}H_2$  y  $\Delta C_2$  son respectivamente la entalpía de fusión y la diferencia entre  $C_p$  del estado líquido



estándar diferentes. En ausencia de efecto Poynting para la fase sólida, la ecuación 4.24 impone la condición de idealidad sólo en el proceso de mezclado (*i.e.*  $\gamma_2 \rightarrow 1$ ). La ecuación 4.21, en cambio, posee como requerimiento adicional la idealidad del componente 2, a la presión  $p$  de la mezcla; sólo en esas condiciones  $\varphi_2 \rightarrow 1$ .

Cuando existe una diferencia significativa en la naturaleza y el tamaño de las moléculas del soluto y del solvente,  $\gamma_2$  ya no es unitario. En soluciones no polares, donde sólo son importantes las fuerzas de dispersión,  $\gamma_2$  es generalmente mayor que la unidad y, consecuentemente, la solubilidad es menor que la que es asignada al comportamiento ideal; esta observación está de acuerdo con la existencia de desviaciones positivas a la ley de Raoult y, en consecuencia, con los modelos de mezclas regulares, de van Laar y de Scatchard-Hildebrand, entre otros. En estos sistemas, la máxima solubilidad que es posible alcanzar es la ideal; cuanto mayor es la desviación al comportamiento ideal, *i.e.*  $\gamma_2 \geq 1$ , menor es  $X_2$ .

Por otra parte, cuando el solvente posee la tendencia de solvatar al soluto, *i.e.* cuando existen fuerzas específicas fuertes entre las moléculas de soluto y solvente, la solubilidad puede resultar mayor que la ideal. Este incremento en la solubilidad del sistema, por sobre la solubilidad ideal, es habitual en mezclas polares, especialmente cuando existen uniones de hidrógeno entre el soluto y el solvente. Sin embargo, aún en sistemas no polares, la presencia de fuerzas específicas de solvatación pueden, en ciertas ocasiones, ser lo suficientemente fuertes como para dar lugar a desviaciones negativas a la ley de Raoult.

**Interacciones Específicas entre  $\text{CCl}_4$  e Hidrocarburos Aromáticos:** Un ejemplo de este comportamiento, que además está relacionado con este trabajo, es el valor de la solubilidad de hexametilbenceno en tetraclorometano a  $25^\circ\text{C}$ , obtenida experimentalmente por Weimer *et al.*[77]; la fracción molar experimental encontrada para ese sistema fue  $X_2 = 0.077$ , mayor que la solubilidad ideal  $X_2^{id} = 0.062$ . Este sistema presenta un coeficiente de actividad, referido al líquido puro sobreenfriado,  $\gamma_2 = 0.79$ , presentando desviaciones negativas.

Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis, derivada a partir de gran cantidad

---

y sólido del componente 2,

$$\ln \frac{f_2^{s\delta l}}{f_2^{liq}} = \frac{\Delta_{fus} H_2}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{triple}} \right) - \frac{\Delta C_2}{R} \left( \frac{T_{triple} - T}{T} \right) + \frac{\Delta C_2}{R} \ln \frac{T_{triple}}{T}.$$

de evidencias, que plantea la existencia de complejos débiles de transferencia de carga en soluciones de  $\text{CCl}_4$  con diversos hidrocarburos aromáticos.

A partir de experimentos espectroscópicos, pueden calcularse las entalpías y volúmenes de exceso de las mezclas, que están de acuerdo con la presencia de complejos en la solución; estas medidas permiten, además, calcular la constante de estabilidad de los mismos. En algunos casos, los complejos son lo suficientemente estables como para poder aislarse, a la temperatura de ebullición del nitrógeno[78].

La capacidad del anillo aromático para ceder electrones aumenta la estabilidad de estos complejos; utilizando el concepto de acidez y basicidad enunciado por Lewis, estos complejos son más estables cuanto mayor es la basicidad que presenta el anillo (*e.g.* el sistema tetraclorometano-hexametilbenceno dió origen a complejos fuertes).

Los espectros ultravioleta de estas soluciones presentan fuertes picos de absorción, con máximos alrededor de 240 nm, ausentes en los espectros de cada uno de los componentes disueltos en un disolvente "inerte". Mulliken[64] interpretó a estas intensas señales en el espectro ultravioleta de las soluciones, a partir de transiciones prohibidas entre niveles de energía del sistema aromático conjugado, que pasan a ser permitidas debido a la presencia del aceptor de electrones.

**Interacción Específica entre  $\text{CHI}_3$  y Benceno:** La figura 4.13 muestra los espectros de absorción de  $\text{CHI}_3$  disuelto en heptano, tetraclorometano y benceno, en la región ultravioleta.

Los espectros fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, con una resolución espectral de 0.5 nm; la concentración de las soluciones fue de  $10^{-4}\text{M}$  en  $\text{CHI}_3$  y fueron utilizadas celdas de cuarzo de 1 mm de camino óptico. Las celdas de camino óptico pequeño facilitaron efectuar una lectura precisa de absorbancia, aún en regiones espectrales donde la absorción de radiación, por parte del solvente, es fuerte. Los espectros fueron interrumpidos a una longitud de onda mínima de  $\lambda=270$  nm; en esas condiciones, el benceno absorbe un 99.5% de la radiación incidente, generando una indeterminación en la lectura de absorbancia del 5%, con el equipamiento utilizado.

Los espectros de  $\text{CHI}_3$  en  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  y  $\text{CCl}_4$ , que son solventes con pocas posibilidades de ceder electrones, son similares entre sí (*cf.* figura 4.13, los espectros numerados 1 y 2; en la referencia [42], Ito *et al.* presentaron el espectro de  $\text{CHI}_3$  en  $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$  con las mismas características). En este trabajo, todas las bandas observadas en la región ultravioleta cercana, fueron asignadas a transiciones electrónicas  $n \rightarrow \sigma^*$ ; estas transiciones involu-

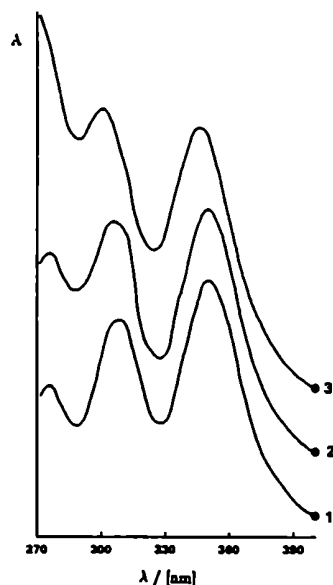


Figura 4.13: Espectro de Absorción de  $\text{CHI}_3$  en: 1  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 2  $\text{CCl}_4$  y 3  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Celda de 1 mm de longitud,  $c = 10^{-4}\text{M}$  y resolución espectral 0.5 nm.

crarían a los electrones no-ligantes, localizados en los átomos de iodo, y a los orbitales vacíos  $\sigma$ -antiligantes de las uniones C—I.

El espectro de  $\text{CHI}_3$  en  $\text{C}_6\text{H}_6$ , indicado en la figura con 3, presenta una apariencia diferente a los descriptos anteriormente; fundamentalmente, este espectro presenta una “invasión” por parte de bandas que absorben a energías mayores que las correspondientes a 270 nm, y que por lo tanto no aparecen en el gráfico, en la región ultravioleta cercana. Esta absorción de alta energía, que no aparece en los espectros de soluciones de  $\text{CHI}_3$  en otros solventes<sup>14</sup>, podría corresponder a la transición electrónica característica de los complejos de transferencia de carga.

La tabla 4.11 muestra la ubicación espectral y la intensidad porcentual relativa de las bandas de absorción de  $\text{CHI}_3$  en la región ultravioleta cercana, en los solventes antes mencionados.

<sup>14</sup>En la figura 4.13, por debajo de 270 nm, la absorbancia en los espectros 1 y 2 decrece, mientras que en 3 crece fuertemente.

La fuerte absorción en la región ultravioleta lejana del espectro de  $\text{CHI}_3$  en benceno, oculta la banda característica de  $\sim 274$  nm para  $\text{CHI}_3$  y modifica las intensidades relativas de las otras bandas de absorción; además, la presencia de esta banda produce un leve corrimiento aparente, hacia el azul, principalmente de los picos de absorción más próximos (cf. tabla 4.11).

Tabla 4.11: Ubicación Espectral e Intensidad Relativa de las Bandas del Espectro Ultravioleta de  $\text{CHI}_3$  en Diversos Solventes

Solventes	$\lambda_{m\acute{a}x} / (\text{nm})$	Int. / %	$\lambda_{m\acute{a}x} / (\text{nm})$	Int. / %	$\lambda_{m\acute{a}x} / (\text{nm})$	Int. / %
<i>i</i> - $\text{C}_8\text{H}_{18}$	349.4	100	307.2	86	274.9	61
<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{16}$	349.5	100	306.5	86	274.0	59
$\text{CCl}_4$	349.5	100	305.5	96	274.5	83
$\text{C}_6\text{H}_6$	348.0	100	303.5	107	a	

a: la banda característica de  $\sim 274$  nm para  $\text{CHI}_3$  aparece oculta tras una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro.

**Interacciones Específicas entre  $\text{I}_2$  e Hidrocarburos:** El yodo, al igual que lo hace  $\text{CCl}_4$ , puede actuar como aceptor de electrones en variadas disoluciones de solventes aromáticos, formando complejos donador-aceptor, que han sido bien estudiados[43]. En estos sistemas, también aparecen bandas intensas de absorción, en la región ultravioleta del espectro, que caracterizan los complejos de transferencia de carga de una molécula de hidrocarburo aromático a una molécula de yodo.

La presencia de un hidrocarburo aromático no es indispensable para que  $\text{I}_2$  tome parte en complejos donador-aceptor. A bajas temperaturas, Freed *et al.*[64] describieron la adición reversible de  $\text{I}_2$  a olefinas de pocos átomos de carbono; a temperaturas mayores, fue detectada la halogenación del doble enlace (cf. página 40, en lo concerniente al sistema  $\text{I}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ ).

Finalmente, puede concluirse que la formación de estos complejos, entre sustancias que presentan una alta afinidad, enmascaran el efecto de las fuerzas físicas de interacción; la solubilidad es alterada fuertemente por efectos de la solvatación específica, haciéndose poco sensible a propiedades como el momento dipolar o la polarizabilidad de las moléculas.

### Complejos Donor-Aceptor de Carga en Disoluciones de Iodometanos en $C_2H_4$

En disoluciones líquidas, es habitual relacionar la solubilidad ideal con la composición de una mezcla ideal:  $X_2^{id}$  (cf. ecuación 4.24). En sistemas que interactúan en forma moderada,  $X_2^{id}$  es siempre el máximo valor de solubilidad que el componente 2 puede alcanzar en el líquido; según fue mencionado anteriormente; en presencia de interacciones específicas, en cambio, el valor de  $X_2$  puede ser levemente superior al de  $X_2^{id}$ , i.e.  $\gamma_2 > 1$ .

Por otro lado, la definición de solubilidad ideal, utilizada para disoluciones de fluidos compresibles,  $X_2^{id}$ , y presentada en la ecuación 4.21, representaría directamente la composición de la mezcla, si todos los componentes fueran gases perfectos.

Esta definición, utilizada en este trabajo para definir los factores de enriquecimiento, cf. ecuación 4.22, lleva a valores de  $X_2^{id}$  que son siempre una cota inferior respecto de la solubilidad experimental. Aún en aquellos casos, en los que la naturaleza del soluto y del solvente garantiza la mezcla ideal de las sustancias, la desigualdad  $X_2 > X_2^{id}$  es todavía válida; el incremento en la presión del sistema hace que la fugacidad del soluto disminuya, debido a que  $\varphi_2^s(T, p)$  (que en estas circunstancias es el coeficiente de fugacidad de la mezcla) toma valores menores que la unidad<sup>15</sup>. Dentro del ámbito de densidades abarcado en este trabajo, la interacción con el solvente estabiliza aún más al soluto en la fase fluida, haciendo que el coeficiente de fugacidad del soluto en la mezcla adopte valores positivos pequeños, dando lugar a importantes factores de enriquecimiento. La presencia de interacciones específicas en disoluciones de fluidos compresibles, da como resultado factores de enriquecimiento por encima de lo esperado.

Como fue discutido anteriormente, la magnitud de los factores de enriquecimiento calculados para los iodometanos en eteno, cf. tabla 4.22, no puede explicarse tomando en cuenta solamente el poder de disolvente de los solventes y las características de los solutos. Algunos indicios, que son detallados a continuación, atribuirían estas características peculiares en los resultados experimentales de los sistemas  $CH_3-C_2H_4$  y  $Cl_4-C_2H_4$ , a la presencia de algún mecanismo de solvatación específica.

Desde el punto de vista de los solventes utilizados en este trabajo,  $C_2H_4$  es el único que podría comportarse como donador de electrones y formar parte de un complejo de transferencia de carga.

La tabla 4.12 muestra los valores de los potenciales de ionización para algunas sustancias, relacionadas con los sistemas experimentales estudiados. Si bien los potenciales

---

<sup>15</sup>cf. página 85.

de ionización de  $\text{ClIF}_3$  y  $\text{SF}_6$  no figuran en la tabla, estos valores son seguramente muy elevados, próximos al potencial de ionización de los fluorometanos  $\text{ClIF}_2\text{Cl}$  y  $\text{CF}_4$ ; es de esperar, entonces, que estas moléculas actúen difícilmente como dadores de carga electrónica. Por el contrario, el potencial de ionización de  $\text{C}_2\text{H}_4$  no es sensiblemente mayor que los correspondientes a ciclohexeno, benceno o tolueno, que han probado ser sustancias que actúan como bases de Lewis.

