

Tesis de Posgrado

Interacciones moleculares y procesos de transferencia de carga en fluidos supercríticos

Destailats, Hugo

1998

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. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

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

Cita tipo APA:

Destailats, Hugo. (1998). Interacciones moleculares y procesos de transferencia de carga en fluidos supercríticos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3015_Destailats.pdf

Cita tipo Chicago:

Destailats, Hugo. "Interacciones moleculares y procesos de transferencia de carga en fluidos supercríticos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3015_Destailats.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA

Interacciones moleculares y procesos de transferencia de carga en fluidos supercríticos

Autor:

Hugo Destailats

Director:

Roberto J. Fernández Prini

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

-1998-

№ 3 0 1 5

Hj 2

Indice General

Capítulo 1

Los fluidos supercríticos como solventes	1
1.1 Antecedentes y objetivos del trabajo	3
1.2 Descripción termodinámica	8
1.2.1 El estado crítico de la materia	8
1.2.2 Propiedades parciales molares	12
1.2.3 Diagramas de fases	14
1.2.4 Interpretación microscópica	18
1.2.5 Solubilidad en fluidos supercríticos	23
1.2.6 Ecuaciones de estado y reglas de combinación	25

Capítulo 2

Los complejos de transferencia de carga	29
2.1 Introducción	31
2.2 Descripción mecanocuántica simplificada	35
2.3 Dinámica del proceso de transferencia de carga	41
2.4 Propiedades termodinámicas y espectroscópicas	43
2.4.1 Características generales	43
2.4.2 Los complejos en fase gaseosa y sus diferencias	47
2.4.3 El método de la actividad constante	54
2.4.4 Efecto de la complejación sobre las transiciones electrónicas del aceptor	56

Capítulo 3

Procedimiento experimental	59
3.1 Introducción	61
3.2 La celda espectrofotométrica de alta presión y su sistema de carga	64
3.2.1 Descripción del equipo utilizado	64
3.2.2 Calibración de los sensores y determinación de parámetros de la celda	68
3.3 Metodología de medición	71
3.3.1 La medida espectrofotométrica	71
3.3.2 Reactivos y gases empleados	77
3.3.3 Determinación de las absorptividades molares del aceptor y los donores	78
3.3.4 Determinación de la solubilidad de yodo	82
3.4 Cálculo de la densidad del sistema	87

Capítulo 4

Resultados	93
4.1 La solubilidad de I ₂ en sistemas binarios	95
4.2 Solubilidad y espectro de transferencia de carga en sistemas ternarios	102

Capítulo 5

Solubilidad e interacciones moleculares	109
5.1 Estimación de propiedades termodinámicas del proceso de mezclado	111
5.1.1 Volúmenes parciales molares del soluto a dilución infinita	111
5.1.2 El parámetro de Krichevskii, $(\partial p/\partial x)_{T,V^\infty}$	115

5.2	Medida de las interacciones soluto-solvente a partir de la solubilidad	118
5.3	Interpretación de las interacciones moleculares a través de una ecuación de estado para mezclas	125

Capítulo 6

Asociación molecular y microheterogeneidad 133

6.1	Cálculo de la constante de formación del complejo de transferencia de carga	135
6.1.1	Método de Benesi-Hildebrand	135
6.1.2	Método de la actividad constante	150
6.2	Heterogeneidad a escala molecular	154

Conclusiones 159

Bibliografía 163

Agradecimientos 169

Indice de Tablas

2.1	Clasificación de donores y aceptores. Algunos ejemplos	34
2.2	Algunos sistemas donor-aceptor representativos, estudiados en solución a temperatura ambiente	44
2.3	Propiedades espectroscópicas y termodinámicas de complejos de transferencia de carga en fase gaseosa y en solución a 298 K.	48
3.1	Propiedades espectroscópicas de los compuestos utilizados	78
3.2	Constantes críticas de los compuestos utilizados	88
3.3	Condiciones experimentales de medida	88
4.1	Solubilidad de I ₂ en Xe.	95
4.2	Solubilidad de I ₂ en SF ₆ .	96
4.3	Coefficientes de ajuste del logaritmo de la solubilidad isotérmica en función de la densidad	101
4.4	Valores de la presión de vapor y de c_2^{ideal} calculados a partir de los resultados experimentales, comparados con los informados en la literatura.	101
4.5	Solubilidad de I ₂ en Xe + benceno y valores de absorbancia de la banda de transferencia de carga en los sistemas ternarios	103
4.6	Solubilidad de I ₂ en SF ₆ + benceno y SF ₆ + mesitileno, y valores de absorbancia de la banda de transferencia de carga en los sistemas ternarios.	104
5.1	Valores del segundo coeficiente de virial para la interacción soluto-solvente (B_{12}) obtenidos a través de las medidas de solubilidad (experimentales) y calculados a partir de los parámetros del potencial intermolecular de Lennard-Jones.	119
5.2	Parámetros del potencial de Lennard-Jones [6-12] para Xe, SF ₆ , I ₂ , benceno y mesitileno.	128
6.1	Resultados obtenidos en cálculos AM1-CI de complejos I ₂ -benceno y I ₂ -mesitileno: valores de la fuerza del oscilador (f) de la transición de transferencia de carga y del cociente α_f en función de r y θ .	142

6.2	Valores de K_c del complejo I ₂ -benceno en Xe, determinados por el método de B-H y por el de actividad constante.	145
6.3	Valores de K_c del complejo I ₂ -benceno y del complejo I ₂ -mesitileno en SF ₆ , determinados por el método de B-H y por el de actividad constante.	146
6.4	Valores de K_c determinados por el método de B-H en soluciones subsaturadas de I ₂ en Xe, conteniendo diferentes concentraciones de benceno (c_3).	149

Indice de Figuras

1.1	Diagrama de equilibrio líquido-vapor y energía libre de Gibbs para un fluido puro, en función de la densidad del sistema.	9
1.2	Diagramas de fases p , T , x para mezclas binarias.	15
1.3	Diagrama ternario del sistema CO ₂ - dodecanol - hexadecano.	16
1.4	Proyección p - T de un diagrama de fases de una mezcla binaria con línea crítica discontinua.	17
1.5	Función de distribución radial para gases y líquidos	19
1.6	Función de correlación total calculada para diferentes densidades reducidas	21
2.1	Diagrama de energía en función de la distancia r entre el acceptor y el donor para un caso de interacción débil	36
2.2	Posición de la banda de transferencia de carga en el espectro ultravioleta en función de la energía de ionización del donor.	38
2.3	Diagrama de energía en función de la distancia r entre el acceptor y el donor para un caso de interacción fuerte.	39
2.4	Diagrama de energías para las transiciones electrónicas presentes en un sistema donor-acceptor	41
2.5	Cinética de formación de I atómico a partir de la excitación del complejo I ₂ -benceno en su banda de transferencia de carga con un pulso de 1 fs.	42
2.6	Absorbancia en función de la concentración del donor D_0 , para una concentración fija de acceptor A_0 .	45
2.7	Ciclo que relaciona la entalpía molar del proceso de asociación en fase líquida y gaseosa, a través de las entalpías de vaporización y de solvatación.	50
2.8	La variación de $h\nu_{CT}$ en los distintos medios como función de la estabilización por solvatación de los estados fundamental y excitado.	52
3.1	Regiones en el espacio termodinámico p - T alrededor del punto crítico de etano donde la densidad es incierta en más del 1 %, para los controles experimentales de la temperatura indicados.	63

3.2	Celda espectrofotométrica de alta presión	65
3.3	Sistema auxiliar de medición	67
3.4	Espectros del solvente	73
3.5	Espectros del sistema I ₂ - mesitileno - SF ₆ y I ₂ - benceno - Xe.	74
3.6	Región ultravioleta del espectro	76
3.7	Curvas de calibración registradas para benceno en Xe, benceno en SF ₆ y mesitileno en SF ₆ .	82
3.8	Cinética de disolución de I ₂ en Xe a 300.8 K y en SF ₆ a 323.9 K	84
3.9	Diagrama de fases de Xe y SF ₆ .	86
4.1	Isotermas de solubilidad de I ₂ en función de la presión.	98
4.2	Isotermas de solubilidad de I ₂ en función de la densidad.	99
4.3	Logaritmo de la solubilidad isotérmica de I ₂ en función de la densidad reducida	100
4.4	Presión de vapor de I ₂ en función de <i>T</i> .	101
4.5	Logaritmo de la solubilidad isotérmica de I ₂ en Xe.	106
4.6	Logaritmo de la solubilidad isotérmica de I ₂ en SF ₆ .	107
5.1	Volumen parcial molar de I ₂ en los solventes estudiados.	113
5.2	Valores del cociente V_2^∞ / V_1^* para los sistemas estudiados.	114
5.3	Parámetro de Krichevskii para I ₂ en Xe y SF ₆ .	116
5.4	Logaritmo del factor de incremento <i>E</i> de I ₂ en Xe y en SF ₆ .	120
5.5	Coefficiente de fugacidad de I ₂ en Xe y en SF ₆ .	122
5.6	Coefficiente de fugacidad de I ₂ en Xe sin cosolvente y con benceno	129
5.7	Coefficiente de fugacidad de I ₂ en SF ₆ sin cosolvente, con benceno y con mesitileno.	131
6.1	Valor del producto de la constante de asociación y la absorptividad molar del complejo I ₂ -benceno en Xe.	136
6.2	Esquema de niveles de energía obtenidos en el cálculo efectuado para una molécula de benceno, una de I ₂ , y para el complejo I ₂ -benceno.	140
6.3	El complejo I ₂ -benceno.	142
6.4	Valores de la fuerza del oscilador <i>f</i> para la banda de transferencia de carga del complejo I ₂ -benceno en función del ángulo θ .	143

6.5	Constantes de asociación calculadas por el método de B-H para el sistema I ₂ -benceno en ambos solventes.	147
6.6	Constantes de asociación calculadas por el método de B-H para el sistema I ₂ -mesitileno en SF ₆ .	148
6.7	Constantes de asociación calculadas por el método de actividad constante para el sistema I ₂ -benceno en ambos solventes.	151
6.8	Constantes de asociación calculadas por el método de actividad constante para el sistema I ₂ -mesitileno en SF ₆ .	152
6.9	Valores de la absortividad molar de la banda de transferencia de carga calculados a través del método de actividad constante.	153
6.10	Relación entre el rendimiento cuántico de fluorescencia del dímero y el monómero de pireno en función de la densidad reducida de CO ₂ .	155
6.11	Valores de p_{DA} en función de la densidad reducida para un sistema binario.	157

Resumen

En este trabajo se estudiaron propiedades termodinámicas de soluciones diluidas en la cercanía del punto crítico del solvente. La construcción de una celda espectrofotométrica de alta presión permitió determinar la solubilidad de I_2 (s) en Xe y SF_6 supercríticos. Se estudiaron dos isotermas con Xe, de 300.79 K y de 318.80 K en el ámbito de presiones de 5 a 10 MPa, y tres con SF_6 , de 323.95 K, 330.00 K y 340.55 K, en el rango de 2 a 10 MPa. En ambos solventes, las isotermas estudiadas corresponden a un intervalo de hasta 25 K por encima de las temperaturas críticas de los solventes puros. En esas condiciones se obtuvieron grandes variaciones de la densidad del sistema a través de pequeños cambios de la presión. Se observó en todos los casos un fuerte incremento de la solubilidad de I_2 en la zona crítica. A partir de la variación de la solubilidad con la densidad del sistema, se calcularon el volumen parcial molar a dilución infinita del soluto, V_2^∞ , y la derivada $(\partial p/\partial x)_{T,V^\infty}$. Estas cantidades, lo mismo que el factor de incremento de la solubilidad E , permitieron comparar cualitativamente la magnitud de la interacción soluto-solvente en los sistemas estudiados.

La incorporación de un cosolvente aromático (benceno o mesitileno) produjo un incremento moderado de la solubilidad de I_2 , que pudo ser explicado utilizando una ecuación de estado sencilla y potenciales intermoleculares de Lennard-Jones, sin necesidad de postular la formación de un complejo entre I_2 y el areno. No obstante ello, la existencia de una banda de transferencia de carga en la región ultravioleta del espectro permitió cuantificar los pares donador-aceptor formados, y observar la disminución del cociente de equilibrio K_c a medida que se incrementó la densidad del sistema. El mismo comportamiento se observó al calcular K_c por un método alternativo, sin recurrir a la banda de transferencia de carga. No se observó evidencia de la existencia de *clustering crítico* en estos sistemas.

Palabras clave: solvatación, transferencia de carga, fluidos supercríticos, solubilidad, cosolvente, termodinámica.

Abstract

The thermodynamical properties of dilute solutions near the critical point of the solvent have been the subject of this study. The solubility of I_2 (s) in supercritical Xe and SF_6 has been measured using a high pressure spectrophotometric cell. Two isotherms have been measured with Xe, at 300.79 K and 318.70 K over the pressure range from 5 to 10 MPa, and three with SF_6 , at 323.95 K, 330.00 K y 340.55 K over the pressure range from 2 to 10 MPa. In both solvents, the isotherms were within 25 K over the critical temperatures of the pure solvents. In those conditions, important variations of fluid density were obtained with small changes in pressure. A large increment of the solubility of I_2 in the critical region was observed in every case. The partial molar volume of the solute at infinite dilution, V_2^∞ , and the derivative $(\partial p/\partial x)_{T,V^\infty}$ have been calculated from the variation of the solubility with the solvent density. The solute-solvent interaction forces present in the systems have been qualitatively compared from their values, and also from the solubility enhancement factor E .

The addition of an aromatic cosolvent (benzene or mesitylene) produced a moderate enhancement of the solubility of I_2 . This fact was explained simply using an equation of state for mixtures and Lennard-Jones potentials, without any assumption of complex formation. Nevertheless, the concentration of donor-acceptor pairs has been calculated using the charge-transfer band in the ultraviolet region of the spectrum. A decrease in the equilibrium concentrations quotient K_c was observed with increasing solvent density. The same behaviour was observed when K_c was calculated with an alternative method. No evidence of the existence of *critical clustering* have been observed.

Keywords: solvation, charge-transfer, supercritical fluids, solubility, cosolvent, thermodynamics.

Capítulo 1

Los fluidos supercríticos como solventes



1.1 Antecedentes y objetivos del trabajo

El estudio de la fisicoquímica de sistemas fluidos cerca del punto crítico resulta interesante tanto desde el punto de vista básico como aplicado. La densidad del medio fluido, expresada en términos de número de partículas por unidad de volumen, es una variable sumamente importante para determinar el efecto de las interacciones moleculares sobre las propiedades fisicoquímicas macroscópicas del sistema. Trabajando a temperaturas ligeramente superiores a la crítica (T_c) se puede estudiar un amplio rango de densidades, debido a que la gran susceptibilidad de estos sistemas permite obtener variaciones importantes de la densidad con cambios relativamente pequeños de la presión. A la vez, en las vecindades del punto crítico, muchas propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes dependen en forma no lineal de la densidad macroscópica y, en algunos casos, la interpretación teórica de estos fenómenos desde el punto de vista microscópico resulta todavía motivo de discusión [1, 2, 3, 4]. Los comportamientos observados en soluciones diluidas cerca del punto crítico son el resultado de la combinación de dos efectos: por un lado, la gran susceptibilidad del solvente, un fenómeno de largo alcance relacionado con el estado crítico del sistema; y acoplado a éste, las diversas interacciones soluto-solvente presentes, que son de corto alcance. El efecto de las interacciones intermoleculares sobre las propiedades de las soluciones diluidas puede entenderse más fácilmente si se distinguen dos regímenes [5]:

- a) Cuando la densidad del sistema es similar a la de un fluido cerca de su punto triple, predominan las interacciones repulsivas. Se trata en tal caso de un régimen de tipo líquido donde la distancia media entre las moléculas que componen el sistema es del mismo orden de magnitud que los diámetros moleculares, de forma tal que la repulsión interelectrónica resulta ser la fuerza predominante entre ellas.
- b) Las interacciones atractivas comienzan a determinar las propiedades de estos sistemas cuando su densidad es aproximadamente la mitad de la del punto triple. En el régimen atractivo existen microinhomogeneidades de la densidad en la vecindad de las partículas del soluto cuando las interacciones atractivas soluto-solvente (junto con soluto-cosolvente y/o solvente-cosolvente, en sistemas ternarios) son más fuertes que las existentes entre

moléculas de solvente [6]. Las interacciones atractivas se vuelven de menor importancia en la medida en que la densidad del sistema disminuye, *i.e.* la creciente distancia intermolecular supera el rango de alcance de las fuerzas de interacción intermoleculares.

Los dos extremos de la descripción del sistema fluido (el gas y el líquido denso) han sido ampliamente estudiados. Los gases, muchas de cuyas propiedades son interpretadas en términos de parámetros intermoleculares a través de ecuaciones de estado como la de van der Waals [7], son prácticamente los primeros sistemas estudiados por la fisicoquímica. El estado líquido resultó, por el contrario, el último estado de la materia en ser descrito en base a una firme construcción teórica. Recién durante la segunda mitad de este siglo la teoría de fluidos densos mostró progresos significativos que resultaron acelerados especialmente en los últimos 30 años con el advenimiento de computadoras de alta capacidad de memoria y velocidad, que permitieron efectuar simulaciones de sistemas complejos [8,9].

Recientemente, los sistemas cercanos al punto crítico (también llamados *cuasi-críticos*) han concitado un gran interés. Si bien el fenómeno crítico había sido estudiado mucho antes de la existencia de una teoría moderna de líquidos densos [10], es en los últimos años que se efectuó un estudio completo de estos sistemas. La razón de esta repentina popularidad está relacionada con el empleo de estos fluidos como un medio adecuado en diversos procesos tales como extracciones, purificación de sustancias químicamente lábiles, y separaciones cromatográficas, tratamientos que son preferidos también en muchos casos por ser ambientalmente benignos. La característica más explotada en ellos es precisamente la posibilidad de obtener un "ajuste fino" de las interacciones intermoleculares a través del control de la densidad del sistema, optimizando el proceso químico considerado. El empleo de fluidos supercríticos como un medio donde suceden reacciones, separaciones, transiciones de fase o disoluciones, permite recorrer en forma continua el espacio de las fases del sistema desde un régimen gaseoso hasta uno claramente repulsivo sin observar transiciones de fases, abarcando el rango completo de densidades. De esta manera se puede estudiar el efecto de las interacciones intermoleculares en las propiedades termodinámicas del sistema, vinculando las descripciones existentes en la zona líquida y gaseosa, y seleccionando para un dado proceso las condiciones que maximicen el rendimiento del producto o la separación deseados.

La combinación de propiedades de transporte y equilibrio excepcionales han favorecido el desarrollo de una gran cantidad de aplicaciones prácticas tales como [1,2,3]:

Cromatografía de fluidos supercríticos (SFC): La cromatografía gaseosa convencional no es adecuada para la separación de compuestos térmicamente inestables, ni de sólidos poco volátiles. Por otra parte, la cromatografía líquida de alta performance (HPLC) ofrece una resolución menor, debido a que la gran viscosidad de la fase móvil restringe la longitud de las columnas mientras que la baja difusividad produce un ensanchamiento de los picos. El principio en que está basada la cromatografía de fluidos supercríticos es la partición de los solutos entre una fase estacionaria y una fase móvil supercrítica cuyas variables pueden controlarse de manera de optimizar la separación, ofreciendo soluciones a muchos problemas inherentes a las características de las otras cromatografías. El agregado de cosolventes -sustancias que agregados en una pequeña cantidad mejoran notablemente la eficiencia del proceso- permite ampliar enormemente las posibilidades de esta técnica.

Los primeros desarrollos informados en *SFC*, consistentes en separaciones de derivados porfirínicos empleando clorofluorometanos supercríticos, datan de 1962 [11]. Sin embargo, recién en los últimos diez años la técnica analítica ha cobrado importancia: actualmente puede adquirirse diversos equipos comerciales y existe una gran cantidad de bibliografía disponible sobre el tema. Un equipo básico de *SFC* es relativamente similar a uno de HPLC. La bomba debe estar refrigerada (si se emplea CO_2) para hacer circular el fluido denso, lo que resulta más eficiente; si se emplea un detector UV o de variación de índice de refracción, éste debe soportar altas presiones. Asimismo, y como componente adicional, un equipo de *SFC* debe contar con una unidad descompresora. Normalmente se opera a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y a presiones hasta 20 MPa. Es posible efectuar corridas programadas, variando tanto la temperatura como la densidad de la fase móvil. La técnica permite efectuar, además de aplicaciones analíticas convencionales (análisis cuali-cuantitativo), estudios en el campo de la investigación básica fisicoquímica, tales como la determinación de segundos coeficientes de virial, de volúmenes parciales molares y de propiedades de adsorción en superficies sólidas (la fase estacionaria) a altas presiones a partir de un medio supercrítico (la fase móvil).

Extracción con fluidos supercríticos (SFE): Esta aplicación aprovecha las importantes variaciones de la solubilidad en estos fluidos, que pueden llegar a ser de varios órdenes de magnitud, entre etapas de disolución y de separación en un proceso cíclico con gran control de las variables p y T , a fin de optimizar los rendimientos. El solvente más comunmente empleado en *SFE*, lo mismo que en *SFC*, es CO_2 , tanto por tratarse de un compuesto que no es ni tóxico ni contaminante, así como por su bajo costo y facilidad de manipulación. Su baja temperatura crítica (304.2 K) permite trabajar con sustancias termolábiles. Además, el empleo de cosolventes (en general etanol o acetona) permite mejorar notablemente la selectividad y eficiencia del proceso de extracción. Se utiliza actualmente *SFE* en la extracción de alcaloides (especialmente de cafeína a partir de granos de café), aceites esenciales, fragancias y otros productos naturales. También se estudia su aplicación en una amplia gama de procesos tales como el tratamiento de la madera y el carbón, reciclado de aceites para motores, etc. Muchas posibles extracciones no resultan económicamente rentables en gran escala con las tecnologías actuales, pero no sucede lo mismo con procesos efectuados en cantidades pequeñas donde la separación tiene mayor valor agregado. Una gran variedad de productos son procesados en pequeños reactores en *batch*, desde compuestos de interés farmacéutico (valeriana, manzanilla) hasta colorantes, aromatizantes (coriandro, limoneno) y especias. Entre las ventajas principales de *SFE* puede mencionarse la calidad del producto final respecto del obtenido en extracciones convencionales, libre de vestigios de solvente, así como de metales pesados y otros compuestos contaminantes del solvente. La extracción se efectúa en atmósfera libre de oxígeno y a temperaturas bajas, lo que también contribuye a la pureza del producto obtenido, especialmente cuando se trata de sustancias química y térmicamente inestables.

Síntesis de partículas de morfología controlada (RESS, SAS): Basado en las mismas ideas que la extracción, en este caso el interés está en las condiciones de precipitación, a fin de obtener un producto con determinadas características morfológicas. La expansión de una solución presurizada a través de un orificio pequeño a velocidades supersónicas produce la formación de partículas pequeñas y monodispersas del soluto. Esta técnica está orientada a diversos aspectos de la ciencia de los materiales como, por ejemplo, la obtención de microesferas poliméricas de tamaño controlado, conteniendo alguna droga o principio activo

con actividad farmacológica. Estas esferas, al de disolverse lentamente en el tracto digestivo, permiten una liberación controlada del medicamento en el organismo. Técnicas similares se utilizan para la obtención de precursores muy específicos para la síntesis de cerámicos.

Fluidos supercríticos como medio para diversas reacciones químicas: La baja viscosidad de estos medios (alrededor de 0.01 mPa s, cien veces menor que los líquidos convencionales) determina un gran aumento en las velocidades de reacciones controladas por difusión. A la vez, es posible mantener una alta concentración de reactivos, comparable a los sistemas líquidos. Pero no solamente las constantes cinéticas son muy distintas, sino también las propiedades de equilibrio pueden cambiar enormemente, dado que las propiedades del solvente afectan a la energía libre de reactivos y productos. Asimismo, se favorecerá o no la formación de especies intermediarias en los distintos posibles caminos de reacción, modificando de esta forma los rendimientos obtenidos. Se trata por lo tanto de una nueva química sintética. Si el solvente es agua, los cambios observados son dramáticos: el valor de la constante dieléctrica cae de 78 a menos de 5 al pasar de fase líquida (temperatura ambiente) a condiciones supercríticas ($T_c = 647$ K y $p_c = 22$ MPa). Entre los procesos actualmente en desarrollo es posible señalar la oxidación de materia orgánica de alta toxicidad en reactores de agua supercrítica, la oxidación enzimática de esteroides en CO₂ supercrítico y procesos de síntesis, modificación y purificación de polímeros. En este último caso, es habitual el empleo de etileno supercrítico como solvente y reactivo a la vez, en la síntesis de polietilenos de baja densidad.

En forma paralela al desarrollo de estas aplicaciones técnicas (muchas de las cuales resultan muy innovativas), un gran interés científico se volcó sobre diversas propiedades de estos sistemas que difieren de los fluidos convencionales. De esta manera, se estudió ampliamente toda la zona alrededor del punto crítico, incluyendo la región de dos fases fluidas comúnmente llamada "subcrítica". La gran susceptibilidad del sistema en esta región del espacio termodinámico es la característica responsable de las propiedades singulares de estos sistemas, y junto con las interacciones intermoleculares permiten racionalizar las propiedades del sistema en términos microscópicos. Se estudiaron fenómenos observados en fluidos

puros (un único componente) muy cerca del punto crítico, tales como la opalescencia crítica o la existencia de gradientes de densidad producidos por el campo gravitatorio, pero ese tipo de comportamientos no son considerados en este trabajo. Se trata de fenómenos que ocurren en una región termodinámica mucho más cercana al punto crítico ($\delta T = |T - T_c| \leq 0.1$ K) que las condiciones en que se efectúan nuestras medidas ($\delta T = |T - T_c|$ entre 7 y 30 K).

Este trabajo pretende ser un aporte al conocimiento del comportamiento de soluciones diluidas de sustancias no polares en estos medios en presencia de un cosolvente, tanto desde el punto de vista de la termodinámica del proceso de disolución y equilibrio de fases, así como en el análisis de las interacciones de tipo físico y químico presentes en el sistema. En particular, resulta de gran interés el estudio de la asociación intermolecular en el rango de densidades estudiado, vinculando los conocimientos existentes en los extremos líquido y gaseoso.

1.2 Descripción termodinámica

1.2.1 El estado crítico de la materia

La Figura 1.1 representa en forma esquemática un diagrama de fases p - ρ para una sustancia pura. Si la temperatura es inferior a la crítica ($T < T_c$) se observa que el sistema se separa en dos fases, una líquida de alta densidad y una gaseosa, de menor densidad. La curva de coexistencia líquido-vapor (curva binodal), marcada en trazo lleno, delimita las regiones del espacio de las fases en que el fluido es estable respecto de la separación en dos fases. Una segunda curva (espinodal, curva de puntos) determina la región de inestabilidad mecánica, donde necesariamente el sistema se separa en dos fases, y que es cercana a la anterior. Entre ambas curvas se encuentra una franja de metaestabilidad.

En la Fig. 1.1 se grafica el valor de la energía libre de Gibbs para un fluido puro en función de ρ , para distintas temperaturas. Los dos mínimos corresponden a estados de equilibrio, y su curvatura (que es el producto $\kappa\rho^2$) es una medida de la estabilidad mecánica de estos estados de equilibrio del fluido.

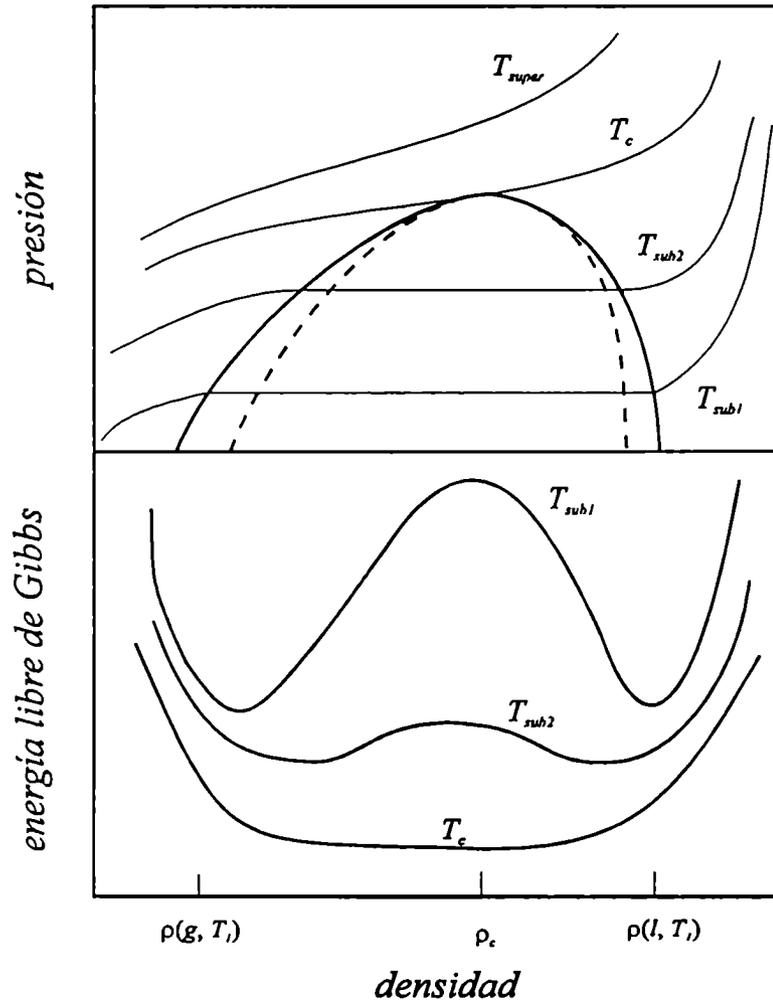


FIGURA 1.1: Diagrama de equilibrio líquido - vapor y energía libre de Gibbs para un fluido puro, en función de la densidad del sistema.

La estabilidad del estado de equilibrio está basada en la condición de mínimo del potencial termodinámico $d^2G > 0$. Este requerimiento de concavidad del potencial molar de Gibbs, $g = G/n$, en función de sus variables canónicas puede expresarse de la siguiente manera para una sustancia pura:

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

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

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

donde v es el volumen molar, C_p es la capacidad calorífica a presión constante, $\kappa_T = -1/V (\partial V/\partial p)_T$ la compresibilidad isotérmica y $\alpha_p = 1/V (\partial V/\partial T)_p$ la expansividad isobárica del sistema. Las ecuaciones (1.1) y (1.2) son los criterios de estabilidad térmica y mecánica del sistema, y determinan que C_p y κ_T deben ser cantidades positivas para que el sistema sea termodinámicamente estable. Cuando las condiciones de estabilidad son sobrepasadas, aparecen dos o más estados distintos en coexistencia, con igual valor de la energía molar de Gibbs, g . De esta manera, la representación de g presenta, en función de la densidad (Figura 1.1), dos mínimos idénticos, que corresponden a cada una de las fases en equilibrio. A bajas temperaturas, los mínimos en g presentan una gran curvatura (baja susceptibilidad). La densidad presenta pequeñas desviaciones respecto de su valor de equilibrio (fluctuaciones), que sólo se aprecian a nivel molecular y tienen sólo alcance en ese rango, no perduran a escala macroscópica. Por el contrario, al acercarse al punto crítico los mínimos en g (ρ) se acercan, la altura de la barrera que los separa disminuye y sus curvaturas se reducen considerablemente. Las fluctuaciones, por lo tanto, resultan cada vez más importantes y abarcan una extensión mayor, llegando a ser de igual dimensión que la longitud de onda de la luz visible, lo que produce la llamada "opalescencia crítica" cuando la temperatura es muy cercana a la crítica. Este fenómeno óptico es conocido desde 1869 [12]. La longitud de correlación (tamaño de los dominios del fluido en los que la densidad fluctúa) se incrementa hasta divergir en el punto crítico, donde la susceptibilidad se hace infinita (la curvatura de g se anula). Se trata de un estado que posee solamente estabilidad termodinámica marginal. Como la susceptibilidad es infinita, el sistema responde fuertemente a cualquier perturbación

local porque todas las moléculas en el fluido están correlacionadas hasta distancias macroscópicas. En la situación contraria, lejos del punto crítico, una perturbación que desplace al fluido de su estado de equilibrio es resistida según las leyes de la termodinámica en el sentido restitutivo de la perturbación. En el punto crítico, las fases coexistentes son idénticas; en esta situación, la forma aplanada de $g(\rho)$ evidencia la ausencia de fuerzas restitutivas ante la presencia de fluctuaciones [13]. Como consecuencia de ello, las condiciones de estabilidad 1.1, 1.2 y 1.3 son violadas simultáneamente y las propiedades C_p , κ_T y α_p divergen a $+\infty$ en este estado de estabilidad marginal.

En el caso en que el sistema no esté compuesto por una sustancia pura sino por una mezcla de n componentes, es necesario incorporar las condiciones de estabilidad material

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

donde x_i es la fracción molar del i -ésimo componente. Los sistemas multicomponentes pueden alcanzar también estados de estabilidad marginal a través de la divergencia de la susceptibilidad osmótica [14], definida como

$$\chi_{i,r,p} = -\left(\frac{\partial x_i}{\partial \mu_i}\right)_{T,p} \quad \text{para } i=1\dots n \quad (1.5)$$

El potencial químico del componente i -ésimo, μ_i , se define como la derivada $(\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j \neq i}$ cuando el sistema es aún mecánicamente estable.

En el caso de soluciones diluidas cuasicríticas, los valores que adopta la susceptibilidad osmótica son muy bajos, anulándose a dilución infinita al llegar a la temperatura crítica. Por otra parte, la susceptibilidad mecánica (κ_T) es la magnitud divergente predominante, debido a la cercanía del punto crítico del solvente. De esta manera, la región crítica de soluciones diluidas experimenta el comportamiento anómalo crítico correspondiente a la divergencia que experimentan las propiedades del solvente puro (fundamentalmente la compresibilidad) y no la susceptibilidad osmótica, en la cercanía del punto crítico.

1.2.2 Propiedades parciales molares

Con el objeto de describir el comportamiento crítico de estos sistemas, especialmente para mezclas, resulta conveniente clasificar las variables termodinámicas en dos categorías:

- a) densidades, se trata de cantidades intensivas que adquieren diferentes valores en cada una de las fases en equilibrio (por ejemplo la entropía y el volumen molares o la composición)
- b) campos, cantidades intensivas comunes a todo el sistema de coexistencia de fases (tal es el caso de la temperatura, la presión o el potencial químico).

Griffiths y Wheeler [15] generalizaron las características del comportamiento divergente de las variables termodinámicas en términos de campos y densidades, postulando que en el punto crítico la derivada parcial de una densidad con respecto a un campo diverge fuertemente si la diferenciación es realizada a dos campos constantes. Por el contrario, divergirá débilmente si se mantiene constante una densidad y no divergirá en absoluto si se fija más de una densidad a lo largo del camino de diferenciación.

Se define una propiedad parcial molar de un sistema multicomponente, X_i como la derivada de una propiedad X respecto del número de moles del componente i -ésimo a campos (p y T) y número de moles n_j ($j \neq i$, los otros componentes) constantes, $X_i = (\partial X / \partial n_i)_{p,T, n_{j \neq i}}$. Por tratarse X de una propiedad extensiva, puede expresarse el valor de X_i^∞ , la propiedad parcial molar a dilución infinita del componente i -ésimo, como

$$X_i^\infty = X_i^* + \left(\frac{\partial X}{\partial x_i} \right)_{T,p}^\infty = X_i^* - \left(\frac{\partial X_i^*}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial x_i} \right)_{T,x}^\infty \quad (1.6)$$

donde X_i^* es la propiedad molar del solvente (1) puro y x_i es la fracción molar del i -ésimo componente. Para sistemas multicomponentes se utiliza el asterisco como supraíndice indicando que la cantidad corresponde al componente puro. En las condiciones del presente trabajo, tanto el soluto (2) como el cosolvente (3) se encuentran en concentraciones bajas,

de manera que la condición de dilución infinita se cumple en ambos casos. De acuerdo con los postulados de Griffiths y Wheeler, la derivada $(\partial X_i^*/\partial p)_T$ en la ecuación 1.6 diverge fuertemente al acercarse al punto crítico. De esta forma, se puede afirmar en forma general que todas las propiedades parciales molares de un soluto a dilución infinita divergen fuertemente en las cercanías del punto crítico del solvente, siendo este comportamiento determinado por la derivada $(\partial X_i^*/\partial p)_T$, función de las propiedades del solvente puro. Asimismo, la amplitud de la divergencia resulta modulada por $(\partial p/\partial x_i)_{T,X^*}$, relacionada con las interacciones moleculares entre el componente i -ésimo y el solvente. Reemplazando en (1.6) la variable genérica X por el volumen V , obtendremos la relación entre el volumen parcial molar y la compresibilidad isotérmica del solvente puro (definida anteriormente), como

$$V_i^* = V_i^* \left[1 + \kappa_T^* \left(\frac{\partial p}{\partial x_i} \right)_{T,V} \right] \quad (1.7)$$

La ecuación 1.7 permite comprender la variación del volumen al introducir una molécula de soluto a dilución infinita como la combinación de dos contribuciones: por un lado un intercambio de una molécula de solvente por otra de soluto a V y T constantes, que determina un cambio en la presión del sistema, medido por $(\partial p/\partial x_i)_{T,X^*}$; y como segundo paso el regreso a la presión del sistema. En las cercanías del punto crítico, $(\partial p/\partial x_i)_{T,X^*}$ no diverge pero sí lo hace κ_T^* como se señaló, siendo necesario un gran cambio de volumen para volver al sistema a su presión inicial.

