

## Tesis Doctoral

# Comportamiento crítico de soluciones diluídas de sustancias no polares

Fernández, Diego Pablo

1991

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 Master's and 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:**

Fernández, Diego Pablo. (1991). Comportamiento crítico de soluciones diluídas de sustancias no polares. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n2637\\_Fernandez](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2637_Fernandez)

**Cita tipo Chicago:**

Fernández, Diego Pablo. "Comportamiento crítico de soluciones diluídas de sustancias no polares". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1991. [http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis\\_n2637\\_Fernandez](http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n2637_Fernandez)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**Comportamiento crítico de  
soluciones diluidas  
de sustancias no polares**

Autor:

**Diego Pablo Fernández**

Director:

**Roberto Fernández Prini**

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

**-1991-**

Tesis  
2637



*A mis padres y hermanas*



## INDICE

### 1 Introducción.

1.1 La región crítica de los fluidos.	13
1.2 Mecánica estadística de fluidos densos.	26
1.3 Antecedentes y objetivos.	33
1.4 Resumen.	39

### 2 Determinación experimental.

2.1 Medidas espectroscópicas en celdas de alta presión.	43
2.2 Descripción del equipo experimental y de su operación.	47
2.3 Calibraciones y adquisición de datos.	51

2.4	Medición de la solubilidad de iodo en xenón.	54
2.5	Coefficiente de absorción óptica.	58
2.6	Campos experimentales.	62
2.7	Drogas utilizadas y su purificación.	66
3	Análisis termodinámico.	
3.1	Diagramas de fases para sistemas binarios.	69
3.2	Relaciones termodinámicas.	74
3.3	Aproximaciones.	84
3.4	Propiedades termodinámicas del xenón y del iodo.	91
4	Resultados.	
4.1	Puntos obtenidos.	101
4.2	Solubilidad isotérmica e isobárica.	106
4.3	Solubilidad como función de la densidad.	110
4.4	Volumen parcial molar a dilución infinita y $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ .	118
4.5	Entropía parcial molar a dilución infinita.	125
5	Aplicación de una teoría perturbacional.	
5.1	Formalismo de las teorías perturbacionales.	129
5.2	Una teoría para mezclas de fluidos.	143
5.3	Parámetro de interacción iodo-xenón.	153
5.4	Volumen parcial molar del iodo a dilución infinita.	163

6	Discusión.	
6.1	Propiedades de mezcla y funciones de correlación.	169
6.2	Propiedades de soluciones diluidas.	190
6.3	Conclusiones.	204
	Bibliografía.	207
	Apéndice.	217
	Agradecimientos.	221





—¿ Y qué es el error, y su sucedáneo, la mentira - prosiguió Zenón -, sino una especie de Caput Mortuum, una materia inerte sin la cual la verdad, harto volátil, no podría triturarse en los morteros humanos...

(Marguerite Yourcenar, *Opus Nigrum*, 1989, Alfaguara)



## INTRODUCCION

## 1.1. La región crítica de los fluidos.

Las anomalías críticas, importantes en una amplia zona del diagrama de fases de un fluido puro que rodea al punto crítico y que usualmente se denomina región crítica, involucran cambios de órdenes de magnitud en ciertas cantidades respecto de los valores que toman para las zonas de gases diluidos o de fluidos densos. La región crítica incluye buena parte de la curva de coexistencia líquido-vapor (curva binodal), que

limita la región termodinámica donde el fluido se hace metaestable respecto de la separación en dos fases fluidas de distinta densidad; ésta incluye a su vez a la curva que determina la región de inestabilidad mecánica (curva espinodal), en general bastante cercana a la anterior. El punto crítico, en virtud de la cercanía entre estados estables e inestables por pertenecer a ambas curvas, ha sido identificado como punto de estabilidad marginal. El extensivo estudio realizado desde fines del siglo pasado sobre el entorno inmediato de este punto ha dado lugar a una vasta literatura [1].

Los modelos teóricos que representan el comportamiento crítico de los fluidos puros han sido en parte inspirados por los de otros sistemas físicos que presentan transiciones de fase con punto crítico, como los modelos de espines diseñados para las transiciones magnéticas. La comparación anterior es posible ya que el comportamiento observado para las cantidades anómalas de los distintos sistemas puede ser descripto aparentemente con las mismas leyes fenomenológicas. Esta propiedad de los sistemas críticos, denominada universalidad, es comprensible en términos de la gran correlación microscópica que los caracteriza y que desdibuja el papel de los potenciales intermoleculares específicos; el fenómeno cooperativo que involucra a grandes conjuntos de moléculas, queda así como responsable principal del comportamiento macroscópico [2].

Desde el punto de vista termodinámico, los fluidos pueden describirse en términos de densidades (variables extensivas) y campos

(variables intensivas), siguiendo la terminología de Griffiths y Wheeler [3]. En coexistencia de fases, las densidades de las mismas difieren en general en sus valores, mientras que los campos coinciden. De acuerdo a la regla de las fases para un sistema puro, la coexistencia de dos fases fluidas deja sólo un grado de libertad, lo que da una curva (de coexistencia de fases), en un espacio de variables campo (fig. 1.1a). Si el espacio contiene una densidad como variable, surge una superficie de

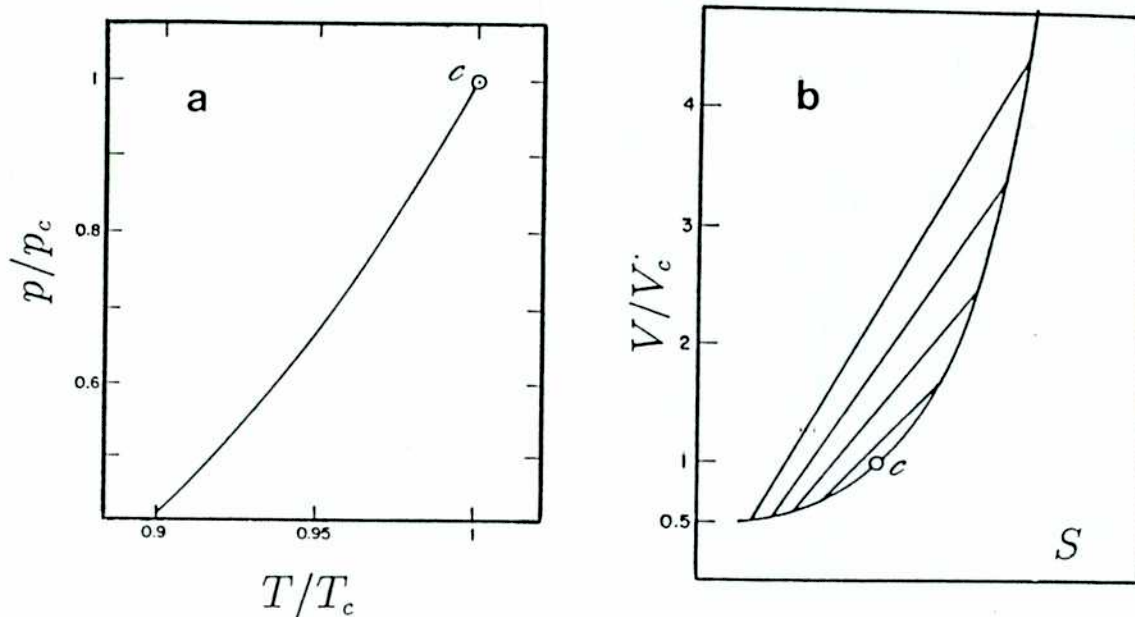


Figura 1.1.

Diagramas de fases presión-temperatura  $p$ - $T$  y volumen-entropía  $V$ - $S$ , para un fluido puro [4]. Los valores de  $p$ ,  $V$  y  $T$  están reducidos con los parámetros críticos  $p_c$ ,  $V_c$  y  $T_c$ .

coexistencia encerrada por una curva con ramas que conectan las distintas densidades de las fases (fig. 1.1b), y que colapsa a una curva como la anterior si la descripción es únicamente en términos de campos. La continuidad de la curva de coexistencia implica el acercamiento de los valores de las densidades de cada una de las fases hacia un valor común, situación alcanzada en el punto crítico. Mas allá de este punto no es posible hacer una distinción entre fases líquida y vapor.

En el caso de un fluido de dos componentes que no reaccionan químicamente, son necesarias tres variables termodinámicas de acuerdo a la regla de las fases. La condición de coexistencia de dos fases define una superficie en el espacio de variables campo independientes. A través de esta superficie, las densidades cambian en forma discontinua, pero al moverse por ella, se debe alcanzar un punto donde tal discontinuidad desaparece. La condición para la existencia de este punto crítico deja aún una variable libre, lo que significa que el punto crítico es univariante, o sea parte de una línea crítica. De este modo, la topología de los diagramas de fases para sistemas multicomponentes puede ser mucho más complicada que para los sistemas puros, dando lugar a fenómenos que no son posibles en estos últimos, como la azeotropía crítica. La figura 1.2 representa algunas de las posibilidades más simples para el diagrama de fases de una mezcla binaria de fluidos; 1.2a es el caso más simple posible, con una única línea crítica que une continuamente los puntos críticos de los componentes puros; en 1.2b aparecen dos líneas críticas, una para el equilibrio líquido-líquido y

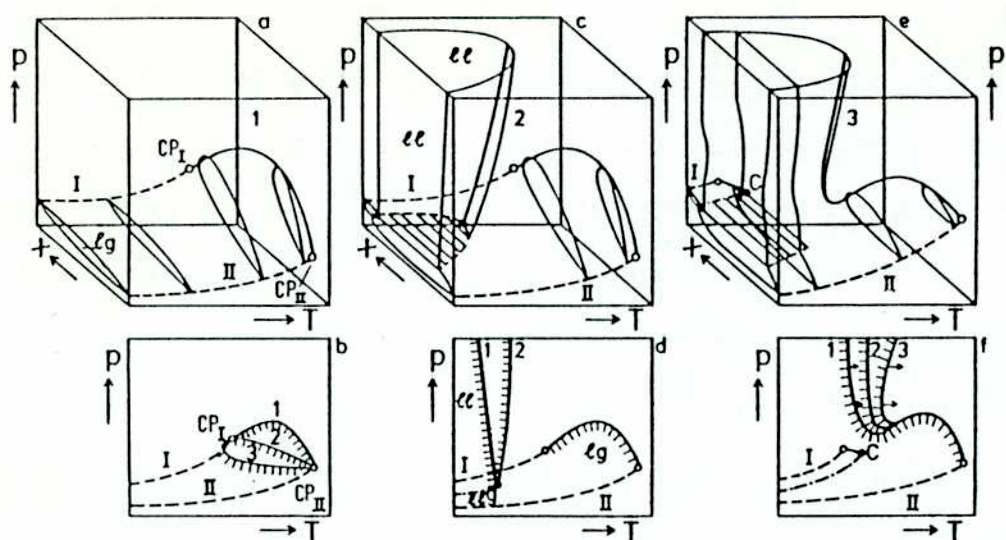


Figura 1.2.

Perspectiva  $p$ - $T$ -fracción molar  $x$  (a, c, y e) y proyecciones  $p$ - $T$  (b, d y f) del diagrama de fases para un fluido binario [5].  $ll$ ,  $lg$ : equilibrios líquido-líquido y líquido-gas; CP : puntos críticos de los componentes puros I y II; (---) componente puro, (—) dos fases y (---) tres fases; C: punto crítico final; 1, 2 y 3: distintas formas que pueden tomar las líneas críticas, sombreadas en la zona de dos fases.

otra para el equilibrio líquido-vapor; en 1.2c las líneas críticas anteriores se unen dando lugar a una continuidad entre los distintos tipos de criticidad.

El desdoblamiento de un sistema en fases distintas puede encararse termodinámicamente considerando las condiciones de estabilidad del equilibrio. Cuando la curva espinodal o de inestabilidad material es alcanzada, el sistema homogéneo se hace inestable frente a un sistema heterogéneo compuesto por más de una fase; si este desdoblamiento



conduce a valores cercanos para las densidades de las fases en equilibrio, como ocurre en la cercanía de algún punto crítico, el costo energético para la transformación de una fase en otra es muy pequeño, siendo estrictamente nulo en dicho punto. Esta característica determina la divergencia de ciertas cantidades, como la compresibilidad isotérmica  $K_T$  del fluido puro, asociada microscópicamente con la integral a todo el espacio de la función de correlación de a pares  $g(r)$  para un sistema uniforme, según,

$$K_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.1)$$

$$\rho^2 g(r) = \langle \rho(r) \rho(0) \rangle \quad (1.2)$$

$$\rho K_T / \beta = 1 + \rho \int [g(r) - 1] dr = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (1.3)$$

donde  $\rho$  es la densidad numérica global del sistema,  $\rho(r)$  es la densidad en el punto  $r$ ,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\langle \dots \rangle$  significa promedio en el ensamble,  $\beta = 1/kT$  y  $N$  es el número de partículas. Así, en el sistema crítico, muy susceptible a las perturbaciones, la función de correlación de a pares resulta de largo alcance. Esto, que induce a pensar en fenómenos cooperativos de muchas moléculas, determina entonces ciertas características que con buena aproximación son independientes de los potenciales intermoleculares, dependiendo más bien de propiedades muy

generales, como la dimensionalidad del sistema.

Las condiciones de estabilidad del equilibrio pueden derivarse a partir de la condición de entropía máxima ( o energía interna  $U$  mínima) para un sistema aislado en equilibrio. De manera más general, estas condiciones pueden formularse a partir de los extremos que cualquier potencial termodinámico característico adquiere en el equilibrio [6]. Por ejemplo, la consideración de la energía interna para un sistema puro da como resultado,

$$\begin{vmatrix} T/C_V & 1/V\alpha_S \\ 1/V\alpha_S & 1/VK_S \end{vmatrix} \text{ y sus menores } > 0 \quad (1.4)$$

donde  $C_V$  es el calor específico a volumen constante, y  $K_S$  y  $\alpha_S$  son los coeficientes de compresibilidad y expansión adiabáticos. La condición de estabilidad requiere entonces que  $C_V$  y  $K_S$  sean positivos para que el sistema sea estable. La matriz anterior, de derivadas de segundo orden de  $U(S,V)$ , transformada mediante el uso de relaciones termodinámicas, determina el grado de aumento de  $U$  frente a una perturbación del sistema en equilibrio. En el punto crítico, el determinante  $\mathcal{D}$  de la matriz anterior, que puede transformarse según,

$$\mathcal{D} = T/C_V K_T V \quad (1.5)$$

donde  $K_T$  es el coeficiente de compresibilidad isotérmica definido en (1.1), se anula en virtud de la divergencia de este último, perdiendo la condición de definido positivo. El sistema alcanza así un estado de estabilidad marginal, para el cual la respuesta a cambios en los parámetros intensivos es muy pronunciada. Esta respuesta, dada por la inversa de la matriz anterior, implica la divergencia de  $K_T$ ,  $C_p$  y  $\alpha_p$ , siendo estos últimos el calor específico a presión constante y el coeficiente isobárico de expansión.

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

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \geq 0, \quad i, j=1, 2 \quad (1.6)$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$ . Es ahora la susceptibilidad osmótica  $\chi_{Tp} = (\partial N_i / \partial \mu_i)_{T, p}$ , en lugar del coeficiente de compresibilidad  $K_T$ , la que diverge en la línea crítica. Esto entraña una diferencia con los sistemas puros, cuya curva espinodal para el diagrama de fases  $p$ - $V$  está determinada por la inestabilidad mecánica ( $K_T \geq 0$ ). Para las mezclas, la curva de inestabilidad, y por lo tanto la de coexistencia de fases, manifiestan las condiciones termodinámicas de inestabilidad material dadas por la ecuación anterior. Relaciones análogas a la ecuación (1.3) en términos de las funciones de correlación

de a pares de la solución  $g_{ij}(r)$  y las susceptibilidades osmóticas, ilustran las divergencias en la línea crítica de las fluctuaciones de concentración de las distintas especies del sistema mezcla.

Las propiedades divergentes de los sistemas críticos se corresponden con algún tipo de singularidad en las funciones que describen dichas propiedades. Una descripción conveniente para éstas puede formularse en términos de leyes de potencias, que dan cuenta del valor de la propiedad en función de alguna variable que mide la distancia al punto crítico, junto con un exponente crítico que determina la forma de la divergencia; obviamente, este último dependerá del camino de acercamiento considerado. Por ejemplo, para la compresibilidad isotérmica puede escribirse,

$$K_T = C (\delta T)^{-\gamma}, \quad T > T_c, \quad \rho = \rho_c \quad (1.7)$$

donde  $\delta T = T/T_c - 1$ ,  $\gamma$  es el exponente crítico para temperaturas supercríticas, a lo largo de la isocora crítica, y  $C$  es una constante. De acuerdo al valor que predicen para los exponentes críticos, las teorías pueden dividirse en clásicas y no clásicas. Las primeras involucran una energía de Helmholtz  $A$  dada por una función analítica; los exponentes que surgen de esta condición son los mismos que provienen por una aproximación de campo medio sobre una formulación microscópica, i.e. la energía potencial para una dada molécula es considerada igual al promedio estadístico de la energía potencial de todas las moléculas, de

modo que no se tienen en cuenta las fluctuaciones locales. Así, los valores experimentales que se obtienen para los exponentes críticos de los fluidos no coinciden bien con los correspondientes a la descripción anterior; aparecen así modelos no clásicos, como el de Ising en tres dimensiones, que mejoran notablemente la predicción [4].

En general, para cualquier región crítica pueden considerarse dos zonas, aunque el límite entre ambas no es fácil de definir: una zona inmediatamente adyacente a la superficie crítica, donde la descripción, a riesgo de grandes errores, es no clásica, y una zona más alejada, donde si bien las propiedades del sistema manifiestan la cercanía de la criticidad, una descripción clásica puede dar cuenta de las mismas. La zona intermedia, denominada de cruce (crossover), es poco conocida y de difícil representación.

Para el caso particular de un sistema binario de componentes con valores muy diferentes para sus parámetros críticos, la línea crítica puede ser interceptada por el equilibrio de solubilidad, determinando que dicha línea deje de existir a partir de cierta composición por encima de la cual sólo puede aparecer una única fase fluida mezcla; cuando la composición del punto crítico final es pequeña, éste aparece cerca del punto crítico del solvente puro (v. sección 3.1). Ahora bien, si los estados del sistema diluido corresponden a condiciones no muy cercanas a la línea crítica, de pequeña longitud por lo dicho antes, puede darse la situación siguiente: una compresibilidad  $K_T$  de la solución alta, que manifiesta la cercanía de estados

mecánicamente inestables ( $K_T > 0$ ), y una compresibilidad osmótica baja, ya que la solución es diluida y  $\chi_{Tp}$  tiende a cero en el límite de dilución infinita. De este modo, la región crítica de la mezcla diluida está esencialmente constituida por la del solvente puro, que determinará las características de criticidad del sistema (clásicamente fuera del entorno inmediato del punto crítico). Por otro lado, sólo para la inmediata cercanía de la línea crítica la inestabilidad material jugará el papel preponderante; en particular, la incompatibilidad entre la divergencia de  $\chi_{Tp}$  a lo largo de la línea crítica y la condición  $\chi_{Tp} \rightarrow 0$  en el límite de dilución infinita, hará que las propiedades en esta zona dependan muy fuertemente del camino de acercamiento considerado [7].

La situación anterior delimita entonces la región de interés para el presente trabajo: los estados del sistema que serán investigados corresponden a una zona de la región crítica de la solución (soluto2-solvente1) no muy cercana de la línea crítica. Así, la densidad  $\rho$  y la compresibilidad  $K_T$  de la solución serán esencialmente las del solvente puro,  $\rho_1^*$  y  $K_{T1}^*$ , donde el asterisco indica fase pura (v. sección 3.3). No obstante, las propiedades parciales molares del soluto, definidas según,

$$F_2 = \left( \frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{Tp} \quad (1.8)$$

donde  $F$  es una densidad de la solución, como el volumen o la entropía, y  $n_2$  es el número de moles del soluto, reflejarán la criticidad del medio,

dando lugar a un comportamiento anómalo respecto del detectado para las soluciones diluidas alejadas de condiciones críticas.

Respecto de los distintos tipos de comportamiento para las propiedades termodinámicas de los fluidos puros o mezclas en condiciones críticas, es posible una descripción geométrica como la realizada por Griffiths y Wheeler (GW) [3], en términos de campos  $C$  y densidades  $D$ , lo que permite generalizar fácilmente el caso puro al sistema multicomponente. De acuerdo a este análisis, las cantidades  $Q=(\partial D/\partial C)_{X,Y,\dots}$  manifestarán distinto tipo de comportamiento crítico de acuerdo a las variables que se mantengan constantes:  $Q$  divergerá fuertemente si  $X,Y,\dots$  son todas variables campos, débilmente si una de dichas variables es una densidad, y no habrá divergencia si dos o más variables son densidades. Fuertemente significa con una combinación de exponentes críticos con valor cercano al exponente de  $K_T$  a lo largo de la isocora crítica ( $\gamma = 1.24$ ), y débilmente con una combinación cercana al exponente de  $C_v$  a lo largo del mismo camino ( $\alpha = 0.1$ ), dependiendo su valor exacto del camino de acercamiento considerado, *i.e.* para cada una de las tres posibilidades anteriores existen caminos de acercamiento más y menos fuertes. Por ejemplo, el camino asintótico a la línea de coexistencia, donde es posible probar que se mantiene constante una densidad, es un camino de menor divergencia que cualquier trayectoria no asintótica, donde es posible probar que se mantiene constante una relación de campos (*c.f.* fig. 1.1a). En un fluido multicomponente, es posible un nuevo camino, el asintótico a la superficie crítica, que es

un punto para el fluido puro; es posible probar que ésta es una dirección donde dos densidades se mantienen constantes, por lo que resulta una trayectoria menos divergente que las dos anteriores. Se supone además para la clasificación anterior que la superficie crítica o la superficie de coexistencia no tienen una orientación geométrica especial respecto de las variables campos, lo que sucedería por ejemplo para los extremos de las líneas críticas de la figura 1.2.

El análisis anterior es puramente geométrico y no hace ningún tipo de hipótesis sobre los exponentes críticos. Así, éstos pueden considerarse clásicos o no clásicos. No obstante, este tipo de análisis es sumamente útil ya que permite predecir cualitativamente el comportamiento de las cantidades de interés. Por ejemplo, mientras la compresibilidad isotérmica  $K_T$  divergerá fuertemente para un fluido puro, la correspondiente a la mezcla binaria a concentración constante  $K_{Tx} = -1/V(\partial V/\partial p)_{Tx}$ , divergerá sólo débilmente, ya que se mantiene constante la fracción molar  $x = n_2/(n_1 + n_2)$ , una densidad. En este caso, la divergencia fuerte corresponde a la susceptibilidad osmótica definida antes, para la que sólo variables campos ( $T$  y  $p$ ) se mantienen constantes. Por otro lado, para la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}$ , inversa de una densidad respecto de un campo, el análisis de GW predice una anomalía débil (tiende débilmente a cero) en el punto crítico de la mezcla. Sin embargo, este tipo de anomalía (con exponentes críticos cercanos al exponente  $\alpha$ ), sólo pueden detectarse en la inmediata cercanía del punto crítico, por lo que prácticamente puede considerarse inexistente.



## 1.2 Mecánica estadística de fluidos densos.

El formalismo de la mecánica estadística, tal como fue desarrollado por Gibbs, dio lugar a grandes avances en la interpretación de las propiedades de los fluidos durante las primeras décadas del siglo. Ejemplo de esto fueron los trabajos de Ornstein en relación con el problema de la opalescencia crítica y el desarrollo de la ecuación de estado del virial por Ursell, Yvon y Mayer [8]. Sin embargo, al no existir para los fluidos densos ningún modelo de resolución exacta como en el caso de los gases diluidos o los sólidos cristalinos, fue recién con el advenimiento de los métodos de simulación a mediados de siglo cuando el antiguo problema del "volumen excluido" pudo ser definitivamente resuelto, al mismo tiempo que confrontado con la información estructural que aportaban los ya conocidos métodos experimentales de dispersión de neutrones y de rayos X.

De este modo, el conocimiento estructural de los líquidos simples que aportó el estudio del modelo de "esferas duras" permitió, sobre la base de desarrollos tipo virial, encontrar aproximaciones útiles para las ecuaciones integrales que resuelven el problema de obtener la función de correlación de a pares para un fluido uniforme  $g(r)$  a partir de un determinado potencial entre los pares de moléculas de un fluido puro. El conocimiento de esta función permite el cálculo, a través de relaciones bien conocidas [9], de la energía interna (1.9) y la ecuación de estado (1.10), con la aproximación de potenciales

intermoleculares aditivos de a pares, y del coeficiente de compresibilidad isotérmica (1.3), sin aproximación alguna.

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^{\infty} g(r) v(r) r^2 dr \quad (1.9)$$

$$\beta p/\rho = 1 - (2\pi\beta\rho/3) \int_0^{\infty} g(r) v'(r) r^2 dr \quad (1.10)$$

La ecuación (1.9) representa la energía exceso por partícula, respecto de la ideal, para un fluido homogéneo de densidad  $\rho$  y potencial de interacción para sus  $N$  moléculas,

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{1 < j}^N \sum v(r_{1j}) \quad (1.11)$$

En la ecuación (1.10), llamada ecuación del virial,  $v'(r)=dv/dr$ . La figura 1.3 muestra la comparación de valores experimentales para la ecuación de estado del xenón con los resultados que se obtienen mediante las ecuaciones (1.3) y (1.10) haciendo uso de la función de correlación de a pares calculada por la aproximación de Percus y Yevick (PY) [10] para un potencial intermolecular de Lennard-Jones (LJ); el acuerdo obtenido mediante la ecuación (1.3) es muy bueno para densidades bajas pero se va deteriorando a medida que aumenta la densidad, mientras que la ecuación (1.10) en general conduce a acuerdos más pobres.

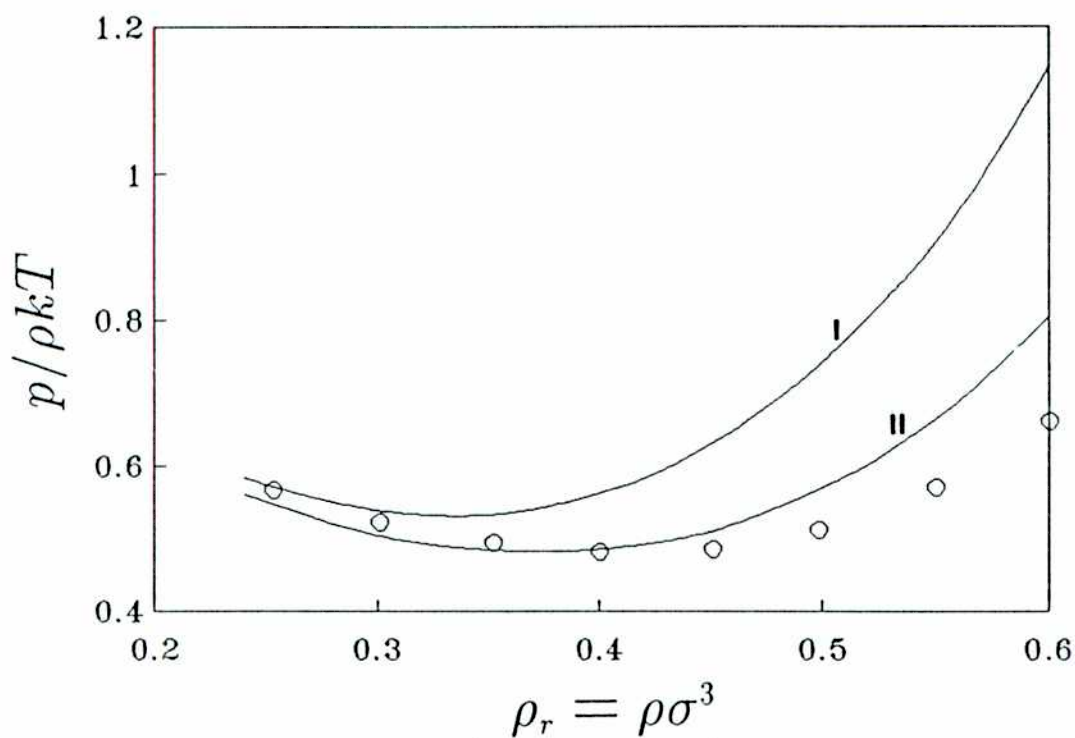


Figura 1.3.

Isoterma de la ecuación de estado para xenón de 315.42 K.

(o) valores experimentales [11]; (I) valores calculados con la aproximación PY-LJ y la ecuación (1.10); (II) idem anterior y la ecuación (1.3) [12];  $\sigma$  es el parámetro de LJ dado en la tabla 5.3 (I).

Paralelamente al desarrollo de las ecuaciones integrales, el rol fundamental del carozo duro en la estructura de los líquidos densos dio lugar a tratamientos perturbativos que modelaban los sistemas reales como un conjunto de esferas duras, perturbado con un potencial de largo alcance y suave variación. Con el esquema más usual, las propiedades

termodinámicas resultan iguales a las del sistema de referencia de esferas duras, a menos de un término de corrección del mismo orden de magnitud proveniente de la perturbación, siendo la contribución de los términos de orden superior mucho más pequeña [9]. Mediante las teorías perturbacionales es posible mejorar notablemente el acuerdo con los valores experimentales de la ecuación de estado respecto del que se obtienen de las ecuaciones integrales en la zona de fluido denso, donde estas últimas presentan grandes desacuerdos, como es notorio en la figura 1.3.

Extensiones para mezclas de fluidos se han desarrollado a partir de los tratamientos anteriormente mencionados. En estos casos, un problema adicional importante radica en la forma de elegir los parámetros que caracterizan la interacción entre moléculas distintas (reglas de combinación), en general mucho menos conocida que la correspondiente a los compuestos puros. Así, al ser las propiedades exceso de mezcla, es decir las referidas a las de la mezcla ideal más los componentes puros, muy pequeñas comparadas con las propiedades totales, el criterio elegido para expresar las interacciones cruzadas puede ser un elemento crucial para los resultados de estas teorías. Por ejemplo, la fuerte cancelación entre los términos de referencia y de primer orden que aparece en las teorías perturbativas, determina una extremada sensibilidad del resultado final con la variación de los parámetros moleculares [13]. De este modo, las predicciones para los valores de las propiedades exceso resultan comparables con los

experimentales sólo en la medida que se permite algún apartamiento de las reglas de combinación, mediante parámetros ajustables para cada sistema particular. Por otro lado, a favor de las teorías estadísticas, la predicción de los resultados de simulación para las propiedades exceso de sistemas modelos es buena, lo que sugiere que el conocimiento de los verdaderos potenciales intermoleculares permitiría una ajustada descripción para los sistemas reales.

Una variante bastante relacionada con las teorías perturbacionales para mezclas está constituida por las llamadas teorías de  $n$  fluidos, que describen al sistema como una mezcla ideal de  $n$  fluidos hipotéticos, con potenciales intermoleculares que dependen de los correspondientes a los componentes reales puros y de la composición. Esta clasificación descansa sobre la base de potenciales intermoleculares de igual funcionalidad para todas las interacciones posibles (mezclas conformales), lo que conduce necesariamente al cumplimiento del principio de estados correspondientes [14]. De las distintas posibilidades, la más satisfactoria para describir una mezcla binaria de compuestos similares corresponde a una teoría de un fluido que utiliza las reglas de mezcla de van der Waals (1fvdW), junto con ciertos resultados estadísticos para el fluido puro modelo de LJ. Un tratamiento de este tipo [15], provee un buen acuerdo con las predicciones de las teorías perturbativas para mezclas de moléculas con potenciales de interacción de LJ con parámetros similares y con resultados de simulación. Sin embargo, una clara ventaja de las teorías perturbativas

es que presentan la posibilidad de utilizar potenciales intermoleculares no necesariamente conformales, por lo que no están atadas al cumplimiento de ninguna ley de estados correspondientes.

El comportamiento de las teorías de ecuaciones integrales y perturbacionales en relación con la cercanía del estado crítico para fluidos puros y mezclas fue encarado mucho más recientemente. La tabla 1.1 compara los valores experimentales de los parámetros críticos para el argón y el xenón, reducidos por los parámetros de LJ, con resultados de simulación (MC), de ecuaciones integrales (PY y HNC) y de teorías perturbacionales (BH2 y WCA). En todos los casos que se use una teoría

Tabla 1.1.  
Parámetros críticos para el fluido de LJ calculados por distintos métodos y valores experimentales para argón y xenón.

	$\rho_c \sigma^3$	$kT_c / \epsilon$	referencia
argón	0.316	1.26	[9]
xenón	0.338	1.29	[9]
MC	0.31	1.33	[16]
PY	0.283	1.319	[17]
HNC	0.26	1.25	[18]
WCA	0.3	1.44	[19]
BH2	0.33	1.38	[20]

perturbacional o de ecuaciones integrales, es de esperar comportamiento clásico para los exponentes críticos que surjan, en la medida en que sólo es posible prácticamente resolver el problema para funciones de distribución de dos partículas. Fuera del entorno inmediato del punto crítico, pero en zonas donde las correlaciones son importantes, el comportamiento es cuantitativamente aceptable, como sugiere la comparación de la ecuación de estado experimental del xenón de la figura 1.3 con la predicción de una teoría de ecuaciones integrales, o como se analizará en detalle más adelante para las teorías perturbacionales (v. sección 5.1).

Si bien los resultados de las teorías perturbacionales o de ecuaciones integrales para los parámetros críticos son bastante coincidentes, las últimas presentan la ventaja de poder predecir funciones de correlación de largo alcance en la región crítica (v. sección 6.1). Por el contrario, si la teoría perturbacional toma como sistema de referencia al modelo de esferas duras, las funciones de correlación predichas serán esencialmente las de este sistema, que no puede manifestar transición de fase líquido-vapor a ninguna densidad.

En cuanto al comportamiento crítico de mezclas, se ha investigado la forma que presentan las líneas críticas líquido-vapor para fluidos binarios de LJ mediante la aproximación de PY [21], obteniéndose buenos acuerdos con las predicciones de simulación y de la teoría de  $1fvdW$ . El mismo tipo de fenómeno fue estudiado a través de una teoría perturbativa [22], que permite la predicción de los resultados

experimentales para sistemas simples como argón-kriptón cuando se usa un par de parámetros ajustables para las reglas de combinación.

De acuerdo a los resultados comentados en los párrafos anteriores las teorías de ecuaciones integrales y perturbacionales extendidas a mezclas pueden aparentemente ser usadas como una base microscópica para la predicción del comportamiento termodinámico de mezclas de fluidos, incluyendo en particular la región crítica. Cualquier estudio de este tipo excluye claramente desde el vamos el entorno inmediato de la criticidad, donde una descripción no clásica es esencial a riesgo de grandes errores. No obstante, esto deja una importante región donde los efectos de una longitud de correlación varias veces mayor que el alcance de los potenciales intermoleculares modifica sustancialmente las propiedades de la solución respecto del comportamiento típico de fluidos densos hacia un lado, y de gases diluidos hacia el otro.

### 1.3 Antecedentes y objetivos.

Las soluciones en fluidos supercríticos han encontrado interesantes aplicaciones tecnológicas [23,24]. Por ejemplo, la posibilidad de utilizar solventes no contaminantes como el  $\text{CO}_2$ , de fácil recuperación, ha permitido la implementación de procesos separativos industriales



relacionados con la industria alimenticia y del petróleo; al mismo tiempo, la posibilidad de un cambio prácticamente continuo en las propiedades fisicoquímicas para los fluidos en su región crítica, con moderadas variaciones en los campos, permite un uso muy ventajoso de estos sistemas como fase fluida cromatográfica [25], o como medio para controlar la velocidad de una reacción química [26].

De acuerdo a esto, es interesante contar con una herramienta teórica que pueda predecir las propiedades de las mezclas en una amplia región del espacio de fases fluidas. En las secciones precedentes fueron sintetizadas algunas características para dos regiones bien definidas de este espacio: la región crítica, con correlaciones de largo alcance, y la zona cercana al punto triple, con una estructura muy similar a la del fluido de esferas duras. Por los comentarios expuestos, si no se considera el entorno inmediato del punto crítico, es aparentemente posible describir mediante teorías perturbacionales o de ecuaciones integrales a la mayor parte del diagrama de fases fluidas de la solución.

En general, el tratamiento teórico que se ha hecho de estos sistemas corresponde al uso de ecuaciones de estado con unos pocos parámetros, como la de Peng y Robinson, de poca utilidad para componentes con constantes críticas muy distintas, o bien al empleo del modelo de esferas duras, cuya ecuación de estado se complementa con un término atractivo del tipo de van der Waals [27-29]. Los procedimientos anteriores responden en parte a la complejidad de los potenciales de

interacción que puedan representar a los sistemas conocidos. En este sentido, la elección del sistema Iodo-xenón para el presente trabajo hace posible una confrontación empírica con la predicción de las teorías estadísticas fácilmente resolubles para potenciales de LJ. Evidentemente, esto sólo puede ser una aproximación, ya que los potenciales de LJ no pueden representar desde el vamos a los sistemas puros, mientras que las mezclas presentan el problema adicional de la interacción cruzada, menos conocida que la correspondiente a pares iguales de moléculas; por otro lado, las funciones de correlación que consideren estas teorías pueden diferir de las reales, sobre todo en la cercanía del punto crítico, donde las correlaciones son de largo alcance.

De esta manera, difícilmente las aproximaciones estadísticas más simples puedan representar las propiedades de mezcla como la compresibilidad  $K_T$ , sobre todo en la región crítica. Al mismo tiempo, es de esperar que cuanto mejor sea la descripción del solvente puro por el término de referencia, al menos para soluciones diluidas las teorías perturbacionales provean una buena representación de la mezcla, tan satisfactoria como la de los fluidos densos. El uso de las propiedades experimentales para el solvente puro, como su densidad  $\rho_1^*$  y su compresibilidad  $K_{T1}^*$ , puede resultar así una alternativa conveniente cuando el interés está puesto en las propiedades de la mezcla diluida [30]. La determinación de los parámetros moleculares apropiados para la descripción y su dependencia con las distintas variables del sistema

puede entonces contribuir a delimitar la zona de la región crítica donde una teoría perturbativa con las características anteriores pudiera aplicarse. Respecto de las teorías de ecuaciones integrales para mezclas, es posible sacar provecho del análisis de las funciones de correlación de a pares que éstas proveen para la región crítica de la mezcla: el largo alcance que dichas funciones manifiestan puede contribuir a la comprensión de la estructura de las soluciones cercanas a criticidad.

Ya a fines del siglo pasado se conocía la capacidad de los gases a alta presión para formar soluciones con distintos sólidos. Por ejemplo, el dióxido de carbono líquido cercano a condiciones críticas fue utilizado para solubilizar iodo, en relación con la discusión acerca de la persistencia del estado líquido [31], y la solubilidad fue posteriormente determinada [32]. Ejemplos de otros sistemas cuya solubilidad supercrítica es conocida son:  $C_2Cl_6-CO_2$  [33],  $C_{10}H_{10}-CO_2$  y  $C_{10}H_{10}-C_2H_4$  [34-36],  $C_{10}H_{10}-Xe$  [37], solutos orgánicos en Xe [38], algunos gases nobles y  $CH_4$  en agua y agua pesada [39], e  $H_2$  y  $N_2$  en agua [40]. La mayoría de los casos anteriores corresponden a situaciones más bien alejadas del punto crítico, donde las variaciones de la solubilidad con la presión, la temperatura o la densidad del medio son, al igual que para los sistemas densos cercanos a sus puntos triples, aproximadamente monótonas.

Si las condiciones del sistema pertenecen a la región crítica, la situación respecto de los fluidos densos cambia fundamentalmente: la

solubilidad depende fuertemente de los campos  $p$  ó  $T$  [41,42], aunque suavemente de la densidad [43]. Esta diferencia es comprensible de acuerdo al gran crecimiento en la región crítica de  $K_T$  y  $\alpha_p$ , divergentes en el punto crítico. Dicho de otro modo, si la solubilidad depende, tal como es de esperar, de la densidad del medio, aquélla manifestará las anomalías críticas de esta última, *i.e.* sus derivadas respecto de campos divergerán fuertemente siempre que se mantengan constantes este último tipo de variable. El camino de saturación (equilibrio de fases sólido-fluido) corresponde a un camino de potencial químico constante, ya que por las condiciones de equilibrio el potencial químico de la solución es igual al del sólido puro, que depende muy suavemente de  $p$  ó  $T$ . Así, la solubilidad isotérmica o isobárica, como función de  $p$  ó  $T$  respectivamente, tendrá, de acuerdo al análisis de GW, pendientes divergentes en el punto crítico final, único punto de la línea crítica que pertenece al camino de saturación. Por otro lado, al estar las derivadas de la solubilidad anteriores relacionadas con el volumen y la entropía parciales molares del soluto,  $V_2$  y  $S_2$ , éstas serán anómalas respecto de las encontradas en fluido densos. Distintas medidas experimentales confirman esta tendencia, tanto para  $V_2$  [44-49] como para  $S_2$  [50-52].

Los sistemas conocidos pueden clasificarse en dos grupos de acuerdo al signo de la divergencia del volumen parcial molar del soluto a dilución infinita  $V_2^\infty$ : volúmenes divergentes a menos infinito, como los detectados para  $C_{10}H_{10}-CO_2$ , alcanfor- $C_2H_4$ , etc, y sistemas con

divergencias positivas, como los gases nobles,  $N_2$ ,  $H_2$ , etc. en agua. El primer grupo está constituido por solutos más volátiles que el solvente, *i.e.* con parámetros críticos mayores; el segundo presenta una relación de parámetros críticos inversa. Desde el punto de vista de las interacciones moleculares esta clasificación puede asociarse con interacciones repulsivas para el primer caso y atractivas para el segundo. Así, la introducción en el fluido crítico de una molécula de soluto, con una interacción con el solvente más atractiva que la correspondiente a los pares de moléculas de solvente, da lugar a una fuerte disminución del volumen de la mezcla; una interacción soluto-solvente "repulsiva", dará lugar a la situación contraria.

Es difícil establecer un límite preciso, en términos de los potenciales intermoleculares, entre las dos subclases de universalidad manifestadas por las mezclas binarias. Por otro lado, este comportamiento ha dado lugar a algunas imágenes para la estructura de la solución relacionadas con la formación de racimos (clusters), alrededor de la molécula de solutos atractivos. La posibilidad de describir al sistema medido en el presente trabajo con el modelo de LJ y alguna aproximación estadística, permite indagar a partir de las predicciones de éstas últimas acerca de los interrogantes anteriores.

Por último, la extensiva utilización del iodo como soluto en el estudio de las soluciones densas, hace posible una comparación de las propiedades de éstas últimas con las correspondientes a las de una solución con densidad muy variable por estar en la región crítica. Con

el uso de las medidas obtenidas para iodo-xenón, el análisis referido puede contribuir a establecer cuál es la manera más apropiada de comparar entornos tan disímiles para el soluto.

#### 1.4. Resumen.

El capítulo 2 describe el equipo experimental diseñado y construido, junto con las operaciones necesarias para obtener la solubilidad del iodo en xenón a partir de datos de absorción de luz, presión y temperatura; se detalla la obtención del coeficiente de absorción óptica, a partir de la medida anterior sobre soluciones de concentración conocida y algunos datos espectroscópicos para el iodo puro gaseoso.

El capítulo 3 describe los diagramas de fases para sistemas de dos componentes. A partir de las condiciones de equilibrio de fases para el sistema de interés (fase sólida pura-fase fluida mezcla), se obtienen expresiones para las cantidades  $V_2^\infty$ ,  $S_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ , en función de la solubilidad y sus primeras derivadas respecto de los campos  $p$  y  $T$ . Se analiza en particular la aproximación de considerar al sistema suficientemente diluido como para que la densidad y la compresibilidad isotérmica del sistema sean esencialmente las del solvente puro; para ésto se emplea un desarrollo en serie de la energía de Helmholtz  $A$ , alrededor del punto crítico, y se obtienen condiciones sobre las

propiedades medidas que acotan el entorno de validez de la aproximación considerada. Finalmente, se analizan los distintos datos experimentales existentes para la ecuación de estado del xenón y a partir de éstos se obtiene una descripción para toda la región termodinámica de interés, de la cual pueden obtenerse datos de densidad y coeficientes de compresibilidad isotérmica y expansión isobárica.