Desde el punto de vista de los solutos, fue comprobada la existencia de complejos de transferencia de carga con  $\text{CCl}_4$ , actuando este último como aceptor de electrones. De la misma manera,  $\text{ClI}_3$  podría actuar también como aceptor formando complejos de transferencia de carga, como lo sugiere el experimento espectroscópico, llevado a cabo en el sistema  $\text{ClI}_3\text{-C}_6\text{H}_6$ , descrito anteriormente.

Estas evidencias, si bien no confirman definitivamente la existencia de interacciones químicas soluto-solvente en las disoluciones de iodométanos en eteno, son suficientes como para mantener vigente esa posibilidad.

Tabla 4.12: Primer Potencial de Ionización de Algunas Sustancias

Molécula	I / (eV)	Molécula	I / (eV)	Molécula	I / (eV)
$\text{C}_6\text{H}_6$	9.2	$\text{C}_6\text{H}_{10}$	9.2	$\text{ClIF}_2\text{Cl}$	12.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	8.9	$\text{C}_2\text{H}_4$	10.7	$\text{CF}_4$	17.8

Los datos son de la referencia [79]



# Capítulo 5

## Discusión en Términos Microscópicos





Las teorías moleculares de fluidos proporcionan una base sólida para estudiar la influencia de la interacción intermolecular en las propiedades de los sistemas simples[6,80,81,82]; la comprensión de estos efectos es esencial para llevar adelante predicciones confiables a cerca del comportamiento de los sistemas de interés práctico.

Las propiedades termodinámicas de mezcla, que describen al proceso de disolución de un sólido en un fluido cuasi-crítico, pueden interpretarse en una primera aproximación en términos de unos pocos parámetros moleculares vinculando la observación experimental con la naturaleza de las fuerzas de interacción[83,84,47,85]; en ese sentido, se han realizado diversos esfuerzos en los últimos años para predecir el comportamiento de las isothermas de solubilidad en la región crítica[86,87].

En este capítulo se presentan dos teorías clásicas simples para mezclas fluidas binarias, con el propósito de sistematizar los resultados experimentales en términos de parámetros moleculares. Ambas teorías definen parámetros de interacción que poseen un significado claro a nivel microscópico.

## 5.1 Empleo de Dos Modelos Clásicos

La teoría moderna de transiciones de fase en un estado crítico predice que, en una región asintóticamente cercana a este estado, las propiedades termodinámicas del sistema exhiben un comportamiento singular; la formulación de estas leyes utiliza ecuaciones que involucran potencias del alejamiento del estado crítico, cuyos exponentes son constantes universales y las funciones de escalado son también universales y no analíticas. Los fluidos reales, en condiciones cercanas al estado crítico líquido-vapor, pueden considerarse pertenecientes a la clase universal de sistemas del tipo Ising tridimensionales. Sin embargo, la validez de estas ecuaciones de potencias está restringida a un pequeño entorno del estado crítico; fuera de la región crítica, las propiedades termodinámicas de los fluidos son bien representadas por una gran variedad de ecuaciones analíticas, en todo el rango de densidades.

Estas teorías clásicas de fluidos, denominadas también teorías de “campo medio”, describen la energía potencial de una partícula en términos de la energía potencial promedio del fluido, sin tomar en cuenta las fluctuaciones locales del número de partículas  $\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle$ . Por lo tanto, las anomalías críticas, que son una consecuencia de estas fluctuaciones, no pueden ser descriptas satisfactoriamente a partir de una descripción clásica.

Lejos de la región muy próxima a la crítica, las fluctuaciones en el fluido son menos dominantes; a nivel microscópico, la probabilidad de encontrar a una molécula 1 en una porción  $dr_1$  del fluido resulta ser aproximadamente independiente de la posición  $r_1$ ; de las demás moléculas, para  $r_{1i}$  mayores que tres diámetros de colisión. En estas condiciones, la hipótesis de campo medio, que no toma en cuenta la estructura del fluido y que asume una distribución espacial uniforme de partículas, constituye una aproximación aceptable.

La característica común de estos modelos, es que todos ellos presumen la existencia de una expresión analítica para la energía de Helmholtz, o para la presión en función de la composición, el volumen y la temperatura; el estado crítico de un sistema binario, infinitamente diluido, queda definido por las condiciones  $(\partial p/\partial V)_{T, X_2 \rightarrow 0} = 0$ ,  $(\partial^2 p/\partial V^2)_{T, X_2 \rightarrow 0} = 0$  y  $(\partial^3 p/\partial V^3)_{T, X_2 \rightarrow 0} \neq 0$ . Por encima de la temperatura crítica, la presión disminuye monótonamente con el incremento del volumen, de tal manera que la compresibilidad del sistema es positiva y finita. En el punto crítico, la isoterma crítica  $p$ - $V$  posee una inflexión horizontal y la compresibilidad del sistema diverge. Por su parte, las isotermas subcríticas exhiben un mínimo y un máximo en el plano  $p$ - $V$ ; en este rango de densidades,  $p$  aumenta con el incremento de  $V$ , violando la condición que garantiza la estabilidad mecánica del fluido. En esas condiciones, el sistema se separa en dos fases coexistentes, mecánicamente estables.

Las secciones siguientes desarrollan la ecuación de estado de van der Waals, para dos componentes, y plantean un modelo para un fluido en una red, bajo la aproximación de Bragg Williams. La evaluación de los parámetros introducidos por ambos formalismos clásicos, fue realizada a partir de los datos experimentales de solubilidad.

### 5.1.1 Ecuación de Estado de van der Waals para Mezclas

#### Planteo del Modelo y Notación

Las propiedades volumétricas de un fluido de van der Waals, constituido por varios componentes, está representada por la ecuación:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (5.1)$$

donde  $v$  es el volumen molar de la solución,  $R$  es la constante universal de los gases y,  $a$  y  $b$ , son dos constantes que dependen de la composición de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} b &= \sum_i X_i b_i \\ a &= \sum_{i,j} X_i X_j a_{ij}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

La ecuación 5.1 puede dar lugar a un comportamiento crítico en las isothermas  $p$ - $V$ , debido a que plantea la competencia entre la repulsión de las moléculas en contacto, representada por el término de volumen excluido  $b$ , y la atracción intermolecular de mayor alcance, representada por el término de presión  $a/v^2$ , o por el término de energía interna  $a/v$ . La funcionalidad de la interacción atractiva, en la ecuación de estado de van der Waals, es correcta cuando las fuerzas son débiles y de muy largo alcance[88]; en estas condiciones, los sistemas están poco correlacionados, y la separación entre dos partículas interactuantes puede plantearse, en promedio, en función de la densidad molar macroscópica.

Para cada composición, el estado crítico está representado por las coordenadas termodinámicas  $p^c = a/27b^2$ ,  $v^c = 3b$  y  $T^c = 8a/27b$ , relacionadas entre sí por la ecuación  $p^c V^c = 3RT^c/8$ .

Si la presión, el volumen molar y la temperatura son medidos en unidades de  $p^c$ ,  $v^c$  y  $T^c$ , respectivamente, la ecuación de estado de van der Waals cumple la ley clásica de los estados correspondientes y puede formularse en función de dos parámetros macroscópicos independientes, y sin tener en cuenta las características particulares de las sustancias, según:

$$p^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{v^{*2}}. \quad (5.3)$$

La formulación molecular de la teoría de los estados correspondientes para un fluido puro está basada, en cambio, en las propiedades matemáticas de la función que representa a la energía potencial de interacción. La energía potencial de los sistemas que cumplen con esta formulación, puede reducirse a través de un parámetro energético microscópico  $\epsilon$ , y dar lugar a una función universal de la separación intermolecular, también reducida por un parámetro microscópico de longitud  $\sigma$ .

Para relacionar numéricamente la teoría clásica de los estados correspondientes y la molecular, es necesario establecer una conexión entre los parámetros de ambas formulaciones. Si la energía potencial entre un par de moléculas está dada por:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (5.4)$$

donde  $\sigma$  da la dimensión del carozo duro del potencial y  $-\epsilon$  la energía potencial mínima en  $r = \sigma$ , puede demostrarse que  $b = 2\pi\sigma^3/3$  y  $a = b\epsilon$ . De la misma manera, utilizando el potencial de interacción molecular de Lennard-Jones (12-6)[54],  $b \approx 0.442\pi\sigma^3/3$  y  $a \approx 4.38b\epsilon$ ; en este caso,  $\sigma$  es la distancia intermolecular, cuando la energía potencial es nula, y  $\epsilon$  corresponde al valor mínimo de energía potencial.

La extensión de la teoría molecular de los estados correspondientes a mezclas requiere del conocimiento de las fuerzas que existen entre moléculas diferentes; en general, esta información es escasa, recurriéndose, en una primera aproximación, a reglas de combinación de las constantes de interacción. Comuamente, para la obtención del parámetro energético mixto, es utilizado un promedio geométrico<sup>1</sup>,  $a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2}$ , o regla de Berthelot.

### La Solubilidad en Términos del Modelo Parametrización Empleada

El coeficiente de fugacidad del soluto,  $\varphi_2$ , contiene toda la información acerca de la interacción entre el soluto y el solvente en la mezcla. Esta magnitud, conjuntamente con algunas propiedades del sólido puro, establece el valor de la solubilidad, a una dada presión y temperatura, cf. ecuación 4.21.

El coeficiente  $\varphi_2(T, p, X_2)$  puede derivarse a partir de la ecuación:

$$\ln \varphi_2(T, p, X_2) = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_1} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z, \quad (5.5)$$

que es el resultado de un reordenamiento algebraico de la ecuación 4.20, y donde  $z = pV(n_1 + n_2)^{-1}RT^{-1}$ , es el factor de compresibilidad del sistema; la aplicación directa de la ecuación de estado de van der Waals, para fluidos binarios a dilución infinita, utilizando la regla de combinación de Berthelot para el parámetro  $a_{12}$ , da como resultado:

$$\ln \varphi_2^\infty(T, p, X_2) = \ln \frac{RT\rho_{n,1}^*}{p(1 - b_1\rho_{n,1}^*)} + \frac{b_2\rho_{n,1}^*}{1 - b_1\rho_{n,1}^*} - \frac{2(a_{11}a_{22})^{1/2}\rho_{n,1}^*}{RT}. \quad (5.6)$$

Los parámetros  $a_{11}$  y  $b_1$ , correspondientes al solvente, fueron calculados a partir de sus constantes críticas (cf. sección 2.4); los parámetros moleculares del soluto,  $a_{22}$  y  $b_2$ , no pudieron obtenerse de la misma manera, debido a que las constantes críticas de estos

<sup>1</sup>La teoría de London sobre fuerzas intermoleculares, tiende a este resultado cuando las dos moléculas interactuantes no difieren sensiblemente en tamaño y en el potencial de ionización.

sólidos no son conocidas. El cociente entre  $b_2$  y  $b_1$  puede evaluarse a partir de la relación entre los volúmenes moleculares:  $b_2/b_1 = v_2/v_1$ ;  $v_i$  representa el volumen de van der Waals de una molécula  $i$ , que es una región del espacio, impenetrable por otras moléculas con energías térmicas ordinarias. En 1964, A. Bondi [89] publica una serie de tablas de incrementos de volúmenes, correspondientes a diversos fragmentos moleculares, a través de las cuales puede estimarse el volumen de van der Waals de diversas moléculas. El volumen de van der Waals de cada fragmento molecular, presentado en ese trabajo, fue obtenido a través de cálculos de densidad electrónica, suponiendo que los radios atómicos de van der Waals son invariantes e independientes de la combinación química o del estado físico.

Estas consideraciones dejan a  $a_{22}$  como el único parámetro indeterminado del modelo. El valor de este coeficiente fue ajustado, para cada sistema experimental, de manera tal de minimizar la siguiente función de error  $\mathcal{E}$ :

$$\mathcal{E} = \frac{100}{M} \sqrt{\sum_{j=1}^M \left( \ln \frac{X_{2j}(exp)}{X_{2j}(calc)} \right)^2}, \quad (5.7)$$

donde  $M$  es el número de mediciones experimentales de solubilidad, efectuadas para un dado sistema;  $X_{2j}(exp)$  representa la fracción molar experimental del soluto, en ese sistema, y  $X_{2j}(calc)$  es la fracción molar calculada, a través del modelo de van der Waals, combinando las ecuaciones 5.6 y 4.21. El valor de  $\mathcal{E}$  representa la dispersión porcentual promedio de la fracción molar, calculada a partir del modelo, respecto de los resultados experimentales;  $\mathcal{E}$  es alrededor del 10% para las isotermas medidas en  $C_2H_4$  y entre 2-5%, para las determinaciones en  $SF_6$  y en  $CHF_3$ .

Las coordenadas  $(\delta T, \delta \rho_{n,1}^*)$ , reducidas por las constantes críticas  $T^c$  y  $\rho_{n,1}^c$  del solvente puro, fueron empleadas para localizar, en el modelo, las condiciones experimentales de medida; de esta manera, la presión  $p$  fue corregida por un factor igual al cociente entre la presión crítica del solvente, calculada a partir del modelo, y la experimental (i.e.  $p = p(exp)a_{11}/p^c(exp)27b_1^2$ ).