Una de las características más curiosas observadas en sistemas cuasi-críticos es que el valor de las propiedades parciales molares depende del camino de diferenciación elegido para calcularlas, o, lo que es lo mismo, de la trayectoria experimental seguida. Una determinación experimental del volumen parcial molar de SF_6 (solvente) resultó en unos $-230 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ acercándose al punto crítico a lo largo de la línea crítica en mezclas binarias con CO_2 , siendo que el volumen crítico de SF_6 puro es $198 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cuando se efectuó una extrapolación a lo largo de un camino isotérmico-isocórico, el mismo volumen parcial molar fue calculado en $-40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [16]. De esta manera, dependiendo el camino elegido para acercarse al

punto crítico, se ponen de manifiesto las divergencias en la susceptibilidad osmótica (inestabilidad material) o en la compresibilidad del sistema (inestabilidad mecánica) [17]. Este último es el caso en nuestro trabajo a dilución infinita, donde $\chi_{i\pi p} \rightarrow 0$.

1.2.3 Diagramas de fases

Un sistema de π fases conteniendo n componentes se encuentra en equilibrio material cuando se cumplen las relaciones:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad \text{con } i = 1, \dots, n \quad (1.8)$$

donde μ_i^α es el potencial químico del componente i en la fase α . En estas condiciones, la regla de las fases de Gibbs permite calcular el número de grados de libertad del sistema, F , como

$$F = n - \pi + 2 - \varphi \quad (1.9)$$

donde φ es el número de vínculos adicionales entre variables no consideradas en (1.8). En el caso simple de un fluido de dos componentes que no reaccionan químicamente y se encuentran en una única fase, la regla de las fases indica que es necesario conocer los valores de tres variables termodinámicas para determinar inequívocamente el estado del sistema. Si existe coexistencia de fases líquido-vapor, el sistema posee solamente dos grados de libertad, y puede representarse una superficie de equilibrio en el espacio determinado por las variables independientes x , p y T . Cualquier trayectoria experimental que atravesase esta superficie presentará un cambio de la densidad en forma discontinua al pasar de una región de alta densidad (líquido) a una menos densa (vapor), por ejemplo. Si se recorre la superficie de equilibrio a composición constante, se llega a un punto donde desaparece esta discontinuidad en las densidades de las fases en coexistencia. Este punto crítico del sistema binario, a diferencia de lo que sucede para una sustancia pura, todavía conserva un grado de libertad (en nuestro ejemplo, la composición, que fijamos constante en forma arbitraria). En forma estricta debe hablarse, por lo tanto, no de un punto crítico, sino de una línea crítica

en el espacio p, T, x . Esta línea une los diferentes puntos críticos monovariantes del sistema a cada composición, siendo sus extremos los respectivos puntos críticos de las sustancias puras. Sobre la base de esta caracterización se han descrito diversos diagramas de fases para sistemas binarios, algunos de los cuales se presentan en la Figura 1.2 [18,19]. El caso más sencillo (a) ilustra en línea punteada las curvas de coexistencia líquido-vapor de los componentes puros (para $x = 0$ y $x = 1$). Entre ambos puntos críticos se extiende la línea crítica lv (curva de trazo lleno).

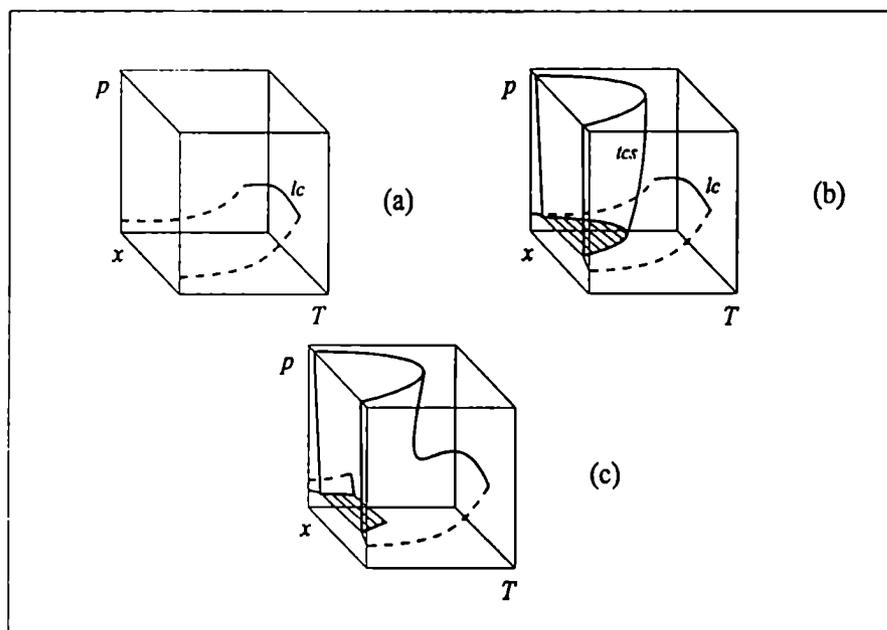


FIGURA 1.2: Diagramas de fases p, T, x para mezclas binarias.

Los diagramas $p-T$ correspondientes a los componentes puros se obtienen considerando solamente los cortes a $x=0$ y $x=1$ de la figura mencionada. La línea crítica lv une los puntos críticos de las sustancias puras en los diagramas más sencillos, pero según puede verse en las figuras 1.2 (b) y (c), en ciertos casos se observan comportamientos más complicados, donde el equilibrio de fases líquido-vapor y el líquido-líquido (inmiscibilidad parcial) se presentan simultáneamente. En el sistema ilustrado en (b), ambos equilibrios tienen lugar en zonas diferentes del diagrama. Mientras a temperaturas altas el sistema se comporta de la misma

forma descrita para (a), a menores temperaturas se produce una separación de dos fases líquidas en equilibrio. Al aumentar la presión, el ámbito de separación de fases líquidas se extiende en composición y temperatura. Una curva llena (*tcs*) une la temperatura consoluta superior correspondiente a cada presión. En el sistema presentado en (c), ambos equilibrios convergen en una única curva crítica, debido a que la inmiscibilidad de las fases líquidas perdura aún a temperaturas cercanas a la de ebullición de la mezcla para cierto rango de composiciones.

Al incorporar un tercer componente en el sistema, se introduce un grado de libertad adicional, y su descripción a través de diagramas de fase resulta más complicada. En representaciones como la presentada en la Figura 1.3 [20], se grafica, para algunas presiones, y a temperatura fija, la distribución de fases de un sistema ternario en función de la composición. Existen regiones de miscibilidad total y de coexistencia de dos y tres fases. Sobre las caras del prisma se obtienen los diagramas binarios de presión vs. composición.

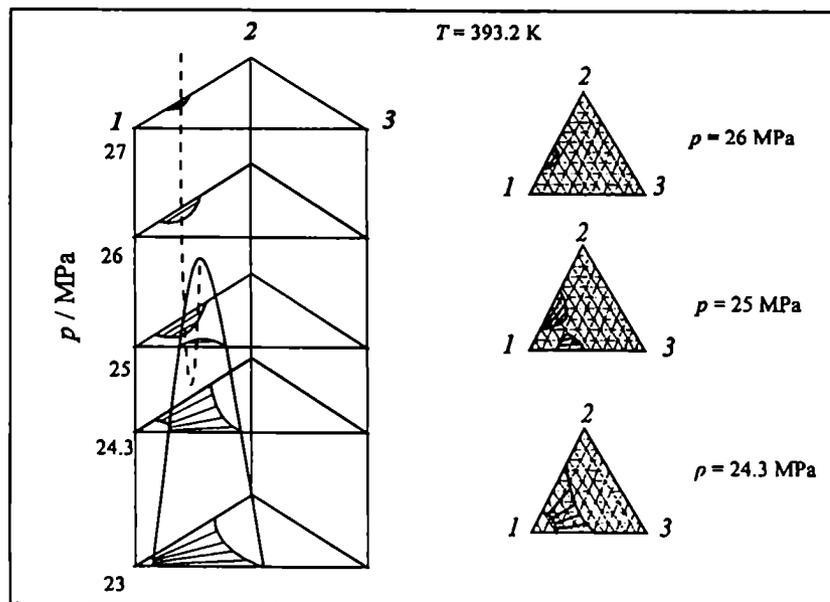


FIGURA 1.3: Diagrama ternario del sistema CO₂ (1) - dodecanol (2) - hexadecano (3).

En el caso del presente estudio, se trabajó exclusivamente a temperaturas superiores a la crítica del solvente puro, y en una única fase fluida. La presencia de sólido en equilibrio con el fluido le quita un grado de libertad al sistema binario (soluto-solvente). De esta manera, son dos (p y T) las variables a determinar para establecer el estado termodinámico del sistema binario, mientras que en el sistema ternario obtenido por agregado de un cosolvente es necesario, además, conocer el valor de x_3 , la concentración de cosolvente. En todos los casos, la concentración de soluto x_2 resulta fijada por el equilibrio con el sólido en las condiciones de p , T y x_3 consideradas. En muy pocos experimentos sucedió que el cosolvente no se mezcló totalmente con el solvente a bajas presiones, separándose una tercera fase en coexistencia con el resto del sistema. Al aumentar la densidad del sistema por agregado de solvente se logró en esos casos la disolución total de esta tercera fase.

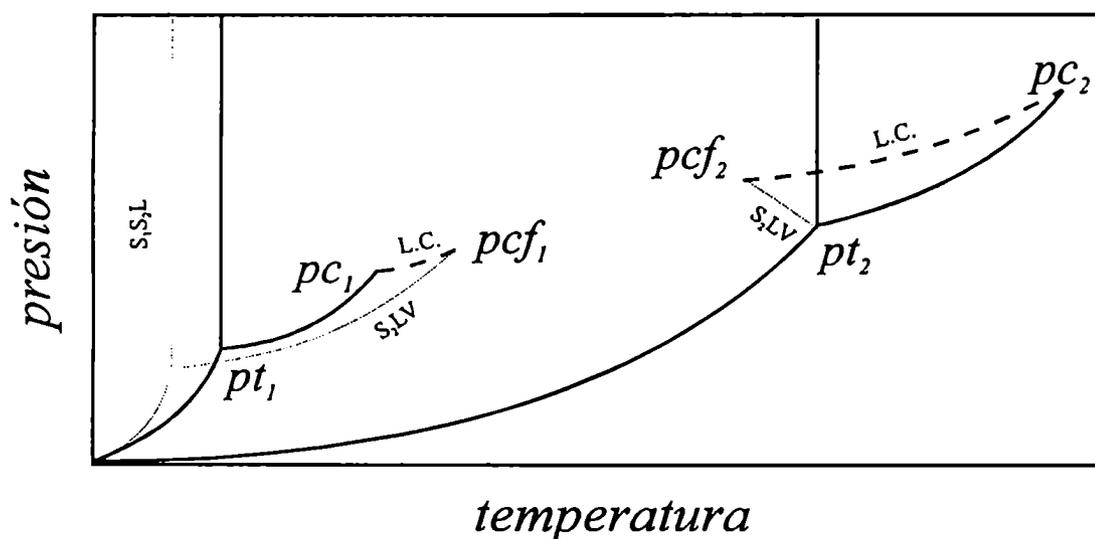


FIGURA 1.4: Proyección p - T de un diagrama de fases de una mezcla binaria con línea crítica discontinua.

En presencia de fases sólidas insolubles, los diagramas de fase muestran cortes en las líneas (o superficies) críticas. La Figura 1.4 representa una proyección p - T de un diagrama de fases de una mezcla binaria. El componente 1 es el solvente y el 2 el soluto (de mayor T_c), siendo

p_{c1} y p_{c2} los puntos críticos de las sustancias puras. Desde el punto triple del soluto (p_{t2}) se extiende hacia mayores presiones la curva de equilibrio entre el soluto sólido, el líquido y el vapor (s_2lv). Su intersección con la línea crítica (L.C.) determina el punto crítico final superior (p_{cf2}). De la misma manera, existe un punto crítico final inferior (p_{cf1}) que, si la solubilidad del componente 2 es baja, no resulta muy lejano al valor de p_{c1} , el punto crítico del solvente puro. Esta proyección del diagrama de fases puede extenderse a mezclas ternarias agregando como tercer variable la concentración de cosolvente, x_3 . En ese caso, la curva crítica se convierte en una superficie, por encima de la cual se desarrollaron las medidas en este trabajo. Al igual que en el caso del sistema binario, es razonable suponer que cuando x_2 y x_3 son chicos (menos de 0.001 y 0.01 respectivamente en este caso) el punto crítico de la mezcla no difiere significativamente del valor que adquiere para la sustancia pura, p_{c1} .

1.2.4 Interpretación microscópica

En soluciones binarias diluidas, la divergencia de propiedades del soluto, como el volumen parcial molar, y demás comportamientos “anómalos” en las cercanías del punto crítico motivaron diversas conjeturas, muchas de las cuales se relacionaron con la existencia sugerida de grandes incrementos de la densidad local de moléculas de solvente alrededor de una de soluto provocados por la cercanía del estado crítico, fenómeno hipotético denominado “clustering crítico” [21].

La estructura de la solución está descrita por la función de distribución radial $g_{ij}(r; T, \rho)$, una cantidad de gran importancia en las teorías modernas de fluidos [22] pues permite acceder a las propiedades termodinámicas de exceso respecto de los sistemas de referencia habituales.

El valor de $g_{ij}(r; T, \rho)$ es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula i a una distancia r de una partícula j , y contiene la información estructural de corto alcance típica de la fase líquida. En la medida en que la densidad del fluido aumenta, g_{ij} cambia de forma, de la simple en Figura 1.5a (correspondiente a un sistema gaseoso) a 1.5b en forma

relativamente continua, es decir, comienza a adquirir estructura cuando la fracción de empaquetamiento ($\pi\rho\sigma^3/6$) se incrementa.

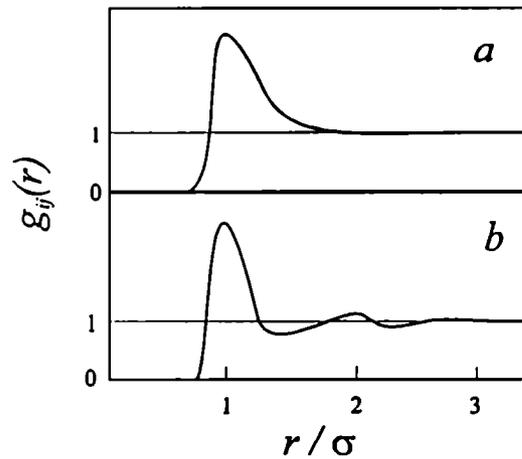


FIGURA 1.5: Función de distribución radial $g_{ij}(r)$ para gases (a) y líquidos (b).

La función de distribución radial puede ser considerada como el producto de dos contribuciones

$$g_{ij}(r) = \exp[-\beta u_{ij}(r)] \cdot y_{ij} \quad (1.10)$$

donde el primer factor corresponde a la interacción de dos partículas aisladas y es, casi únicamente, función de T , mientras que la función de cavidad y_{ij} [23] refleja las interacciones indirectas entre ellas, y depende fuertemente de la densidad. Cuando la densidad del fluido tiende a cero (fase gaseosa)

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g_{ij}(r) = \exp[-\beta u_{ij}(r)] \quad (1.11)$$

la función de cavidad tiende a uno, siendo la termodinámica de la fase gaseosa dependiente de las interacciones atractivas entre las moléculas i y j . En mezclas gaseosas diluidas el segundo coeficiente del virial para la interacción cruzada, B_{ij} contiene esta información:

$$B_{ij} = -\frac{1}{2} \int \exp[-\beta u_{ij}(r)] - 1 \cdot dV \quad (1.12)$$

Según se desprende de 1.11 y 1.12, el coeficiente B_{ij} está relacionado con la función de correlación de a pares en el límite de baja densidad, donde no son apreciables las correlaciones indirectas entre i y j . Si se expresa el potencial intermolecular u_{ij} en términos de los parámetros de Lennard-Jonnes (6,12) [24]

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (1.13)$$

puede calcularse el coeficiente B_{ij} en función de la temperatura reducida $T_r = kT/\epsilon_{ij}$, según

$$B_{ij}(T_r, \sigma_{ij}) = \frac{2}{3} \pi N \sigma_{ij}^3 B_{ij}^*(T_r) \quad (1.14)$$

donde $B_{ij}^* = B_{ij}/\sigma_{ij}^3$ son valores reducidos del segundo coeficiente del virial [24].

La función de distribución radial $g_{ij}(r)$ permite distinguir entre fenómenos de largo alcance y los relacionados con las interacciones intermoleculares, de corto alcance. Muchas funciones termodinámicas están relacionadas con integrales que contienen a $g_{ij}(r)$ [25] y divergen cuando ésta no decae al valor de 1 a largo alcance, lo que sucede al acercarse al punto crítico. Este comportamiento, relacionado con el largo alcance de las fluctuaciones y la alta susceptibilidad del fluido, no puede ser considerado como una evidencia de la existencia de un exceso de moléculas de solvente sobre la del soluto. Por el contrario, la altura de los máximos en $g_{ij}(r)$, fundamentalmente el primero, que da cuenta de la cantidad de moléculas de solvente en una primera esfera de solvatación alrededor de la molécula de soluto, no

resulta muy alterada por el fenómeno crítico. La Figura 1.6 ilustra los cambios en la función de correlación total $h_{12}(r) = g_{12}(r) - 1$ calculada para una mezcla binaria según la aproximación de Perkus Yevick para diversas densidades [1]. Si bien el número de primeros vecinos a una molécula de soluto no resulta muy afectada por la proximidad del punto crítico, las divergencias de las funciones integradas de $h_{12}(r)$ puede explicarse por su comportamiento a largo alcance.

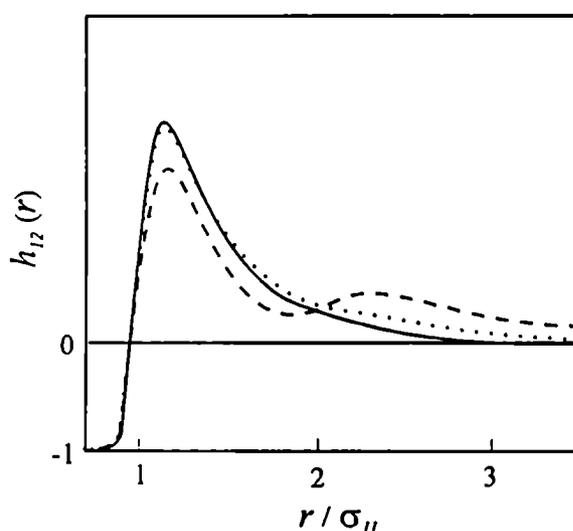


FIGURA 1.6: Función de correlación total $h_{12}(r)$ calculada para diferentes densidades reducidas: $(\rho_{n,1}^* / \rho_c) = 0$ (—); 0.33 (.....) y 1.02 (-----).

Si la magnitud de la interacción 1-2 (o 1-3, solvente-cosolvente) es mayor que la 1-1, el primer máximo en $g_{12}(r)$ (o en $g_{13}(r)$) será mayor que el correspondiente de $g_{11}(r)$. Se puede relacionar estas cantidades considerando las integrales

$$G_{ij} = \int (g_{ij}(r) - 1) \cdot dr \quad (1.15)$$

las que, a través de la ecuación 1.7 y las relaciones de Kirkwood y Buff

$$\rho_{n,1}^* V_2^\infty = 1 + \rho_{n,1}^* (G_{11}^* - G_{12}^\infty) \quad (1.16)$$

$$RT \rho_{n,1}^* \kappa_T^* = 1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^* \quad (1.17)$$

permiten dar a la cantidad $(\partial p / \partial x)_{T,V}^\infty$ una interpretación clara en términos microscópicos, como un balance entre las divergencias a infinito de G_{11}^* y G_{12}^∞ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{T,V}^\infty = RT \rho_{n,1}^* \left[\frac{\rho_{n,1}^* (G_{11}^* - G_{12}^\infty)}{(1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^*)} \right] \quad (1.18)$$

A partir de las relaciones de Ornstein y Zernike para el solvente puro y el soluto a dilución infinita se puede obtener C_{ij} , la transformada de Fourier de la función de correlación directa c_{ij} entre las moléculas i y j

$$C_{11}^* = G_{11}^* (1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^*)^{-1} \quad (1.19)$$

$$C_{12}^\infty = G_{12}^\infty (1 + \rho_{n,1}^* G_{11}^*)^{-1} \quad (1.20)$$

De esta manera, es posible reescribir la ecuación 1.17 en términos de la función de correlación directa, que a diferencia de G_{ij} , no diverge en el punto crítico

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{T,V}^\infty = RT \rho_{n,1}^* (\rho_{n,1}^* C_{11}^* - \rho_{n,1}^* C_{12}^\infty) \quad (1.21)$$

La derivada $(\partial p / \partial x)_{T,V}^\infty$ adquiere entonces el significado de un cambio en la presión debido al balance entre los valores de las funciones de correlación directa entre dos moléculas de solvente y entre una de soluto otra de solvente, correspondiéndose con la idea intuitiva

del “reemplazo” de una molécula de 1 por una de 2. Por otra parte, V_2^∞ también puede relacionarse con la función de correlación directa, a través de 1.15, 1.16 y 1.19:

$$V_2^\infty = RT\kappa_T^*(1 - \rho_{n,1}^* C_{12}^\infty) \quad (1.22)$$

La compresibilidad es la cantidad responsable de la divergencia en V_2^∞ , y en los casos estudiados, donde V_2^∞ tiende a $-\infty$, la integral G_{12}^∞ diverge a $+\infty$ más rápidamente que G_{11}^* , según la ecuación 1.15.

1.2.5 Solubilidad en fluidos supercríticos

La disolución de un soluto sólido o líquido en un fluido supercrítico puede ser analizado termodinámicamente como el resultado de dos procesos simples acoplados: la vaporización del soluto hasta alcanzar la presión de equilibrio a la temperatura de trabajo, p_2^* , y luego un proceso de mezcla entre el soluto en fase gaseosa y la fase fluida (solvente). Esta segunda etapa, asimismo, puede ser descrita a través de la Teoría de Perturbaciones como la apertura de una cavidad en el fluido para alojar al soluto, considerándolo una esfera rígida (paso 1) y, una vez ocupada la cavidad, el encendido de las interacciones atractivas soluto-solvente (paso 2, perturbación). Los pasos 1 y 2 constituyen respectivamente contribuciones positivas y negativas tanto al potencial químico del soluto como a la variación de entalpía del proceso de mezclado.

$$\Delta_{sol}\mu = \Delta_{vap}\mu + \Delta_1\mu + \Delta_2\mu \quad (1.23)$$

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{vap}H + \Delta_1H + \Delta_2H \quad (1.24)$$

Las contribuciones Δ_1H y Δ_2H dependen de la densidad del sistema y de su expansividad. Sin embargo, la fracción de empaquetamiento η del solvente resulta mucho más

determinante del valor de Δ_1H (paso endotérmico) que de Δ_2H (exotérmico). Por ello, en sistemas fluidos densos (líquidos cerca de su punto triple, $\eta = 0.5$) el paso 1 resulta una contribución positiva importante al potencial químico del soluto, que puede interpretarse como una resistencia a la disolución (el agua a temperatura ambiente, en este sentido, puede considerarse una excepción: su expansividad es prácticamente nula). Las fluctuaciones de la densidad son pequeñas en este régimen, de manera que abrir una cavidad en un fluido denso involucra un gran trabajo. El paso 2, por el contrario, contribuye a facilitar la disolución en la medida en que las interacciones soluto-solvente son fuertes, siendo $\Delta_2\mu$ y $\Delta_2H < 0$. De esta manera, en fluidos densos, la solubilidad se incrementa con la temperatura (a presión constante) siendo $\Delta_{sol}H$ dominado por el término Δ_1H , así como $\Delta_{vap}H$, ambas magnitudes positivas.

En el otro extremo, los sistemas gaseosos diluidos ($\eta < 0.05$) presentan una muy reducida o nula contribución del paso 1, debido a que el trabajo necesario para abrir una cavidad en un sistema de baja densidad es muy chico. También Δ_2H es menor que la correspondiente a los sistemas densos, tanto porque el número de moléculas de solvente rodeando al soluto es menor, como porque la distancia media entre las moléculas es más grande. De todos modos, sigue siendo un término negativo importante. Cuando la densidad del sistema es muy baja, el término predominante en $\Delta_{sol}H$ es exclusivamente el $\Delta_{vap}H$, observándose en estos sistemas gaseosos también un incremento de la solubilidad (vinculada en forma directa al incremento de la presión de vapor ideal) al aumentar la temperatura. En la medida en que aumenta η , el término negativo Δ_2H se incrementa en valor absoluto, compensando el valor de $\Delta_{vap}H$ cuando la fracción de empaquetamiento resulta $\eta \cong 0.1$, dependiendo del sistema.

En las cercanías del punto crítico ($\eta_c \cong 0.15$), si bien las contribuciones al potencial químico del soluto $\Delta_1\mu$ y $\Delta_2\mu$ no varían apreciablemente respecto de las correspondientes a un sistema de igual densidad fuera de la zona crítica, y sus valores son intermedios entre el sistema gaseoso y el líquido, la variación de entalpía Δ_1H y Δ_2H están dominadas por la divergencia de la expansividad del solvente α_p . De esta manera, el valor de $\Delta_{sol}H$ resultante depende de las divergencias a $+\infty$ y $-\infty$ de estas cantidades respectivamente. En los casos en que el soluto es no volátil, la solubilidad disminuye con la temperatura en la zona crítica

debido a esta razón: la contribución positiva de $\Delta_{vap}H$ resulta compensada por la suma de los otros términos, en los casos en que la divergencia de Δ_2H supera a la de Δ_1H .

1.2.6 Ecuaciones de estado y reglas de combinación

Las relaciones entre las variables termodinámicas p , T y V de un sistema fluido pueden ser descritas a través de una ecuación de estado con diverso grado de precisión, dependiendo de la región del espacio termodinámico considerado y el número de parámetros ajustables empleados. Las llamadas ecuaciones cúbicas son las vinculadas con la conocida expresión propuesta por van der Waals en 1873:

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2} \quad (1.25)$$

la cual, si bien resulta de gran interés histórico y pedagógico, no resulta cuantitativamente exacta pues sobrevalúa el valor de la compresibilidad crítica ($Z_c = p_c v_c / RT_c$) y predice valores erróneos de la presión de vapor. La ecuación de Redlich-Kwong modificada por Soave (SRK) [26] predice con precisión la presión de vapor de fluidos no polares a presiones moderadas, siendo especialmente útil para el ámbito estudiado en este trabajo. Su principal ventaja es que incorpora una dependencia explícita con la temperatura en el término atractivo:

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{[v(v+b)]T^{1/2}} \quad (1.26)$$

Los parámetros b y a pueden ser calculados a partir de las constantes críticas del gas y del factor acéntrico ω de Pitzer, que da una medida de la pérdida de simetría esférica de las interacciones moleculares.

Una modificación posterior de Peng y Robinson (PR) modificó la dependencia en el volumen reemplazando en el segundo término el divisor $[v(v+b)] T^{1/2}$ por la expresión

$[v(v+b) + b(v-b)] T^{-1/2}$ para mejorar la estimación de los volúmenes molares de la fase líquida, pero se trata esencialmente de una ecuación similar a 1.23. Ambas (SRK y PR) son usadas ampliamente en aplicaciones ingenieriles, fundamentalmente en procesos petroquímicos. El estudio de líquidos polares o con un alto grado de asociación requiere ecuaciones más complicadas. Entre las llamadas "cúbicas", existen algunas propuestas por Abbott y por Patel y Teja [27] que contienen hasta 5 parámetros.

Todas estas ecuaciones cúbicas pueden ser empleadas para mezclas, suponiendo que éstas se comportan como un fluido puro desde el punto de vista de sus propiedades volumétricas en el rango considerado (modelo de un fluido). Para ello deben combinarse los parámetros de los componentes puros para obtener los parámetros del sistema multicomponente a través de una combinación lineal como

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1.27)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (1.28)$$

donde resulta necesario establecer reglas de combinación para calcular los parámetros de interacción cruzada ($i \neq j$). Una forma general de las mismas es:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (1.29)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) \cdot (1 - l_{ij}) \quad (1.30)$$

donde k_{ij} y l_{ij} son parámetros de ajuste adicionales respecto de las simples medias geométrica y aritmética respectivamente. En muchos casos se toma $l_{ij} = 0$, de manera que la combinación 1.25 se reduce a la forma más simple

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (1.31)$$

En la medida en que se desea obtener una mayor cercanía de valores experimentales en un sistema en particular, pueden emplearse reglas de combinación para los parámetros k_{ij} y l_{ij} , que permiten mejorar aún más los ajustes, pero perdiendo naturalmente poder predictivo e interpretativo.

Es necesario destacar que las ecuaciones cúbicas no son las únicas existentes: se ha desarrollado una familia de ecuaciones derivada del teorema del virial [27] tales como la propuesta por Beattie-Bridgeman (expansión polinómica truncada) y la más precisa de Benedict-Webb-Rubin, que incorpora un factor exponencial (puede ser desarrollado en una serie infinita, de manera que contiene todos los términos del polinomio). Modificaciones posteriores incorporaron un gran número de parámetros ajustables (Stobridge 16, Bender 20, etc), que si bien representan con gran precisión fluidos puros, no llegan a ser precisos para mezclas donde, aún con 20 parámetros, se observan desviaciones del orden de 5 % en la zona crítica. La mayor aplicación de estas ecuaciones ha sido la resolución de problemas prácticos relacionados con el gas natural, para el que existe una ecuación de más de 100 parámetros.

Capítulo 2

Los complejos de transferencia de carga

2.1 Introducción

En el desarrollo histórico de la química como disciplina experimental se ha empleado ampliamente el término “complejo”, si bien resulta difícil encontrar una definición precisa del mismo. Se trata de una expresión utilizada en la literatura química para referirse a fenómenos de naturaleza muy diversa, desde el producto de una interacción débil y reversible entre moléculas hasta especies estables, resultado de interacciones fuertes entre sus constituyentes, donde se forman nuevos enlaces covalentes. Asimismo se han descrito complejos entre especies neutras o iónicas, orgánicas e inorgánicas, cuyas síntesis, reactividades y propiedades espectroscópicas fueron comprendidas a través de diversas teorías. Estos modelos evolucionaron desde una descripción básicamente fenomenológica y acotada del problema hacia lo que hoy constituye una comprensión más general del enlace químico, las fuerzas inter e intramoleculares. Mucho tuvo que ver con esto el explosivo aumento en los últimos años de la capacidad y velocidad del cálculo computacional. Tanto el conocimiento a nivel de la mecánica cuántica de problemas cada vez más complicados como la simulación de sistemas de muchas partículas permiten actualmente describir las interacciones presentes en sistemas muy diversos en un contexto general, sin necesidad de recurrir a modelos específicos elaborados para un caso en particular. Sin embargo son utilizados en la literatura química conceptos y definiciones vinculados a modelos históricos, muchos de los cuales siguen siendo de gran utilidad porque permiten tener una comprensión muy intuitiva y esencialmente correcta de los problemas, si bien adolecen de falta de generalidad. Tal es el caso de los llamados “complejos de transferencia de carga”, o “complejos donador-aceptor de electrones”, nombre con el que se estudió en las décadas pasadas a una variedad de compuestos y fenómenos que analizaremos a continuación.

Una definición aceptada de estos complejos [28] postula la formación de una especie a partir de la interacción de dos o más moléculas y/o iones, que debe disociarse reversiblemente en sus componentes al menos en forma parcial, tanto en fase gaseosa como en solución. La contribución del enlace covalente al estado fundamental del complejo puede ser muy poca o

nula, si bien el nombre “transferencia de carga” sugiere lo contrario. En muchos complejos, donde la interacción entre las moléculas es pequeña, se piensa muchas veces erróneamente que el proceso de transferencia de carga provee la mayor contribución a las fuerzas de unión en el estado fundamental (en algunos casos directamente no existe cambio en la distribución de cargas respecto de la existente en las moléculas aisladas). En el espectro de absorción UV-visible de estos complejos se observa habitualmente una banda adicional, respecto de las que corresponden al donador y al aceptor. Este fenómeno espectroscópico es el origen del nombre de esta familia de compuestos, y consiste en una transferencia electrónica intermolecular. Por esta razón, resultaría semánticamente más correcto -aunque poco práctico- llamarlos “complejos que presentan transferencia de carga por absorción de radiación”.

El trabajo pionero de Benesi y Hildebrand [29] reveló por primera vez la existencia de esta banda “adicional” en el espectro UV de soluciones conteniendo I_2 y compuestos aromáticos. Los solventes inertes utilizados en este estudio (y en la mayoría de los trabajos de este tipo) son *n*-heptano y CCl_4 . Si bien la interacción de estas moléculas con las especies donadoras oceptoras es menor que la existente en el resto de los solventes normalmente empleados, no puede decirse que sean “inertes” en forma estricta. Se ha descrito una cantidad de sistemas donde *n*-heptano es un donador y CCl_4 es un aceptor, ambos muy débiles. Los diferentes colores observados en soluciones de I_2 en estos y otros solventes pueden ser explicados en función de la intensidad y ubicación de la banda de transferencia de carga (ver Tabla 2.2). Los autores describieron la formación de una nueva especie (complejo) a través del proceso



cuya constante de asociación fue definida en función de las concentraciones molares del complejo y del aceptor, y de la fracción molar del donador:

$$K_x = \frac{c_{DA}}{[(c_A - c_{DA})x_D]} \quad (2.2)$$

En muchos trabajos posteriores sobre estos y otros sistemas, fue definido en lugar de K_x una constante K_c , donde todas las concentraciones (incluida la del donador) están expresadas en molaridades.

La concentración del complejo puede calcularse a partir del espectro, midiendo los valores de absorbancia (A) de la banda del complejo de transferencia de carga en una celda de paso óptico conocido (l). Conociendo también las concentraciones analíticas del donador (D_0) y del aceptor (A_0), se puede determinar los valores de K_c y de la absorptividad molar del complejo (ϵ_{DA}) a través de la relación [28]

$$\frac{D_0 A_0 l}{A} = \frac{1}{\epsilon_{DA}} \left[(D_0 + A_0) + \left(\frac{1}{K_c} \right) \right] \quad (2.3)$$

graficando $(D_0 A_0 l / A)$ en función de $(D_0 + A_0)$ para diferentes concentraciones del donador y/o el aceptor. El valor de K_c (o K_x) permite tener una idea acerca del tipo de interacción presente en el complejo, así como comparar esta interacción en diferentes sistemas. Este procedimiento, propuesto por Benesi y Hildebrand (B-H) encontró una gran aceptación y dio origen a una gran cantidad de trabajos desarrollados fundamentalmente en las décadas del '50 y el '60 y que fueron la base para el modelo de las estructuras de resonancia desarrollado por Mulliken y colaboradores.

De acuerdo al tipo de electrones u orbitales involucrados en el proceso, Mulliken [30] desarrolló una clasificación sistemática que permite efectuar ciertas generalizaciones útiles.

Los donores y aceptores fueron divididos en dos grandes grupos, de acuerdo a que los orbitales involucrados en la transferencia de carga participen o no en enlaces dentro de las moléculas. Los donores que poseen pares libres (n) tales como aminas, éteres, alcoholes, haluros, etc., interactúan fuertemente con aceptores de electrones. En otros casos se transfieren electrones involucrados en enlaces: puede tratarse de donores σ , tales como hidrocarburos alifáticos, o bien donores π (aromáticos, sistemas policíclicos). Análogamente, los aceptores se clasifican según interactúen a través de orbitales vacantes (v), tales como BX_3 o AlX_3 , donde X es un átomo de halógeno, orbitales σ como HCl o los

halógenos, ó π tales como 1,3,5-trinitrobenceno, p-benzoquinona y en general compuestos aromáticos que poseen sustituyentes atractores de electrones.