El capítulo 4 presenta los resultados de solubilidad de Iodo en xenón a lo largo de cuatro isoterms ( $\mathcal{T}_1 - \mathcal{T}_4$ ), dos subcríticas y dos supercríticas, y una isobara supercrítica (I), de la región crítica del xenón. Los distintos datos de solubilidad pueden ajustarse convenientemente mediante polinomios en la densidad del solvente puro y a partir de éstos pueden derivarse valores para  $V_2^\infty$ ,  $S_2^\infty$  y  $(\partial p / \partial x)_{TV}^\infty$ .

El capítulo 5 analiza los datos de solubilidad mediante una teoría perturbacional para mezclas que considera un sistema de referencia de esferas duras y una perturbación con potenciales de LJ. El parámetro de energía para la interacción cruzada Iodo-xenón que se obtiene para éste último del ajuste de la teoría con los datos experimentales de solubilidad y densidad del solvente resulta dependiente de la densidad, pero no de la presión o la temperatura, en forma aproximadamente lineal. Finalmente, se obtienen los valores de  $V_2^\infty$  que predice la teoría anterior con el uso de la compresibilidad experimental del xenón  $K_{T_1}^\bullet$ .

El capítulo 6 describe la predicción obtenida por distintos autores a partir de la ecuación de Ornstein y Zernike, resuelta en la

aproximación de Percus y Yevick, para las funciones de correlación de a pares cerca del punto crítico y algunas de las propiedades de la solución, como  $V_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ , que pueden obtenerse con las relaciones de Kirkwood y Buff a partir de las funciones de correlación anteriores. El análisis para el alcance de estas funciones permite indagar en la estructura de los sistemas de interés, y establecer algunos interrogantes en relación con las funciones de correlación que utilizan las teorías perturbativas. Por otro lado, las propiedades de la mezcla iodo-xenón obtenidas son comparadas con las correspondientes a las de soluciones de iodo en distintos solventes simples, en condiciones cercanas a las de sus puntos triples; de este modo, es posible establecer cuales son las propiedades de la solución que hacen pertinente una comparación entre entornos muy distintos para un mismo soluto. Finalmente se consideran las conclusiones finales que pueden formularse a partir del presente trabajo.





## DETERMINACION EXPERIMENTAL

## 2.1. Medidas espectroscópicas de alta presión.

Las medidas en celdas de alta presión permiten caracterizar distintos tipos de equilibrios, ya sean entre fases o entre sustancias, y hacen posible el estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos en un amplio ámbito de densidades. Diversos tipos de celdas ópticas o visuales de alta presión han sido descritos en la literatura y existen varias revisiones dedicadas a esta clase de técnicas experimentales [53-

55]. Las celdas más comúnmente utilizadas pueden clasificarse en función de la presión máxima de trabajo: hasta 0.2 GPa pueden emplearse tubos de vidrio o zafiro, hasta 1 GPa celdas de acero con ventanas ópticas y hasta 50 GPa celdas de diamante. La celda debe permitir en general la medición de la presión y la temperatura, así como la entrada y salida del sistema fluido en estudio. Por otro lado, el material de la ventana debe ser básicamente transparente a la radiación utilizada y de dimensiones suficientemente grandes como para permitir una buena relación señal ruido. Por último, la longitud del camino óptico y el volumen total de la celda, así como su dependencia con la presión y la temperatura, deben estar perfectamente establecidos si se desea obtener información cuantitativa.

Para medidas que involucran fluidos en condiciones cercanas a la crítica, aparecen las dificultades propias de la experimentación en esta zona termodinámica [56]. En primer lugar, el fuerte crecimiento del coeficiente de compresibilidad y de la susceptibilidad osmótica da lugar a gradientes de densidad y de concentración bajo el campo gravitatorio terrestre. Esto puede conducir a grandes errores en la determinación de la densidad del sistema cuando se utilizan medidas de presión y temperatura como entradas para una ecuación de estado, sobre todo si existen volúmenes en contacto fuera de la celda, en general a distinta temperatura y presión. En segundo lugar, al acercarse el sistema al punto crítico aumenta fuertemente la dispersión de luz, pudiendo dar lugar a complicaciones en las medidas espectroscópicas basadas en la ley

de Beer, debido a la variación que este fenómeno puede inducir en la intensidad de la señal de radiación. Por último, la difusividad térmica y el coeficiente de difusión para fluidos binarios se anulan en el punto crítico, dando lugar a tiempos de equilibración térmica y material muy prolongados.

Los efectos mencionados deben tenerse en cuenta si se desea obtener una exactitud experimental razonable, para lo que existen técnicas apropiadas para manejarlos. Sin embargo, la zona termodinámica donde éstos son importantes es en la mayoría de los casos el inmediato entorno del punto crítico; por ejemplo, en una muestra de dimensiones finitas, los gradientes de densidad son importantes para temperaturas dentro del uno por mil de la crítica [57], correspondiendo a 0.03 K para una temperatura crítica cercana a la ambiente. Más limitante que el efecto anterior, la luz dispersada puede ser el uno por ciento de la incidente para temperaturas tan alejadas como 15 K de la crítica y a la densidad crítica, aunque disminuye abruptamente cuando la densidad se aleja de su valor crítico [4].

El presente trabajo no involucra ninguna de las técnicas experimentales características del punto crítico, resultando más bien una técnica convencional en la que se fijan los campos  $p$  o  $T$  a lo largo de los caminos experimentales. Los efectos de la criticidad actúan entonces delimitando el entorno termodinámico del punto crítico dentro del cual no es posible acceder sin una gran pérdida de exactitud. No obstante, la conclusión final es que la zona accesible resulta

suficientemente cercana como para que dichos efectos determinen en gran medida el comportamiento de las propiedades observadas, siendo así posible su estudio.

Respecto de los antecedentes de la literatura para este tipo de determinación, existen algunos trabajos que investigaron la solubilidad de compuestos orgánicos en fluidos simples sub y supercríticos. Medidas espectrocópicas de absorción UV, visible y NMR utilizando xenón líquido como solvente establecieron que este fluido es un buen solvente para moléculas orgánicas y biológicas, considerando su transparencia a la radiación y la poca probabilidad de interacciones específicas [58]. Mediante espectroscopía de absorción UV cuantitativa fue posible determinar la solubilidad del antraceno en distintos fluidos supercríticos a alta temperatura y en un amplio ámbito de densidades [59]. Con una técnica similar, la solubilidad de la cafeína en dióxido de carbono supercrítico fue medida con una celda de níquel de paso óptico variable hasta 433 K y 1.5 veces la densidad crítica [60]. Finalmente, existen medidas realizadas por un método visual para la solubilidad de iodo en xenón. Sin embargo, éstas se restringen a un pequeño entorno del punto crítico final para la mezcla (v. sección 3.1), apuntando más bien a la determinación de los parámetros críticos de este último [61].

## 2.2. Descripción del equipo experimental y de su operación.

En la figura 2.1 pueden verse los cortes axial y transversal de la celda de presión, construida en acero AISI 316 y diseñada para soportar una presión de 100 MPa [62]. El cierre se produce por deformación de los conos 1 por un lado y por autocierre de la membrana de oro 2 por otro. Las ventanas 3 son de zafiro y permiten trabajar a la presión máxima de diseño. Pruebas hidráulicas hasta 60 MPa permitieron confirmar la hermeticidad de los cierres. El acero de la celda está recubierto por una película de níquel de 15  $\mu\text{m}$ , depositada mediante una precipitación en fase homogénea y sometida posteriormente a un tratamiento térmico.

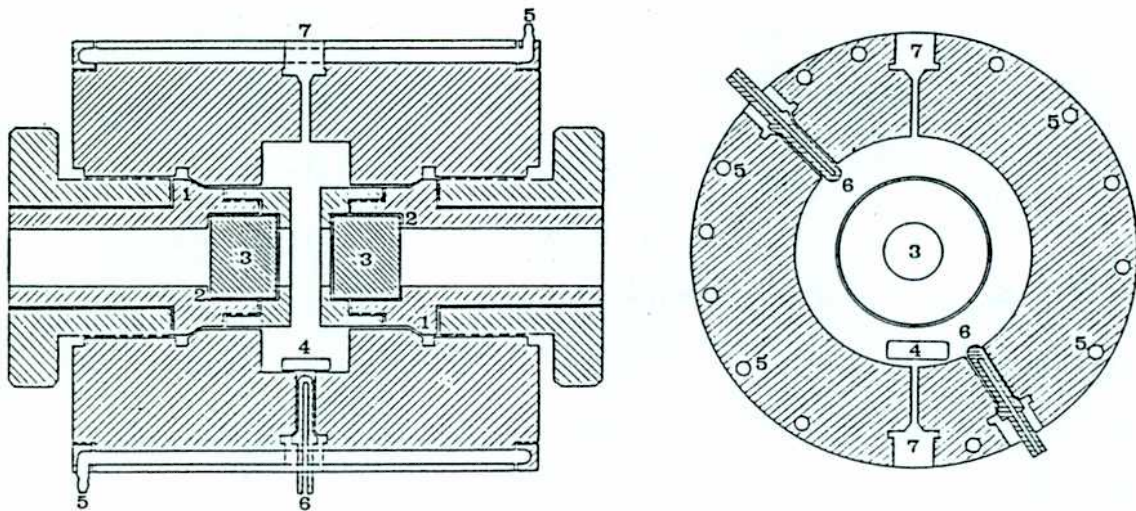


Figura 2.1.

Celda espectrofotométrica de alta presión

La cámara del espectrofotómetro Shimadzu UV-210 fue modificada de manera de lograr un firme posicionamiento de la celda. En primer lugar, la cámara fue ampliada para obtener un espacio suficiente. En segundo lugar, fue diseñado un soporte especial con cuatro puntos de apoyo regulables sobre los que encajan respectivamente cuatro hendiduras practicadas sobre la superficie exterior de la celda, asegurando de este modo su posicionamiento. Por último, fue conectado un sistema de circulación de nitrógeno seco para evitar la condensación de humedad sobre las ventanas cuando la temperatura de trabajo estuviese por debajo de la ambiente.

La termostatación se produce por circulación de líquido a través del sistema de tubos 5, proveniente de un baño termostático marca Techne que permite una regulación mejor que 0.01 K. La homogeneidad térmica de la celda pudo ser verificada desplazando un termistor a través de la cámara central, encontrándose variaciones dentro de la centésima de grado. Durante la medida, es posible disponer dos termistores en las posiciones 6, lo que permite verificar la ausencia de gradientes térmicos. Dentro de la celda puede girar libremente una barra magnética 4, encapsulada en teflon y que es movida por un imán que gira por encima de la celda, fuera de la cámara del espectrofotómetro.

La celda posee dos conexiones 7 que posibilitan la entrada y salida del fluido hacia el sistema auxiliar, cuyo esquema puede verse en la figura 2.2. La celda 1, soportada dentro de la cámara del espectrofotómetro, se conecta a través de dos capilares con el resto del

sistema. Por la llave 3 se logra la conexión con el transductor de presión 4 y el sistema de carga del fluido puro, compuesto por el recipiente comercial de xenón 18, una columna rellena con tamiz molecular para retención de agua 17, la botella de presión 14 y la bomba manual de presión 12. La carga de fluido puro se logra destilándolo desde el recipiente comercial a la botella de presión, que puede enfriarse con nitrógeno líquido; posteriormente esta se calienta mediante una resistencia eléctrica y se conecta a la bomba, que está a

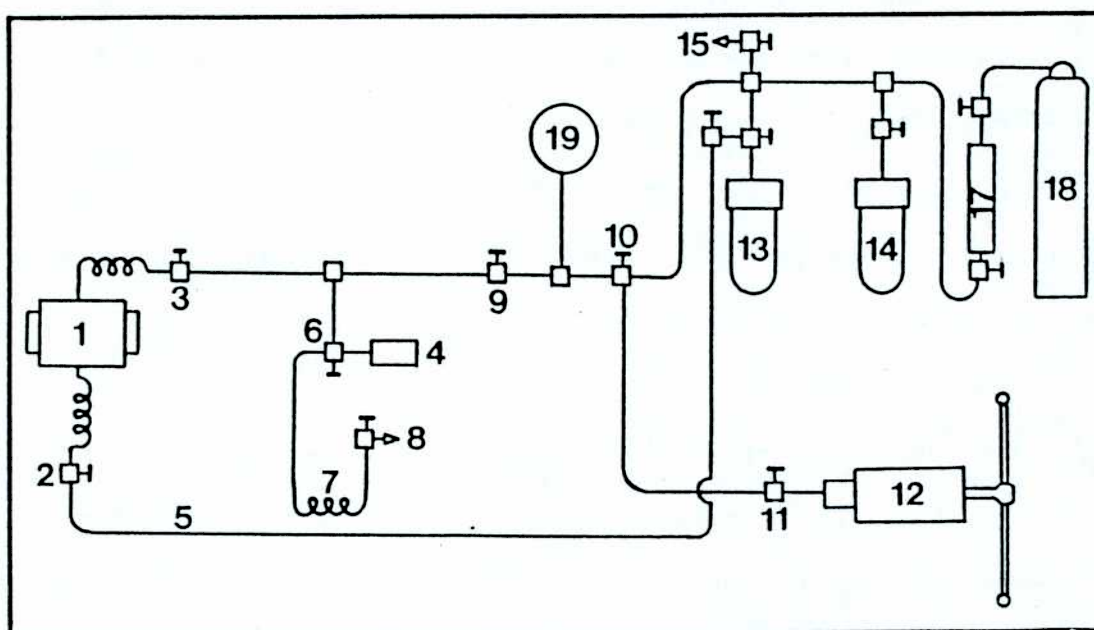


Figura 2.2.  
Sistema auxiliar de la celda de presión.



temperatura ambiente, logrando el pasaje de buena parte del xenón; finalmente, desde la bomba es posible inyectarlo manualmente dentro de la celda a través de las llaves 3, 9, 10 y 11. El manómetro de aguja 19 permite verificar la presión en la zona de inyección, que debe ser mayor que la de la celda si se quiere evitar la contaminación del transductor y la bomba con el soluto. Por otro lado, el capilar que une la celda con la llave 3, con un diámetro interno de 0.1 mm, minimiza el transporte de soluto por difusión hacia el sistema auxiliar.

Durante la operación, el transductor 4 permite la medición de la presión en la celda a través de la llave 3. Por otro lado, a través de la llave 6, está conectado a un serpentín que al ser enfriado con nitrógeno líquido permite lograr un buen vacío posibilitando el control de la tensión de salida a presión nula. El solvente que queda retenido en el serpentín puede reingresarse posteriormente al sistema.

El capilar que conecta la celda con la llave 2 permite la destilación de la solución dentro de la botella de presión 13, enfriada con nitrógeno líquido previamente, evitando el contacto del soluto con el sistema de inyección. Posteriores lavados con solvente puro permiten la limpieza de la celda, proceso que puede controlarse espectrofotométricamente. El capilar mencionado posee también un diámetro interno muy pequeño, haciendo que el volumen exterior a la celda y en contacto con el sistema durante la operación sea menor que el uno por ciento del volumen de la celda.

La bomba de presión manual 12 fue construida por la empresa

Lauri para soportar 75 MPa con un volumen de 0.050 dm<sup>3</sup>. El sistema de cierre del pistón está formado por anillos tipo Chevron contruidos en teflon. Las botellas de presión 13 y 14 fueron diseñadas para soportar una presión de 100 MPa y tienen un volumen de 0.1 dm<sup>3</sup>. Las llaves utilizadas son en su gran mayoría llaves de vástago no rotante para soportar presiones de 200 MPa, de marca Nova Swiss. Todo el sistema fue sometido a una prueba hidráulica hasta 60 MPa, lo que permitió el ajuste de las pérdidas de fluido a niveles despreciables.

### 2.3. Calibraciones y adquisición de datos.

El paso óptico se calibró por comparación con una celda de paso bien conocido utilizando una solución de ferricianuro de potasio, al mismo tiempo que se estudió la reproducibilidad en el posicionamiento de la celda dentro de la cámara del espectrofotómetro. El valor encontrado fue de  $(1.81 \pm 0.02)$  mm, donde el error señalado corresponde a la dispersión de cinco determinaciones.

El volumen de la celda fue determinado mediante una técnica gravimétrica. Para ésta se utilizó una celda de carga con una masa de agua desgasada, que fue conectada a la celda de presión previamente evacuada y termostatizada a 298.15 K. Aislada entonces la celda de presión llena de agua por medio de una llave, fue condensada el agua

sobrante dentro de la celda de carga enfriada con nitrógeno líquido, y calculada la masa de agua que permaneció dentro de la celda de presión por diferencia de pesada. Con esta fue posible calcular el volumen mediante la densidad del agua a la temperatura de la experiencia. El resultado fue de  $(0.01317 \pm 0.00008) \text{ dm}^3$ , donde el error indicado está dado por la dispersión de cinco medidas.

El transductor de presión marca Burster, termostalizado a 308 K, se calibró contra una balanza de presión de gran exactitud marca Ruska, con la que fue posible estudiar la dependencia de la tensión de salida del transductor con respecto a la presión y a la tensión de alimentación. Con una fuente de alimentación regulada al 0.001 V y el control de la tensión de salida a presión cero antes de cada medida, fue posible obtener una curva de calibración lineal que predice la presión con una exactitud mejor que 0.3 por ciento para presiones entre 4 y 30 MPa. La ecuación para la calibración puede escribirse  $p = 0.003077 \text{ MPa } \mu\text{V}^{-1}(V - V_0) + 0.005 \text{ MPa}$ , donde  $V$  y  $V_0$  representan la tensión de salida a presión  $p$  y a presión cero respectivamente; el control a presión cero pudo ser realizarse durante la medida según la operación descrita en la sección anterior. Las variaciones encontradas para este valor fueron bien reproducibles, por lo que en general sólo resultaron necesarios unos pocos controles para cada corrida.

Dos termistores marca Siemens, de 4 y 10 k $\Omega$ , fueron calibrados contra una resistencia de platino en un termostato marca Julabo, con una estabilidad en la regulación de la temperatura de 0.01 K; se midieron

los valores de sus resistencias entre 263 y 323 K, comparando contra resistencias patrón en un circuito de corriente constante provista por una fuente de estabilidad superior al 0.01 por ciento, de marca Electrargen . Para esto se puso a punto un sistema de adquisición de datos que permitió tomar valores automáticamente para cada temperatura. Los datos se ajustaron con la ecuación  $\log R=A+B/T+C/T^2$ , donde  $R$  es la resistencia a la temperatura absoluta  $T$ , y  $A, B$  y  $C$  son constantes para cada termistor. EL acuerdo de los valores experimentales con los de la ecuación resultó dentro del 0.02 K para todo el ámbito de temperaturas medido. La exactitud, de acuerdo al patrón de temperaturas utilizado, una resistencia patrón de platino 100 marca Siemens, resultó de 0.2 K. Durante las medidas de solubilidad se controló la respuesta de los termistores a la temperatura de equilibrio hielo-agua, encontrándose siempre un acuerdo dentro de 0.01 K.

El sistema de adquisición de datos mencionado anteriormente fue utilizado para el seguimiento de todas las variables experimentales durante las medidas de solubilidad, es decir, la temperatura, la presión y la absorción óptica del fluido. El sistema se formó con un voltímetro de 5.5 dígitos y un secuenciador de canales marca Keithley, provistos de interfaces IEEE y conectados a una computadora marca Commodore. Mediante esta última fue posible elaborar un programa de computación por medio del cual se ajustaron los tiempos característicos para el seguimiento de las variables, que en general se estableció en el orden de los minutos.

El espectrofotómetro utilizado, Shimadzu UV 210, presenta las

siguientes características: una exactitud de 0.3 nm en la longitud de onda y una reproducibilidad de 0.1 nm; una exactitud de 0.003 a 0.5 y de 0.005 a 1.0 unidades de absorción óptica; una reproducibilidad de 0.001 a 0.5 y de 0.002 a 1.0 unidades de absorción óptica; una estabilidad de 0.0004 unidades de absorción óptica por hora (aunque en la práctica nunca fue observado corrimiento alguno, aún para corridas de 48 hs). El equipo también posee un registrador gráfico, mediante el cual fue posible un registro continuo de la absorción óptica del sistema, y la posibilidad de controlar las medidas de longitud de onda y absorción óptica mediante algunos filtros patrón, rutina que se efectuó antes de cada corrida. Por último, es posible utilizar un diafragma para reducir la sección del haz de radiación; con esta modificación se logró una mejor alineación de la celda sin una pérdida importante de intensidad.

#### 2.4 Medición de la solubilidad de iodo en xenón.

El procedimiento consiste básicamente en equilibrar la celda con exceso de iodo sólido y xenón en distintas condiciones. Las medidas primarias que se obtienen son la presión  $p$ , la temperatura  $T$  y la absorción óptica

a del sistema. Esta última, por la dificultad de disponer de una celda de referencia con solvente puro en iguales condiciones a las de la muestra, puede suponerse debida a la suma de tres contribuciones independientes, de las ventanas en la celda, del solvente, y del soluto. Luego, la absorción óptica del sistema puede escribirse según,

$$a(\lambda, p, T, t^{\bullet}) = a^v(\lambda, t^{\bullet}) + a^{sv}(\lambda, p, T) + a^{st}(\lambda, p, T) \quad (2.1)$$

donde  $\lambda$  y  $t^{\bullet}$  representan la longitud de onda para la medida óptica y el tiempo de residencia del iodo en la celda. La variación de la absorción de las ventanas con  $t^{\bullet}$  a una  $\lambda$  fija es debida probablemente al depósito sobre las mismas de los productos de la corrosión del acero no protegido con el depósito de níquel, como el de los capilares de salida; dicha variación es aproximadamente monótona, por lo que se interpola linealmente para cada punto entre los valores obtenidos antes y después de la corrida. En una corrida típica de diez horas, la variación total no es mayor que el dos por ciento de la absorción total promedio, de modo que su incidencia en el error es pequeña.

El segundo término de (2.1) no es debido a una absorción óptica propiamente dicha ya que está originado en el cambio del índice de refracción con la densidad del sistema, que afecta la relación entre las intensidades de la radiación reflejada y transmitida en cada interfaz ventana-solución. Por tratarse de un sistema diluido, es posible suponer

que este efecto es el que presenta el solvente puro en iguales condiciones. La figura 2.3a muestra las absorciones de las ventanas para la celda en vacío y con una densidad de xenón cercana a la crítica. Puede observarse que la diferencia entre ambos casi no depende de  $\lambda$  y que el fluido disminuye la absorción óptica. También se muestra en la figura 2.3b que este efecto, a una  $\lambda$  fija, es lineal con la densidad, con una pendiente que no depende de la temperatura y que no supera el 4

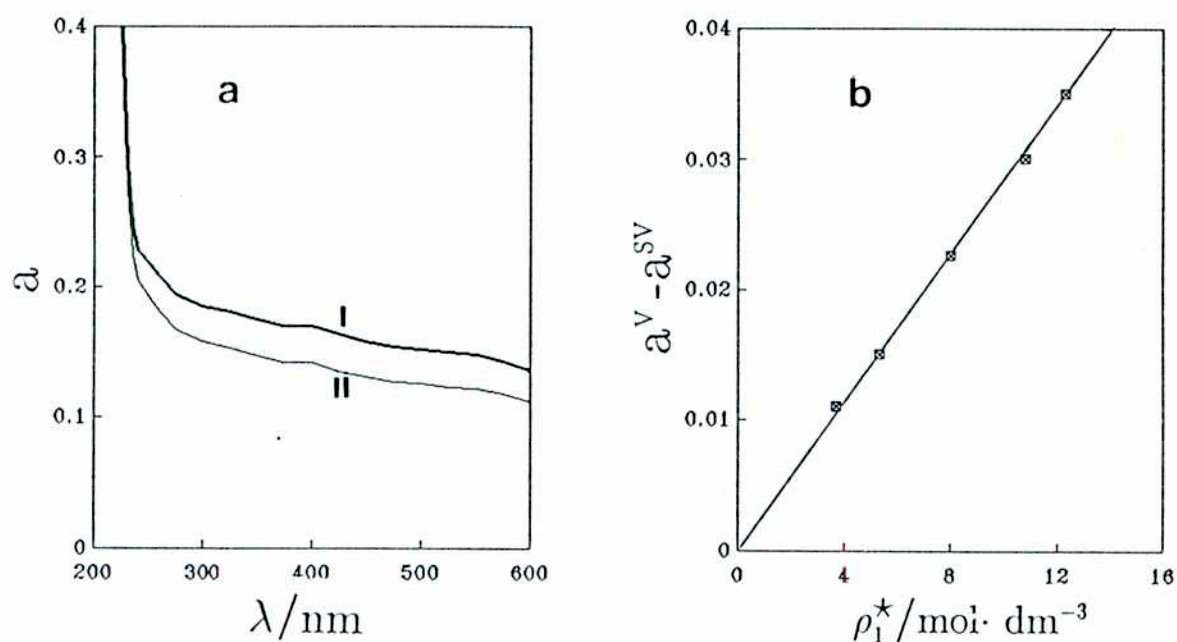


Figura 2.3.

a: espectro de absorción para la celda en vacío (I) y con xenón (II) con una densidad cercana a la crítica.

b: absorción óptica de la celda en función de la densidad del xenón.

por ciento de la absorción total promedio. Por último, dado que no se observa una dependencia para este efecto de la condición de las ventanas, es de esperar que sea una corrección bien reproducible que no introduzca un error importante en la medida final. Tampoco se observa en ningún caso para las condiciones de trabajo de esta experiencia, algún tipo de anomalía relacionada con el aumento de dispersión de luz cerca del punto crítico.

En síntesis, puede considerarse que los dos primeros términos de (2.1) constituyen una línea de base para la absorción de iodo en xenón, que es de esperar cumpla perfectamente con la ley de Beer por las bajas solubilidades obtenidas y por la improbabilidad de interacciones específicas entre el soluto y solvente. Así, puede escribirse para el tercer término de (2.1) [63],

$$a^I(\lambda, p, T) = \epsilon(\lambda, p, T) \ell \rho_2(p, T) \quad (2.2)$$

donde  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción para el iodo en xenón,  $\ell$  es la longitud del camino óptico y  $\rho_2$  es la concentración molar del iodo; de este modo, el conocimiento de  $\epsilon$  deja como única incógnita la concentración molar del soluto.



## 2.5. Coeficiente de absorción óptica.

En principio  $\epsilon$  depende de la temperatura y de la presión, aunque se verá más adelante que esta dependencia no es importante. Su determinación experimental implica necesariamente, de acuerdo a la ecuación (2.2), la medición de la absorción óptica de una solución de concentración conocida. La celda es cargada para esto con una masa de iodo de aproximadamente 20 mg pesada al 0.2 por ciento, operación que se realiza mediante una celda de vidrio con un esmeril apropiado para conectarla con una de las aberturas de la celda de presión, estando ésta previamente cargada con atmósfera de xenón. La determinación de la masa del soluto es por diferencia y para evitar la adherencia de los cristales sobre el vidrio de la celda de carga, el iodo es sublimado a través de un tamiz molecular para retener al agua marca Merck, conservándolo luego en atmósfera de nitrógeno seco, situación que se mantiene durante la pesada. La celda cargada es entonces instalada en el espectrofotómetro y llenada con xenón mediante la bomba manual hasta alcanzar una densidad que solubilice todo el iodo, permitiendo luego la equilibración. La operación dura aproximadamente una hora, de modo que la variación de la absorción óptica de las ventanas por algún depósito resulta despreciable.

Considerando entonces que todo el iodo está confinado dentro del volumen de la celda, puede calcularse directamente su concentración molar. Es posible comprobar la constancia en el valor de absorción

óptica máxima alcanzada por el lapso de un día, lo que indica una pérdida por difusión a través de los capilares o por reacción química con el acero no apreciable.

En la tabla 2.1 se presentan los valores obtenidos para el coeficiente de absorción molar  $\epsilon^*$  a la longitud de onda para el máximo de absorción,  $\lambda^*$ . También estos son comparados con valores para otros sistemas; puede observarse que la energía del máximo de absorción, correspondiente a la transición electrónica  ${}^3\Pi_{o,u}^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ , presenta un leve corrimiento al rojo en xenón respecto del valor en fase gaseosa.

Tabla 2.1.  
Longitud de onda para el máximo de absorción y coeficiente de absorción molar para yodo en varios sistemas.

sistema	$\lambda^*/\text{nm}$	$\epsilon^*/\text{m}^2\text{mol}^{-1}$
$\text{I}_2(\text{g}, 293.15\text{K})$	$520^{1,4}$	$80 \pm 4^1$
$\text{I}_2\text{-Xe}(\text{f}, 313.5\text{K}, 8.75\text{MPa})^2$	$522.5 \pm 0.5$	$77.6 \pm 2.6$
$\text{I}_2\text{-Xe}(\text{f}, 313.5\text{K}, 10.6\text{MPa})^2$	$522.5 \pm 0.5$	$77.5 \pm 1.8$
$\text{I}_2\text{-Xe}(\text{f}, 313.5\text{K}, 13.3\text{MPa})^2$	$522.5 \pm 0.5$	$78.0 \pm 1.8$
$\text{I}_2\text{-n-C}_7\text{H}_{16}(\text{l}, 298.15\text{K})$	$523^4$	$91^3$
$\text{I}_2\text{-CCl}_4(\text{l}, 298.15\text{K})$	$517^4$	$93^3$
$\text{I}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{l}, 298.15\text{K})$	$494^4$	

<sup>1</sup> ref. [66]; <sup>2</sup> este trabajo; <sup>3</sup> ref. [65]; <sup>4</sup> ref. [67].  
g: gas; f: fluido; l: líquido.

Esta situación es similar al caso de los alcanos y perfluoroalcanos líquidos a temperatura ambiente y opuesta a la de los haluros de alquilo de tamaño no muy grandes [67].

Ningún corrimiento de  $\lambda^{\bullet}$  por efecto de la presión fue verificado hasta presiones de 50 MPa y en todo el rango de trabajo de temperaturas, como se muestra en la figura 2.4, donde se representa el espectro de absorción en distintas condiciones. Con respecto al valor de  $\epsilon^{\bullet}$ , no se detecta tampoco dependencia con la presión, confirmando así datos de la literatura para el sistema iodo en n-heptano hasta presiones de 200 MPa [68]. En cuanto a la dependencia con la temperatura del coeficiente de absorción para  $\lambda^{\bullet}$ , se corrige de acuerdo a la ecuación,

$$\epsilon_T^{\bullet} = \epsilon_0^{\bullet} \operatorname{tg}^{1/2} \left( \frac{\vartheta_0}{2T} \right) \quad (2.3)$$

donde  $\epsilon_0^{\bullet} = 99.5 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$  es el valor del coeficiente molar de absorción a la longitud de onda del máximo y a 0 K, y  $\vartheta_0 = 1.439(\nu_0 / \text{cm}^{-1}) \text{ K}$ , es una temperatura característica relacionada con la frecuencia de vibración  $\nu_0 = 214.5 \text{ cm}^{-1}$ . La ecuación anterior es obtenida de un tratamiento mecanocuántico para moléculas diatómicas con la suposición de un espectro de absorción gaussiano de área constante para cada temperatura y ajusta datos experimentales para iodo en estado gaseoso entre 423 y 1323 K [66]. El valor de  $\epsilon_T^{\bullet}$  que se obtiene con la ecuación (2.3) para 293.15 K es de  $75.9 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ , en el límite del valor experimental

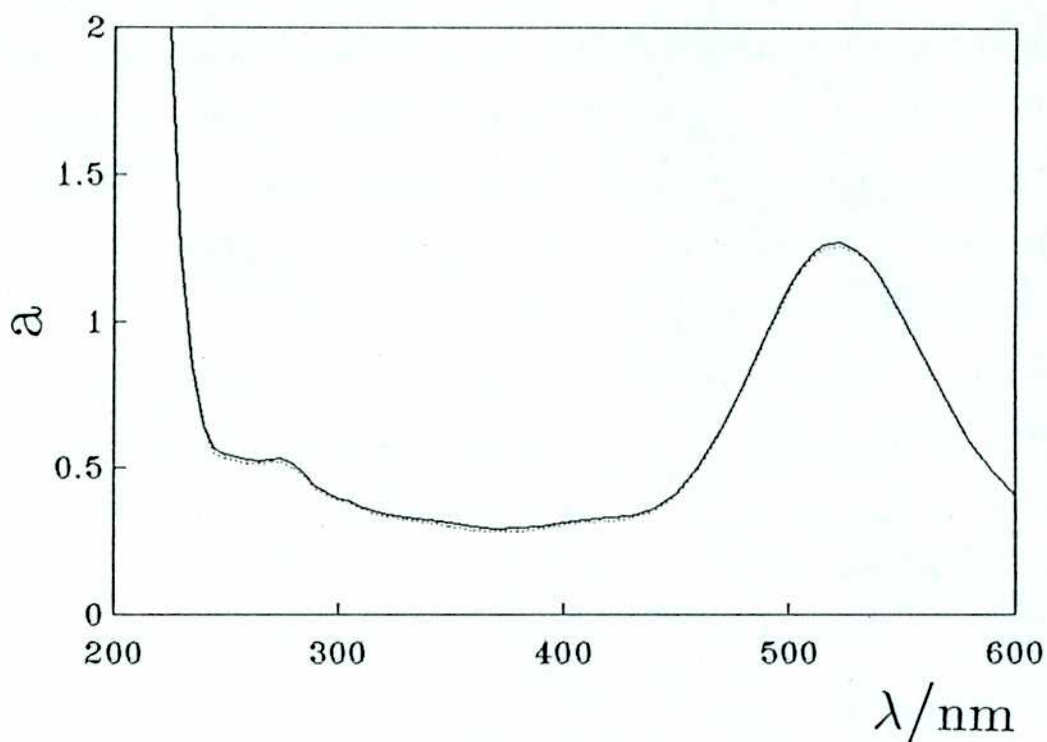


Figura 2.4.

Espectro de absorción para una solución de yodo en xenón  
a 313.5 K y 10 MPa (—), y 50 MPa (---).

presentado por los mismos autores (v. tabla 2.1). La metodología adoptada para la corrección por temperatura para el yodo en xenón consiste en tomar el valor experimental medido a 313.5 K, y mediante la ecuación (2.3) calcular el valor que toma a otras temperaturas; de este modo es posible independizarse del parámetro  $\epsilon_0^*$ , pero no de  $\vartheta_0$ , cuyo valor se toma igual al del yodo gas. Las correcciones que resultan no

superan el 7 por ciento del valor promedio de  $\epsilon^{\circ}$  para todo el ámbito de temperatura, pero resulta difícil evaluar la contribución de esta corrección al error en el coeficiente de absorción; no obstante, es de esperar que se encuentre por debajo del error absoluto del 2-3 por ciento que resulta de la propagación de los errores en el camino óptico, la concentración, y la absorción óptica total, de la ventana y del xenón. De acuerdo a esto y a la gran reproducibilidad de los valores medidos, la ecuación (2.3) puede escribirse utilizando los valores de la tabla 2.1 según,

$$\epsilon_T^{\circ} = \left[ 77.7 \left( \frac{\text{tg}(\vartheta_0/2T)}{\text{tg}(\vartheta_0/627)} \right)^{1/2} \pm 0.8 \right] \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad (2.4)$$

donde el error se considera igual a la dispersión de los datos experimentales obtenidos.

## 2.6. Caminos experimentales.

Una vez conocido el valor del coeficiente molar de absorción junto con las correcciones por la absorción óptica de las ventanas y del xenón, es posible determinar la solubilidad para cada condición de presión y

temperatura de acuerdo a las ecuaciones (2.1) y (2.2). Los caminos elegidos son el isotérmico y el isobárico, lo que es posible por estar suficientemente lejos de criticidad, como ya fue discutido anteriormente. Por otro lado, para evitar la precipitación del soluto sobre las ventanas de zafiro, es necesario trabajar en cada corrida de modo que aumente la solubilidad; en las corridas isotérmicas esto se logra aumentando la densidad del sistema por agregado de xenón puro mediante la bomba de inyección, ya que en ningún caso son alcanzadas densidades suficientemente altas como para que la solubilidad disminuya con el aumento de aquélla. En las corridas a presión constante la situación es más compleja ya que el aumento de la temperatura disminuye la densidad del sistema, con lo cual hay dos efectos contrarios actuando sobre la solubilidad: para la zona líquida, donde el efecto de la temperatura sobre la densidad es pequeño, el efecto de ésta predomina y la solubilidad aumenta; en la zona supercrítica, cuando se produce un gran cambio de densidad debido al fuerte aumento del coeficiente de expansión del solvente, el efecto de ésta predomina y la solubilidad disminuye abruptamente.

El procedimiento usado consiste entonces en cargar la celda de manera similar a lo explicado en la sección anterior, con una cantidad que supere levemente la máxima solubilidad esperada. Esta cantidad de soluto, de aproximadamente 40 mg, es lo suficientemente pequeña para que su volumen no altere apreciablemente el volumen interno de la celda de presión. En el caso de la solubilidad isotérmica, se agrega entonces

xenón puro con ayuda de la bomba manual previamente cargada, hasta lograr la detección de absorción de radiación a la longitud de onda del máximo, dejando equilibrar el sistema. Una vez que se obtiene el valor límite de absorción óptica, la densidad del sistema es aumentada por ingreso de xenón puro y se permite una nueva equilibración. De este modo es posible barrer la solubilidad a lo largo de cada isoterma, tanto en el caso de temperaturas supercríticas como subcríticas.

En el caso de la solubilidad isobárica se parte de alta temperatura, es decir baja densidad, y se barre en densidad creciente bajando la temperatura e ingresando xenón puro para mantener la presión constante. Este procedimiento se repite hasta que se detecta una disminución en la solubilidad. Los puntos correspondientes a esta última zona se obtienen en las corridas isotérmicas, ya que de otro modo sería necesario aumentar la temperatura y mantener la presión constante, cosa que sólo podría lograrse retirando parte de la solución, operación que muy probablemente acarrearía la precipitación de yodo sobre las ventanas de zafiro.

En cuanto a los tiempos de equilibración, éstos son del orden de los minutos para la presión y la temperatura en el caso de la solubilidad isotérmica. En la figura 2.5 se representa una cinética de disolución obtenida con agitación, con un tiempo característico de 45 min. En caso de no existir agitación los tiempos son mucho mayores y las curvas presentan un fuerte ruido. Cuando se disminuye la temperatura para medir la solubilidad isobárica, el tiempo de equilibración de

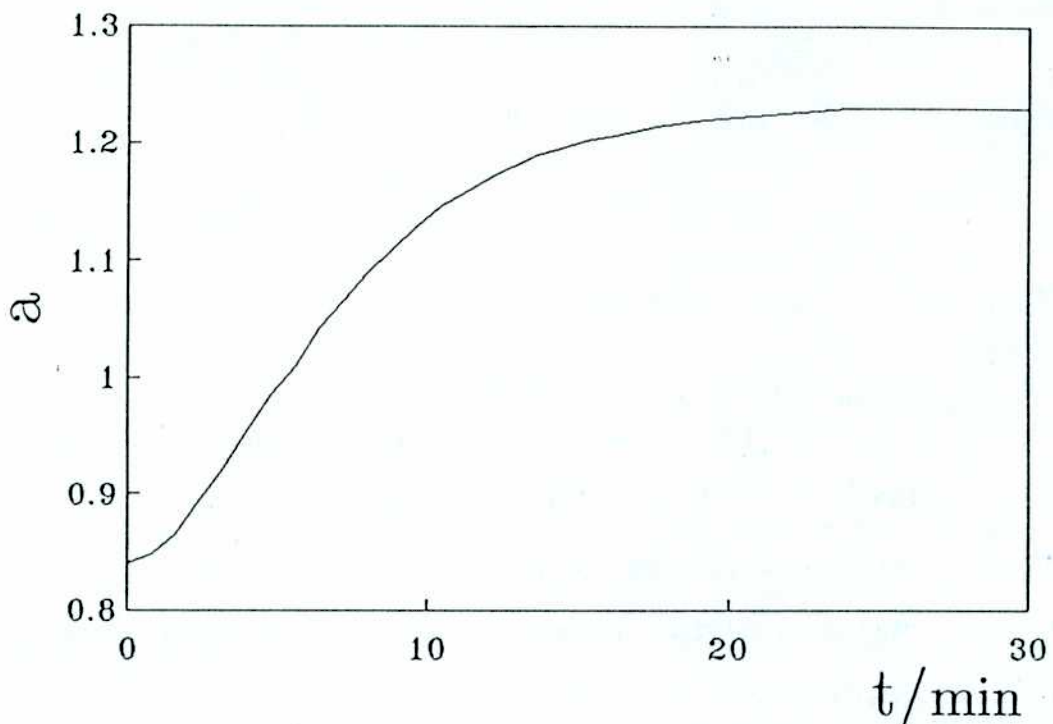


Figura 2.5.  
Cinética de disolución de iodo en xenón.

aquella resulta de unos 15 min si se utiliza hielo en el baño del termostato, de modo de no retrasar el proceso de solubilización.

Cada vez que se modifica la presión o la temperatura para obtener un nuevo punto de solubilidad, se siguen las variables mediante el sistema de adquisición, que toma datos cada 3 min; además es posible un registro continuo de la absorción óptica en un registrador gráfico. De este modo es posible realizar corridas de unas 10 hs con otros tantos



puntos de solubilidad, con un seguimiento casi continuo de las variables.

## 2.7. Drogas utilizadas y su purificación.

El xenón se encuentra en la atmósfera en una concentración muy baja, lo que determina que su obtención sea muy costosa. De acuerdo a esto es necesario evitar las pérdidas y disponer de un sistema de purificación para su reutilización. Las medidas fueron iniciadas con xenón de alta pureza marca Matheson, grado 99.99, sin ningún tipo de purificación adicional; una vez finalizada cada corrida, la solución con iodo era transvasada a la botella de presión 13 de la figura 2.2, que se mantenía a la temperatura del nitrógeno líquido. La celda era entonces enjuagada con xenón puro hasta retirar todo el iodo, procediéndose a la purificación del solvente. Para esto se enfriaba la botella de presión 14 con nitrógeno líquido y se calentaba la primera hasta aproximadamente la temperatura de ebullición normal del xenón, 166 K, mediante un baño de i-butanol en equilibrio sólido-líquido. Alcanzadas las temperaturas adecuadas en cada botella, éstas eran conectadas mediante las llaves correspondientes, controlándose que la presión no superase mucho la atmosférica y prosiguiendo aproximadamente por una hora, hasta no detectar más pasaje de fluido. En general una sola operación fue

suficiente para que no apareciera iodo en el xenón purificado. En los casos en que la separación no fue satisfactoria, la botella que contenía iodo fue desconectada y limpiada con algún solvente; luego de volver a ser instalada y secada, se procedía a una nueva destilación.

El iodo utilizado, marca Mallinckrodt p.a. bisublimado, no resultó adecuado para su utilización debido a la adherencia que presentaba en las celdas de vidrio, lo que impedía el transvasamiento cuantitativo necesario para la determinación del coeficiente de absorción molar. Este problema pudo ser solucionado por una sublimación a través de un tamiz molecular para retener al agua, conservándose posteriormente en atmósfera de nitrógeno seco.



## ANALISIS TERMODINAMICO

## 3.1 Diagramas de fases para sistemas binarios.

Las mezclas de fluidos pueden exhibir diferentes y complejos tipos de comportamiento de fases, ampliamente discutidos en la literatura desde van der Waals, y que se han clasificado de acuerdo a la forma que adquieren las distintas curvas críticas presentes [14]. Sin embargo, para sistemas poco miscibles y de marcada diferencia en los valores de sus parámetros críticos, la línea crítica pierde relevancia al ser sólo

accesible en una pequeña zona del espacio termodinámico.