La tabla 5.1 contiene los valores de los parámetros  $a_{11}$ ,  $b_1$ , la relación  $b_2/b_1$ , el parámetro de ajuste  $a_{22}$  y  $a_{12}$ —calculado siguiendo la regla de Berthelot—, para cada sistema experimental estudiado. Los valores entre paréntesis, corresponden al parámetro de energía de Lennard-Jones,  $\epsilon$ , calculado a partir de las constantes  $a$  y  $b$  de van der Waals, utilizando la relación  $a \approx 4.38b\epsilon$  (cf. página 101). El error asignado a la magnitud  $a_{22}$  fue calculado por propagación, utilizando los valores de la función de error  $\mathcal{E}$  y una estimación del error

en la presión de vapor del sólido, como fuentes fundamentales de incerteza.

En  $\text{SF}_6$  y en  $\text{CH}_3\text{F}_3$ , los coeficientes  $a_{22}$  y  $\epsilon_{22}$  adoptan valores crecientes para los sólidos  $\text{I}_2$ ,  $\text{Cl}_4$  y  $\text{CHI}_3$ . Este resultado está de acuerdo con la marcada volatilidad que presenta  $\text{I}_2$  sólido, comparada con la de los iodometanos; la menor energía dispersiva de interacción, presente entre dos moléculas de  $\text{I}_2$ , es una consecuencia de su menor tamaño y polarizabilidad.

La relación entre los valores obtenidos, para los parámetros energéticos de interacción de los iodometanos, no puede explicarse, exclusivamente, a partir de propiedades de los estas sustancias (*i.e.*  $a_{22}$  y  $\epsilon_{22}$  para  $\text{Cl}_4$  deben ser menores que para  $\text{CHI}_3$ , de acuerdo con las presiones de vapor de ambos sólidos); la extrema simplicidad del modelo utilizado produce una interpretación errónea de algunos parámetros de interacción. La molécula de  $\text{Cl}_4$ , de mayor tamaño, es más polarizable que la de  $\text{CHI}_3$  y, consecuentemente, las fuerzas dispersivas intermoleculares son de mayor intensidad; por otra parte, la presencia de un dipolo en las moléculas de  $\text{CHI}_3$  aumenta la capacidad de interacción de éste último. En el cristal, el empaquetamiento es muy alto, predominando la interacción dispersiva y, consecuentemente, la presión de vapor de  $\text{Cl}_4$  es menor. En una fase fluida, sin embargo, los mecanismos de orientación molecular a distancia están más favorecidos, y la atracción dipolar aparece como un mecanismo adicional de interacción. Así, en disoluciones diluidas,  $\text{CHI}_3$  interactúa con el solvente más intensamente que  $\text{Cl}_4$  (*cf.* la tabla 4.10 de factores de enriquecimiento de ambos solutos en  $\text{C}_2\text{H}_4$  y en  $\text{SF}_6$ ). En términos del modelo de mezclas de van der Waals-Berthelot, el incremento de la energía potencial de interacción, debido a la presencia de un soluto dipolar, es compatible con valores altos del parámetro  $a_{12}$  para  $\text{CHI}_3$ , que son alcanzados necesariamente, aumentando el valor del parámetro de ajuste  $a_{22}$ , para ese soluto.

Una vez más, las disoluciones de iodometanos en  $\text{C}_2\text{H}_4$  presentan un comportamiento singular; la tabla 5.1 muestra que el parámetro  $a_{22}$  adopta valores anormalmente elevados, para estos sólidos. De esta manera, el modelo de van der Waals resalta la interacción soluto-solvente para estos sistemas, sugiriendo la presencia potencial de complejos de transferencia de carga.

El análisis comparativo del parámetro de energía de Lennard-Jones,  $\epsilon_{12}$ , en los sistemas  $\text{CHI}_3\text{-SF}_6$  y  $\text{CHI}_3\text{-CH}_2\text{F}_3$ , está de acuerdo con la evidencia experimental, planteada en términos de factores de enriquecimiento (*cf.* tabla 4.10); la interacción del soluto dipolar  $\text{CHI}_3$  es mayor en el solvente polar, aunque esta diferencia no es muy significativa.

La figura 5.1 representa el logaritmo de la solubilidad isotérmica experimental (símbolo-

Tabla 5.1: Parametrización de la Ecuación de Estado de van der Waals para Mezclas Binarias Diluidas.

Sistema	$a_{11}$ ( $\epsilon_{11}$ )	$b_1$	$b_2/b_1$	$a_{22}$ ( $\epsilon_{22}$ )	$a_{12}$ ( $\epsilon_{12}$ )
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CHCl <sub>3</sub>	3.459 (1830) <sup>a</sup>	43.66	2.84	57±6 (10500)	14 (7320)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sub>4</sub>			3.55	52±5 (7450)	13 (6790)
SF <sub>6</sub> -CHCl <sub>3</sub>	5.901 (2039) <sup>a</sup>	66.06	0.91	22±3 (8360)	11 (3800)
SF <sub>6</sub> -Cl <sub>4</sub>			1.14	13±2 (4300)	9 (3110)
CHCl <sub>3</sub> -CHCl <sub>3</sub>	3.702 (1916) <sup>a</sup>	44.12	1.38	21±3 (7880)	9 (4660)
CHCl <sub>3</sub> -I <sub>2</sub>			0.76	9±2 (6120) <sup>b</sup>	6 (3110)

Parámetros:  $a$  y  $b$ , modelo de van der Waals;  $\epsilon$ , modelo de Lennard-Jones. Los subíndices 1 y 2 corresponden al solvente y al soluto respectivamente. Unidades:  $a/(\text{dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2})$ ,  $b/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$  y  $\epsilon/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ .

<sup>a</sup> Comparar con los valores de la tabla 2.4; <sup>b</sup> 4573 en la referencia [54].

los), para los distintos sistemas estudiados, en función de  $\delta\rho_{n,1}^*$ ; conjuntamente, la figura muestra el comportamiento del modelo de mezclas de van der Waals (líneas).

Las isotermas de solubilidad, generadas por el modelo, reproducen muy bien los resultados experimentales de Cl<sub>4</sub> y I<sub>2</sub>, en los distintos solventes utilizados en los ensayos; en estos casos y en todo el ámbito de densidades estudiado, el logaritmo de la solubilidad varía casi linealmente con  $\rho_n$ .

Por otro lado, las características dipolares de CHCl<sub>3</sub> hacen que el incremento de la solubilidad isotérmica con la densidad sea más acentuado por debajo de  $\rho_{n,1}^c$ , cuando predominan las fuerzas atractivas de interacción, que en la zona densa; este cambio de pendiente en las curvas de solubilidad, no puede ser reproducido por el modelo.

### 5.1.2 Modelos de Red para Mezclas

El modelo de Ising para ferromagnetismo es muy adecuado para describir el fenómeno crítico, ya que produce exponentes críticos *no clásicos* que reproducen los obtenidos experimentalmente; además, su comportamiento en tres dimensiones es suficientemente conocido, a través de un intensivo análisis en series. Este modelo consiste en disponer un conjunto de “espines- $\frac{1}{2}$ ” en una red regular. Cada posición de la red define un sitio para cada spin, que puede presentar dos tipos de orientaciones:  $+1/2$  o  $-1/2$ . La energía del

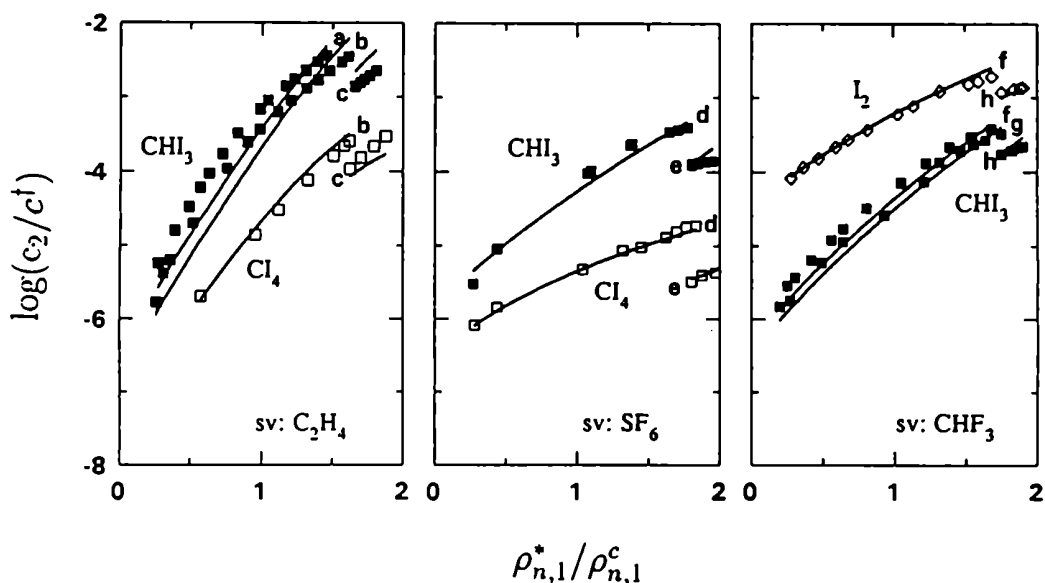


Figura 5.1: Modelo de van der Waals para mezclas binarias. Representación del logaritmo de la solubilidad en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .

□: mediciones experimentales; líneas: modelo.  $T/T^c$ : a 1.074, b 1.041, c 0.967-0.972, d 1.013, e 0.951, f 1.031, g 1.016 y h 0.982.  $c_1 = 1(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ .

sistema, queda entonces definida en términos de los números de los primeros vecinos que poseen espines con orientaciones magnéticas paralela y antiparalela.

El modelo de Ising puede ser reinterpretado como un modelo para fluidos puros, centrando una celda de volumen  $v_0$  en cada sitio de la red subyacente, de manera tal de llenar todo el espacio; también en este caso, cada celda posee dos modos de ocupación: “ocupado” por una molécula de solvente o “vacante”. Cada molécula del fluido es libre de moverse alrededor de todo el volumen y las celdas constituyen, solamente, un sistema de coordenadas útil para determinar la energía potencial de cada configuración de partículas.

En esencia, las propiedades de este modelo, pueden derivarse evaluando la suma:

$$X = \sum' \lambda^M \xi^{N_{01}}, \quad (5.8)$$

donde  $\sum'$  considera todas las asignaciones “ocupado” o “vacante” para cada sitio,  $M$  es



el número total de sitios en la red,  $N_{01}$  es el número de sitios ocupados vecinos a sitios vacantes, y  $\lambda$  y  $\xi$  representan dos variables generalizadas. A partir de la ecuación anterior, puede definirse el correspondiente potencial termodinámico:

$$\pi^*(\lambda, \xi) = \lim_{M \rightarrow \infty} C^{-1} \ln X(\lambda, \xi, M). \quad (5.9)$$

En particular, la densidad molar y la densidad de energía potencial pueden obtenerse utilizando las ecuaciones de contorno de la red, junto con las derivadas de  $\pi^*(\lambda, \xi)$ :

$$\rho_n(\lambda, \xi) \equiv (\partial \pi^* / \partial \ln \lambda)_\xi = \lim_{M \rightarrow \infty} C^{-1} \frac{\langle N \rangle}{M} \quad (5.10)$$

$$\omega(\lambda, \xi) \equiv (\partial \pi^* / \partial \ln \xi)_\lambda = \lim_{M \rightarrow \infty} C^{-1} \frac{\langle N_{01} \rangle}{M}. \quad (5.11)$$

La aplicación del modelo de red a sistemas de distintos tipos, con dos posibles modos de ocupación para cada sitio, permite obtener expresiones como las ecuaciones 5.8 y 5.9, a menos de un prefactor, que es una simple función analítica de los parámetros del modelo. La formulación de estas expresiones isomórficas hace que los puntos termodinámicos de dos sistemas, con iguales valores de  $\lambda$  y  $\xi$ , sean equivalentes; una vez conocido  $X$  para uno de ellos, puede calcularse esta cantidad para el otro.

La generalización del modelo de Ising del gas-red simple a sistemas multicomponentes, permitiendo a cada sitio contener más de dos estados de ocupación, produce un modelo para mezclas cuyas propiedades no son conocidas. En este sentido, se han propuesto modelos de red decorados[90,91], que pueden ser mapeados exactamente al modelo de Ising para espines- $\frac{1}{2}$ . Estos modelos superponen, al tramado primario de celdas, uno secundario, de manera que cada celda secundaria se encuentre ubicada entre dos primarias. Este requerimiento, necesario para generar un modelo isomórfico con el de Ising, limita la coordinación del componente alojado en una celda secundaria a un máximo de 2. La naturaleza de estos modelos decorados no permite individualizar el efecto del tamaño molecular en la interacción; las condiciones necesarias, para obtener distinto tipo de diagramas de fases, son encontradas modificando los valores de los cuatro parámetros energéticos de interacción del modelo [92].

El tamaño y la geometría molecular de los componentes de una mezcla pueden formar parte explícita de un modelo de red, considerando que cada tipo de moléculas ocupa un conjunto de celdas contiguas, pudiéndose definir una cantidad que represente el *área* molecular, a través de la cuál ocurre la interacción molecular[93,94]. La incorporación

de estos parámetros al modelo, sin embargo, introduce restricciones en la estadística de ocupación de celdas; además, la presencia de por lo menos tres estados de ocupación por celda (*i.e.* vacante, solvente o soluto) rompe el isomorfismo con el modelo de Ising, y con ésto, la correcta descripción del fenómeno crítico. Las soluciones para este tipo de modelos requieren de aproximaciones, que producen ecuaciones de estado analíticas y que, por lo tanto, generan exponentes críticos “clásicos”. Consecuentemente, los resultados cuantitativos y el valor predictivo de estas formulaciones es pobre, en la zona asintótica al estado crítico; sin embargo, fuera de esa región, los modelos de redes bajo aproximaciones clásicas dan información cualitativa de utilidad.