La unión entre donores n y aceptores ν , generalmente conduce a complejos muy estables, presentando el estado fundamental una importante contribución covalente. En la escala de Lewis, se trata de buenas bases y ácidos respectivamente, y los aductos que forman pueden claramente ser considerados una especie química diferenciada. No sucede lo mismo con los complejos formados a través de orbitales σ ó π : una misma molécula puede ser dador en un sistema y aceptor de electrones en otro caso, las diferencias no son tan marcadas. También existen ejemplos de dímeros de transferencia de carga, donde la misma molécula es a la vez donador y aceptor. Tal es el caso del dímero de I_2 (I_4), que está bien descrito en la literatura [31,32] y presenta una banda de absorción en el ultravioleta entre $\lambda = 245$ nm y $\lambda = 270$ nm. La Tabla 2.1 muestra algunos ejemplos de donores y aceptores representativos de estas categorías.

TABLA 2.1: Clasificación de donores y aceptores. Algunos ejemplos. ^a

tipo	donores	I_D eV	tipo	aceptores	E_A eV
radical	H	13.6	radical	OH	1.82
	NO	9.3		I	3.06
n	triethylamina (TEA) ^b	7.5	ν	BH ₃	0.038
	dietilsulfuro	8.4		SO ₂	1.11
	dietileter	9.5		SO ₃	1.7
π	mesitileno	8.4	π	1,3,5, trinitrobenceno	0.7
	benceno	9.3		tetracianoetileno (TCNE) ^b	2.2
σ	ciclohexano ^b	9.9	σ	I ₂	2.55
	cloruro de etilo ^b	10.9		CF ₃ I	1.57

^a los datos fueron obtenidos de ref. [33], excepto los señalados con "b"

^b de ref. [28]

2.2 Descripción mecanocuántica simplificada

Según la teoría postulada por Mulliken [34,35] en 1952, el sistema formado por un donador (D) y un aceptor (A) puede ser descrito por una función de onda de la forma

$$\psi_N = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-) \quad (2.4)$$

que describe el estado electrónico fundamental, mientras que

$$\psi_E = a * \psi_1(D^+ - A^-) + b * \psi_0(D, A) \quad (2.5)$$

representa al estado excitado. La transferencia de carga se produce por una transición electrónica entre estos dos estados. En ellos, la función ψ_0 (A,D) corresponde a una descripción del sistema físico formado por las dos moléculas interactuando simplemente a través de fuerzas intermoleculares de tipo dipolar (permanente o inducido), puentes de hidrógeno, fuerzas dispersivas, etc. La función ψ_1 ($D^+ - A^-$) describe una estructura "dativa", en la cual un electrón del donador fue transferido al aceptor. Si las funciones de estado están normalizadas, los coeficientes de la combinación lineal están vinculados por

$$a^2 + 2abS_{01} + b^2 = 1 \quad (2.6)$$

$$a *^2 - 2a * b * S_{01} + b *^2 = 1 \quad (2.7)$$

donde $S_{01} = \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle$ es una integral de solapamiento de las funciones de onda.

Según este modelo, la asociación molecular observada en el estado electrónico fundamental debe atribuirse, por un lado, a las interacciones convencionales, de tipo "físico", descritas por ψ_0 , y por otro, a la estabilización extra brindada por la transferencia de carga. La

magnitud de esta estabilización en exceso está relacionada con los coeficientes de la combinación lineal 2.4. En el caso de interacción débil, es decir, cuando la contribución de la forma dativa al estado fundamental es pequeña, la teoría de perturbaciones permite evaluar la relación b/a en una aproximación de segundo orden, según

$$\frac{b}{a} \cong \frac{H_{01} - S_{01}W_0}{W_1 - W_0} \quad (2.8)$$

$$\frac{b^*}{a^*} \cong \frac{-(H_{01} - S_{01}W_1)}{W_1 - W_0} \quad (2.9)$$

donde $H_{01} = \langle \psi_0 | H | \psi_1 \rangle$, mientras que $W_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ y $W_1 = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle$ son los valores medios de la energía del sistema en los estados ψ_0 y ψ_1 respectivamente.

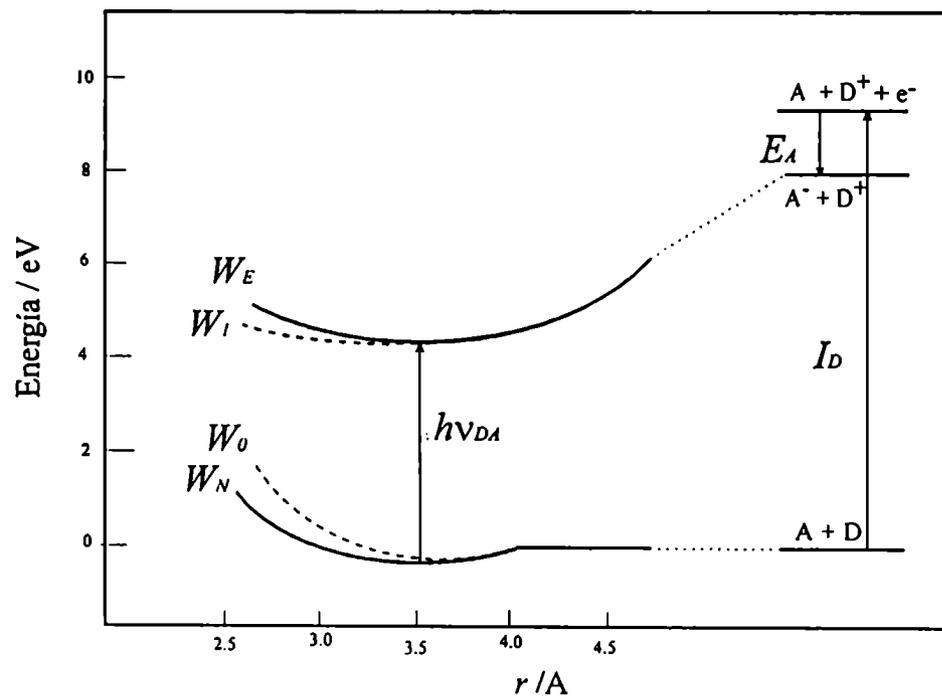


FIGURA 2.1: Diagrama de energía en función de la distancia r entre el aceptor y el donador para un caso de interacción débil (en este ejemplo, I_2 -benceno).

De esta forma, los elementos de matriz no diagonales H_{01} y S_{01} determinan el peso relativo del término dativo en el estado fundamental. Asimismo, si la diferencia de energías entre el estado no ligado y el dativo ($W_1 - W_0$) es muy grande, la mezcla de estados resulta menor. En este último caso, cuando la contribución del término dativo al estado fundamental es pequeña, el sistema puede ser descrito por un esquema como el representado en la Figura 2.1 para el complejo I₂-benceno [34]. La curva W_0 corresponde a la energía del estado electrónico fundamental descrita por ψ_0 en función de la distancia D-A. Presenta un pequeño mínimo originado en una estabilización debida a las fuerzas intermoleculares (G_0). La curva W_N se refiere a la función de onda ψ_N (ec. 2.4), y coincide con la anterior cuando la distancia intermolecular es grande, pero en la zona atractiva adquiere valores de energías menores, debido a la estabilización por resonancia con la estructura dativa (X_0). Asimismo, se observa que el mínimo se desplaza a distancias menores, debido al carácter parcial de par iónico adquirido por el complejo. Una descripción similar puede efectuarse del estado excitado, donde la curva W_1 sufre un efecto contrario al de W_0 : la desestabilización (X_1) debida a la pérdida de carácter iónico de la estructura resonante en el estado excitado. Tanto para W_1 como para W_E resulta muy importante la estabilización respecto de las especies (iónicas) aisladas (G_1). La energía $h\nu_{CT}$, correspondiente a la transición electrónica entre los estados W_N y W_E , puede ser entonces tratada en función de las energías de ionización del donador (I_D), la afinidad electrónica del aceptor (E_A) y las cantidades mencionadas X_0 , X_1 , G_0 y G_1 , según [28]

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A + G_0 - G_1 + X_0 + X_1 \quad (2.10)$$

La teoría de perturbaciones permite evaluar las cantidades X_0 y X_1 según

$$W_N = \langle \psi_N | H | \psi_N \rangle \cong W_0 - \left[\frac{(H_{01} - S_{01}W_0)^2}{W_1 - W_0} \right] = W_0 - X_0 \quad (2.11)$$

$$W_E = \langle \psi_E | H | \psi_E \rangle \cong W_1 + \left[\frac{(H_{01} - S_{01}W_1)^2}{W_1 - W_0} \right] = W_1 + X_1 \quad (2.12)$$

Para complejos débiles, como los formados por I_2 con moléculas aromáticas, estas contribuciones son menores, lo mismo que la cantidad G_0 , la estabilización del estado no dativo, respecto del valor de G_1 . Este último puede aproximarse por $-e^2/d_{DA}$, la cantidad de energía liberada al acercar dos cargas opuestas hasta una distancia d_{DA} , la distancia de equilibrio del complejo en el estado excitado. De esta forma, una expresión simplificada de la ecuación 2.10 para complejos de interacción débil resulta [28,36]

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A - \frac{e^2}{d_{DA}} \quad (2.13)$$

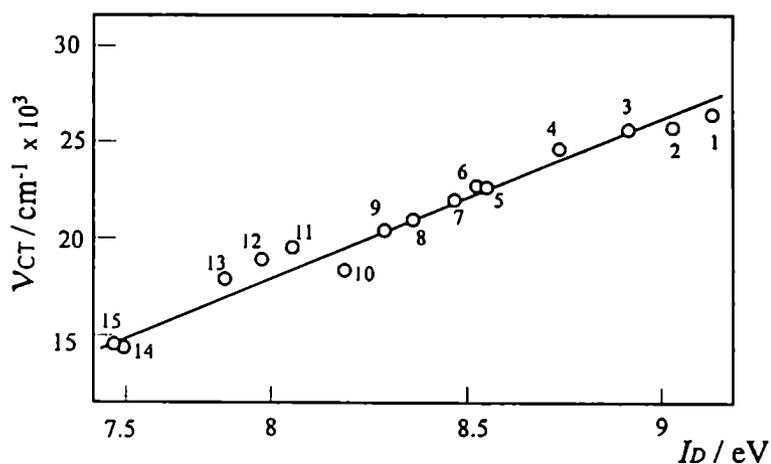


FIGURA 2.2: Posición de la banda de transferencia de carga en el espectro ultravioleta en función de la energía de ionización del donador (I_D) para el sistema formado por tetracianoetileno (TCNE, aceptor) y los siguientes donores: 1: benceno; 2: clorobenceno; 3: tolueno; 4: o-xileno; 5: p-xileno; 6: mesitileno; 7: estireno; 8: bifenilo; 9: anisol; 10: naftaleno; 11: dureno; 12: pentametilbenceno; 13: hexametilbenceno; 14: azuleno; 15: antraceno.

Se ha observado una dependencia lineal entre la energía $h\nu_{CT}$ y la I_D del donador en una serie homóloga de moléculas donoras con un determinado aceptor. La Figura 2.2 ilustra este comportamiento en un conjunto de donores aromáticos respecto de tetracianoetileno (TCNE).

La Figura 2.3 ilustra en forma cualitativa el mismo diagrama de energías originado en las ecuaciones 2.4 y 2.5, pero para un caso de interacción fuerte, $\text{BF}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_3$ [28,34]. En este caso, la aplicación de la teoría de perturbaciones deja de ser válida y no puede efectuarse un análisis similar al realizado hasta ahora. La relación observada en el caso anterior entre I_D , E_A y $h\nu_{CT}$ deja de verificarse.

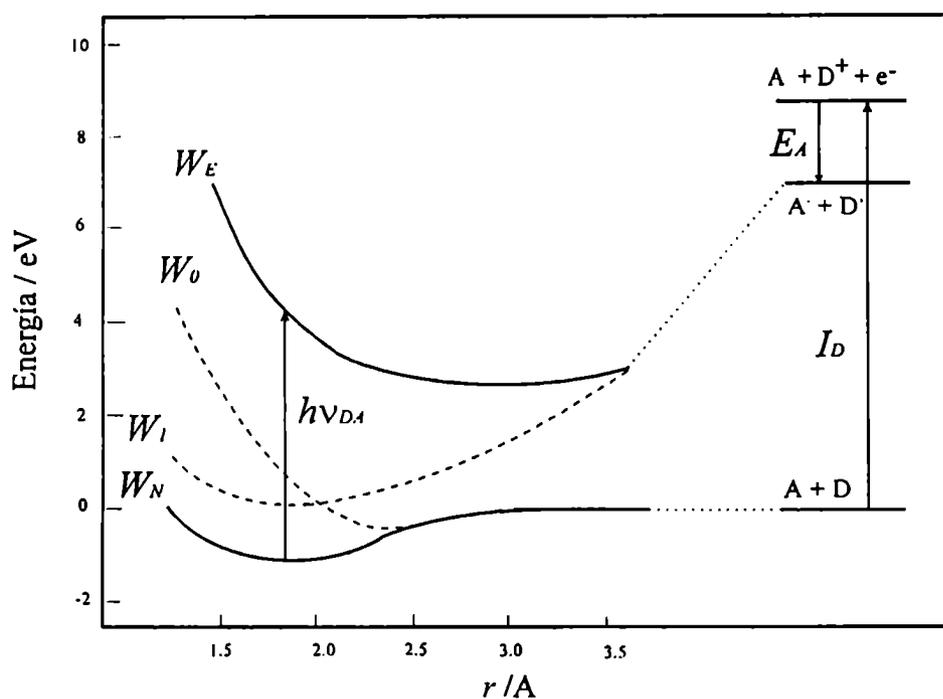


FIGURA 2.3: Diagrama de energía en función de la distancia r entre el aceptor y el donor para un caso de interacción fuerte (en este ejemplo, $\text{BF}_3 - \text{N}(\text{CH}_3)_3$).

La intensidad de la banda de transferencia de carga está relacionada con μ_{EN} , el momento de la transición electrónica entre el estado ψ_N y el ψ_E , definido por

$$\mu_{EN} = -e \left\langle \psi_E \left| \sum_i r_i \right| \psi_N \right\rangle \quad (2.14)$$

donde r_i es la distancia vectorial del i -ésimo electrón respecto del origen. Puede aproximarse esta expresión por

$$\mu_{EN} \cong a * b (\mu_{11} - \mu_{00}) + (aa * -bb *) (\mu_{01} - S_{01} \mu_{00}) \quad (2.15)$$

donde

$$\mu_{00} = -e \left\langle \psi_0 \left| \sum_i r_i \right| \psi_0 \right\rangle \quad (2.16 \text{ a})$$

$$\mu_{11} = -e \left\langle \psi_1 \left| \sum_i r_i \right| \psi_1 \right\rangle \quad (2.16 \text{ b})$$

$$\mu_{01} = -e \left\langle \psi_0 \left| \sum_i r_i \right| \psi_1 \right\rangle \quad (2.16 \text{ c})$$

según las definiciones 2.4 y 2.5. El primer término en la ecuación 2.15 corresponde fundamentalmente al cambio en el momento dipolar producido por transferir un electrón de D a A manteniendo los núcleos fijos, y resulta la contribución más importante a la intensidad de la transición cuando el coeficiente b es grande (complejos con un alto grado de resonancia entre los estados dativo y no ligado). Por el contrario, cuando $b \rightarrow 0$ el segundo término en la ecuación 2.15 es el principal. Está relacionado con la superposición de los orbitales del donador y el aceptor (S_{01}), y por lo tanto es de esperar que, para estos complejos débiles, las transiciones de tipo π - σ^* (por ejemplo benceno- I_2) sean de mayor intensidad que las π - π^* .

Un aceptor como I_2 posee un orbital σ^* particularmente extendido en el espacio, de manera que produce una superposición importante con los orbitales del donador, resultando en una intensidad apreciable de la señal de transferencia de carga.

Las estimaciones efectuadas a partir de la teoría de Mulliken son estrictamente comparables con resultados experimentales en sistemas gaseosos de baja densidad, debido a que están basadas en cálculos sobre moléculas aisladas. El solvente puede afectar en gran medida a las propiedades del complejo, como se verá más adelante (Tabla 2.3) al analizar un mismo complejo estudiado en ambas fases.

2.3 Dinámica del proceso de transferencia de carga

Investigaciones recientes efectuadas sobre estos complejos se han dedicado a estudiar los fenómenos dinámicos que tienen lugar a partir de la absorción de la radiación y la formación del complejo. Un esquema simplificado de los distintos procesos posibles puede verse en la Figura 2.4.

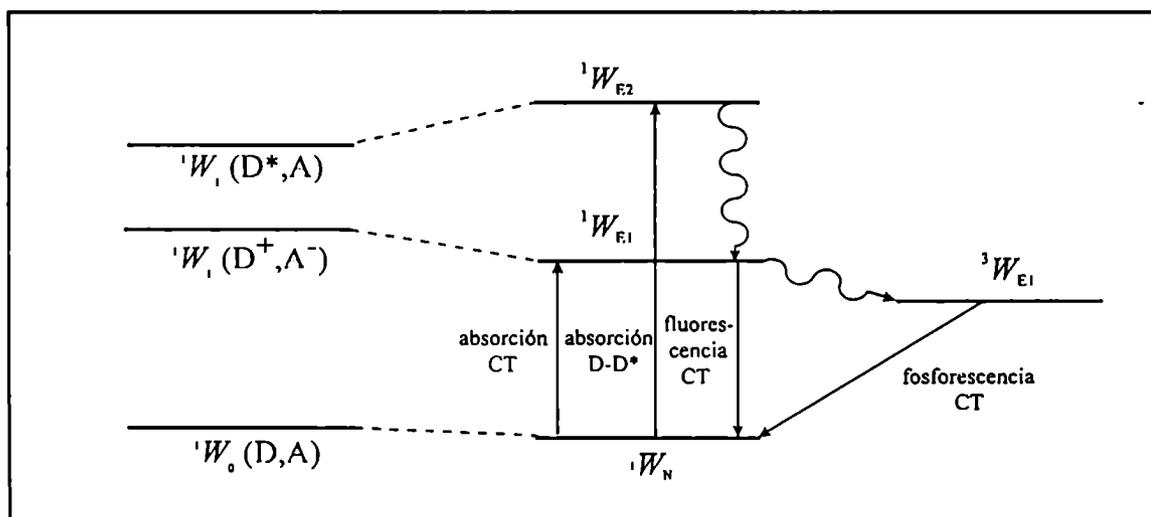


FIGURA 2.4: Diagrama de energías para las transiciones electrónicas presentes en un sistema donador - aceptor.

Las técnicas modernas de fotólisis con resolución en el pico y en el femtosegundo permiten detectar especies transientes de corta vida, medir la intensidad de la radiación emitida desde el estado de transferencia de carga, así como efectuar un análisis detallado de reacciones de fotodisociación. Los complejos de I_2 han sido especialmente estudiados en este sentido [37-40] debido a que la fotodisociación de la molécula de I_2 es muy conocida, existiendo diversos mecanismos que han sido propuestos y analizados en detalle [36, 41]. Se ha determinado experimentalmente el tiempo de vida del par I_2 -benceno en fase gaseosa en unos 0.8 ps [38].

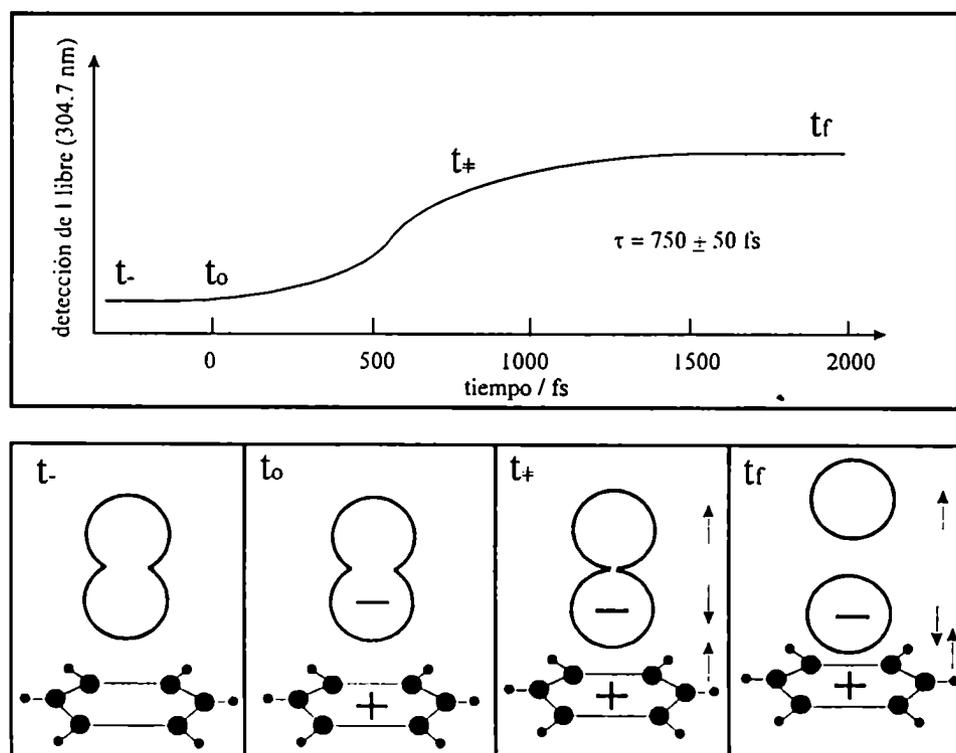


FIGURA 2.5: Cinética de formación de I atómico a partir de la excitación del complejo I_2 -benceno en su banda de transferencia de carga ($\lambda = 275$ nm) con un pulso de 1 fs a $t = t_0$. El esquema inferior ilustra los cambios estructurales sufridos por el complejo tras la excitación electrónica, culminando con la disociación de I_2 .

La Figura 2.5 presenta los resultados obtenidos por Zewail *et al* [38] para la cinética de formación del átomo de I libre en una experiencia de haces moleculares donde se excita la transición de transferencia de carga con un laser resuelto en el femtosegundo a $\lambda = 275$ nm. La detección se efectúa con otro laser sintonizado en $\lambda = 304.7$ nm, donde absorbe el I libre pero no lo hace el complejo ni las moléculas aisladas. Este segundo laser produce la ionización del átomo libre que es detectado por un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo (MS-TOF).

Asimismo se determinó en benceno líquido el tiempo promedio en que una molécula de I₂ permanece cerca de una de benceno antes de moverse hacia otra vecina, tanto experimentalmente [42] como a través de una simulación empleando dinámica molecular [37], con resultados relativamente coincidentes entre 0.7 y 0.2 ps.

En otros complejos tienen lugar procesos distintos a la fotodisociación desde el estado de transferencia de carga, fundamentalmente cuando este estado excitado resulta estable y su tiempo de vida es mayor. Si la transición hacia el estado fundamental no está acompañada de un cambio considerable de la coordenadas nucleares, resultan favorecidos los procesos radiativos. La emisión desde el estado excitado de los complejos de transferencia de carga (exciplexos) ha sido observada en muchos sistemas π - π o n - π , tales como 1,2,4,5-tetraciano benceno-benceno [28] y alquilaminas-naftaleno [43].

2.4 Propiedades termodinámicas y espectroscópicas

2.4.1 Características generales

A partir del método sugerido por Benesi y Hildebrand (ecuación 2.3) y sus modificaciones posteriores [28, 44-48] se determinaron los parámetros K_c y ϵ_{DA} para una gran cantidad de complejos, observándose grados de asociación molecular muy diferente. La Tabla 2.2 presenta algunos ejemplos característicos de los diversos sistemas estudiados en solución a temperatura ambiente. Pueden observarse las tendencias señaladas en cuanto a las variaciones de λ_{max} para un conjunto de donores del mismo tipo, respecto de un mismo

aceptor, así como la mayor estabilidad de los complejos correspondientes a donores más fuertes, medida a través del aumento de K_c o del valor absoluto de ΔH . El efecto de la polaridad del solvente sobre la estabilización del estado fundamental puede observarse en el caso trimetilamina-SO₂, mientras que por el contrario, un solvente polar disminuye K_c para hexametilbenceno-TCNE, donde es el estado excitado el que presenta un mayor carácter de par iónico.

TABLA 2.2: Algunos sistemas donor-aceptor representativos, estudiados en solución a temperatura ambiente ($T = 293 \text{ K}$)^a.

tipo	donor	aceptor	solvente	λ_{max} nm	ϵ_{DA} m ² .mol ⁻¹	K_c dm ³ .mol ⁻¹	$-\Delta H$ kJ.mol ⁻¹
σ - σ	CH ₃ I	I ₂	n-heptano	298	>1000 ^e	0.15 a 0.6 ^e	
	ciclohexano	I ₂	n-heptano	~245	>2000 ^e	<0.04 ^e	6.7
π - σ	1,3,5-C ₆ H ₃ F ₃	I ₂	n-heptano	no se observa señal			
	fluorobenceno	I ₂	n-heptano	286	2320	0.05	5.0
	benceno	I ₂	n-heptano ^{c,d}	288-295	1200-1800	0.15-0.25	6.8
	<i>p</i> -xileno	I ₂	CCl ₄ ^c	304	1010	0.31	9.2
	mesitileno	I ₂	CCl ₄ ^{c,d}	332	885-1020	0.82	12
	hexametilbenceno	I ₂	CCl ₄	371	669	1.45	15.0
π - π	hexametilbenceno	ICl	CCl ₄ ^c	334	400	22.7	
	<i>p</i> -xileno	TCNE	CH ₂ Cl ₂ ^c	461	265	0.49	14.2
	hexametilbenceno	TCNE	CCl ₄	532	478	148	
π -rad	hexametilbenceno	TCNE	CH ₂ Cl ₂	546	439	16.8	
	<i>o</i> -xileno	I (atómico)	CCl ₄	590	340	7.4	18.5
n - σ	dietileter	I ₂	n-heptano	252	565	0.86	17.6
	NH ₃	I ₂	n-heptano ^b	229	2340	67	20.2
	metilamina	I ₂	n-heptano ^b	245	2120	530	29.8
	dimetilamina	I ₂	n-heptano ^b	256	2680	6800	41.2
	trimetilamina	I ₂	n-heptano ^b	266	3130	12100	50.8
n ?- σ	piridina	I ₂	n-heptano ^c	236	5170	132	
n - π	<i>N,N</i> dimetilnilina	C ₆ F ₆	n-hexano	316	73.6	0.42	
n - ν	trimetilamina	SO ₂	<i>n</i> -heptano ^c	273	500	2550	46.2
	trimetilamina	SO ₂	CCl ₂ H ₂	258	527	63500	63.8

^a los datos fueron obtenidos de ref. [28] y [49], excepto los señalados con “^b”.

^b de referencia [50].

^c $T = 298 \text{ K}$

^d los rangos presentados abarcan los resultados de varias determinaciones diferentes.

^e en complejos “de contacto” la separación de K_c y ϵ_{DA} se efectúa a través de un modelo. Los rangos informados corresponden a valores obtenidos suponiendo diferentes valores de Δd .

Una clasificación propuesta por W. B. Person [51] permite distinguir entre cuatro tipos de complejos de transferencia de carga: los compuestos (estructuras estables, con formación de enlaces covalentes), complejos fuertes, complejos débiles y complejos “de contacto” o colisionales, en los que la transferencia de carga tiene lugar a través de la absorción de un fotón de energía adecuada en el momento del encuentro aleatorio de una molécula de donador con una del aceptor. Considerando la ecuación 2.3, si $D_0 \gg A_0$ (una condición habitual en la mayor parte de las determinaciones experimentales en solventes a presión y temperatura ambiente), se cumple para la absorbancia de la banda de transferencia de carga la relación

$$A = \frac{D_0 A_0 K_c l \epsilon_{DA}}{(1 + K_c D_0)} \tag{2.17}$$

La curva descrita por A en función de D_0 según esta expresión (Figura 2.6), permite efectuar esta clasificación de los complejos a partir de determinar tres regiones delimitadas por parámetros arbitrarios.

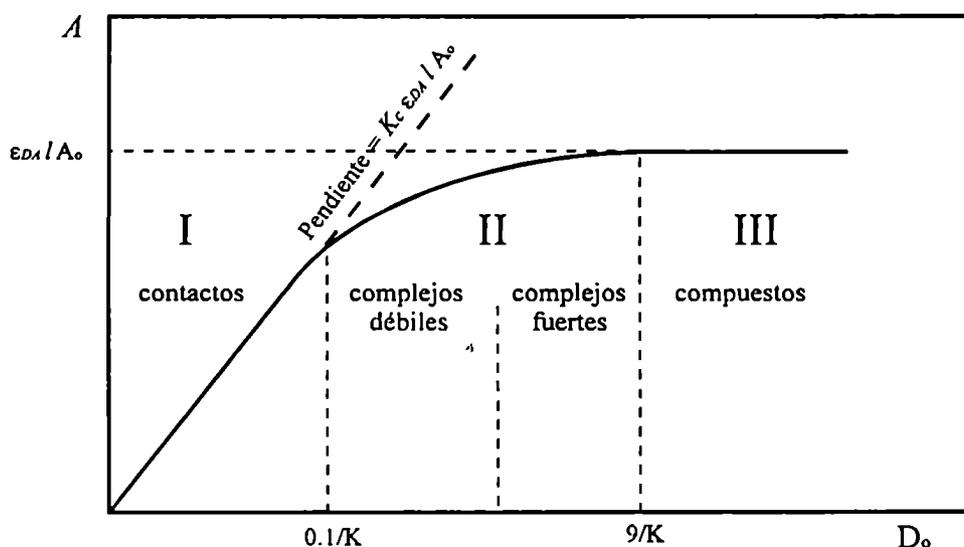


FIGURA 2.6: Absorbancia en función de la concentración del donador D_0 , para una concentración fija de aceptor A_0 .

En la región I ($K_c D_0 \ll 1$), se verifica que la absorbancia aumenta linealmente con D_0 (manteniendo la concentración A_0 constante), según

$$A = D_0 A_0 K_c l \epsilon_{DA} \quad (2.18)$$

De la relación lineal sólo puede obtenerse el producto entre los parámetros K_c y ϵ_{DA} , pero no sus valores individuales. Esta expresión es la esperada de un modelo colisional, donde el número de complejos (o colisiones) por unidad de volumen es directamente proporcional al número de especies donoras yceptoras. La teoría de colisiones [52] permite relacionar el valor de K_c con propiedades microscópicas del sistema tales como el diámetro medio molecular, $d_{12} = [(d_1 + d_2)/2]$ y la distancia máxima a la que se produce el fenómeno de transferencia de carga, Δd , según la expresión [53]

$$c_{DA} = \frac{A}{\epsilon_{DA} l} = 37.84 \cdot 10^{-4} D_0 A_0 d_{12}^2 \Delta d \quad (2.19)$$

Considerando los valores de $\Delta d = 0.94 \text{ \AA}$ y $d_{12} = 10 \text{ \AA}$, Prue estimó [54] el valor de una constante colisional en alrededor de $0.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Este valor es muy similar al determinado para los sistemas I_2 -benceno en solución (Tabla 2.3) y establece una cota teórica mínima para los posibles valores que puede alcanzar K_c , en el extremo de interacción específica nula. De esta manera, el complejo I_2 -benceno en solución parece estar en el límite entre los llamados complejos "de contacto" y los débiles (si bien la dispersión de los valores es grande). En fase gaseosa, en cambio, la constante es mucho mayor.

La región II, definida entre los límites arbitrarios $0.1/K_c < D_0 < 9/K_c$ corresponde a los complejos débiles y a los fuertes. Person no estableció un criterio para discernir entre ellos, y en ambos casos se pueden obtener por separado los valores de K_c y ϵ_{DA} por el método de B-H (ecuación 2.3). Por último, en la región III ($K_c D_0 \gg 1$), la constante de asociación es muy grande y/o el donor está en un gran exceso. La concentración de aceptor, complejoado totalmente, determina el valor de $A = \epsilon_{DA} l A_0$. En este caso se tiene acceso solamente al coeficiente de extinción pero no a la constante.

El valor límite al que puede llevarse experimentalmente a las concentraciones de A y D depende de la solubilidad de las especies en un determinado solvente, si se trabaja en fase líquida, o de su presión de vapor si se lo hace en fase gaseosa. En muchos casos estos factores no permitieron trabajar en la zona II aún cuando la interacción donor-aceptor fuera fuerte. Tal ha sido el caso del estudio en fase gaseosa de los complejos de I_2 con diversos metil-bencenos: siendo la presión de vapor de éstos muy inferior a la de benceno, el estudio efectuado a muy bajas concentraciones, tanto para tolueno y los xilenos como para mesitileno, no permitió conocer en forma separada K_c y ϵ_{DA} para esos complejos [55]. Si bien se podía aumentar D_0 trabajando a mayores temperaturas, el complejo se volvía inestable por encima de 120 °C debido a reacciones de sustitución en los compuestos aromáticos. Por otra parte, a mayor temperatura disminuía el valor de K_c , resultando por lo tanto más difícil su distinción de ϵ_{DA} . Un trabajo similar [56] efectuado anteriormente sobre el complejo I_2 -benceno en fase gaseosa, en cambio, permitió acceder a la zona II aumentando mucho D_0 , si bien la interacción en este caso es menor que la existente en los complejos de I_2 con los metil-bencenos. La presión de vapor considerablemente mayor y la menor reactividad de benceno hacia I_2 (comparada con los metil-bencenos) hicieron posible trabajar con altas concentraciones a temperaturas moderadamente elevadas (70 °C).

2.4.2 Los complejos en fase gaseosa y sus diferencias

La necesidad de trabajar con concentraciones altas (del orden de 1 a 3 10^{-2} mol dm^{-3}) del donador y el aceptor en fase gaseosa a temperaturas moderadas, limitó enormemente la cantidad de sistemas estudiados en esas condiciones. Los halógenos (y en particular I_2) son los aceptores σ más ampliamente estudiados en fase gaseosa, mientras que la molécula de tetraciano-etileno (TCNE) es el aceptor π más frecuentemente utilizado. Entre los donadores π aromáticos el benceno fue más empleado por las razones antes mencionadas, mientras que como donador de tipo n se estudiaron éteres, sulfuros de alquilo y aminas alifáticas y aromáticas. La tabla 2.3 reúne la información de algunos complejos que fueron muy estudiados tanto en fase gaseosa como en solución. En general, se observó que, para complejos débiles, al pasar de fase gaseosa a solución disminuye K_c , aumenta ϵ_{DA} , se

produce un corrimiento al rojo de la banda de transferencia de carga y disminuye ΔU (o ΔH) de la reacción. El valor de ΔU se obtiene a partir de la ecuación de van't Hoff, representando $\ln K_c$ en función de T^{-1} . Si se emplea presiones parciales en lugar de concentraciones (*i.e.* K_p en lugar de K_c) la pendiente obtenida será ΔH en lugar de ΔU . La diferencia entre estas cantidades en fase gaseosa ($\Delta H = \Delta U - RT$) desaparece en solución, donde se calcula indistintamente ΔU o ΔH .

TABLA 2.3: Propiedades espectroscópicas y termodinámicas de complejos de transferencia de carga en fase gaseosa y en solución a 298 K.^a

	donor	aceptor	fase	λ_{max} nm	ϵ_{DA} m ² mol ⁻¹	K_c mol ⁻¹ dm ³	$-\Delta H$ kJ.mol ⁻¹
π - σ	benceno	I ₂	gaseosa	268	165±10	4.5	10.9
			<i>n</i> -heptano ^f	288-295	1200-1800	0.15-0.25	6.8
			CCl ₄ ^f	290-296	1346-1760	0.15-0.19	5.7
			<i>n</i> -heptano ^b	288	808±8	0.356	
π - σ	mesitileno	I ₂	gaseosa	301-305	116±10 ^g		16.4
			CCl ₄ ^f	332	885-1020	0.82	12
			<i>n</i> -heptano ^b			0.98	
σ - σ	I ₂	I ₂	gaseosa	255 (267) ^c	300	1.7	12.2
			CCl ₄	288	1600	0.13	4.2
π - π	mesitileno	TCNE	gaseosa	423	125±37.5	1020+350	41.6
			<i>n</i> -heptano	445-447	168	13.6	18.9
n - σ	dietilsulfuro	I ₂	gaseosa ^e	290	1680±29	191±20	37.8
			gaseosa ^e	290	350±100	750±250	34.9
			<i>n</i> -heptano ^f	302	2640-2980	180-210	32.8-34.9
n - ν	trimetilamina	SO ₂	gaseosa	276	570	340±25	40.7
			<i>n</i> -heptano	273	500	2550±50	46.2
			CCl ₂ H ₂ ^d	258	527	63500	63.8

^a determinadas por el método de Benesi-Hildebrand, referencias [28] y [49], excepto las indicadas con "b".