En la figura 3.1 se representa con línea llena el diagrama de fases en variables temperatura y presión para los componentes puros, 1 y 2, en los que se indican los respectivos puntos triples,  $t$ , las ramas de equilibrio entre las fases sólida, líquida y gaseosa,  $s$ ,  $l$  y  $g$ , y los puntos críticos  $c$ , donde terminan las ramas  $lg$  [5]. Con línea de trazos

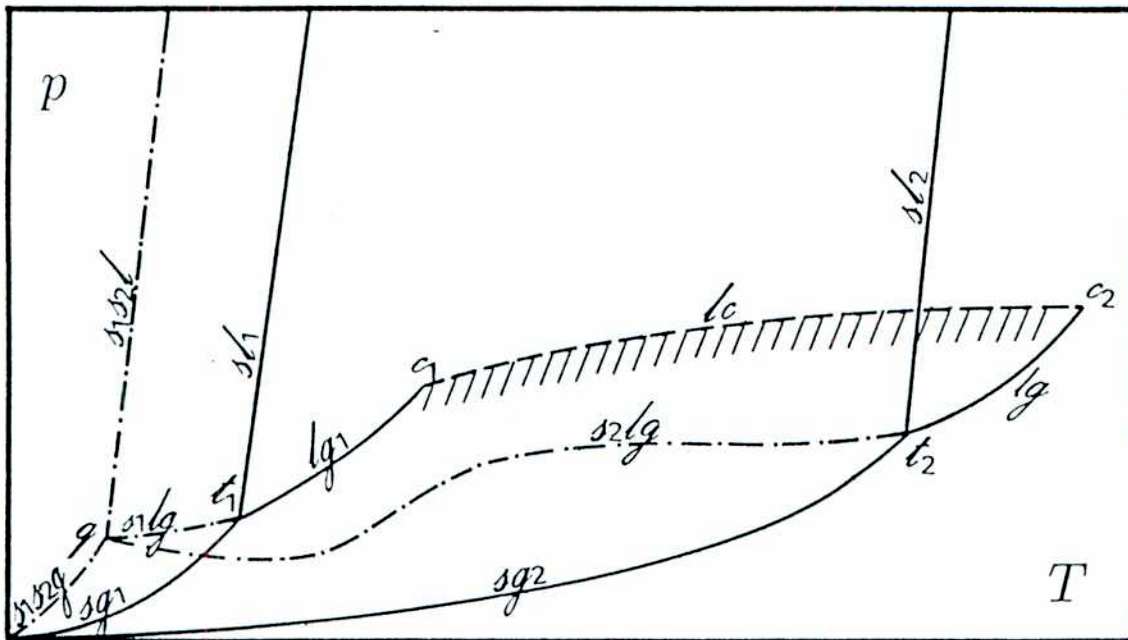


Figura 3.1.

Diagrama de fases  $p$ - $T$  para un sistema de dos componentes con línea crítica (---) continua; (—) componentes puros, (---) tres fases.

se representa la proyección sobre el plano  $p$ - $T$  de la línea crítica líquido-gas  $lc$ , sombreada en la zona de dos fases, que en este caso une continuamente los puntos críticos de ambos componentes puros. Con línea de trazo y punto se indican los distintos equilibrios monovariantes (tres fases) para dos componentes. El punto  $q$  representa el equilibrio de cuatro fases  $\Delta 1\Delta 2lq$  (se supone inmiscibilidad total de las fases sólidas) desde donde salen los cuatro equilibrios monovariantes posibles, indicados en la figura sobre las curvas.

Ahora bien, en el caso en que la línea  $\Delta 2lq$  se mueva hacia presiones suficientemente elevadas como para intersecar a la línea crítica, se presenta la situación de la figura 3.2, donde aparecen dos puntos críticos terminales  $a$  y  $b$ . Para casos de baja solubilidad, estos puntos pueden resultar muy cercanos al correspondiente punto crítico puro y la longitud de la curva crítica ser así pequeña.

En la figura 3.3 se representan los diagramas  $p$ -composición,  $x$ , para las temperaturas indicadas en la figura 3.2. En caso que la temperatura corte la línea crítica como en 3.3a, aparece una campana típica de equilibrio líquido-gas que termina en un punto crítico ("plait point"). En otras palabras, el agregado de un soluto a presiones entre las del equilibrio  $\Delta 2lq$  y la de la línea crítica, induce una transición de fase en el solvente. Un agregado ulterior provoca la condensación total del solvente, pudiendo alcanzar el equilibrio  $l\Delta 2$ , que aparece como única posibilidad para presiones mayores que la de la línea crítica. Para la temperatura del punto crítico final, figura 3.3b,

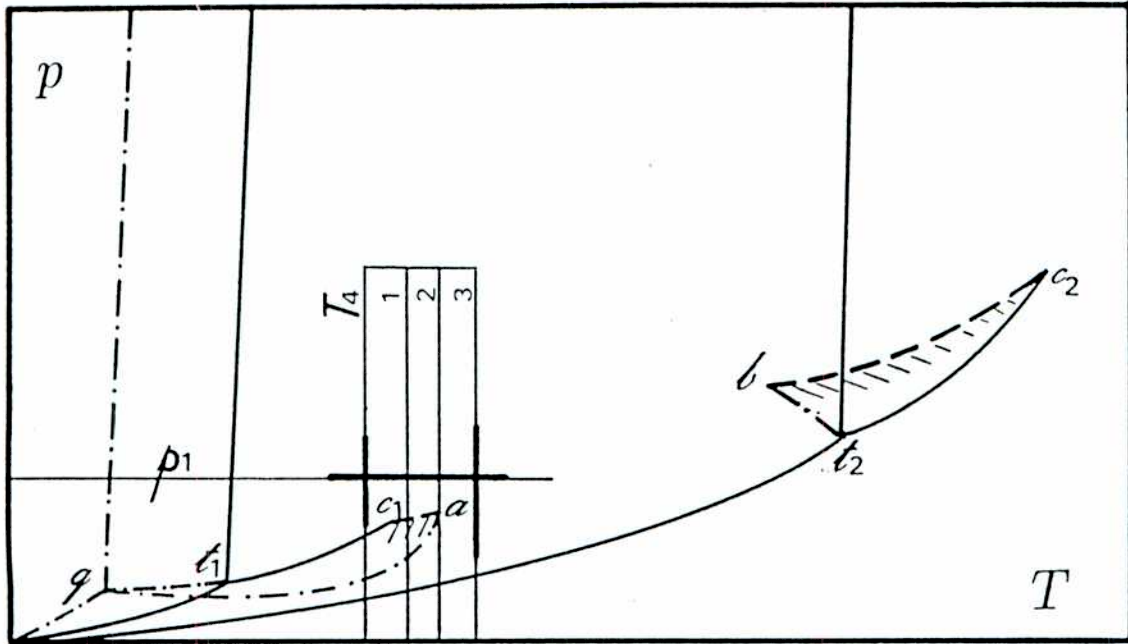


Figura 3.2.

Diagrama de fases  $p$ - $T$  para un sistema de dos componentes con línea crítica discontinua;  $a$  y  $b$  puntos críticos terminales.

desaparece la campana de equilibrio de dos fases fluidas pero la curva de equilibrio sólido-fluido,  $\Delta 2f$ , presenta un punto de inflexión con pendiente horizontal, que da lugar a una divergencia en la variación de la solubilidad con la presión. A temperaturas superiores, como en la figura 3.3c, aparece un punto de inflexión como una especie de transición continua del comportamiento crítico al comportamiento líquido, pero no aparece ninguna transición de fase. Finalmente, el caso

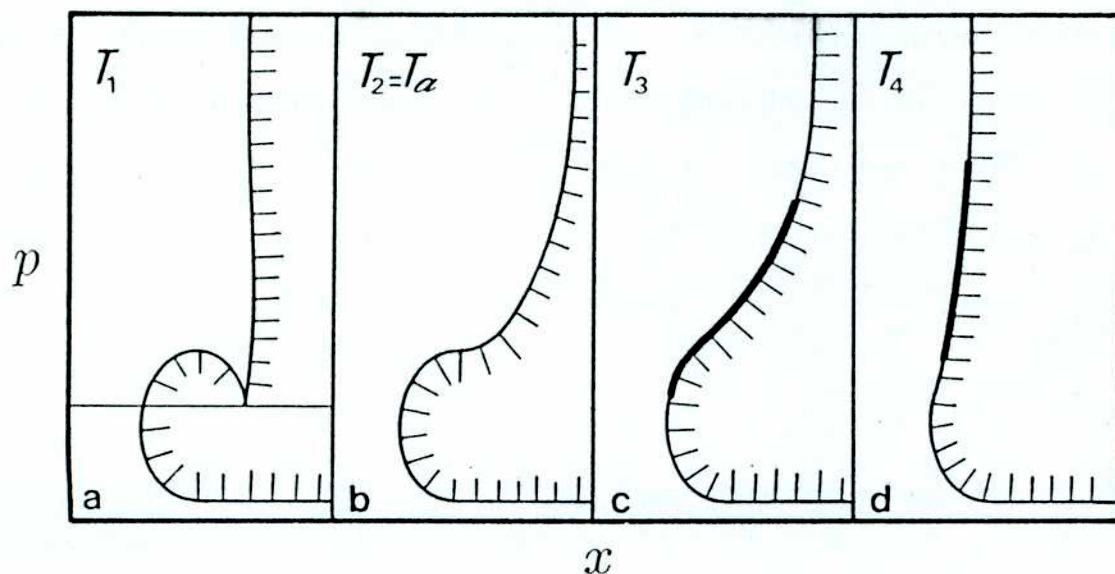


Figura 3.3.

Diagrama de fases  $p-x$  para un sistema de dos componentes.

Las temperaturas son las indicadas en la figura 3.2.

de la figura 3.3d, considera una temperatura inferior a la del punto crítico del componente 1 puro, con presiones para la zona líquida.

En lo que respecta a la zona termodinámica involucrada en la medida experimental realizada en este trabajo, es posible describirla como un entorno del punto crítico final de la rama del componente 1 (solvente), de acuerdo a las figuras 3.2 y 3.3. Los caminos experimentales se indican cualitativamente con trazo grueso a lo largo de las isothermas  $T_3$  y  $T_4$ , y de la isobara  $p_1$ . Esta suposición está basada en el hecho de que los parámetros del punto crítico de una



solución varían continuamente con la concentración, por lo que en una solución diluida el punto crítico final no puede diferir mucho del punto crítico del solvente puro. Datos de la literatura sobre el punto crítico final para el sistema iodo-xenón confirman la suposición anterior [61].

### 3.2. Relaciones termodinámicas.

Por tratarse de una medida de solubilidad, los caminos experimentales son los del equilibrio de fases  $\Delta 2f$  y  $\Delta 2l$  de las figuras 3.3c y 3.3d, que se representan con el subíndice  $\sigma$ , junto con alguna otra variable, en nuestro caso  $p$  o  $T$ , que se mantiene constante. A lo largo de dichos caminos el potencial químico  $\mu$  para el componente 2, soluto, coincide en ambas fases, y dado que la fase sólida es pura, es posible conocer su potencial químico en la solución. Indicando con los supraíndices ' y '' a las fases fluida y sólida respectivamente, las condiciones de equilibrio térmico, mecánico y material pueden escribirse,

$$T' = T''$$

$$p' = p'' \quad (3.1)$$

$$\mu_2'(T, p, x) = \mu_2''(T, p)$$

donde  $x$  simboliza la fracción molar del soluto y el asterisco indica fase pura. La variación del potencial químico para cada fase puede representarse en términos de volúmenes y entropías parciales molares,  $V_2$  y  $S_2$ , definidos en la ecuación (1.8), y su derivada respecto de la composición, según,

$$d\mu'_2 = -S'_2 dT' + V'_2 dp' + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)'_{Tp} dx \quad (3.2a)$$

$$d\mu''_2 = -S''_2 dT'' + V''_2 dp'' \quad (3.2b)$$

que en virtud de las condiciones (3.1) da lugar a la expresión,

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)'_{Tp} d_\sigma x = (S'_2 - S''_2) d_\sigma T - (V'_2 - V''_2) d_\sigma p \quad (3.3)$$

un caso particular de las ecuaciones de Gibbs-Konowalow. Finalmente, los caminos de temperatura y presión constante implican respectivamente de la anterior,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_{T\sigma} = - \frac{V'_2 - V''_2}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)'_{Tp}} \quad (3.4a)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{p\sigma} = \frac{S'_2 - S''_2}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)'_{Tp}} \quad (3.4b)$$

donde los primeros miembros representan la variación isotérmica e isobárica de la solubilidad con  $p$  y  $T$  respectivamente. El análisis de las ecuaciones anteriores permite algunas primeras observaciones. En primer lugar, la criticidad impone para el potencial químico las condiciones [14],

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N_2}\right)^{lc}_{Tp} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N_2^2}\right)^{lc}_{Tp} = 0 \quad (3.5)$$

Esto significa, de acuerdo a las ecuaciones (3.4), que es la divergencia en la susceptibilidad osmótica,  $(\partial N_2 / \partial \mu_2)_{Tp}$ , la que determina que la solubilidad varíe con pendiente infinita en el punto crítico final, único punto de la línea crítica que pertenece al camino de saturación. Por otro lado, este camino es a potencial químico prácticamente constante de acuerdo a la última de las ecuaciones (3.1), ya que las variaciones para la fase sólida son muy pequeñas; así, según el análisis de GW, los primeros miembros de las ecuaciones (3.4) divergerán fuertemente, en concordancia con la divergencia de la susceptibilidad.

En cuanto al numerador de los segundos miembros, tanto el volumen como la entropía parcial molar del soluto divergen a dilución infinita, y las características de la divergencia dependen del camino de acercamiento al punto crítico del solvente puro [7]. Esta última dependencia es particularmente importante debido a la incompatibilidad entre la divergencia de la susceptibilidad osmótica en la línea crítica y la condición de dilución infinita, para la cual esta cantidad se anula. Por ejemplo, puede presentarse la rara situación para la que el volumen parcial molar del solvente tienda en el límite de dilución infinita a un valor diferente del volumen molar de dicho componente puro, situación que ha sido detectada experimentalmente [69]. En el caso más simple, si se considera que el límite de dilución infinita se toma en primer lugar,  $V_2^\infty$  se hace proporcional a la compresibilidad isotérmica del solvente puro (v. más adelante), y la divergencia de ésta última será la responsable del comportamiento de la propiedad parcial molar; por otro lado, como fuera del punto crítico el denominador de las (3.4) es positivo por la condición de estabilidad material, el signo de las mismas estará dado por el signo de la propiedad parcial molar.

Este tipo de análisis, sobre la base de las divergencias del numerador y denominador de las expresiones (3.4), permite en principio determinar, clásica y no clásicamente, cómo variarán las propiedades de mezcla cuando el sistema se acerca a la criticidad. En nuestro caso el camino de acercamiento queda definido por las condiciones (3.1), que determinan una superficie de saturación  $(T, p, x)$ . No obstante, este

análisis no resulta simple de realizar, y las conclusiones que se obtienen son más bien válidas en el inmediato entorno del punto crítico, por lo que no será aquí profundizado.

Una expresión para el potencial químico capaz de cumplir con la condición (3.5), como la presentada en [70], involucra cantidades derivadas como  $(\partial^2 p / \partial x^2)_{TV}$ , imposibles de conocer con los presentes datos. Más aún, como se menciona en el trabajo citado, las aproximaciones necesarias para manejar dicha expresión en un entorno del punto crítico utilizando un desarrollo en serie para la energía libre, resultan equivalentes a suponer que la compresibilidad de la solución es la del solvente puro, dejando entonces a éste último como principal responsable de la criticidad del sistema. Esto resalta con la situación general de los fluidos binarios, donde la primera condición crítica alcanzada es la debida a la inestabilidad material, dada por las condiciones (1.6). En el caso de las soluciones diluidas, por el contrario, la estabilidad marginal está dada aparentemente por la cercanía de estados mecánicamente inestables, con un coeficiente de compresibilidad isotérmico muy grande. Surge así la posibilidad de suponer que las anomalías críticas del sistema están dadas básicamente por el solvente puro, siendo el papel del soluto el de modular este comportamiento.

Por estos motivos es posible considerar en principio para un sistema de baja solubilidad, que existe un entorno del punto crítico fuera del cual vale la expresión,

$$\mu'_2(T, p, x) = \mu'_2{}^\infty(T, p) + RT \ln x \quad (3.6)$$

$$\mu'_1(T, p, 1-x) = \mu'_1{}^\bullet(T, p) + RT \ln(1-x)$$

donde  $\mu'_2{}^\infty(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} (\mu'_2(T, p, x) - RT \ln x)$  es una constante para cada  $T$  y  $p$ , y  $R$  es la constante universal de los gases. No obstante esta expresión es incapaz de cumplir con las condiciones (3.5) para cualquier valor de  $x$  finito, las aproximaciones que involucra pueden ser justificadas utilizando desarrollos en serie para la energía libre (v. sección siguiente) y en última instancia por los valores obtenidos para las magnitudes termodinámicas (v. resultados).

La representación (3.6) para el potencial químico conduce a volúmenes parciales molares independientes de la concentración y a entropías parciales molares dependientes sólo en forma ideal, es decir,

$$\begin{aligned} V'_2(T, p, x) &= V'_2{}^\infty(T, p) \\ V'_1(T, p, x) &= V'_1{}^\bullet(T, p) \\ S'_2(T, p, x) &= S'_2{}^\infty(T, p) - R \ln x \\ S'_1(T, p, x) &= S'_1{}^\bullet(T, p) \end{aligned} \quad (3.7)$$

como puede deducirse aplicando las relaciones de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{Tx} = V_i(T, p, x) \quad i=1,2 \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{Tx} = -S_i(T, p, x)$$

a las expresiones (3.6). Teniendo en cuenta además la suposición, válida en todo el ámbito de medición, que  $x V_2^\infty \ll V_1^\bullet$ , es posible efectuar las aproximaciones,

$$V_m = (1-x) V_1^\bullet + x V_2^\infty \cong V_1^\bullet \quad (3.9)$$

$$K_{Tx} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{Tx} \cong K_{T1}^\bullet \quad (3.10)$$

$$\alpha_{pX} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pX} \cong \alpha_{p1}^\bullet$$

donde  $V_m$  es el volumen de la mezcla,  $K_{Tx}$  y  $\alpha_{pX}$  son respectivamente los coeficientes de compresibilidad isotérmica y expansión isobárica para la solución.

Con las ecuaciones (3.6), (3.7) y (3.8), pueden reescribirse

las (3.4) según,

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T\sigma} = - \frac{V_2'^{\infty} - V_2''^{\circ}}{RT} \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p\sigma} = - \frac{S_2'^{\infty} - S_2''^{\circ} - R \ln x}{RT}$$

Ahora bien, dado que la medida experimental es sobre la concentración molar del soluto,  $\rho_2$ , y que  $x = \rho_2 V_m$ , resulta de las anteriores y de la definición (3.10),

$$V_2'^{\infty} = V_2''^{\circ} - RT \left[ \left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial p}\right)_{T\sigma} - K_{T\sigma} \right] \quad (3.12)$$

$$S_2'^{\infty} = S_2''^{\circ} + RT \left[ \left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial T}\right)_{p\sigma} + \alpha_{p\sigma} \right] \\ + R \ln (\rho_2 V_m)$$

donde ahora  $K_T$  y  $\alpha_p$  se toman a lo largo del camino de saturación. Estos últimos pueden relacionarse fácilmente con  $K_{Tx}$  y  $\alpha_{px}$ , y en última instancia se pueden tomar iguales a los del solvente puro según las



aproximaciones anteriores.

Finalmente, teniendo en cuenta que la representación de la solubilidad en unidades de concentración molar  $\rho_2$ , como función de la densidad del solvente puro  $\rho_1^*$ , da lugar a una curva de funcionalidad más simple que la obtenida utilizando la presión o la temperatura (v. resultados), es conveniente para evaluar las derivadas que aparecen en las ecuaciones (3.12) efectuar la transformación,

$$\left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial p}\right)_{T\sigma} = \left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial \rho_1^*}\right)_{T\sigma} \rho_1^* K_{T1}^{\bullet} \quad (3.13a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial T}\right)_{p\sigma} = -\left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial \rho_1^*}\right)_{p\sigma} \rho_1^* \alpha_{p1}^{\bullet} \quad (3.13b)$$

con la que pueden reescribirse (3.12) según,

$$V_2'^{\infty} = V_2''^{\bullet} + RT K_{T1}^{\bullet} \left[ 1 - \rho_1^* \left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial \rho_1^*}\right)_{T\sigma} \right] \quad (3.14a)$$

$$S_2'^{\infty} = S_2''^{\bullet} + RT \alpha_{p1}^{\bullet} \left[ 1 - \rho_1^* \left(\frac{\partial \ln \rho_2}{\partial \rho_1^*}\right)_{p\sigma} \right] + R \ln (\rho_2 / \rho_1^*) \quad (3.14b)$$

Las propiedades parciales molares quedan así expresadas en función de propiedades del solvente puro y de la pendiente de la curva de solubilidad, como única propiedad dependiente del soluto. Con el volumen y la entropía parciales molares es posible encontrar otras magnitudes de interés, a través de las relaciones puramente termodinámicas,

$$v_2 = v_1 - \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{TV} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (3.15a)$$

$$s_2 = s_1 - \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{TV} \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{TV} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (3.15b)$$

que en el límite de dilución infinita se pueden escribir según las expresiones,

$$v_2^\infty = v_1^\bullet \left[ 1 + K_{T1}^\bullet \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{TV}^\infty \right] \quad (3.16a)$$

$$s_2^\infty = s_1^\bullet - \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_{TV}^\infty + v_1^\bullet K_{T1}^\bullet \left( \frac{\partial p}{\partial x} \right)_{TV}^\infty \quad (3.16b)$$

A partir de la primera de las anteriores queda clara la relación entre

$V_2^\infty$  y el coeficiente  $K_{T_1}^\circ$ , ya mencionada antes. El crecimiento del volumen estará determinado por la compresibilidad del solvente puro, mientras que el signo estará dado por la derivada  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ . Esta última cantidad, que no presenta comportamiento anómalo fuerte en el punto crítico de acuerdo al análisis de GW, es la única que contiene información del soluto. A partir del valor que toma la misma en el punto crítico es posible estudiar muchas de las propiedades de la mezcla diluida en condiciones críticas, como la pendiente inicial de la línea crítica, la constante de Henry y el volumen parcial molar del soluto [71].

### 3.3. Aproximaciones.

En esta sección se analizan las aproximaciones hechas respecto del volumen y la compresibilidad de la solución, tomadas iguales a las del solvente puro dentro del desarrollo de la sección anterior, y deducidas con la suposición para el potencial químico dada por la ecuación (3.6). Esto se considera en el marco de la teoría clásica del estado crítico por un lado, y mediante comparaciones con datos de la literatura por otro.

La teoría mencionada supone que la energía de Helmholtz  $A$  para una mezcla diluida, es factible de ser desarrollada en serie de sus variables  $T$ ,  $V$  y  $x$ , alrededor del punto crítico del solvente puro, salvo

para el término de mezcla ideal, que diverge de manera trivial para  $x=0$  y  $x=1$  [72]. Notando la derivación parcial con subíndices que indican las variables respecto de las que se efectúa la operación y definiendo  $\delta V = V - V_{c1}$ ,  $\delta T = T - T_{c1}$  y  $x$ , como las variables que miden el apartamiento desde el punto crítico del solvente puro, puede escribirse el desarrollo según,

$$\begin{aligned}
 A(T, V, x) = & A^c + A_{V}^c \delta V + A_{T}^c \delta T + A_{x}^c x + \\
 & + A_{Vx}^c x \delta V + A_{Tx}^c x \delta T + A_{TV}^c \delta T \delta V + \\
 & + \frac{1}{2} A_{2T}^c (\delta T)^2 + \frac{1}{2} A_{2x}^c x^2 + \\
 & + \frac{1}{2} A_{2VT}^c (\delta V)^2 \delta T + \frac{1}{24} A_{4V}^c (\delta V)^4 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

donde el supraíndice  $c$  denota que la derivada es evaluada en  $T=T_{c1}$ ,  $V=V_{c1}$  y  $x=0$ , *i.e.* el punto crítico del solvente puro, y se omite por simplicidad la escritura del término ideal, igual a  $RT \{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\}$ . Los términos ausentes en  $(\delta V)^2$  y  $(\delta V)^3$  reflejan la criticidad del fluido, es decir,

$$A_{2V}^c = A_{3V}^c = 0
 \tag{3.18}$$

De la ecuación (3.17), con coeficientes finitos de acuerdo a la regla de

GW, es posible derivar desarrollos análogos para otras magnitudes de interés, como la ecuación de estado (3.19), el coeficiente de compresibilidad isotérmica (3.20) y el potencial químico del soluto (3.21),

$$\begin{aligned}
 -p = A_V = A_V^c + A_{VX}^c x + A_{VT}^c \delta T + & \quad (3.19) \\
 + \frac{1}{6} A_{4V}^c (\delta V)^3 + A_{2VT}^c \delta V \delta T + \dots
 \end{aligned}$$

$$(VK_{TX})^{-1} = A_{2V} = A_{2VX}^c x + A_{2VT}^c \delta T + \frac{1}{6} A_{4V}^c (\delta V)^2 + \dots \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned}
 \mu_2 = \mu_2^c + A_{VX}^c \delta V + (A_{TX}^c + A_T^c - V_{c1} A_{VT}^c) \delta T + & \quad (3.21) \\
 + (A_{2X}^c - V_{c1} A_{VX}^c) x + & \quad + RT \ln x
 \end{aligned}$$

Como primer paso se comparan valores de volúmenes y compresibilidades del solvente puro calculados con datos de medidas experimentales, contra los que resultan de los desarrollos (3.19) y (3.20), truncados a primeros órdenes y con  $x=0$ . Los coeficientes  $A_{VT}^c$ ,  $A_{2VT}^c$  y  $A_{4V}^c$  son tomados según datos de la literatura, dentro de la exactitud de la teoría de estados correspondientes [73]; escritos en forma adimensional cobran los valores,

$$a_1 = - \frac{T_{c1}}{p_{c1}} A_{VT}^c = 7$$

$$a_2 = \frac{V_{c1} T_{c1}}{p_{c1}} A_{2VT}^c = 4.5 \quad (3.22)$$

$$a_3 = \frac{1}{6} \frac{V_{c1}^3}{p_{c1}} A_{4V}^c = 0.2$$

\*

Con las definiciones anteriores, las ecuaciones (3.19) y (3.20) pueden escribirse,

$$\Delta p = \frac{A_{VX}^c}{p_{c1}} x + a_1 \Delta T - \left[ \frac{V_{c1}}{p_{c1}} A_{2VX}^c x + a_2 \Delta T \right] \Delta V - a_3 (\Delta V)^3 \quad (3.23)$$

$$(p_{c1} K_{TX})^{-1} = \left[ \frac{V_{c1}}{p_{c1}} A_{2VX}^c x + a_2 \Delta T + 3 a_3 (\Delta V)^2 \right] (\Delta V + 1)$$

donde  $\Delta T = \delta T / T_{c1}$  y  $\Delta V = \delta V / V_{c1}$ . La tabla 3.1 muestra algunos ejemplos para los valores más cercanos a las condiciones críticas utilizados en este trabajo, en los que se aprecia un acuerdo mejor que el 25 por ciento con los valores calculados según una ecuación de estado que ajusta medidas experimentales de densidad para xenón [74].

Tabla 3.1.

$\Delta T$	$\Delta V$	$\Delta p^{(1)}$	$\Delta p^{(2)}$	$p_{c1} K_{T1}^{(1)}$	$p_{c1} K_{T1}^{(2)}$
0.031	0.420	0.15	0.12		
0.031	0.338			3.56	4.50
0.031	0.220			4.85	5.31
0.031	0.108			6.13	5.60
0.031	0.069	0.21	0.19		
0.031	0.026			6.95	5.49
0.031	-0.170	0.24	0.24		
0.082	0.210	0.50	0.40		
0.082	-0.046	0.59	0.53		
0.082	-0.200	0.65	0.69		

<sup>1</sup> ecuaciones (3.23); <sup>2</sup> ref. [74].

Considerando ahora las ecuaciones (3.23) para la solución, es posible establecer una condición sobre los valores de  $A_{Vx}^c$  y  $A_{2Vx}^c$ , de modo que los términos para el soluto no influyan apreciablemente sobre las propiedades de la solución. El análisis para las condiciones de mayor cercanía al punto crítico, es decir, de valores de las variables reducidas en conjunto más pequeños y por lo tanto de máxima compresibilidad, conduce a cotas sobre los valores de los coeficientes de modo que la influencia del término de composición no supere el 2 por ciento del término que más contribuye, ya sea en  $T$ ,  $V$  ó  $p$ . Los valores así obtenidos son,

$$A_{Vx}^c < 950 \text{ bar}, \quad A_{2Vx}^c < 5000 \text{ bar mol dm}^{-3} \quad (3.24)$$

Es posible hacer una estimación cualitativa de los valores de los coeficientes anteriores, suponiendo una ecuación de estado de van der Waals para la mezcla. Con las reglas de combinación usuales, se obtiene [73],

$$A_{VX}^c = -p_{c1} \left[ 2 \left( \frac{V_{c2}}{V_{c1}} - 1 \right) - 6 \left( \frac{V_{c2}}{V_{c1}} \left( \frac{p_{c2}}{p_{c1}} \right)^{1/2} - 1 \right) \right] \quad (3.25)$$

$$A_{2VX}^c = - \frac{p_{c1}}{V_{c1}} \left[ 6 \left( \frac{V_{c2}}{V_{c1}} - 1 \right) - 12 \left( \frac{V_{c2}}{V_{c1}} \left( \frac{p_{c2}}{p_{c1}} \right)^{1/2} - 1 \right) \right]$$

que con los valores para los parámetros críticos de iodo y xenón de la tabla 3.4, dan como resultado  $A_{VX}^c = 263$  bar y  $A_{2VX}^c = 4120$  bar  $\text{dm}^{-3}$  mol, bien por debajo de las cotas halladas anteriormente. Por otro lado, los valores experimentales hallados en este trabajo para  $A_{VX}(T, p)$ , confirman el cumplimiento de la condición anterior dentro del error con que es posible evaluar  $A_{VX}^c$  a partir de estos datos.

En cuanto a mediciones directas anteriores que permitan inducir la validez de estas aproximaciones, pueden citarse medidas de densidad por un método de tubo vibrante para los sistemas naftaleno-dióxido de carbono, I y alcanfor-etileno, II, [49]. Como puede observarse en la tabla 3.2, los valores para los volúmenes del solvente puro y la solución a la composición indicada difieren en el 1.2 y 7.1 por ciento.



Tabla 3.2.

sistema	$\Delta T$	$\Delta p$	$x$	$V_m^{(1)}$	$V_2^{\infty(1)}$	$V_m^{(2)}$	$K_{TX}^{(1)}$
					[dm <sup>3</sup> /mol]		[Mpa <sup>-1</sup> ]
I	.0136	.203	.0	.0679			
	.0136	.203	.001	.0671	-.596	.0672	
II	.0099	.067	.0	.136			
	.0099	.067	.0005	.128	-16.2	.128	
	.056	.21	.0				.50
	.056	.21	.0005				.50

<sup>1</sup> referencia [49]; <sup>2</sup> ecuación (3.9)

No obstante, el volumen calculado con la hipótesis de solución ideal, representado por la primera igualdad de la ecuación (3.9), no difiere apreciablemente del experimental. Es posible concluir entonces que esta hipótesis es satisfactoria dentro del error experimental. En nuestro caso, en parte por estar en condiciones de mayor alejamiento del punto crítico, se cumple además que  $xV_2^{\infty} \ll V_1^*$ , de donde surge la aproximación usada anteriormente, es decir  $V_m = V_1^*$ . En cuanto a las compresibilidades, medidas en el mismo trabajo, no se encuentran diferencias para el solvente puro y la solución, y el valor es coincidente con otros datos de la literatura.

Finalmente es posible hacer algunas observaciones directamente sobre la aproximación (3.6) para el potencial químico en relación con la

cercanía del punto crítico. Como puede verse en la ecuación (3.21),  $\mu_2$  presenta un término lineal en  $\delta V$ , responsable de las divergencias del volumen y la entropía parciales molares, que son derivadas de  $\mu_2$  respecto de  $T$  o  $p$ . A lo largo de la isoterma-isobara crítica, es decir para  $\delta T = \delta p = 0$ , surge de la ecuación (3.19) una relación cúbica entre  $x$  y  $\delta V$ , que reemplazada en la expresión para  $\mu_2$ , da lugar a una contribución de mayor orden ( $x^{1/3}$ ,  $x < 1$ ), que la del término lineal en  $x$ . Este término es así el responsable principal de los apartamientos de la idealidad que pueden detectarse en la cercanía del estado crítico de la solución, pudiendo ser incorporado en algún coeficiente de actividad. Sin embargo, su contribución es en este caso despreciable frente al término ideal ( $RT \ln x$ ) para los valores de  $A_{Vx}^c$  dentro del límite calculado anteriormente y con los valores de  $T$ ,  $p$  y  $x$  manejados en el presente trabajo. Fuera de la isoterma-isobara crítica la contribución es aún menor, como puede inferirse de la ecuación de estado (3.19), ya que en este caso habrá que considerar a los términos en  $\delta p$  y  $\delta T$ .

#### 3.4. Propiedades termodinámicas del xenón y del yodo.

De acuerdo a las aproximaciones anteriores es posible expresar el volumen y la entropía parcial molar en términos de las derivadas de la curva de solubilidad del yodo en xenón respecto de  $p$  o  $T$ , y de la

densidad y los coeficientes de compresibilidad y expansión del xenón puro. Una ecuación de estado que permita conocer estos datos para el solvente no ha sido publicada hasta el presente, existiendo más bien cuatro grupos de mediciones que se superponen escasamente, a saber: i) zona líquida, diecisiete isothermas entre los puntos triple y crítico, y hasta 387 MPa [75]. Los autores proveen un ajuste de todos los puntos medidos con el cual es posible representar los datos con un error del 0.1 por ciento; ii) zona crítica, para la que existe una gran cantidad de trabajos que involucran las técnicas habituales para esta zona y cuya revisión puede encontrarse en [56]; el ámbito experimental de interés reside en general en un entorno del punto crítico y a lo largo de caminos definidos. La llamada ecuación de estado escalada extendida [76] describe este entorno con buena aproximación, incluyendo buena parte del ámbito experimental de la presente medida. Otras medidas de particular interés son las provenientes de la dependencia angular de la intensidad de luz dispersada, de la cual pueden obtenerse datos de longitud de correlación y del coeficiente de compresibilidad [77,78]; iii) zona supercrítica, ocho isothermas entre 298.15 y 423.15 K, hasta presiones de 198 MPa [74]. Los autores sólo proveen un ajuste polinomial para cada temperatura, por lo que no es posible interpolar datos fuera de estas con buena exactitud. También dan datos para la zona líquida, en buen acuerdo con el trabajo citado antes; iv) curva de equilibrio líquido-vapor, medida con buena exactitud en un amplio entorno alrededor del punto crítico [79].

De este modo, los resultados expuestos hacen posible una descripción para todo el ámbito experimental explorado; la zona líquida y las isothermas supercríticas son de implementación directa y dan cuenta de las cuatro temperaturas estudiadas, pero algunos puntos correspondientes al camino isobárico quedan fuera de esta descripción, aunque pueden ser calculados mediante la ecuación escalada. Sin embargo, una alternativa más simple surge del uso de la ley de estados correspondientes. La comparación entre argón y xenón respecto del cumplimiento de esta ley ha sido bien establecido [11,80] y resulta en principio satisfactoria para el factor de compresibilidad  $z=pV/RT$  en la zona que es aquí de interés. Por otro lado, existe una excelente ecuación para la energía libre del argón [81], escrita en función de las variables reducidas  $\tau=T_c/T$  y  $\delta=\rho/\rho_c$ , de la cual pueden derivarse fácilmente valores de presión, así como de los coeficientes de compresibilidad y expansión. La tabla 3.3 compara valores de densidad,  $K_T$  y  $\alpha_p$  obtenidos con la ecuación de argón y transformados a valores para xenón vía el uso de las constantes críticas contenidas en la tabla 3.4, con los valores experimentales de la zona supercrítica [74]. Para este último caso, los datos de  $K_T$  son derivados directamente del ajuste polinomial para cada temperatura que proveen los autores; los datos de  $\alpha_p$  se calculan a partir de la relación  $\alpha_p=K_T(\partial p/\partial T)_\rho$ , ya que la última derivada presenta una suave variación con la temperatura y es de fácil acceso con los datos experimentales presentados. La tabla 3.5 presenta la comparación para la zona líquida y la tabla 3.6 con datos de  $K_T$

provenientes de medidas de dispersión de luz a lo largo de la isocora crítica.

Tabla 3.3

T=298.15 K				T=313.15 K			
p/MPa	$\rho/\text{mol dm}^{-3}$	$K_T/\text{MPa}$	$\alpha_p/K$	p/MPa	$\rho/\text{mol dm}^{-3}$	$K_T/\text{MPa}$	$\alpha_p/K$
6.1871	5.020	.526	.0340	7.1456	5.020	.322	.0203
	5.085	.523	.0329		5.084	.319	.0195
6.4619	5.928	.694	.0552	7.6422	5.928	.346	.0270
	5.994	.699	.0543		5.990	.342	.0258
6.6435	6.866	.918	.0871	8.0575	6.866	.355	.0333
	6.939	.925	.0856		6.924	.352	.0320
6.7658	7.752	1.077	.1178	8.4075	7.752	.333	.0365
	7.822	.995	.1060		7.810	.329	.0349
6.8265	8.246	1.054	.1242	8.6011	8.246	.306	.0364
	8.296	.934	.1066		8.304	.302	.0348
6.9125	8.926	.851	.1109	8.8840	8.926	.256	.0339
	8.936	.788	.0983		8.983	.253	.0324
7.1695	10.318	.357	.0576	9.6263	10.318	.146	.0242
	10.313	.369	.0566		10.368	.143	.0230
7.4012	11.021	.215	.0389	10.1628	11.021	.103	.0192
	11.007	.217	.0373		11.057	.101	.0181
8.6641	12.710	.065	.0159	12.3753	12.710	.042	.0105
	12.688	.066	.0153		12.723	.042	.0100

Primera fila para cada presión, valores experimentales de la ref. [74], segunda fila, datos calculados con la ecuación de estado para argón [81] y la ley de estados correspondientes.

Tabla 3.4

	$T_c / K$	$p_c / MPa$	$\rho_c / mol\ dm^{-3}$
xenón	289.740+0.001 <sup>1</sup>	5.8400+0.0005 <sup>1</sup>	8.455 <sup>2</sup>
argón	150.6633+0.01 <sup>3</sup>	4.860+0.005 <sup>4</sup>	13.29+0.03 <sup>3</sup>
iodo <sup>5</sup>	819	116.5	6.45

Referencias: <sup>1</sup>[82]; <sup>2</sup>[83]; <sup>3</sup>[85]; <sup>4</sup>[84]; <sup>5</sup>[86]

Mediante el análisis de las tablas 3.3, 3.5 y 3.6 es posible concluir que la ecuación de estado para argón junto con la ley de estados correspondientes proveen una descripción adecuada de la densidad y los coeficientes de compresibilidad y expansión del xenón para la mayor parte de la zona de interés. En promedio, el acuerdo para estas tres magnitudes es del uno, tres y cuatro por ciento respectivamente, si no se tienen en cuenta las temperaturas más cercanas a la crítica para la tabla 3.6, fuera del ámbito de interés de la presente medida. No obstante, dado que las desviaciones siguen tendencias bien definidas, es posible una corrección específica para cada condición que ajuste más exactamente la descripción. Por ejemplo, los valores calculados para los coeficientes se desvían en forma pronunciada cuanto mayor es su valor, una consecuencia del comportamiento clásico de la ecuación de estado analítica para el argón, que predice un crecimiento menor que el real debido a la diferencia en los exponentes críticos. Sin embargo, la desviación para  $K_T$  es similar tanto en la comparación con los datos para

Tabla 3.5.

T=280.00 K				T=287.00 K			
p/MPa	$\rho/\text{mol dm}^{-3}$	$K_T/\text{MPa}$	$\alpha_p/K$	p/MPa	$\rho/\text{mol dm}^{-3}$	$K_T/\text{MPa}$	$\alpha_p/K$
5.543	14.05	0.0436	0.0135	6.279	13.06	0.0753	0.0197
	14.05	0.0481	0.0138		13.08	0.0796	0.0192
6.245	14.43	0.0324	0.0108	6.955	13.63	0.0480	0.0138
	14.46	0.0345	0.0108		13.65	0.0502	0.0136
6.887	14.71	0.0265	0.0093	7.616	14.01	0.0361	0.0111
	14.75	0.0278	0.0092		14.05	0.0374	0.0110
7.588	14.97	0.0223	0.0082	8.269	14.33	0.0292	0.0095
	15.02	0.0230	0.0081		14.37	0.0300	0.0094
8.269	15.19	0.0194	0.0074	9.629	14.82	0.0212	0.0076
	15.25	0.0199	0.0073		14.88	0.0216	0.0074
9.629	15.56	0.0155	0.0063	10.990	15.20	0.0168	0.0064
	15.62	0.0157	0.0062		15.28	0.0170	0.0063
10.989	15.85	0.0130	0.0056				
	15.93	0.0131	0.0054				

Primera fila para cada presión, valores experimentales de la ref. [75], segunda fila, datos calculados con la ecuación de estado para argón [81] y la ley de estados correspondientes.

la ecuación de estado de la tabla 3.3, como para los datos de dispersión de luz de la tabla 3.6, lo que hace posible una corrección sistemática de los errores. En cuanto a la comparación en la zona líquida, el acuerdo es en general mejor que en el caso supercrítico, ya que en general las condiciones son más alejadas de criticidad.

Tabla 3.6

$\rho = \rho_c$			
T/K	p/MPa	$K_T$ MPa <sup>(1)</sup>	$K_T$ MPa <sup>(2)</sup>
290.15	5.889	35.60	20.20
291.15	6.008	7.95	5.80
292.15	6.128	4.17	3.35
294.15	6.367	2.03	1.79
296.15	6.607	1.30	1.21
298.15	6.847	0.95	0.90
303.15	7.450	0.55	0.54
313.15	8.661	0.29	0.29

<sup>1</sup> ref. [78]; <sup>2</sup> estados correspondientes

El criterio seguido para el cálculo de las propiedades del xenón puede resumirse de la manera siguiente: i) para la zona líquida se utiliza la ecuación de la referencia [75], que ajusta datos experimentales para una amplia zona mejor que el uno por mil y de la cual pueden deducirse los coeficientes con una exactitud estimada en el uno por ciento; ii) para la zona supercrítica se utiliza la ecuación de estado para argón junto con la ley de estados correspondientes y se corrige interpolando de acuerdo a una grilla elaborada con las desviaciones encontradas para cada magnitud y cada condición, en tanto esta caiga dentro de la grilla. De este modo es posible obtener valores de densidad y coeficientes con una exactitud estimada en medio y dos por ciento respectivamente. iii) para el caso de condiciones que no caen



dentro de la zona donde es posible algún tipo de comparación, es necesario una estimación para la exactitud del cálculo de estados correspondientes. Esto sucede únicamente para los puntos supercríticos de la isobara experimental con  $T < 298.15$  K (v. tabla 4.1). Para éstos, es necesario calcular valores de densidad y coeficiente de expansión si se desea obtener la entropía parcial molar del soluto de acuerdo a la ecuación (3.14). Sin embargo, dado que la presión de la isobara experimental es un 25 por ciento mayor que la crítica, las densidades para estos puntos son bastante grandes ( $\rho > 10.5$  mol dm<sup>-3</sup>), sobre todo para las temperaturas más cercanas a la crítica. De acuerdo a la tabla 3.3, las correcciones en los valores de densidad y los coeficientes para estas densidades son pequeños. Por otro lado, las curvas que indican el por ciento de desviación respecto de la temperatura a cada una de estas densidades, resultan de suave variación, permitiendo así una extrapolación segura que cae dentro de los valores mencionados en ii).