### Planteo del Modelo y Notación

El sistema a considerar está compuesto de  $N_1$  moléculas del tipo 1 y  $N_2$  moléculas del tipo 2; cada una de ellas ocupa, respectivamente,  $r_1$  o  $r_2$  sitios de una red y existen además  $N_0$  sitios vacantes (*i.e.*  $r_0 = 1$ ). El número total de sitios de la red es  $M = r_1 N_1 + r_2 N_2 + N_0$  y el volumen del sistema es  $V = MV_0/N$ , donde  $N$  es el número de Avogadro y  $V_0$  representa el volúmen de un mol de celdas, en la red.

Si  $z$  es el número de coordinación de la red, cada sitio vacante tiene, obviamente,  $z$  sitios a su alrededor. Sin embargo, una molécula  $i$  no tiene  $r_i z$  vecinos (excepto en el caso trivial en que  $r_i = 1$ ), sino  $q_i z$ , donde  $q_i z$  es una medida del área superficial de la molécula. Puede verse que  $q_i$  es siempre menor que  $r_i$ , debido a que algunos sitios vecinos, a los elementos internos de una molécula  $i$ , están ocupados por los elementos siguientes de la misma molécula.

Si la molécula  $i$  es lineal o ramificada, sin formar anillos cerrados, existe una relación entre  $r_i$  y  $q_i$ :

$$q_i z = r_i z - 2r_i + 2. \quad (5.12)$$

En una dada configuración,  $zX_{ij}$  representa el número de *pares* de celdas adyacentes, ocupados por dos moléculas *diferentes*: una del tipo  $i$  y la otra del tipo  $j$  (si  $i = j$  significa que las dos moléculas son del mismo tipo). De igual forma, definimos  $\epsilon_{ij}$  como la energía de interacción entre *un segmento* de la molécula  $i$  y *un segmento* de una molécula diferente  $j$ , que ocupan sitios contiguos en la red (también en este caso, es posible que  $i = j$ ). La energía de interacción de un estado  $\Omega$ , que depende exclusivamente de la distribución de moléculas, viene dada por la siguiente expresión:

$$E_{\Omega} = z \left( \epsilon_{11} X_{11}^{\Omega} + \epsilon_{22} X_{22}^{\Omega} + \epsilon_{00} X_{00}^{\Omega} + \epsilon_{12} X_{12}^{\Omega} + \epsilon_{10} X_{10}^{\Omega} + \epsilon_{20} X_{20}^{\Omega} \right). \quad (5.13)$$

Suponiendo que la energía de interacción con los sitios vacantes de la red es nula, la ecuación 5.13 es más simple:

$$E_{\Omega} = z \left( \epsilon_{11} X_{11}^{\Omega} + \epsilon_{22} X_{22}^{\Omega} + \epsilon_{12} X_{12}^{\Omega} \right). \quad (5.14)$$

Las propiedades termodinámicas del modelo pueden calcularse a partir de la función de partición canónica que, para un sistema compuesto de  $N_1$  moléculas de solvente 1,  $N_2$  moléculas de soluto 2 y  $N_0$  huecos, es:

$$Q(N_1, N_2, N_0, T) = j_1^{N_1}(T) j_2^{N_2}(T) \sum_{\Omega} g(N_1, N_2, N_0, E_{\Omega}) \exp(-E_{\Omega}/kT) \quad (5.15)$$

donde  $j_i$  representa la función de partición de una molécula de tipo  $i$  y  $g(\{N_i\}, E_{\Omega})$  determina el número de configuraciones distinguibles para una cierta energía intermolecular  $E_{\Omega}$ . En 1944, E. A. Guggenheim [95] derivó una fórmula combinatoria para calcular la cantidad  $g(\{N_i\}, \{X_{ij}\})$ , bajo la aproximación de "equilibrio cuasiquímico", que establece una relación entre las diferentes maneras en que se disponen los *pares* de sitios vecinos. La ecuación 5.13 permite relacionar  $E_{\Omega}$  con los diferentes  $X_{ij}$  y, de esta forma, efectuar la suma de la ecuación 5.15 sobre estas cantidades.

Una forma simple de aproximarse al valor de la función de partición 5.15 es suponer que el número de maneras distinguibles, en que un sistema de este tipo está dispuesto en la red, es resultado del azar e independiente de la energía configuracional. En estas condiciones, la función de partición viene dada por la expresión:

$$Q(N_1, N_2, N_0, T) = j_1^{N_1}(T) j_2^{N_2}(T) g(N_1, N_2, N_0) \sum_{\{X_{ij}\}} \exp(-E\{X_{ij}\}/kT). \quad (5.16)$$

Bajo esta suposición, dados  $N_0$ ,  $N_1$  y  $N_2$ , todas las configuraciones poseen la misma energía; la ecuación 5.14 puede reescribirse, entonces, como:

$$\bar{E} = z \left( \epsilon_{11} \overline{X_{11}} + \epsilon_{22} \overline{X_{22}} + \epsilon_{12} \overline{X_{12}} \right) \quad (5.17)$$

donde  $z\overline{X_{ij}}$  representa el número promedio de pares de celdas adyacentes pertenecientes a dos moléculas diferentes  $i$  y  $j$ , cuando existe una distribución al azar. Reemplazando la ecuación 5.17 en 5.16, resulta:

$$Q(N_1, N_2, N_0, T) = j_1^{N_1}(T) j_2^{N_2}(T) g(N_1, N_2, N_0) \exp \left( -\beta z \left( \epsilon_{11} \overline{X_{11}} + \epsilon_{22} \overline{X_{22}} + \epsilon_{12} \overline{X_{12}} \right) \right). \quad (5.18)$$

La expresión general de  $g(\{N_i\})$  y los valores promedios de  $\overline{X_{11}}$ ,  $\overline{X_{22}}$  y  $\overline{X_{12}}$  pueden también obtenerse a partir del trabajo de E. A. Guggenheim [96], para sistemas con energía de mezcla nula, cuyas configuraciones tienen todas la misma energía. Para el caso particular de una mezcla binaria con huecos:

$$g(N_1, N_2, N_0) = \rho_1^{N_1} \rho_2^{N_2} \frac{(q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0)!^{\frac{1}{2}z}}{(r_1 N_1 + r_2 N_2 + N_0)!^{\frac{1}{2}z-1} N_1! N_2! N_0!} \quad (5.19)$$

$$\overline{X_{11}} = \frac{q_1 N_1}{2} \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0} \quad (5.20)$$

$$\overline{X_{22}} = \frac{q_2 N_2}{2} \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0} \quad (5.21)$$

$$\overline{X_{12}} = q_1 N_1 \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0} \quad (5.22)$$

donde  $\rho_i$  es el número de configuraciones diferentes, que puede adquirir una molécula del tipo  $i$ , cuando uno de sus elementos es fijado en un dado sitio de la red. Las características estructurales de la molécula  $i$  determinan, entonces, los valores del parámetro  $\rho_i$  y de la función de partición molecular  $j_i$ ; ambas cantidades son, de todas formas, irrelevantes en este modelo de solubilidad, como será detallado a continuación.

La sustitución de las expresiones 5.19-5.22 en la ecuación 5.18, permite representar el logaritmo natural de la función de partición canónica del sistema, en función de la temperatura y del número de moléculas de soluto y solvente:

$$\begin{aligned} \ln Q(N_1, N_2, N_0, T) &= N_1 \ln(j_1 \rho_1) + N_2 \ln(j_2 \rho_2) \\ &+ \frac{z}{2} (q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0) \ln (q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0) \\ &- \left( \frac{z}{2} - 1 \right) (r_1 N_1 + r_2 N_2 + N_0) \ln (r_1 N_1 + r_2 N_2 + N_0) \\ &- N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 - N_0 \ln N_0 \\ &- \beta z \frac{\frac{1}{2} \epsilon_{11} (q_1 N_1)^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{22} (q_2 N_2)^2 + \epsilon_{12} (q_1 N_1)(q_2 N_2)}{q_1 N_1 + q_2 N_2 + N_0}, \quad (5.23) \end{aligned}$$

donde los dos primeros términos de la expansión en series de Stirling fueron tomados como una buena aproximación, a expresiones del tipo  $\ln(K!)$ .

A partir de estas ecuaciones, la ecuación de estado mecánica y el potencial químico del soluto son obtenidos por diferenciación:

$$\beta p V_0 = \left( \frac{\partial \ln Q(N_1, N_2, N_0, T)}{\partial N_0} \right)_{N_1, N_2, T} \quad (5.24)$$

$$-\beta \mu_2(sln) = \left( \frac{\partial \ln Q(N_1, N_2, M, T)}{\partial N_2} \right)_{N_1, M, T} \quad (5.25)$$

A continuación, la fracción de ocupación de sitios del tipo  $i$ , definida por

$$\theta_i = r_i N_i / M, \quad (5.26)$$

es elegida como variable de concentración del modelo; estas cantidades satisfacen las siguientes relaciones:

$$\theta_0 = 1 - \theta_1 - \theta_2 \quad (5.27)$$

$$X_2 = \frac{\theta_2}{\theta_2 + \frac{r_2}{r_1} \theta_1}, \quad (5.28)$$

donde  $X_2$  es la fracción molar del soluto.

A partir de la ecuación 5.26, multiplicando y dividiendo por  $V_0 N$ , la fracción de ocupación de sitios puede relacionarse fácilmente con la concentración molar del componente  $i$ , para dar:

$$\theta_i = r_i c_i V_0. \quad (5.29)$$

La expresión final de la ecuación de estado del sistema puede obtenerse, sustituyendo adecuadamente las expresiones 5.26 y 5.27 en 5.23, y operando según la ecuación 5.24:

$$\begin{aligned} \beta p V_0 = & \frac{z}{2} \ln(1 + \theta_1(s_1 - 1) + \theta_2(s_2 - 1)) - \ln(1 - \theta_1 - \theta_2) \\ & + \beta \frac{z}{2} \frac{\epsilon_{11}(s_1 \theta_1)^2 + \epsilon_{22}(s_2 \theta_2)^2 + 2\epsilon_{12}(s_1 \theta_1)(s_2 \theta_2)}{(1 + \theta_1(s_1 - 1) + \theta_2(s_2 - 1))^2}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

donde  $s_i = q_i/r_i$ . Si el componente 2 se encuentra infinitamente diluido, la ecuación de estado 5.30 puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \beta p^\infty V_0 &= \frac{z}{2} \ln(1 + \theta_1(s_1 - 1)) - \ln(1 - \theta_1) \\ &+ \beta \frac{z}{2} \frac{\epsilon_{11}(s_1 \theta_1)^2}{(1 + \theta_1(s_1 - 1))^2}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

De la misma manera, sustituyendo adecuadamente las expresiones 5.26 y 5.27 en 5.23 y operando según la ecuación 5.25, puede obtenerse la expresión para el potencial químico del soluto:

$$\begin{aligned} -\beta \mu_2(sln) &= \ln(r_2 \rho_2 j_2) - \ln \theta_2 + r_2 \ln(1 - \theta_1 - \theta_2) \\ &+ \frac{\tilde{z}}{2} r_2 (s_2 - 1) \ln(1 + \theta_1(s_1 - 1) + \theta_2(s_2 - 1)) \\ &+ \beta \frac{\tilde{z}}{2} \frac{r_2 D}{(1 + \theta_1(s_1 - 1) + \theta_2(s_2 - 1))^2}, \end{aligned} \quad (5.32)$$

donde

$$D = (s_2 - 1) (\epsilon_{11}(s_1 \theta_1)^2 - \epsilon_{22}(s_2 \theta_2)^2) - 2(1 + \theta_1(s_1 - 1)) (\epsilon_{22} s_2^2 \theta_2 + \epsilon_{12} s_1 s_2 \theta_1).$$

Nuevamente, si la solución es infinitamente diluida en 2,

$$\begin{aligned} -\beta \mu_2^\infty(sln) &= \ln(r_2 \rho_2 j_2) - \ln \theta_2 + r_2 \ln(1 - \theta_1) \\ &+ \frac{\tilde{z}}{2} r_2 (s_2 - 1) \ln(1 + \theta_1(s_1 - 1)) \\ &+ \beta \frac{\tilde{z}}{2} \frac{r_2 (s_2 - 1) \epsilon_{11} (s_1 \theta_1)^2 - 2 \epsilon_{12} r_2 s_1 s_2 \theta_1 (1 + \theta_1(s_1 - 1))}{(1 + \theta_1(s_1 - 1))^2}. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Las ecuaciones 5.31 y 5.33 describen el comportamiento del fluido binario en la red, cuando el componente 2 está infinitamente diluido. Utilizando estas ecuaciones, y a partir de algunas propiedades de los solutos, puede obtenerse una expresión para la solubilidad de estos sólidos, en el fluido, dispuesto en la red; las secciones siguientes presentan este resultado y describen el procedimiento seguido para obtener los parámetros del modelo.