^b determinadas por el método de actividad constante, referencias [57] y [58].

^c superpuesto a absorción de I₂.

^d $T = 293$ K.

^e se presentan las dos determinaciones existentes en fase gaseosa por tratarse de resultados muy diferentes.

^f los rangos presentados abarcan los resultados obtenidos en varias determinaciones.

^g calculado en este trabajo, Cap. 6.

Dado que el producto ($K_c \epsilon_{DA}$) resulta en general más confiable que los valores separados de la constante y la absorptividad molar (a veces incluso resulta imposible separarlos), en muchos casos se determinó ΔU a partir de la variación del $\ln (K_c \epsilon_{DA})$ con T^{-1} . Los valores de K_c en fase gaseosa son obtenidos por extrapolación a temperatura ambiente de la recta obtenida, dado que las medidas fueron efectuadas en general a temperaturas mayores. Si bien ϵ_{DA} varía con la temperatura (se produce un ensanchamiento de la banda y por lo tanto una disminución de la absorptividad molar medida en el máximo de la misma), en la mayor parte de los trabajos existentes no se analizó esta dependencia. En algunos casos se consideró que se trataba de un cambio menor, o a lo sumo del orden del error experimental con que se determina el coeficiente de extinción (entre 10 y 30 %). Las extrapolaciones de K_c consideran por lo tanto a ϵ_{DA} independiente de la temperatura, lo que introduce una incertidumbre importante en la determinación en fase gaseosa de ambas cantidades, así como en ΔU , cuyo valor es en realidad un límite superior al valor obtenido si se conociera el verdadero valor de ϵ_{DA} a cada temperatura. En los casos en que la banda de transferencia de carga está bien resuelta en el espectro, el ensanchamiento puede evaluarse midiendo el aumento de $\Delta \nu_{1/2}$ al aumentar la temperatura [59].

En pocos casos se determinó el valor de K_c por un método alternativo, obteniéndose una buena concordancia con el valor obtenido por la vía espectroscópica. Para el complejo de SO_2 con trimetilamina, se determinó que $K_c = 140 \pm 6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ a 313 K, a través de mediciones de p , V y T del sistema gaseoso [60,61], siendo el valor estimado por el método B-H a esa temperatura $154 \pm 12 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$. También el sistema I_2 -benceno fue estudiado en fase gaseosa por métodos no espectroscópicos [62], obteniéndose un valor parecido al presentado en la Tabla 2.3 ($K_c = 3.4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ a 300 K).

A pesar de las dificultades señaladas en la determinación de valores confiables en fase gaseosa, resultan claras las diferencias existentes en las propiedades termodinámicas y espectroscópicas para estos complejos al pasar de fase gaseosa a solución. Los casos presentados son representativos de una gran cantidad de sistemas estudiados en los que puede apreciarse el cumplimiento de las tendencias antes mencionadas al pasar de una fase a la otra en cuanto a las variaciones de K_c , ϵ_{DA} , ΔH y corrimientos solvatocrómicos en complejos de interacción débil. Este comportamiento marcadamente diferente de los

complejos de transferencia de carga en los regímenes líquido y gaseoso plantearon muchos interrogantes acerca de la naturaleza del fenómeno de asociación molecular.

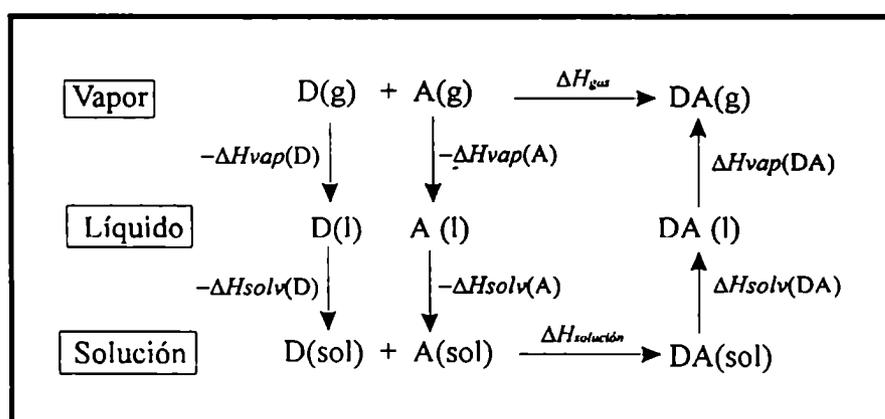


FIGURA 2.7: Ciclo que relaciona la entalpía molar del proceso de asociación en fase líquida y gaseosa, a través de las entalpías de vaporización y de solvatación.

Desde el punto de vista termodinámico resulta razonable la existencia de una diferencia en ΔU (o ΔH) en ambas fases. A través de un ciclo sencillo como el de la Figura 2.7 se puede expresar el valor de ΔH para el equilibrio de asociación en fase gaseosa en función de ΔH en fase líquida, la diferencia de entalpías de solvatación del producto y los reactivos y la diferencia de ΔH de vaporización de los mismos:

$$\Delta H^0(\text{gas}) = \Delta H^0(\text{soln}) - \Delta_{\text{vap}}H(\text{A}) - \Delta_{\text{vap}}H(\text{D}) + \Delta_{\text{vap}}H(\text{DA}) + \Delta(\Delta_{\text{solv}}H) \quad (2.20)$$

Si se considera idealidad en el proceso de mezclado ($\Delta_{\text{solv}}H = 0$), y suponiendo que las energías de vaporización son similares para A, D y DA (alrededor de 20 a 30 kJ/mol), la variación de entalpía en fase gaseosa será más negativa que en solución, siendo la diferencia del orden de, precisamente, la entalpía de vaporización de un mol de líquido.

Puede estimarse también los $\Delta_{solv}H$ para reactivos y productos, en lugar de suponerlos nulos, a través del modelo de mezclas regulares [63], según

$$\Delta_{solv}H(D) = V_D \phi_1^2 (\delta_D - \delta_1)^2 \quad (2.21)$$

donde V_D es el volumen molar del donador puro (en fase líquida), ϕ_1 es la fracción en volumen del solvente y δ_D y δ_1 son los parámetros de solubilidad [64] del donador y del solvente respectivamente. Expresiones similares a (2.21) se pueden plantear para $\Delta_{solv}H$ del aceptor y del complejo. En este último caso, el parámetro de solubilidad se estima como la media geométrica de δ_D y δ_A . Evaluando estas cantidades para el complejo I₂-benceno [35] se obtiene un valor de $\Delta(\Delta_{solv}H) = + 5$ kJ/mol. Se trata de una cantidad que disminuye la diferencia entre el ΔH en ambas fases estimada para el caso ideal, si bien no llega a cambiar el signo de la misma. De esta forma, la formación del complejo resulta más favorecida en fase gaseosa, siendo la diferencia de ΔH del orden de 15 a 25 kJ/mol. Los valores presentados en la Tabla 2.3 no muestran una diferencia de esa magnitud sino mucho menor, por lo que este tratamiento aproximado sólo puede predecir o justificar en forma cualitativa la variación de ΔH observada.

En cuanto a las características espectrales de la transferencia de carga, en fase gaseosa la banda presenta una gran similitud con la registrada en solución respecto de su ancho ($\Delta\nu_{1/2}$), falta de estructura fina y asimetría, resultando en muchos casos prácticamente superponibles más allá de los cambios ya señalados en λ_{max} y ϵ_{DA} . El corrimiento hacia valores de menor energía de la señal puede ser interpretado según el ciclo sencillo de la Figura 2.8, donde los subíndices N y E se refieren al estado fundamental y al excitado respectivamente, y ΔX es una energía de estabilización por solvatación. De esta manera,

$$h\nu_{CT}(\text{gas}) = h\nu_{CT}(\text{soln}) - [\Delta X_E - \Delta X_N] \quad (2.22)$$

En el caso de los complejos de yodo con la serie aromática de los metil-bencenos, se observa una correlación entre la fuerza de la interacción (medida a través del valor de K_c o del ΔH) y

la magnitud del corrimiento $[\Delta X_E - \Delta X_N]$. Por el contrario, complejos de I_2 con donores tipo "n" como los sulfuros del alquilo, donde el estado fundamental posee un importante carácter "dativo", presentan corrimientos menores. Para los complejos muy estables de I_2 con aminas o de SO_2 con trimetilamina se observa una inversión del desplazamiento solvatocrómico, siendo la transición en fase gaseosa de menor energía que en fase líquida (ver Tabla 1.3).

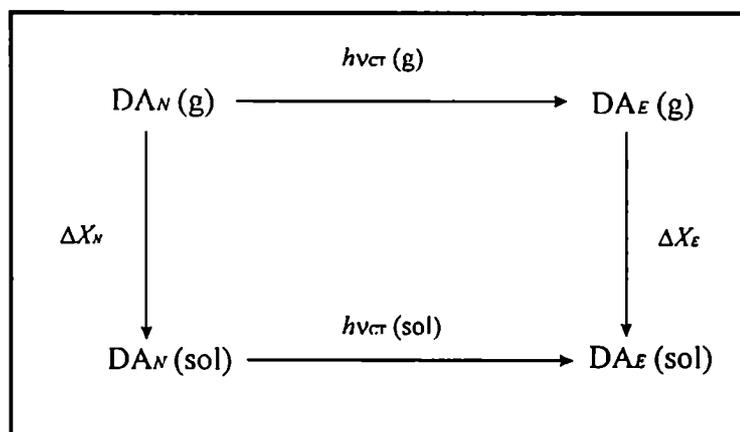


FIGURA 2.8: La variación de $h\nu_{CT}$ en los distintos medios como función de la estabilización por solvatación de los estados fundamental y excitado.

Estos efectos han sido interpretados a través de un modelo sencillo [65-69] basado en la polarización diferencial del solvente respecto del estado fundamental y el excitado, verificándose una relación lineal entre la energía de la transición de transferencia de carga y una función

$$h\nu_{CT} \propto \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \quad (2.23)$$

donde n_0 es el índice de refracción del solvente. Una extrapolación a valores de $n_0 = 1$ (vacío) permite estimar un valor para $h\nu_{CT}$ que presenta una gran concordancia con el valor

medido en fase gaseosa. La pendiente de esta regresión varía con el solvente empleado, pero todas las curvas convergen al mismo valor extrapolado de fase gaseosa para un dado complejo. Aquellos complejos en los que se observa un corrimiento solvatocrómico hacia el rojo al pasar de fase gaseosa a solución de *n*-heptano o CCl₄ (casi todos los presentados en la Tabla 2.3), incrementan este desplazamiento al pasar a solventes más polares, como cloroformo o CCl₂H₂. Análogamente, en los complejos como el formado por trimetilamina-SO₂ o trietilamina-I₂, donde el corrimiento solvatocrómico se verifica en el sentido contrario, también aumenta este desplazamiento al azul al pasar a solventes de mayor polaridad. De esta manera, el sentido y la magnitud del corrimiento permite tener una idea cualitativa de cómo son los coeficientes de mezcla *a* y *b* en la ecuación 2.4. Un mayor aporte de la función de onda "dativa" (ψ_I) en la construcción de ψ_N resulta en una mayor separación de cargas en el estado fundamental, determinando una estabilización mayor de éste al incorporar el solvente.

Otros autores [70] interpretaron estos corrimientos a través de dos contribuciones: la relacionada con una estabilización dieléctrica por parte del solvente y un efecto "jaula" que produce un acercamiento más prolongado del donador y el aceptor, fundamentalmente en los casos donde la curva de energía potencial del estado fundamental tiene un mínimo poco pronunciado (ver Figura 2.1). Esta segunda interpretación pretende cubrir ciertas discrepancias encontradas al analizar el conjunto de resultados experimentales existentes, exclusivamente en términos de la correlación 2.23. El efecto es similar al observado en complejos en solución cuando se aplica sobre la misma altas presiones [71].

La gran diferencia en los valores registrados de la absorptividad molar de las bandas de transferencia de carga en solución y en fase gaseosa también encontró variadas explicaciones de tipo cualitativo. Diversos factores han sido citados como posibles causantes de este fenómeno. Por un lado, es esperable un incremento pequeño de la intensidad en cualquier transición electrónica al pasar de fase gaseosa a solución, simplemente originado en el cambio del campo eléctrico efectivo existente cuando la radiación atraviesa los distintos medios. El modelo sencillo propuesto por Chako y Buckingham [72,73] permite obtener un valor aproximado de esta cantidad a través de

$$\frac{\epsilon_{sol}}{\epsilon_{gas}} = \frac{1}{n_0} \left[\frac{n_0^2 + 2}{3} \right]^2 \quad (2.24)$$

donde n_0 es el índice de refracción del líquido. El cociente de los coeficientes de extinción resulta $\epsilon_{sol}/\epsilon_{gas} = 1.33$ si se considera un valor de $n_0 = 1.5$ (típico de los solventes usados). De esta manera, puede afirmarse que sólo una pequeña fracción del aumento de ϵ_{DA} observado se debe al cambio del medio dieléctrico que rodea al complejo.

Rice [64] sugirió que la existencia de un gran número de orientaciones posibles entre el donador y el aceptor en fase gaseosa, particularmente en el caso de los complejos débiles, favorecen la disminución de ϵ_{DA} respecto del complejo en solución, donde las orientaciones activas ópticamente resultan más favorables. Asimismo, el efecto “jaula” del solvente mencionado antes, también produce una disminución de la distancia intermolecular media donador-aceptor y el correspondiente aumento en la superposición de los orbitales. Estos factores han sido analizados en un trabajo reciente [37] para I_2 -benceno a través de cálculos moleculares efectuados para diferentes geometrías del complejo. Los detalles del mismo se analizan juntamente con resultados de nuestros propios cálculos en la sección 6.1.1.

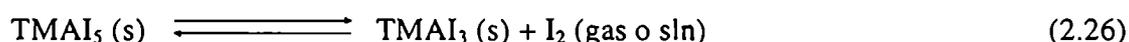
2.4.3 El método de la actividad constante

Además de las aproximaciones señaladas anteriormente, las expresiones del tipo de la ecuación 2.3 no tienen en cuenta posibles desviaciones a la idealidad de las soluciones estudiadas, pues consideran para el cálculo de las constantes de asociación las concentraciones de las especies en lugar de sus actividades. Si bien se emplea en la bibliografía constantemente la terminología correspondiente al equilibrio químico, y en particular la letra K para representar un cociente de concentraciones, debe tenerse presente siempre que la constante de asociación, estrictamente, debe calcularse como

$$K_c = \frac{a_{DA}}{a_D a_A} = \frac{c_{DA}}{c_D c_A} \cdot \frac{\gamma_{DA}}{\gamma_D \gamma_A} \quad (2.25)$$

donde el cociente de los coeficientes de actividad en la escala de Henry ($\gamma_{DA} / \gamma_D \gamma_A$) es un factor adicional que no es considerado en el tratamiento de B-H. Este ha sido uno de los aspectos más criticados de este método, fundamentalmente cuando fue aplicado a complejos débiles. En esos complejos, la concentración del donador alcanzó valores superiores a 1 mol.dm^{-3} en ciertos casos, para acceder a la región donde es posible separar las contribuciones de K_c y ϵ_{DA} (zona II de la Figura 2.6). En esas condiciones es necesario considerar explícitamente la contribución de, al menos, el coeficiente de actividad del donador (γ_D) (suponiendo que las concentraciones del aceptor y del complejo son suficientemente bajas como para que $\gamma_{DA} = \gamma_A = 1$).

Un método alternativo al de B-H ha sido empleado [74,75] para estudiar estos sistemas, en los que se efectúa una determinación espectrofotométrica sobre soluciones donde la actividad de I_2 está fijada por un equilibrio químico. El equilibrio entre pentaioduro de tetrametilamonio (TMAI_5) y triioduro de tetrametilamonio (TMAI_3) sólidos permite tener, tanto en fase gaseosa como en solución, una actividad de I_2 constante y conocida a cada temperatura.



La ventaja de utilizar esta "fuente" de I_2 en lugar del sólido puro consiste en que es posible trabajar con actividad constante de I_2 a concentraciones bajas ($< 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$), especialmente en solventes no polares donde las concentraciones de saturación en presencia de $I_2 (\text{s})$ son muy altas. En el caso de I_2 -benceno en particular [74], se determinó K_c por este método midiendo solamente el valor de la absorbancia a $\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$ en función de la concentración de benceno (c_D). A esa longitud de onda es donde absorbe la molécula de I_2 , y de esta manera se cuantifica el I_2 total, la suma de la especie libre (c_A) y asociada (c_{DA}), según

$$A_{522} = \epsilon_{522} l c_A^{total} = \epsilon_{522} l (c_A + K_c c_A c_D \gamma_D) \quad (2.27)$$

En las condiciones experimentales, c_A y c_{DA} se encuentran en el límite de Henry, de manera que el único coeficiente de actividad que puede variar respecto de la unidad es γ_D . El cociente entre la pendiente cuando $c_D \rightarrow 0$ y la ordenada al origen de la expresión 2.27 da el valor de K_c . De esta forma, no es necesario recurrir a la banda de transferencia de carga para obtener la constante. Por otra parte, se puede también obtener el valor de ϵ_{DA} en forma independiente, tomando el cociente de los incrementos de la absorbancia en la banda de $\lambda_{max} = 522$ y la de transferencia de carga. Dado que ambos incrementos se deben a un aumento en la concentración del complejo, directamente se obtiene ϵ_{DA} como

$$\epsilon_{DA} = \epsilon_{522} \frac{\Delta A_{DA}}{\Delta A_{522}} \quad (2.28)$$

Los valores de K_c y ϵ_{DA} informados a través de este método alternativo (denominado “de actividad constante”) difieren notablemente (entre el 50 y el 70 %) de los calculados empleando el método de B-H, como puede apreciarse en la Tabla 2.3. De esta manera, al considerar las desviaciones a la idealidad de las soluciones se obtienen resultados que, si bien siguen siendo muy diferentes a los de fase gaseosa, acortan notablemente la diferencia anteriormente establecida por el método de B-H.

2.4.4 Efecto de la complejación sobre las transiciones electrónicas del aceptor

Para los complejos de I_2 con donores de tipo n (éteres, sulfuros y aminas) se ha descrito un desdoblamiento de la banda de absorción en el visible debido a la fuerte interacción de los mismos con el orbital σ^* de I_2 . De esta manera, una molécula de I_2 libre sigue absorbiendo a 522 nm mientras que una que está unida al donador lo hace a 437 nm (con dietilsulfuro) [74] o a 414 nm (con trimetilamina) [76]. La existencia de un punto isobéptico permite aplicar en estos sistemas el método de la actividad constante para determinar K_c , trabajando a la longitud de onda en la que los coeficientes de extinción de ambas especies son iguales. En fase gaseosa se observa el mismo fenómeno, si bien el desdoblamiento es menor (por ejemplo, la banda de I_2 -dietilsulfuro tiene el máximo en 455 nm [75]). En todos estos casos

existe también la banda de transferencia de carga en el uv, con las mismas características antes descritas.

Los complejos de I_2 con benceno y sus derivados no presentan estos desdoblamientos de la banda en el visible, al igual que muchos otros complejos débiles, para los que la banda de I_2 permanece esencialmente inalterada. Por lo tanto, su área ó su altura serán proporcional a la concentración total de I_2 en el sistema (libre y en forma de complejo de transferencia de carga).

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3.1 Introducción

La investigación de sistemas fluidos comprimidos se lleva a cabo en celdas de alta presión que permiten investigar diversos procesos fisicoquímicos tales como equilibrios de fases, reacciones químicas, etc. Según la presión máxima que deben soportar se utilizan diversos materiales y diseños. Las celdas visuales construídas con un cilindro hueco de vidrio o zafiro resisten generalmente hasta 200 MPa, siendo necesario un dispositivo metálico para trabajar a presiones mayores. Una celda de acero con ventanas gruesas de zafiro puede soportar presiones de hasta 1 GPa. Para mayores presiones se requiere una celda de diamante, que soporta hasta 50 GPa. La celda debe permitir el ingreso y egreso del fluido, un control y medición adecuados de la presión y la temperatura, así como la obtención de información experimental directa de la misma (espectroscópica, visual, electroquímica, etc).

La cercanía del punto crítico presenta dificultades adicionales, relacionadas con las características singulares del estado de estabilidad marginal comentados en la Sección 1.2:

- puede producirse un gradiente de densidad originado por el campo gravitatorio terrestre una fuerza muy débil que, sin embargo, en un sistema de alta susceptibilidad, establece un gradiente de sedimentación, efecto que no se aprecia en condiciones normales. Esto solamente se verifica a unas pocas décimas de Kelvin de la temperatura crítica, región en la que se ha observado hasta un 15 % de variación en la densidad de una columna de fluido de unos pocos centímetros de altura [77].
- la opalescencia crítica produce una dispersión de la radiación empleada en medidas ópticas. La ley de Beer pierde aplicabilidad en estas condiciones.
- ciertas propiedades de transporte como la difusividad térmica y la viscosidad también presentan grandes variaciones cerca del punto crítico. Si bien la conductividad térmica λ

aumenta, no compensa el incremento de la capacidad calorífica C_p , de manera que la difusividad térmica $\Lambda = \lambda / \rho_{n,l} \cdot C_p$ tiende a anularse. También el coeficiente de difusión para mezclas binarias disminuye en la región crítica [78]. Por ello, debe considerarse en el diseño que los tiempos de equilibración térmica y mecánica son más largos que en sistemas convencionales.

- pequeñas variaciones de la temperatura en el interior del sistema, aún de décimas de Kelvin, pueden determinar grandes gradientes de densidad y con ello inhomogeneidades importantes en el sistema.
- el cálculo de la densidad del sistema a través de una ecuación de estado conduce a incertezas importantes en los valores de $\rho_{n,l}$, aún cuando p y T son medidos con gran precisión. Un estudio efectuado en eteno puro mostró que un control razonable de la presión y temperatura ($\pm 0.2\%$ y ± 0.1 K respectivamente, comparable al estimado para las mediciones de este trabajo), determina una incerteza mayor al 1% en la densidad calculada, en una zona del espacio de las fases que se extiende en alrededor de 1 MPa y de 10 K por encima del punto crítico. La Figura 3.1 presenta las regiones correspondientes a incertidumbres superiores al 1% en la densidad para diferentes errores experimentales en la presión y la temperatura [79].
- la indeterminación de la densidad es aún mayor en presencia de impurezas en el fluido, debido a que, a dilución infinita de la impureza, la variación del volumen molar es proporcional a la compresibilidad isotérmica del solvente puro, κ_T , que diverge fuertemente. Por esta razón es necesario emplear gases de alta pureza.

La mayor parte de estas complicaciones están relacionadas con un entorno inmediato del punto crítico. Trabajando a temperaturas algo superiores (de 5 a 10 grados) la mayor parte de estos efectos son insignificantes, y es en esas condiciones que se desarrolla el presente

trabajo. Naturalmente, la cercanía relativa del punto crítico determina en gran medida el comportamiento del sistema, pues muchas propiedades termodinámicas presentan un comportamiento singular en un rango amplio de temperaturas y presiones alrededor de p_c y T_c .

El diseño y construcción del sistema de medida, y particularmente de la celda, debe tener en cuenta las características particulares del sistema a medir, tanto en sus aspectos termodinámicos (precisión requerida en la medición de T y p , volumen de la celda, material empleado en la construcción de la celda y en los cierres de alta presión), como espectrofotométricos (medida del paso óptico, materiales de las ventanas).

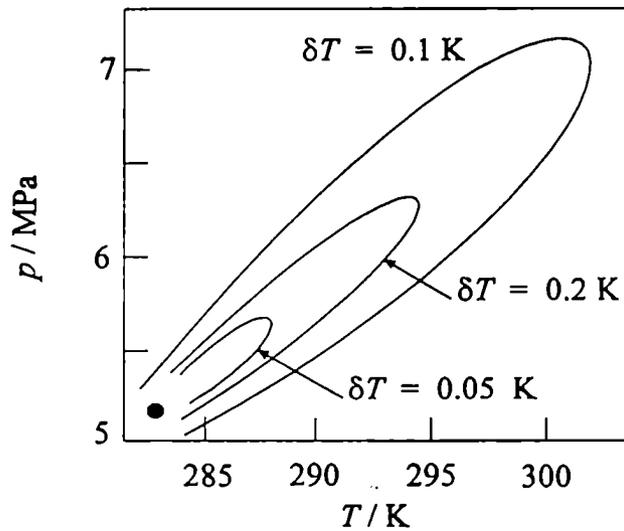


FIGURA 3.1: Regiones en el espacio termodinámico p - T alrededor del punto crítico de etano ($T_c = 282.33 \text{ K}$) donde la densidad es incierta en más del 1 %, para los controles experimentales de la temperatura indicados.

3.2 La celda espectrofotométrica de alta presión y su sistema de carga

3.2.1 Descripción del equipo utilizado

El estudio de soluciones de iodo molecular a alta presión presentó en el pasado dificultades relacionadas con la gran reactividad del iodo en las paredes del recipiente de acero inoxidable, material habitualmente empleado en la construcción de dispositivos presurizables [80,81]. Las celdas de acero inoxidable utilizadas debían ser cubiertas con una capa de níquel depositado electrolíticamente, a fin de hacer más lentas las reacciones que, de todas maneras, complicaban la medición.

Por esta razón, para el presente estudio se diseñó y construyó una celda en otro material, que resolviera este problema. Luego de un ensayo con distintos metales, se prefirió usar titanio de alta pureza (grado 1). El titanio es totalmente inerte al ataque por halógenos, hipoclorito y otros oxidantes, y por esa razón es muy empleado en instalaciones industriales donde el acero resulta inadecuado debido a la corrosión. El titanio es además un material de alta dureza y resistente a la tracción, lo que lo hace adecuado para la construcción de este tipo de celdas donde las dimensiones son lo más pequeñas posibles, por lo que las paredes son delgadas, pero deben soportar altas presiones [82]. El diseño de la celda asimismo tuvo en cuenta que un paso óptico tan pequeño (del orden del milímetro) debía poder conocerse y reproducirse con el menor error posible, dado que de su precisión depende el error en todas las concentraciones determinadas espectrofotométricamente. Para ello se pensó en que la separación entre las ventanas de zafiro estuviera dada por espaciadores rígidos, y que al cerrar la celda acercando las ventanas, se pudiera roscar la tapa hasta que estos espaciadores entraran en contacto, dejando las ventanas a una distancia fija y bien conocida.

En la figura 3.2 puede verse un corte transversal de la celda, que consta de un cuerpo central cilíndrico (1), en cuyo interior se alojan dos soportes (4) que sostienen en sus extremos sendas ventanas de zafiro (2) de 5 mm de espesor y 15 mm de diámetro. Un soporte

(izquierda) se fija por medio de una tuerca externa contra la celda apretando una arandela de teflon (7). El otro soporte (derecha) es móvil, quitándolo se tiene acceso al interior de la celda para cargar el yodo, colocar el agitador magnético o limpiar con solventes (etanol, acetona) las paredes internas. En este caso el cierre de presión consiste en dos o-rings de vitón (8). Las ventanas están apoyadas en los soportes sobre unos anillos de teflon ultradelgado que efectúan el cierre de presión, y sostenidas en esa posición por los espaciadores (3) que las mantienen unidas a los soportes, a los que están roscados.

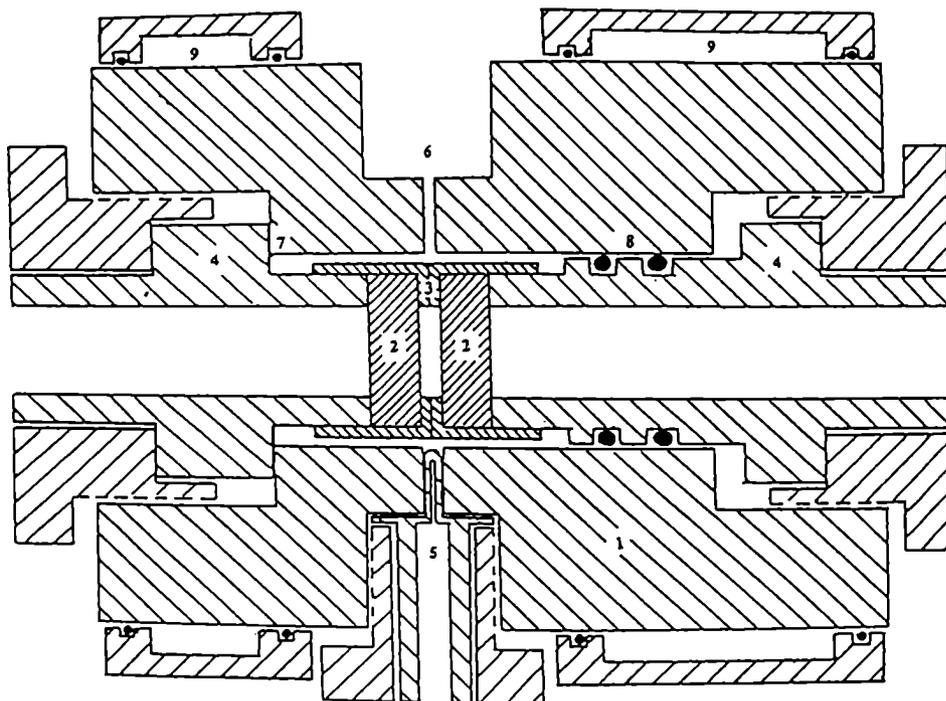


FIGURA 3.2: Celda espectrofotométrica de alta presión. 1: cuerpo de la celda ; 2: ventanas de zafiro ; 3: espaciadores ; 4: soportes ; 5: termistor ; 6: orificio de ingreso ; 7: arandela de teflon ; 8: o-rings ; 9: camisa de termostatación.

En la figura puede verse cómo, al estar la celda cerrada, los espaciadores se tocan determinando el valor del paso óptico con gran precisión. Para que el fluido acceda al espacio entre las ventanas, se efectuaron en el espaciador unido al soporte móvil unos canales de unas décimas de milímetro. De esta manera, el fluido ocupa el volumen existente entre las ventanas y los espacios libres entre el cuerpo de la celda y los soportes y espaciadores, desde la arandela (7) hasta el primer o-ring (8). No figura en el esquema (para mayor claridad) un orificio efectuado en el cuerpo de la celda que aloja al agitador magnético de 3 mm de largo y donde se coloca el iodo sólido. Al quedar ubicado debajo de las ventanas, el contenido de esta cavidad permanece fuera del camino óptico. Un solo conducto de entrada (6) permite el ingreso del fluido en la celda. Del otro lado, un orificio similar es ocupado por una pieza de pared muy delgada, cerrada en su extremo (5), donde se coloca un termistor en miniatura encapsulado en vidrio. El termistor se encuentra inmerso en un baño de silicona para mejorar la transferencia de calor hacia el sensor. De esta forma se mide la temperatura en el corazón de la celda, a la menor distancia posible de la zona de medida. Finalmente, una camisa de termostatación (9) se colocó una vez que la celda fue cerrada. Se trata de dos piezas cilíndricas de aluminio que se unen herméticamente a la celda a través de o-rings. Están conectadas con mangueras de látex entre sí y a un criostato que circula agua y controla la temperatura en la celda.

La zona central de la celda no puede ser cubierta por la camisa porque allí se conectan la entrada del fluido y la pieza que contiene al termistor, pero se cubre con material aislante (poliuretano) de manera de minimizar la pérdida de calor al medio ambiente. El soporte móvil (4) tiene una longitud tal que permite insertar entre los espaciadores un anillo de 4 mm de espesor, originando un paso óptico mayor alternativo. Esto permite medir señales menores con mucho mayor precisión.

En los cierres de presión se emplea fundamentalmente teflon por ser un material muy inerte frente a iodo. Los o-rings de nitrilo y de silicona ensayados reaccionaban o absorbían iodo, mientras que los de vitón resultaron mucho más estables.

Una vez que la celda es cargada con el sólido, cerrada y conectada al criostato, se la coloca en el espectrofotómetro uniéndola al sistema de carga descrito en la Figura 3.3.

Para agregar cantidades precisas de fluido en la celda en forma sucesiva, se llena inicialmente una bomba manual marca HiP de 20 cm³ (2) empleando el cilindro comercial del gas (1), en este caso Xe o SF₆. Un baño de hielo permite enfriar la bomba manual de manera de incrementar el pasaje de gas desde el cilindro por condensación del líquido dentro de la bomba. Con el fluido contenido en la bomba manual, se carga el sistema a través de una válvula aguja (3), que regula el flujo de gas entrante. Un transductor Wika (5) que opera en el rango de 10 a 100 bar permite medir la presión en la línea. La señal (intensidad de corriente continua) es recibida por un multímetro Keithley 175 de 4½ dígitos (4).

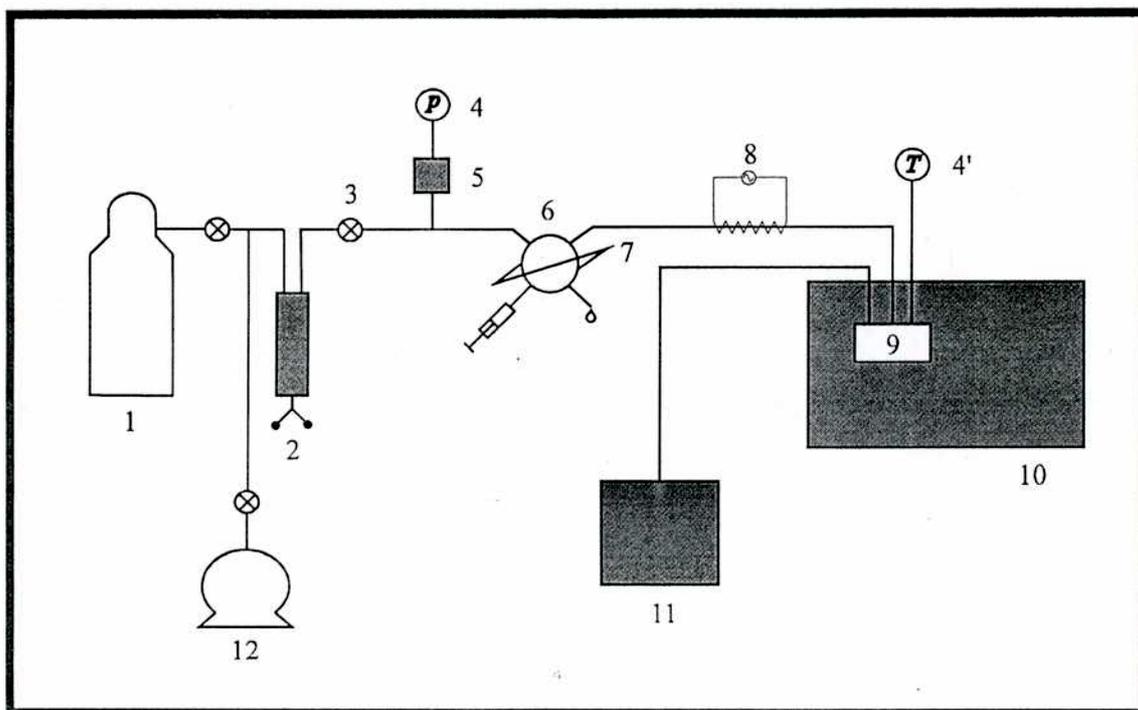


FIGURA 3.3: Sistema auxiliar de medición: 1: recipiente comercial de Xe/SF₆; 2: bomba manual; 3: válvula aguja; 4: multímetros; 5: transductor de presión; 6: válvula inyectora de seis vías; 7: capilar de inyección de cosolvente líquido; 8: resistencia calefactora; 9: celda; 10: espectrofotómetro; 11: criostato; 12: bomba de vacío.

El agregado del cosolvente líquido (benceno o mesitileno) se efectúa a través de un capilar de volumen conocido (7), el que es llenado con una jeringa. Una válvula de seis vías (6) permite insertar el capilar conteniendo el cosolvente en la línea y arrastrarlo con el gas hasta la celda. Esto se efectúa siempre en el momento de la primer carga de gas, que lleva consigo por arrastre prácticamente a todo el líquido. Los agregados posteriores de solvente, según se pudo verificar siguiendo la concentración del cosolvente a través de su banda de absorción en el ultravioleta, terminan por incorporar las cantidades remanentes de líquido.