Por último se presentan las propiedades del iodo utilizadas para los cálculos. Estas son: i) para la primera de las ecuaciones (3.14), el volumen molar del sólido, que se supone independiente de la temperatura para todo el ámbito de interés, y se toma según  $V_2^*(\Delta) = 0.0515$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> [86]; ii) la presión de vapor del sólido para las distintas temperaturas, necesaria para el ajuste de datos de la sección 4.3; ésta se considera según la ecuación  $\log p_s = 10.167 - 3178.0/T$  [87], que da valores de presión de vapor y de entalpía de sublimación a 298.15 K que coinciden con las de otras fuentes [86,88]; iii) la

entropía del sólido  $S_2^\circ(\Delta, 298.15 \text{ K})=27.758 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y el calor específico  $C_{p2}^\circ(\Delta, 298.15 \text{ K})=13.011 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [86,88], que se considera independiente de la temperatura para el ámbito de interés. Con estos últimos es posible calcular la entropía del iodo puro sólido a las distintas temperaturas, necesaria para la segunda de las ecuaciones (3.14).



## RESULTADOS

## 4.1 Puntos obtenidos.

De acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.6 pudieron obtenerse medidas de solubilidad para distintas condiciones termodinámicas. Los puntos obtenidos pueden agruparse a lo largo de cuatro isothermas ( $T_1$ - $T_4$ ), dos supercríticas y dos subcríticas, y una isobara ( $P$ ) supercrítica que cruza a las anteriores. Dichos caminos experimentales se indican con trazo grueso en el diagrama de fases en

variables reducidas para xenón, representado en la figura 4.1. Esta identificación es posible ya que la ecuación de estado y los coeficientes de compresibilidad y expansión de la mezcla serán esencialmente los del solvente puro, tal como se discutió en el capítulo anterior.

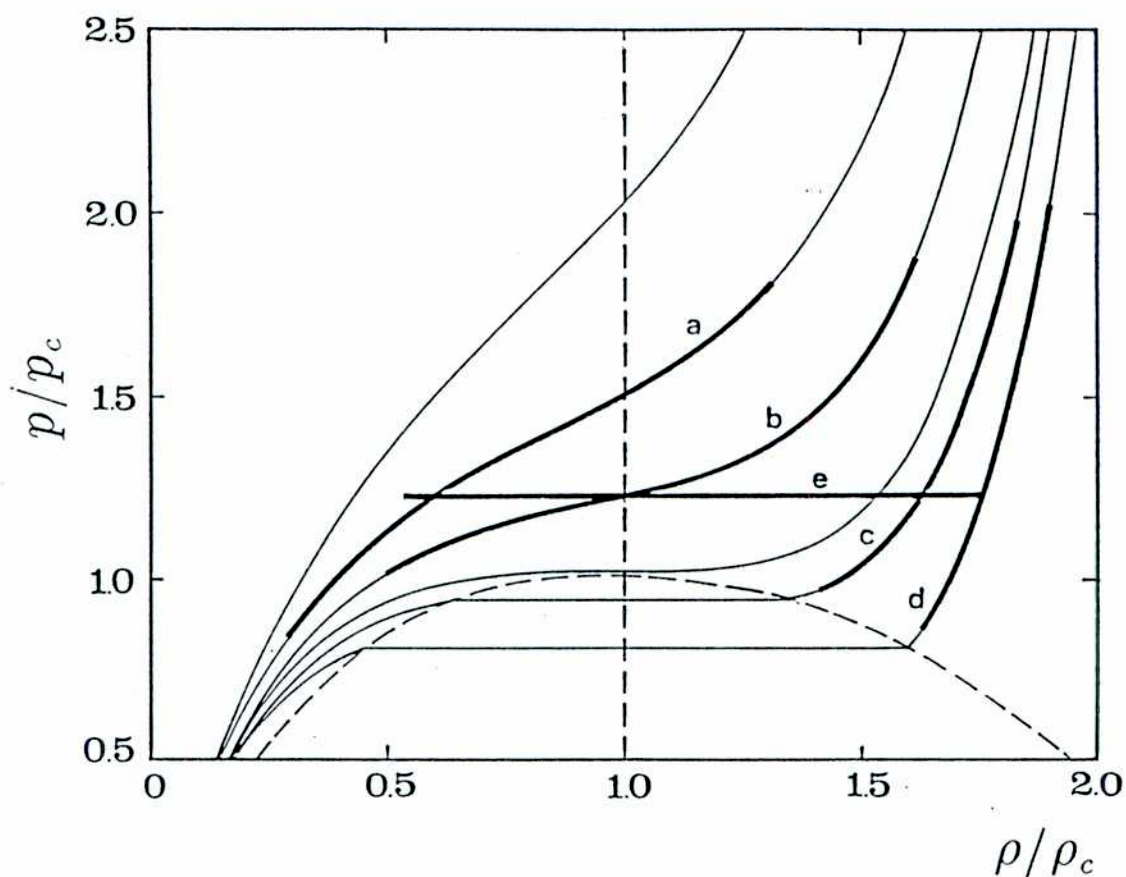


Figura 4.1.

Diagrama de fases para xenón puro. Los caminos experimentales corresponden al trazo grueso: (a)  $\mathcal{T}_4$ ; (b)  $\mathcal{T}_3$ ; (c)  $\mathcal{T}_2$ ; (d)  $\mathcal{T}_1$ ; (e)  $\mathcal{F}$ .

La tabla 4.1 muestra todos los puntos experimentales obtenidos a lo largo de más de diez corridas, ordenados según un orden creciente de temperaturas y presiones, junto con los valores calculados de la densidad del xenón puro para cada condición. Los valores de  $p$  y  $T$  se obtuvieron de medidas de tensión eléctrica en el transductor y termistor respectivamente, junto con las curvas de calibración descritas en la sección 2.3, donde se discute también la exactitud de estas medidas. El valor de la solubilidad a cada presión y temperatura, dado como

Tabla 4.1.  
Solubilidad de iodo en xenon

$p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$	$\rho_1^*/(\text{mol. dm}^{-3})$	$10^3 \rho_2/(\text{mol. dm}^{-3})$
5.20	279.88 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	13.82±0.03	5.45±0.15
6.22	279.90 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	14.42±0.03	6.38±0.18
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	279.88 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	14.83±0.03	7.08±0.19
8.49	280.10 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	15.22±0.03	7.81±0.21
9.25	279.86 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	15.46±0.03	8.19±0.22
10.43	280.18 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	15.71±0.03	8.76±0.23
12.05	279.90 <sup><math>\mathcal{J}_1</math></sup>	16.06±0.03	9.29±0.24
7.21 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	283.45	14.34±0.03	7.49±0.20
5.71	287.28 <sup><math>\mathcal{J}_2</math></sup>	11.98±0.12	4.73±0.14
6.61	287.32 <sup><math>\mathcal{J}_2</math></sup>	13.26±0.06	6.87±0.19
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	287.23 <sup><math>\mathcal{J}_2</math></sup>	13.71±0.04	7.75±0.21
8.25	287.24 <sup><math>\mathcal{J}_2</math></sup>	14.25±0.03	8.79±0.23

$\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2, \mathcal{J}_3$  y  $\mathcal{J}_4$ , puntos considerados para las isotermas.  
 $\mathcal{J}$ , puntos considerados para la isobara.

Tabla 4.1. (cont.)

$p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$	$\rho_1^*/(\text{mol. dm}^{-3})$	$10^3 \rho_2/(\text{mol. dm}^{-3})$
11.12	287.09 <sup><math>\mathcal{J}_2</math></sup>	15.22±0.03	11.08±0.28
12.08	287.27 <sup><math>\mathcal{J}_2</math></sup>	15.43±0.03	11.24±0.28
7.21 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	292.40	12.60±0.05	7.49±0.20
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	293.27	12.35±0.05	7.37±0.19
7.22 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	295.11	11.81±0.05	6.85±0.11
7.23 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	297.20	11.02±0.06	6.02±0.16
7.21 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	298.42	10.35±0.07	5.10±0.14
5.83	298.73 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	4.19±0.05	0.34±0.08
6.51	298.74 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	5.92±0.05	1.03±0.09
6.68	298.78 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	6.70±0.11	1.38±0.10
6.72	298.75 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	6.97±0.12	1.63±0.07
6.76	298.71 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	7.26±0.11	1.92±0.08
6.84	298.84 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	7.76±0.12	2.16±0.08
6.97	298.76 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	8.79±0.10	3.27±0.11
7.22	298.87 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	10.11±0.07	4.86±0.14
7.44	298.82 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	10.84±0.06	6.49±0.18
7.78	298.81 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	11.52±0.05	7.80±0.20
8.20	298.80 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	12.10±0.04	9.14±0.23
8.94	298.85 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	12.79±0.04	10.73±0.27
10.23	298.76 <sup><math>\mathcal{J}_3</math></sup>	13.59±0.04	13.40±0.33
7.21 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	300.20	9.10±0.08	3.66±0.11
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	301.72	7.98±0.10	2.67±0.09
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	306.07	6.24±0.07	1.60±0.07
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	308.63	5.72±0.07	1.54±0.09
4.84	313.51 <sup><math>\mathcal{J}_4</math></sup>	2.52±0.03	0.33±0.10
6.07	313.52 <sup><math>\mathcal{J}_4</math></sup>	3.61±0.04	0.74±0.05
6.93	313.59 <sup><math>\mathcal{J}_4</math></sup>	4.66±0.05	1.23±0.06

$\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2, \mathcal{J}_3$  y  $\mathcal{J}_4$ , puntos considerados para las isotermas.  
 $\mathcal{J}$ , puntos considerados para la isobara.

Tabla 4.1. (cont.)

$p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$	$\rho_1^*/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$10^3 \rho_2 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
7.43	313.44 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	5.48±0.05	1.88±0.07
7.86	313.55 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	6.32±0.06	2.60±0.09
8.16	313.58 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	7.01±0.06	3.61±0.10
8.60	313.59 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	8.11±0.06	5.38±0.14
8.92	313.61 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	8.87±0.05	7.04±0.18
9.22	313.60 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	9.51±0.05	8.61±0.21
9.54	313.60 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	10.08±0.05	10.22±0.25
9.85	313.59 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	10.54±0.04	11.71±0.28
10.26	313.59 <sup><math>\mathcal{T}_4</math></sup>	11.04±0.04	13.18±0.31
7.20 <sup><math>\mathcal{J}</math></sup>	318.90	4.67±0.05	1.49±0.20

$\mathcal{T}_1, \mathcal{T}_2, \mathcal{T}_3$  y  $\mathcal{T}_4$ , puntos considerados para las isotermas.  
 $\mathcal{J}$ , puntos considerados para la isobara.

concentración molar  $\rho_2$ , se obtiene a partir de las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.4), y el error indicado resulta de la propagación de errores provenientes de la medida de absorción total, las ventanas y el solvente puro, junto con los errores en el coeficiente de absorción y la longitud de camino óptico. El error considerado para la absorción total es el que resulta de la exactitud indicada para el espectrofotómetro, mientras que el de las correcciones por las ventanas y el solvente puro se considera 0.001 unidades de absorción óptica, de acuerdo a la reproducibilidad de los valores obtenidos. Con esta metodología, el 70 por ciento de los



puntos experimentales presenta un error porcentual menor que el tres por ciento, del cual el dos por ciento aproximadamente corresponde al camino óptico y al coeficiente de absorción, que aportan una cantidad fija de acuerdo a las consideraciones hechas sobre los mismos en las secciones 2.3 y 2.5. Los valores más bajos de solubilidad resultaron con errores de hasta el 30 por ciento, valor que surge fundamentalmente de la proximidad entre los valores de la absorción total y la línea de base, compuesta por el aporte de las ventanas y el solvente puro. Por otro lado, la isoterma  $T_3$ , de 298.79 K, se cruza con la isobara, en la zona donde la solubilidad varía fuertemente, con un acuerdo mejor que el dos por ciento, lo que sugiere que los errores así obtenidos son estimaciones más bien conservadoras de la precisión real del método.

#### 4.2 Solubilidad isotérmica e isobárica.

En la figura 4.2 aparecen los valores de la solubilidad isotérmica, graficados en función de la variable experimental presión, y unidos mediante un ajuste tipo "spline" realizado por el programa de graficación. La temperatura de cada isoterma, indicada en la figura y correspondientes a las de la figura 4.1, se obtiene como promedio de los valores para los distintos puntos. La dispersión para cada grupo de valores, con valor medio creciente, resulta respectivamente de 0.13,

0.08, 0.05 y 0.05 K. Las isothermas subcríticas parten de presiones levemente superiores a las presiones de vapor del xenón puro; las supercríticas parten de las menores presiones para las que pudo determinarse la solubilidad con un error razonable.

En todo los casos se observa un incremento de la solubilidad isotérmica con la presión; dicha variación es notablemente más suave

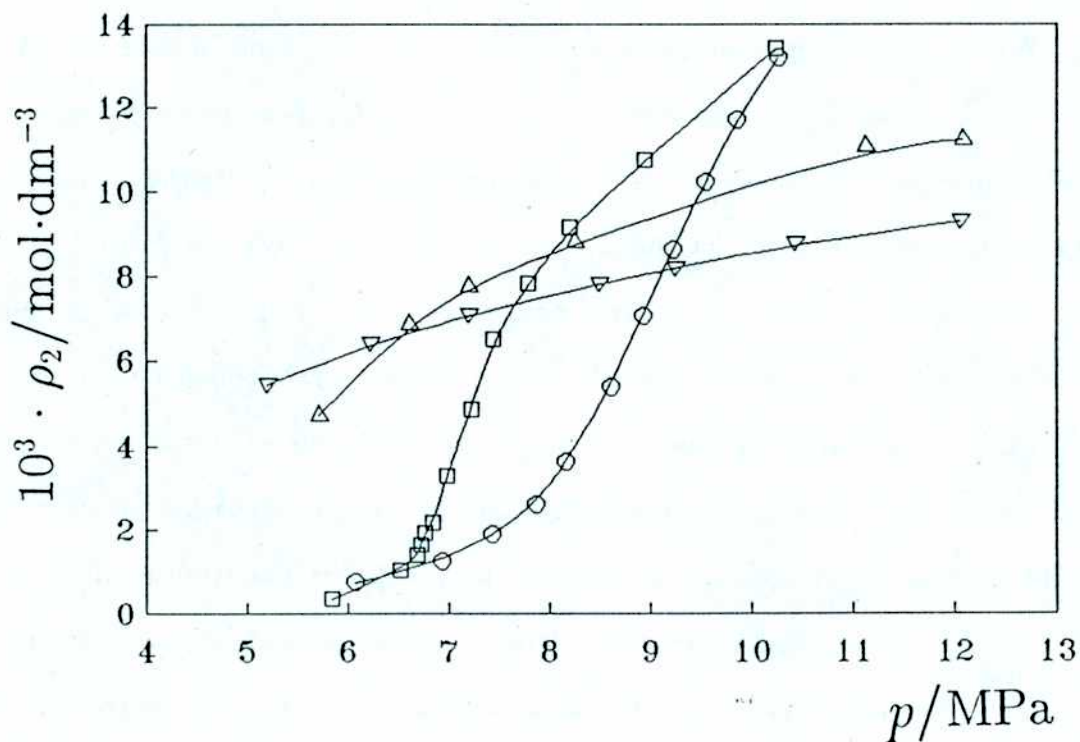


Figura 4.2.

Isotermas de solubilidad en función de la presión.

( $\nabla$ )  $T_1 = 279.96 \text{ K}$ ; ( $\Delta$ )  $T_2 = 287.24 \text{ K}$ ; ( $\square$ )  $T_3 = 298.79 \text{ K}$  y ( $\circ$ )  $T_4 = 313.56 \text{ K}$ .

para la zona líquida que para la zona supercrítica, en la que llega a ser muy grande para presiones un poco mayores que la crítica.

En el límite de presión nula, es posible suponer que la solubilidad toma su valor ideal, es decir,

$$\rho_2^{1d}(T, \rho_1^0=0) = p_s(T)/RT \quad (4.1)$$

donde  $p_s$  es la presión de saturación del soluto a la temperatura  $T$ . Los valores calculados según la ecuación anterior con los datos de la sección 3.4 son despreciables en la escala de solubilidades utilizada en la figura, lo que parece estar de acuerdo con la tendencia indicada por las solubilidades supercríticas. En el caso de las subcríticas, al no ser continua la densidad con la presión, no se puede hacer una argumentación similar, ya que no se obtuvieron datos de solubilidad en las ramas del vapor, es decir, por debajo de la presión a la que se produce la transición de fase. Para las mayores presiones alcanzadas, la solubilidad supercrítica parece estar lejos aún de alcanzar la variación más suave que presentan las subcríticas, de mayor densidad. A densidades suficientemente altas, es de esperar un cambio de pendiente en la medida que el gran empaquetamiento desfavorezca el acomodamiento del soluto.

Son notables los distintos cruzamientos de las isoterms. Esto pone de manifiesto una compleja variación de la solubilidad con la temperatura, que depende fuertemente de la zona de presiones considerada. En la figura 4.3 se representa dicha variación para una

presión superior a la crítica, cuyo valor se obtiene como promedio de los valores experimentales de la tabla 4.1, con una dispersión de 0.009 MPa. La curva de solubilidad isobárica cruza las isoterma de la zonas líquida y supercrítica. En la primera de estas zonas, compuesta por los tres puntos de menor temperatura y con dos de éstos comunes con las isoterma, la solubilidad aumenta con la temperatura; en la segunda, se

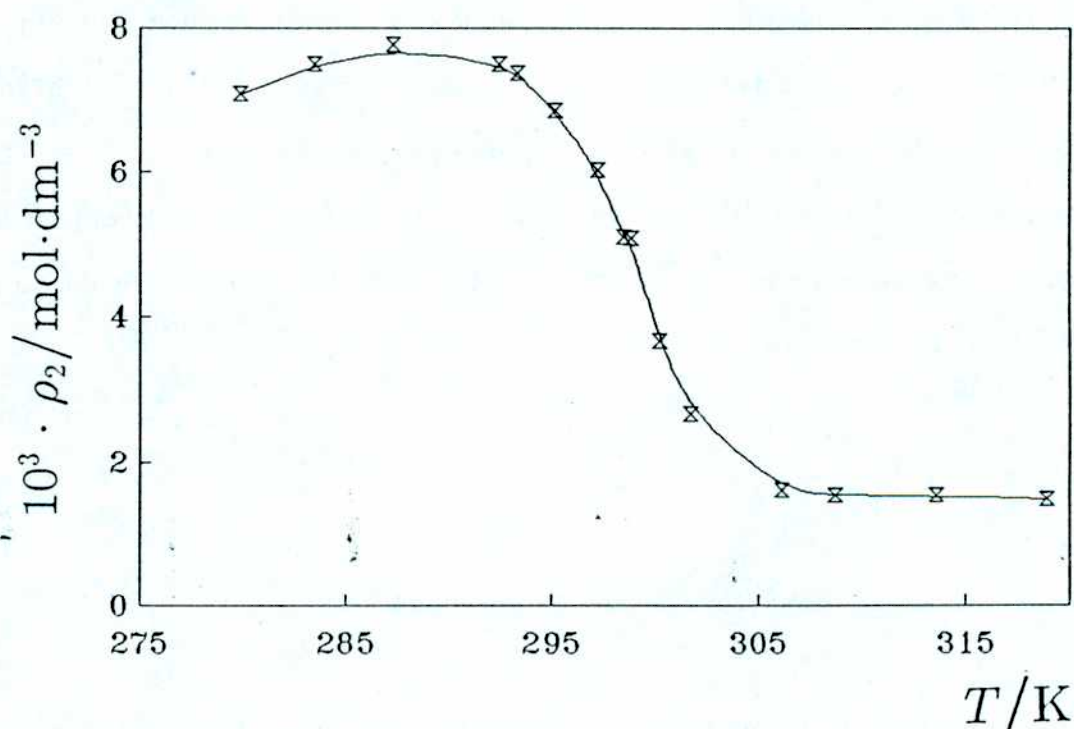


Figura 4.3.

Solubilidad isobárica como función de la temperatura.  $p=7.21$  MPa.

observa primero una fuerte disminución y luego se produce un fuerte cambio de pendiente hasta hacerse casi constante, en la medida que el solvente se aparta de condiciones críticas. A medida que el sistema se vuelve más diluido a mayores temperaturas, la solubilidad debería tender a la densidad del vapor de iodo en equilibrio con la fase sólida, o eventualmente líquida, corregida por el efecto de la presión (Poynting) y por la concentración de xenón, lo que daría probablemente una pendiente positiva. En la zona fría, el efecto de la temperatura sobre la densidad es muy pequeño, y la disminución de la temperatura sólo puede hacer menor a la solubilidad, dando también lugar a una pendiente positiva que podrá alcanzar la curva de equilibrio de dos fases sólidas (v. fig. 3.1). Sólo para temperaturas cercanas a la crítica el efecto es opuesto, debido a la abrupta caída de la densidad por el fuerte crecimiento del coeficiente de expansión, dando lugar a propiedades de mezcla muy diferentes que las detectadas para líquidos cerca de su punto triple o para mezclas de gases diluidos.

#### 4.3 Solubilidad como función de la densidad.

Las curvas de solubilidad presentadas en las figuras 4.2 y 4.3 manifiestan una funcionalidad compleja. Los intentos por encontrar una función que mediante unos pocos parámetros representara los puntos

experimentales dentro de su error, a través de un ajuste lineal o no lineal, resultaron infructuosos para diversas combinaciones de términos potenciales y exponenciales. Por otro lado, las curvas de solubilidad isotérmica supercrítica en función de la presión de la figura 4.2 se asemejan a la variación de la densidad de un fluido puro representada en función de la misma variable, i.e. la ecuación de estado, para la región crítica. Las funciones que describen estas curvas pueden ser bastante complejas, con varias decenas de parámetros dentro de términos diversos que deben dar cuenta de la cercanía de una singularidad. Por último, también es razonable suponer que la solubilidad depende más sencillamente de la densidad del sistema que de la presión o la temperatura, ya que estas últimas son campos y su variación puede dar lugar a grandes modificaciones en un sistema cercano a condiciones críticas, por el contrario más bien insensible frente a la variación de densidades.

De acuerdo a las consideraciones previas fue encarada la descripción de la solubilidad utilizando la densidad del sistema como variable independiente, que como fue presentado y justificado en las secciones 3.2 y 3.3, puede ser aproximada a la del solvente puro. Con el procedimiento de la sección 3.4 es posible calcular a partir de los valores experimentales de presión y temperatura de cada punto, la densidad que tendría el solvente puro en las mismas condiciones, con resultados que se muestran en la tabla 4.1. De acuerdo a la figura 4.4, es claro que la solubilidad isotérmica adquiere así una funcionalidad

mucho más sencilla, ya que no se observan los abruptos cambios de pendiente de la figura 4.2, aumentando más bien de forma monótona. Por otro lado, las curvas para las distintas temperaturas no presentan los cruzamientos anteriores, indicando que para cada densidad la solubilidad es siempre una función creciente de la temperatura, de acuerdo con lo esperado.

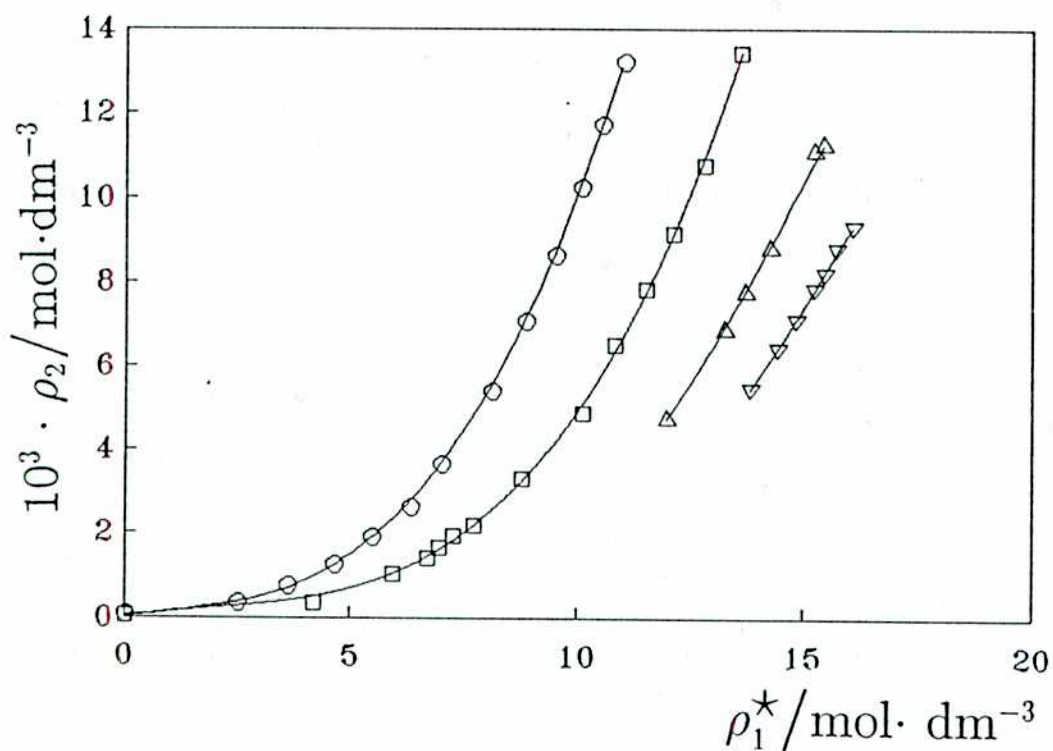


Figura 4.4.

Isotermas de solubilidad en función de la densidad del solvente.

Valores de temperatura indicados en la figura 4.2.

Los nuevos puntos de solubilidad y densidad así obtenidos pueden ser ajustados satisfactoriamente mediante un polinomio en la densidad, de grado dos para las isotermas subcríticas y tres para las supercríticas, que involucran un ámbito mayor de densidades. Los valores de los parámetros obtenidos mediante un ajuste pesado con los errores experimentales [89] aparecen en la tabla 4.2, donde también se muestran los valores para las estimaciones de la varianza, definida según,

$$s^2(T) = (N-M)^{-1} \sum_{i=1}^N \left[ \rho_{2i} - \sum_{j=0}^M a_j(T) \rho_{1i}^{*j} \right]^2 / \sigma_1^2 \quad (4.2)$$

para los N puntos experimentales  $(\rho_{2i}, \rho_{1i}^*)$  de cada isoterma, con desviaciones estándares para las solubilidades  $\sigma_1^2$ , ajustados con un polinomio de grado M y coeficientes  $a_j$  dependientes de la temperatura. Las desviaciones estándares anteriores se suponen iguales al error experimental de la solubilidad más un término que da cuenta del error en la densidad, para lo que se supone una contribución lineal; los errores en la densidad figuran en la tabla 4.1 y son calculados como suma de las contribuciones de las incertidumbres provenientes de las medidas de T y p, junto con el error estimado por el uso de la ecuación de estado correspondiente. El error proveniente de esta última es en general más importante que el debido a las incertidumbres de p y T, salvo para los puntos más cercanos a condiciones críticas. La suma de ambos está en general bien por debajo del uno por ciento, lo que hace que la



incidencia del error en  $\rho_1^*$  sobre la desviación estándar sea menor que la del error experimental de la solubilidad, con la misma salvedad anterior.

Tabla 4.2.

Coeficientes del ajuste de la solubilidad isotérmica					
	$10^4 a_0$	$10^4 a_1$	$10^4 a_2$	$10^5 a_3$	$s^2$
$\mathcal{T}_1$	-3.58	-7.19	0.824		0.04
$\mathcal{T}_2$	16.2	-10.4	1.084		0.21
$\mathcal{T}_3$	0.182	0.739	-0.248	0.667	0.67
$\mathcal{T}_4$	0.548	1.158	-0.202	1.075	0.53

Como fue mencionado anteriormente, la solubilidad isotérmica supercrítica tiende a su valor ideal para  $\rho_1^* = 0$ , por lo que tal valor, calculado con el valor de la presión de saturación del iodo de acuerdo a la ecuación (4.1), fue incluido en el ajuste para dichas curvas como otro punto experimental. En el caso de no considerar este punto, el valor de solubilidad ideal predicho por el ajuste difiere en algún orden de magnitud del valor de solubilidad ideal, probablemente por ser grande el error en los puntos de menor solubilidad y la solubilidad ideal mucho menor que los datos obtenidos en este trabajo. Es posible aclarar un poco esta cuestión estudiando la extrapolación del  $\log \rho_2$ , cuya variación se muestra en la figura 4.5, como función de la densidad del

solvente puro. Los puntos son los experimentales y la curvas son las obtenidas de un ajuste de cuadrados mínimos pesado con errores de forma análoga al anterior, pero considerando ahora el logaritmo de la solubilidad y sin tener en cuenta el punto de solubilidad ideal. El coeficiente de grado cero obtenido, *i.e.* el valor extrapolado a densidad

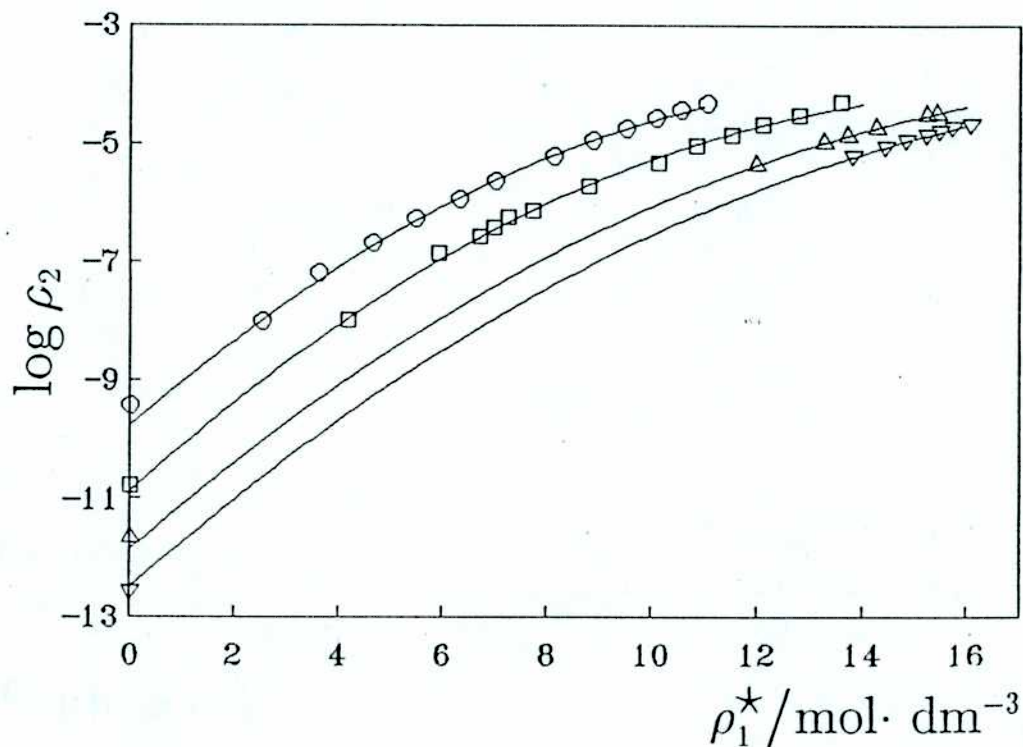


Figura 4.5.

Logaritmo de la solubilidad isotérmica en función de la densidad del solvente puro. Valores de temperatura indicados en la figura 4.2.

cero, puede entonces compararse con el valor ideal de  $\log \rho_2$ . Las diferencias entre estos valores no superan el 3.5 por ciento, por lo que la coincidencia en solubilidad está dentro del 35 por ciento para el peor de los casos. Es notable este acuerdo para las isothermas subcríticas, donde el punto de solubilidad ideal y los experimentales pertenecen a fases distintas, tal como fue mencionado en la sección anterior. La buena extrapolación de las isothermas a su valor ideal

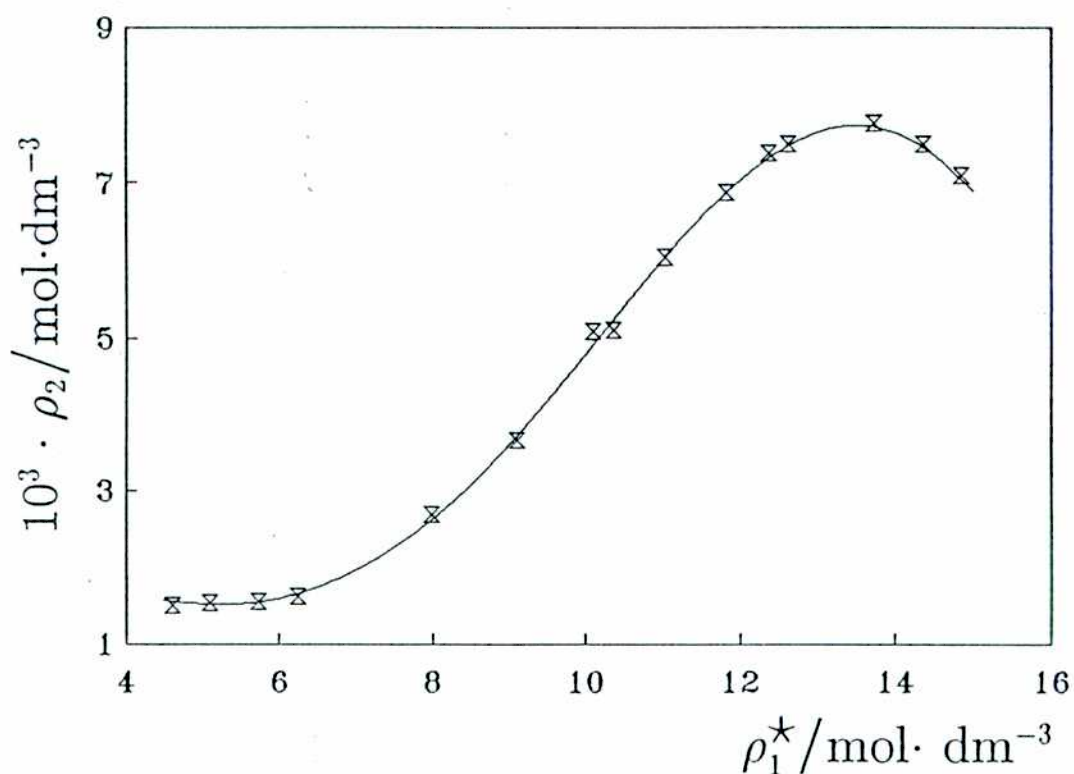


Figura 4.6.

Solubilidad isobárica en función de la densidad del solvente puro.  
 Valor de presión indicados en la figura 4.3.

sugiere que la descripción de la solubilidad en términos de la densidad presenta la misma funcionalidad para un amplio ámbito de densidades, que va desde el gas diluido hasta el fluido denso.

La representación de los datos isobáricos en función de la densidad del solvente puro no resulta tan clara como en el caso isotérmico. La figura 4.6 muestra como permanece la forma sigmoidea anterior de la figura 4.3. A pesar de esto, el ajuste resulta más satisfactorio si se efectúa la transformación de temperatura a densidad. La tabla 4.3 muestra los valores de los 7 parámetros involucrados en el ajuste. Este se hizo en dos partes, una con 3 coeficientes para los primeros 6 puntos de menor densidad junto con otra con 4 coeficientes para los restantes 9 puntos, más las condiciones de contorno respecto de la continuidad de la función y su derivada en un punto intermedio convenientemente elegido.

**Tabla 4.3**

**Coefficientes del ajuste de la solubilidad isobárica**

$\rho_1^*/(\text{mol. dm}^{-3})$	$10^2 a_0$	$10^2 a_1$	$10^3 a_2$	$10^4 a_3$	$s^2$
< 9.2	0.560	-0.156	0.149		0.82
> 9.2	2.77	-0.930	1.049	-0.347	0.56

#### 4.4 Volumen parcial molar a dilución infinita y $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ .

De acuerdo a los resultados de la sección anterior es posible obtener una función que describa dentro del error experimental la variación de la solubilidad isotérmica con la densidad del solvente puro, con una derivada de suave variación a lo largo de todo el ámbito de densidades. Esta derivada, junto con la compresibilidad isotérmica y la densidad del solvente puro, es la que aparece en relación con el volumen parcial molar del soluto a dilución infinita  $V_2^{\infty}$ , de acuerdo a la ecuación (3.14a).

La tabla 4.4 muestra los resultados del cálculo del volumen parcial molar del iodo en xenón a lo largo de las cuatro isoterms de solubilidad, junto con sus correspondientes errores. Estos resultan de la propagación de las incertidumbres en el cálculo de la densidad y la compresibilidad del solvente puro, provenientes de la ecuación de estado anteriormente descrita, junto con las correspondientes a la solubilidad experimental y su derivada respecto de la densidad. Para esta última se consideró un criterio que involucra el error porcentual en el valor de la solubilidad a la densidad correspondiente, dando resultados para el error en la derivada que van desde valores cercanos al 50 por ciento para los menores valores de solubilidad hasta valores del 10 por ciento para las más altas densidades de cada isoterma. Con este procedimiento, los errores van desde valores del 100 por ciento hasta valores del 5 por ciento con la misma tendencia anterior, siendo en promedio de poco más

que el 15 por ciento. La tabla sólo incluye los resultados con errores menores al 50 por ciento, lo que excluye densidades menores que 5 y 3.5 mol dm<sup>-3</sup> para las isothermas de T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> respectivamente. Todos los valores obtenidos para las isothermas subcríticas tienen menos que el 30 por ciento de error con un promedio de 9 por ciento.

La figura 4.7 muestra los valores de los volúmenes del soluto en función de la densidad del solvente puro. Por lo dicho anteriormente respecto del suave comportamiento de la derivada de la solubilidad respecto de la densidad del solvente puro, resulta claro que la gran variación de los volúmenes es un reflejo de la incipiente divergencia que manifiesta la compresibilidad isotérmica en la cercanía del punto crítico, representada también en la figura 4.7. La derivada anterior, o más bien la expresión entre corchetes de la ecuación 3.14, resulta así una función que modula suavemente la fuerte variación de la compresibilidad del sistema, sin llegar a provocar, dentro del error experimental, modificaciones en el valor de la densidad del solvente para el cual la compresibilidad supercrítica alcanza su máximo, que coincide así con la densidad para el mínimo del volumen parcial molar. A densidades altas, los volúmenes tienden a valores muy cercanos a cero y es de esperar que tomen valores positivos para mayores densidades, en concordancia con el tipo de valores encontrados para las soluciones líquidas, del orden del volumen molar del soluto puro. Los valores mínimos para los volúmenes supercríticos, del orden del dm<sup>3</sup> y negativos, resultan así mucho mayores en valor absoluto que los

Tabla 4.4.

Volúmenes parciales molares a dilución infinita  
de iodo en xenón.

$\rho_1^*/(\text{mol. dm}^{-3})$	$V_2^\infty/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1})$			
	$\mathcal{V}_1$	$\mathcal{V}_2$	$\mathcal{V}_3$	$\mathcal{V}_4$
3.5				-0.65±0.28
4.0				-0.82±0.22
4.5				-0.99±0.23
5.0			-2.1±1.1	-1.15±0.22
5.5			-2.6±1.0	-1.29±0.19
6.0			-3.2±0.9	-1.42±0.20
6.5			-3.9±0.9	-1.51±0.18
7.0			-4.5±0.8	-1.56±0.16
7.5			-5.1±0.9	-1.55±0.15
8.0			-5.2±0.9	-1.47±0.13
8.5			-4.8±0.7	-1.34±0.11
9.0			-4.1±0.6	-1.17±0.09
9.5			-3.2±0.3	-0.98±0.07
10.0			-2.3±0.2	-0.80±0.05
10.5			-1.6±0.1	-0.62±0.04
11.0			-1.08±0.08	-0.47±0.03
11.5		-4.2±1.1	-0.74±0.05	-0.36±0.02
12.0		-1.7±0.3	-0.51±0.03	
12.5		-0.83±0.12	-0.34±0.02	
13.0		-0.45±0.05	-0.23±0.01	
13.5	-0.49±0.04	-0.26±0.02	-0.155±0.008	
14.0	-0.26±0.02	-0.16±0.01		
14.5	-0.15±0.01	-0.090±0.005		
15.0	-0.080±0.004	-0.048±0.003		
15.5	-0.040±0.002	-0.021±0.001		
16.0	-0.014±0.001			

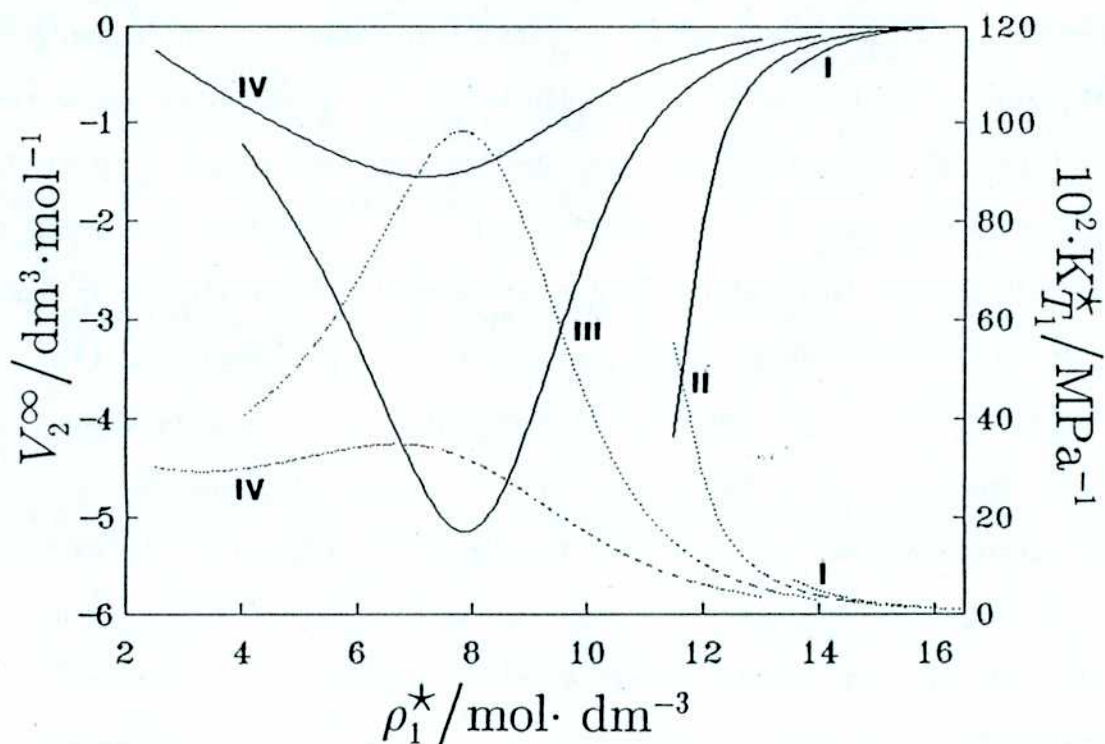


Figura 4.7.

Volumen parcial molar a dilución infinita de iodo en xenón (—) y compresibilidad isotérmica de xenón puro (---).

(I)  $T_1$ ; (II)  $T_2$ ; (III)  $T_3$  y (IV)  $T_4$ .

correspondientes a las soluciones líquidas. Por último, a densidades bajas, los valores de los volúmenes suben abruptamente, y es de esperar que tiendan hacia su valor ideal,  $V_2^\infty(g.l., \rho) = 1/\rho_1^*$ , que diverge a  $+\infty$  para densidad nula. Sin embargo, de acuerdo a los datos obtenidos es imposible inferir de qué manera se produce la transición.