### La Solubilidad en Términos del Modelo

La solubilidad del soluto sólido en la fase fluida puede obtenerse a partir de la condición 4.1, que iguala los potenciales químicos del soluto 2 en la fase sólida y fluida. En la fase sólida, la expresión 4.17 para  $\mu_2^*(sól)$ , asumiendo que el sólido es incompresible y que su vapor en equilibrio posee un comportamiento ideal, está dada por:

$$-\beta\mu_2^*(sól, T, p) = -\beta\mu_2^*(sól, T, p^*) + V_2^*(p - p^*). \quad (5.34)$$

Teniendo en cuenta que la presión de vapor de los solutos sólidos empleados es baja, a las temperaturas de trabajo, es posible obtener  $\mu_2^*(sól, T, p^*)$  a partir del potencial químico de un gas ideal 2 a la misma temperatura y a  $p^*$ ; bajo estas condiciones, la ecuación 5.34 puede escribirse de la siguiente manera:

$$-\beta\mu_2^*(sól, T, p) = -\beta\mu_2^{id}(T, p^*) + V_2^*p. \quad (5.35)$$

El logaritmo de la función de partición de un gas compuesto por un solo componente 2, alojado en la red, puede obtenerse a partir de la ecuación 5.23 si  $N_1 = 0$ . Derivando respecto de  $N_2$  según la expresión 5.25 y reescribiendo el resultado en función de la variable de concentración  $\theta_2$ , cf. ecuación 5.26, se obtiene en el límite de dilución infinita:

$$-\beta\mu_2^{id} = \ln(r_2\rho_2j_2) - \ln\theta_2. \quad (5.36)$$

Por otro lado, la ecuación de estado de un gas ideal 2 en función de  $\theta_2$ , su densidad ocupacional en la red, es:

$$\theta_2 = \beta p V_0 r_2; \quad (5.37)$$

el potencial químico de un gas ideal 2 a una presión  $P^*$  viene dado entonces por

$$-\beta\mu_2^{id}(T, p^*) = \ln(r_2\rho_2j_2) - \ln\left(\frac{p^*V_0r_2}{RT}\right). \quad (5.38)$$

Por último, la condición que garantiza el equilibrio de solubilidad es obtenida reemplazando la ecuación 5.38 en 5.35, e igualando dicha expresión a la obtenida en 5.33. En esas condiciones, la densidad de ocupación de 2 en la red puede expresarse en función de la densidad de ocupación del solvente 1 y de los parámetros del modelo:

$$\begin{aligned} \ln \theta_{2,sat}^{\infty}(p, T) = & \ln(\beta p^* V_0 r_2) + \beta p V_2^* + r_2 \ln(1 - \theta_1) \\ & + \frac{z}{2} r_2 (s_2 - 1) \ln(1 + \theta_1 (s_1 - 1)) \\ & + \beta \frac{z}{2} \frac{\epsilon_{11} (s_1 \theta_1)^2 r_2 (s_2 - 1) - \epsilon_{12} 2 r_2 s_1 s_2 \theta_1 (1 + \theta_1 (s_1 - 1))}{(1 + \theta_1 (s_1 - 1))^2}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Las expresiones 5.39 y 5.28 conforman el resultado final del modelo de solubilidad del soluto sólido en equilibrio con un fluido en una red, bajo la aproximación de Bragg-Williams.

### Obtención de los Parámetros del Modelo

Cuando el componente 2 está infinitamente diluido, la ecuación de estado del fluido, *cf.* expresión 5.31, representa, exclusivamente, el comportamiento de las propiedades mecánicas del solvente puro, en la red. Esta ecuación presenta cuatro parámetros no determinados; dos de ellos son propios de la red ( $z$  y  $V_0$ ) y los otros dos son los parámetros de interacción del solvente ( $r_1$  y  $\epsilon_{11}$ ).

El número de coordinación de la red,  $z$ , no altera sensiblemente los resultados y, por lo tanto, fue fijado en un valor arbitrario 10.

Por su parte, al volumen de un mol de celdas,  $V_0$ , le fue impuesta una dependencia lineal con la densidad de ocupación en la red:

$$V_0 = V_0^c + u(\theta_1 - \theta_1^c), \quad (5.40)$$

donde  $\theta_1^c$  denota la densidad de ocupación de la red, en el estado crítico, y  $V_0^c$  representa el volumen de un mol de celdas, en esas condiciones. De esta manera, la incorporación de moléculas de solvente al sistema expande al tramado tridimensional de la red, en forma proporcional; las ecuaciones 5.31 y 5.40 pueden reproducir, muy satisfactoriamente, las propiedades mecánicas de los solventes empleados.

El procedimiento de ajuste de parámetros fue llevado a cabo a partir de rutinas para la localización de puntos de inflexión y de mínimos de funciones multivariantes.

Los parámetros de interacción de cada solvente y los que definen a la red fueron ajustados de manera tal de reproducir el comportamiento experimental del fluido puro, como está detallado a continuación.



Primeramente, fueron asignados valores tentativos a los parámetros  $u$ ,  $r_1$  y  $\epsilon_{11}$  y, seguidamente, fue ubicado el punto de inflexión de la función  $\beta p^\infty V_0$  (cf. ecuación 5.31), que permitió evaluar las constantes críticas del solvente en la red— $\beta^c(\text{mod})$ ,  $\theta_1^c(\text{mod})^2$  y  $p^c(\text{mod})$ —; estas constantes definen las magnitudes reducidas  $\delta T$ ,  $\delta\theta_1 (= \delta\rho_{n,1})$  y  $\delta p$ .

El paso siguiente fue construir una función  $\mathcal{S}$  que diera cuenta, de alguna manera, del error cometido al emplear el modelo para reproducir las propiedades mecánicas del fluido. Para ello, fue evaluada la suma de las diferencias cuadráticas entre la densidad reducida, calculada a partir de la ecuación de estado del solvente (ede), y la obtenida a través del modelo (mod), para las mismas condiciones reducidas  $\delta T$  y  $\delta p$ :

$$\mathcal{S} = \frac{1}{m} \sqrt{\sum_j^m (\delta\rho_{n,1}(\text{ede}, \delta T, \delta p) - \delta\theta_1(\text{mod}, \delta T, \delta p))^2}, \quad (5.41)$$

donde  $(\delta T, \delta p$  y  $\delta\rho_{n,1})$  son las coordenadas termodinámicas en que fueron efectuadas las  $m$  medidas experimentales de solubilidad, en ese solvente.

Finalmente, los valores de los parámetros ajustables— $u$ ,  $r_1$  y  $\epsilon_{11}$ —fueron adaptados, de modo tal de minimizar la función  $\mathcal{S}$ . Los parámetros obtenidos, como resultado final de este procedimiento, están detallados en la tabla 5.2, para los tres solventes empleados; el valor de la función  $\mathcal{S}$ , que representa la dispersión promedio en los valores de  $\delta\rho_{n,1}$ , también se detalla en cada caso.

La figura 5.2 representa la presión reducida de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{SF}_6$  y  $\text{ClIF}_3$ , en función de  $\delta\rho_{n,1}^*$ , para algunas isotermas. Los símbolos denotan el comportamiento  $T$ - $p$ - $\rho_n$  de estas sustancias, de acuerdo con sus respectivas ecuaciones de estado; las líneas muestran los resultados del modelo de redes.

Los gráficos 5.2 muestran que el modelo del fluido, dispuesto en una red, reproduce en forma satisfactoria las propiedades mecánicas observadas experimentalmente.

La parametrización del modelo de solubilidad, cf. las expresiones 5.39 y 5.28, requiere además de otros parámetros dependientes del soluto, como el volumen de la molécula 2,  $r_2 V_0$ , y la energía de interacción entre celdas,  $\epsilon_{12}$ .

El parámetro  $r_2$  fue evaluado, para cada sistema, a partir del valor de  $r_1$  del solvente; procediendo de igual manera que lo hecho para el modelo de van der Waals, cf. página 102, puede establecerse la siguiente relación:  $r_2/r_1 = b_2/b_1 = v_2/v_1$ , que vincula a los parámetros de volumen de los modelos, a través del cociente de los volúmenes de van der Waals de las moléculas. En la tabla 5.1 fue presentada una estimación de los valores

<sup>2</sup>Esta constante determina el valor del parámetro  $V_0^c$ , a través de la ecuación 5.29.

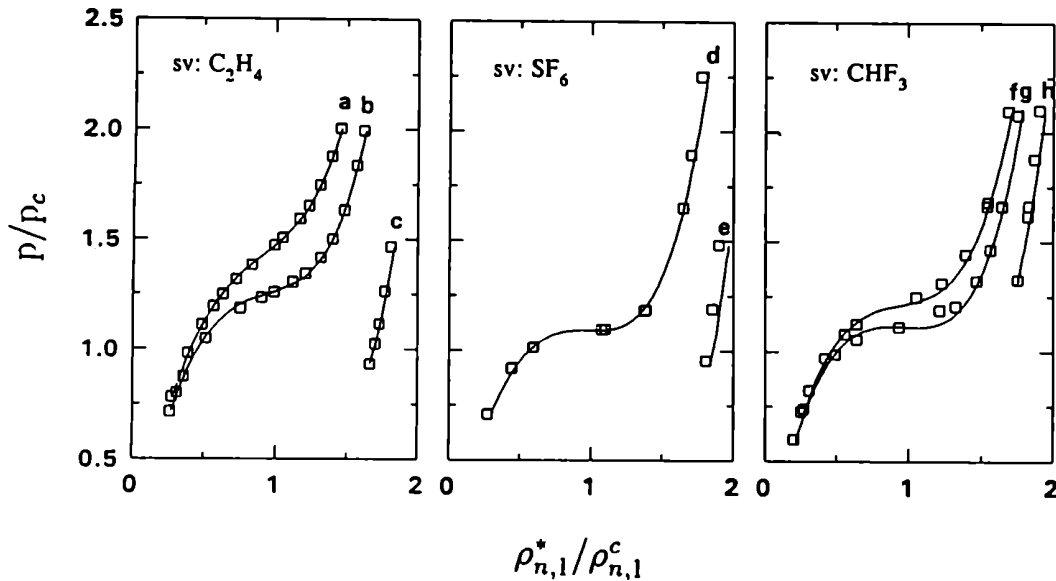


Figura 5.2: Modelo de redes para el solvente. Representación de la presión reducida en función de  $\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c$ .

□: ede del solvente; líneas: modelo.  $T/T^c$ : a 1.074, b 1.041, c 0.967-0.972, d 1.013, e 0.951, f 1.031, g 1.016 y h 0.982.

de estos cocientes, calculados a partir del trabajo de A. Bondi[89].

En este punto, el único parámetro indeterminado del modelo es  $\epsilon_{12}$ ; el valor de este coeficiente fue ajustado, para cada sistema experimental, de manera tal de minimizar la función de error 5.7.

La última columna de la tabla 5.2 contiene los valores del parámetro de ajuste  $\epsilon_{12}$ , multiplicado por el número de Avogadro  $N$ , para cada sistema experimental estudiado; el error asignado a esta magnitud fue calculado por propagación, utilizando los valores de la función de error  $\mathcal{E}$  y una estimación del error en la presión de vapor del sólido, como fuentes fundamentales de incerteza.

La figura 5.3 representa el logaritmo de la solubilidad isotérmica experimental (símbolos), para los distintos sistemas estudiados; el comportamiento de este modelo de solubilidad está representado con líneas, en la misma figura.

El comportamiento de este modelo, frente a la solubilidad experimental, es similar al

observado para la mezcla de van der Waals; las isothermas de solubilidad del modelo del fluido en la red, pueden reproducir más fielmente los resultados obtenidos para los solutos no polares  $\text{Cl}_4$  y  $\text{I}_2$ , debido a que en estos sistemas  $\ln c_2$  varía suavemente con  $\rho_n$ .

Una vez más, el cambio de pendiente en las curvas de solubilidad de  $\text{CHI}_3$  vs.  $\rho_n$ , en todos los solventes estudiados, es más pronunciado; en estos sistemas, este modelo resulta ser menos satisfactorio (*cf.* figura 5.3).

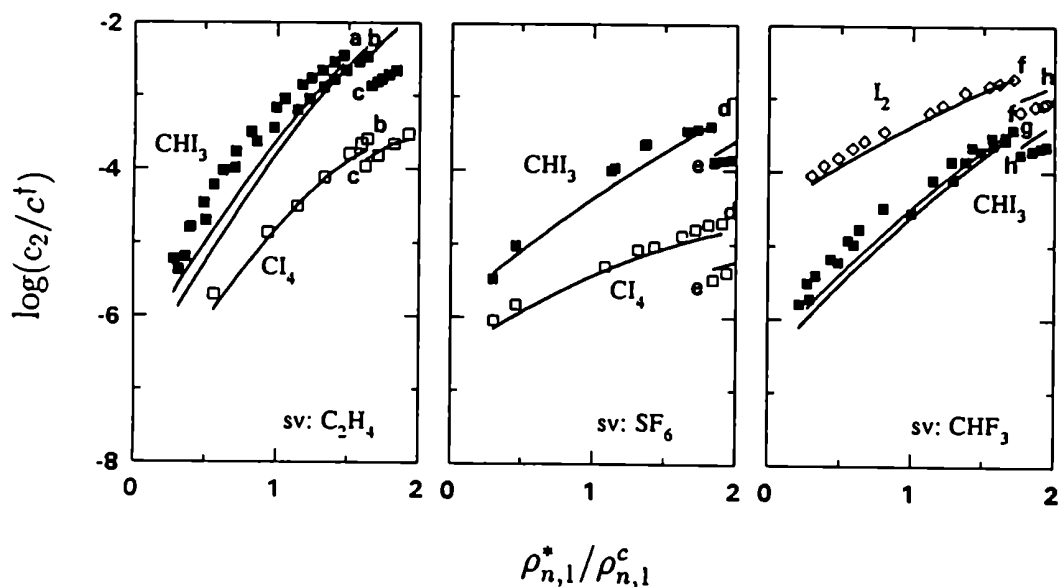


Figura 5.3: Modelo de solubilidad para una mezcla binaria en una red. Representación del logaritmo de la solubilidad en función de  $\rho_{n,1}/\rho_{n,1}^c$ .