La temperatura fue controlada con un criostato Julabo V40 (11) a la centésima de Kelvin en condiciones óptimas. La capacidad reguladora del criostato resulta muy dependiente de la constancia de la temperatura ambiente: una refrigeración potente de la habitación donde se efectúan las medidas mejora notablemente la estabilidad de la temperatura y la presión medidas. Asimismo, se eliminaron fluctuaciones en la densidad y en las concentraciones medidas calentando la cañería que alimenta a la celda por medio de una cinta calefactora flexible (8). De esta manera, se evitó el reflujó del fluido contenido en la celda cuando ésta se encuentra a una temperatura mayor que la ambiente. La resistencia del termistor se midió con el método de las cuatro puntas (circulando una corriente constante y midiendo la caída de potencial en la resistencia) con un multímetro Fluke 8840 A, de 5½ dígitos (4). La línea se evacuó por medio de una bomba de vacío (12).

Se efectuaron pruebas hidráulicas para controlar que no existieran pérdidas, tanto en la celda como en la porción de la línea donde se mide la presión, que resulta en ese aspecto parte del sistema -si bien se evita el flujo de materia desde la celda a esta porción de la cañería-.

3.2.2 Calibración de los sensores y determinación de los parámetros de la celda

Sensor de presión: El transductor Wika empleado para medir la presión en el sistema fue alimentado con una fuente de 25 V y la corriente de salida medida con el multímetro antes indicado. Para calibrar su respuesta se utilizó una balanza de pesos muertos marca Ruska, que permite conocer con mucha precisión el valor de la presión. En el rango de presiones

estudiado, la linealidad en la respuesta del transductor es muy alta. Se repitió la calibración varias veces a lo largo del período en que se efectuaron las mediciones, registrándose pequeños corrimientos en el valor de la ordenada al origen, y una constancia grande en el de la pendiente. Los valores estimados con la recta de calibración respecto de los determinados con la balanza de peso muerto no difieren en más del 0.2 % en promedio, y en forma uniforme para todo el rango de presiones analizado. Por esta razón se informan los valores de p con cuatro cifras significativas.

Sensores de temperatura: Se emplearon dos termistores diferentes, uno de $4.7 \text{ k}\Omega$ a 298 K para la zona de baja temperatura (medidas en Xe) y otro de $10 \text{ k}\Omega$ a 298 K , que es más sensible en la región de temperaturas mayores a 320 K (medidas en SF_6). En ambos casos se calibraron respecto de una resistencia de referencia de platino, de 100Ω a 273 K marca Heraeus, en un rango de temperaturas similar al empleado en las mediciones. La dispersión de los valores medidos en la resistencia patrón respecto de la calibración es en todos los casos menor a 0.02 K . De todos modos, la incertidumbre en la medición de la temperatura resultó un poco mayor, debido a las fluctuaciones instantáneas observadas durante cada corrida, que llegaron a ser de hasta 0.04 K . Este último valor parece ser una estimación más conservadora del error cometido en esta medida. Tanto la presión como la temperatura son medidas con gran precisión en este trabajo.

Paso óptico de la celda: Como fue dicho anteriormente, la incertidumbre en el valor del paso óptico determina en buena medida (junto con la de la absortividad molar) la magnitud del error experimental cometido. Para determinar tanto el valor del camino óptico como su error, se lo calibró repetidamente comparando la absorbancia en el máximo de absorción en el visible de soluciones acuosas de K_2CrO_4 , en medio básico ($\lambda = 375 \text{ nm}$) [83] y de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\lambda = 420 \text{ nm}$) [81] en la celda de alta presión y en una cubeta convencional de paso óptico conocido (1.00 y 5.00 mm). A partir de los valores obtenidos y sus dispersiones, se determinó el paso óptico de la celda en $(1.15 \pm 0.02) \text{ mm}$, y cuando se empleó el anillo espaciador de 4 mm , el camino óptico resultó $(5.16 \pm 0.02) \text{ mm}$.

Volumen de la celda: Era necesario conocer el volumen de la celda en el caso en que se efectuaron medidas en condiciones de subsaturación, para determinar la concentración de I_2 disuelto, sobre la base de la masa de I_2 (s) agregada a la celda. La absorptividad molar de I_2 se estableció midiendo la absorbancia de soluciones subsaturadas de concentración conocida. Se determinó el volumen de la celda gravimétricamente empleando una balanza granataria electrónica que mide hasta la centésima de gramo. La masa de la celda metálica (superior a 900 g) impide el uso de balanzas analíticas más sensibles. Se llenó la celda con agua desionizada y desgasada por circulación de la misma entre la apertura lateral para el termistor y la de ingreso de fluido (posiciones 5 y 6 en Fig. 1), de manera de llenarla completamente, cerrando luego las entradas con tuerca ciegas. Repitiendo el procedimiento varias veces se obtuvo el valor de $(3.04 \pm 0.03) \text{ cm}^3$ y de $(3.48 \pm 0.03) \text{ cm}^3$ para la celda sin y con el anillo espaciador respectivamente. En este caso, fue también importante reducir la incertidumbre en esta magnitud que contribuye al error de la absorptividad molar, repitiendo seis veces las determinaciones. Los errores de alrededor del 1 % obtenidos son aceptables en este caso.

Capilares de inyección de líquidos: Si bien la concentración de cosolvente en la celda se determinó espectrofotométricamente, se trató de inyectar cantidades bien determinadas de líquido. Para ello se emplearon capilares cuyos volúmenes fue necesario estimar. Se siguieron dos métodos similares para ello: el primero consistió en cargar el capilar cuyo volumen se deseaba determinar con acetona líquida y luego, pasando a la posición de "carga" de la válvula de seis vías, se arrastró el contenido del capilar con etanol, llenando un matraz tarado de 10 ml. La solución de acetona en etanol obtenida de esta forma fue pesada y el valor de la densidad de etanol puro permitió conocer el volumen total recogido en el matraz (la concentración de acetona en el volumen final resultó menor a 10^{-3} M , de manera que esta aproximación es adecuada). El espectro de esta solución de acetona en etanol ($\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$) permitió conocer su concentración y de esta manera cuantificar la cantidad total (en moles) de acetona recogida en ese volumen. Conociendo esta cantidad y la densidad de la acetona líquida se pudo calcular el volumen del capilar. Previamente se efectuó una curva

de calibración de la absorbancia medida a $\lambda = 280$ nm de soluciones de acetona en etanol de concentración conocida, lo que permitió determinar la concentración en las soluciones obtenidas al arrastrar el contenido del capilar.

Un segundo método empleado se basa en la misma idea, y consiste en cargar el capilar con una solución acuosa concentrada de $K_3Fe(CN)_6$ y arrastrarla con agua de la forma antes descrita, obteniéndose un volumen conocido de solución diluída. La absorbancia de esta solución medida a $\lambda = 420$ nm permitió cuantificar al $Fe(CN)_6^{3-}$ presente, a través de una calibración. En este caso fue necesario determinar con precisión el valor de la densidad de la solución concentrada empleada para cargar el capilar. Para ello se empleó un picnómetro de vidrio y una balanza analítica sensible a la décima de miligramo. En ambos métodos fue importante verificar que el arrastre total del contenido del capilar fue efectivamente realizado por la cantidad de solvente empleada en la determinación. Para esto se recogió una segunda fracción de un volumen similar (blanco) inmediatamente después de tomada la primera fracción (muestra), y se verificó espectrofotométricamente que esa segunda fracción contenía sólo solvente puro (etanol o agua, según el caso). De esta manera se determinó el volumen de los dos capilares utilizados: uno de acero inoxidable de $14.9 \mu\text{L}$ y uno de PEEK hecho a medida, de $5.6 \mu\text{L}$.

3.3 Metodología de medición

3.3.1 La medida espectrofotométrica

Las mediciones se efectuaron en un espectrofotómetro Shimadzu 3101-PC de doble haz, de operación y adquisición de datos digital. El ancho de banda espectral fue fijado a través de la apertura de ranuras móviles en 0.2 nm, fundamentalmente considerando que la estructura fina de las bandas de los compuestos aromáticos en el ultravioleta requieren de una mayor resolución espectral. Tanto la señal de I_2 en el visible como la del complejo de transferencia de carga en el ultravioleta, por el contrario, podrían ser igualmente estudiadas con aperturas mayores, de 1 ó 2 nm, por tratarse de bandas anchas. La resolución y la reproducibilidad

garantizadas por el fabricante en longitud de onda es de 0.1 nm. Por tratarse de un equipo con doble sistema de monocromación, la luz espúrea y los órdenes superiores de las redes de difracción son eficientemente eliminados, tanto en el sistema dispersivo como también por filtros de corte, de manera que la absorbancia es determinada hasta el cuarto decimal y se aprecian variaciones a ese nivel. De todos modos, la exactitud fotométrica medida con filtros standard del NIST fue de ± 0.002 en unidades de absorbancia, para absorciones bajas. Además, las características inherentes al método desarrollado en este trabajo determinan que el límite de detección alcanzado en nuestras medidas esté en el tercer decimal y no en el cuarto.

Las mediciones se efectuaron colocando la celda de alta presión en el compartimiento de la muestra, para lo que fue necesario construir una plataforma regulable que, fijándose al piso del espectrofotómetro, permitiera posicionar y alinear la celda respecto del haz de luz. El compartimiento para la referencia no fue utilizado, de manera que se trató de una medición de simple haz. Por esta razón, fue importante descontar correctamente la fracción de la absorbancia debida a la celda misma (absorción y reflexión de luz en las ventanas) y la originada en el solvente.

Si bien los gases empleados son transparentes en casi todo el rango espectral analizado, fue necesario restar la pequeña contribución debida a la absorción en el ultravioleta, fundamentalmente para Xe, y además tener en cuenta que en las dos interfaces ventana-fluido la cantidad de luz reflejada cambia en función de la densidad del fluido, en la medida en que se modifica su índice de refracción. En particular, un aumento de la densidad produce una mejor transmisión de la luz a través de las interfaces. Por esto, al restar los espectros de solvente puro al espectro correspondiente a la celda vacía (donde la diferencia de índices de refracción -y por lo tanto la fracción de luz reflejada- es máxima) los valores de absorbancia resultantes fueron cada vez más negativos al aumentar la densidad, como puede verse en la Figura 3.4. El espectro definitivo, de esta manera, resultó de restar a cada espectro de la solución registrado el correspondiente espectro de la celda vacía (tomado al comenzar cada corrida, y verificado al terminar, luego de vaciar la celda) y el espectro originado en el solvente puro a la densidad experimental.

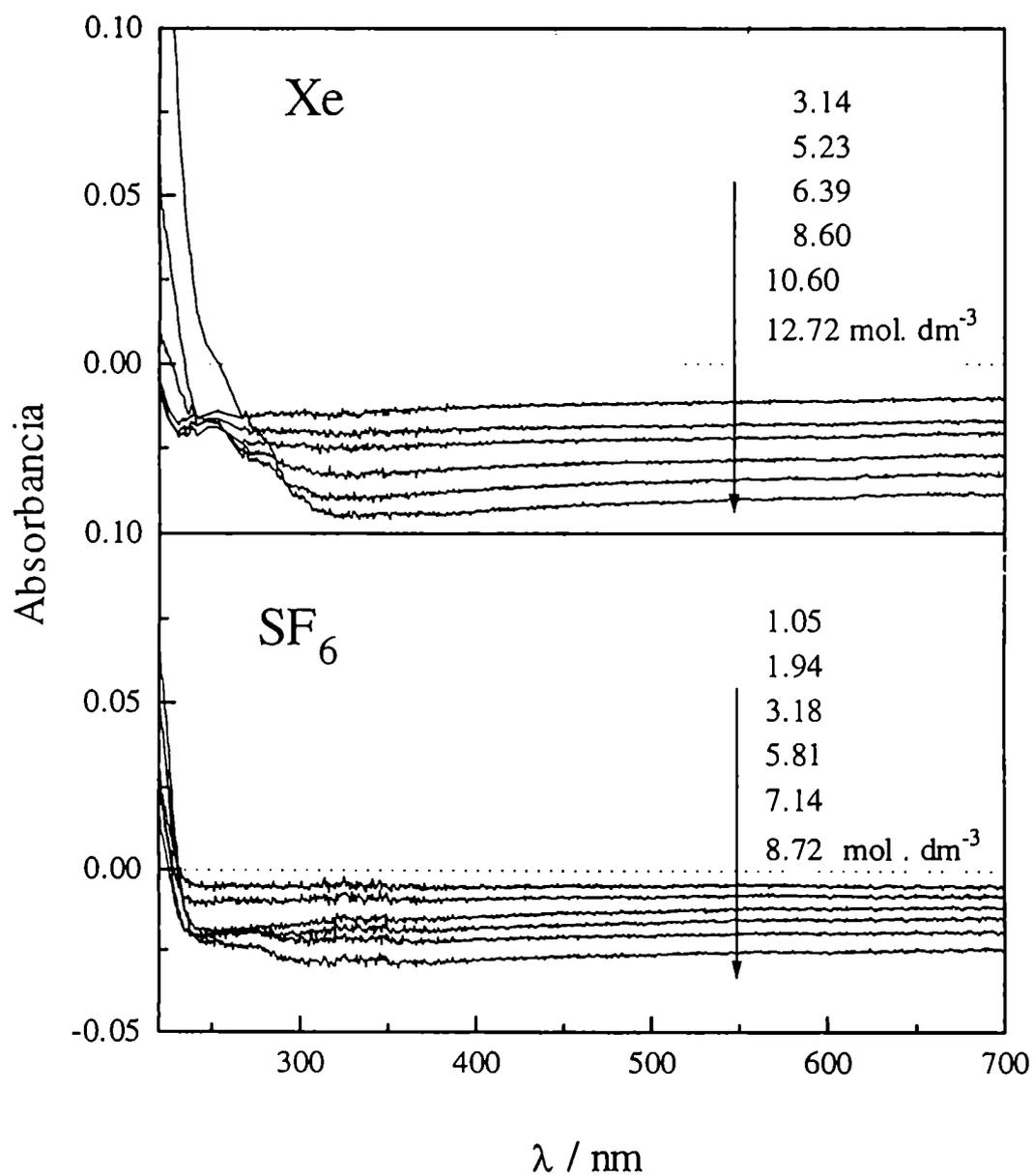


FIGURA 3.4: Espectros del solvente. Las densidades ($\rho_{n,l}^*$) son indicadas en el gráfico.

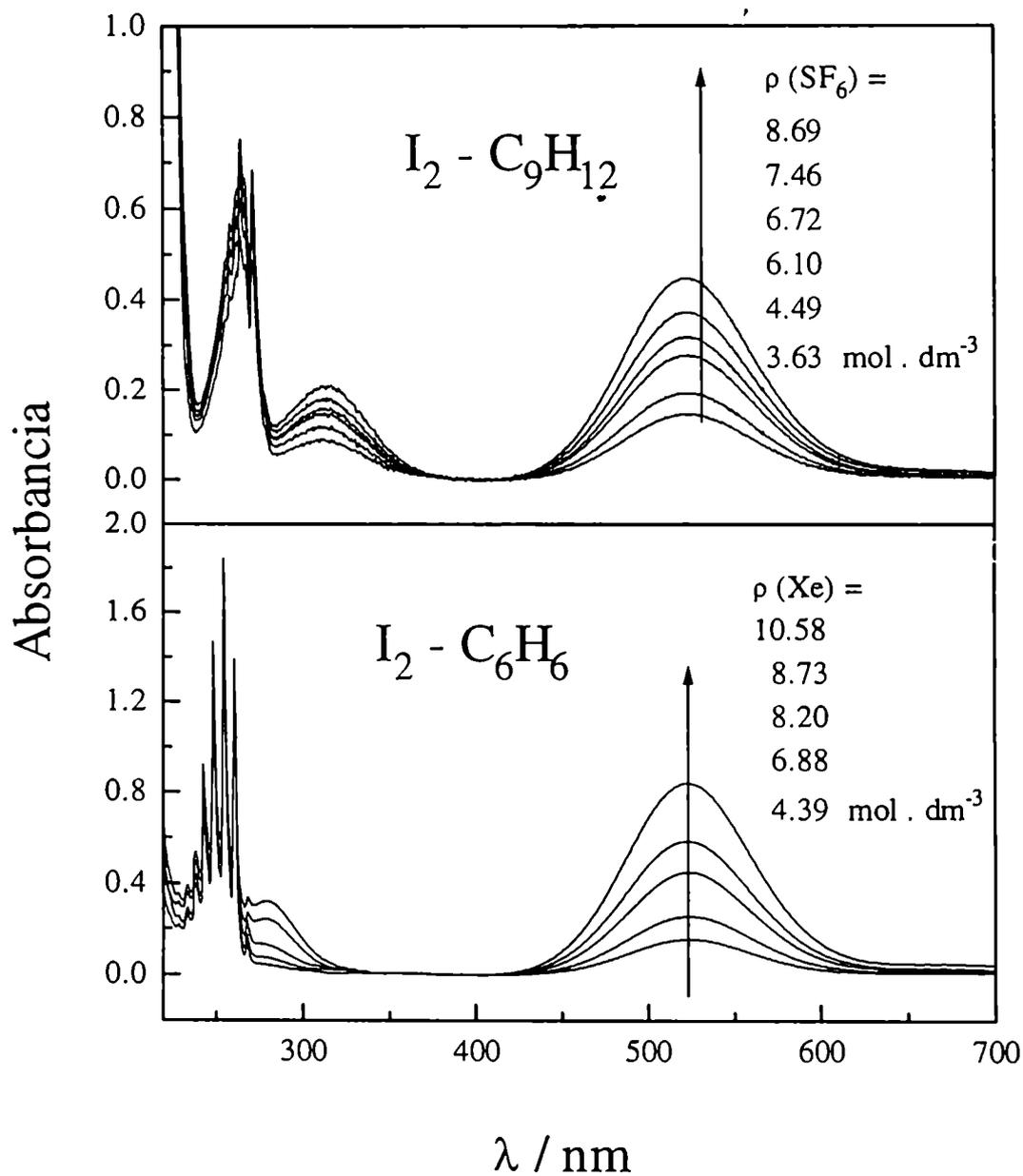


FIGURA 3.5: Espectros de los sistemas I_2 -mesitileno- SF_6 (a $T = 330.0$ K) y I_2 -benceno- Xe (a $T = 300.8$ K). Las densidades ($\rho_{n,l}$) son indicadas en el gráfico.

Para esto, fue necesario efectuar una gran cantidad de espectros de solvente, abarcando el ámbito de densidades estudiado. La absorbancia del solvente para $\lambda = 523$ nm (el máximo de absorción de I_2) fue ajustada en función de la densidad con un polinomio de tercer grado, y esos valores son los empleados en el cálculo de la concentración del soluto, para mejorar la precisión en esa determinación. De esta manera, la absorbancia correspondiente al componente i -ésimo (A_i) en el sistema es (a la longitud de onda del máximo de absorción correspondiente):

$$A_i(p, T) = A_{medida}(p, T) - A_{celda} - A_{solvente}[\rho(p, T)] - \sum A_j. \quad (3.1)$$

En la Figura 3.5 están representados los espectros obtenidos en una corrida típica para el sistema iodo-benceno y para iodo-mesitileno. La banda del soluto en la zona visible en todos los casos permite una cuantificación sencilla del mismo, por encontrarse en una región "despejada" del espectro. No sucede lo mismo con las señales observadas en el ultravioleta, donde la banda de transferencia de carga y la del cosolvente aromático se superponen. Este fenómeno es mucho más marcado para los sistemas que contenían benceno, porque la transferencia de carga aparece a energías mayores. Asimismo, una pequeña contribución de I_2 en esta región debe ser tomada en cuenta. Esta banda es atribuida a la formación del dímero de I_2 (I_4), que absorbe en el ultravioleta como cualquier otro complejo de transferencia de carga colisional [31,32], y puede verse en el espectro del sistema binario I_2 -Xe presentado en la Figura 3.6. En los espectros de I_2 en SF_6 prácticamente esta banda no aparece, o lo hace con mucho menor intensidad. La formación del dímero en SF_6 es mucho menor, tanto por la menor solubilidad de I_2 en ese solvente como porque a mayor temperatura el equilibrio de dimerización se desplaza hacia el monómero.

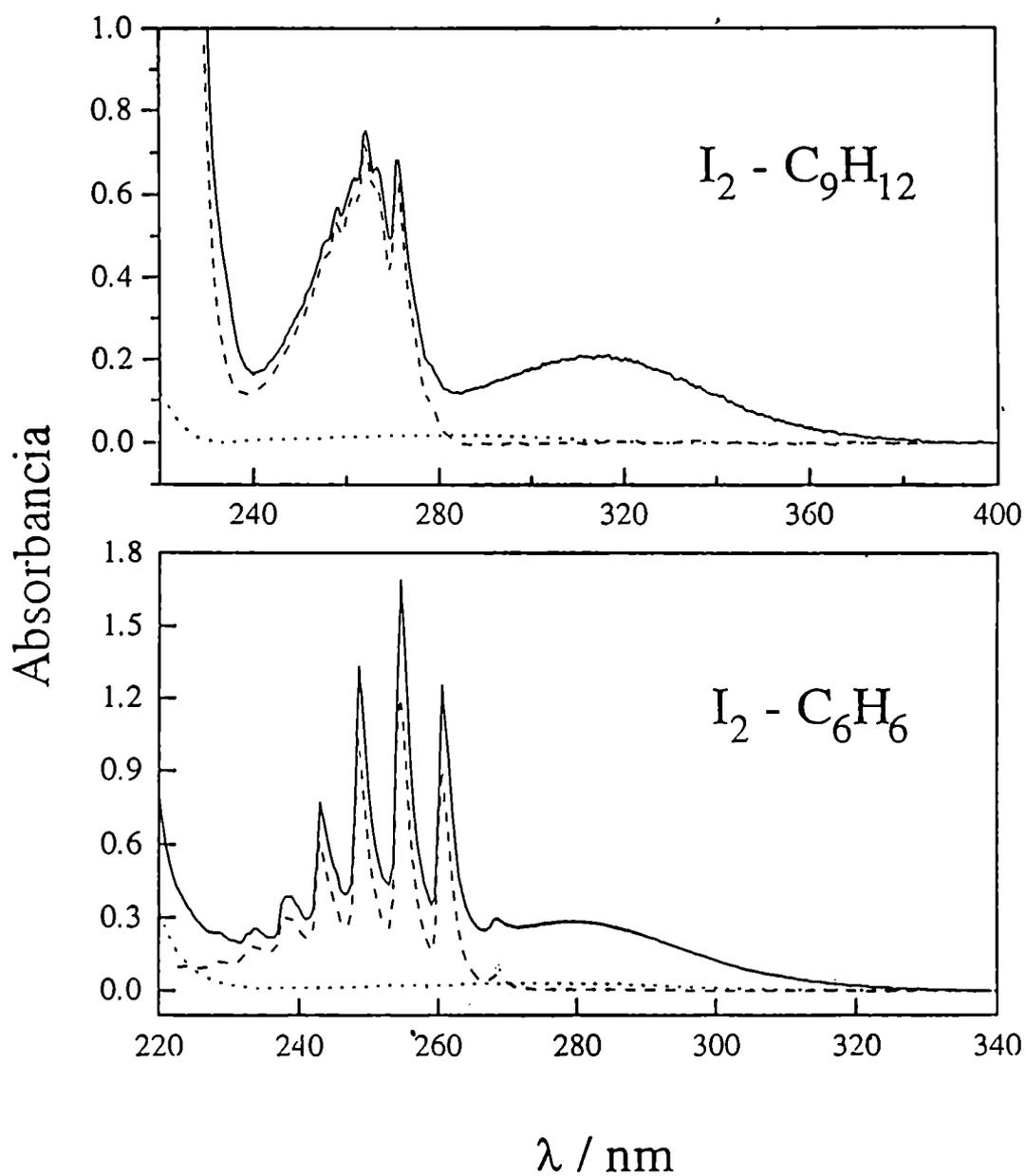


FIGURA 3.6: Región ultravioleta del espectro, para: — sistema ternario ; - - - - sistema binario solvente - cosolvente ; sistema binario I₂ - solvente.

3.3.2 Reactivos y gases empleados

En este trabajo se utilizaron como solventes xenón y SF₆ con pureza 0.99995 y 0.9997 en fracción másica respectivamente, ambos provistos por AGA Argentina. El alto costo del Xe obliga a su reciclado, después de efectuar una purificación. Para ello se desagota la celda al terminar cada serie de mediciones a través de un capilar, en una botella de acero inoxidable de 100 cm³ provista de una válvula Nova Swiss, que soporta una presión de hasta 100 MPa. Al hacerlo, la botella debe ser enfriada con nitrógeno líquido para asegurar el transvasamiento cuantitativo del contenido de la celda. Si bien la mayor parte del iodo disuelto en la celda precipita por la descompresión en la misma celda o en la cañería, una parte del mismo llega a la botella junto con el cosolvente aromático. Luego de recoger de esta forma el Xe empleado en varias corridas, se lo destila a una botella de similares características enfriada con nitrógeno líquido. Para evitar el pasaje de impurezas a la botella "limpia", la botella conteniendo el xenón "sucio" se enfría aproximadamente a 170 K en baño de isobutanol. De esta forma, el iodo queda retenido completamente y los compuestos aromáticos en buena medida, mientras que Xe se mantiene a unos pocos grados por encima de su temperatura de sublimación, destilando a presión reducida (algo superior a 0.1 MPa). Para retener los aromáticos se intercala en la cañería que une las botellas un tramo conteniendo carbón activado entre dos filtros de HPLC, que evitan su arrastre hacia las botellas.

Se utilizó para las mediciones I₂ Mallinckrodt trisublimado. Para eliminar trazas de agua contenidas en los cristales se efectuó una nueva sublimación a través de tamices moleculares con poros de 0.3 nm marca Merck. Los cosolventes aromáticos benceno y mesitileno empleados, de marca Merck *pro analysi*, no requirieron tratamientos de purificación adicionales.

3.3.3 Determinación de las absorptividades molares del aceptor y los donores

Una parte importante del trabajo experimental consistió en determinar con la mejor precisión posible los valores de la absorptividad molar de las especies intervinientes. Las reducidas dimensiones de la celda obligaron a trabajar con cantidades chicas tanto de iodo como de los cosolventes aromáticos, y por consiguiente fue necesario extremar los cuidados y repetir las determinaciones a fin de obtener resultados confiables.

TABLA 3.1: Propiedades espectroscópicas de los compuestos utilizados

Compuesto	Solvente	λ_{max} nm	ϵ $m^2 mol^{-1}$
I ₂	Xe (300.8 K, 9.0 MPa) ^a	523.0	87.3
	Xe (313.5 K, 10.6 MPa) ^b	522.5	77.7
	SF ₆ (324 K, 9.3 MPa) ^a	523.0	68.7
	CHF ₃ (303.3 K, 6.6 MPa) ^c	513.0	85.2
	<i>n</i> -heptano (298 K) ^d	523	91.0
	CCl ₄ (298 K) ^d	517	93.0
	metanol (298 K) ^c	440	61.5
	fase gaseosa (293.15 K) ^e	520	80
benceno	Xe (300.8 K, 8.7 MPa) ^a	260.0	9.6
		254.0	14.3
	SF ₆ (324 K, 9.1 MPa) ^a	260.0	9.3
		254.0	14.9
	<i>n</i> -heptano (298 K) ^f	260.0	16.5
		254.0	20.4
	fase gaseosa ^g	260.0	32
		254.0	42.5
mesitileno	SF ₆ (324 K, 8.7 MPa) ^a	264.5	23.2
	fase gaseosa ^g	264.5	20

^a determinados en este trabajo

^b ref. [80]

^c ref. [81]

^d ref. [29]

^e ref. [84]

^f ref. [85]

^g ref. [86]

Los valores determinados de las absorptividades molares así como la longitud de onda del máximo de las bandas de absorción estudiadas son presentados en la Tabla 3.1, junto con valores informados en la literatura para las sustancias en fase gaseosa, en solventes orgánicos y en fluidos supercríticos para esas mismas propiedades espectrales.

Determinación de ϵ de iodo: Entre 1 y 3 mg de iodo fueron pesados en una microbalanza de precisión con un error menor que el 1 %, empleando una cápsula de vidrio confeccionada especialmente teniendo en cuenta las dimensiones de la celda. Inmediatamente después de pesada, la cápsula conteniendo la masa de I_2 fue colocada en la celda. Esta fue cerrada y conectada al sistema de carga, controlándose la disolución de I_2 al aumentar la densidad de solvente en la celda por el aumento de la absorción de radiación a 523 nm. Al llegar a la densidad correspondiente a la disolución total del sólido, nuevos agregados de solvente no produjeron incrementos en la absorbancia. De esta manera quedó garantizada la subsaturación de la solución. Más aún, a tiempos largos se observó un ligero descenso, debido probablemente a la reacción del soluto con el extremo de cañería de acero inoxidable en contacto con el interior de la celda, siendo ésta la única superficie metálica (muy chica) capaz de reaccionar con I_2 [80]. Esta disminución de la absorbancia a $\lambda = 523$ nm, si bien no resultó de una magnitud importante (2 al 5 % de la absorción registrada en una hora), introdujo un factor de incerteza adicional en la medida de la absorbancia, limitando así la precisión obtenida. Se determinó la absorptividad molar de I_2 en los dos solventes, Xe y SF_6 , en cada caso a la temperatura más baja de las estudiadas. Los valores de extinción molar obtenidos concuerdan razonablemente con los de bibliografía dentro de la dispersión de valores observada.

El valor de la absorptividad molar para otras temperaturas de trabajo fue calculado a partir de los valores determinados experimentalmente, empleando una expresión que tiene en cuenta el ensanchamiento de la banda de absorción de I_2 con un aumento de la temperatura, debido a un mayor número de transiciones electrónicas originadas en niveles vibracionales excitados del estado electrónico basal. En este sentido, la molécula de I_2 es un caso poco común: se observa en su estado electrónico fundamental una población apreciable en los niveles

vibracionales excitados a temperaturas relativamente bajas, debido a su reducida frecuencia de vibración. La absorptividad molar depende de la temperatura según

$$\epsilon = \epsilon_0 \tan^{1/2} \left(\frac{\theta_0}{2T} \right) \quad (3.2)$$

donde $\epsilon_0 = 99.5 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ es el valor del coeficiente molar de absorción a 523 nm y a 0 K, y $\theta_0 = 1.439 (\nu_0 / \text{cm}^{-1})$ es una temperatura característica que depende de la frecuencia de vibración de la molécula de I_2 , $\nu_0 = 214.5 \text{ cm}^{-1}$. La ecuación 3.2 es el resultado de un

tratamiento mecanicocuántico para moléculas diatómicas suponiendo un espectro de absorción gaussiano de área constante para cada temperatura, y ajusta datos experimentales para I_2 gaseoso entre 423 y 1323 K [80,84]. Los mismos autores determinaron el valor experimental en fase gaseosa que se informa en la Tabla 1, y llegaron, a través de esta expresión, a un valor de ϵ de $75.9 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (a $\lambda = 520 \text{ nm}$) para esa temperatura, en el límite del intervalo experimental.

El método adoptado para corregir por temperatura los valores de ϵ consiste en tomar el valor determinado experimentalmente (a 300.79 K en Xe y a 323.95 K en SF_6), y mediante la ecuación (2.1) calcular el valor a otras temperaturas. De esta forma es posible independizarse de ϵ_0 , aunque no de θ_0 , tomándolo igual al de I_2 en fase gaseosa. La ecuación empleada resulta

$$\epsilon(T_1) = \epsilon_{\text{exp}}(T_2) \left[\frac{\tan \left(\frac{\theta_0}{2T_1} \right)}{\tan \left(\frac{\theta_0}{2T_2} \right)} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

El cómputo del error experimental para esta determinación se efectúa sumando las contribuciones del error cometido en la determinación de la absorbancia (< 0.5 %), en la del paso óptico (1.7 %) y en la de la concentración de la solución, que a su vez depende de la imprecisión en la pesada (< 0.5 %) y en el volumen de la celda (1 %). Evaluando estos

factores, se estima un error global de algo más que 3 % en los valores de la absorptividad calculados. Estas determinaciones se hicieron con el menor paso óptico de la celda (1.15 mm), si bien el error cometido con él es más grande, porque con el paso mayor (5.16 mm) se perdía mucho más precisión en la pesada de una masa de I_2 demasiado chica.

Determinación de ϵ de benceno y mesitileno: El agregado de cantidades conocidas de estos líquidos en la celda fue efectuado a través de una microjeringa. La masa de líquido incorporada en la celda se determinó gravimétricamente, pesando en una balanza analítica la jeringa llena antes y la jeringa vacía a continuación de cargar la celda. Se agregaron de esta forma volúmenes de entre 5 y 25 μL . La celda fue cerrada inmediatamente después de la carga, siendo toda la operación efectuada en unos pocos segundos para minimizar las pérdidas por vaporización. Luego se procedió de igual manera que lo descrito anteriormente, cargando la celda con suficiente solvente como para asegurar la subsaturación, en este caso del compuesto aromático. Una vez alcanzada la subsaturación, se registraron los valores de absorbancia de todos los picos en el UV, verificándose en todas las bandas de ambos compuestos un buen cumplimiento de la linealidad correspondiente a la ley de Lambert-Beer. Se eligieron como bandas de trabajo las de $\lambda = 260.0$ nm para benceno y $\lambda = 264.5$ nm para mesitileno como un compromiso entre sensibilidad y lejanía del extremo de altas energías, donde la absorción de I_2 y/o del complejo de transferencia de carga quedan enmascaradas por la mayor señal aromática, pero están presentes y afectan la determinación de c_3 . La Figura 3.7 ilustra los resultados obtenidos. Los valores de ϵ determinados están dados en Tabla 3.1.

El cómputo del error experimental informado junto con los valores de c_3 surge de analizar, como en el caso anterior, los distintos factores que introducen incertezas en cada una de estas determinaciones. La cantidad determinada con peor resolución es naturalmente la masa de líquido introducida en la celda. Volúmenes entre 5 y 25 μL de benceno o mesitileno equivalen a una masa de entre 4 y 20 mg, aproximadamente. Si bien el error nominal de la balanza analítica (con precisión a la décima de miligramo) estaría entre el 2.5 y el 0.5 % respectivamente, por tratarse de líquidos (y en el caso de benceno, volátil) debe estimarse un error superior, estimado en este caso por la variación de la masa de líquido debida a la

evaporación, en el doble de estas cantidades. De esta manera, un error global del 2 % en la pesada del cosolvente líquido resulta razonable. Para el cómputo del error en la absorptividad molar de los cosolventes aromáticos, nuevamente es necesario considerar los errores antes mencionados para el paso óptico de menor longitud, para el volúmen de la celda y para la medición espectrofotométrica, resultando una incertidumbre total de alrededor del 6 %. Por las mismas razones antes indicadas, no se pudo realizar esta determinación con el paso óptico mayor porque esto hubiera implicado la medición de cantidades de líquido demasiado pequeñas.

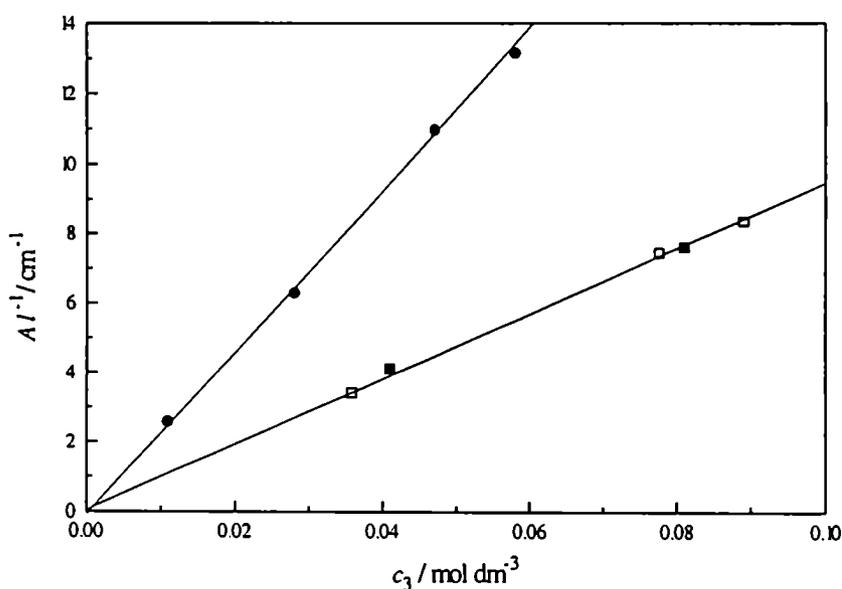


FIGURA 3.7: Curvas de calibración registradas para: ■ benceno en Xe, □ benceno en SF_6 y ● mesitileno en SF_6 .