A través de la primera de las ecuación (3.16a) es posible calcular los valores de  $(\partial p / \partial x)_{TV}^\infty$ : Esta derivada representa el cambio de



presión en el sistema a dilución infinita cuando se intercambia una molécula de solvente por una de soluto a temperatura y volumen constante. Siendo este último una densidad, no es esperable, de acuerdo a la regla de GW, una divergencia fuerte de esta magnitud cerca del punto crítico. Los valores obtenidos para las distintas isothermas aparecen en la tabla 4.5, junto con los errores obtenidos por propagación. Estos últimos resultan porcentualmente un poco mayores que en el caso de los volúmenes ya que la compresibilidad del solvente aparece nuevamente en el cálculo. La figura 4.8 representa la variación de la magnitud anterior con la densidad del solvente; también son incluidos algunas barras de error para las distintas isothermas. Las curvas obtenidas resultan más simples que las de los volúmenes, sin presentar variaciones fuertes con la densidad, de acuerdo a lo esperado. También es posible inferir esto último de la forma de la ecuación (3.16a), con la cual los volúmenes, aproximadamente proporcionales a la compresibilidad por (3.14a), aparecen divididos por ésta última cuando se despeja  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ . Las cuatro isothermas se superponen casi enteramente dentro del error experimental, por lo que sólo es posible afirmar que el efecto de la temperatura es pequeño. Las isothermas parecen variar linealmente con la densidad, siendo aparentemente las subcríticas de menor pendiente. En el límite de gas ideal,  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  debe anularse ya que las moléculas son no interactuantes y la presión no puede variar frente al intercambio del solvente por el soluto; la tendencia de las curvas supercríticas parece estar de acuerdo con esta

Tabla 4.5.

$(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ de iodo en xenón.				
$\rho_1^*/(\text{mol. dm}^{-3})$	$(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty} / \text{MPa}$			
	$\mathcal{J}_1$	$\mathcal{J}_2$	$\mathcal{J}_3$	$\mathcal{J}_4$
3.5				-11±5
4.0				-15±4
4.5				-18±4
5.0			-23±13	-21±4
5.5			-27±11	-25±4
6.0			-30±9	-28±4
6.5			-34±8	-31±4
7.0			-37±8	-34±4
7.5			-40±8	-38±4
8.0			-43±9	-41±4
8.5			-46±10	-44±4
9.0			-49±9	-47±4
9.5			-52±7	-51±4
10.0			-56±6	-54±4
10.5			-59±6	-57±4
11.0			-62±5	-61±4
11.5		-88±31	-66±5	-65±4
12.0		-86±19	-69±5	
12.5		-85±15	-73±5	
13.0		-85±11	-77±5	
13.5	-102±13	-85±8	-82±5	
14.0	-100±9	-87±7		
14.5	-99±7	-88±6		
15.0	-100±6	-90±6		
15.5	-100±6	-92±6		
16.0	-101±6			

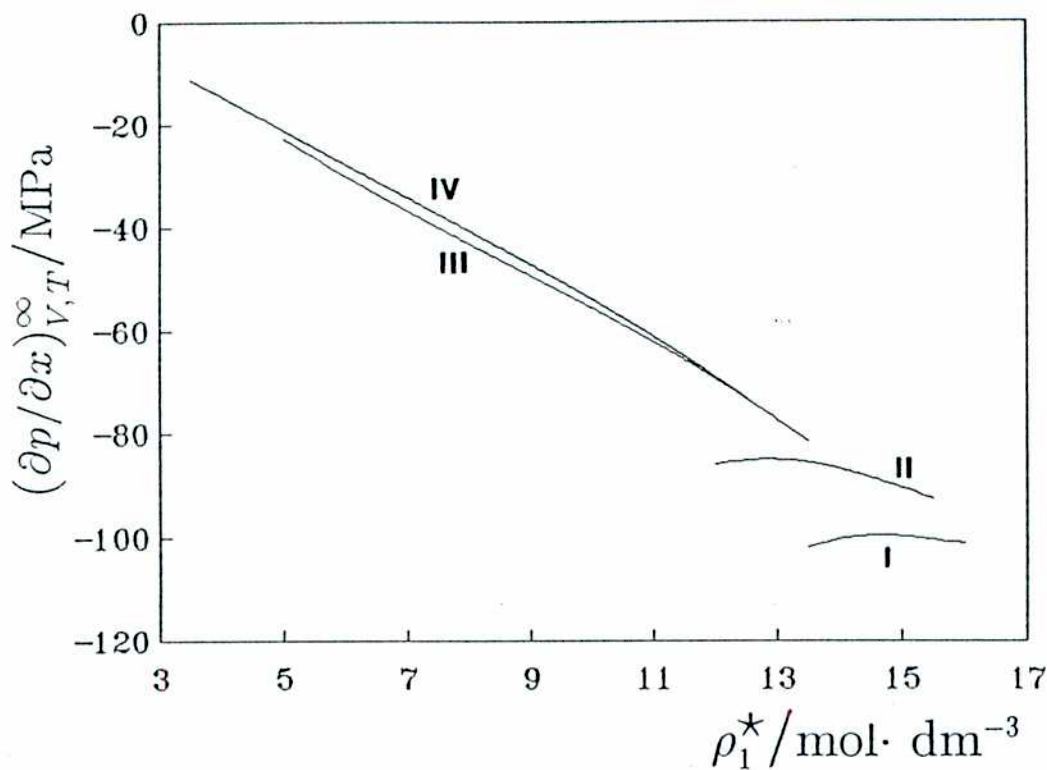


Figura 4.8.

$(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  para iodo en xenón. (I)  $\mathcal{T}_1$ ; (II)  $\mathcal{T}_2$ ; (III)  $\mathcal{T}_3$  y (IV)  $\mathcal{T}_4$ .

observación. Por otro lado, la consideración del primer coeficiente del virial o de la ecuación de estado de van der Waals predice para esta magnitud una variación proporcional a  $-\rho_1^{*2}$ . Sin embargo, debido a los errores experimentales y al ámbito de medida, no es posible inferir este tipo de comportamiento de las curvas obtenidas. A densidades suficientemente altas, es de esperar un valor positivo de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , ya que el iodo posee un carozo duro de potencial (v. sección 6.2) de mayor tamaño que el del xenón; luego, para un sistema de gran empaquetamiento,

el intercambio de una molécula de soluto por una de menor tamaño de solvente, sólo puede provocar un aumento de la presión si el volumen total se mantiene constante. Las curvas obtenidas parecen estar lejos de la zona de densidades donde es de esperar este tipo de valores; por otro lado, las curvas subcríticas manifiestan una concavidad opuesta a la sugerida por los argumentos anteriores.

#### 4.5 Entropía parcial molar a dilución infinita.

Con la ecuación (3.14b) y el ajuste de datos obtenido en la sección 4.3 para los datos de solubilidad isobárica en función de la densidad del solvente puro, es posible obtener valores para la entropía parcial molar del iodo en xenón a la presión de la isobara. La tabla 4.6 muestra los valores obtenidos con sus correspondientes errores, calculados mediante una propagación similar a la realizada en el caso de los volúmenes. La figura 4.9 muestra la representación de los valores anteriores en función de la densidad del solvente, junto con la curva para el coeficiente de expansión a la presión experimental. Nuevamente la variación principal es debida al fuerte crecimiento del coeficiente, en

Tabla 4.6.

Entropías parciales molares de iodo en xenón a 7.21 MPa.			
$\rho_1^*/(\text{mol dm}^{-3})$	$S_2^\infty /(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\rho_1^*/(\text{mol dm}^{-3})$	$S_2^\infty /(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$
4.5	114±5	10.0	-205±56
5.0	113±7	10.5	-129±40
5.5	98±12	11.0	-64±28
6.0	62±20	11.5	-13±16
6.5	29±31	12.0	24±12
7.0	-77±42	12.5	51±8
7.5	-166±54	13.0	71±6
8.0	-250±72	13.5	87±5
8.5	-306±80	14.0	100±4
9.0	-324±80	14.5	112±5
9.5	-287±75	15.0	125±6

este caso de expansión isobárica, en la zona crítica. Las otras magnitudes de la ecuación (3.14b) modulan suavemente la variación de dicho coeficiente, de modo que el máximo de este último y el mínimo de la entropía parcial molar coinciden dentro del error experimental, correspondiendo a una densidad para el solvente de  $9.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  y a una temperatura de 300.2 K. En particular, la derivada de la solubilidad isobárica respecto de la densidad del solvente es prácticamente constante en la región del máximo del coeficiente de expansión (v. fig. 4.6). A altas densidades el valor de la entropía parcial molar a

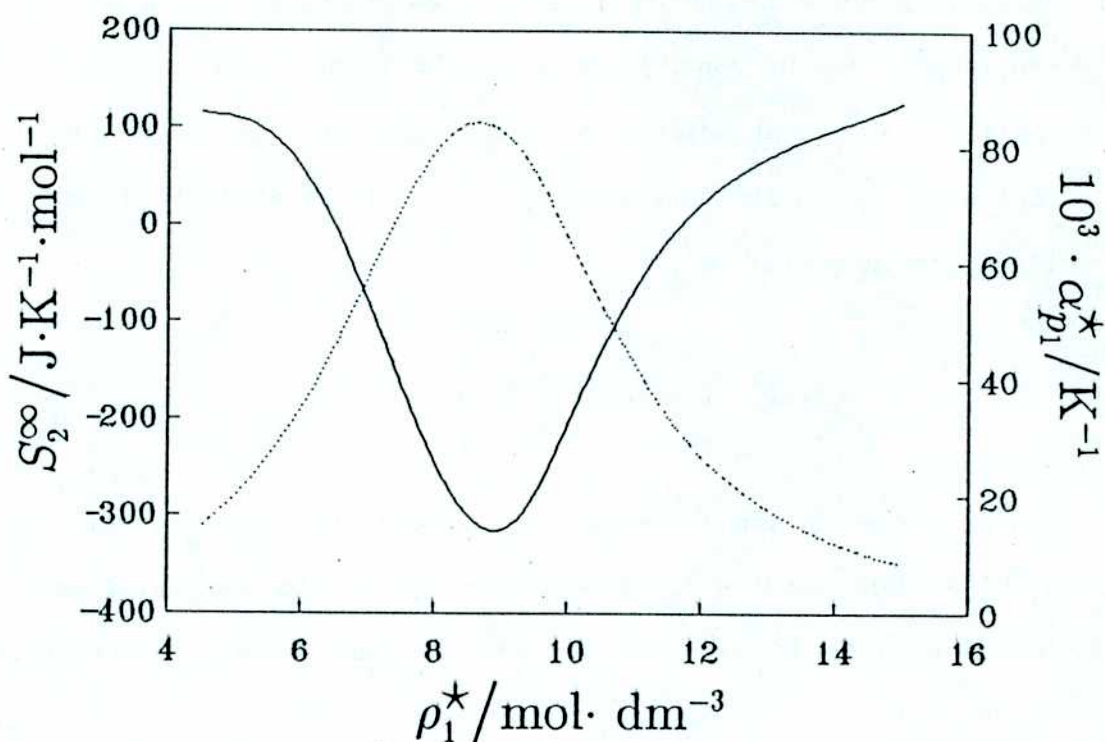


Figura 4.9.

Entropía parcial molar a dilución infinita de iodo en xenón (—) y coeficiente de expansión isobárico de xenón puro (····) a lo largo de la isobara de la figura 4.3.

dilución infinita supera levemente el valor del sólido puro,  $S_2^*(\Delta, 298.15 \text{ K}) = 116.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , de modo que la entropía de disolución, definida como  $\Delta S_2^\infty = S_2^\infty - S_2^*(\Delta)$ , toma valores positivos pequeños, todavía bastante menores que los que usualmente alcanza esta magnitud para soluciones líquidas (v. tabla 6.1). En la zona del máximo del coeficiente de expansión, el valor de la entropía parcial molar es

negativo y de valor absoluto grande, en comparación con el caso recién mencionado. En la zona de baja densidad, aparecen nuevamente valores positivos y la variación con la densidad decrece notablemente. En el límite de gran dilución puede suponerse que la entropía de mezcla es la ideal, de la que se deduce,

$$S_2(T,p) = S_2^\circ(T,p) - R \ln x \quad (4.3)$$

Al ser comparada con la tercera de las ecuaciones (3.7), ésta indica que  $S_2^\infty(T,p)$  debe hacerse igual al valor del soluto puro para este límite, lo que está de acuerdo con la tendencia manifestada por la curva de la figura 4.9.

## APLICACION DE UNA TEORIA PERTURBACIONAL

## 5.1. Formalismo de las teorías perturbacionales.

Con el trabajo seminal de van der Waals sobre la continuidad de los estados gaseoso y líquido quedó sentada la imagen molecular que describe estos estados de la materia teniendo en cuenta el volumen propio de las moléculas y las fuerzas atractivas que determinan su cohesión. Más tarde, medidas experimentales del segundo coeficiente de virial y los tratamientos cuánticos de átomos y moléculas, permitieron acumular



información empírica y teórica sobre la forma de los potenciales intermoleculares. La figura y la ecuación 5.1 representan el potencial intermolecular de LJ, que ha sido tal vez el más utilizado en cálculos

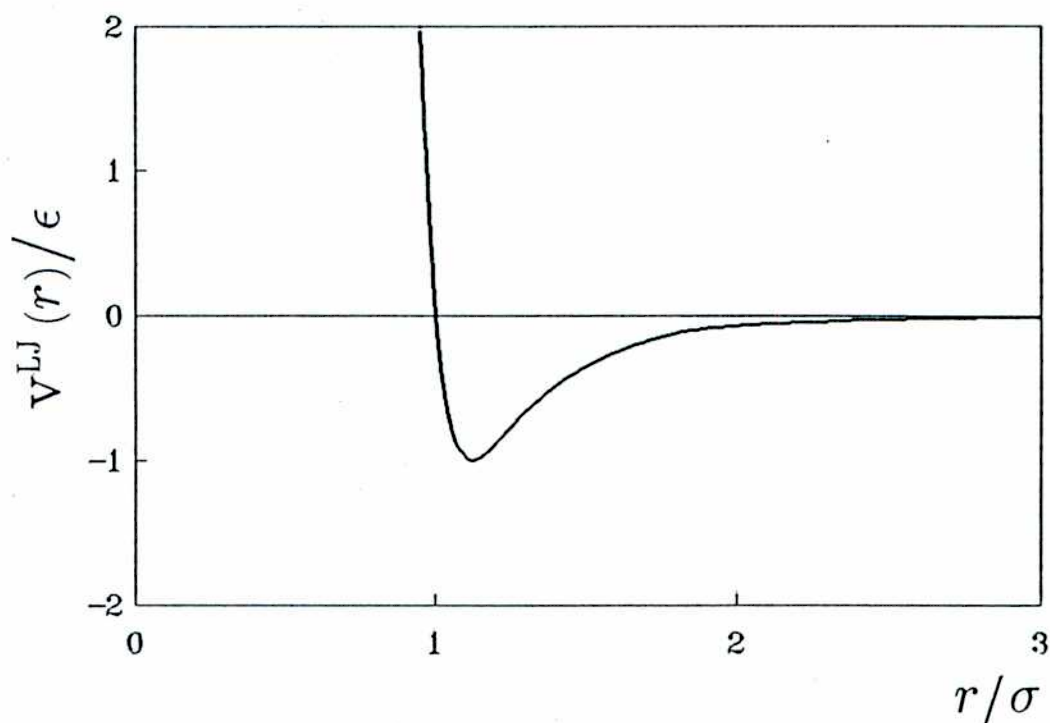


Figura 5.1.

Potencial de Lennard-Jones en función de la distancia intermolecular.  $\epsilon$  es la energía del pozo de potencial y  $\sigma$  el diámetro de colisión.

$$v^{L-J}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (5.1)$$

moleculares que involucran especies no cargadas. Este, como muchos otros propuestos, tiene la particularidad de poder descomponerse naturalmente en una repulsión dura de corto alcance y una atracción de largo alcance y de suave variación.

La imagen de la estructura de un líquido simple a densidades cercanas a la de su punto triple como fundamentalmente determinada por los efectos geométricos de empaquetamiento asociados con el carozo duro de potencial, está hoy en día aceptada universalmente. Son las fuerzas atractivas, por otro lado, las que proveen un potencial de fondo uniforme capaz de generar la energía de cohesión, esencial para que exista una fase condensada, pero con poco efecto sobre la distribución espacial de las moléculas.

Siguiendo un paso más esta suerte de aproximaciones geométricas, es posible modelar la repulsión por la interacción infinitamente repulsiva de esferas duras de diámetro  $d$  que chocan elásticamente, lo que significa un potencial intermolecular dado por,

$$v^{ED}(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (5.2)$$

La aproximación matemática consiste en relacionar las propiedades de un líquido con aquéllas de un sistema de referencia de esferas duras, con ecuación de estado y función de distribución radial conocidas; las

fuerzas atractivas pueden ser tratadas entonces como una perturbación. Este esquema, tal como fue trazado por Zwanzig [90] con el uso del formalismo de la mecánica estadística, dio lugar a acuerdos razonables con los valores experimentales para las ecuaciones de estado de argón y nitrógeno.

El efecto del carozo duro como principal determinante de la estructura del fluido denso, idea central de los métodos perturbativos, tiene una fuerte corroboración de acuerdo a los trabajos de diversos autores. Verlet [91], señaló la similitud entre la transformada de Fourier de la función de correlación de a pares, el llamado factor de estructura  $S(k)$ , para los modelos de esferas duras y de LJ, este último estudiado por dinámica molecular. Por otro lado, el estudio de Weeks, *et al.* [92] sobre la influencia de las fuerzas atractivas y repulsivas en la estructura de los fluidos simples, mostró que las primeras no tienen un efecto notable sobre el factor de estructura de un fluido de LJ cerca de su punto triple, y que a densidades cercanas a la crítica, la influencia sólo se manifiesta para longitudes de onda larga. Por último, Aschcroft y Lekner [93], lograron superponer el factor de estructura experimental de algunos metales líquidos cerca de su punto triple con el correspondiente a un fluido de esferas duras de diámetro convenientemente elegido. En este caso, resalta el hecho de que los potenciales que describen más satisfactoriamente las propiedades de los metales líquidos simples difieren considerablemente del potencial de LJ, debido a que la interacción ion-ion efectiva está influenciada por la

presencia de un gas de electrones de conducción. En particular, el potencial entre átomos apantallados y eléctricamente neutros, da una repulsión más blanda que en el caso de LJ, un pozo de potencial profundo y una cola oscilatoria muy dependiente de la densidad. La figura 5.2 muestra como ejemplo la comparación entre los resultados para la función de distribución radial  $g(r)$  calculada por Monte Carlo para un modelo de

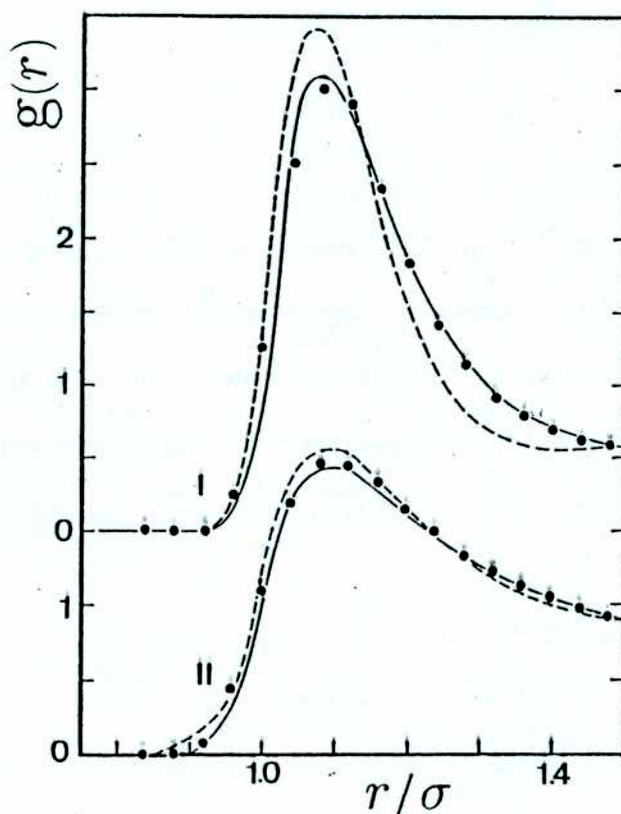


figura 5.2.

Función de correlación de a pares para el fluido de LJ.

(—) Barker y Henderson [20]; (---) PY; (o) simulación.

Valores de  $\rho_r = \rho\sigma^3$  y  $T_r = kT/\epsilon$ : (I) 0.85 y 0.72; (II) 0.50 y 1.36.

LJ, la correspondiente a esferas duras calculada por el formalismo de Barker y Henderson [20], y la que se obtiene a través de la aproximación de PY.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, el potencial de interacción  $v_\lambda$  entre un par de partículas  $i$  y  $j$ , puede descomponerse en un potencial de referencia  $v_0$  y un potencial de perturbación  $w$ , acoplados por el parámetro  $\lambda$ , que al variar convenientemente enciende la perturbación,

$$v_\lambda(r_{ij}) = v_0(r_{ij}) + \lambda w(r_{ij}) \quad (5.3)$$

1) / Considerando ahora la integral de configuración  $Q_N$ , es decir la parte de la función de partición canónica que resulta de integrar los grados de libertad traslacionales, y la correspondiente energía de Helmholtz exceso  $A^{ex}$ , respecto de la del gas de partículas con estructura interna pero no interactuantes,

$$Q_N(V, T) = \int \exp [-\beta V_N(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (5.4)$$

$$-\beta A^{ex} = \log \{Q_N(V, T)/V^N\} \quad (5.5)$$

donde  $\mathbf{r}^N$  representa las posiciones de las  $N$  partículas en el espacio de

fases que interactúan a través del potencial  $V_N$ , es posible escribir la derivada de (5.5) respecto del parámetro de acoplamiento  $\lambda$  según,

$$\frac{\partial \beta A^{\text{ex}}(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Q_N(\lambda)} \int \exp [-\beta V_N(r^N; \lambda)] \beta V'_N(\lambda) dr^N$$

(5.6)

$$= \beta \langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda$$

donde  $V'_N(\lambda) = (\partial V_N(\lambda) / \partial \lambda)$  y  $\langle \dots \rangle_\lambda$  es el promedio en el ensamble canónico para un sistema de partículas interactuando con un potencial  $V_N(\lambda)$ . Integrando la anterior en  $\lambda$ , haciendo un desarrollo en serie para el promedio estadístico  $\langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda$  alrededor de  $\lambda = 0$  y utilizando la descomposición (5.3) junto con la suposición de aditividad de a pares (1.11), se obtiene para  $\lambda = 1$  [9],

$$\beta A^{\text{ex}} = \beta A_0^{\text{ex}} + \beta \langle W_N \rangle_0 - (\beta^2/2) [\langle W_N^2 \rangle_0 - \langle W_N \rangle_0^2] + O(\beta^3) \quad (5.7)$$

donde  $W_N = \sum_{i < j}^N w(r_{ij})$ ,  $A_0^{\text{ex}}$  es la energía libre exceso para el sistema de referencia y  $\langle \dots \rangle_0$  son los promedios canónicos para  $\lambda=0$ , es decir, con las funciones de distribución del sistema de referencia. De este modo es posible escribir el primer término de corrección en términos de la

función de correlación de a pares del sistema de referencia  $g_0(r)$  según,

$$\beta \langle W_N \rangle_0 = 2\pi\beta\rho \int g_0(r) w(r) r^2 dr \quad (5.8)$$

mientras que los términos de mayor orden pueden escribirse en función de las fluctuaciones medias  $\langle [W_N - \langle W_N \rangle_0]^\nu \rangle_0$ , donde  $\nu$  es un exponente menor o igual al orden correspondiente [90]. El desarrollo (5.7) es conocido como desarrollo de alta temperatura, ya que los distintos órdenes están multiplicados por potencias de  $\beta$ , aunque una dependencia adicional de la temperatura está implícita en el promedio en el ensamble del sistema de referencia  $\langle \dots \rangle_0$ .

La posibilidad de aplicar el desarrollo de alta temperatura (5.7) para calcular los efectos de una perturbación que varía suavemente, reside en el conocimiento de las propiedades de un sistema de referencia mínimamente realista. Los potenciales de interacción consisten de un carozo repulsivo de corto alcance y rápida variación, y de una cola atractiva de largo alcance. Esta última puede identificarse naturalmente con el tipo de perturbación referida en el desarrollo de alta temperatura. Queda así como problema conocer las propiedades de un sistema de referencia con un potencial intermolecular realista. Esto puede a su vez ser encarado perturbativamente, mediante un nuevo desarrollo que relacione las propiedades del sistema de referencia de la expresión (5.7) con las de un sistema conocido. El único modelo para

el cual existe un conocimiento detallado de sus propiedades termodinámicas es el de esferas duras, y si el carozo repulsivo es de simetría esférica este modelo es el candidato obvio para escoger.

Existen varios métodos para referir las propiedades de un sistema con un potencial intermolecular localizado y de fuerte variación respecto del modelo de esferas duras. Si el mencionado potencial intermolecular es del tipo de potencias inversas,  $(\sigma/r)^n$ , es natural trabajar con desarrollos respecto de un parámetro  $\lambda = 1/n$ , alrededor de  $\lambda = 0$ , ya que un potencial de este tipo tiende en el límite de grandes exponentes al potencial de esfera dura de diámetro  $\sigma$ . De los desarrollos que resultan surgen en general ciertas condiciones para que se anule el primer término de corrección; ésto acarrea la elección de cierto parámetro dependiente en principio de la temperatura y la densidad que puede identificarse con el diámetro para un sistema de esferas duras equivalente, en el sentido que sus propiedades representan con cierta aproximación las del sistema de referencia para el desarrollo de alta temperatura (5.7). Distintos tratamientos para un potencial de referencia general fueron obtenidos desde el planteo original de Rowlinson [94], quien utilizó potenciales del tipo de potencias inversas. Todos ellos definen entonces un diámetro equivalente de esfera dura  $d$ , función decreciente de la temperatura, de modo que,

$$\beta A_0^{\text{ex}}(\rho_r, T_r) = \beta A_{\text{ED}}^{\text{ex}}(\rho_r, d^{*3}) + O(1/n^j) \quad (5.9)$$



donde  $\rho_r = \rho\sigma^3$ ,  $T_r = kT/\epsilon$  y  $d^* = d/\sigma$ , con  $\sigma$  y  $\epsilon$  los parámetros del potencial de LJ. Es decir que la energía de Helmholtz de exceso para el sistema de referencia puede escribirse, a menos de un término de menor orden, como la correspondiente a un sistema de esferas duras de cierta densidad reducida, elegida justamente por algún criterio que anule los términos de orden superior. El primer orden distinto de cero que aparece en la expresión anterior depende de la forma de elegir el diámetro equivalente  $d$ , siendo la forma más efectiva la de Andersen et al. (AWC) [95], que anula hasta el término de orden  $1/n^3$ . En el cálculo presente, la forma de calcular  $d$  es la de Barker y Henderson (BH) [96], dado por la expresión,

$$d = \int_0^{\infty} \{1 - \exp[-\beta v_0(r)]\} dr \quad (5.10)$$

que anula sólo el término de orden  $1/n$  de la expresión (5.9), siendo a su vez la primera aproximación a la expresión dada por AWC.

La tabla 5.1 compara los resultados de las teorías de BH y AWC con resultados de simulación obtenidos para el potencial  $(\sigma/r)^{12}$  [9]. Los resultados de BH para la zona de densidad cercana a la crítica ( $\rho_{rc} = \rho_c \sigma^3 \cong 0.3$ ) son levemente superiores a los obtenidos con la otra teoría, que se comporta mejor para densidades reducidas mayores que 0.6, el límite superior de densidad alcanzado por nuestras medidas experimentales.

Tabla 5.1.

Propiedades termodinámicas del potencial  $(\sigma/r)^{12}$ :  
comparación entre resultados de Monte Carlo (MC)  
y las teorías de Barker y Henderson (BH) y Andersen et al. (AWC).

$\rho\sigma^3$	$\beta A^{ex}/N$			$\beta p/\rho$		
	MC	BH	AWC	MC	BH	AWC
0.15	0.40	0.39	0.40	1.45	1.45	1.45
0.30	0.90	0.89	0.91	2.12	2.13	2.16
0.45	1.53	1.54	1.54	3.12	3.25	3.25
0.60	2.33	2.42	2.32	4.58	5.16	4.93
0.75	3.34	3.68	3.31	6.66	8.57	7.51

Valores tomados de [9].

El desarrollo de alta temperatura (5.7) y el correspondiente al sistema de referencia (5.9) pueden utilizarse conjuntamente para tratar perturbativamente un fluido de LJ. El único paso que resta para definir el tratamiento consiste en elegir una forma de separación para el potencial de interacción ( $v_0 + w$ ). Esta separación es arbitraria y se han desarrollado distintas variantes, como la utilizada por BH [96],

$$v_0(r) = \begin{cases} v^{L-J}(r) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (5.11)$$

$$w(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ v^{L-J}(r) & r > \sigma \end{cases}$$

y la correspondiente al tratamiento de Weeks, *et al.* (WCA) [92],

$$\begin{aligned}
 v_0(r) &= \begin{cases} v^{L-J}(r) + \epsilon & r < r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases} \\
 w(r) &= \begin{cases} -\epsilon & r < r_m \\ v^{L-J}(r) & r > r_m \end{cases}
 \end{aligned} \tag{5.12}$$

donde  $r_m = 2^{1/6}\sigma$ , es el valor de distancia para el mínimo del potencial. La tabla 5.2 compara resultados de simulación obtenidos para el fluido de LJ con las predicciones de tres tratamientos perturbativos. El correspondiente a BH utiliza el desarrollo (5.7) a primero y segundo orden junto con la elección de un sistema de referencia y perturbación dados por (5.11); de esta elección surge el sistema equivalente de esferas duras de diámetro dado por (5.10), dependiente sólo de la temperatura. El tratamiento de WCA utiliza el desarrollo (5.7) a primer orden , junto con la separación de potencial (5.12). Para la elección del diámetro equivalente de esfera dura utiliza un criterio que conduce a un diámetro que es función de la densidad y la temperatura [19]. Los resultados mostrados en la tabla son para el factor de compresibilidad  $\beta p/\rho$  a lo largo de la isoterma de temperatura reducida  $T_r = 1.35$ , que para el caso del xenón corresponde a 304.16 K, unos 15 K por encima de la crítica. La comparación de los valores muestra que los resultados concuerdan globalmente, siendo los de BH más cercanos a los de

simulación que los de WCA para la zona de densidades correspondiente a la región crítica e invirtiéndose la tendencia para la zona de fluido denso. Por otro lado, la consideración del término de segundo orden del desarrollo de alta temperatura (5.7) en el tratamiento de BH mejora los resultados de baja densidad, pero no representa una mejora importante en las zonas del mínimo del factor de compresibilidad  $\beta p/\rho$  y del fluido denso.

Finalmente es importante mencionar que las teorías perturbacionales, al estar tan relacionadas con el modelo de esferas duras, no son capaces de predecir el comportamiento detectado para las

Tabla 5.2.

Ecuación de estado para el fluido de Lennard-Jones: comparación entre resultados de simulación (S) y las teorías de Barker y Henderson a primero y segundo orden (BH1 y BH2) y la de Weeks *et al.* (WCA) para  $T_r = 1.35$ .

$\rho\sigma^3$	$\beta p/\rho$			
	S	BH1	BH2	WCA
0.10	0.72	0.77	0.74	0.77
0.20	0.50	0.55	0.52	0.53
0.30	0.35	0.39	0.36	0.31
0.40	0.27	0.26	0.26	0.17
0.50	0.30	0.31	0.27	0.18
0.55	0.41	0.40	0.35	0.27
0.65	0.80	0.91	0.74	0.71

Valores tomados de [8].

propiedades termodinámicas en la inmediata cercanía del punto crítico, donde es esencial una descripción no clásica. Esto puede comprenderse considerando que la función de correlación está relacionada a través del factor de estructura con la respuesta que manifiesta la densidad del sistema al ser perturbado con un potencial externo [9]. Si este se identifica con el de una molécula, se desprende de dicha relación que la parte de largo alcance del potencial da lugar a una respuesta en la parte de longitud de onda larga en la densidad, proporcional al coeficiente de compresibilidad  $K_T$  a través del factor de estructura para el vector de onda  $k = 0$ . Esta respuesta es muy grande en la zona crítica, donde  $K_T$  crece fuertemente, por lo que las fuerzas atractivas, faltantes en el modelo de esferas duras, desempeñarán un papel esencial. Si no se considera ningún tipo de perturbación atractiva de largo alcance, el modelo de esferas duras no manifiesta una transición de fase líquido-vapor. No obstante, de acuerdo a los resultados mostrados antes, la descripción perturbacional que considera un potencial atractivo es posible en una buena parte de la región crítica, donde el valor de algunas cantidades ya presentan variaciones importantes respecto de los valores que toman en la zona de mayor densidad. Mas aún, como puede verse en la tabla 1.1, los resultados que se obtiene para los parámetros críticos de un fluido de LJ están en razonable acuerdo con los calculados por simulación, con los que se obtienen por medio de teorías de ecuaciones integrales, y con los valores experimentales de argón y xenón.

Una alternativa al desarrollo de alta temperatura (5.7) podría ser la consideración de un desarrollo en potencias de algún parámetro relacionado con el alcance del potencial. Este tipo de tratamiento, a través del cual fue posible demostrar que un potencial atractivo infinitesimalmente débil pero de alcance infinito se corresponde exactamente con la ecuación de van der Waals [97], conduce en primera aproximación al desarrollo de alta temperatura (5.7) a primer orden, mientras que los tratamientos más refinados resultan complicados [9]. Por otro lado, los potenciales de interacción reales no son de largo alcance en el sentido que resulta de la forma elegida en el tratamiento mencionado, lo que contribuye a descartarlo como una vía alternativa a los desarrollos (5.7) y (5.9).

## 5.2. Una teoría para mezclas de fluidos.

Lo tratado hasta aquí resuelve el problema a primer orden para un fluido puro, lo que ha sido ampliamente confrontado con medidas experimentales de fluidos simples y ha permitido establecer ciertos parámetros que identifican los potenciales de interacción entre sus moléculas, comparables a los obtenidos por otras vías experimentales. De este modo, resulta posible predecir convenientemente muchas propiedades

termodinámicas en una amplia zonas del diagrama de fases que excluye la inmediata cercanía del punto crítico, donde las cuestiones más relevantes son las de índole estadística. De acuerdo a la posibilidad anterior, las propiedades termodinámicas para las mezclas de fluidos son escritas en general a menos de un término compuesto por las contribuciones de los componentes puros pesadas por sus concentraciones, más la de la mezcla ideal, que da cuenta de la combinación al azar de puntos sin interacción,

$$(U, V, \dots)_H^{\text{ex}} = (U, V, \dots)_H - (U, V, \dots)_H^{\text{id}} - n_1 (U, V, \dots)_1^* - n_2 (U, V, \dots)_2^* \quad (5.13)$$

$$V_H^{\text{id}} = U_H^{\text{id}} = 0, \quad G_H^{\text{id}} = -TS_H^{\text{id}} = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

De este modo, las propiedades exceso resultan, tal como fue comentado en la sección 1.2, funciones muy sensibles de los potenciales intermoleculares que se consideren. Por ejemplo, es posible suponer, como se hace en la mayoría de los trabajos, que un potencial de LJ para la interacción soluto-solvente es una buena elección para predecir las propiedades de una mezcla de fluidos de LJ. Sin embargo, aún cuando las propiedades de los componentes puros puedan ser representadas correctamente, las propiedades exceso pueden diferir significativamente de la predicción cuando se considera una regla de combinación más o menos general, siendo la forma más usual para ésta,

$$\sigma_{12} = \eta (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad (5.14a)$$

$$\epsilon_{12} = \xi (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} \quad (5.14b)$$

donde  $\epsilon$  y  $\sigma$  son respectivamente la energía del pozo y el diámetro de colisión para cada par de interacciones, representadas por los subíndices que denotan los componentes 1 y 2, y  $\eta$  y  $\xi$  son parámetros ajustables, que si son iguales a la unidad, las ecuaciones (5.14) son las reglas de Lorentz y de Berthelot.

Para una elección de potenciales intermoleculares de LJ, es posible un tratamiento por la teoría de un fluido de van der Waals (1fvdW), comentada en 1.1. Esta supone que las propiedades de la mezcla pueden describirse mediante las de un fluido  $x$  de LJ cuyos parámetros dependen de la concentración de los componentes puros reales, y de sus parámetros respectivos a través de las relaciones,

$$\sigma_x = (x_1^2 \sigma_{11}^3 + x_1 x_2 \sigma_{12}^3 + x_2^2 \sigma_{22}^3) / \sigma_x \quad (5.15)$$

$$\epsilon_x = (x_1^2 \epsilon_{11} \sigma_{11}^3 + x_1 x_2 \epsilon_{12} \sigma_{12}^3 + x_2^2 \epsilon_{22} \sigma_{22}^3) / \sigma_x$$

De este modo, las propiedades de la mezcla resultan iguales a las de un fluido puro de propiedades conocidas. Las predicciones de esta teoría



coinciden bien con las que resultan de técnicas de simulación, y pueden reproducir, con valores para los parámetros  $\eta$  y  $\xi$  muy cercanos a la unidad, las propiedades de mezclas de fluidos simples como los compuestos por argón, kriptón, metano, monóxido de carbono, nitrógeno, etc. *J. de la Unión del p. b. p. l. o*

Una alternativa tan buena como la anterior es la de extender la aproximación perturbacional de la sección 5.1. Esto significa: i) considerar un sistema de referencia compuesto por una mezcla de esferas duras, de función de correlación de a pares bien conocida [98], y de diámetros dependientes de los parámetros de interacción de LJ para los componentes puros, dados por el desarrollo (5.9); ii) calcular la contribución de la perturbación atractiva soluto-solvente de acuerdo al desarrollo de alta temperatura (5.7), lo que depende de la regla de combinación (5.14b) y de la función de correlación de a pares para esferas duras de diámetro soluto-solvente. Por ejemplo, la figura 5.3 muestra los valores de simulación para la energía de Gibbs exceso y el volumen exceso como función del cociente de los parámetros de energía para los componentes puros y suponiendo  $\eta$  y  $\xi$  iguales a uno en las reglas de combinación, junto con los resultados de una teoría perturbacional (LHB) [99] y la teoría de 1fvdW [15]. El acuerdo de los distintos métodos es notorio, aunque en el caso de las dos teorías mencionadas no es sorprendente debido a la gran superposición de ambos métodos de cálculo, un problema no muy claramente estudiado por otro lado.

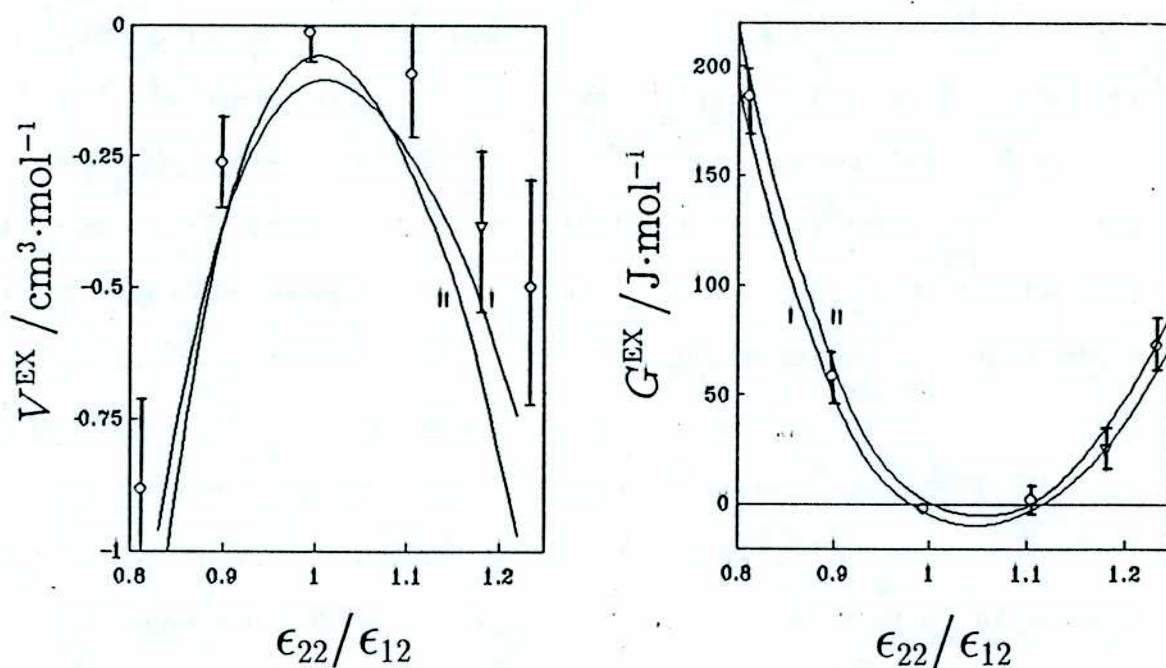


Figura 5.3.

$V^{ex}$  y  $G^{ex}$  para una mezcla equimolar como función de la relación de parámetros  $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$ , para una mezcla de fluidos de LJ [99].

( $\sigma_{22}/\sigma_{11} = 1.03$ ,  $T = 97$  K,  $\epsilon_{12}/k = 133.5$  K y  $\sigma_{12} = 3.596$  Å)

(o) simulación; (—) LHB; (---) ifvdW.

Distintas propiedades y mezclas de fluidos han sido estudiadas mediante extensiones del tratamiento perturbativo por numerosos autores [99,100,101-104]. Por ejemplo, el cálculo de las propiedades exceso ( $G^{ex}$ ,  $H^{ex}$  y  $V^{ex}$ ) para mezclas fluidas simples (A, Kr,  $\text{CH}_4$ , CO,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ ) en la zona líquida [99], concuerda aproximadamente bien con la teoría ifvdW [15], pero no hay buen acuerdo general con los valores experimentales, aunque éste mejora notablemente si se considera al

parámetro  $\xi$  de la regla (5.14b) como ajustable para cada sistema. En el caso de considerar las propiedades de mezcla totales para el mismo tipo de fluidos utilizando la extensión de la teoría de WCA [100], hay buen acuerdo con resultados de simulación [105], pero nuevamente las propiedades exceso difieren mucho de los valores experimentales. También se ha tratado la solubilidad de gases en líquidos, para mezclas simples como Ne en A, en la zona líquida de este último [102], con buenos acuerdos para los valores experimentales de solubilidad y propiedades derivadas, como el volumen parcial molar del soluto y el calor de disolución, aunque en este caso se utilizaron valores experimentales para la energía de interacción cruzada. Tratamientos semiempíricos se han considerado para solventes más complicados, obteniéndose por ejemplo buen acuerdo para la solubilidad y propiedades derivadas de gases raros en agua y agua pesada [104]. Por último, la solubilidad de sólidos en fluidos ha sido encarada a través de tratamientos relacionados con las teorías perturbativas, en el sentido que toman como sistema de referencia al de esferas duras y lo complementan con algún tipo de ecuación de estado que dé cuenta de la parte atractiva del potencial, con resultados para la solubilidad con acuerdos dentro del 20 por ciento para una gran cantidad de solutos en solventes supercríticos de densidad bastante superior a la crítica [29].