□: mediciones experimentales; líneas: modelo.  $T/T^c$ : a 1.074, b 1.041, c 0.967-0.972, d 1.013, e 0.951, f 1.031, g 1.016 y h 0.982.  $c^\dagger = 1(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ .

Antes de llevar a cabo un análisis comparativo de los valores de energía potencial, entre un par de moléculas solvente-solvente o soluto-solvente, es necesario interpretar a los parámetros de interacción entre dos sitios de la red—*i.e.*  $\epsilon_{11}$  y  $\epsilon_{12}$ — en términos intermoleculares.

Como fue mencionado antes, cada sitio en la red posee  $z$  caras de coordinación; así, una molécula de solvente 1 interacciona, en promedio, a través de  $2z\overline{X}_{11}/N_1$  caras, con moléculas equivalente. La energía involucrada en la interacción de 1 mol de moléculas 1,

a una dada densidad de ocupación  $\theta_1$ , viene dada por:

$$E_{11} = N \frac{\epsilon_{11}}{2} \frac{2z\overline{X_{11}}}{N_1} = N \frac{\epsilon_{11}}{2} z r_1 s_1^2 \frac{\theta_1}{1 + \theta_1(s_1 - 1)}, \quad (5.42)$$

donde el valor de  $N\epsilon_{11}$  figura en la tabla 5.2 y  $\overline{X_{11}}$  fue calculado a partir de la ecuación 5.20.

De la misma manera, una molécula de soluto 2 a dilución infinita interacciona, en promedio, a través de  $z\overline{X_{12}}/N_2$  caras, con moléculas de solvente. La energía puesta en juego en la interacción de 1 mol de moléculas 2 con el solvente, a una dada densidad de ocupación de la red  $\theta_1$ , viene dada por:

$$E_{12} = N \epsilon_{12} \frac{z\overline{X_{12}}}{N_2} = N \epsilon_{12} z r_2 s_2 s_1 \frac{\theta_1}{1 + \theta_1(s_1 - 1)}, \quad (5.43)$$

donde el valor de  $N\epsilon_{12}$  figura en la tabla 5.2 y  $\overline{X_{12}}$  fue calculado a partir de la ecuación 5.22.

La tabla 5.3 contiene los valores de las energías de interacción solvente-solvente (y soluto-solvente), por cada mol de solvente (o de soluto).

Los solventes estudiados, presentan valores de energía molar intermolecular ( $E_{11}$ ) crecientes en el sentido:  $C_2H_4$ ,  $CHF_3$  y  $SF_6$ , para una dada densidad de ocupación de la red. Esta secuencia está de acuerdo con el incremento de la temperatura crítica de esas sustancias, o de sus temperaturas de ebullición; este comportamiento es esperable, debido a que los valores de  $E_{11}$  están relacionados de alguna manera con la entalpía de vaporización de las sustancias.

En todos los casos estudiados, el parámetro mixto de energía  $E_{12}$  es más negativo que  $E_{11}$ , resaltando el carácter atractivo de la interacción soluto-solvente<sup>3</sup>.

La tabla 5.3 permite comparar, a la misma densidad reducida, los valores de energía de interacción de 1 mol de  $CH_3$  con los distintos solventes utilizados (*i.e.*  $E_{12}$ ). En  $CHF_3$ , los valores de este parámetro energético son algo mayores que en  $SF_6$ , señalando que la interacción posee una contribución adicional dipolar. En  $C_2H_4$ ,  $E_{12}$  de este soluto es aún mayor, sugiriendo la presencia de una interacción específica.

Como fue mencionado anteriormente, bajo el formalismo del modelo, la interacción molecular está dada a través de una parte del área superficial de la molécula; el resto del área molecular es vecina a posiciones vacantes de la red. De esta manera, para una dada densidad de ocupación de la red, puede definirse una magnitud  $f_1$  que indique la fracción

---

<sup>3</sup>La energía del sistema fluido, compuesto por moléculas de solvente, disminuye al intercambiar alguna de ellas por moléculas de soluto, de tal forma que la solución resultante sea infinitamente diluida.

porcentual del área molecular del solvente 1, a través de la cual se produce la interacción:

$$f_1 = 100 \frac{\text{área de interacción}}{\text{área total}} = 100 \frac{2z\overline{X_{11}}/N_1}{q_1 z} = 100 \frac{s_1 \theta_1}{1 + \theta_1(s_1 - 1)}, \quad (5.44)$$

donde  $\overline{X_{11}}$  es calculado a partir de la ecuación 5.20. De la misma manera, a través de la ecuación 5.22, es posible calcular la fracción porcentual del área molecular del soluto 2, a través de la cual éste interacciona con el solvente; puede verse que  $f_1 = f_2 = f$  para cualquier sistema, bajo la hipótesis de distribución al azar, planteada por este modelo de red.

La tabla 5.3 contiene los valores del parámetro  $f$ , calculados a densidades reducidas 0.5 y 1, para todos los sistemas estudiados; esta cantidad, está relacionada con la fracción de empaquetamiento molecular del solvente  $\rho_{n,1}\sigma_1^3$ , donde  $\sigma_1$  representa el parámetro de distancia del potencial de interacción. En todos los casos, los valores de  $f$  resultan ser aproximadamente proporcionales a la densidad reducida del medio y prácticamente invariantes de una molécula a otra. De esta manera, la suposición de distribución molecular al azar determina, casi exclusivamente, el número de primeros vecinos a una molécula, independientemente del sistema considerado, a una dada densidad reducida.

### 5.1.3 Propiedades de Mezcla de los Modelos Descriptos

Las propiedades de mezcla  $V_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}^\infty$  pueden obtenerse a partir de la ecuación de estado mecánica de van der Waals (*cf.* ecuaciones 5.1 y 5.2), empleando relaciones termodinámicas simples y, posteriormente, tomando el límite a dilución infinita en el componente 2:

$$V_2^\infty = \frac{2(1 - \rho_{n,1}^* b_1)^2 a_{12} - RT(1 - \rho_{n,1}^* b_1 - \rho_{n,1}^* b_2)}{2\rho_{n,1}^*(1 - \rho_{n,1}^* b_1)^2 a_{11} - RT} \quad (5.45)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial X_2}\right)_{T,V}^\infty = (\rho_{n,1}^*)^2 \left( RT \frac{b_2 - b_1}{(1 - \rho_{n,1}^* b_1)^2} - 2(a_{12} - a_{11}) \right). \quad (5.46)$$

Procediendo de manera similar, a partir de la ecuación de estado mecánica para la mezcla en la red y la relación entre la fracción de ocupación del soluto con la fracción molar (*cf.* ecuaciones 5.30 y 5.28) puede derivarse la expresión para  $(\partial p/\partial X_2)_{T,V}$ ; finalmente, a dilución infinita, puede escribirse:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial p}{\partial X_2}\right)_{T,V}^{\infty} &= -zV_0s_1r_1 \frac{r_1(\rho_{n,1}^*)^{-1}s_1\epsilon_{11} \left(V_0r_2\rho_{n,1}^*(s_2-1)+1\right) - s_2r_2\epsilon_{12}D}{D^3} \\
&+ \frac{V_0r_1r_1\rho_{n,1}^*(2s_1 - zs_1 + z - 2) + r_2(-zs_2 + z - 2)}{2\beta D(V_0r_1\rho_{n,1}^* - 1)} \\
&- \frac{V_0r_1r_2\rho_{n,1}^*(2s_1 - zs_2 + z - 2) + r_1(-zs_1 + z - 2)}{2\beta D(V_0r_1\rho_{n,1}^* - 1)}, \quad (5.47)
\end{aligned}$$

donde:

$$D\rho_{n,1}^* = V_0r_1\rho_{n,1}^*(s_1 - 1) + 1.$$

La expresión para  $V_2^{\infty}$ , en función de los parámetros del modelo de red, puede obtenerse, más fácilmente, a partir de la expresión  $V_2 = (\partial\mu_2/\partial V)_{T,N_1,N_2}(\partial p/\partial V)_{T,N_1,N_2}^{-1}$ <sup>4</sup> y luego tomando el límite a dilución infinita en el componente 2:

$$\begin{aligned}
V_2^{\infty} &= -2z\frac{r_2}{r_1}V_0r_1s_1(V_0r_1\rho_{n,1}^* - 1) \\
&\frac{V_0s_1r_1(s_2 - 1)\beta\epsilon_{11} - s_2 \left(V_0r_1\rho_{n,1}^*(s_1 - 1) + 1\right) \beta\epsilon_{12} + D^2 \times E}{2zV_0s_1^2r_1(V_0r_1\rho_{n,1}^* - 1)\beta\epsilon_{11} + D^2 \times F}, \quad (5.48)
\end{aligned}$$

donde  $D$  tiene el mismo significado que el la ecuación 5.47 y además:

$$\begin{aligned}
E\rho_{n,1}^* &= V_0r_1\rho_{n,1}^*(2s_1 - zs_2 + z - 2) + z(s_2 - 1) + 2 \\
F\rho_{n,1}^* &= V_0r_1\rho_{n,1}^*(s_1 - 1)(z - 2) + z(s_1 - 1) - 2.
\end{aligned}$$

La figura 5.4 representa los valores de  $V_2^{\infty}$ , derivados directamente a partir de las mediciones experimentales ( $e$ ) y, también, los calculados a través de los modelos de van der Waals ( $v$ ) y del fluido en la red ( $r$ ).

Empleando la parametrización descrita en la sección 5.1.1, el modelo de van der Waals describe el volumen parcial molar de los solutos, a dilución infinita, en forma poco satisfactoria, tanto cuantitativamente como cualitativamente. En  $C_2H_4$  y en  $SF_6$ , el modelo predice, erróneamente, valores de  $V_2^{\infty}$  mayores para  $Cl_4$ , comparados con los de

<sup>4</sup>Las derivadas fueron calculadas teniendo en cuenta que el producto  $\rho_{n,1}^*MV_0$  es el número de Avogadro (*cf.* página 107), empleando las ecuaciones 5.32 y 5.30.

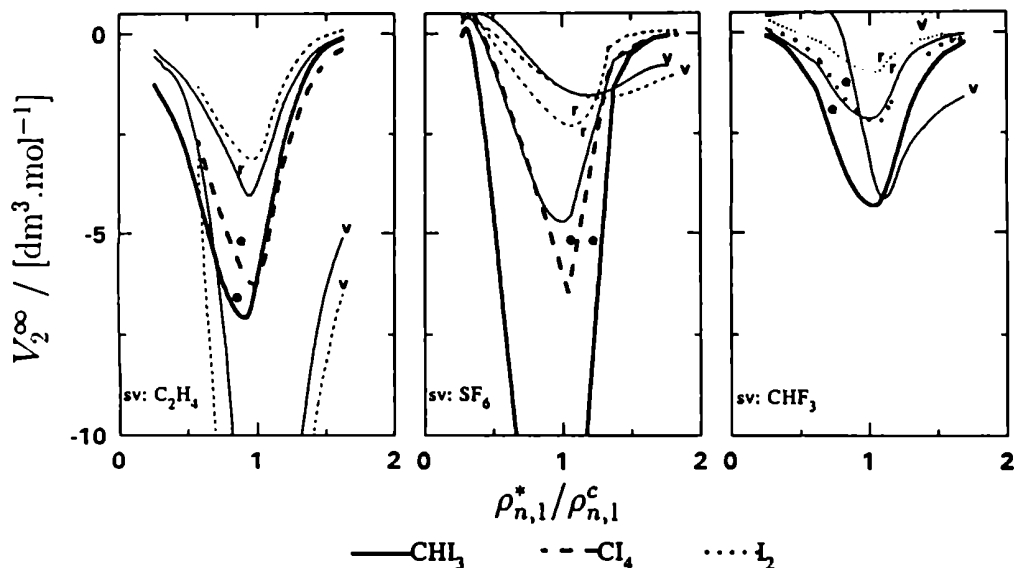


Figura 5.4: Comportamiento de los modelos clásicos empleados:  $V_2^\infty$ . e: medidas experimentales; v: van der Waals; r: modelo de red. Líneas: continuas,  $\text{CHCl}_3$ ; trazos,  $\text{CCl}_4$  y puntos,  $\text{I}_2$ .  $T/T^c$ : en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 1.041; en  $\text{SF}_6$ , 1.013 y en  $\text{CHF}_3$  1.031.

$\text{CHCl}_3$ ; además, este modelo sobreestima fuertemente los resultados de  $V_2^\infty$  en  $\text{C}_2\text{H}_4$  y los subestima en  $\text{SF}_6$ ; finalmente, en  $\text{CHF}_3$  los resultados tampoco son buenos.

El modelo de red, en cambio, reproduce los valores de  $V_2^\infty$  de manera cualitativamente correcta, para todos los sistemas experimentales estudiados. Por otro lado, el modelo de red siempre subestima los valores de  $V_2^\infty$ , indicando que la aproximación de tipo clásico que lleva consigo el modelo, no puede describir en forma adecuada la divergencia de la compresibilidad del sistema.