3.3.4 Determinación de la solubilidad de iodo

Una vez conocidas las absorptividades molares, el procedimiento experimental sistemático consistió en una serie de corridas isotérmicas donde se determinó la solubilidad de I_2 en sistemas binarios (soluto-solvente) y ternarios (con agregado de cosolvente aromático). De

esta manera, completar una isoterma requería en general de 4 o 5 corridas. En ambos casos (sistemas binarios y ternarios) el tratamiento fue similar: la celda fue llenada con una cantidad de I_2 (s) suficiente para garantizar la saturación de la solución (del orden de 50 mg). Luego la celda cerrada se conectó a la línea y se colocó en el espectrofotómetro. Tras evacuar el sistema se tomó el espectro correspondiente a la celda vacía al comenzar cada corrida. Este fue posteriormente restado a cada espectro obtenido, lo mismo que el espectro de solvente a la densidad correspondiente, como se explicó previamente. El espectro de la celda vacía fue tomado en todos los casos a temperaturas bajas, no superiores a 293 - 295 K, para evitar la presencia de señal originada en cantidades importantes de I_2 (g) debido a la vaporización del sólido presente en el fondo de la celda. Una vez registrado el espectro de la celda vacía se aumentó la temperatura hasta el valor correspondiente a la isoterma a determinar. A partir de ese momento, la temperatura permaneció en un valor constante durante toda la medida.

Se cargó la celda por etapas, por sucesivos agregados de solvente, dejando entre ellas el tiempo suficiente para que se establezca el equilibrio I_2 (s) - solución. En las corridas donde se estudiaron sistemas ternarios, el cosolvente fue introducido en la celda junto con la primera carga de solvente. Excepto por esta operación adicional, las mediciones se hicieron de la misma forma tanto para el estudio de sistemas binarios como ternarios. La equilibración de iodo en la fase fluida fue seguida midiendo la absorción óptica de su banda en el visible, como puede verse en los ejemplos ilustrados en la Figura 3.8. Los tiempos característicos de la disolución disminuían al aumentar la temperatura del sistema, y con la agitación a través de un buzo colocado junto con el sólido en la celda y movido por un imán rotatorio externo.

De esta forma, la información experimental obtenida en cada punto del diagrama de fases consistió en el valor de la temperatura, la presión del sistema y el espectro de absorción en el rango UV-visible (220-700 nm). El espectro permitió cuantificar las especies presentes en la fase fluida, aplicando la ecuación (2.1) y la relación de Lambert-Beer, según:

$$A_2 = \varepsilon_2(T)lc_2(p,T) \quad (3.4)$$

donde A_2 es la absorbancia a $\lambda = 523$ nm, para la concentración de I_2 presente, c_2 ,

$$A_3 = \epsilon_3 l c_3 \quad (3.5)$$

con A_3 el valor de la absorbancia para los valores antes indicados de las bandas en el ultravioleta del correspondiente compuesto aromático (cosolvente), y

$$A_{DA} = \epsilon_{DA} l c_{DA}(p, T) \quad (3.6)$$

siendo A_{DA} el valor de la absorbancia correspondiente a la banda de transferencia de carga (o donador-aceptor) en el ultravioleta.

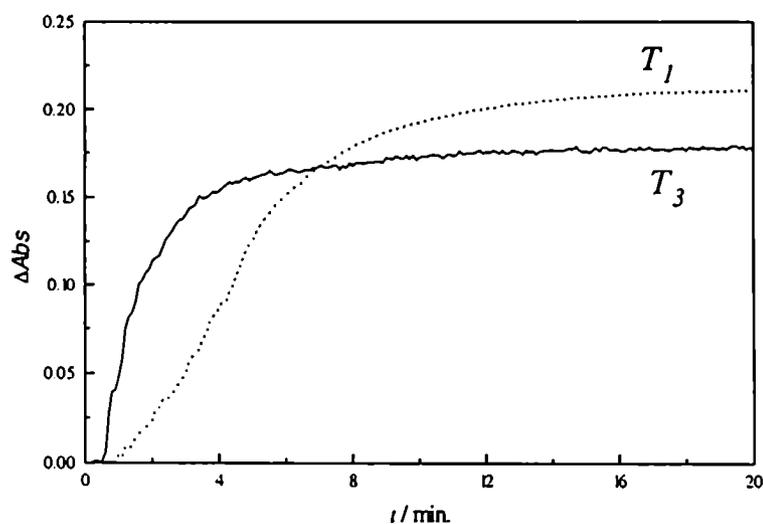


FIGURA 3.8: Cinética de disolución de I_2 en Xe a 300.8 K (T_1) y en SF_6 a 323.9 K (T_3).

La variación de la absorptividad molar con la temperatura solamente fue tomada en cuenta en el caso de I_2 como fue explicado más arriba. Esto permite obtener valores de solubilidad de I_2 de una precisión mayor. En el capítulo correspondiente a los resultados se verá que las determinaciones de la solubilidad de iodo en Xe efectuadas en este trabajo, coinciden muy satisfactoriamente con las realizadas en un trabajo anterior a otras temperaturas [80].

Tanto para ϵ_3 como para ϵ_{DA} , la variación con la temperatura fue considerada pequeña. No se observa ensanchamiento de las bandas en el rango de temperaturas estudiado, que por otra parte no es muy extendido. La absorptividad molar de mesitileno fue determinada a una sola temperatura (324 K), pero la de benceno fue medida a dos temperaturas, 300 y 324 K, en Xe y SF₆ respectivamente, no observándose cambios importantes en los valores calculados.

En cuanto al complejo de transferencia de carga, como fue señalado en el capítulo anterior (sección 2.4), diversos trabajos en fase gaseosa toman el valor de ϵ_{DA} como constante en un rango de temperaturas mucho mayor que el considerado en este trabajo [49,55]. La menor intensidad de la banda de transferencia de carga al aumentar la temperatura es atribuido por estos autores exclusivamente a una menor asociación entre las especies donora y aceptora, reflejado en el descenso del valor de la constante. En el rango de temperaturas estudiado se considera, de la misma manera, que ϵ_{DA} no varía.

Se efectuaron unas pocas mediciones en condiciones de subsaturación de yodo, con benceno como cosolvente y Xe como solvente, a los fines de evaluar la formación del complejo de transferencia de carga en otras condiciones experimentales (distintas relaciones molares donor-aceptor). Para ello se procedió como fue descrito para las medidas de solubilidad, pero la cantidad de yodo agregada inicialmente fue pesada de igual manera que para las determinaciones de ϵ_2 . Esto aseguró que se llegara a la subsaturación de yodo a una densidad relativamente baja, y se pudiera medir en estas condiciones en un rango amplio de presiones.

En cuanto a la concentración del cosolvente medida (c_3), fue muy diferente el comportamiento observado para los dos compuestos aromáticos empleados. Las distintas cantidades de benceno que fueron incorporadas a la celda en las diferentes corridas se disolvieron fácilmente en ambos solventes, desde densidades bajas. La alta presión de vapor de benceno líquido a las temperaturas de trabajo favorece la disolución total de las pequeñas cantidades agregadas, de manera que el valor de c_3 en las corridas con benceno se mantiene prácticamente constante en un valor, que depende del volumen del capilar empleado para cargarlo en la celda, es decir, de la cantidad total de benceno agregado.

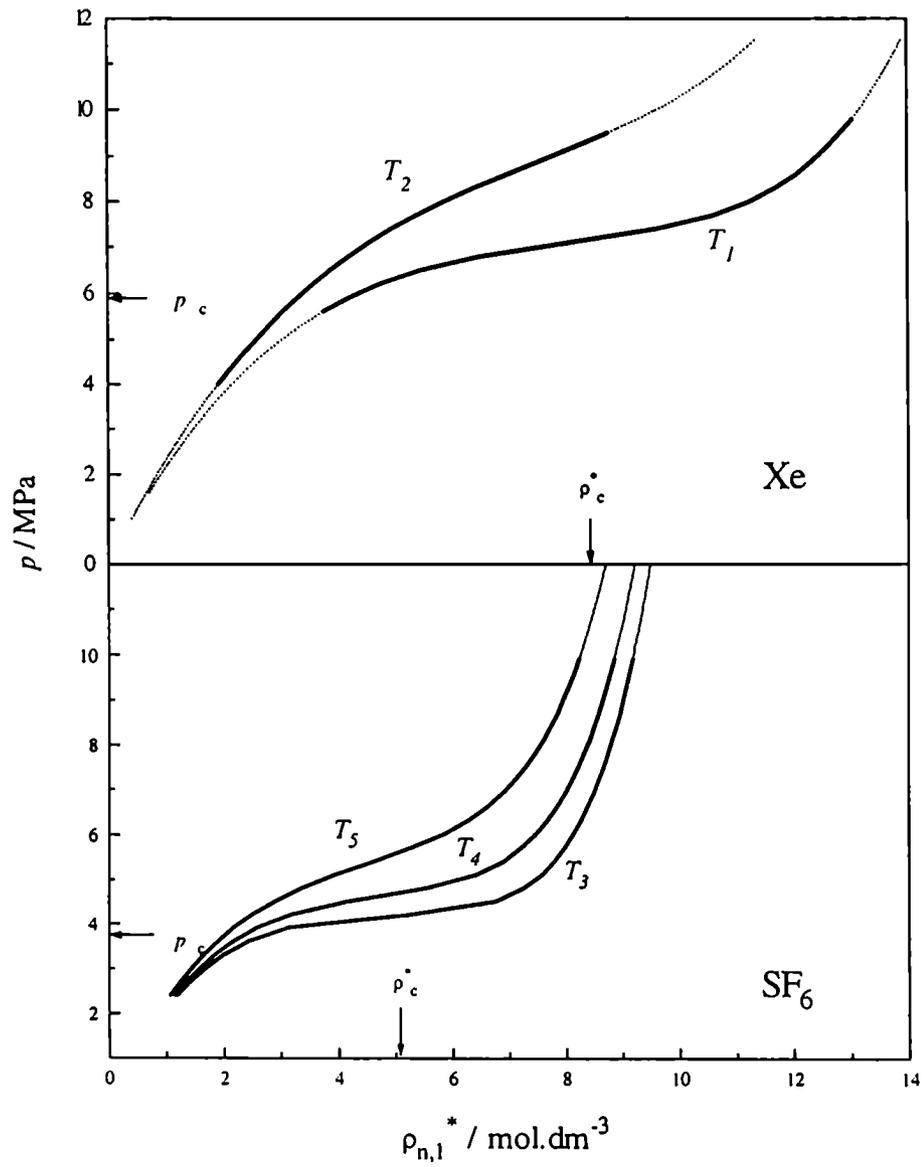


FIGURA 3.9: Diagrama de fases $p - \rho$ de Xe y SF_6 . En trazo grueso se indica la porción de cada isoterma estudiada en este trabajo.

Para verificar que se encontraba subsaturado, se intentó medir espectrofotométricamente la solubilidad de benceno en Xe a la temperatura menor (300.8 K), pero resultó imposible porque aún trabajando con el menor paso óptico, la absorción de las bandas UV de benceno resultaba demasiado grande. De esta forma, si bien no se logró medir el valor de saturación para benceno, se confirmó la subsaturación en nuestras mediciones.

La presión de vapor de mesitileno, en cambio, es apreciablemente más baja (0.33 kPa a 298 K contra 13.8 kPa de benceno a la misma temperatura [33]), y en este caso durante las corridas se observó un aumento de c_3 en función de la densidad del sistema, lo que refleja el aumento de la disolución del líquido a diferentes densidades de SF₆. Se introdujeron en la celda, en las diferentes corridas, varias cantidades de mesitileno, y en todos los casos se registró la misma curva de solubilidad, a densidades bajas, hasta llegar a la subsaturación. A altas densidades, una vez que se alcanzó la disolución total del cosolvente, c_3 se mantuvo constante como en el caso anterior.

3.4 Cálculo de la densidad del sistema

En la figura 3.9 puede observarse los distintos caminos experimentales recorridos en los diagramas de fase de Xe y SF₆. Los tramos de las isoterms estudiados están indicados en el esquema.

La presión máxima de trabajo fue de 10 MPa, la que como se aprecia en la Figura 3.9, permite alcanzar altas densidades, recorriendo así un ámbito experimental amplio. Los menores valores de p_c y ρ_c de SF₆ respecto de los de Xe permiten que en el primer caso se llegue, con presiones menores, a un comportamiento de baja compresibilidad tipo líquido, mientras que con Xe solamente se alcanza ese régimen a la temperatura más baja (300.8 K). La Tabla 3.2 contiene los parámetros críticos de los compuestos utilizados en este estudio.

Así como los límites superiores de las isoterms están determinados por las características del diagrama de fases, el límite inferior del recorrido experimental depende de que la solubilidad de I₂ en esas condiciones experimentales permita su detección espectrofotométrica. Las mediciones en SF₆ fueron hechas a temperaturas altas, tales que la

presión de vapor de I_2 (incluso antes de agregar el solvente) era suficiente para establecer una concentración de I_2 en la celda que permitía observar una banda de absorción en el espectro visible. Por esta razón, los caminos experimentales en SF_6 comienzan a presiones (y densidades) muy bajas, mientras que en Xe fue necesario incorporar en la celda una cantidad de solvente mayor para que la solubilidad de I_2 dé lugar a una banda apreciable. En Xe se puede notar claramente la diferencia entre las dos temperaturas estudiadas, en este sentido. La Tabla 3.3 resume los rangos de p y ρ estudiados a cada temperatura, así como el valor de sus variables reducidas. Las isothermas T_1 (en Xe) y T_4 (en SF_6) corresponden a un mismo valor de temperatura reducida, y permiten por lo tanto una comparación “normalizada” entre las soluciones en ambos solventes.

TABLA 3.2: Constantes críticas de los compuestos utilizados

	T_c / K	p_c / MPa	$\rho_c / mol.dm^{-3}$
Xe ^{a,b}	289.74	5.840	8.455
SF ₆ ^c	318.73	3.750	5.046
I ₂ ^c	819	11.65	6.45
C ₆ H ₆ ^c	562.16	4.898	3.861
C ₉ H ₁₂ ^c	637.25	3.127	2.273

^a ref. [93]

^b ref [87]

^c ref [33]

TABLA 3.3: Condiciones experimentales de medida

solvente isoterma	Xe		SF ₆		
	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
T / K	300.8	318.7	323.95	330.00	340.55
$T_r = T / T_c$	1.038	1.100	1.016	1.035	1.068
p / MPa	5.7 - 10	4 - 10	2.3 - 10	2.3 - 10	2.3 - 10
$p_r = p / p_c$	1 - 1.7	0.7 - 1.7	0.6 - 2.7	0.6 - 2.7	0.6 - 2.7
$\rho / mol.dm^{-3}$	4-13	2-9	1.2 - 9.3	1.1 - 9	1 - 8
$\rho_r = \rho / \rho_c$	0.5 - 1.5	0.2 - 1	0.2 - 1.8	0.2 - 1.8	0.2 - 1.6

A partir de la información experimental de temperatura y presión fue posible calcular los valores correspondientes a la densidad del fluido a través del ajuste de ecuaciones de estado. En el caso de SF₆, fue utilizada una ecuación analítica de la energía reducida de Helmholtz [81,88]. Los resultados obtenidos a las tres temperaturas estudiadas fueron comparados con mediciones experimentales existentes en la literatura [89,90] verificándose un ajuste mejor que el 1 % en todo el rango.

Para Xe se utilizó una ecuación muy precisa que expresa la energía de Gibbs de Ar [80,91], corregida por los valores de sus propiedades críticas en virtud del principio de estados correspondientes que cumplen estos dos gases. También en este caso se verificó la ecuación con valores experimentales [92,93], siendo el ajuste mejor que el 1 %.

El empleo de una ecuación de estado del solvente puro para obtener la densidad del sistema a partir de la medida de p y T presupone que la presencia de soluto y cosolvente no produce una modificación importante en el volumen molar de la solución. Las bajas concentraciones de ambas especies (menores que 0.001 y 0.01 en fracción molar respectivamente) permiten pensar que el sistema no debería apartarse demasiado del comportamiento del solvente puro. Sin embargo es bien conocido que, en la cercanía del punto crítico, pequeños cambios en la composición de la mezcla puede afectar mucho las propiedades volumétricas de la misma (ver sección 1.2.2, Capítulo 1). El volumen parcial molar a dilución infinita del soluto (V_2^∞) o del cosolvente (V_3^∞) se relaciona con las propiedades del solvente puro según la ecuación 1.7. En ésta, V_1^\bullet y κ_T^\bullet son el volumen molar y la compresibilidad isotérmica del solvente puro, respectivamente, y $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ es una medida de la interacción directa entre una molécula de solvente y una del componente i -ésimo. La divergencia de κ_T^\bullet en el punto crítico es la causa por la que V_i^∞ también diverge, y por lo tanto V_i^∞ adquiere valores muy grandes en las cercanías de la región crítica, como puede verse en el Capítulo 5 (Figura 5.1) para los sistemas binarios I₂-Xe y I₂-SF₆. A medida que la temperatura se hace más cercana a la crítica, esta divergencia se vuelve más pronunciada. El volumen parcial molar a dilución infinita de iodo (V_2^∞) sigue la forma de la compresibilidad del solvente, en particular presentando un incremento marcado alrededor de la densidad crítica de Xe. La propiedad $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$, en cambio, depende de la interacción específica soluto-solvente, y no se ve afectada por el fenómeno crítico.

Es posible estimar la modificación de la densidad del sistema ocasionada por la presencia de una cantidad de soluto o de cosolvente, conociendo sus volúmenes parciales molares a dilución infinita (V_i^∞). La variación del volumen molar de la solución puede estimarse como

$$\Delta V = V - V_1^* \cong \sum_i x_i V_i^\infty \quad (3.7)$$

donde x_i puede ser tanto la fracción molar del soluto (x_2) o del cosolvente (x_3). Estas concentraciones deben ser pequeñas para que sea válida la aproximación en la expresión 3.7. Los volúmenes parciales molares a dilución infinita de I_2 (V_2^∞) han sido calculados a partir de la variación de su solubilidad con la densidad del sistema en ambos solventes (Sección 3.1.2). Este análisis permitió verificar que la densidad del sistema binario I_2 -Xe no varía en más que un 0.8 % cuando $\rho = \rho_c$ (donde se presenta la mayor perturbación de la densidad), debido a la presencia de I_2 (fracción molar $x_2 \cong 5 \cdot 10^{-4}$). Tanto para densidades menores como mayores a la crítica, la densidad permaneció inalterada. El cambio en SF_6 es aún de menor importancia pues tanto V_2^∞ como x_2 adquieren valores menores en este solvente. De esta manera, en los dos solventes estudiados la presencia de una pequeña cantidad de I_2 en la fase fluida no modifica la densidad del sistema en forma apreciable.

Fue necesario también estimar el efecto producido por el cosolvente aromático en la densidad de la solución, más aún cuando su concentración es mayor a la del soluto. No se encontró en la bibliografía consultada información sobre propiedades volumétricas de los sistemas benceno-Xe, benceno- SF_6 ni mesitileno- SF_6 , y por lo tanto fue necesario efectuar un ensayo especial para evaluar la magnitud de esta perturbación. Este ensayo consistió en medir con precisión la densidad de una mezcla SF_6 -benceno empleando para ello un densímetro de tubo vibrante (DTV) [94]. Conociendo la densidad y la concentración de la mezcla se pudo estimar el valor de V_3^∞ en esas condiciones de p y T , calculándose también el correspondiente $(\partial\rho/\partial x)_{TV}^\infty$. El DTV consiste en un capilar en forma de "U" de volumen conocido, que se hace vibrar generando sobre él un campo magnético oscilante. Cuando el capilar se llena con un determinado fluido, la frecuencia de oscilación varía en función de la masa total (capilar + fluido). De esta forma, a través de calibraciones, puede medirse con

mucha precisión (al 0.1 %) el valor de la densidad del fluido contenido en él. Una cámara de pre-mezclado permite equilibrar la solución antes de hacerla circular por el densímetro. Ambos dispositivos deben ser termostatizados en el mismo baño, controlado al ± 0.1 K. Para el ensayo propuesto, se calibró la frecuencia de oscilación del densímetro cargando distintas densidades de SF₆ puro. Se preparó una solución conteniendo 0.0459 moles dm⁻³ de benceno, a 329.4 K y 4.90 MPa. La comparación del valor medido de la densidad de esta solución (6.10 mol dm⁻³) y el valor correspondiente al solvente puro en las mismas condiciones de p y T (6.06 mol dm⁻³) muestra una variación menor que el 1%. A través de la ecuación 3.7 se calculó el valor correspondiente a $V_3 \approx V_3^\infty$ y con la ecuación 1.7 se estimó $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty = -3.8$ MPa para esta densidad. Este valor es menor (en módulo) que los determinados para I₂ en Xe y en SF₆ a la misma densidad reducida (-45 y -12 MPa respectivamente). De todos modos, como las cantidades empleadas de cosolvente aromático son mayores que las de yodo, es necesario evaluar ΔV en cada punto, considerando la densidad y compresibilidad del solvente y el valor estimado de $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$. Para esto último se consideró una variación de $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ con la densidad, similar a la observada en la figura 5.3. Como resultado de este análisis, se observó que la densidad del sistema tampoco varió apreciablemente (< 1%) por agregado del cosolvente aromático en todo el rango de presiones estudiado. Solamente cuando la densidad es muy cercana a la crítica, se produce un aumento apreciable de la misma que fue estimado, según el caso, entre un 3 y un 10 % del valor de la densidad calculado con la ecuación de estado. Esta corrección afecta a una cantidad pequeña de puntos experimentales (un 5 %), pero de ninguna manera modifica los fenómenos observados, que se dan en forma continua en todo el rango de densidades. Se trata, en todos los casos, de correcciones menores, que son indicadas al presentar los resultados (Tabla 4.6).

La medición directa de la densidad del sistema SF₆-mesitileno, para obtener su V_3^∞ , no fue posible con este dispositivo debido a la presencia de una segunda fase líquida en las soluciones saturadas o cuasi-saturadas que corresponden a las condiciones estudiadas. Por esta razón, se tomó el valor de $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$, obtenido para benceno para un cálculo aproximado de V_3^∞ de mesitileno en SF₆. Como c_3 es menor en los sistemas con mesitileno que en los que contienen benceno, la perturbación en la densidad estimada en los sistemas

que contienen mesitileno resultó de menor magnitud. La conclusión general de este ensayo es que, en todos los sistemas estudiados, es lícito emplear la densidad del solvente puro a la presión y temperatura medidas excepto en un entorno pequeño de la densidad crítica, donde los valores obtenidos a través de la ecuación de estado del solvente puro resultan menores que la densidad de la mezcla en alrededor del 10 % de su valor.

Capítulo 4

Resultados

El método experimental descrito en el capítulo anterior permitió obtener una cantidad de información, que se presenta a continuación en dos secciones: en primer lugar (sección 4.1), la correspondiente a los sistemas binarios Xe-I₂ (estudiados a las temperaturas T_1 y T_2) y SF₆-I₂ (a las temperaturas T_3 , T_4 y T_5). La sección 4.2 presenta los datos obtenidos en los sistemas ternarios Xe-I₂-C₆H₆ (a T_1 y T_2), SF₆-I₂-C₆H₆ y SF₆-I₂-C₉H₁₂ (a T_3 , T_4 y T_5).

La descripción de los sistemas binarios y ternarios en condiciones similares de presión y temperatura permite obtener una idea más clara de los cambios en las propiedades espectroscópicas y termodinámicas del sistema observados al agregar un tercer componente.

4.1 La solubilidad de I₂ en sistemas binarios

Las isotermas de solubilidad de I₂ en Xe fueron determinada a 300.79 K y 318.70 K y en SF₆ a 323.95 K, 330.00K y 340.55 K. Los resultados son presentados en las Tablas 4.1 y 4.2.

TABLA 4.1: Solubilidad de I₂ en Xe.

p MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol.dm ⁻³	$10^3 \cdot c_2$ mol.dm ⁻³	p MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol.dm ⁻³	$10^3 \cdot c_2$ mol.dm ⁻³
$T_1 = 300.79 \text{ K}$			$T_2 = 318.70 \text{ K}$		
6.455	5.32 ± 0.05	0.84 ± 0.05	4.741	2.39 ± 0.03	0.40 ± 0.01
6.791	6.43 ± 0.07	1.53 ± 0.06	5.430	2.91 ± 0.03	0.55 ± 0.02
7.212	8.64 ± 0.08	3.89 ± 0.12	6.143	3.53 ± 0.04	0.76 ± 0.02
7.458	9.83 ± 0.07	5.63 ± 0.17	6.778	4.19 ± 0.04	1.11 ± 0.03
7.696	10.60 ± 0.06	6.94 ± 0.21	7.462	5.05 ± 0.05	1.72 ± 0.05
7.748	10.73 ± 0.05	7.08 ± 0.21	7.886	5.68 ± 0.05	2.28 ± 0.07
8.139	11.45 ± 0.05	8.54 ± 0.26	8.402	6.59 ± 0.06	3.36 ± 0.10
8.157	11.48 ± 0.05	8.81 ± 0.26	8.656	7.09 ± 0.06	4.08 ± 0.12
8.572	12.02 ± 0.04	10.12 ± 0.30	8.825	7.43 ± 0.06	4.62 ± 0.14
8.953	12.39 ± 0.04	11.12 ± 0.33	9.043	7.86 ± 0.06	5.45 ± 0.16
9.388	12.75 ± 0.04	12.23 ± 0.37	9.242	8.28 ± 0.06	6.27 ± 0.19
9.613	12.91 ± 0.04	12.70 ± 0.38	9.434	8.64 ± 0.04	7.16 ± 0.21
			9.620	8.98 ± 0.04	8.08 ± 0.24

TABLA 4.2: Solubilidad de I₂ en SF₆.

<i>p</i> MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol.dm ⁻³	10 ⁴ . <i>c</i> ₂ mol.dm ⁻³	<i>p</i> MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol.dm ⁻³	10 ⁴ . <i>c</i> ₂ mol.dm ⁻³
<i>T</i>₃ = 323.95 K			4.032	2.78 ± 0.02	10.19 ± 0.30
2.136	0.99 ± 0.01	2.66 ± 0.13	4.211	3.15 ± 0.02	11.92 ± 0.35
2.145	1.00 ± 0.01	2.71 ± 0.14	4.402	3.71 ± 0.03	14.68 ± 0.44
2.157	1.01 ± 0.01	2.91 ± 0.15	4.494	4.09 ± 0.04	16.65 ± 0.49
2.212	1.05 ± 0.01	3.16 ± 0.16	4.599	4.55 ± 0.04	19.27 ± 0.58
3.082	1.74 ± 0.01	4.09 ± 0.20	4.595	4.57 ± 0.04	20.43 ± 0.61
3.605	2.42 ± 0.02	5.75 ± 0.23	4.702	5.04 ± 0.05	22.22 ± 0.66
3.600	2.43 ± 0.02	6.45 ± 0.26	4.709	5.09 ± 0.05	23.49 ± 0.70
3.622	2.44 ± 0.02	6.33 ± 0.25	4.835	5.64 ± 0.04	27.45 ± 0.82
3.876	3.03 ± 0.04	7.64 ± 0.31	4.854	5.68 ± 0.04	26.86 ± 0.80
3.877	3.03 ± 0.04	7.85 ± 0.31	4.999	6.15 ± 0.03	31.54 ± 0.95
3.963	3.33 ± 0.05	8.63 ± 0.35	5.000	6.16 ± 0.03	30.76 ± 0.92
3.965	3.33 ± 0.05	8.73 ± 0.35	5.289	6.73 ± 0.02	36.3 ± 1.1
3.986	3.43 ± 0.05	8.94 ± 0.27	5.300	6.74 ± 0.02	36.1 ± 1.1
4.019	3.62 ± 0.05	9.37 ± 0.28	5.609	7.11 ± 0.02	40.1 ± 1.2
4.070	3.82 ± 0.06	10.47 ± 0.31	5.587	7.11 ± 0.02	39.9 ± 1.2
4.069	3.89 ± 0.06	10.38 ± 0.31	5.993	7.45 ± 0.01	43.1 ± 1.3
4.109	4.22 ± 0.07	11.39 ± 0.34	6.005	7.46 ± 0.01	43.5 ± 1.3
4.109	4.24 ± 0.07	11.01 ± 0.33	7.000	8.01 ± 0.01	48.0 ± 1.4
4.199	5.07 ± 0.08	14.30 ± 0.43	7.061	8.03 ± 0.01	48.5 ± 1.5
4.203	5.14 ± 0.08	15.69 ± 0.47	9.097	8.65 ± 0.01	53.9 ± 1.6
4.193	5.27 ± 0.08	15.26 ± 0.46	9.114	8.67 ± 0.01	52.6 ± 1.6
4.27	5.89 ± 0.08	18.67 ± 0.56	9.652	8.79 ± 0.01	53.5 ± 1.6
4.308	6.10 ± 0.05	21.01 ± 0.63	<i>T</i>₅ = 340.55 K		
4.523	6.81 ± 0.04	26.07 ± 0.78	2.246	0.98 ± 0.01	9.21 ± 0.27
4.895	7.35 ± 0.04	31.01 ± 0.93	3.757	2.01 ± 0.01	15.05 ± 0.45
5.344	7.71 ± 0.04	33.04 ± 0.99	4.534	2.90 ± 0.02	21.41 ± 0.64
5.749	8.00 ± 0.02	35.7 ± 1.1	4.929	3.53 ± 0.02	26.61 ± 0.80
7.125	8.53 ± 0.01	39.2 ± 1.2	5.319	4.40 ± 0.03	33.9 ± 1.0
9.058	9.00 ± 0.01	41.9 ± 1.3	5.742	5.30 ± 0.05	44.3 ± 1.3
9.417	9.05 ± 0.01	40.6 ± 1.2	6.155	6.03 ± 0.03	53.5 ± 1.6
9.577	9.10 ± 0.01	42.4 ± 1.3	6.532	6.51 ± 0.02	60.1 ± 1.8
<i>T</i>₄ = 330.00 K			7.398	7.21 ± 0.02	70.3 ± 2.1
2.325	1.00 ± 0.01	3.84 ± 0.19	8.084	7.57 ± 0.01	76.1 ± 2.3
3.094	1.64 ± 0.01	5.69 ± 0.22	8.712	7.83 ± 0.01	79.8 ± 2.4
3.536	2.07 ± 0.01	7.17 ± 0.28	9.465	8.09 ± 0.01	83.7 ± 2.5

En las Figuras 4.1 y 4.2 se grafica la solubilidad en función de la presión y de la densidad del sistema. El error experimental de cada punto (c_2) surge de considerar los errores estimados para la absorptividad molar, el paso óptico y la absorbancia medida, resultando la incertidumbre de entre 3 y 5 %, según el caso. El error considerado en la presión viene dado por la precisión del transductor (± 0.001 MPa). En todos los casos, se calcula la densidad del sistema a través de la ecuación de estado del solvente puro, suponiendo que

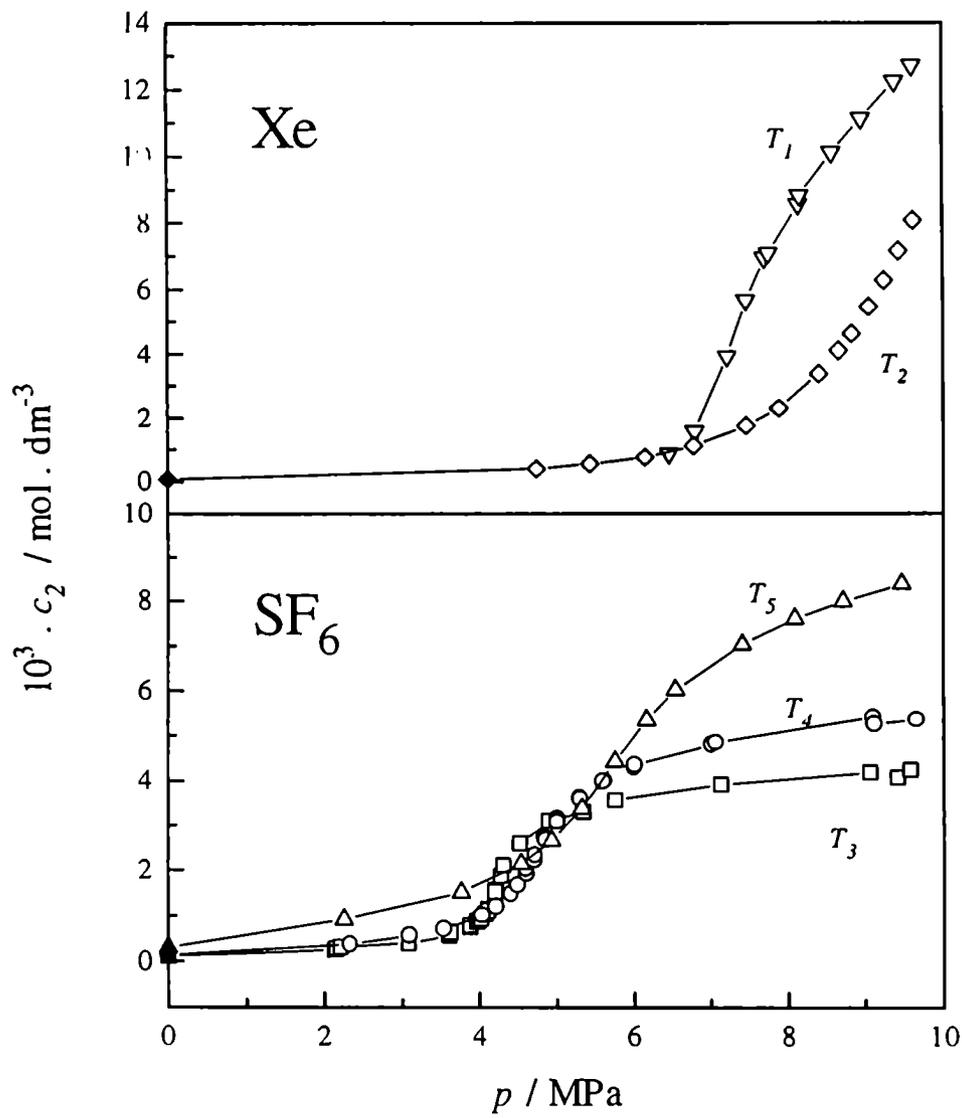
$$\rho_n(T, p, x_2) \cong \rho_{n,1}^*(T, p) \quad (4.1)$$

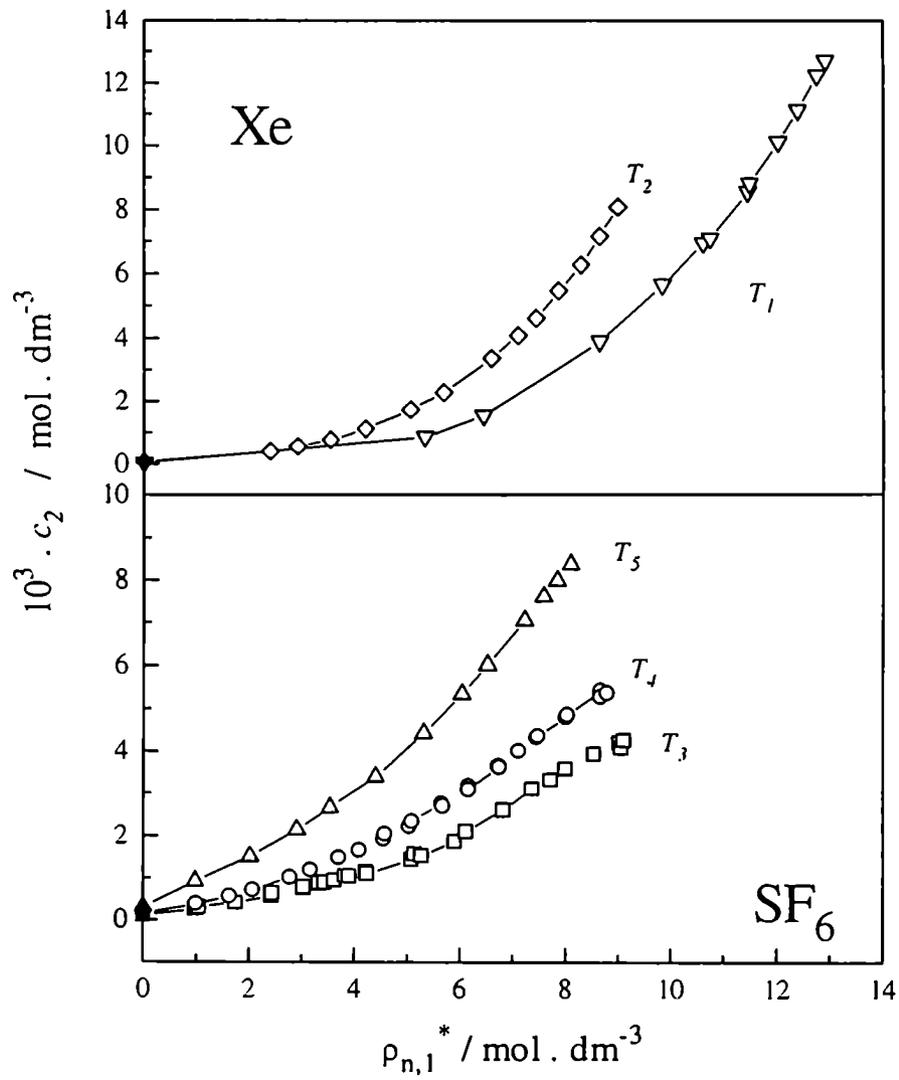
como fue discutido en el capítulo anterior.