El tratamiento seguido aquí será con alguna variante el desarrollado por Neff y McQuarrie [102]. Los potenciales de a pares se eligen como potenciales de LJ, hallando los parámetros correspondientes

a la interacción cruzada de acuerdo a las reglas (5.14). La expresión análoga a la combinación de las ecuaciones (5.7-10), para una mezcla binaria de partículas 1 y 2, cuando se usa como referencia una mezcla de esferas duras, puede escribirse a primer orden,

$$\beta A^{ex}/N = \beta A_{ED}^{ex}/N - 4\pi\rho x_1 x_2 d_{12}^2 g_{12}^0(d_{12}) [d_{12} - \delta_{12}] +$$

$$+ 2\pi\beta\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} g_{ij}^0(r) w_{ij}(r) r^2 dr$$
(5.16)

donde,  $A_{ED}^{ex}$  es la energía libre para una mezcla de esferas duras de diámetros equivalentes  $\delta_{11}$  y  $\delta_{22}$  definidos en (5.17) de forma similar a (5.10),  $d_{12}$  es un parámetro,  $x_i$  es la fracción molar del componente i,  $\delta_{12}$  es el diámetro equivalente de esfera dura soluto-solvente, definido en (5.17) como la extensión de la ecuación (5.10),  $g_{12}^0(d_{12})$  es la función de distribución radial de esfera dura soluto-solvente evaluada a la distancia  $d_{12}$ ,  $w_{ij}$  es el potencial de perturbación definido según las ecuaciones (5.11) y (5.14) y  $g_{ij}^0(r)$  es la función de distribución radial de esfera dura para los componentes i y j.

$$\delta_{ij} = \int_0^{\sigma_{ij}} [1 - \exp[-\beta v_0^{ij}(r)]] dr$$
(5.17)

Las propiedades de la mezcla de esferas duras son tratadas con los

resultados de la aproximación de PY, tal como fue hecho por Lebowitz y Rowlinson [98], suponiendo para su resolución la aditividad de los diámetros equivalentes, i.e.  $d_{12}=(d_{11}+d_{22})/2$ . Esto impide que el segundo término de (5.16) se anule al elegir  $d_{12}=\delta_{12}$ , aunque tal como se verá más adelante, su contribución a la energía libre es muy pequeña ya que el valor de  $\delta_{12}$  es muy cercano a la semisuma de los diámetros equivalentes.

Considerando ahora la relación entre el potencial químico del soluto  $\mu_2$  y la energía de Helmholtz,

$$\mu_2 = (\partial A / \partial N_2)_{T, V, N_1} \quad (5.18)$$

es posible obtener una relación para  $\mu_2$  derivando la expresión (5.16). Mediante el uso de la expresión para el potencial químico [106] predicha por la ecuación de estado para una mezcla de esferas duras de diámetros aditivos, obtenida a su vez mediante la aproximación de PY y el uso de la ecuación de compresibilidad (1.3) [107], y tomando el límite de dilución infinita, se obtiene,

$$\beta\mu_2(T, p, x) = \beta\mu_2^\ominus(T) + \ln \rho_2 + \beta\mu_2^{\text{ED}} + \beta\mu_2^{\text{PERT}} \quad (5.19)$$

donde  $\mu_2^\ominus$  es el potencial químico del gas ideal a temperatura  $T$  y en

escala de densidades, el segundo término es el ideal y los restantes el de referencia y perturbación, que pueden escribirse,

$$\beta\mu_2^{\text{ED}} = -\ln(1-y) + y \mathcal{X}(y)R^3 + [3y/(1-y)]^2 R^2/2 + \quad (5.20)$$

$$+ [3y/(1-y)](R^2+R)$$

con  $y = \pi\rho_1 d_{11}^3/6$ ,  $R = d_{22}/d_{11}$  y  $\mathcal{X}(y) = (1+y+y^2)/(1-y)^3$

$$\beta\mu_2^{\text{PERT}} = -2\rho_1\beta (A_{12} - I_{11}) + 4\pi\rho_1 d_{12}^2 g_{12}^0(d_{12}) [d_{12} - \delta_{12}] \quad (5.21)$$

$$\text{con } A_{12} = -2\pi \int_{\sigma_{12}}^{\infty} g_{12}^0(r) w_{12}(r) r^2 dr$$

$$I_{11} = -\pi N_1 \int_{\sigma_{11}}^{\infty} [\partial g_{11}^0(r)/\partial N_2] w_{11}(r) r^2 dr$$

y con la función de correlación de a pares del sistema de referencia y su derivada respecto del soluto tomadas en el límite de dilución infinita. La primera integral del término de perturbación es la análoga a la ecuación (5.8), mientras que la segunda da cuenta de la variación de la función de distribución radial de esfera dura para el solvente

cuando se agrega una partícula de soluto; esta derivada puede obtenerse analíticamente mediante la expresión de  $g_{11}^0(r)$  para la mezcla de esferas duras de concentración arbitraria, tomando el límite a dilución infinita luego de efectuar la derivación. Por último, las integrales que involucran a la función de distribución son calculadas de acuerdo a las expresiones de las transformadas de Laplace para la función de correlación y el potencial de LJ [108],

$$\int_{d_{1j}}^{\infty} g_{1j}^0(r) v_{1j}(r) r^2 dr = \int_0^{\infty} c_{1j}^0(s) u_{1j}(s) ds \quad (5.22)$$

donde  $c_{1j}^0(s)$  y  $u_{1j}^0(s)$  son las transformadas de Laplace de  $g_{1j}^0(r)$  y  $v_{1j}^0(r)$ , siendo este último el potencial de LJ completo dado por (5.1). Esto acarrea una aproximación ya que en realidad la integral involucra la parte de perturbación del potencial,  $w_{1j}(r)$ , distinta de la función de LJ para  $r < \sigma$  de acuerdo a la ecuación (5.11). La pequeña integral entre  $d_{1j}$  y  $\sigma_{1j}$ , que debe ser restada del resultado que da (5.22), se estima utilizando una expresión para el valor de la función de correlación de contacto, es decir evaluada en  $d_{12}$ , dada por [9],

$$g_{12}^0(d_{12}) = 1/(1-y) + 3z\mu/(1-y)^2 \quad (5.23)$$

donde  $y = \pi\rho_1 d_{11}^3/6$ ,  $z = \pi\rho_1 d_{11}^2/6$ , y  $\mu = d_{11}d_{22}/(d_{11}+d_{22})$ .

Suponiendo entonces que el integrando decae linealmente entre  $d_{12}$  y  $\sigma_{12}$ , donde su valor se anula debido a que el potencial de LJ es cero, puede obtenerse una estimación para esta integral.

#### 5.4 Parámetro de interacción iodo-xenón.

En nuestro caso nos interesa el equilibrio entre las fases sólida de iodo puro y fluida de iodo en xenón, que es posible escribir según,

$$\begin{aligned} \beta\mu_2^*(\Delta, T, p) &= \beta\mu_2^*(\Delta, T, p_s) + \beta \int_{p_s}^p V_2^*(\Delta, T, p) dp \\ &= \beta\mu_2^\ominus(T) + \ln \beta\phi_s p_s + \beta V_2^* (p - p_s) \\ &= \beta\mu_2(\ell, T, p, x) \end{aligned} \quad (5.24)$$

donde  $\Delta$  y  $\ell$  denotan fases sólida y fluida, el asterisco indica fase pura,  $p_s$  es la presión de saturación del soluto a la temperatura  $T$ ,  $\phi_s$  es el coeficiente de fugacidad del vapor en equilibrio con el sólido, que puede tomarse como unitario, y  $V_2^*$  su volumen molar, que se supone independiente de la presión y por lo tanto conduce a la segunda igualdad, mientras que la última igualdad representa el equilibrio de



fases. Tomando entonces el valor de solubilidad experimental para cada condición de  $p$  y  $T$  y utilizando (5.24) y (5.19-21), es posible calcular el valor de energía de interacción soluto-solvente  $\epsilon_{12}$  usando como únicas entradas para el cálculo los parámetros del potencial intermolecular del solvente,  $\epsilon_{11}$  y  $\sigma_{11}$ , y el valor del diámetro del soluto,  $\sigma_{22}$ . El valor de energía de interacción soluto-soluto, necesario para el cálculo del diámetro equivalente de esfera dura según la ecuación (5.17), puede suponerse inicialmente igual al de literatura, presentado en la tabla 5.3, y posteriormente corregirse, usando la regla (5.14) con  $\xi=1$ , mediante el valor de  $\epsilon_{12}$  que resulta del cálculo, repitiéndose el procedimiento hasta autoconsistencia, lo que se logra en general en un par de pasos. El programa de cálculo utilizado se presenta en el apéndice.

**Tabla 5.3.**

**Parámetros de interacción de Lennard-Jones para iodo y xenón**

		$\sigma/\text{Å}$	$\epsilon k^{-1}/\text{K}$	referencia
xenón	I	4.07	225.3	[109]
	II	3.93	270	[110]
iodo		4.982	550	[111]

La figura 5.4 muestra el resultado del cálculo descripto para todos los puntos experimentales de solubilidad obtenidos en el presente trabajo y con los distintos juegos de parámetros indicados en la tabla 5.3. Ambos juegos de parámetros dan lugar al colapso del valor de  $\epsilon_{12}$  sobre una curva que sólo es función de la densidad del solvente puro, sin que se separen, dentro del error experimental, los valores correspondientes a distintas temperaturas o presiones. Para la zona de

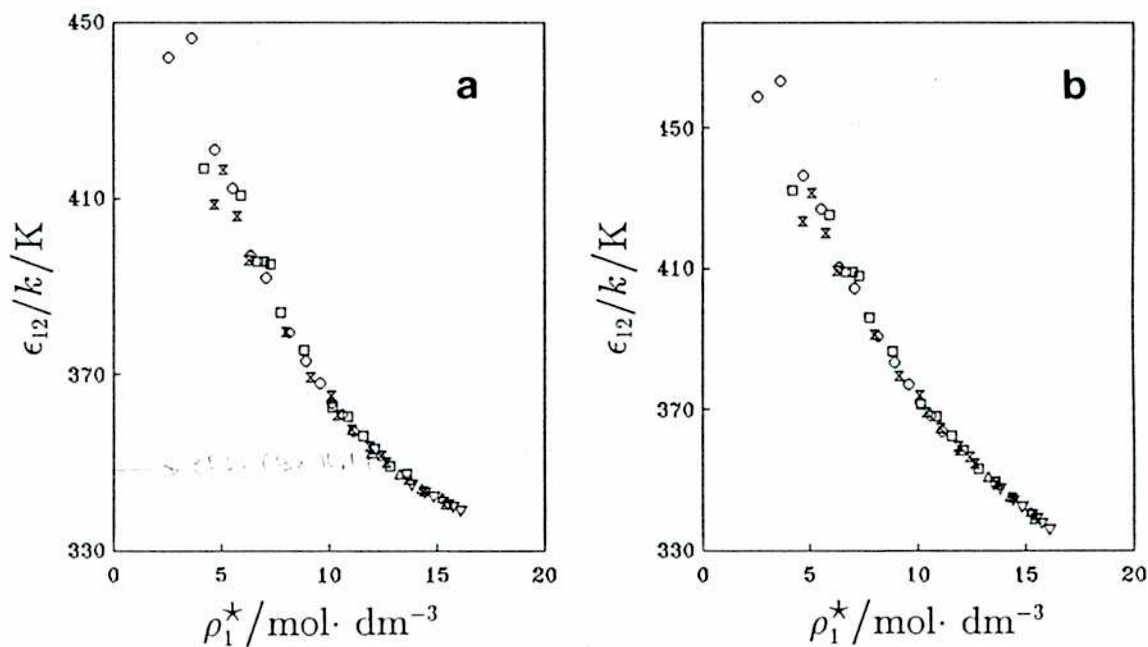


Figura 5.4.

Parámetro de interacción soluto-solvente que ajusta los puntos experimentales de solubilidad como función de la densidad del solvente.

Los parámetros de LJ son los de la tabla 5.3: (a) I y (b) II.

mayores densidades, el ajuste de los puntos tiene una dispersión estimada de 2 K, que corresponde a una variación media de solubilidad del 5 por ciento, valor mucho menor que las diferencias entre las solubilidades de las distintas isothermas a la misma densidad (v. fig. 4.4). Para las densidades más bajas, la dispersión crece en concordancia con el fuerte aumento del error porcentual de la solubilidad, al mismo tiempo que la variación del resultado de solubilidad con  $\epsilon_{12}$  disminuye.

De acuerdo a estos resultados, es posible describir la solubilidad, y por lo tanto el potencial químico de iodo en xenón a dilución infinita, mediante una teoría perturbacional a primer orden que usa la densidad del solvente y algún juego de parámetros de LJ, en un ámbito experimental que incluye gran parte de la región crítica. El parámetro de energía que ajusta los datos experimentales resulta una función suave de la densidad, y es independiente de la presión o la temperatura; su variación con la densidad es algo menor que un 20 por ciento de su valor medio.

Como fue mencionado antes, los resultados encontrados mediante teorías perturbacionales para mezclas de gases simples cerca de su punto triple concuerdan bien con los valores experimentales de las propiedades exceso sólo en la medida en que se considera el ajuste del parámetro  $\xi$  para la regla de combinación (5.14b). Los valores encontrados para este parámetro son en general poco menores que la unidad; por ejemplo para las mezclas Ar+Kr (116 K), Ar+CH<sub>4</sub> (91 K) y CO+CH<sub>4</sub> (91 K), son respectivamente iguales a 0.982, 0.967 y 0.983 [99]. Existen también

valores experimentales para algunas mezclas, como Ar+Ne (0.994) [112] y  $\text{CH}_4 + \text{CF}_4$  (0.9093) [113], determinados por medidas de dispersión de haces moleculares y de segundo coeficiente de virial respectivamente, aunque los valores de las funciones exceso que predicen las teorías perturbacionales con estos valores no necesariamente concuerdan bien con los experimentales. Los valores obtenidos de  $\epsilon_{12}$  para Iodo-xenón en el presente trabajo conducen a valores para el parámetro  $\xi$  que van de 0.967 para las mayores densidades, todavía muy lejanas de la densidad del punto triple del xenón, hasta valores de 1.3 para las menores densidades.

La figura 5.5 muestra la contribución de los términos de referencia y primer orden de perturbación para el potencial químico dados por las ecuaciones (5.20-21), calculados con el parámetro de interacción Iodo-xenón obtenido del ajuste de datos experimentales. Como es usual en este tipo de teorías, el término perturbacional resulta mayor en valor absoluto que el de referencia. Por otro lado, la principal contribución para este último está dada por la integral  $A_{12}$  de la ecuación (5.21), que promedia la energía asociada a la perturbación con la función de correlación soluto-solvente del sistema de referencia, mientras que el término que da cuenta de la variación de  $g_{11}^0(r)$  con el agregado de soluto a volumen constante, sólo contribuye apreciablemente a las mayores densidades, sin llegar nunca su valor a representar un 10 por ciento del valor total del término perturbacional. Por último, el término que considera la no aditividad de los diámetros equivalentes de

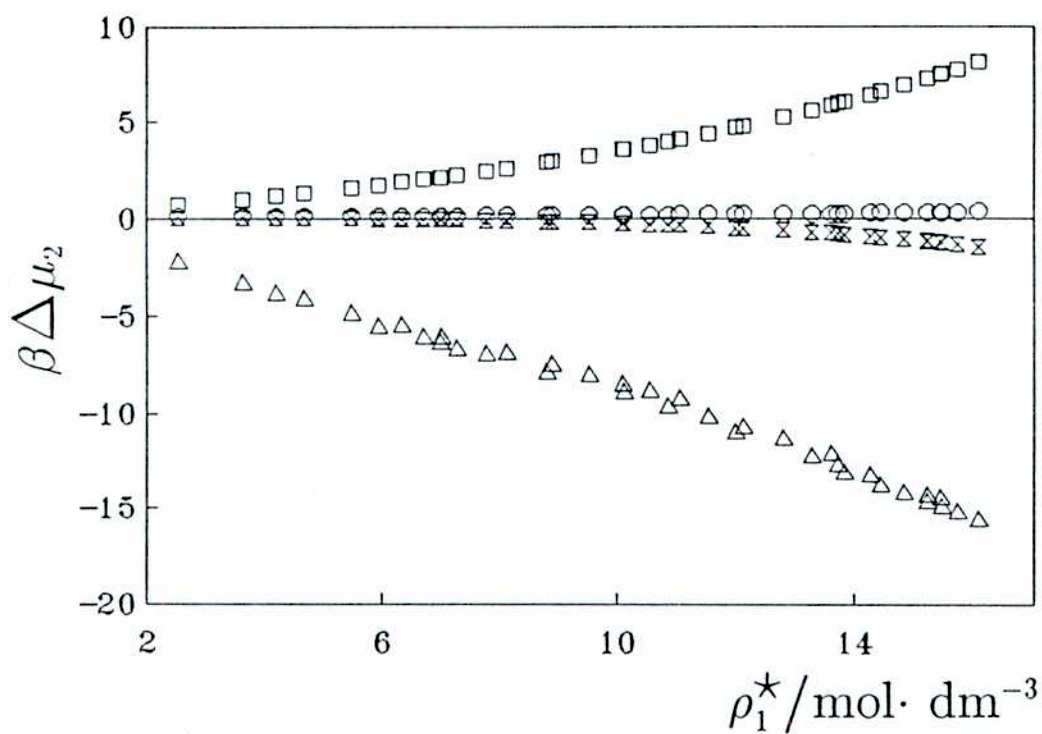


Figura 5.5.

Contribuciones al potencial químico calculado por la teoría perturbacional a primer orden.

( $\square$ )  $\beta \Delta \mu_2^{\text{ED}}$ ; ( $\triangle$ )  $\beta \Delta \mu_2^{\text{PERT}}$ ; ( $\times$ )  $2\rho_1 \beta I_{11}$ ; ( $\circ$ ) corrección para  $A_{12}$ .

esfera dura (no representado en la figura 5.5), es siempre despreciable y de valor constante, lo que está determinado por la similitud entre el diámetro equivalente  $\delta_{12}$  y el parámetro  $d_{12}$ , necesariamente elegido como la semisuma de los diámetros  $d_{11}$  y  $d_{22}$ ; la diferencia entre éstos es menor que el uno por mil en todos los casos, tal como se encuentra con la teoría de WCA aplicada a mezclas de moléculas de parámetros similares para sus potenciales de LJ [100]. También se representa en la figura 5.5

la corrección para la integral  $A_{12}$ , comentada al final de la sección anterior, proveniente de utilizar la transformada de Laplace para el potencial de LJ completo, siendo su valor no mayor que el 2 por ciento del término perturbacional total.

La figura 5.5 pone de manifiesto que el término que contiene la integral de la energía  $A_{12}$  de la ecuación (5.21) es por lejos el principal responsable de la parte perturbacional del potencial químico, siendo los términos relacionados con la no aditividad de diámetros y con la variación de la función de correlación con el agregado de soluto prácticamente despreciables. De este modo, no es improbable que la pequeña contribución que aportan estos últimos sea del mismo orden que el error involucrado por la aproximación de primer orden. Por este motivo, es conveniente calcular el parámetro de energía que resulta cuando sólo se considera la integral de la energía para el término perturbativo, lo que se muestra en la figura 5.6 para el juego de parámetros I de la tabla 5.3. En este caso, el parámetro de energía presenta una variación con la densidad más suave que en el caso de la figura 5.4, sobre todo para la zona de mayores densidades, donde aparece un mínimo chato. Por otro lado, el valor promedio resulta mayor que en el caso anterior, lo que conduce a valores de  $\xi$  mayores que la unidad para todo el ámbito de densidades estudiado. De este modo, puede decirse que la descripción de la solubilidad por ambos procedimientos resulta satisfactoria en la medida en que se considere al parámetro de energía como función de la densidad, aunque el último caso presenta la ventaja

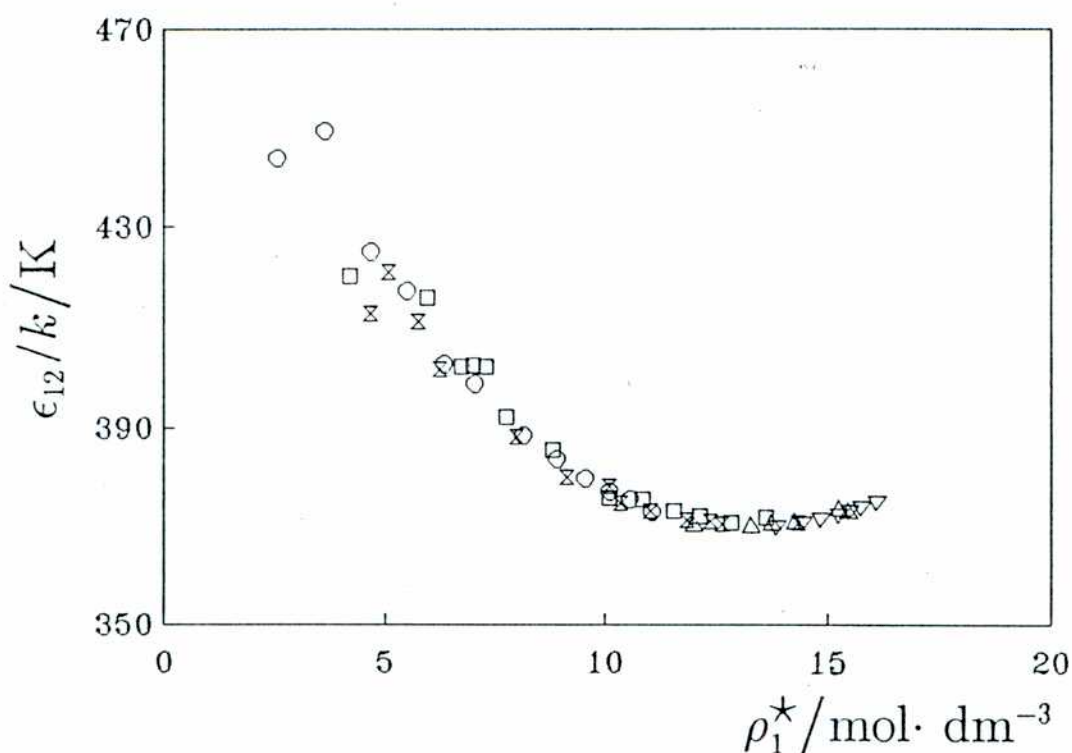


Figura 5.6.

Parámetro de interacción soluto-solvente que ajusta los puntos experimentales de solubilidad como función de la densidad del solvente.

El cálculo sólo considera la integral de la energía  $\mathcal{A}_{12}$  para el término perturbativo.

de no incluir el engorroso cálculo de la integral  $I_{11}$  de la ecuación (5.21).

Como ya fue señalado, el diámetro equivalente de esfera dura para soluto y solvente,  $d_{11}$  y  $d_{22}$ , son funciones únicamente de la temperatura, mientras que el parámetro de energía que resulta de ajustar los datos experimentales de solubilidad con estos diámetros varía de

manera importante con la densidad. Alternativamente, es posible calcular cuál es la dependencia con la densidad del diámetro equivalente  $d_{11}$  que conduce a un valor constante para el parámetro de energía  $\epsilon_{12}$ . Esta posibilidad, que parece algo lejana del contexto de la teoría de BH, resulta interesante teniendo en cuenta que la teoría de WCA predice una dependencia de este tipo para los diámetros equivalentes. Con el fin de obtener algún tipo de comparación, es interesante calcular la variación que esta teoría predice con la densidad; esto puede lograrse fácilmente por medio de la descripción analítica desarrollada para el fluido de LJ por Verlet y Weis [19], quienes pudieron representar al diámetro de WCA,  $d_{WCA}$ , según,

$$d_{WCA} = d_{BH} [ 1 + (\sigma_1/2\sigma_0) \delta ] \quad (5.25)$$

donde  $d_{BH}$  es el diámetro de BH calculado por la ecuación (5.10) y el potencial intermolecular definido en (5.12),  $\sigma_1/2\sigma_0$  es una función especificada para la densidad y  $\delta$  lo es para la temperatura. Ahora bien, el corte de potencial utilizado en el presente trabajo corresponde a las ecuaciones (5.11), por lo que los valores para los diámetros equivalentes de BH aquí obtenidos difieren de los correspondientes a la ecuación anterior, que considera el potencial dado por (5.12). No obstante, es posible la comparación de la relación de diámetros  $d/d_{BH}$ : en un caso  $d$  el de la ecuación (5.25) y en el otro, el calculado por



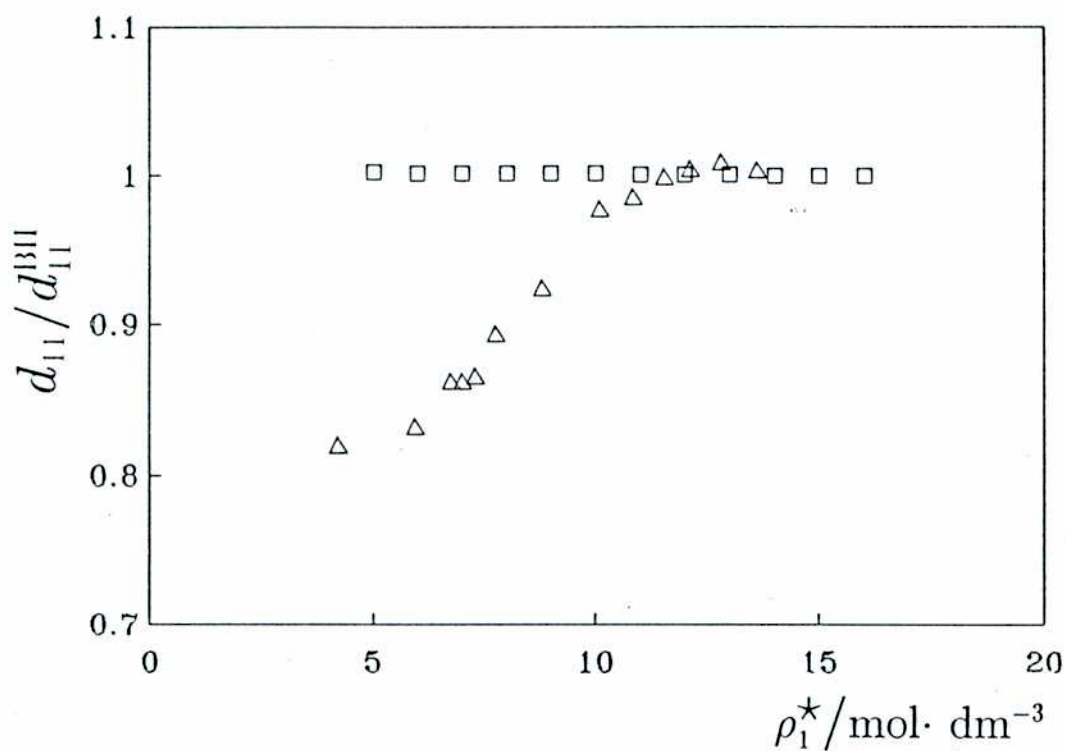


Figura 5.7.

Diámetro equivalente de esfera dura, relativo al diámetro de BH, en función de la densidad: ( $\square$ ) valores calculados con la teoría de WCA [19]; ( $\triangle$ ) valores calculados con los datos de solubilidad de yodo en xenón para la isoterma  $\mathcal{T}_3$  de modo de obtener  $\epsilon_{12}/k = 372$  K, para todo el ámbito de medida.

medio de la rutina utilizada para el ajuste de los valores de solubilidad, pero ahora fijando el valor de  $\epsilon_{12}/k$ , que se toma aproximadamente igual al valor medio para la zona de alta densidad de la figura 5.7, 372 K. La figura 5.7 muestra la comparación de ambos cálculos para la isoterma  $\mathcal{T}_3$  de la tabla 4.1. Como puede observarse, la

variación con la densidad que predice la teoría de WCA para el diámetro equivalente resulta muy pequeña, y no alcanza a explicar la dependencia necesaria para obtener un valor constante del parámetro de energía  $\epsilon_{12}$  que ajuste las presentes medidas experimentales. Esto no es sorprendente considerando que la teoría de WCA, tal como fue comentado en relación con la tabla 5.2, sólo es satisfactoria en la zona de alta densidad.

#### 5.4. Volumen parcial molar del iodo a dilución infinita.

De acuerdo a los resultados discutidos en la sección anterior es posible formular una teoría perturbacional que describe, mediante la función de correlación de a pares del modelo de esferas duras  $g_{12}^{ED}(r; \rho_1^*, d_{11}(T))$ , al potencial químico del iodo en xenón a dilución infinita en una amplia zona del diagrama de fases: en la región crítica, el parámetro de LJ para la interacción cruzada  $\epsilon_{12}$ , depende de la densidad en forma aproximadamente lineal; en la zona de mayores densidades, todavía lejana del punto triple, su valor tiende a hacerse independiente de la misma, al menos para los parámetros I de la tabla 5.3 (figuras 5.4a y 5.6). Si se considera ahora al volumen parcial molar del soluto a dilución infinita  $V_2^\infty$ , como la derivada de  $\mu_2^\infty$  (ecuación (5.19)) respecto de la presión, surge una expresión que contiene un término de referencia, dependiente de la densidad y de la relación de diámetros, junto con una

contribución perturbacional de varios términos: el más significativo es proporcional a la integral de la energía  $A_{12}$  de la expresión (5.21), mientras que los otros contienen integrales de las derivadas de  $g_{1j}^{ED}(r; \rho, d_{11}(T))$  respecto de  $\rho_1^*$  y  $N_2$ , en el límite de dilución infinita. Si sólo se considera como perturbación al término de la energía (c.f. fig. 5.5),  $V_2^\infty$  puede escribirse,

$$V_2^\infty = RT K_{T1}^* [1 + \omega - 2\beta \rho_1^* A_{12}] \quad (5.26)$$

donde  $\omega = [y/(1-y)][R^3(1+2y)^2/(1-y)^3 + 3R^2(1+2y)/(1-y)^2 + 3R/(1-y) + 1]$ ,  $y$ ,  $R$ , y  $A_{12}$  están definidos en (5.20-21) y  $K_{T1}^*$  es el coeficiente de compresibilidad isotérmica del solvente puro;  $\omega$  es el resultado para el término de referencia, siempre positivo de acuerdo a su definición. Esta característica constituye una limitación importante para el modelo de esferas duras, ya que sólo puede predecir volúmenes parciales molares que divergen a más infinito en el punto crítico, proporcionalmente a  $K_{T1}^*$ . Si bien este comportamiento es observado para los llamados solutos "volátiles" respecto del solvente [114], la situación más común es la contraria, donde un soluto "menos volátil" que el solvente da lugar a un  $V_2^\infty$  grande y negativo en la región crítica, tal como fue comentado en la sección 1.3. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, el iodo en xenón corresponde a este último caso, por lo que la consideración de la parte atractiva del potencial de interacción por el

término perturbativo resulta esencial.

La figura 5.8 compara los valores experimentales de  $V_2^\infty$  para iodo en xenón (v. fig. 4.7), con la predicción de la ecuación (5.26) cuando se usan los valores de  $\epsilon_{12}$  obtenidos en la sección anterior junto con los valores de  $K_{T1}^*$  que surgen de las ecuaciones de estado para el xenón (v. sección 3.4). El acuerdo obtenido está en general en el límite

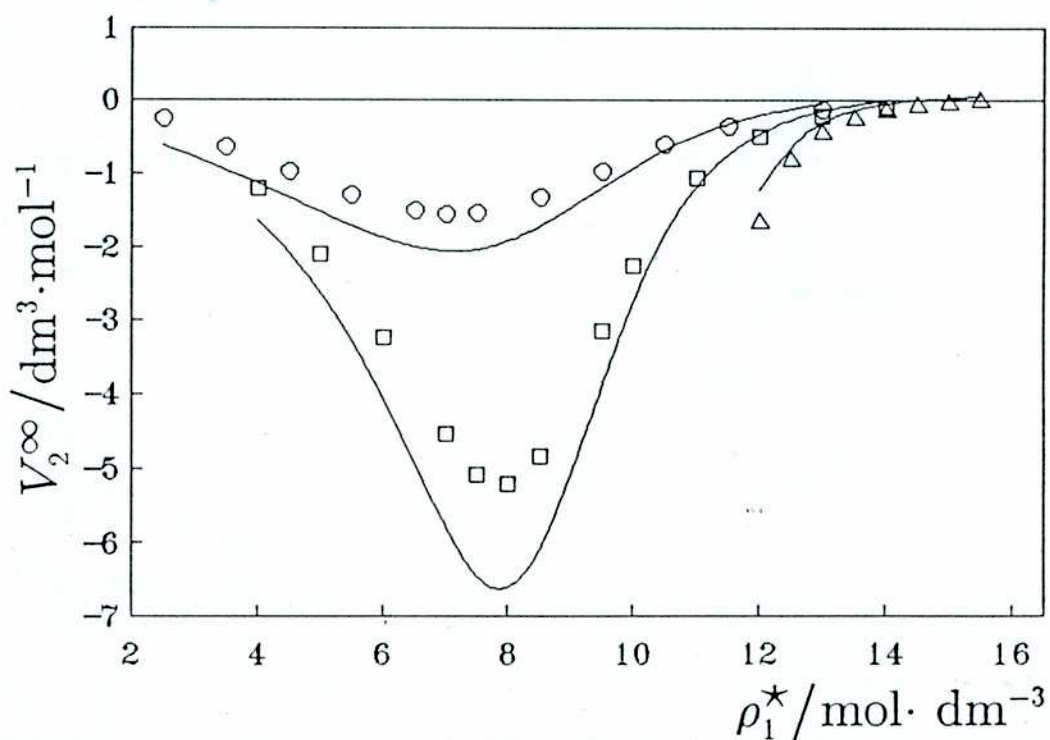


Figura 5.8.

Volumen parcial molar del iodo en xenón a dilución infinita para las isotermas  $T_2$ - $T_4$  de la figura 4.2 y predicción de la ecuación (5.26) (—).

inferior del error experimental para las isothermas supercríticas, salvo para la zona de alta densidad y para las isothermas subcríticas, donde se produce una inversión de esta tendencia. La inclusión de los términos no considerados para la parte perturbativa conduce, de acuerdo a sus signos, a valores aún más negativos, si bien es de esperar que la modificación sea pequeña. En general, el acuerdo resulta menos satisfactorio que para el caso de la solubilidad, lo que sin duda está asociado a la inconsistencia de los parámetros de LJ que ajustan distintas propiedades termodinámicas mediante una teoría perturbacional a primer orden.

A partir del resultado para  $V_2^\infty$  es posible obtener, mediante la ecuación (3.16a), los valores correspondientes para  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ . Alternativamente, éstos pueden calcularse directamente a partir de la expresión para la energía libre de Helmholtz (5.16), de acuerdo a la relación termodinámica,

$$\left[ \frac{\partial p}{\partial x} \right]_{TV}^\infty = - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial A}{\partial V} \right]_{Tx} \right]_{TV}^\infty \quad (5.27)$$

Al igual que para el caso de  $V_2^\infty$ , esta última relación da lugar a un término de referencia de esfera dura, dependiente de la densidad y de la relación de diámetros, y un término perturbativo con distintas contribuciones. En la aproximación más simple, que sólo considera la contribución más relevante para el término perturbativo, es de esperar

que el acuerdo con los resultados experimentales de la figura 4.8 sea al menos tan satisfactoria como en el caso de  $V_2^\infty$ .

De esta manera, es posible calcular mediante una teoría perturbativa, las distintas propiedades de la mezcla Iodo-xenón. Como fue mencionado anteriormente, no son esperables valores consistentes para los parámetros de LJ que ajusten las distintas propiedades en tanto sólo se considere una aproximación a primer orden. No obstante, la implementación práctica de la teoría es directa, y las diferencias obtenidas entre las distintas propiedades no parecen ser muy importantes.



## DISCUSION

## 6.1 Propiedades de mezcla y funciones de correlación.

Mediante el uso del ensamble gran canónico es posible encontrar relaciones exactas, independientes de la forma para los potenciales de interacción, entre ciertas propiedades de la solución y las transformadas de Fourier de las funciones de correlación de a pares  $g_{ij}(r)$ , para las distintas especies  $i,j$ . Estas relaciones, que representan la extensión para mezclas de la ecuación de compresibilidad



(1.3), pueden obtenerse considerando las fluctuaciones del número de partículas  $\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle$ : en términos de las derivadas de los potenciales químicos  $\mu_i$  respecto de sus densidades conjugadas  $N_j$  por un lado, y de las integrales de las funciones de correlación  $g_{ij}(r)$  por otro; las propiedades de la solución, como los volúmenes parciales molares  $V_i$ , pueden ser vinculadas con las derivadas anteriores, dando lugar a las expresiones buscadas [115]. En el caso más simple de una mezcla binaria (solvente 1-soluto 2), se obtiene para  $V_2^\infty$ ,

$$\rho_1^* V_2^\infty = 1 + \rho_1^* (G_{11}^* - G_{12}^\infty) \quad (6.1)$$

donde el asterisco indica fase pura y  $G_{ij}$  está relacionada con la función de correlación total  $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ , según,

$$G_{ij}(r) = \int h_{ij}(r) dr \quad (6.2)$$

La ecuación de compresibilidad (5.3) puede reescribirse utilizando la definición anterior,

$$kT \rho_1^* K_{T1}^* = 1 + \rho_1^* G_{11}^* \quad (6.3)$$

Por último, la relación (3.16a) permite vincular (6.1) y (6.3), lo que

proporciona una expresión para  $(\partial p / \partial x)_{TV}^{\infty}$ , que representa, de acuerdo a (3.16a), la amplitud de la divergencia de  $V_2^{\infty}$  en el punto crítico, proporcional a  $K_{T_1}^{\bullet}$ .

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = kT \rho_1^{\bullet} \frac{\rho_1^{\bullet} (G_{11}^{\bullet} - G_{12}^{\infty})}{1 + \rho_1^{\bullet} G_{11}^{\bullet}} \quad (6.4)$$

Las relaciones (6.1-4) permiten establecer el crecimiento en el alcance de las funciones de correlación total  $h_{ij}(r)$  en la región crítica de la solución, en correspondencia con el crecimiento esperado para  $K_{T_1}^{\bullet}$  y  $V_2^{\infty}$ . La ecuación (6.3) describe la divergencia positiva de  $G_{11}^{\bullet}$ , mientras que para un  $V_2^{\infty} \rightarrow \infty$ , la ecuación (6.1) indica una divergencia también positiva, pero más fuerte, para  $G_{12}^{\infty}$ ; por último, si la cantidad  $(\partial p / \partial x)_{TV}^{\infty}$  permanece acotada en el punto crítico, la divergencia de  $G_{12}^{\infty}$  debe ser proporcional a la de  $G_{11}^{\bullet}$ , según la ecuación (6.4).

Es posible una formulación alternativa para las ecuaciones anteriores en término de las transformadas de Fourier de las funciones de correlación directas  $c_{ij}(r)$ , definidas mediante la relación de Ornstein y Zernike (OZ); ésta última puede escribirse para un sistema de  $N$  componentes según [116],

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_{k=1}^N \rho_k \int c_{ik}(r') h_{kj}(|r-r'|) dr' \quad (6.5)$$

Para un sistema binario y en el límite de dilución infinita, la ecuación anterior da lugar a las expresiones,

$$h_{11}^{\bullet}(r) = c_{11}^{\bullet}(r) + \rho_1^{\bullet} \int c_{11}^{\bullet}(r') h_{11}^{\bullet}(|r-r'|) dr' \quad (6.6)$$

$$h_{12}^{\infty}(r) = c_{12}^{\infty}(r) + \rho_1^{\bullet} \int c_{12}^{\infty}(r') h_{11}^{\bullet}(|r-r'|) dr' \quad (6.7)$$

La ecuación (6.6) corresponde al solvente puro y la (6.7) al soluto a dilución infinita; considerando una transformación de Fourier, éstas pueden escribirse según,

$$C_{11}^{\bullet} = G_{11}^{\bullet} / (1 + \rho_1^{\bullet} G_{11}^{\bullet}) \quad (6.8)$$

$$G_{12}^{\infty} = C_{12}^{\infty} (1 + \rho_1^{\bullet} G_{11}^{\bullet}) \quad (6.9)$$

donde  $C_{ij}$  se definen según,

$$C_{ij} = \int c_{ij}(r) dr \quad (6.10)$$

De acuerdo a la ecuación (6.8),  $C_{11}^{\bullet}$  es igual a  $1/\rho_1^{\bullet}$  en el punto crítico, ya que  $G_{11}^{\bullet}$  diverge a más infinito; esto significa que la función  $c_{11}^{\bullet}(r)$  es de corto alcance, aún en el punto crítico. Por otro lado, si  $C_{12}^{\infty}$  está

acotada en el punto crítico,  $G_{12}^{\infty}$  diverge proporcionalmente a  $G_{11}^{\bullet}$  por (6.9), tal como fue concluido antes en relación con el comportamiento de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , dado por la ecuación (6.4). Mediante las relaciones (6.8-9), ésta última cantidad puede escribirse según,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{TV}^{\infty} = kT \rho_1^{\bullet} (\rho_1^{\bullet} C_{11}^{\bullet} - \rho_1^{\bullet} C_{12}^{\infty}) \quad (6.11)$$

De este modo, en tanto que  $C_{11}^{\bullet}$  sea conocida, una medida de la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , que no se comporta anómalamente en la región crítica y que representa la amplitud para la divergencia de  $V_2^{\infty}$ , da lugar al conocimiento de  $C_{12}^{\infty}$ , de valor acotado y que representa la amplitud para la divergencia de  $G_{12}^{\infty}$ , según la ecuación (6.9). Por otro lado, el conocimiento de tales amplitudes, junto con las propiedades divergentes del solvente puro,  $K_{T1}^{\bullet}$  ó  $G_{11}^{\bullet}$ , da lugar a las correspondientes cantidades divergentes para la mezcla,  $V_2^{\infty}$  y  $G_{12}^{\infty}$ , de acuerdo a (6.2) y (6.9).

Hasta aquí se obtuvieron conclusiones de carácter puramente general sobre las propiedades de mezcla y las funciones de correlación de a pares de la solución: en el límite de dilución infinita, el comportamiento anómalo para las propiedades de mezcla en el punto crítico está dado exclusivamente por el solvente puro, mientras que las amplitudes de esas divergencias pueden vincularse con la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , que aparece naturalmente como la propiedad que contiene toda la información del soluto necesaria para la descripción. Sin embargo, es

posible resolver las ecuaciones de OZ en la cercanía del punto crítico para un modelo representado por una mezcla de componentes que interactúan mediante potenciales de LJ, si se considera algún tipo de aproximación que vincule dichos potenciales de interacción  $v_{ij}(r)$  con las funciones de correlación  $g_{ij}(r)$  y  $c_{ij}(r)$ . En el caso del solvente puro, dado por la ecuación (6.6), este modelo junto con la aproximación de Percus y Yevick (PY), reproduce bien los parámetros críticos para fluidos simples con potenciales de interacción de corto alcance (v. tabla 1.1), y la ecuación de estado del xenón en la región crítica (v. fig. 1.3). Una vez resuelto el caso puro, es posible encontrar las funciones de correlación soluto-solvente, en el límite de dilución infinita, mediante la ecuación (6.7), con la misma aproximación de PY. En este caso, el modelo OZPY-LJ reproduce bien los resultados de simulación de mezclas binarias de componentes similares, tal como fue comentado al final de la sección 1.2. En términos de las funciones de correlación definidas antes, la aproximación de PY puede escribirse según,

$$c_{ij}(r) = [1 + h_{ij}(r)] [1 - \exp(\beta v_{ij}(r))] \quad (6.12)$$

donde  $v_{ij}(r)$  es el potencial de interacción entre las partículas  $i$  y  $j$ , considerado igual al de LJ junto con alguna regla de combinación para la interacción cruzada. El sistema de ecuaciones integrales que resulta puede ser escrito como sistema algebraico si se realiza una

transformación de Fourier, y así resolverse numéricamente, para lo que es necesario considerar alguna distancia de corte, a partir de la cual las funciones de correlación se representen por alguna aproximación convenientemente convergente. Un ejemplo de tal aproximación está dada por,

$$c_{1j}(r) = -\beta v_{1j}(r) \quad (6.13)$$

A continuación se muestra la comparación de los resultados obtenidos por distintos autores a partir del modelo OZPY-LJ, con valores experimentales y de simulación. También son presentadas ciertas conclusiones generales que pueden obtenerse respecto de las variaciones de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  y  $V_2^{\infty}$  por un lado, y las funciones de correlación total por otro, en términos de los parámetros moleculares de LJ, la densidad y la temperatura.