De acuerdo con lo discutido en la sección 4.1.2, el panorama general que brinda el modelo de red se corresponde con las observaciones experimentales: a densidades cercanas a  $\rho_{n,1}^c$ , el modelo produce fuertes mínimos en  $V_2^\infty$ , característicos en las mezclas fluidas en esas condiciones; a igual temperatura, estos mínimos son más pronunciados para el soluto dipolar  $\text{CHCl}_3$  que para los solutos no polares; y en  $\text{SF}_6$ , la proximidad al estado crítico conduce a fuertes valores negativos en  $V_2^\infty$ .

La figura 5.5 representa los valores de  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$ , derivados directamente a partir

de las mediciones experimentales (*e*) y, también, los calculados a través de los modelos de van der Waals (*v*) y del fluido en la red (*r*).

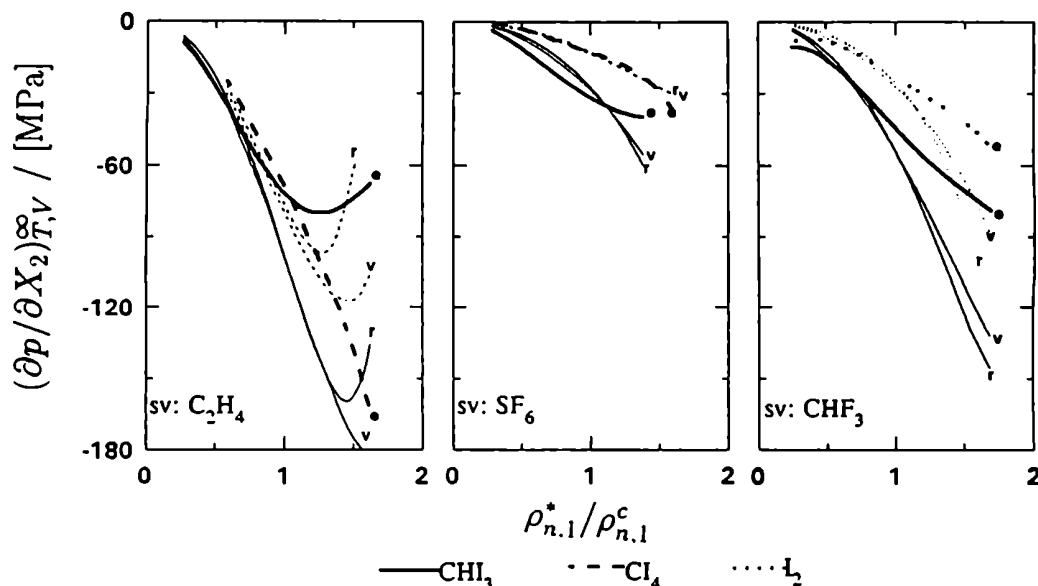


Figura 5.5: Comportamiento de los modelos clásicos empleados:  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$ . *e*: medidas experimentales; *v*: van der Waals; *r*: modelo de red. Líneas: continuas,  $\text{CHI}_3$ ; trazos,  $\text{Cl}_4$  y puntos,  $\text{I}_2$ .  $T/T^c$ : en  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 1.011; en  $\text{SF}_6$ , 1.013 y en  $\text{CHF}_3$  1.031.

De acuerdo con lo discutido en la sección 4.1.3, el cálculo de la magnitud termodinámica  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  proviene de descontar el efecto que produce la compresibilidad del solvente en el volumen parcial molar del soluto (*cf.* ecuación 4.9); como resultado de ello,  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  no diverge en el punto crítico del solvente. Sin embargo, como consecuencia de dicha cancelación de funciones divergentes, los valores calculados para  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  poseen una importante indeterminación; consecuentemente, la funcionalidad que presenta esta propiedad con  $\rho_{n,1}^*$ , en algunos sistemas estudiados experimentalmente, resulta difícil de explicar, principalmente a densidades superiores a la crítica. Por lo tanto, el empleo de modelos moleculares para estudiar el comportamiento de  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$  es de gran utilidad.

La figura 5.5 muestra que el modelo de van der Waals y el de red presentan un comportamiento similar. Por debajo de la densidad crítica, ambos modelos reproducen satisfactoriamente los valores de  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^{\infty}$ , derivados de las mediciones experimentales de



solubilidad, para todos los sistemas; a densidades mayores, el acuerdo es menor aunque cualitativamente la descripción es correcta.

Ambos modelos ponen de manifiesto que, las fuerzas atractivas que existen entre el solvente y  $\text{Cl}_4$ , o  $\text{I}_2$ , son de menor intensidad que las que existen entre el solvente y el soluto dipolar  $\text{CH}_3$ ; en todos los casos, los valores absolutos de  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$  son mayores para  $\text{CH}_3$ .

En  $\text{SF}_6$  y en  $\text{ClIF}_3$ , el comportamiento de los modelos indica que, en el ámbito de densidades estudiado, aún prevalecen las fuerzas atractivas entre los solutos y los solventes; el mismo comportamiento fue observado, en un ámbito de densidades aún más amplio, para el sistema  $\text{I}_2\text{-Xe}$ [39].

En  $\text{C}_2\text{H}_4$ , en cambio, a densidades levemente superiores a la crítica (*i.e.* a fracciones de empaquetamiento del fluido todavía bajas), el intercambio de una molécula de solvente por una de soluto incrementa la presión del sistema; en estas condiciones, debido quizás a la gran diferencia de tamaños entre los solutos y  $\text{C}_2\text{H}_4$ , las pendientes de las curvas cambian de signo tempranamente. Como es de esperar, y contrariamente a lo observado en la curva obtenida a partir de los datos experimentales de solubilidad, este efecto es más notorio para  $\text{Cl}_4$  debido a su mayor tamaño.

## 5.2 Conclusiones

Utilizando dos tipos de dispositivos experimentales, uno de ellos basado en la espectroscopía de alta presión, y el otro en la extracción supercrítica de una muestra de solución y su posterior cuantificación, fueron determinadas las solubilidades de varios sistemas binarios sólido-fluido, en las cercanías del punto crítico del solvente.

Los cambios de solubilidad debidos a cambios en las variables  $(T, p)$  fueron estudiados en corridas isotérmicas e isobáricas, restringidas a un intervalo de  $\pm 20$  K de la temperatura crítica del solvente y cubriendo un rango de densidades entre 0.5 y 2 veces la densidad crítica del solvente. Para todos los sistemas experimentales, fue observado un fuerte incremento de solubilidad en la región termodinámica donde la compresibilidad (en corridas isotérmicas) y la expansividad (en corridas isobáricas) pasan por valores máximos (*cf.* figuras 3.1-3.3, 3.6-3.8 y 3.11-3.13). Este comportamiento señala a la densidad del medio como una variable más natural para describir las variaciones de solubilidad; en efecto, la figura 4.11 muestra que el logaritmo de la solubilidad isotérmica crece en forma suave con el incremento de la densidad.

Tabla 5.2: Parametrización de la Ecuación de Estado de un Fluido en una Red para Mezclas Binarias Diluidas.

Sistema	$V_0^c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$u/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$r_1/(\text{celdas})$	$N\epsilon_{11}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S$	$N\epsilon_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sub>4</sub>	5.19	3.21	8.103	-491.6	0.0022	-657±27 -565±21
SF <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub> SF <sub>6</sub> -Cl <sub>4</sub>			11.304		0.0070	-770±60 -594±48
CHF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> CHF <sub>3</sub> -I <sub>2</sub>	3.73	2.76	10.516	-492.9	0.0042	-690±43 -707±77

Los subíndices 1 y 2 se refieren al solvente y al soluto respectivamente.

Tabla 5.3: Resultados Obtenidos a partir del Modelo del Fluido en una Red para Mezclas Binarias Diluidas, para  $\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 0.5$  y 1.

Sistema	$\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 0.5$			$\rho_{n,1}^*/\rho_{n,1}^c = 1$		
	$E_{11}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$f$	$E_{11}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$f$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl <sub>4</sub>	-2239	-16665	12.5	-4611	-34324	25.7
SF <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub> SF <sub>6</sub> -Cl <sub>4</sub>	-2907	-7876	12.4	-5975	-16191	25.6
CHF <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> CHF <sub>3</sub> -I <sub>2</sub>	-2644	-10145	12.5	-5438	-20804	25.6
		-7578			-15577	
		-5806			-11942	

Los subíndices 1 y 2 se refieren al solvente y al soluto respectivamente.  $E_{ij}$ : energía molar de interacción entre las moléculas  $i$  y  $j$ ;  $f$ : fracción del área superficial molecular involucrada en la interacción.

Los valores de las primeras derivadas del potencial químico del soluto respecto de los campos  $T$  y  $p$ , fueron calculados bajo la restricción de saturación a partir de la información experimental de solubilidad. La escasa solubilidad detectada en los sistemas soluto-solvente seleccionados restringe la región crítica de las soluciones al entorno inmediato al punto crítico del solvente puro. El comportamiento anómalo crítico de las propiedades parciales molares de los solutos, queda así vinculado a las propiedades divergentes del solvente puro,  $\kappa_{T,1}^*$  y  $\alpha_{p,1}^*$ . Por otro lado, las características moleculares de los solutos y de los solventes permiten interpretar la magnitud relativa que adquieren esas propiedades, a través de la interacción intermolecular.

La presencia de una distribución asimétrica de cargas en  $\text{CHI}_3$  aumenta la amplitud de la divergencia de  $V_2^\infty$  y da lugar a factores de enriquecimiento de la solubilidad, en mayor proporción que las sustancias no polares  $\text{Cl}_4$  y  $\text{I}_2$  (*cf.* figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.12). Sin embargo, en iguales condiciones reducidas de presión y temperatura,  $S_2^\infty$  toma valores similares para todos los solutos (*cf.* figura 4.6). Estas observaciones implican que las magnitudes relativas que adoptan los potenciales químicos de los solutos en una solución cuasi-crítica, son debidas preferentemente a diferencias en los cambios entálpicos producidos en la misma, al incorporar el soluto.

Para todos los sistemas fue observado que el efecto de la temperatura sobre la amplitud de la divergencia de  $V_2^\infty$  es pequeño, a densidades moderadas (*cf.* figuras 4.7 y 4.9).

Las características dipolares en el solvente  $\text{CHF}_3$ , sin embargo, no acentúan las diferencias de comportamiento descritas para solutos distintos; este hecho implicaría que el dipolo presente en la molécula de  $\text{CHF}_3$  y la posibilidad de formar uniones de hidrógeno parciales, no contribuyen significativamente a la interacción soluto-solvente (*cf.* las curvas de  $V_2^\infty$  para  $\text{CHI}_3$  y  $\text{I}_2$  en este solvente, denotadas con **a** en la figura 4.3).

En  $\text{C}_2\text{H}_4$ , el comportamiento observado presentó características especiales. En este solvente, la solubilidad de los iodometanos resulta mayor que lo esperado, presentando factores de enriquecimiento mayores que  $10^4$  (*cf.* tabla 4.10). Este hecho, sumado a algunas evidencias espectroscópicas, sugerirían la existencia de complejos del tipo donador-aceptor de electrones, a través de interacciones específicas entre el eteno y los iodometanos.

Desde el punto de vista microscópico, fue observado que la transformada de Fourier de la función de correlación directa entre solvente y soluto, a dilución infinita de este último,  $C_{12}^\infty$ , disminuye linealmente con el incremento de la densidad del medio (*cf.* sección 4.1.2).

Los modelos clásicos utilizados resaltan el carácter atractivo de la interacción soluto-solvente por sobre la solvente-solvente ( $a_{12} > a_{11}$  y  $E_{12} > E_{11}$ ); este resultado se corres-

ponde con el signo de la amplitud de la divergencia de  $V_2^\infty$ , observado experimentalmente (cf. ecuaciones 1.14 y 4.9). Los valores de los parámetros de energía potencial entre soluto y solvente,  $a_{12}$  y  $E_{12}$ , ajustados en forma satisfactoria a partir de la información experimental de solubilidad, reflejan cualitativamente que la interacción con el solvente es mayor para  $\text{CHI}_3$  que para los solutos no polares, particularmente en  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Los modelos de van der Waals y del fluido en una red reproducen los valores de la amplitud  $(\partial p / \partial X_2)_{T,V}^\infty$  con que diverge el volumen parcial molar del soluto, particularmente a bajas densidades. En cambio, el análisis directo de  $V_2^\infty$  a través del modelo de red, sólo permite extraer información cualitativa; las hipótesis clásicas del modelo hacen que la descripción de la divergencia de la compresibilidad del sistema en la región crítica del solvente, resulte poco satisfactoria. Por lo tanto, la descripción de sistemas reales en la región crítica debe realizarse a través de modelos, que interpreten adecuadamente las variaciones en la amplitud de las propiedades divergentes; en otras palabras, las propiedades anómalas del solvente puro cuasi-crítico pueden tomarse como referencia y modelar la incorporación de la molécula de soluto al medio, empleando un potencial intermolecular apropiado[72].