Se observa que la solubilidad aumenta monótonamente tanto con la presión como con la densidad, si bien en el segundo caso lo hace de una forma más simple. Las curvas de c_2 en función de p a temperatura constante presentan un aspecto sigmoideo que resulta más marcado cuando la temperatura es más próxima a la temperatura crítica. Se observa un cruzamiento en la región crítica, que determina una inversión del orden de estas curvas. De esta forma, no obstante que la solubilidad aumenta a mayores temperaturas tanto en el régimen de baja densidad como en la zona densa -es decir, en los extremos-, en la región crítica la relación entre solubilidad y temperatura es inversa, a presión constante, como fue considerado previamente (sección 1.2.5). Si bien los comportamientos observados en ambos solventes son iguales, la figura 4.1 ilustra mejor el comportamiento del sistema en el rango total para SF_6 , mientras que con Xe se observa con más claridad el cruce cerca del punto crítico.

En la zona de baja densidad, el aumento de c_2 a mayores temperaturas es consistente con un aumento en la presión de vapor, debido a que $\Delta_{\text{vap}}H_2^* > 0$. Una extrapolación de c_2 hasta $\rho_{n,1}^* = 0$ permite obtener el valor de c_2^{ideal} , proporcional a la presión de vapor del sólido (p_2^*) según

$$c_2^{\text{ideal}}(T, \rho_{n,1}^* \rightarrow 0) = \frac{p_2^*(T)}{RT} \quad (4.2)$$

FIGURA 4.1: Isothermas de solubilidad de I₂ en función de la presión.

FIGURA 4.2: Isotermas de solubilidad de I₂ en función de la densidad.

Los valores de c_2^{ideal} calculados por la ecuación 4.2 están representados con símbolos llenos en las Figuras 4.1 y 4.2, si bien la escala no permite observar claramente las diferencias. La Figura 4.3, en cambio, representa los valores del logaritmo natural de c_2 en función de la densidad, ilustrando en forma mucho más evidente cómo los valores medidos a baja densidad tienden al valor de c_2^{ideal} correspondiente. Además, la funcionalidad de $\ln(c_2)$ con $\rho_{n,l}^*$ es muy simple pudiendo efectuarse un ajuste polinómico que permite tanto calcular propiedades del sistema binario como obtener una estimación cuantitativa del efecto del cosolvente sobre la solubilidad.

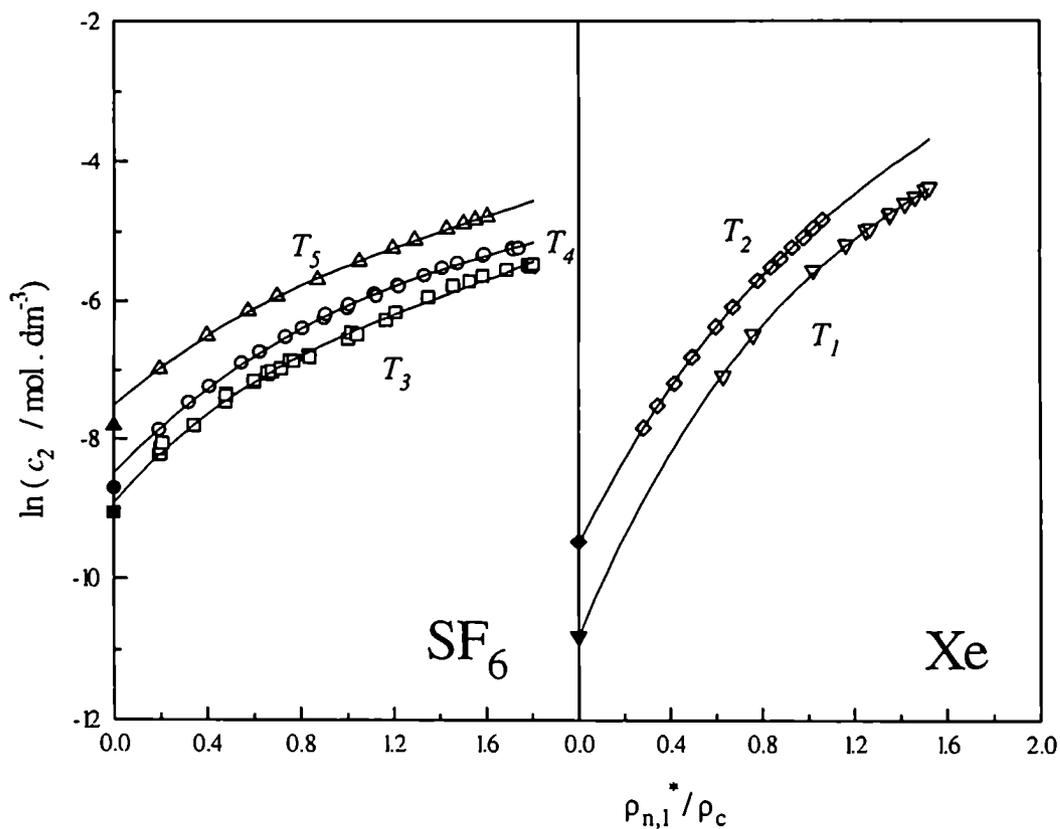


FIGURA 4.3: Logaritmo de la solubilidad isotérmica de I_2 en función de la densidad reducida.

El polinomio ajustado está también representado en la Figura 4.3, y los parámetros correspondientes son dados en la Tabla 4.3. Asimismo, en la Tabla 4.4 se comparan los valores de c_2^{ideal} establecidos por extrapolación del fiteo de los resultados experimentales con los calculados por la ecuación 4.2 a partir de los valores de la presión de vapor del sólido (p_2^*) obtenidos con la ecuación [33]

$$\log\left(\frac{p_2^*}{\text{torr}}\right) = 10.167 - \frac{3178.0}{(T/K)} \quad (4.3)$$

Los valores de p_2^* obtenidos de la ecuación 4.3 fueron confirmados con información experimental sobre el equilibrio sólido-vapor de I_2 presentada en otras fuentes [95,96], como puede verse en la Figura 4.4.

TABLA 4.3: Coeficientes de ajuste del logaritmo de la solubilidad isotérmica en función de la densidad: $\ln(c_2) = A_0 + A_1 \rho_{n,l}^* + A_2 (\rho_{n,l}^*)^2 + A_3 (\rho_{n,l}^*)^3$

isoterma	A_0	A_1	$10^2 A_2$	$10^4 A_3$	sd
T_1	-10.81	0.9074	-4.219	8.094	0.025
T_2	-9.507	0.7881	-3.799	9.234	0.011
T_3	-8.916	0.7673	-7.372	34.82	0.065
T_4	-8.491	0.6992	-5.217	17.27	0.021
T_5	-7.516	0.5869	-4.611	19.13	0.011

TABLA 4.4: Valores de la presión de vapor y de c_2^{ideal} calculados a partir de los resultados experimentales, comparados con los informados en la literatura.

isoterma	obtenidos por extrapolacion		valores de bibliografia	
	p_2^* torr	$10^4 \cdot c_2^{ideal}$ mol.dm ⁻³	p_2^* torr	$10^4 \cdot c_2^{ideal}$ mol.dm ⁻³
T_1	0.38	0.20	0.38	0.20
T_2	1.48	0.74	1.53	0.77
T_3	2.71	1.34	2.35	1.16
T_4	4.22	2.05	3.40	1.65
T_5	11.55	5.44	8.70	4.10

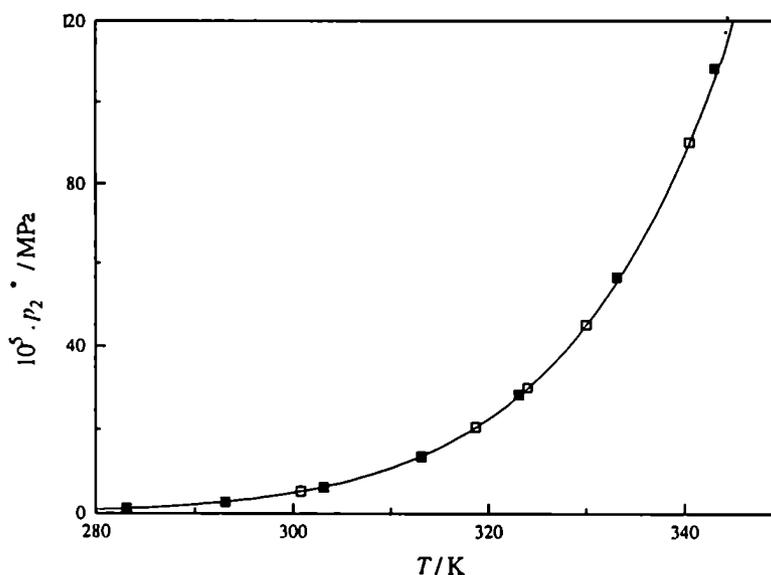


FIGURA 4.4: Presión de vapor de I₂ en función de T. □ : temperaturas utilizadas. ■ : valores de ref. [95] y [96]. — : valores de p₂^{*} según ecuación 4.3.

4.2 Solubilidad y espectro de transferencia de carga en sistemas ternarios.

La presencia de un tercer componente en el sistema originó dos fenómenos que son objeto de un análisis cuantitativo en este trabajo: un incremento en la solubilidad de I₂ y la aparición de una nueva señal en el espectro, debida a la formación de un complejo de transferencia de carga.

El aumento en la solubilidad de I₂ fue establecido comparando los valores de c₂ medidos en sistemas binarios y ternarios, a igual temperatura y densidad del sistema. Estos últimos figuran en las Tablas 4.5 y 4.6 (mediciones en Xe y SF₆ respectivamente), junto con las concentraciones de cosolvente (c₃) determinadas en cada caso. Los casos en que la densidad calculada por la ecuación de estado del solvente puro resultó corregida por el agregado del cosolvente según lo analizado en la sección 3.4, están indicados en la tabla, donde los valores entre paréntesis son los estimados empleando la expresión 3.7.

TABLA 4.5: Solubilidad de I₂ (s) en Xe + benceno y valores de absorbancia de la banda de transferencia de carga en los sistemas ternarios.

P MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol·dm ⁻³	$10^3 \cdot c_2$ mol·dm ⁻³	$10^2 \cdot c_3$ mol·dm ⁻³	A_{DA}
$T_1 = 300.79$ K				
5.644 ^a	3.81 ± 0.05	0.34 ± 0.01	3.5 ± 0.2	0.044
6.082 ^a	4.52 ± 0.05	0.57 ± 0.02	4.2 ± 0.2	0.070
6.270	4.92 ± 0.05	0.79 ± 0.02	4.5 ± 0.2	0.026
6.452	5.49 ± 0.06	1.19 ± 0.05	7.9 ± 0.4	0.057
6.806	6.88 ± 0.07	2.97 ± 0.09	8.3 ± 0.4	0.122
7.006	8.20 ± 0.08	4.36 ± 0.13	8.2 ± 0.4	0.141
7.121	8.73 ± 0.08	5.13 ± 0.15	8.8 ± 0.4	0.162
7.236	9.49 ± 0.07	5.79 ± 0.17	8.6 ± 0.4	0.170
7.530	10.58 ± 0.06	7.37 ± 0.22	8.7 ± 0.4	0.194
7.233	8.94 ± 0.08	5.83 ± 0.17	9.7 ± 0.5	0.202
7.748	10.82 ± 0.06	8.36 ± 0.25	10.5 ± 0.5	0.261
8.051	11.59 ± 0.05	9.37 ± 0.28	9.5 ± 0.5	0.232
8.565	12.23 ± 0.04	10.97 ± 0.33	9.6 ± 0.5	0.253
9.063	12.68 ± 0.04	12.2 ± 0.37	9.7 ± 0.5	0.272
9.605	13.07 ± 0.04	13.4 ± 0.40	9.6 ± 0.5	0.291
$T_2 = 318.70$ K				
4.752 ^a	2.40 ± 0.03	0.49 ± 0.01	2.7 ± 0.1	0.031
5.433 ^a	2.90 ± 0.03	0.65 ± 0.02	2.9 ± 0.1	0.049
6.168 ^a	3.55 ± 0.04	0.88 ± 0.03	3.2 ± 0.2	0.067
6.794	4.20 ± 0.05	1.27 ± 0.04	3.5 ± 0.2	0.020
7.381	4.93 ± 0.04	1.85 ± 0.06	3.8 ± 0.2	0.031
6.287	3.66 ± 0.04	0.96 ± 0.03	4.3 ± 0.2	0.020
6.884	4.29 ± 0.05	1.41 ± 0.04	5.4 ± 0.3	0.033
7.481	5.06 ± 0.05	2.08 ± 0.06	5.6 ± 0.3	0.051
8.035	5.94 ± 0.05	3.16 ± 0.09	5.8 ± 0.3	0.078
8.068	5.98 ± 0.05	3.29 ± 0.10	5.5 ± 0.3	0.078
8.503	6.76 ± 0.06	4.55 ± 0.14	5.5 ± 0.3	0.107
8.924	7.62 ± 0.05	6.22 ± 0.19	5.5 ± 0.3	0.133
9.162	8.12 ± 0.06	7.39 ± 0.22	5.6 ± 0.3	0.155
9.416	8.58 ± 0.04	8.71 ± 0.26	5.8 ± 0.3	0.175
9.616	8.91 ± 0.04	9.80 ± 0.29	6.0 ± 0.3	0.195
8.829	7.45 ± 0.05	6.02 ± 0.18	7.2 ± 0.4	0.162
9.053	7.91 ± 0.06	7.20 ± 0.22	7.6 ± 0.4	0.196
9.277	8.33 ± 0.05	8.42 ± 0.25	8.1 ± 0.4	0.233
9.422	8.62 ± 0.04	9.28 ± 0.28	8.3 ± 0.4	0.259
9.627	9.02 ± 0.04	10.57 ± 0.32	8.8 ± 0.4	0.293

^a medido con el paso óptico de 5.16 mm.

TABLA 4.6: Solubilidad de I₂ (s) en SF₆ + benceno y SF₆ + mesitileno, y valores de absorbancia de la banda de transferencia de carga en los sistemas ternarios.

p MPa	$\rho_{n,1}^*$ mol·dm ⁻³	$10^4 \cdot c_2$ mol·dm ⁻³	$10^2 \cdot c_3$ mol·dm ⁻³	A_{DA}
$T_3 = 323.95$ K				
I₂-benceno				
3.613	2.44 ± 0.02	7.59 ± 0.30	4.81 ± 0.24	0.019
4.013	3.54 ± 0.05 (3.74)	12.53 ± 0.38	6.33 ± 0.32	0.034
4.199	5.16 ± 0.08 (5.67)	20.12 ± 0.60	6.67 ± 0.33	0.051
4.325	6.16 ± 0.05 (6.38)	25.31 ± 0.76	6.85 ± 0.34	0.053
4.532	6.86 ± 0.04	30.25 ± 0.91	6.85 ± 0.34	0.062
4.923	7.40 ± 0.04	33.9 ± 1.0	6.93 ± 0.35	0.066
5.520	7.86 ± 0.04	37.5 ± 1.1	6.96 ± 0.35	0.074
6.195	8.21 ± 0.02	39.7 ± 1.2	6.99 ± 0.35	0.079
7.180	8.56 ± 0.01	41.9 ± 1.3	7.11 ± 0.36	0.084
8.257	8.84 ± 0.01	43.4 ± 1.3	7.15 ± 0.36	0.087
I₂-mesitileno				
3.937	3.23 ± 0.05	11.14 ± 0.33	1.47 ± 0.04	0.060
3.962	3.32 ± 0.05	11.89 ± 0.36	1.61 ± 0.05	0.062
3.985	3.44 ± 0.05	12.91 ± 0.39	1.72 ± 0.05	0.068
4.021	3.57 ± 0.05	14.17 ± 0.42	1.86 ± 0.06	0.079
4.027	3.59 ± 0.05	14.81 ± 0.44	2.04 ± 0.06	0.085
4.070	3.82 ± 0.06	16.58 ± 0.49	2.04 ± 0.06	0.091
4.192	5.11 ± 0.08 (5.32)	23.92 ± 0.71	2.70 ± 0.08	0.130
4.199	5.13 ± 0.08 (5.31)	23.16 ± 0.70	2.35 ± 0.07	0.116
4.304	6.06 ± 0.05	27.08 ± 0.81	2.50 ± 0.08	0.131
4.391	6.47 ± 0.05	30.12 ± 0.90	2.88 ± 0.09	0.154
4.554	6.89 ± 0.04	32.9 ± 0.99	3.10 ± 0.09	0.167
4.707	7.14 ± 0.04	34.3 ± 1.0	2.98 ± 0.09	0.171
4.904	7.38 ± 0.04	35.9 ± 1.1	3.16 ± 0.09	0.178
5.348	7.77 ± 0.04	38.5 ± 1.2	3.06 ± 0.09	0.186
5.374	7.77 ± 0.04	37.0 ± 1.1	2.61 ± 0.08	0.159
5.746	8.01 ± 0.02	40.1 ± 1.2	3.19 ± 0.09	0.192
6.479	8.32 ± 0.02	41.9 ± 1.3	3.10 ± 0.09	0.197
7.262	8.58 ± 0.01	43.8 ± 1.3	3.07 ± 0.09	0.203
7.271	8.59 ± 0.01	43.8 ± 1.3	3.24 ± 0.10	0.207
9.076	9.02 ± 0.01	45.9 ± 1.4	3.28 ± 0.10	0.217
9.422	9.08 ± 0.01	44.3 ± 1.3	2.73 ± 0.08	0.187

Cont.

Cont. Tabla 4.6

P MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol·dm ⁻³	$10^4 \cdot c_2$ mol·dm ⁻³	$10^2 \cdot c_3$ mol·dm ⁻³	A_{DA}
$T_4 = 330.00$ K				
I ₂ -benceno				
4.082	2.87 ± 0.02	12.53 ± 0.37	5.84 ± 0.29	0.028
4.292	3.37 ± 0.02	15.44 ± 0.46	6.08 ± 0.30	0.035
4.453	3.90 ± 0.03 (4.05)	18.98 ± 0.57	6.30 ± 0.31	0.045
4.548	4.31 ± 0.04 (4.51)	21.77 ± 0.65	6.46 ± 0.32	0.051
4.666	4.85 ± 0.04 (5.06)	25.19 ± 0.76	6.52 ± 0.33	0.061
4.756	5.31 ± 0.05 (5.50)	28.23 ± 0.84	6.62 ± 0.33	0.064
4.906	5.89 ± 0.04	32.15 ± 0.96	6.81 ± 0.34	0.069
5.113	6.40 ± 0.03	35.9 ± 1.1	6.85 ± 0.34	0.073
5.394	6.87 ± 0.02	39.5 ± 1.2	6.91 ± 0.35	0.079
5.768	7.27 ± 0.02	43.2 ± 1.3	6.92 ± 0.35	0.085
6.229	7.61 ± 0.01	46.3 ± 1.4	6.99 ± 0.35	0.089
7.168	8.08 ± 0.01	50.1 ± 1.5	7.11 ± 0.36	0.096
9.037	8.65 ± 0.01	54.2 ± 1.6	7.14 ± 0.36	0.105
9.452	8.74 ± 0.01	54.9 ± 1.6	7.26 ± 0.36	0.106
I ₂ -mesitileno				
4.380	3.63 ± 0.03	18.64 ± 0.55	1.99 ± 0.06	0.089
4.479	4.01 ± 0.04	21.58 ± 0.64	2.13 ± 0.06	0.101
4.576	4.49 ± 0.04	24.77 ± 0.74	2.29 ± 0.07	0.116
4.733	5.24 ± 0.05	29.62 ± 0.89	2.38 ± 0.07	0.131
4.972	6.10 ± 0.03	35.5 ± 1.1	2.46 ± 0.07	0.147
5.293	6.72 ± 0.02	40.9 ± 1.2	2.53 ± 0.08	0.158
5.576	7.08 ± 0.02	44.2 ± 1.3	2.57 ± 0.08	0.165
5.999	7.46 ± 0.01	47.6 ± 1.4	2.63 ± 0.08	0.179
7.025	8.02 ± 0.01	52.6 ± 1.6	2.68 ± 0.08	0.193
9.205	8.69 ± 0.01	57.3 ± 1.7	2.72 ± 0.08	0.208
$T_5 = 340.55$ K				
I ₂ -mesitileno				
4.922	3.51 ± 0.02	31.66 ± 0.95	2.09 ± 0.06	0.137
5.728	5.32 ± 0.05	51.8 ± 1.5	2.71 ± 0.08	0.209
6.569	6.57 ± 0.02	70.1 ± 2.1	2.95 ± 0.09	0.262
7.976	7.52 ± 0.02	86.8 ± 2.6	3.14 ± 0.09	0.309
9.417	8.07 ± 0.01	95.8 ± 2.9	3.28 ± 0.10	0.341

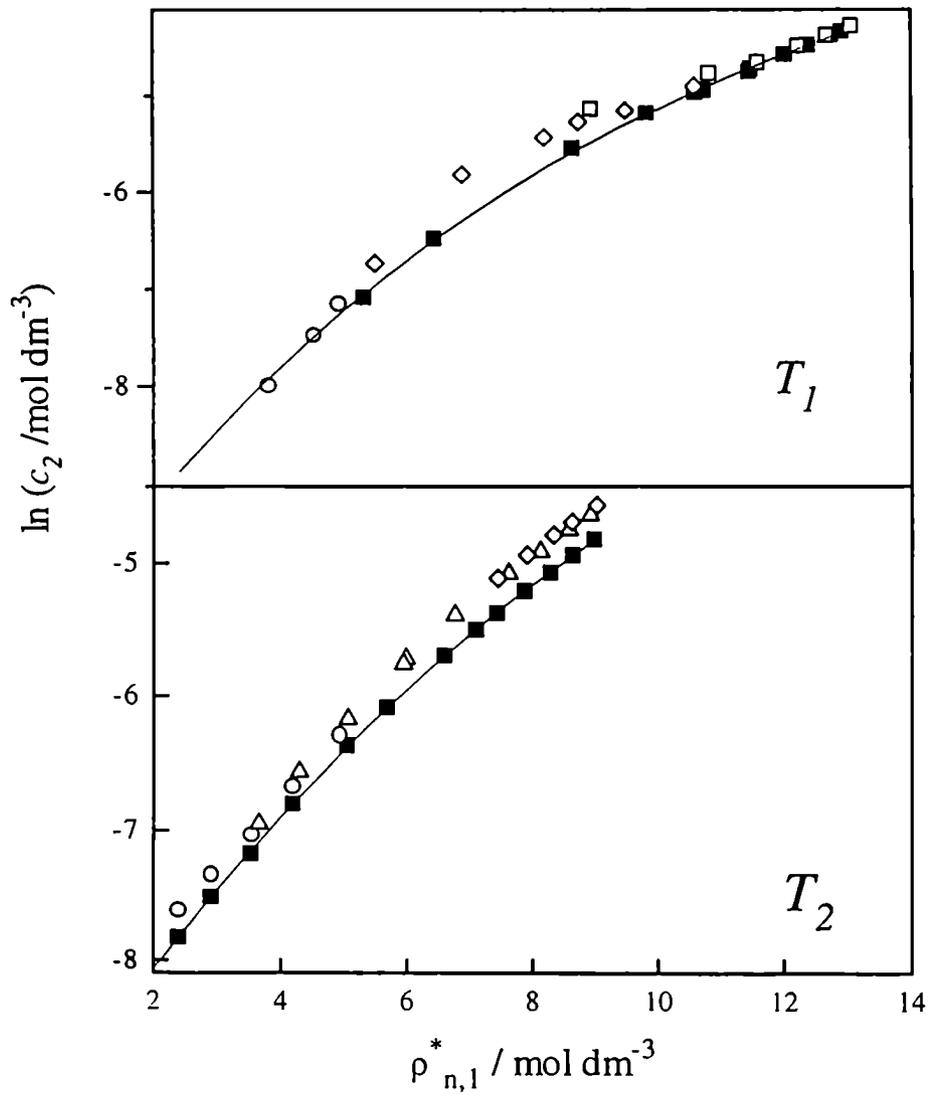


FIGURA 4.5: Logaritmo de la solubilidad isotérmica de I_2 en Xe. Concentración de benceno

$c_3 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = \blacksquare 0.0$; $\circ 0.03-0.04$; $\triangle 0.05$; $\diamond 0.08$; $\square 0.1$;
 — polinomio de ajuste, en ausencia de cosolvente.

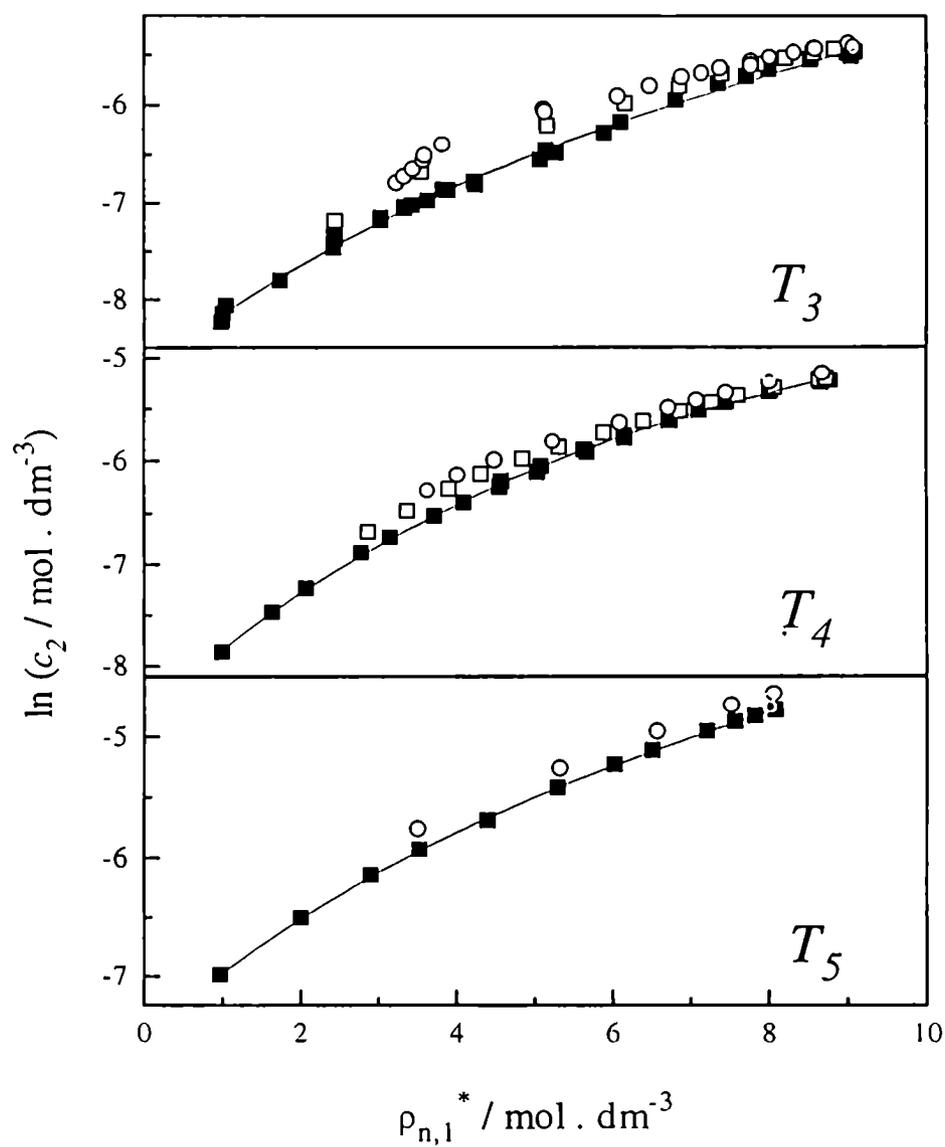


FIGURA 4.6: Logaritmo de la solubilidad isotérmica de I_2 en SF_6 . ■ Sin cosolvente ; □ con benceno ($c_3 = 0.05 - 0.07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ; ○ con mesitileno ($c_3 = 0.01 - 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); — polinomio de ajuste, en ausencia de cosolvente.

En la Figura 4.5 están representados los puntos experimentales en Xe a las temperaturas T_1 y T_2 . La Figura 4.6 presenta los mismos resultados en SF₆ a las temperaturas T_3 , T_4 y T_5 . En todos los casos puede observarse un aumento en los valores de c_2 respecto de los determinados en los sistemas binarios, que se pierde por dilución del cosolvente a altas densidades. En la Figura 4.5 se pueden apreciar aumentos pequeños en c_2 con mayores cantidades de benceno agregado, a igual densidad. Las medidas efectuadas en SF₆ permiten observar el mayor efecto de mesitileno respecto de benceno a igual densidad: menores cantidades de C₉H₁₂ producen un incremento de c_2 mayor que el observado con C₆H₆.

Las tablas 4.5 y 4.6 contienen también los valores determinados para la absorbancia de la banda de transferencia de carga (A_{DA}) a cada densidad. Los mismos se obtuvieron según la expresión 3.1 a $\lambda_{max} = 276$ nm y $\lambda_{max} = 313$ nm para los sistemas I₂-benceno y I₂-mesitileno respectivamente. En el Capítulo 6 se calcula el valor de la constante de asociación para estos complejos a partir de A_{DA} , empleando los valores de absorptividad molar $\epsilon_{DA} = 165 \pm 10$ m² mol⁻¹ y $\epsilon_{DA} = 116 \pm 10$ m² mol⁻¹ en cada caso (ver sección 6.1.1).

Se efectuaron asimismo dos mediciones isotérmicas ($T = T_1$) en las que la concentración de I₂ (c_2) se mantuvo por debajo de los valores de saturación, determinados anteriormente (Tabla 4.5). Esto permitió calcular constantes de asociación (por el método de B-H exclusivamente, ver Cap. 6) variando la relación de concentraciones del donador y el aceptor en un rango mayor al permitido por las determinaciones efectuadas en presencia de I₂ (s). Los resultados obtenidos en condiciones de subsaturación serán presentados junto con el cálculo de K_c en el capítulo 6 (tabla 6.3).

Capítulo 5

Solubilidad e interacciones moleculares

5.1. Estimación de propiedades termodinámicas del proceso de mezclado en sistemas binarios.

5.1.1 Volúmenes parciales molares del soluto a dilución infinita (V_2^∞)

A partir de los valores de solubilidad isotérmica determinados, se pueden obtener ciertas propiedades termodinámicas de mezcla que permiten analizar la interacción soluto-solvente. La condición de equilibrio material para I_2 en el sistema puede expresarse como la igualdad del potencial químico en ambas fases (sólido y fluido), es decir

$$\mu_2 (s) = \mu_2 (f) \quad (5.1)$$

Dado que el sólido es una fase pura,

$$\mu_2^\circ (s, T, p) = \mu_2^\infty (f, T, p) + RT \ln a_2 (T, p, x_2) \quad (5.2)$$

donde $\mu_2^\circ (s, T, p)$ es el potencial químico del sólido puro a la temperatura T y la presión p , $a_2 (T, p, x_2)$ es la actividad de I_2 en la fase fluida, x_2 es la fracción molar de soluto en equilibrio y $\mu_2^\infty (f, T, p)$ es un potencial de referencia del soluto en el fluido a dilución infinita, definido por

$$\mu_2^\infty (f, T, p) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} [\mu_2 (T, p, x_2) - RT \ln x_2 (T, p)] \quad (5.3)$$

Aproximando el valor de la actividad por el de la fracción molar, la expresión 5.2 se puede reescribir como

$$\mu_2^\circ (s, T, p) = \mu_2^\infty (f, T, p) + RT \ln x_2 (T, p) \quad (5.4)$$

A partir de esta expresión es posible calcular el volumen parcial molar del soluto a dilución infinita (V_2^∞) conociendo la variación de la solubilidad (x_2) con la presión. Para ello es necesario reescribir la igualdad (5.1) en forma diferencial, desarrollando las expresiones para el potencial químico en cada fase como

$$d\mu_2(f) = -S_2(f)dT + V_2(f)dp + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{p,T} dx \quad (5.5)$$

$$d\mu_2(s) = -S_2^*(s)dT + V_2^*(s)dp \quad (5.6)$$

resultando, a temperatura constante,

$$RT \left(\frac{\partial \ln x}{\partial p}\right)_{T,\sigma} = (V_2^\infty - V_2^*) \quad (5.7)$$

La fracción molar del soluto, x_2 , puede ser reemplazada por la concentración molar c_2 por tratarse de soluciones diluidas donde es válida la aproximación $x_2 \cong c_2 / \rho_{n,l}$. De esta manera, el volumen parcial molar a dilución infinita del soluto resulta

$$V_2^\infty = V_2^* - RT \left[\left(\frac{\partial \ln c_2}{\partial p}\right)_T - \kappa_T^* \right] \quad (5.8)$$

Las curvas de $\ln c_2$ en función de la densidad ($\rho_{n,l}$) presentadas en la Figura 4.3 resultan más convenientes para efectuar una derivación numérica que las presentadas en las Figura 4.2 y, especialmente, en 4.1. Por esto, es necesario convertir la derivada respecto de la presión en la ecuación 5.8 en una derivada respecto de la densidad, según

$$\left(\frac{\partial \ln c_2}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln c_2}{\partial \rho}\right)_T \rho_{n,l}^* \kappa_T^* \quad (5.9)$$

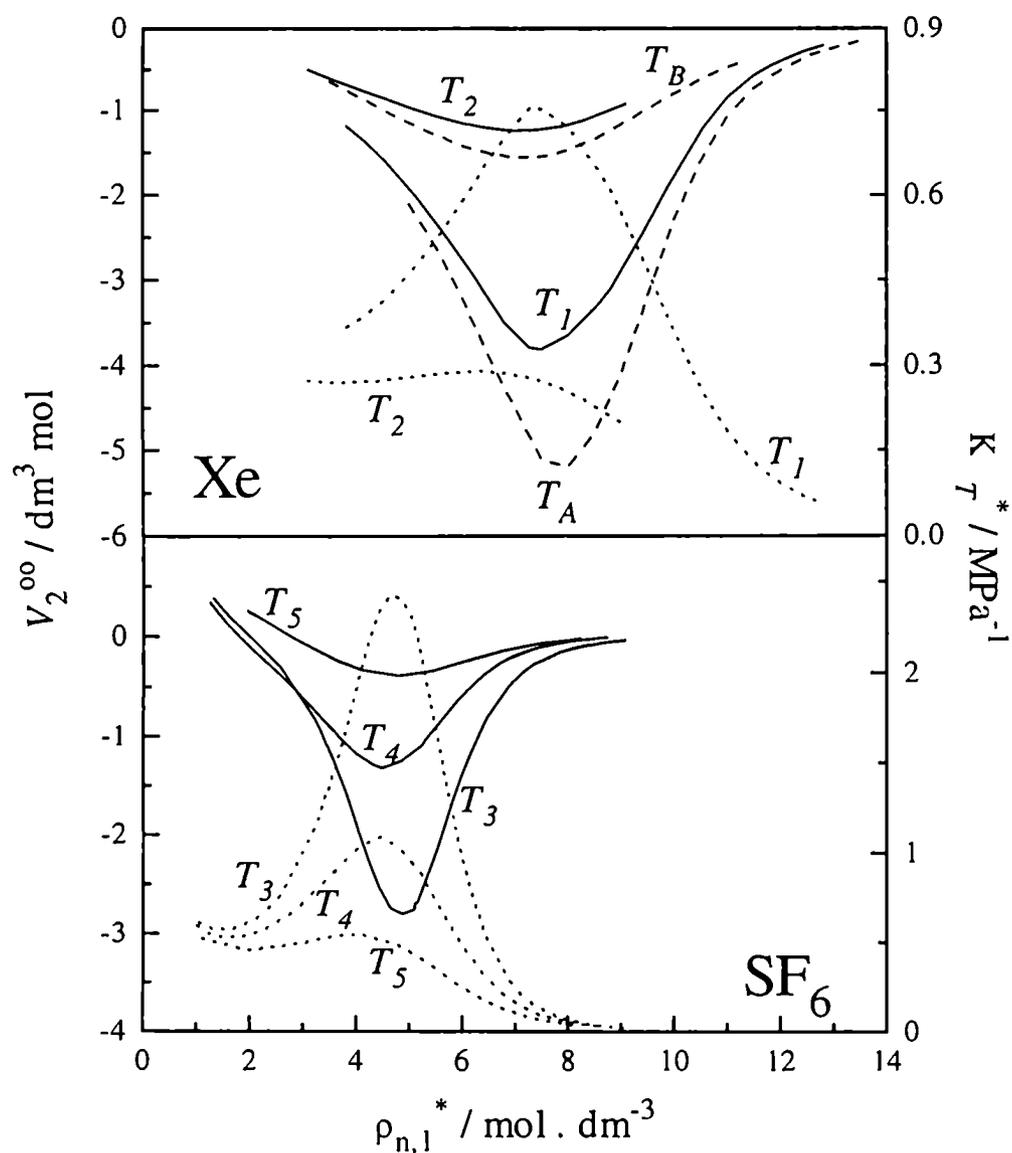


FIGURA 5.1: Volumen parcial molar de I₂ en los solventes estudiados (—) y valor de la compresibilidad isotérmica del solvente puro κ_T^* (·····). Se indican, junto con las curvas de I₂-Xe, los valores de V_2^{∞} obtenidos en ref [80] para $T_A = 298.8 \text{ K}$ y $T_B = 313.6 \text{ K}$ (- - - -).

resultando finalmente la expresión utilizada para el cálculo de V_2^∞

$$V_2^\infty = V_2^* + RT\kappa_T^* \left[1 - \rho_{n,1}^* \left(\frac{\partial \ln c_2}{\partial \rho} \right)_T \right] \quad (5.10)$$

Los valores de V_2^∞ calculados de esta forma fueron graficados en la Figura 5.1, juntamente con los correspondientes valores de la compresibilidad isotérmica del solvente (κ_T^*), obtenidos de la ecuación de estado. Puede apreciarse cómo la divergencia de V_2^∞ en las cercanías del punto crítico está determinada por la divergencia propia de la compresibilidad, según la ecuación 1.7.