La figura 6.1a muestra los resultados del cálculo para  $V_2^{\infty}$  en función de la densidad reducida,  $\rho_{1r}^* = \rho_1^* \sigma_1^3$ , a partir de la ecuación (6.1), correspondientes a dos sistemas representados por distintos juegos de parámetros de interacción de LJ [117], predicción que es comparada con resultados de simulación [118]. La figura ilustra sobre los dos tipos de comportamiento para  $V_2^{\infty}$  a una temperatura reducida  $T_r = kT/\epsilon_{11} = 1.5$  y para una relación de diámetros  $\mathcal{R}_{21} = \sigma_{22}/\sigma_{11} = 2.04$ : la relación de parámetros de energía  $\epsilon_{21} = \epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 2.25$  es representativa de

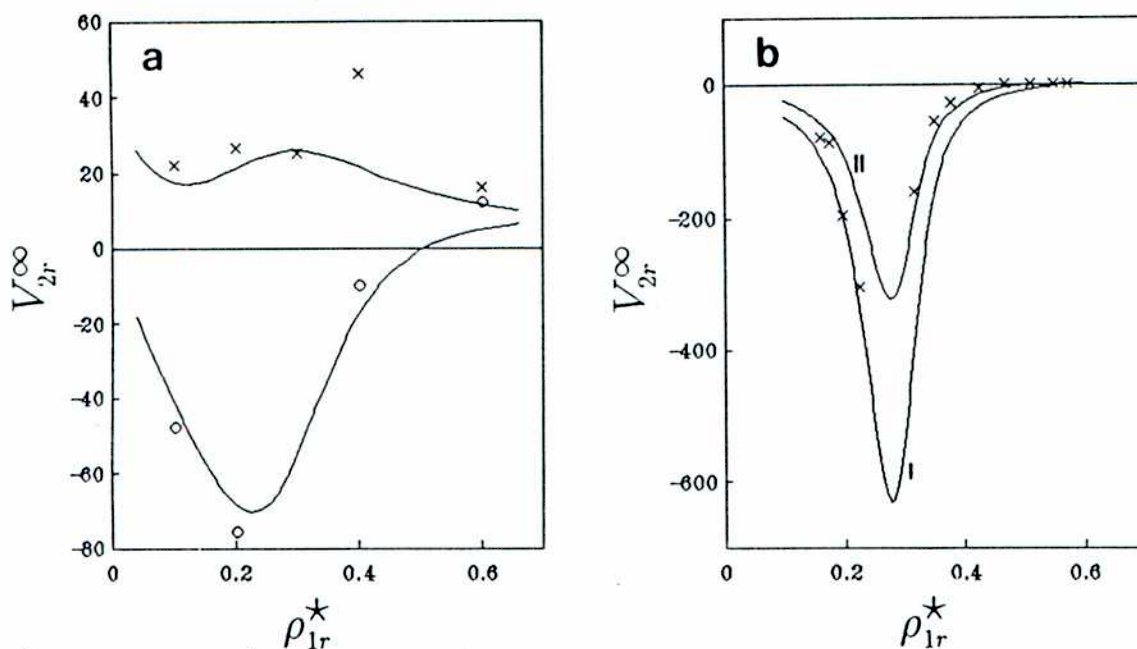


Figura 6.1.

(a) Volumen parcial molar a dilución infinita para el modelo OZPY-LJ, calculado con la ecuación (6.1) [117], para  $T_r=1.5$  y  $\mathcal{R}_{21} = 2.04$ .

(I)  $\varepsilon_{21}=0.25$  y (II)  $\varepsilon_{21}=2.25$ . (x) resultados de simulación [118].

(b) (x) Volumen parcial molar a dilución infinita para naftaleno en dióxido de carbono a  $T/T_c=1.014$  [49]. (—) cálculo con el modelo OZPY-LJ y la ecuación (6.1) [117], para  $\mathcal{R}_{21}=1.661$  y  $\varepsilon_{21}=2.460$ .

Parámetro  $\xi$  de la ecuación (5.14b): (I) 1.0 y (II) 0.8.

un sistema atractivo, con un mínimo para  $V_2^{\infty}$ , mientras que para  $\varepsilon_{21}=0.25$  se obtiene un máximo, correspondiendo a un sistema con un soluto que es "volátil" respecto del solvente.

La figura 6.1b compara los resultados del modelo con datos experimentales para naftaleno en dióxido de carbono, con dos valores distintos para el parámetro  $\xi$  de la ecuación (5.14b), que mide el apartamiento de la regla de Berthelot. En virtud de los resultados mostrados, el acuerdo resulta razonable sólo si se considera al parámetro  $\xi$  dependiente de la densidad; de manera similar al caso de la solubilidad calculada mediante la teoría perturbativa de la sección 5.3, en la zona de baja densidad el parámetro  $\epsilon_{12}$  es aproximadamente un 20 por ciento mayor que el correspondiente a la zona de alta densidad.

La figura 6.2 muestra los valores experimentales de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  para iodo en xenón mostrados en la fig. 4.8, junto con los resultados del cálculo OZPY-LJ y la ecuación (6.4) [17]; éstos últimos corresponden a una única temperatura, ya que la variación predicha respecto de esa variable es pequeña. Los parámetros de LJ utilizados para el cálculo son los de la tabla 5.3 (valores I para el xenón). El acuerdo obtenido está en general dentro del error experimental para todo el ámbito de medida y el cálculo predice una fuerte variación hacia valores positivos a densidades suficientemente altas. A densidades cercanas a la crítica ( $\rho_{1rc}^* = 0.29$ ), la variación con la densidad de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  es suave, lo que está de acuerdo con los datos experimentales para las dos temperaturas consideradas. Este comportamiento contrasta con el detectado para  $V_2^{\infty}$  o  $S_2^{\infty}$ , que reflejan el gran crecimiento de los coeficientes de compresibilidad y expansión del solvente puro en la región crítica, tal como fue mostrado en la sección 4.4 y 4.5.



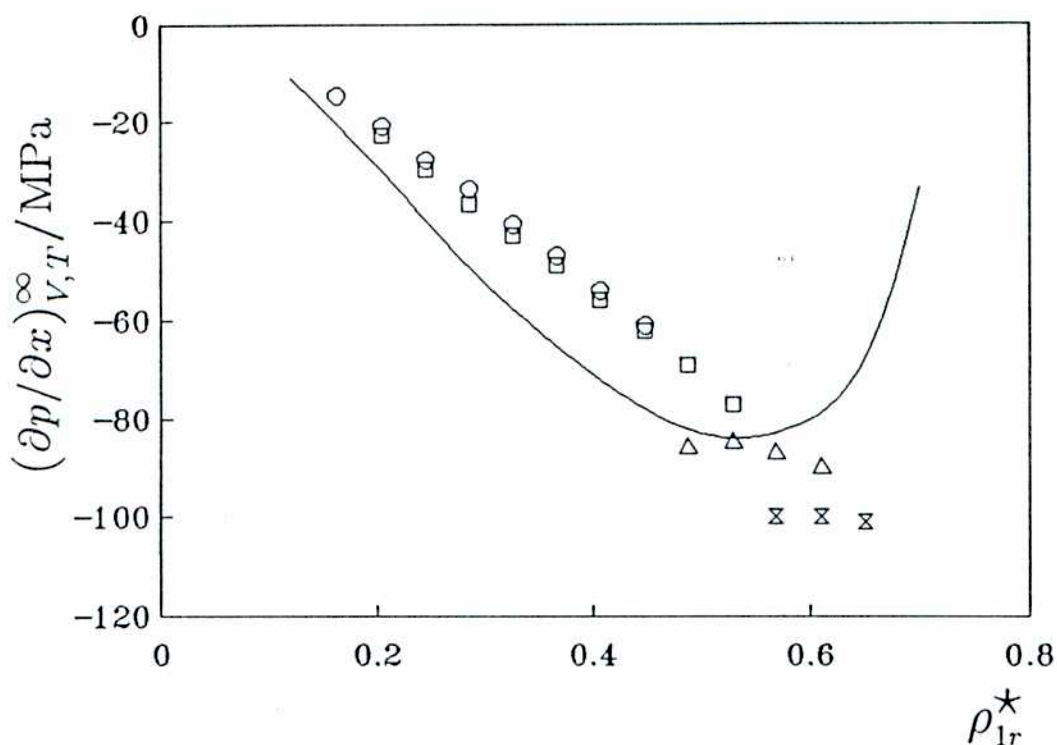


Figura 6.2.

$(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  en función de la densidad reducida  $\rho_{1r}^*$ .

Valores experimentales de la fig. 4.8: ( $\times$ )  $\mathcal{T}_1$ ; ( $\Delta$ )  $\mathcal{T}_2$ ; ( $\square$ )  $\mathcal{T}_3$  y ( $\circ$ )  $\mathcal{T}_4$ .

(—) cálculo OZPY-LJ y la ecuación (6.4), con los parámetros de la tabla 5.4 (I) y para  $T_r = 1.317$  [17].

La figura 6.3 muestra los resultados del cálculo para  $V_2^{\infty}$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  en función de la relación  $\mathcal{E}_{21}$ , para distintas relaciones de diámetros  $\mathcal{R}_{21}$  [17]. La figura 6.3a corresponde a una densidad cercana a la del punto triple y una temperatura cercana a la crítica, mientras que en la figura 6.3b las condiciones en densidad y temperatura son muy

cercanas a las críticas. En el primer caso, donde las condiciones son de alto empaquetamiento de moléculas, la relación de diámetros determina mayormente el signo de las cantidades mostradas: sólo para un soluto de diámetro cercano al del solvente son posibles valores negativos y positivos para  $V_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ , ya que éstos dependen muy suavemente de la relación  $\epsilon_{21}$ . Por otro lado, en la cercanía del punto crítico, figura 6.3b, únicamente los solutos pequeños o de interacción atractiva débil dan lugar a valores positivos para las cantidades anteriores, ilustrando el caso de solutos "volátiles" respecto del solvente. Para el caso más usual "no volátil" y al contrario que para el caso denso de la figura 6.3a, una relación de diámetros alta parece reforzar el fuerte crecimiento hacia valores negativos de  $V_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ , para una misma relación de energías  $\epsilon_{21}$ . Así, la figura 6.3b ilustra la gran susceptibilidad del sistema cercano a criticidad frente a una perturbación; tanto el aumento del diámetro como del parámetro de energía del soluto magnifican el valor absoluto de  $V_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$  que predice la teoría para estas condiciones. Sin embargo, la diferencia de escala entre las dos cantidades presentadas es, de acuerdo a la ecuación (3.16a), el coeficiente de compresibilidad del solvente puro  $K_{T1}^\bullet$ , divergente en el punto crítico; así, la variación para la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$  resulta mucho más moderada que la correspondiente a  $V_2^\infty$ .

Respecto de las funciones de correlación que predice el modelo OZPY-LJ, la figura 6.4 muestra la comparación para tres condiciones correspondientes al fluido puro [12,17]: para el caso más denso III, los

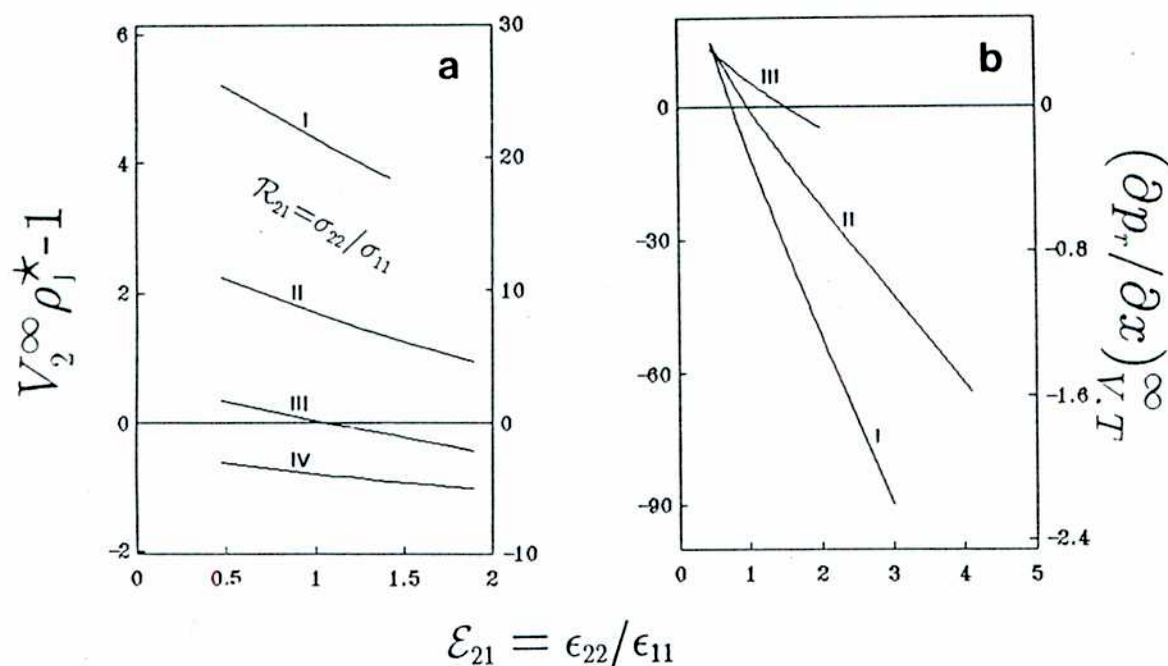


Figura 6.3.

$V_2^\infty$  y  $(\partial p / \partial x)_{TV}^\infty$  calculado para el modelo OZPY-LJ y las ecuaciones (6.1) y (6.4) en función de  $\mathcal{E}_{12}$  [17].

Valores de  $\rho_{1r}^*$  y  $T_r$  : (a) 0.7 y 1.325; (b) 0.3 y 1.325.

Valores para  $R_{21}$  : (I) 2; (II) 1.5; (III) 1 y (IV) 0.5.

máximos y mínimos de la curva, más marcados que en los otros casos, reflejan una estructura más ordenada; en condiciones cercanas a criticidad, caso I, es posible apreciar un aumento importante en la zona de mayores distancias, que indica un aumento en la longitud de correlación. La situación II es intermedia entre las dos anteriores:

para distancias reducidas menores que 3, la curva se acerca más al caso I, mientras que a mayores distancias, la curva es más próxima al caso denso III. De acuerdo a estas características, es posible decir que la correlación entre moléculas que interactúan con potenciales de corto alcance de LJ, es importante cerca del punto crítico para distancias mucho mayores que el alcance de los potenciales; por el contrario, a

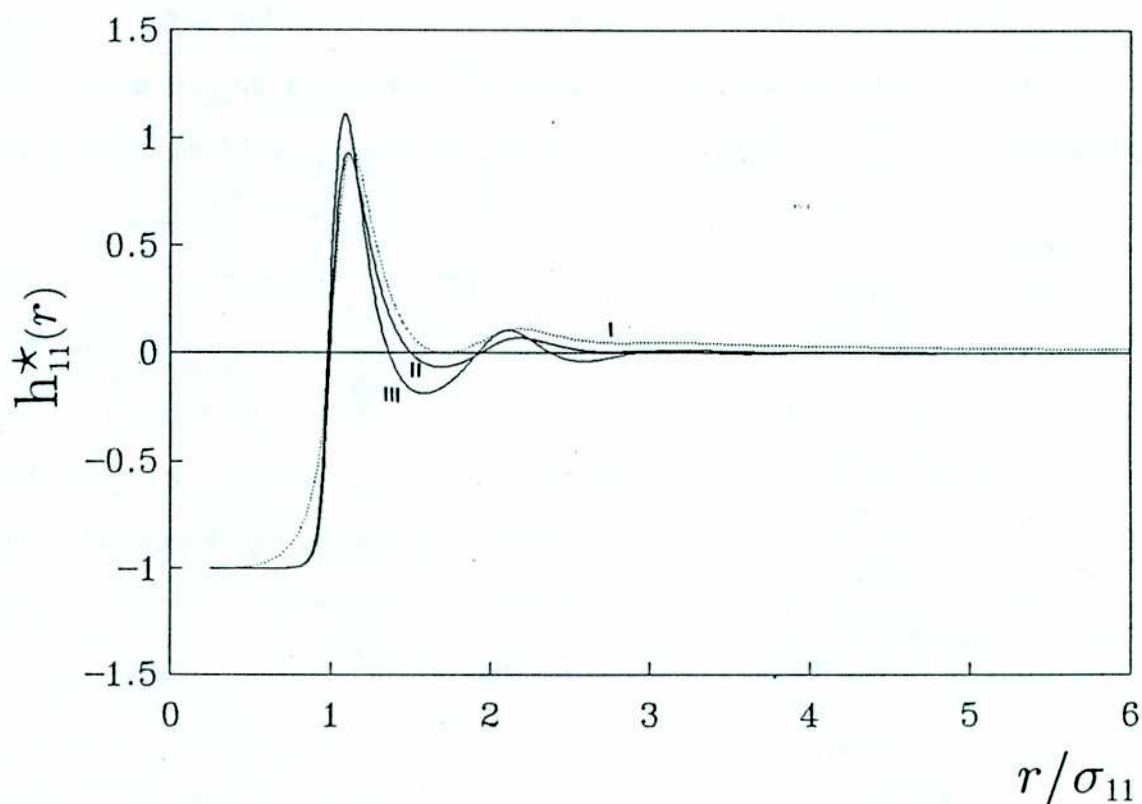


Figura 6.4.

Función de correlación total  $h_{11}^*(r)$  en función de la distancia reducida. Valores de  $\rho_{1r}^*$  y  $T_r$ : (I) 0.29 y 1.33; (II) 0.35 y 1.4; (III) 0.60 y 1.4.

Referencias: I [17]; II y III, [12].

densidades y temperaturas un poco mayores que las críticas (15 y 5 por ciento respectivamente para el caso II), la correlación deja prácticamente de existir a distancias de tres diámetros de colisión. Así, no muy cerca del punto crítico es posible precisar un límite entre las zonas correlacionada y sin correlación, debido al fuerte decaimiento ésta última.

La figura 6.5 compara la función de correlación total soluto-solvente  $h_{12}^{\infty}(r)$ , en el límite de dilución infinita, con la correspondiente al solvente puro (curva I de la fig. 6.4), a la misma densidad y temperatura reducidas, y para dos relaciones de parámetros de interacción de LJ: la curva II corresponde al caso de kriptón en argón, mientras que la curva III corresponde a un soluto con la misma relación de diámetros que el caso anterior, pero con un parámetro de energía mayor. También se representa la función asintótica para  $h_{11}^{\bullet}(r)$  en la cercanía del punto crítico, según la aproximación clásica de OZ. De acuerdo a ésta, la transformada de Fourier de  $c_{11}^{\bullet}(r)$ ,  $\hat{c}_{11}^{\bullet}(k)$ , es una función analítica par, alrededor de  $k=0$ ; truncando su desarrollo en serie a segundo orden es posible establecer la forma que la función de correlación  $h_{11}^{\bullet}(r)$  toma para grandes valores de  $r$  [119],

$$h_{11}^{\bullet}(r) \propto \frac{e^{-r/\xi_{11}^{\bullet}}}{r} \quad (6.14)$$

donde  $\xi_{11}^{\bullet}$  es la longitud de correlación, que puede asociarse al momento

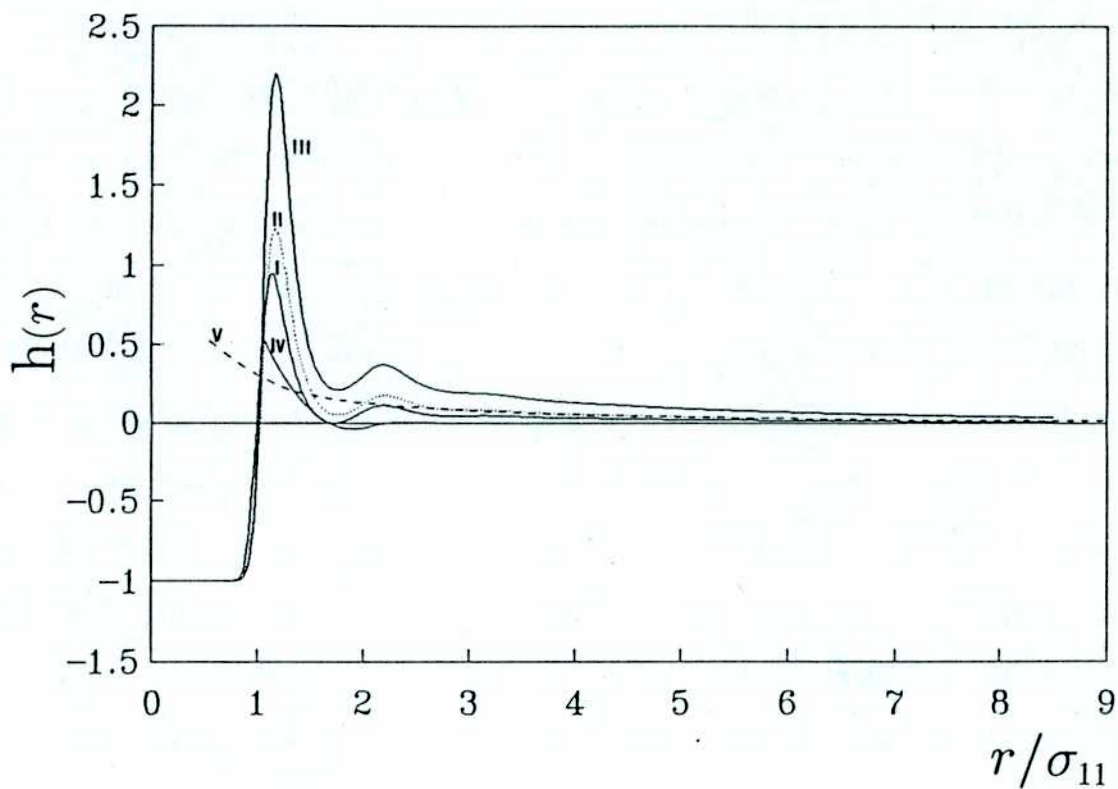


Figura 6.5.

Función de correlación total  $h(r)$  en función de la distancia reducida para  $\rho_{1r}^* = 0.29$  y  $T_r = 1.33$ .

Valores para  $\mathcal{R}_{21}$  y  $\mathcal{E}_{21}$ : (I) 1.0 y 1.0; (II) 1.1 y 1.4; (III) 1.1 y 3.1.

(IV)  $h_{12}^{ED}(r)$  para  $\mathcal{R}_{21} = 1.1$ ; (V) ecuación (6.14) con  $\xi_{11r} = 15$ .

de segundo orden de la función de correlación  $h_{11}^*(r)$ . La forma de la divergencia de  $\xi_{11}^*$  puede establecerse a través de su relación con  $K_{T1}^*$ ,

$$(\xi_{11}^*/\xi_{11}^{*d})^2 = kT \rho_1^* K_{T1}^* = 1 + \rho_1^* G_{11}^* \quad (6.15)$$

donde  $\xi_{11}^{\bullet d}$  es la longitud de correlación asociada a  $c_{11}^{\bullet}(r)$ , no divergente en el punto crítico; por ejemplo, la ecuación anterior indica que a lo largo de la isocora crítica la longitud de correlación diverge según  $(T/T_c - 1)^{-\nu}$ , siendo clásicamente  $\nu = \gamma/2 = 1/2$ . En cuanto a la forma asintótica de  $h_{12}^{\infty}(r)$  dentro de la aproximación de OZ, ésta puede establecerse en principio a partir de las ecuaciones (6.7-8) y (6.14). En el caso de la figura 6.5, se considera la ecuación (6.14) con una longitud de correlación  $\xi_{11}^{\bullet}$  igual al valor experimental para xenón a la misma densidad y temperatura reducidas [77], y una constante de proporcionalidad cercana a la unidad. Por último, la figura 6.5 muestra la función de correlación total que se obtiene para una mezcla de esferas duras con la misma relación de diámetros que para los otros casos presentados [120].

De acuerdo a la figura 6.5, la interacción atractiva soluto-solvente es aparentemente responsable de un fuerte crecimiento en las correlaciones de corto y largo alcance, respecto de las correspondientes al solvente puro. Dicho de otro modo, el sistema crítico es capaz de propagar la interacción soluto-solvente a grandes distancias de la molécula de soluto. De acuerdo a la ecuación (6.2), ésto significa un importante crecimiento en el valor de  $G_{12}^{\infty}$ , lo que está directamente relacionado, por la ecuación (6.1), con el crecimiento de  $V_2^{\infty}$  hacia valores negativos. Por otro lado, las cantidades  $\rho_1^{\bullet} G_{11}^{\bullet}$  y  $\rho_1^{\bullet} G_{112}^{\infty}$  corresponden al número de moléculas de solvente, en exceso de una distribución uniforme, alrededor de una molécula central, de solvente o

soluto respectivamente; un cálculo similar, pero con una integración para  $G_{1j}$  en un entorno finito, corresponde a una estimación para la "densidad local" alrededor de la molécula central. Si el crecimiento de las propiedades está asociado entonces con el aumento de la longitud de correlación en la solución, ésta será entonces la medida típica de un entorno alrededor del soluto que represente el crecimiento de dicha densidad local.

La interpretación de  $V_2^\infty$  como diferencia entre densidades locales alrededor de una molécula central, de solvente y soluto de acuerdo a la ecuación (6.1), ha dado lugar a algunas especulaciones acerca de la estructura de equilibrio de las soluciones supercríticas. Si  $V_2^\infty$  diverge negativamente en el punto crítico, el término del soluto,  $\rho_1^* G_{12}^\infty$ , debe crecer más rápidamente que el del solvente, que es proporcional a  $K_{T1}^*$  de acuerdo a (6.3). Aparentemente, esto puede interpretarse considerando que el soluto de interacciones atractivas, "no volátil" respecto del solvente, es el responsable de la formación de un racimo de moléculas de solvente ("cluster"), a su alrededor [48,121]. Así, los grandes valores para  $V_2^\infty$  obtenidos en la cercanía del punto crítico son vistos en este contexto como manifestaciones de un aumento local de la densidad alrededor de la molécula de soluto, cuya interacción atractiva provoca una "condensación" de moléculas de solvente cuando el medio es altamente compresible.

Una corroboración experimental para éste fenómeno estaría dada por medidas del corrimiento en la longitud de onda del máximo de



absorción para azul de fenol en distintos solventes supercríticos; los valores observados se apartan de lo predicho por una ecuación teórica aplicable a fluidos densos uniformes y a partir de esta diferencia, surgen ciertos aumentos locales de densidad de hasta un 60 por ciento respecto de la densidad global (etileno  $T/T_c=1.056$ ) [122]. Por otro lado, un estudio de dinámica molecular que considera una molécula de xenón y 863 moléculas de neon, interactuando con potenciales de LJ, indica aparentemente la formación de estructuras en racimos alrededor de la molécula de xenón, para  $T_r=1.4$  y  $\rho_{ir}^*=0.35$ , muy favorables energéticamente y persistentes en el tiempo [123]; mediante la simulación es posible calcular las funciones de correlación hasta distancias de poco menos que cuatro diámetros de colisión para el neon, ya que a mayores distancias el muestreo estadístico no es significativo.

Con las funciones de correlación de la figura 6.5 es directo un cálculo para la densidad local, alrededor de la molécula central de solvente o soluto, en función de la distancia. La figura 6.6 muestra el porcentaje de moléculas de solvente, en exceso respecto del valor correspondiente a una distribución espacial uniforme, para las curvas I, II y III de la figura 6.5. Sobre todo para el último caso, es notable la "solvatación" para distancias menores que dos diámetros de colisión, y un decaimiento más bien suave para distancias mayores. Estos valores ilustran la dificultad de construir algún concepto de densidad local alrededor del soluto que no considere el largo alcance de las correlaciones. En este sentido, una separación de la función de

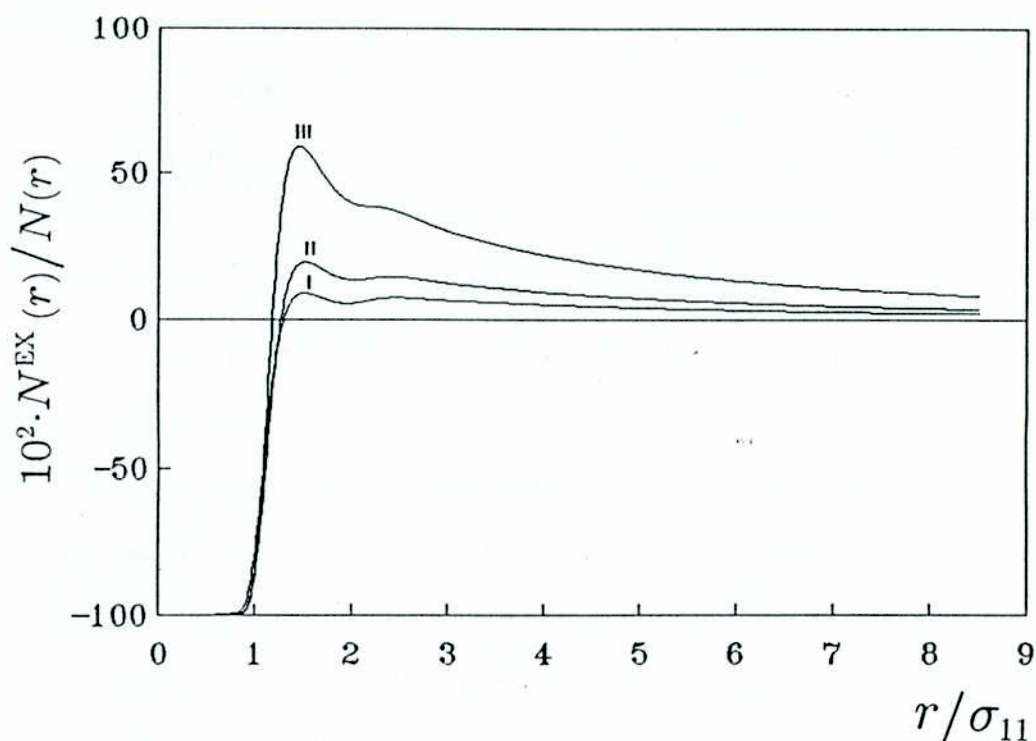


Figura 6.6.

Número de moléculas en exceso respecto de la distribución uniforme en función de la distancia reducida para los casos I, II y III de la figura 6.5.

correlación soluto-solvente en zonas de corto y largo alcance, puede resultar algo artificial, situación que contrasta con la posibilidad de definir algún tipo de "cluster" en el entorno más inmediato del soluto.

También en relación con el alcance de las correlaciones, es interesante notar que la aproximación (6.13), necesaria para resolver numéricamente el modelo OZPY-LJ, no es consistente con la predicción asintótica de OZ (6.14) para la zona de largo alcance de la función de

correlación total. Por ejemplo, el valor de  $h_{12}^{\infty}(r)$  que se obtiene de las ecuaciones (6.12-13), para una distancia de 15 diámetros, resulta dos órdenes de magnitud menor que el que se obtiene a partir de la aproximación asintótica de OZ representada en la figura 6.5. No obstante el valor considerado para la longitud de correlación puede ser aproximado, el decaimiento de  $h_{12}^{\infty}(r)$  con la distancia parecería ser más suave que el utilizado en la resolución del modelo OZPY-LJ. Por otro lado, si bien los valores comparados son muy cercanos a cero, éstos pueden pesar sensiblemente en el cálculo de cualquier propiedad que, como  $V_2^{\infty}$ , dependa del crecimiento de las correlaciones de largo alcance en la cercanía del punto crítico; en este sentido, es importante tener en cuenta que  $G_{12}^{\infty}$  representa una integral en el espacio de tres dimensiones, por lo que la función de correlación  $h_{12}^{\infty}(r)$  aparece multiplicada bajo la integral (6.2) por el factor  $r^2$ .

De acuerdo a las anteriores consideraciones, es posible concluir que el cálculo de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , relacionado por la ecuación (6.11) con la función de correlación directa,  $c_{12}^{\infty}(r)$ , de corto alcance aún en el punto crítico, es una alternativa más conveniente que el cálculo de  $V_2^{\infty}$ , vinculado con  $h_{12}^{\infty}(r)$ , de alcance infinito en el punto crítico. Sin embargo, esta ventaja lo es sólo en apariencia, ya que ambas funciones de correlación están directamente relacionadas por la ecuación de OZ (6.7); así, la parte de largo alcance para  $h_{12}^{\infty}(r)$ , debe aparecer necesariamente representada, a menor alcance, en  $c_{12}^{\infty}(r)$ . Sería importante tratar entonces de especificar una condición del tipo de

(6.13), compatible con el decaimiento esperado para la funciones de correlación en el punto crítico.

Queda por último algún comentario para la función de correlación total de la mezcla de esferas duras representada en la figura 6.5, donde resulta claro que dicha función está muy lejos de manifestar el largo alcance que surge del modelo OZPY-LJ. Como fue mostrado en el capítulo anterior, en la medida que se utilicen las propiedades del solvente, como la densidad o la compresibilidad, el corto alcance inherente al modelo de esferas duras parece no ser un obstáculo para que las teorías perturbacionales representen apropiadamente la región crítica de las mezclas diluidas; por ejemplo, la consideración del término atractivo, proporcional a la integral de la energía  $\mathcal{A}_{12}$  (v. ec. (5.21)) da lugar a volúmenes parciales molares negativos para el Iodo, en razonable acuerdo con los obtenidos experimentalmente (v. fig. 5.8). Sin embargo, la importante diferencia a corto alcance de  $h_{12}^{\infty, ED}(r)$  respecto de la correspondiente al modelo OZPY-LJ, debe dar lugar valores muy diferentes para la integral  $\mathcal{A}_{12}$ , según se calcule con una u otra función de correlación. La consideración de un fluido de referencia con interacciones atractivas, de escasa utilidad para la descripción perturbacional de un fluido denso, puede conducir a valores muy diferentes para el término atractivo en una situación cercana a condiciones críticas.

## 6.2 Propiedades de soluciones diluidas.

Sólo para sistemas de moléculas muy similares es de esperar que las propiedades de la mezcla resulten algún promedio simple de las correspondientes a los componentes puros. En este sentido, la referencia teórica más simple corresponde a la de la mezcla ideal, que puede definirse como aquella con propiedades exceso nulas (v. ecuación (5.13)), i.e. sin cambio de volumen ni energía, y con entropía de mezcla ideal. Dentro de esta aproximación, las propiedades parciales molares serán iguales a las propiedades molares de los componentes puros en todo el rango de concentraciones, en particular para el límite de dilución infinita. Así, la solubilidad de un soluto 2 no dependerá de las características del solvente 1; tomando como estado de referencia el soluto líquido (eventualmente sobreenfriado) y considerando que la actividad es igual a la concentración (mezcla ideal), es posible escribir la solubilidad  $x_2^{1d}$  en términos de las propiedades de fusión y de la temperatura a través de la relación,

$$\left(\partial \ln x_2^{1d} / \partial T\right)_p = \Delta H^F(T, p) / RT^2 \quad (6.16)$$

El caso real que mejor se ajusta a esta situación corresponde a las mezclas de isótopos clásicos; obviamente, los potenciales intermoleculares, así como los diagramas de fases, para ambos isótopos

puros serán muy parecidos, por lo que éste constituye un caso de mezcla muy particular, donde en general el intercambio entre moléculas de soluto y solvente no produce modificaciones apreciables.

Si la diferencia entre los parámetros críticos y los puntos triples de los componentes puros es importante, las condiciones de  $p$  y  $T$  donde la fase estable para el componente menos volátil resulte una fase sólida, corresponderán usualmente a la zona fluida para el componente menos volátil. Cuando esta última es la región del punto triple, la mezcla de estos componentes es el ejemplo más típico de soluciones de sólidos en líquidos densos, lejos de condiciones críticas (c.f. fig. 3.1); cuando dicha zona corresponde a la región crítica del componente menos volátil, ésta última puede ser interceptada por el equilibrio de solubilidad (c.f. fig. 3.2), tal como ocurre para el caso del yodo en xenón. En los dos casos anteriores es de esperar que las propiedades de la solución a dilución infinita difieran de las propiedades del soluto puro; resulta interesante discutir esta diferencia, la que dependerá evidentemente de las condiciones y tipo de solvente.

Afortunadamente, las soluciones de yodo en los solventes densos más simples, como tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), ciclohexano ( $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ ), n-heptano ( $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ ), p-xileno ( $\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ), etc, constituye un conjunto bien estudiado desde principios de siglo [132]. La solubilidad y propiedades derivadas, como  $V_2^\infty$  y  $S_2^\infty$ , son conocidas así para un ámbito importante de temperaturas, aunque más bien limitado en densidades. De este modo, es posible la comparación de

éstas propiedades con las obtenidas para iodo en xenón: si es posible suponer que esta última mezcla, en la cercanía del punto triple del xenón, es representativa de las soluciones densas, la comparación permitirá establecer de qué manera se refleja la criticidad en las distintas propiedades de la solución.

La figura 6.7 muestra algunas solubilidades experimentales de iodo, a presión atmosférica, en función de la temperatura; también se representan la solubilidad esperada para una mezcla ideal, dada por la ecuación (6.16), y la correspondiente a xenón, a lo largo de la isobara de 7.21 MPa (v. fig. 4.3). Es posible considerar dos grupos dentro de los sistemas representados: aquéllos cuya dependencia con la temperatura resulta lineal y muy parecida, y los que se desvían del comportamiento más general. El primer grupo corresponde a soluciones de color violeta, con máximos de absorción de luz muy cercanos a los del iodo en fase gaseosa; en el segundo grupo, con la excepción del xenón, el color de las soluciones es variable dentro de la gama del marrón, ya que éstas presentan, además de la banda de absorción referida antes, una fuerte banda en la región ultravioleta del espectro, muy dependiente de cada solvente. El caso del xenón es particular, ya que si bien su color es violeta, la dependencia encontrada para la solubilidad con la temperatura, en las condiciones mostradas, se aleja mucho de la linealidad.

La dependencia de la solubilidad con la temperatura para las soluciones violetas densas mostradas en la figura anterior, llamadas

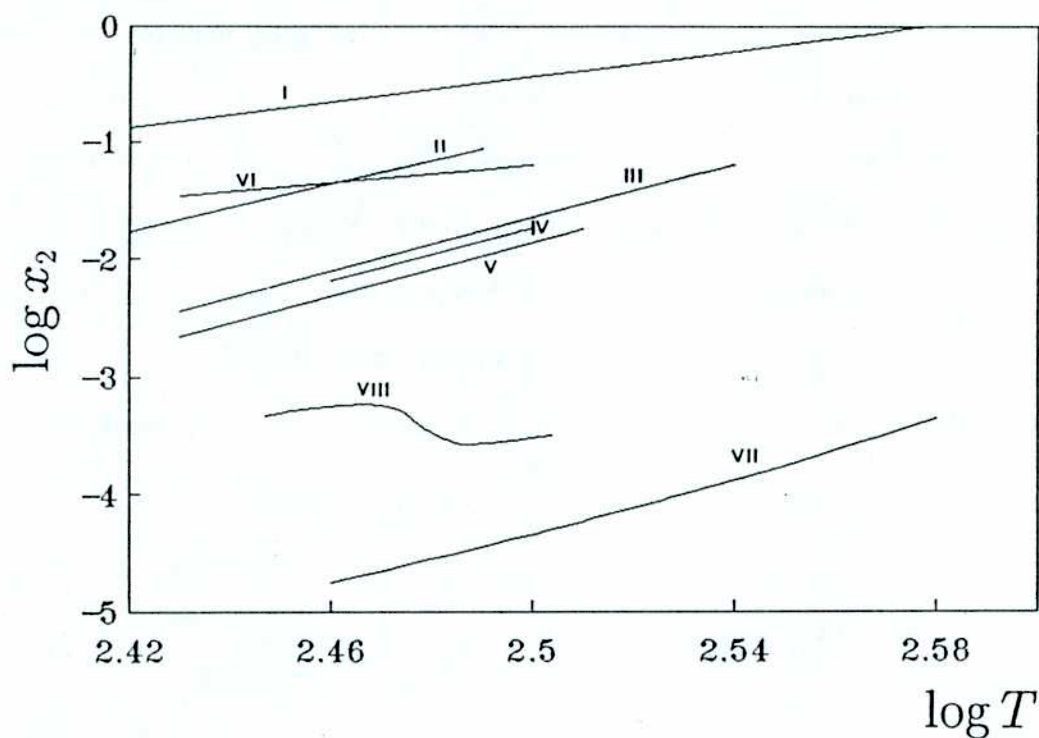


Figura 6.7.

Solubilidad de iodo en distintos solventes en función de la temperatura a presión atmosférica.

(I) ideal; (II)  $\text{CS}_2$ ; (III)  $\text{CCl}_4$ ; (IV)  $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$ ; (V)  $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ ; (VI)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (VII)  $\text{H}_2\text{O}$ ; (VIII) Xe (7.21 MPa).

regulares, puede ajustarse bien con la ecuación [131],

$$\ln\left(\frac{x_2^{\text{id}}}{x_2^{\text{reg}}}\right) = V_2^* (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (6.17)$$

donde  $x_2^{\text{reg}}$  es la solubilidad regular en el solvente 1 y  $x_2^{\text{id}}$  representa la solubilidad ideal del iodo líquido, dada por la ecuación (6.16);  $V_2^*$



es el volumen del iodo líquido sobreenfriado, y  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son los llamados parámetros de solubilidad para el solvente y para el iodo. Estos últimos pueden aproximarse a la energía de cohesión, por unidad de volumen, entre las moléculas de cada componente puro [132]. Existen varias formas de estimar esta energía, siendo de las más comunes aquéllas que usan la energía de vaporización  $\Delta U^V$  o la "presión interna"  $(\partial U/\partial V)_T$ . De acuerdo a éstas, el parámetro de solubilidad  $\delta_1$  para cada componente puede escribirse según,

$$\delta_1^2 \cong (\Delta U_1^V/V_1^*) \cong (\partial U_1/\partial V)_T = T\alpha_{p1}^*/K_{T1}^* - p \quad (6.18)$$

Las soluciones regulares pueden pensarse como caso particular de las llamadas mezclas cuadráticas, definidas según,

$$\begin{aligned} G^{ex} &= w x_1 x_2 \\ H^{ex} &= x_1 x_2 [w - T(\partial w/\partial T)_{p,x}] \\ V^{ex} &= x_1 x_2 (\partial w/\partial p)_{T,x} \end{aligned} \quad (6.19)$$

El caso  $w=0$  corresponde a las mezclas ideales; si  $w$  es una constante, independiente de  $p$  y  $T$ , la solución es regular, y las ecuaciones anteriores pueden escribirse,

$$V^{ex} = 0, \quad G^{ex} = H^{ex} = w x_1 x_2 \quad (6.20)$$

de donde se desprende que la entropía exceso,  $TS^{ex} = H^{ex} - G^{ex}$ , es nula. La no idealidad de la entalpía de mezcla puede asociarse con distintos tipos de interacciones para soluto y solvente; por otro lado, si la entropía de mezcla es la ideal, es posible suponer que todas las funciones de correlación  $g_{ij}(r)$  en la mezcla, serán iguales a la de un fluido hipotético puro  $x$ ,  $g_x(r)$ . Con esta aproximación, la ecuación de la energía (1.9) correspondiente a una mezcla binaria con potenciales intermoleculares aditivos puede escribirse [9],

$$\frac{U^{ex}}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty g_x(r) v_x(r) r^2 dr \quad (6.21)$$

donde  $v_x(r) = x_1^2 v_{11}(r) + 2 x_1 x_2 v_{12}(r) + x_2^2 v_{22}(r)$ , es el potencial de interacción del fluido hipotético. Si los potenciales  $v_{ij}(r)$  son los de LJ y se considera la regla de Berthelot (5.14b) para la interacción cruzada junto con la suposición  $\sigma_{ij} = \sigma_x$ , es posible obtener la expresión (6.17) a partir de (6.20-21). La relación es inmediata si se piensa que la regla de Berthelot y la igualdad de diámetros conducen al cuadrado de un binomio en la expresión (6.21), cuyos términos pueden asociarse a la energía de cohesión de los respectivos componentes puros. Desde este punto de vista, la solución regular puede pensarse como una mezcla en la que el intercambio de una molécula de soluto por una de solvente provoca

un cambio energético, pero ningún cambio estructural, ya que sólo existe una única función de correlación de a pares en la solución.