# Bibliografía

- [1] J. S. Rowlinson y F. L. Swinton. *Liquids and Liquids Mixtures*. Butterworth Scientific, tercera edición, 1982.
- [2] G. M. Schneider. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17:716, 1978.
- [3] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. J. Wiley & Sons, New York, 1985.
- [4] J. M. H. Levelt Sengers. Thermodynamics of solutions near the solvent's critical point. In T. J. Bruno y J. F. Ely, editor, *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, capítulo 1, CRC Press, Inc., 1991.
- [5] G. Morrison y R. F. Chang J. M. H. Levelt Sengers. *Fluid Phase Equilibria*, 14:19, 1983.
- [6] P. G. Debenedetti y R. S. Mohamed. *J. Chem. Phys.*, 90(8):4528, 1989.
- [7] C. Carlier y T. W. Randolph. *AIChE Journal*, 39(5):876, 1993.
- [8] S. Kim y K. P. Johnston. *AIChE Journal*, 33(10):1603, 1987.
- [9] I. B. Petsche y P. G. Debenedetti. *J. Chem. Phys.*, 91(11):7075, 1989.
- [10] A. A. Chialvo y P. G. Debenedetti. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31:1391, 1992.
- [11] F. Munoz y E. H. Chimowitz. *Fluid Phase Equilibria*, 71:237, 1992.
- [12] L. L. Lee y D. M. Pfund H. D. Cochran. *Fluctuation Theory of Mixtures*, páginas 69–93. Volumen 2, Taylor & Francis, New York, 1990.

- [13] I. R. Krichevskii. *Russ. J. Phys. Chem.*, 41:1332, 1967.
- [14] Solubility in near- and supercritical water. In *Second Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plants*, EPRI, Seattle, 1988.
- [15] J. G. Kirkwood y F. P. Buff. *J. Chem. Phys.*, 19(6):774, 1951.
- [16] T. L. Hill. *Statistical Mechanics*. Mc. Graw-Hill Book Company, INC., New York, 1956.
- [17] J. L. Lebowitz. *J. Phys. Rev.*, 133A:895, 1964.
- [18] E. U. Franck. *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 88:820, 1984.
- [19] J. B. Hannay. *Proc. R. Soc. (London)*, 30:484, 1880.
- [20] J. C. Wheeler. *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 76:308, 1972.
- [21] A. M. Rozen. *Russ. J. Phys. Chem.*, 50:1381, 1976.
- [22] S. C. Greer. *Int. J. Thermophysics*, 9:761, 1988.
- [23] R. W. Gale y R. D. Smith B. W. Wright, C. W. Wright. *Anal. Chem.*, 59:38, 1987.
- [24] M. L. Lee y K. E. Markides. *Science*, 235:1342, 1987.
- [25] R. T. Kurnik y R. C. Reid M. E. Paulatis, V. J. Krukowis. *Rev. Chem. Eng.*, 2:1, 1983.
- [26] S. K. Kumar y K. P. Johnston. *J. Supercrit. Fluids*, 1:15, 1988.
- [27] K. P. Johnston y J. M. L. Penninger, editores. *Supercritical Fluid Science and Technology*, American Institute of Chemical Engineers, ACS Symposium Series, Washington, DC., 1989.
- [28] S. C. Greer y M. R. Moldover. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 32:233, 1981. y referencias aquí citadas.
- [29] T. Andrews. *Phil. Trans. Royal Soc.*, 159:575, 1869.
- [30] H. Saad y E. Gulari. *J. Phys. Chem.*, 88:136, 1984.

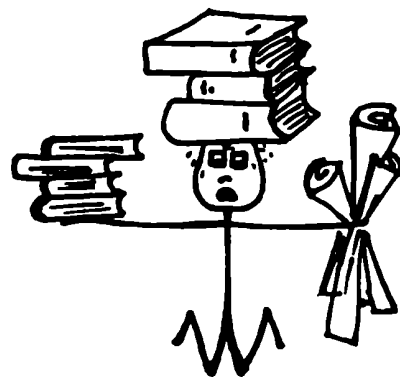
- 
- [31] D. L. Henry y R. Kobayashi D. M. Kim. *Physical Review A*, 10(5):1808, 1974.
- [32] H. K. Leung y B. N. Miller. *Physical Review A*, 12(5):2162, 1975.
- [33] J. Straub. *Dichtemessungen am Kritischen Punkt mit einer Optischen Methode bei Reinen Stoffen und Gemischen*. tesis doctoral, Technische Universität, Munich, Alemania, 1965.
- [34] J. M. H. Sengers. *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 76:234, 1972.
- [35] R. T. Jacobsen, M. Jahangiri, R. Stewart, R. McCarty, J. M. H. Levelt Sengers, H. J. White Jr., J. V. Senges y G. A. Olchow. *Final Report on IUPAC Ethylene Tables*. Technical Report, IUPAC Thermodynamic Tables Project Centre, Imperial College of Science and Technology, London SW7 2BY, U. K., 1987.
- [36] J. S. Gallagher y G. Morrison. *J. Chem. Eng. Data*, 32:412, 1987.
- [37] H. Lentz y E. U. Franck. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17:728, 1978.
- [38] M. Buback. *Z. Naturforsch.*, 32a:1925, 1977.
- [39] D. P. Fernández. *Comportamiento Crítico de Soluciones Diluídas de Sustancias No Polares*. tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 1991.
- [40] P. G. Wilkinson y R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23(10):1895, 1955.
- [41] C. W. Henebry y R. M. Stratt V. Dobrosavljević. *J. Chem. Phys.*, 88(9):5781, 1988.
- [42] P. C. Huang y E. M. Kosower M. Ito. *Trans. Faraday Soc.*, 57:1662, 1961.
- [43] H. A. Benesi y J. H. Hildebrand. *J. Am. Chem. Soc.*, 71:2703, 1949.
- [44] E. M. Voigt. *J. Phys. Chem.*, 72(9):3300, 1968.
- [45] P. R. Bienkowski y H. D. Cochran T. A. Barber. *Separation Science and Technology*, 25:2033, 1990.
- [46] K. K. Unger y P. Roumeliotis. *J. Chromatography*, 282:519, 1983.
- [47] K. P. Johnston y C. A. Eckert. *AIChE Journal*, 27(5):773, 1981.



- [48] W. A. Cole y K. M. Reuck. *Int. J. of Thermophysics*, 11(1):189, 1990.
- [49] R. Kleinrahm y W. Wagner R. Gilgen. *J. Chem. Thermodynamics*, 24:953, 1992.
- [50] N. J. Treppeniens y J. H. B. Hoogland S. N. Biswas. *Physica*, 126A:384, 1984.
- [51] J. A. Zollweg y W. B. Streett R. G. Rubio. *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 93:791, 1989.
- [52] J. Dávila R. G. Rubio J. A. Zollweg y W. B. Streett A. G. Aizpiri, A. Rey. *J. Phys. Chem.*, 95(8):3351, 1991.
- [53] H. Müller y H. Seck. *Physikal Z.*, 31:815, 1930.
- [54] C. F. Curtis y R. Byron Bird J. O. Hirschfelder. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. J. Wiley & Sons, New York, 1954.
- [55] R. C. Weast editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Boca Raton, 1990.
- [56] Blitz y Sapper. *Z. Anorg. Chem.*, 203:286, 1932.
- [57] A. H. Jones. *J. Chem. Eng. Data*, 5:196, 1960.
- [58] I. Nitta y S. Seki. *J. Chem. Soc. Japan*, 64:475, 1948.
- [59] Hearon y Helin. *J. Am. Chem. Soc.*, 69:2908, 1947.
- [60] J. B. Pedley y A. M. Welsby A. S. Carson, P. G. Laye. *J. Chem. Thermodynamics*, 25:261, 1993.
- [61] *TRC Thermodynamics Tables, Selected Values of Properties of Chemical Compounds*. Texas A&M University, College Station, Texas.
- [62] E. Marceca y R. J. Fernández-Prini. *J. Chem. Thermodynamics*, 25:237, 1993.
- [63] E. Marceca y R. J. Fernández-Prini. *J. Chem. Thermodynamics*, 25:719, 1993.
- [64] S. Freed y K. M. Sancier. *J. Am. Chem. Soc.*, 74:1273, 1952.

- 
- [65] J. S. L. Yun K. K. Liang K. D. Tilly S. S. T. Ting H. Singh y J. H. Lee N. R. Foster, G. S. Gurdial. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:1955, 1991.
- [66] R. G. Kander y J. R. DiAndreth M. E. Paulaitis. *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 88:869, 1984.
- [67] P. C. Wu y P. Ehrlich. *AIChE Journal*, 19(3):533, 1973.
- [68] K. P. Johnston y S. Kim C. A. Eckert, D. H. Ziger. *J. Phys. Chem.*, 90:2738, 1986.
- [69] J. Schim y K. P. Johnston. *J. Phys. Chem.*, 95:353, 1991.
- [70] V. P. Spiridonov y A. A. Lopatkin. *Tratamiento Matemático de Datos Fisicoquímicos*. MIR, Moscú , 1973.
- [71] D. P. Fernández y R. J. Fernández-Prini. *Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem.*, 97(8):1, 1993.
- [72] R. J. Fernández-Prini y M. L. Japas. *J. Phys. Chem.*, 96:5115, 1992.
- [73] J. M. Prausnitz. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, 1969.
- [74] H. R. Corti y M. L. Japas R. J. Fernández-Prini. *High-Temperature Aqueous Solutions*. CRC Press, Inc., Florida, USA, 1992.
- [75] G. L. Röbling y E. U. Franck. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 87:882, 1983.
- [76] T. Brinck y P. Politzer J. S. Murray, P. Lane. *J. Phys. Chem.*, 97:5144, 1993.
- [77] R. F. Weimer y J. M. Prausnitz. *J. Chem. Phys.*, 42(10):3643, 1965.
- [78] H. O. Hooper. *J. Chem. Phys.*, 41:599, 1964.
- [79] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen*. Volumen I de 3, Springer, sexta edición, 1951.
- [80] I. B. Petsche y P. G. Debenedetti. *J. Phys. Chem.*, 95:386, 1991.
- [81] K. P. Johnston y D. G. Peck. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28:1115, 1989.

- [82] J. F. Brennecke y C. A. Eckert M. P. Ekart. Molecular analysis of phase equilibria in supercritical fluids. In T. J. Bruno y J. F. Ely, editor, *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, capítulo 3, CRC Press, Inc., 1991.
- [83] R. O. Neff y D. A. McQuarrie. *J. Phys. Chem.*, 77(3):413, 1973.
- [84] D. H. Ziger y C. A. Eckert. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22:582, 1983.
- [85] S. Kim y K. P. Johnston. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26:1206, 1987.
- [86] R. S. Pearlman y K. P. Johnston J. M. Wong. *J. Phys. Chem.*, 89:2671, 1985.
- [87] A. H. Harvey. *J. Phys. Chem.*, 94:8403, 1990.
- [88] J. L. Lebowitz. *Physica*, 73:48, 1974.
- [89] A. Bondi. *J. Phys. Chem.*, 68:441, 1964.
- [90] J. C. Wheeler. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 28:411, 1977.
- [91] G. C. Nielson y J. M. H. Levelt Sengers. *J. Phys. Chem.*, 91(15):4078, 1987.
- [92] J. T. Bartis y C. K. Hall. *Physica*, 78:1, 1974.
- [93] D. J. Vezzetti. *J. Chem. Phys.*, 77(3):1512, 1982.
- [94] D. J. Vezzetti. *J. Chem. Phys.*, 80(2):868, 1984.
- [95] E. A. Guggenheim. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 183:213, 1944.
- [96] E. A. Guggenheim. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 183:203, 1944.



Agradezco,

al Dr. Roberto Fernández Prini, por dirigir este trabajo con implacable rigurosidad, fomentando siempre la discusión creativa, y por su empeñado entusiasmo en llevar adelante ilusiones.

a Diego, Jorge, María Laura, Hugo y Daniel, por todos los consejos y secretos prestados o vendidos.

a Horacio, por el empujón que da al subgrupo de Termo de la Facu.

a mis compañeros de laboratorio, Jugo y las minitas: Lili, Ceci e Isa, por haber terminado con esa terrible soledad.

a mis compañeros de antaño, Pablo, Federico, Mauricio y Corina.

a mis compañeros de CNEA, Henry, Nelly, Oscar y Chiche.

a mis compañeros del DQIAQF, por la terapia de pasillo. A Mirelle, especialmente, por ampliar el equipamiento del laboratorio.

al grupo de Fotoquímica, por facilitarme sin rencor el HPLC, pieza vital para el desarrollo de este trabajo.

a los paladines del cientificismo naif, Valeria, Galo, Roberto, Jorgito, Darío, Marcia, José, Jugo y siguen los nombres.

a Luis y Silvana, por el vino-alegre que llevan dentro.

a las chicas de la Secretaría del INQUIMAE, por su excelente disposición.

a la Sra. María Ester por mantener el orden del laboratorio.

a Albor por los esquemas realizados con CAD.

al Dr. Rodolfo Biekofsky por colaborar en la tesis de Eli.

a Rolphie y Pablo por las salidas de solteros.

a mis compañeros de paddle, Eduardo, Pedro y J. Carlos; a la secta de Santa Clara; a Güiye y Bea, socios exclusivos del club "once a week"; a los amigos en el exterior, Dario, Elena, Ernesto (el otro), Carina, Marina, Omar, Martín y Daniela.

al Dr. B. Frydman, por brindarme un punto de referencia para la comparación.

al Director del PLAPIQUI por facilitarme eteno, para las mediciones experimentales.

al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por haberme brindado el espacio y el soporte económico para llevar adelante mi trabajo.

al Instituto de Química-Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, por sembrar.

al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Fundación Antorchas y a la Universidad de Buenos Aires, por el apoyo brindado al proyecto de investigación.

a mis padres, por la posibilidad.

a Felipe y Adali, por la eterna paciencia.