La tabla 6.1 muestra la solubilidad del iodo en algunos de los solventes considerados en la figura anterior, ordenados por sus valores experimentales de solubilidad, en negritas, de manera decreciente. Salvo para el caso del xenón, las condiciones consideradas corresponden a 298.15 K y presión atmosférica, de modo que las densidades son muy cercanas a las de los respectivos puntos triples; las temperaturas críticas para estos solventes van desde 540.2 K para el  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  hasta 647.3 K para el  $\text{H}_2\text{O}$ , de modo que en promedio resultan un 20 por ciento menores que la del iodo, 819 K, mientras que para la correspondiente al xenón, 289.74 K, la diferencia es mucho mayor. La solubilidad es expresada respecto del valor ideal para cada temperatura y se muestra en cada caso la predicción de la teoría de soluciones regulares. También se muestran los parámetros de LJ de cada solvente..y la fracción de empaquetamiento  $\eta$ , definida según,

$$\eta = \pi \rho_1^* \sigma_{11}^3 / 6 \quad (6.22)$$

que provee una medida de la fracción de volumen "ocupado", de acuerdo a una imagen de moléculas esféricas impenetrables; para moléculas con una simetría muy alejada de la esférica, el valor de  $\eta$  es sólo indicativo, ya que las características del empaquetamiento son evidentemente más complejas que las que se obtienen con esta aproximación. También se

Tabla 6.1  
Solubilidad y propiedades de mezcla para iodo en distintos  
solventes.

	$T/T_c$	$\rho_1^*/\rho_{1c}^*$	$-\log(x_2^{\text{exp}}/x_2^{\text{id}})$	$V_{2r}^\infty$	$S_2^\infty/R$	$(\partial p_r/\partial x)_{TV}^\infty$
	$T_c; \epsilon_{11}/K/K$	$\eta; \sigma_{11}/\text{\AA}$	$-\log(x_2^{\text{reg}}/x_2^{\text{id}}); \delta^*$			
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.483 616;	3.074	0.54 <sup>1</sup> 1.28 <sup>8</sup> ; 8.8 <sup>5</sup>	0.83 <sup>7</sup>	16.7 <sup>1</sup>	
CS <sub>2</sub>	0.540 552; 488 <sup>14</sup>	2.805 0.45; 4.4 <sup>14</sup>	0.67 <sup>1</sup> 0.74 <sup>8</sup> ; 10.0 <sup>5</sup>	0.81 <sup>8</sup>	18.8 <sup>1</sup>	0.03 <sup>13</sup>
Xe (a)	1.029 290; 225 <sup>11</sup>	2.046 0.36; 4.1 <sup>11</sup>	0.97 <sup>3</sup> 2.03 <sup>8</sup> ; 7.4 <sup>9</sup>			
CCl <sub>4</sub>	0.536 556; 528 <sup>12</sup>	2.843 0.51; 5.4 <sup>12</sup>	1.36 <sup>1</sup> 1.32 <sup>8</sup> ; 8.6 <sup>5</sup>	0.90 <sup>8</sup>	20.1 <sup>1</sup>	-6.48 <sup>13</sup>
Xe (b)	0.966 290; 225 <sup>11</sup>	1.751 0.32; 4.1 <sup>11</sup>	1.43 <sup>3</sup> 4.07 <sup>8</sup> ; 4.7 <sup>9</sup>	-2.46 <sup>3</sup>	14.6 <sup>3</sup>	-2.16 <sup>3</sup>
c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.539 553; 540 <sup>12</sup>	2.849 0.51; 5.6 <sup>12</sup>	1.46 <sup>1</sup> 1.51 <sup>8</sup> ; 8.2 <sup>5</sup>	0.91 <sup>4</sup>	20.0 <sup>1</sup>	-7.96 <sup>13</sup>
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.552 540; 562 <sup>12</sup>	2.929 0.51; 6.2 <sup>12</sup>	1.59 <sup>1</sup> 1.95 <sup>8</sup> ; 7.4 <sup>5</sup>		20.4 <sup>1</sup>	
Xe (c)	1.032 290; 225 <sup>11</sup>	1.195 0.21; 4.1 <sup>11</sup>	1.74 <sup>3</sup> 5.34 <sup>8</sup> ; 3.0 <sup>9</sup>	-48.0 <sup>3</sup>	-25 <sup>3</sup>	-1.19 <sup>3</sup>
Xe (d)	0.569 290; 225 <sup>11</sup>	2.650 0.48; 4.1 <sup>11</sup>	3.51 <sup>8</sup> ; 7.4 <sup>9</sup>			
H <sub>2</sub> O	0.461 647; 809 <sup>10</sup>	3.114 0.31; 2.6 <sup>10</sup>	4.04 <sup>1</sup>		12.8 <sup>1</sup>	
I <sub>2</sub> (Δ)	0.364 819; 550 <sup>14</sup>	3.016 0.76; 5.0 <sup>14</sup>		0.69 <sup>15</sup>	14.0 <sup>15</sup>	
I <sub>2</sub> (ℓ)			0.58 <sup>8</sup> ; 14.1 <sup>5</sup>	0.79 <sup>5</sup>	18.9 <sup>16</sup>	

<sup>1</sup> [124]; <sup>2</sup> [125]; <sup>3</sup> este trabajo; <sup>4</sup> [126]; <sup>5</sup> [132]; <sup>6</sup> [127]; <sup>7</sup> [128];  
<sup>8</sup> ecuación (6.17); <sup>9</sup> ecuación (6.18), segunda igualdad; <sup>10</sup> [129];  
<sup>11</sup> [109]; <sup>12</sup> [130]; <sup>13</sup> calculado con la ecuación (3.18) a partir  
de  $V_2^\infty$  presentado en esta tabla y datos de  $K_{T_1}^*$  [86]; <sup>14</sup> [111]  
<sup>15</sup> [86]; <sup>16</sup> calculado de  $\Delta H^F = 3740$  cal/mol,  $T^F = 386.75$  K [132]  
Valores de  $T_c$  y  $\rho_c$  tomados de [129]; \* unidades de  $\delta$ : (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

presentan valores para algunas propiedades de la solución:  $V_{2r}^{\infty}$ , reducido con el valor del diámetro de colisión del iodo;  $S_2^{\infty}$ , en unidades de la constante  $R$ ; y  $(\partial p_r / \partial x)_{TV}^{\infty}$ , calculada con la ecuación (3.16a) y los valores experimentales de  $V_2^{\infty}$  y  $K_{T1}^{\bullet}$ , y reducido con los parámetros de LJ para el solvente correspondiente. Por último, se muestran las propiedades para el iodo puro sólido y líquido a 298.15 K; en este caso, el valor de solubilidad es el valor ideal y el parámetro  $\delta$  es el que se obtiene como promedio de los valores que resultan del ajuste de las curvas de solubilidad con la ecuación (6.17) para distintos solventes regulares, cuyos parámetros de solubilidad se calculan con la primera igualdad de la ecuación (6.18); el valor obtenido de esta manera,  $14.1 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ , sólo coincide aproximadamente con el calculado a partir del calor de vaporización del iodo, que resulta de  $12.6 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ .

El xenón aparece en la tabla para cuatro condiciones diferentes: (a) corresponde a un fluido supercrítico de temperatura cercana a la crítica y densidad todavía lejana de la del punto triple ( $\rho_t / \rho_c = 2.76$ ). La solubilidad del iodo en xenón en estas condiciones se calcula por medio del ajuste para la isoterma  $\mathcal{T}_3$  de la tabla 4.2; esto involucra una extrapolación considerable respecto del ámbito experimental (v. fig. 4.4), por lo que probablemente este cálculo exagere el valor de solubilidad, debido a la esperable disminución de su incremento con la densidad en la zona más densa. Con esta aproximación, su valor cae en la zona de mayores solubilidades de la tabla, como las encontradas para  $\text{CCl}_4$  y  $\text{CS}_2$ ; la condición (b) representa un fluido

subcrítico, de temperatura cercana a la crítica y densidad intermedia entre la crítica y la del punto triple, correspondientes a uno de los puntos de la isoterma  $\mathcal{T}_1$  (v. tabla 4.1); (c) considera un punto de la isoterma  $\mathcal{T}_3$ , y la solubilidad es comparable a la encontrada en  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , pero bastante mayor que la correspondiente al agua; finalmente, (d) representa una condición cercana al punto triple, y sólo se muestra la predicción de solubilidad correspondiente a la teoría de soluciones regulares, ya que no existen medidas experimentales para estas condiciones.

Los mejores acuerdos entre los valores experimentales de solubilidad y la predicción de la teoría de soluciones regulares corresponden a los solventes de moléculas con simetría aproximadamente esférica y sin momento dipolar ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  y  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ ). Para el  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , de simetría muy alejada de la esférica, la aproximación de mezcla ideal probablemente sea mala. Para el xenón, si bien se cumplen bien las condiciones anteriores respecto de los potenciales de interacción, el acuerdo es en general muy malo, aunque tiende a mejorar a medida que aumenta la densidad; para el caso (a), la solubilidad experimental probablemente esté muy exagerada, por lo que el acuerdo debería ser mejor que el presentado; para las condiciones (b) y (c), cercanas al punto crítico, la teoría de soluciones regulares predice una solubilidad varios órdenes de magnitud menor que la experimental. Las correlaciones de largo alcance, características de estas condiciones, resultan aparentemente incompatibles con la imagen de solución regular, de

volumen exceso nulo y entropía de mezcla ideal; finalmente, es de esperar que para la condición (d), la teoría de soluciones regulares provea una buena estimación para la solubilidad, ya que corresponde a una situación de empaquetamiento típico del punto triple, donde los solventes más simples presentados pueden considerarse regulares con buena aproximación.

Los extremos de la tabla corresponden a solventes con interacciones muy particulares. El agua, de moléculas pequeñas que presentan fuertes correlaciones orientacionales relacionadas con la interacción de la unión hidrógeno y que dan lugar a una estructura bastante abierta, resulta el solvente más pobre para el yodo. En el otro extremo de solubilidades se ubica el hidrocarburo aromático  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ . Las soluciones de yodo en estos solventes corresponden a soluciones marrones, no regulares, siendo la intensa banda de absorción ultravioleta, responsable del cambio de color de la solución, la manifestación de un complejo de transferencia de carga al solvente [133]. De acuerdo a esto, no es de esperar que las interacciones específicas involucradas en la formación de estos complejos sean despreciables y puedan así aplicarse las hipótesis para la solución regular. Contrariamente, si bien hay evidencia de este tipo de bandas de absorción para los solventes regulares, sus coeficientes de absorción óptica, relacionados con las constantes de asociación del complejo, son varios órdenes de magnitud menores. La pequeña banda de absorción a 276 nm encontrada en el espectro de yodo en xenón (v. fig. 2.4), podría

atribuirse a este tipo de interacciones específicas, ya que es comparable a la que aparece en  $\text{CCl}_4$ , a 285 nm.

En cuanto a  $V_2^\infty$  y  $S_2^\infty$ , las soluciones regulares presentan valores muy cercanos a los del iodo líquido sobreenfriado, tal como es de esperar de acuerdo a las suposiciones necesarias para esta teoría. Por el contrario, los valores encontrados para xenón en las condiciones (b) y (c), resultan completamente anómalos respecto de los anteriores; para el caso (a) es de esperar un valor positivo de  $V_2^\infty$  (c.f. fig. 4.7), aunque una estimación del mismo resulta difícil. Esta variación hacia valores parecidos a los que aparecen en las soluciones líquidas sugiere una transición hacia el comportamiento típico de los solventes regulares cercanos al punto triple. Dicho de otro modo, si las soluciones de iodo en xenón para las condiciones (a) y (d) pueden considerarse regulares, es la criticidad del solvente la que conduce a valores anómalos para  $V_2^\infty$  y  $S_2^\infty$ . En este sentido, resultan interesantes los casos del p-xileno y el agua como solventes, con valores para  $V_2^\infty$  y  $S_2^\infty$  menores que los regulares, pero mucho más cercanos a éstos que los encontrados para xenón en las condiciones (b) y (c). Sin duda, las interacciones específicas que aparecen en estos solventes, por la estructura tan particular del agua o por la formación de complejos estables de transferencia de carga, son responsables de este comportamiento. Así, las soluciones parecen apartarse de la regularidad en la medida en que la estructura de la solución sea compleja y la aproximación de mezcla ideal pierda sentido. Sin embargo, esta posibilidad no involucra únicamente interacciones



específicas, de corto alcance en sistemas densos alejados del punto crítico, como las del agua o p-xileno: potenciales de interacción secillos, como los correspondientes al sistema iodo-xenón, pueden conducir a grandes alejamientos de la regularidad en la medida en que las correlaciones de la solución sean de largo alcance.

Finalmente, la tabla 6.1 muestra que las conclusiones obtenidas para las propiedades anteriores no se aplican al caso de la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , que toma valores muy diferentes según sea el caso, sin relación evidente con la criticidad del solvente o la regularidad de la solución. En el caso de la mezcla ideal,  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  debe ser cero, ya que el intercambio de una molécula de soluto por una de solvente no puede provocar cambio de presión alguno en esta solución. De acuerdo a esto, el  $\text{CS}_2$  parece ser el solvente más "ideal" para el iodo, en concordancia con los excelentes acuerdos entre sus valores de  $V_2^{\infty}$  y  $S_2^{\infty}$  y los correspondientes al iodo líquido puro. En general, la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  parece estar sensiblemente relacionada con los parámetros moleculares de los componentes de la mezcla. Por ejemplo, es notoria la diferencia de los valores encontrados para los casos regulares correspondientes al  $\text{CS}_2$  y  $\text{CCl}_4$ . Esta diferencia puede explicarse cualitativamente considerando la figura 6.3a, que corresponde a una fracción de empaquetamiento alta ( $\eta=0.36$ ), aunque bastante menor que la que tienen las soluciones densas presentadas en la tabla 6.1 ( $\eta \approx 0.5$ ): al ser respectivamente la relación de diámetros soluto-solvente  $R_{21}$  mayor y menor que la unidad, sus valores aparecen por encima y por debajo de la

curva correspondiente a  $\mathcal{R}_{21}=1$ , lo que es consistente con los signos hallados para los casos de  $\text{CS}_2$  y  $\text{CCl}_4$ . El caso del xenón en la condición (a) corresponde a la densidad considerada en la figura 6.3a, que predice valores levemente negativos de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  y  $V_2^{\infty}$  si se tienen en cuenta los valores de  $\mathcal{R}_{21}$  y  $\mathcal{E}_{21}$  para este solvente. Por otro lado, los mismos valores de  $\mathcal{R}_{21}$  y  $\mathcal{E}_{21}$  conducen a valores mucho más negativos para las cantidades anteriores si se considera la figura 6.3b, calculada para una densidad intermedia entre las correspondientes a las condiciones (b) y (c) para xenón. La misma figura indica valores positivos para  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  si se tienen en cuenta los valores de  $\mathcal{R}_{21}$  y  $\mathcal{E}_{21}$  para las soluciones de iodo en  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que sugiere divergencias positivas para  $V_2^{\infty}$  de iodo en el punto crítico de dichos solventes. Finalmente, la figura 6.2 predice valores positivos de  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$  para xenón en la condición (d), de alto empaquetamiento ( $\rho_{1r}^*=1.0$ ).

Por los comentarios anteriores es posible reconocer la legitimidad de una comparación entre la solución diluida de iodo en la región crítica del xenón y las soluciones violetas densas. Así, las propiedades de las soluciones densas manifestarán anomalías, similares a las del solvente puro, en sus propiedades parciales molares cuando la longitud de correlación en la solución tenga largo alcance. El signo de las divergencias dependerá de la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ , de comportamiento no anómalo en el punto crítico, relacionada con el cambio de estructura alrededor de la molécula de soluto respecto de la del solvente puro (c.f. ec. 6.4).

### 6.3 Conclusiones.

El diseño y construcción de un sistema experimental que permite determinar la solubilidad de sustancias que absorben radiación en la región UV o visible del espectro, en fluidos de temperatura crítica cercana a la ambiente, hace posible acceder a algunas propiedades termodinámicas de las soluciones en la región crítica, zona de importantes posibilidades tecnológicas.

Mediante el equipamiento experimental logrado fue determinada la solubilidad del sistema iodo-xenón a lo largo de ciertos caminos de la región crítica: la solubilidad encontrada depende fuertemente de los campos  $p$  ó  $T$ , aunque suavemente de la densidad del solvente puro  $\rho_1^*$ ; de este modo, fue posible ajustar convenientemente a través de esta última los datos de solubilidad y obtener las propiedades derivadas  $V_2^\infty$ ,  $S_2^\infty$  y  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ . Las dos primeras reflejan la cercanía de la criticidad y presentan mínimos muy pronunciados en las condiciones donde los coeficiente de compresibilidad  $K_{T1}^\bullet$  y expansión  $\alpha_{p1}^\bullet$  son máximos; por el contrario, la cantidad  $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$  presenta comportamiento no anómalo, comparable al encontrado en las soluciones de condiciones cercanas al punto triple del solvente. No obstante, las medidas obtenidas están lejos todavía de las densidades típicas de estos últimos sistemas, aunque existe la posibilidad de modificar el paso óptico de la celda espectrofotométrica y extender las medidas a mayores densidades. Esto resultaría interesante teniendo en cuenta la fuerte variación para

la cantidad  $(\partial p / \partial x)_{TV}^{\infty}$  que predice el modelo OZPY-LJ para esta zona (v. fig. 6.2).

La simplicidad de los potenciales intermoleculares involucrados en el sistema elegido para la medida hizo posible la aplicación de una teoría perturbacional, por medio de la cual pudieron describirse algunas propiedades de la mezcla en su región crítica, como el potencial químico y el volumen parcial molar del soluto a dilución infinita. La teoría utilizada considera la estructura de la solución como la de una mezcla de esferas duras y un potencial intermolecular atractivo de LJ, con parámetros dependientes linealmente de la densidad. Al menos en parte, el acuerdo es razonable por el uso de las propiedades experimentales del solvente puro, como  $\rho_1^*$  y  $K_{T1}^*$ . Sin embargo, la estructura del modelo de esferas duras no puede producir largo alcance en las funciones de correlación que genera. Probablemente, el uso de una función de correlación que pudiera describir la compresibilidad del solvente (v. ec. (6.3)) daría lugar a un valor diferente para la integral de la energía  $A_{12}$ , y un tratamiento perturbacional con este sistema de referencia lograría representar al sistema sin necesidad de utilizar ninguna propiedad experimental para el solvente. Por otro lado, sería interesante estudiar la aproximación de considerar un potencial de LJ, de simetría esférica, para la molécula diatómica de iodo, lo que es posible en el marco del modelo de potenciales de interacción de sitios (RISM) [133]. También existen medidas para el potencial interatómico iodo-xenón, obtenidas por dispersión de haces moleculares [134], a

partir del cual sería interesante tratar de obtener alguna referencia para el potencial intermolecular.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 Stanley, H.E., (ed). "*Cooperative Phenomena near Phase Transitions: A Bibliography with selected Readings*", 1973, Cambridge, Mass.: MIT Press.
- 2 Ma, S., "*Modern Theory of Critical Phenomena*", 1976, Benjamin.
3. Griffiths, R.B. y Wheeler, J.C., *Phys. Rev.*, 1970 A2:1047.
- 4 Levelt-Sengers, J.M.H., "*High Pressure Technology*", Spain, I.L. y Paauwe, J. (ed.), 1977, Marcel Dekker, Nueva York.
- 5 Schneider, G.M., *Angewandte Chemie, Int. Eng. Ed.*, 1978 17:716.
6. Münster, A., "*Classical Thermodynamics*", 1970, Wiley-Interscience, Londres.
- 7 Chang, R.F., Morrison, G. y Levelt-Sengers, J.M.H., *J. Phys. Chem.*, 1984 88:3389.
- 8 Rowlinson, J.S., "*J.D. van der Waals: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*", 1988, North-Holland.
- 9 Hansen, J.P. y McDonald, I.R., "*Theory of Simple Liquids*", 1976, Academic Press, Nueva York.

- 10 Percus, J.K. y Yevick, G.J., *Phys. Rev.*, 1958 110:1.
- 11 Levelt-Sengers, J.M.H., *Physica*, 1960 26:361.
- 12 Throop, G.J. y Bearman, R.J., *Physica*, 1966 32:1298.
- 13 Laria, D. y Fernández-Prini, R., *J. Chem. Phys.*, 1990 94:2272.
- 14 Rowlinson, J.S. y Swinton, F.L., "*Liquids and Liquids Mixtures*", 1982, Butterworths, Londres.
- 15 Leland, T.W., Rowlinson, J.S. y Sather, G.A., *Trans. Faraday Soc.*, 1968 65:2034.
- 16 Panagiotopoulos, A.Z., *Mol. Phys.*, 1987 61:813.
- 17 Fernández Prini, R. y Japas, M.L., a publicar en *J. Phys. Chem.*
- 18 Levesque, D., *Physica*, 1966 32:1985.
- 19 Verlet, L y Weis, J.J., *Phys. Rev.*, 1972 A5:939.
- 20 Barker, J.A. y Henderson, D., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1972 23:439.
- 21 McGulgan, D.B. y Monson, P.A., *Mol. Phys.*, 1987 62:3.
- 22 Zarragoicoechea, G.J., Scalise, O.H., Rodriguez, A.E. y Gianotti, R.D., *J. Chem. Phys.*, 1989 91:7130.
- 23 Squires, T.G. y Paulaitis, M.E., (eds.) "*Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications*", 1987, ACS Symposium Series 329, American Chemical Society: Washington DC.
- 24 Peter, S, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 198~~8~~<sup>4</sup> 88:875.
- 25 Rosset, R., "*Proc. Int. Symp. on Supercritical Fluids*", 1988, Niza, M. Perrut (ed.).
- 26 Johnston, K.P y Haynes, C., *AIChE J.*, 1987 33:2017.
- 27 Johnston, K.P. y Eckert, C.A., *AIChE J.*, 1981 27:773.

- 28 Wong, J.M., Pearlman, R.S. y Johnston, K.P., *J. Phys. Chem.*, 1985 89:2671.
- 29 Johnston, K.P., Peck, D.G. y Kim, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989 28:115.
- 30 Fernández Prini, R., Crovetto, R., Japas, M.L. y Laría, D., *Acc. Chem. Res.*, 1985 18:207.
- 31 Hannay, J.B., *Proc. R. Soc. (London)*, 1880 30:484.
- 32 Quinn, E.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1928 50:672.
- 33 van Gunst, C.A., *Tesis*, 1950, Universidad Tecnológica de Delft.
- 34 Diepen, G.A.M. y Scheffer, F.E.C., *J. Phys. Chem.*, 1953 57:575.
- 35 Tsekhanskaya, Y.V., Iomtev, M.B. y Mushinka, E.V., *Russ. J. Phys. Chem.* 1964 38:1173.
- 36 Diepen, G.A.M. y Scheffer, F.E.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984 70:4085.
- 37 Krukonis, V.J., McHugh, M.A. y Seckner, A.J., *J. Phys. Chem.*, 1984 88:2687.
- 38 Everett, D.H. y Stageman, J.F., *Trans. Faraday Soc.*, 1978 230:
- 39 Crovetto, R., Fernández Prini, R. y Japas, M.L., *J. Chem. Phys.*, 1982 76:1077.
- 40 Alvarez, J.L., Crovetto, R. y Fernández Prini, R., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1988 92:935.
- 41 McHugh, M. y Paulaitis, M.E., *J. Chem. Eng. Data*, 1980 25:326.
- 42 Johnston, K.P. y Eckert, C.A., *AIChE J.*, 1981 27:773.
- 43 Kumar, S.K. y Johnston, K.P., *J. Supercritical Fluids*, 1988 1:15.
- 44 Ehrlich, P. y Fariss, R.H., *J. Phys. Chem.*, 1969 73:1164.



- 45 van Wasen, U., Swald, I. y Schneider, G. M., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1980 19:575.
- 46 van Wasen, U. y Schneider, G.M., *J. Phys. Chem.*, 1980 84:229.
- 47 Paulaitis, M.E., Johnston, K.P. y Eckert, C.A., *J. Phys. Chem.*, 1981 85:1770.
- 48 Eckert, C.A., Ziger, D.H., Johnston, K.P. y Ellison, T.K., *Fluid Phase Equilib.*, 1983 14:167.
- 49 Eckert, C.A., Ziger, D.H., Johnston, K.P. y Kim, S., *J. Phys. Chem.*, 1986 90:2738.
- 50 Wormald, C.J., *J. Chem. Thermodyn.*, 1977 9:643.
- 51 Smith-Magowan, D. y Wood, R.H., *J. Chem. Thermodyn.*, 1981 13:1047.
- 52 Schofield, R.S., Post, M.E., McFall, T.A., Izatt, R.M. y Christensen, J.J., *J. Chem. Thermodyn.*, 1983 15:217.
- 53 Melverger, A.J., Brasch, J.W. y Lippincot, E.R., "Vibrational Spectra and Structure" Vol.1, J.R.Durig (ed.), 1972, Marcel Dekker.
- 54 Ferraro, J.R. y Basile, J. *Appl. Spectrosc.*, 1974 28:505.
- 55 Whalley, E., "High Pressure Chemistry", H. Kelm (ed.), 1978, D. Reidel Publishing Co.
- 56 Greer, S.C. y Moldover, M.R., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981 32:233.
- 57 Levelt-Sengers, J.M.H., Hocken, R. y Sengers, J.V., *Physics Today*, 1977 30(12):42.
- 58 Rentzepis, P.M. y Douglas, D.C., *Nature (London)*, 1981 293:165.
- 59 Röβling, G.L., *Tesis*, 1981, Universidad de Karlsruhe.
- 60 Ebeling, H.H. y Franck, E.U., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1984

88:862.

61 Lesnevskaya, L.S. y Simkina, A.P., *Russian J. Phys. Chem.*, 1986  
60:768.

62 Dawson, V.C.D., "*High Pressure Technology*", Spain, I.L. y Paauwe, J.  
(ed.), 1977, Marcel Dekker, Nueva York.

63 Jaffé, H.H. y Orchin, M., "*Theory and Applications of Ultraviolet  
Spectroscopy*", 1962, John Wiley and Sons, Nueva York.

65 Benesi, H.A. y Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949 71:2703.

66 Sulzer, P. y Wleland, K., *Helvetica Physica Acta*, 1952 25:653.

67 Voigt, E.M., *J. Chem. Phys.*, 1963 77:3300.

68 Ham, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954 76:3881.

69 Krichevskii, I.R., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1967 41:1332.

70 Gitterman, M. y Procaccia, J., *J. Chem. Phys.*, 1983 78:1143.

71 Levelt-Sengers, J.M.H., *Fluid Phase Equilibria*, 1986 30:31.

72 Japas, M.L., "*High Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic  
Properties*", Fernández-Prini, R. (ed.), 1991, CRC Press. Inc., Boca  
Raton.

73 Rozen, A.M., *Soviet Phys JETP*, 1969 29:494.

74 Michels, A., Wassenaar, T. y Louwerse, P., *Physica*, 1954 20:99.

75 Street, W.B. y Sagan, L.S., *J. Chem. Thermodynamics*, 1973 5:633.

76 Sengers, J.V. y Levelt-Sengers, J.M.H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1986  
37:189.

77 Smith, I.W., Giglio, M. y Benedek, G.B., *Phys. Rev. Lett.*, 1971  
27:1556.

- 78 Güttinger, H. y Cannell, D.S., *Phys. Rev.* 1981 A24:3188.
- 79 Cornfeld, A.B., *Tesis*, 1972, Rutgers University, New Brunswick.
- 80 Danon, F y Pitzer, K.S., *J. Phys. Chem.*, 1962 66:583.
- 81 Stewart, R.B. y Jacobsen, R.T., *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 1989 18:639.
- 82 Habgood, H.W. y Schneider, W.G., *Can. J. Chem.*, 1954 32:98.
- 83 Levelt-Sengers, J.M.H., Greer, W.L. y Sengers, J.V., *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 1976 5:1.
- 84 Wagner, W., *Cryogenics*, 1973 13:470.
- 85 Voronel, A.V., Gorbinova, V.G., Smirnov, V.A., Shmakov, N.G. y Shchekochikhina, V.V., *Sov. Phys. JETP* 1973 36:505.
- 86 Weast, R.C. (ed.), *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 1990, CRC Press Inc., Boca Raton.
- 87 Kokovin, G.A., Goulenko, A.N. y Chusova, T.P., *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Solid Nauk.*, 1970 (1),13.
- 88 Stull, D.R. y Prophet, H., *"JANAF Thermochemical Tables"*, 1971, NBS, U.S. Government Printing Office, Washington.
- 89 Gibbons Natrella, M., *"Experimental Statistics"*, 1969, NBS, U.S. Government Printing Office, Washington.
- 90 Zwanzig, R.W., *J. Phys. Chem.*, 1954 22:1420.
- 91 Verlet, L., *Phys. Rev.*, 1968 163:201.
- 92 Weeks, J.D., Chandler, D. y Anderson, H.C., *J. Chem. Phys.*, 1971 54:5237.
- 93 Aschcroft, N.W. y Lekner, J., *Phys. Rev.*, 1966 145:83.

- 94 Rowlinson, J.S., *Mol. Phys.*, 1964 8:107.
- 95 Anderson, H.C., Weeks, J.D. y Chandler, D., *Phys. Rev.*, 1971 A4:1597.
- 96 Barker, J.A. y Henderson, D., *J. Chem. Phys.*, 1967 47:4714.
- 97 Lebowitz, J.L. y Penrose, O., *J. Math. Phys.*, 1966 7:98.
- 98 Lebowitz, J.L. y Rowlinson, J.S., *J. Chem. Phys.*, 1964 41:13.
- 99 Leonard, P.J., Henderson, D. y Barker, J.A., *Trans. Faraday Soc.*, 1970 66:2439.
- 100 Lee, L.L. y Levesque, D., *Mol. Phys.*, 1973 26:1351.
- 101 Grundke, E.W., Henderson, D., Barker, J.A. y Leonard, P.J., *Mol. Phys.*, 1973 25:883.
- 102 Neff, R.O. y McQuarrie, D.A., *J. Phys. Chem.*, 1973 77:413.
- 103 Gibbons, R.M., *J. Chem. Soc. Faraday II*, 1975 71:353.
- 104 Japas, M.L., *Tesis*, 1986, Universidad de Buenos Aires.
- 105 McDonald, I.R., *Mol. Phys.*, 1972 23:41.
- 106 Snider, N.S. y Herrington, T.M., *J. Chem. Phys.*, 1967 47:2248.
- 107 Lebowitz, J.L., *Phys. Rev.*, 1964 133:895.
- 108 Frisch, H.L., Katz, J.L., Praestgaard, E. y Lebowitz, J.L., *J. Phys. Chem.*, 1966 70:2016.
- 109 Whalley, E y Schneider, W.G., *J. Chem. Phys.*, 1955 23:1644.
- 110 Gough, D.W., Smith, E.B. y Maitland, G.C., *Mol. Phys.*, 1973 25:1433.
- 111 Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. y Byron Bird, R., "*Molecular Theory of Gases and Liquids*", 1954, John Wiley.
- 112 Parson, J.M., Shafer, T.P., Tully, F.P., Siska, P.E., Wang, Y.C. y Lee, Y.T., *J. Chem. Phys.*, 1970 53:2123.

- 113 Douslin, D.R., Harrison, R.H. y Moore, R.T., *J. Phys. Chem.*, 1967 71:3477.
- 114 Fernández-Prini, R. y Japas, M.L., *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:3802.
- 115 Kirkwood, J.G. y Buff, F.P., *J. Chem. Phys.*, 1951 19:774.
- 116 Lebowitz, J.L., *Phys. Rev.*, 1964 A133:895.
- 117 McGuigan, D.B. y Monson, P.A., *Fluid Phase Equilibria*, 1989 57:227.
- 118 Shing, K.S. y Chung, S.T., *AIChE J.*, 1989 34:1973.
- 119 Stanley, H.E., "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", 1971, Oxford, Nueva York.
- 120 Perram, J.W., *Mol. Phys.*, 1975 30:1505.
- 121 Debenedetti, P.G., *Chem. Eng. Sci.*, 1987 42:2203.
- 122 Kim, S. y Johnston, K.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987 26:1206.
- 123 Petsche, I.B. y Debenedetti, P.G., *J. Chem. Phys.*, 1989 91:7075.
- 124 Hildebrand, J.H. y Glew, D.N., *J. Phys. Chem.*, 1956 60:616.
- 125 Hildebrand, J.H. y Glew, D.N., *J. Phys. Chem.*, 1956 60:618.
- 126 Jepson, W.B. y Rowlinson, J.S., *J. Chem. Soc.*, 1956 6
- 127 Shinoda, K. y Hildebrand, J.H., *J. Phys. Chem. Ithaca*, 1958 62:295.
- 128 Suri, S.K. y Ramakrishna, V., *Indian J. Chem.*, 1975 13:175.
- 129 Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", 1977, McGraw-Hill.
- 130 Wilhelm, E. y Battino, R., *J. Chem. Thermodyn.*, 1971 3:379.
- 131 Hildebrand, J.H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981 32:1.
- 132 Hildebrand, J.H. y Scott, R.L., "The Solubility of Nonelectrolytes", 1950, Reinhold.



133 Chandler, D. y Andersen, H.C., *J. Chem. Phys.*, 1972 57:1930.

134 Casavecchia, P, He, G., Sparks, R.K. y Lee, Y.T., *J. Chem. Phys.*,  
1982 77:1878.

## APENDICE

Rutina para el cálculo de la energía de interacción iodo-xenón.

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION TE(60),PE(60),RO(60),RO2(60)
COMMON T,P,RO1,D11,D22,Y,PI,AV,CB,ETA,D12,SIG,E,SIG12,SIG11
EXTERNAL FDE0
READ(5,*) NEA,(TE(I),PE(I),RO(I),RO2(I)),I=1,NEA)
PI=3.1416
AV=6.022D23
VES=1./19.46
CB=1.38048D-23
SIG11=3.93
SIG22=4.782
SIG12=(SIG11+SIG22)/2.
EPSI11=270.
EPSI22=550.
WRITE(6,70) SIG11, EPSI11, SIG22, EPSI22
DO 1 I=1,NEA
  T=TE(I)
  CBT=CB*T
  P=PE(I)
  PS=1.01325E10.*P*(12.167-3179./T)/760.
  RO1=RO(I)
  E=EPSI11
  SIG=SIG11
  CALL QA05AD(D11,FDE0,0.,SIG11,.00001,.0001,ERR,IFL)
  E=EPSI22
  SIG=SIG22
DO 2 J=1,3
  CALL QA05AD(D22,FDE0,0.,SIG22,.00001,.0001,ERR,IFL)
  D12=(D11+D22)/2.
  DMU=(D11*D22)/(D11+D22)
  Y=PI*RO1*AV*XD11**3*1.D-27/6.
  UNSKT=UNH(Y)
  UPERT=UPERT(4.)/CBT
  UPERT1=UPERT1(2.)*EPSI11*CB/CBT
  GCONT=1./(1.-Y)+2.*Y*DMU/(1.-Y)**2/D11
  DINT=D12**2*GCONT*(SIG12-D12)/2.*4.*(SIG12/D12)**12-(SIG12/
D12)**6)
  DPERTC=4.*PI*RO1*AV*XD11**3*1.D-27*AV*XDINT/CBT

```



```

      E12=(DLOG(P5*100./ (R02(I)*CBT*AV)) +V25*(P-P5)*100./ (CBT*AV)-
8      UHSKT-UPEKT1) / ((UPEKT-DFPERT)*CB)
      E=E12
      SIG=SIG12
      CALL QAGEAD(DELTA12, FDEQ, 0., SIG12, .00001, .0001, ERR, IFL)
      UCONT=4.*PI*XRO1*AV*1.D-27*D12**2*(D12-DELTA12)*GCONT
      E12=(DLOG(P5*100./ (R02(I)*CBT*AV)) +V25*(P-P5)*100./ (CBT*AV)-
8      UHSKT-UPEKT1-UCONT) / ((UPEKT-DFPERT)*CB)
      E2=E12**2/EPSI11
      SIG=SIG22
2      E=E2
      WRITE(6,62) T, P, R01, R02(I), P5
      WRITE(6,63) D11, D12, DELTA12, Y
      WRITE(6,64) UHSKT, (UPEKT-DFPERT)*E12*CB+UPEKT1, DFPERT*E12*CB,
8      UPEKT1, UCONT, E12
      WRITE(6,65)
1      CONTINUE
62      FORMAT('T', E12.5, 2X, 'P', E12.5, 2X, 'R01', E12.5, 2X, 'R02', E12.5,
8      2X, 'P5', E12.5)
63      FORMAT(1X, 'D1', E12.5, 2X, 'D12', E12.5, 2X, 'DELTA12', E12.5, 2X, 'Y',
8      E12.5)
64      FORMAT(1X, 'UHS/KT', E12.5, 2X, 'UPERT/KT', E12.5, 2X, 'IDSIG', E12.5,
8      2X, 'IDERG11', E12.5, 2X, 'UCONT', E12.5, 2X, 'E12', E12.5)
66      FORMAT(/)
70      FORMAT('SIG1', E12.5, 2X, 'EPSI1', E12.5, 2X, 'SIG2', E12.5, 2X, 'EPSI2', E
8      12.5)
      STOP
      END

```

C  
C

```

      FUNCTION UHS(X)
      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
      COMMON T, P, R01, D11, D22, Y, PI, AV, CB, ETA, D12, SIG, E, SIG12, SIG11
      CHI(X)=(1.+X+X**2)/(1-X)**3
      R=D22/D11
      UHS=-DLOG(1-X)+X*CHI(X)*R**3+0.5*(3.*X/(1-X))*X**2+3.*X*(R**2+
8      R)/(1-X)
      RETURN
      END

```

C  
C

```

      FUNCTION UFERT(X)
      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
      COMMON T, P, R01, D11, D22, Y, PI, AV, CB, ETA, D12, SIG, E, SIG12, SIG11
      EXTERNAL FUPERT
      AEPR=0.0001
      RERR=0.001
      LEVEL=1
      A=0.
      B=15.
      ETA=PI*XRO1*AV*1.D-27/A.
      CALL QAGEAD(VOL, FUPERT, A, B, AEPR, RERR, LEVEL, ERROR, IFLAG)
      WRITE(6,1) VOL, ERROR, IFLAG
      C 1      FORMAT('INTEGRAL', E12.5, 2X, 'ERROR', E12.5, 2X, 'IFLAG', I4)
      UFERT=X*PI*XRO1*AV*1.D-27*AV
      RETURN
      END

```

C  
C

```
FUNCTION FUPERT(X)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON T,P,RO1,D11,D22,Y,PI,AV,CB,ETA,D12,SIG,E,SIG12,SIG11
  AL2=12.*METAN(1.+5*Y)*D11**2+12.*METAN(1.+2.*Y)**2
  S=12.*METAN(1+2.*Y)**2-12.*METAN**2*D11**4**2-6.*METAN*D11**2*(1-Y)
  8 XXXX3-(1-Y)**2**4
  D=-AL2*DEXP(X*D22)+S*DEXP(X*(D11+D22))
  IF (D.EQ.0.) GO TO 1
  G12=XXXX*DEXP(X*D12)*((-75*Y*(D22-D11)-D12*(1.+5*Y))*X-(1.+2.*
  8 ))/D
  U12=4*(SIG12**2*(X*SIG12)**10/3628800.- (X*SIG12)**4/24.)
  FUPERT=G12*U12
  RETURN
1 FUPERT=0.
  RETURN
END
```

C  
C

```
FUNCTION FDEQ(X)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON T,P,RO1,D11,D22,Y,PI,AV,CB,ETA,D12,SIG,E,SIG12,SIG11
  IF (X.LT.0.001) GO TO 1
  U=4*X*((SIG/X)**12-(SIG/X)**6)/T
  IF (U.GT.150.) GO TO 1
  FDEQ=1.-DEXP(-U)
  RETURN
1 FDEQ=1.
  RETURN
END
```

C  
C

```
FUNCTION UPERT1(X)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON T,P,RO1,D11,D22,Y,PI,AV,CB,ETA,D12,SIG,E,SIG12,SIG11
  EXTERNAL FUPER1
  AERR=0.0001
  RERR=0.001
  LEVEL=1
  A=0.01
  B=9.
  ETA=PI*RO1*AV**10-27/5.
  CALL QAOEAD(VA1,FUPER1,A,B,AERR,RERR,LEVEL,ERROR,IFLAG)
  WRITE(6,1)VA1,ERROR,IFLAG
  C 1 FORMAT('INTEGRAL',E12.5,2X,'ERROR',E12.5,2X,'IFLAG',I4)
  UPERT1=XXPI*RO1**2*VA1*(1.0-27*AV)**2
  RETURN
END
```

C  
C

```
FUNCTION FUPER1(X)
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON T,P,RO1,D11,D22,Y,PI,AV,CB,ETA,D12,SIG,E,SIG12,SIG11
  R=D22/D11
  DERL1=PI*(D22**2*(3.+Y+3.*Y*(R-1))+2.*X*(1.+2.*Y-3.*Y*(D22-D11)
  8 **2/D11**2)+6.*Y*(D22-D11)**2/D11**3)
  AL2=12.*METAN(1.+5*Y)*D11**2+12.*METAN(1.+2.*Y)**2
  DERL2=2.*PI*METAN(D11+D22**2**2**2*(1.5*D11-D22)+X*(2.*D22**3-3.*
```

```

8: D11*(D22-D11)**2)+3.*(D22-D11)**2)
S=12.*ETA*(1+2.*Y)*X-19.*ETA**2*D11**4**X**2-5.*ETA*D11**2*(1-Y)
8: X**3-(1-Y)**2**X**4
DERS=6.*PI*Y*(D22-D11)**2/D11**3+2.*PI**X*(2*Y**3+1.+2.*Y-3.*Y*(
8: D11+D22)*(D22-D11)**2/D11**3)-6.*PI*D22**2/D11**Y**X**2+PI**X**3*
8: D22**2*(R*(Y+1.)-1.)-PI*(1-Y)*D22**3**X**4/3.
D=-AL2*DEXP(X*D22)+EXP(X*(D11+D22))
IF(D.EQ.0) GO TO 1
DERD=6.*PI*ETA*(D22-D11)**2-DERL1*DEXP(X*D11)-DERL2*DEXP(X*D22)+
8: DERS*DEXP(X*(D11+D22))
DERG11=(12.*ETA*D**X/5.*PI*ETA*(D22-D11)**2-DEXP(X*D22)*DERL2)+
8: X*AL2*DEXP(X*D22)*12.*ETA*DERD)/(144.*ETA**2*D**X)
U11=4*(S1G11**2*(X*S1G11)**10/3628800.- (X*S1G11)**4/24.)
FUPER1=DERG11*U11
RETURN
1 FUPER1=0.
RETURN
END

```

## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento Química de Reactores de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por brindarme la posibilidad de realizar este trabajo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por haberme otorgado ayuda económica mediante becas de iniciación y perfeccionamiento.

A Roberto Fernández Prini, por sus enseñanzas, su entusiasmo tenaz, y una orientación imprescindible.

A Laura Japas, Jorge Alvarez, Rosa Crovetto, Daniel Laría, Ernesto Marceca, Nélide Gentili, Enrique Posada, Hugo Bianchi y Guillermo Ferreyra, por las innumerables colaboraciones prestadas.

A Pedro Morando, Vivianne Bruyere y Elena Borghi, por su amable atención durante las medidas experimentales.

A Horacio Abeledo y la empresa Equiterm, por el niquelado de la celda de presión.

A Julio Lucero, Adriana Marinovich, Alberto Maroto, Darío

Stevani, Lia Nicolao y Alcira Diego, por su ayuda en la compaginación del manuscrito.

A todos ellos, instituciones y personas, mis profundos agradecimientos.