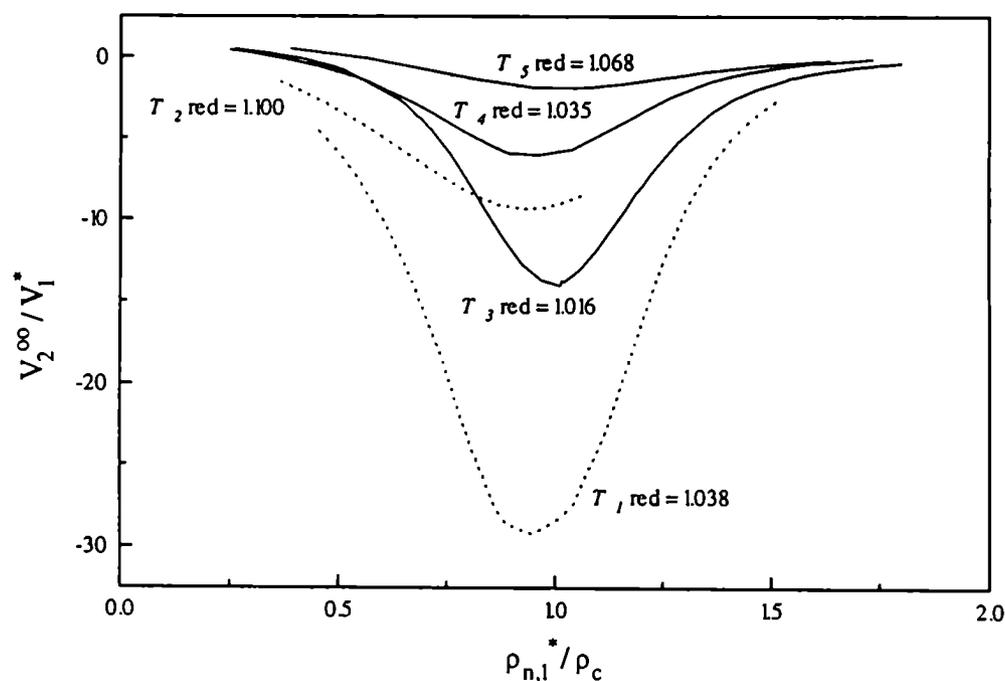


FIGURA 5.2: Valores del cociente V_2^∞ / V_1^* para los sistemas $I_2\text{-Xe}$ (.....) y $I_2\text{-SF}_6$ (——). Se indica en cada caso el valor de la temperatura reducida $T \text{ red} = T / T_c$.

En la Figura 5.1, las dos isothermas medidas en Xe en este trabajo son acompañadas por dos medidas en Xe supercrítico previas [80,97], que permiten ver cómo al aproximarse al punto crítico la divergencia se hace más importante, fundamentalmente alrededor de la densidad crítica. Una diferencia de 3 K en las isothermas de menor temperatura ($T-T_c \cong 10$ K) produce una variación en V_2^∞ de más de $1.5 \text{ dm}^3/\text{mol}$ cerca de la densidad crítica, mientras que, en el otro extremo, una diferencia de 5 K en las isothermas de mayor temperatura ($T-T_c \cong 25$ a 30 K) no llega a producir una variación máxima de $0.5 \text{ dm}^3/\text{mol}$. En este comportamiento se ve claramente el rol determinante que tiene la compresibilidad del sistema.

El volumen parcial molar de I_2 presenta una dependencia directa con V_l^* , la inversa de la densidad del solvente puro (ecuación 1.7). Si se desea comparar la magnitud de V_2^∞ en ambos solventes, es conveniente emplear la relación normalizada V_2^∞ / V_l^* . La figura 5.2 presenta en un único gráfico las cinco isothermas determinadas en este trabajo, donde la comparación entre la isoterma T_l (en Xe) y la T_s (en SF_6) (de similar temperatura reducida $T_r = T/T_c$) permite afirmar que existe una mayor interacción de I_2 con Xe que la observada en SF_6 , reflejado en este caso en una disminución más marcada del volumen de ambos sistemas en idénticas condiciones reducidas.

5.1.2 El parámetro de Krichevskii, $(\partial p / \partial x)_{TV}^\infty$

Conociendo los valores de V_2^∞ y κ_T^* , la expresión (1.7) permite calcular $(\partial p / \partial x)_{TV}^\infty$, una cantidad termodinámica muy importante debido a que no presenta divergencias o anomalías en la región crítica y a que está directamente relacionada con la interacción soluto-solvente. La variación (aumento o disminución) de la presión, registrada al intercambiar una molécula de solvente por una de soluto en condiciones isotérmicas y de volumen constante, permite establecer si las fuerzas existentes entre estas moléculas son fundamentalmente de tipo atractivo o repulsivo, lo mismo que estimar su magnitud. Así como la compresibilidad determina el comportamiento divergente de V_2^∞ en las cercanías del punto crítico, la derivada $(\partial p / \partial x)_{TV}^\infty$ determina el signo y la amplitud de esa divergencia.

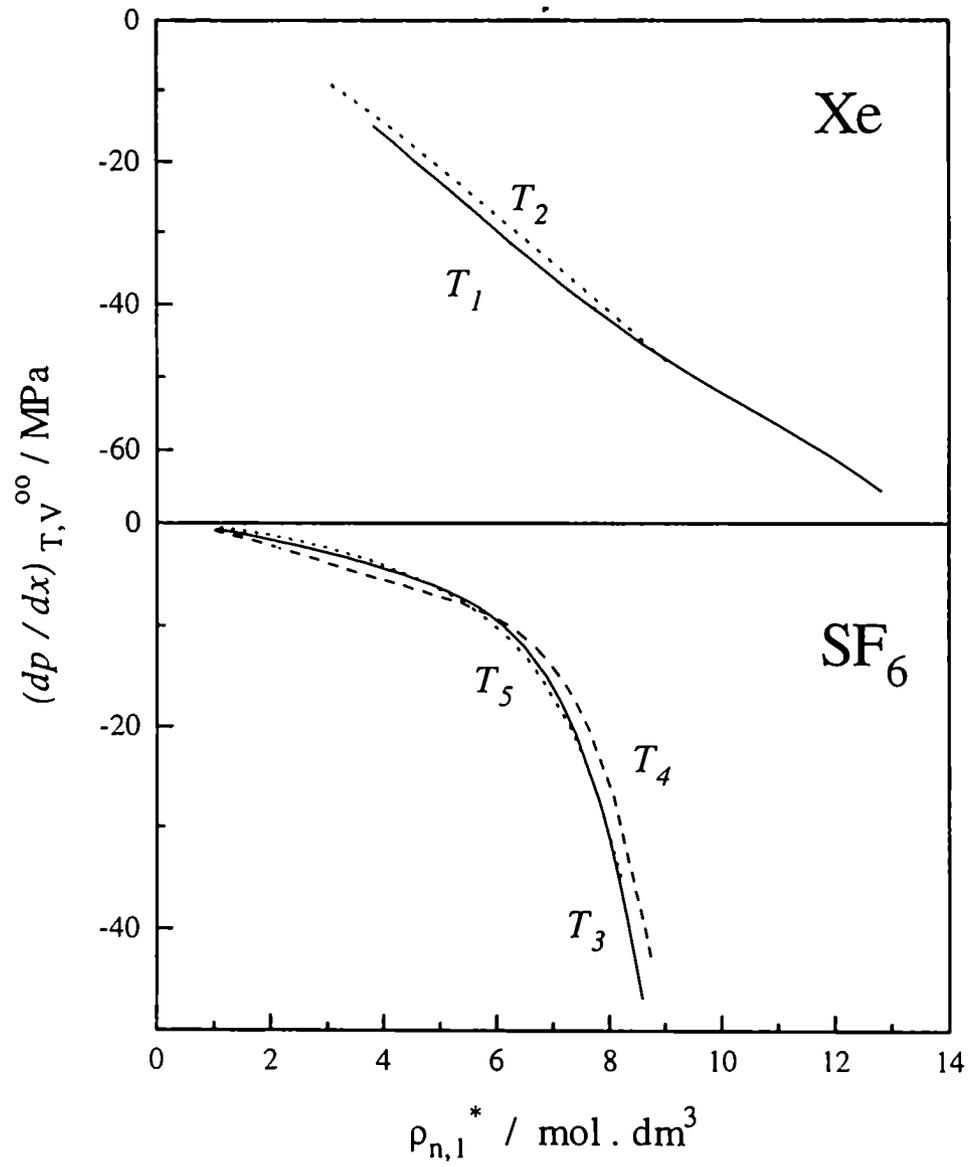


FIGURA 5.3: $(dp/dx)_{T,V}^{\infty}$ para I_2 en Xe y en SF_6 .

La Figura 5.3 ilustra los valores calculados de esta derivada, los que resultan prácticamente independientes de la temperatura, y tienden a un valor nulo cuando la densidad tiende a cero, es decir, el cambio de una molécula de solvente por una de soluto en esas condiciones no produce ningún cambio en la presión del sistema debido a que la distancia media entre moléculas resulta mayor que la longitud característica de alcance de las fuerzas intermoleculares.

En el rango de densidades estudiado, $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ es negativo y su valor absoluto aumenta al incrementarse la densidad. Esto está vinculado con una interacción atractiva soluto-solvente de mayor intensidad que la interacción entre dos moléculas de solvente, que crece al disminuir la distancia media entre las moléculas (con el incremento de la densidad del sistema). Si bien en el régimen de baja y media densidad resulta natural que las interacciones atractivas determinen el valor de esta cantidad termodinámica, a densidades altas, el signo de $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ puede adquirir valores positivos o negativos, dependiendo de la relación de los tamaños moleculares del soluto y el solvente. El cambio abrupto de la pendiente observado en SF₆ (no registrado en Xe) parece estar relacionado con esto último. Los parámetros σ del potencial de Lennard-Jones permiten comparar en forma cualitativa la relación de tamaños de las moléculas. Los valores de este parámetro para I₂, Xe y SF₆ (ver tabla 5.2) permiten justificar lo observado en la Figura 5.3, siendo $\sigma(\text{SF}_6) > \sigma(\text{I}_2) > \sigma(\text{Xe})$. De esta manera, al reemplazar una molécula de solvente por una de I₂ en el régimen de alta densidad, cuando el solvente es SF₆ se observa una contracción ($(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty} < 0$) mientras que para Xe se debería observar un aumento de la presión ($(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty} > 0$). En este último caso no se evidencia un cambio de pendiente en la curva, aún a la mayor densidad estudiada. Sin embargo, mediante un cálculo efectuado para el mismo sistema en un rango mayor de densidades aplicando potenciales de Lennard-Jones y resolviendo la ecuación de Ornstein-Zernike en la clausura de Perkus Yevick [97], se obtuvo valores similares para $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ en el ámbito estudiado, mientras que a densidades mayores se observó la existencia de un mínimo, sugiriendo valores positivos de esa derivada para densidades aún mayores a las alcanzadas por este trabajo, características de la fase líquida.

El análisis de los valores de $(\partial p/\partial x)_{TV}^{\infty}$ obtenidos en estos dos sistemas estudiados en el presente trabajo permite nuevamente concluir que la interacción I₂-Xe es de mayor

intensidad que la I_2 - SF_6 , reflejándose en este caso en un mayor valor absoluto de $(\partial p/\partial x)_{TV}^\infty$ a igual densidad reducida.

5.2 Medida de las interacciones soluto-solvente a partir de la solubilidad

Las isotermas de solubilidad presentadas en la Figura 4.3 brindan mucha información acerca de la interacción soluto-solvente presente en estos dos sistemas. Como fue dicho, la ordenada al origen de estas curvas es $\ln c_2^{ideal}$, una cantidad relacionada únicamente con la presión de vapor de I_2 , y por lo tanto independiente del solvente. A una dada temperatura, este valor es el origen de todas las isotermas de disolución de I_2 en cualquier solvente. La pendiente de estas isotermas está relacionada con las fuerzas de interacción soluto-solvente, y no se modifica sensiblemente con la temperatura en el ámbito estudiado, para un dado sistema. Existe, en cambio, una variación al pasar de un solvente a otro, siendo las curvas en Xe de mayor pendiente que las observadas en SF_6 si se compara en función de la densidad reducida (ver Figura 4.3). Si los mismos resultados se graficaran en función de los valores de la densidad molar ($\rho_{n,1}^*$, expresada en moles por dm^3), las pendientes de estas curvas resultarían parecidas, siendo incluso algo mayor la de SF_6 .

A densidades superiores a la crítica, la pendiente de las isotermas tiende a ser menor que la observada en el mismo sistema a densidades subcríticas. De esta manera se evidencia la presencia creciente de fuerzas de repulsión entre las moléculas en el régimen de alta densidad. En la zona de baja densidad ($\rho_r \leq 0.5$), puede obtenerse una estimación del segundo coeficiente del virial para la interacción cruzada (B_{12}) a partir de la pendiente de la curva de $\ln(c_2)$ en función de la densidad molar ($\rho_{n,1}^*$) según

$$\ln c_2 = \ln c_2^{ideal} + (V_2^* - 2 B_{12}) \rho_{n,1}^* + \dots \quad (5.11)$$

El parámetro B_{12} está relacionado con el potencial de interacción soluto-solvente (ecuación 1.12). La Tabla 5.1 presenta los valores de estos coeficientes estimados mediante la

ecuación 5.11, así como valores de B_{12} calculados a partir de los parámetros del potencial de Lennard-Jones de I_2 , SF_6 y Xe (Tabla 5.2) y de las tablas del segundo coeficiente de virial reducido en función de la temperatura reducida presentadas en el libro de Hirschfelder y colaboradores [24]. Los parámetros correspondientes a la interacción cruzada soluto-solvente, σ_{12} y ϵ_{12} fueron obtenidos como la media aritmética y la media geométrica respectivamente de los parámetros de los componentes.

Tabla 5.1: Valores del segundo coeficiente del virial para la interacción soluto-solvente (B_{12}) obtenidos a través de las medidas de solubilidad (experimentales) y calculados a partir de los parámetros del potencial intermolecular de Lennard-Jones.

isoterma	$B_{12} / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
	valores experimentales	valores calculados
	sistema I_2 -Xe	
T_1	-0.33	-0.36
T_2	-0.32	-0.33
	sistema I_2 - SF_6	
T_3	-0.40	-0.43
T_4	-0.40	-0.42
T_5	-0.39	-0.40

El hecho de que B_{12} sea mayor para el sistema I_2 - SF_6 que para I_2 -Xe no resulta sorprendente dado que el parámetro σ de SF_6 es muy grande, y el segundo coeficiente de virial para la interacción cruzada es proporcional a σ_{12}^3 . Los valores obtenidos a través de las medidas de solubilidad son similares a los estimados por esta vía.

La mayor capacidad solvente de Xe observada experimentalmente no puede explicarse en términos exclusivamente del segundo coeficiente de virial B_{12} , que solamente constituye una primera corrección a la idealidad de gases en condiciones diluidas. En este sentido, sólo puede afirmarse que en ambos solventes el potencial de interacción soluto-solvente es similar, y la diferencia importante observada en la solubilidad (en regiones del espacio termodinámico donde no es válida la aproximación lineal del virial) se explicaría a través de

interacciones intermoleculares indirectas o colectivas, y fundamentalmente con el trabajo necesario para introducir una molécula de soluto en los diferentes medios densos.

Otra manera de obtener información sobre las interacciones soluto-solvente a partir de medidas de solubilidad es a través del cálculo del factor de incremento (“enhancement factor”, E), una cantidad comunmente empleada en estos sistemas como una medida del poder solvente del fluido supercrítico en determinadas condiciones de presión y temperatura. Se define como un cociente entre la presión parcial del soluto en equilibrio con el sólido y la presión de vapor del mismo en ausencia del solvente a igual presión y temperatura:

$$E = \frac{p_2}{p_2^{ideal}} = \frac{x_2 p}{p_2^*} \exp\left(\frac{-pV_{2,s}^*}{RT}\right) \quad (5.12)$$

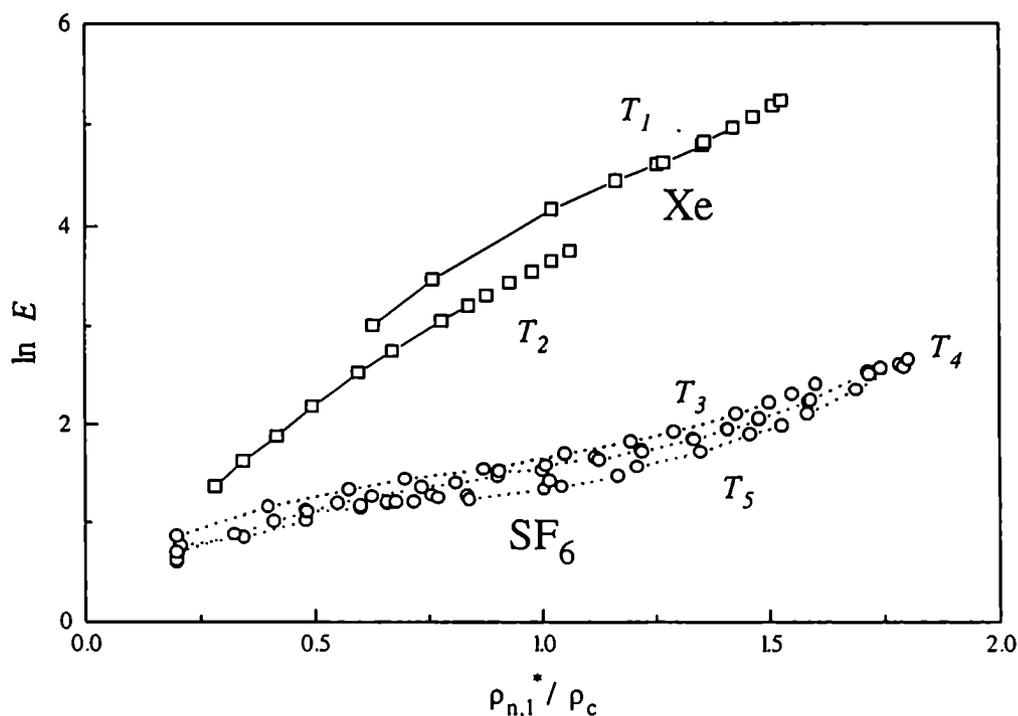


FIGURA 5.4: Logaritmo del factor de incremento E de I_2 en \square Xe y en \circ SF₆, en función de la densidad reducida.

En la ecuación 5.12, se corrige la presión de vapor del sólido (p_2^*) por el factor exponencial de Poynting, que tiene en cuenta la contribución de la presión total del sistema al potencial químico del sólido, para obtener la presión ideal p_2^{ideal} a la temperatura y la presión de trabajo. De esta manera, el cociente E refleja el aumento de la presión parcial en la mezcla (p_2) debido **exclusivamente** a la interacción soluto-solvente. La figura 5.4 presenta la variación del logaritmo natural del factor de incremento en función de la densidad reducida, a fin de poder comparar el comportamiento de ambos sistemas. En esta representación, todas las isotermas convergen a cero cuando $\rho_{n,l}^* \rightarrow 0$, pero existe una diferencia notable en las pendientes de las curvas para Xe y SF₆. Si se graficara en función de la densidad molar ($\rho_{n,l}$), esta diferencia observada en E se reduciría, porque el rango de $\rho_{n,l}^*$ correspondiente a las medidas en SF₆ es menor que el de Xe (ver Tabla 3.3). De todas maneras, en Xe se obtienen mayores incrementos de la solubilidad también en ese caso.

Un análisis cuantitativo simple de los valores de solubilidad medidos puede efectuarse comparando los valores de c_2 informados en las Tablas 4.1 y 4.2. Si se contrastan los resultados obtenidos en condiciones de igual densidad reducida y temperatura reducida (isotermas T_1 para Xe y T_1 para SF₆), c_2 resulta mayor para Xe en un factor ~ 2 . Considerando que la presión de vapor de I₂ p_2^* toma valores mucho menores a las temperaturas de trabajo de Xe (T_1 y T_2) respecto de las temperaturas de SF₆ (ver Figura 4.4), no sorprende la diferencia observada en E (hasta de 10 veces mayor para Xe), debido a que al normalizar la solubilidad dividiendo por p_2^* se pone todavía más de manifiesto las diferencias entre estos solventes. El hecho de que Xe resulte un solvente más efectivo que SF₆ (es mayor el valor de E para I₂ a una dada densidad reducida) puede parecer contradictorio en un primer análisis con los valores del segundo coeficiente de virial calculados (Tabla 5.1). Sin embargo, no debe olvidarse que B_{12} considera exclusivamente interacciones intermoleculares directas entre una molécula de soluto y una de solvente, describiendo aceptablemente el comportamiento gaseoso a densidades bajas solamente. Por el contrario, el potencial químico de exceso para el soluto (vinculado con E) tiene en cuenta todas las correlaciones (directas e indirectas) en el sistema, incluyendo el trabajo necesario para formar una cavidad entre las moléculas de solvente.

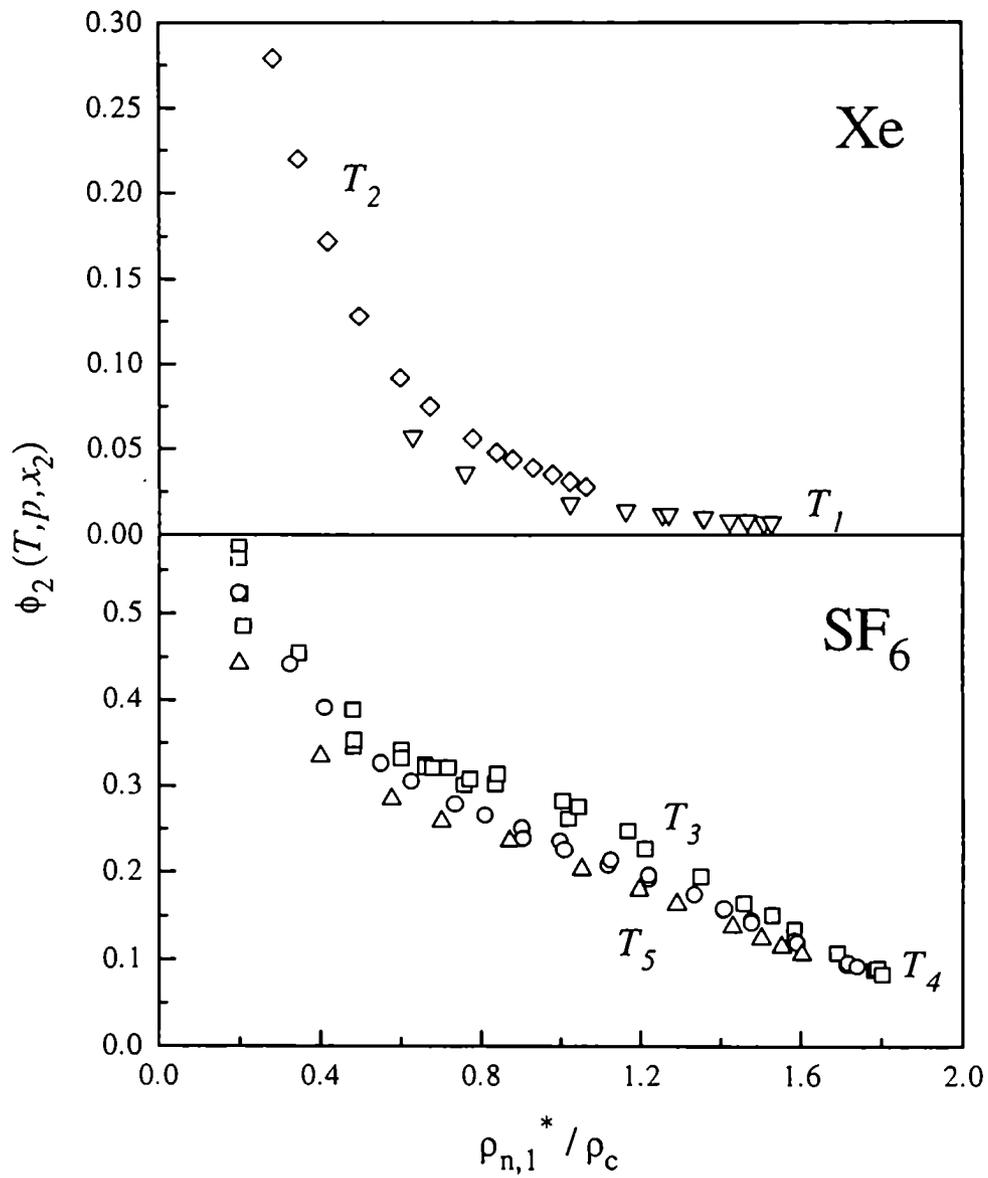


FIGURA 5.5: Coeficiente de fugacidad de I₂ en Xe: ∇ T_1 y \diamond T_2 ; y en SF₆: \square T_3 , \circ T_4 y \triangle T_5 .

Esta última cantidad resulta probablemente un factor diferencial importante entre los dos solventes estudiados, cuyos tamaños moleculares difieren significativamente.

Si bien el factor de incremento no muestra una gran variación en función de la temperatura para un dado sistema, resulta interesante observar que las tendencias registradas en los dos casos son diferentes. Los valores de E disminuyen al aumentar la temperatura en el sistema I_2 -Xe y aumentan -en menor medida- para I_2 - SF_6 .

El factor de incremento está vinculado directamente al coeficiente de fugacidad de I_2 en la mezcla (φ_2). Desarrollando la igualdad (5.1) en forma completa para el equilibrio de I_2 (s) con la fase fluida, se obtiene:

$$\mu_2^*(s, T, p_2^*) + \int_0^{p_2^*} V_{2,s}^* dp = \mu_2^0(T) + RT \ln[px_2(T, p)] + RT \ln[\varphi_2(T, p, x_2)] \quad (5.13)$$

donde el último término corresponde al potencial químico de I_2 en la fase fluida *en exceso* respecto del correspondiente a un gas ideal en idénticas condiciones. El potencial químico del sólido a la presión de vapor $p_2^*(T)$ en ausencia de solvente, puede expresarse en función del correspondiente al vapor en equilibrio, según

$$\mu_2^*(s, T, p_2^*) = \mu_2''(T) + RT \ln(p_2^* \varphi_2^*(T, p_2^*)) \quad (5.14)$$

Vinculando estas dos ecuaciones, se obtiene una expresión para el factor de enriquecimiento que incorpora a los coeficientes de fugacidad

$$E = \frac{x_2 p}{p_2^*} \exp\left(\frac{-pV_{2,s}^*}{RT}\right) = \frac{\varphi_2^*(T, p_2^*)}{\varphi_2(T, p, x_2)} \quad (5.15)$$

En la ecuación 5.15 se presentan con claridad los dos factores que determinan la magnitud del incremento en la solubilidad respecto de la correspondiente a la presión de vapor "ideal" a una dada temperatura: el cociente de coeficientes de fugacidad (donde φ_2^* , el coeficiente

de fugacidad de I_2 vapor en equilibrio con el sólido, vale 1 por estar en el límite de los gases ideales) y el factor exponencial de Poynting, correspondiente al aumento del potencial químico de la fase sólida con la presión. Este último, inespecífico respecto del solvente, tiene una influencia menor debido a que las presiones de trabajo no son excesivamente altas. El mayor o menor valor del factor de incremento E corresponde por lo tanto casi exclusivamente a una disminución muy marcada del coeficiente de fugacidad de I_2 en la mezcla. La ecuación (5.15) permite calcular $\varphi_2(T, p, x_2)$ a partir de los datos de solubilidad medidos y de la presión de vapor obtenida por la expresión 4.3, resultando, en definitiva, simplemente la inversa del factor de incremento. Los coeficientes de fugacidad experimentales de I_2 en los dos solventes son presentados en la Figura 5.5. Puede verse que el apartamiento de la idealidad del comportamiento gaseoso del soluto es mayor en Xe que en SF_6 .

Las diferencias puntualizadas entre los dos solventes estudiados llaman la atención, no sólo porque se trata en los dos casos de moléculas (átomos, en el caso de Xe) con características similares desde el punto de vista de las fuerzas intermoleculares (ausencia de momentos dipolares y cuadrupolares, alta simetría) sino también porque la polarizabilidad de SF_6 es algo mayor que la de Xe (4.47 y 4.11 Å^3 respectivamente [98]). Esta aparente anomalía fue también observada en un estudio de solvatocromismo en fluidos supercríticos [99]. En ese trabajo, el desplazamiento de la absorbancia en el ultravioleta de una sonda (2-nitroanisol) disuelta en distintos solventes, o en un mismo fluido supercrítico a distintas densidades, permite ubicar al solvente dentro de una escala de polaridades/polarizabilidades conocida en la bibliografía como escala π^* , establecida por Kamlet y Taft [100]. La diferencia de polaridad existente entre los estados fundamental (π) y excitado (π^*) de la sonda permite medir, a través de los cambios en la energía involucrada en la absorción de luz, la interacción soluto-solvente y ordenar a estos últimos en función del grado de estabilización del estado excitado. De esta manera, el estudio efectuado sobre diversos fluidos muestra un corrimiento importante de la señal espectrofotométrica para solventes polares (NH_3) y moderado para los no polares, en el orden $CO_2 > Xe > SF_6$. En la escala π^* , SF_6 aparece entre los solventes menos polares, junto con los perfluoroalcanos líquidos, debido probablemente al carácter iónico de los enlaces S-F. Un análisis del tensor

polarizabilidad de SF₆ permitiría justificar los comportamientos observados en el presente trabajo de una manera más concreta y cuantitativa.

5.3 Interpretación de los resultados a través de una ecuación de estado para mezclas.

La solubilidad de un sólido en un medio supercrítico puede interpretarse, según la expresión (5.15), como una cantidad cuyo valor es establecido tanto por propiedades del soluto puro (presión de vapor, volumen molar de la fase sólida) como de la mezcla (coeficientes de fugacidad). De esta manera, un modelo que intente predecir valores de solubilidad debe necesariamente dar cuenta del potencial químico en exceso del soluto en la fase fluida. Las ecuaciones de estado llamadas “cúbicas”, presentadas en la sección 1.2.6, introducen un número mínimo de parámetros de interpretación física sencilla, y permiten efectuar este cálculo de funciones termodinámicas de exceso. En particular, la ecuación de Redlich-Kwong (RK, ecuación 1.25) demostró ser muy precisa en la región supercrítica de estudio y por esta razón resulta apropiada para efectuar este cálculo [101].

A partir de una expresión general para la energía libre de Helmholtz en exceso

$$\frac{A^{ex}}{NkT} = \int_0^p \left(\frac{p}{\rho kT} - 1 \right) \frac{d\rho}{\rho} \quad (5.16)$$

se obtiene, reemplazando la presión por la ecuación 1.25 (RK),

$$\frac{A^{ex}}{NkT} = -\ln(1 - b\rho) - \frac{a}{bkT^{3/2}} \ln(1 + b\rho) \quad (5.17)$$

Derivando esta última expresión respecto del número total de partículas N (a V y T constantes), se llega a una expresión para el potencial químico en exceso

$$\begin{aligned} \frac{\mu_2^{ex}}{kT} = & -\ln(1-b\rho) + \rho \left[N \left(\frac{\partial b}{\partial N_2} \right) + b \left[\frac{1}{1-b\rho} - \frac{a}{bkT^{3/2}(1+b\rho)} \right] - \right. \\ & \left. - \frac{a}{bkT^{3/2}} \ln(1+b\rho) \left[1 + N \left(\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial N_2} - \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial N_2} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (5.18)$$

Resulta necesario introducir una regla de combinación para obtener valores de los parámetros a y b del fluido a partir de valores conocidos de los componentes puros. El tratamiento ilustrado a continuación [101] emplea para tal fin la relación existente entre los parámetros a y b de la ecuación RK y los conocidos ϵ y σ del potencial intermolecular de Lennard-Jones (ecuación 1.13). Los parámetros de interacción cruzada surgen de las reglas de combinación

$$\epsilon_{ij} = \xi_{ij} (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (5.19a)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \eta_{ij} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (5.19b)$$

donde los subíndices i y j corresponden al solvente (1), el soluto (2) o el cosolvente (3). Se introduce en (5.19) sendos factores de corrección (ξ_{ij} y η_{ij}) que describen la desviación de la interacción cruzada respecto de las medias geométrica y aritmética, respectivamente.

Para un fluido compuesto por un único componente, pueden relacionarse los parámetros del potencial intermolecular de Lennard-Jones con sus constantes críticas, a través de experimentos de simulación computacional [102], resultando $v_c/\sigma^3 = 3.29 \pm 0.07$ y $kT_c/\epsilon = 1.316 \pm 0.006$. Combinando estos resultados con los emergentes de la condición de nulidad de las derivadas $(\partial p/\partial V)_T = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ en el punto crítico: $b/v_c = 0.2599$ y $a/(bkT_c^{3/2}) = 4.934$ se obtiene una relación directa entre los parámetros de la ecuación de RK y los del potencial intermolecular de L-J:

$$b = 0.855\sigma^3 \quad (5.20a)$$

$$a = 6.37 \frac{\epsilon^{3/2} \sigma^3}{k^{1/2}} \quad (5.20b)$$

Para mezclas, los parámetros sigma y epsilon pueden calcularse como

$$\sigma^3 = \sum_{i,j} x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (5.21a)$$

$$\epsilon = \frac{\sum_{i,j} x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sum_{i,j} x_i x_j \sigma_{ij}^3} \quad (5.21b)$$

A través de esta construcción matemática se llega finalmente a obtener valores del potencial químico en exceso del soluto reemplazando en la ecuación (5.18) los valores de a y b surgidos de las expresiones (5.20) y (5.21) así como sus derivadas respecto de N_2 , el número de moléculas de soluto. Los coeficientes de fugacidad de I_2 en el fluido, φ_2 , resultan, según la ecuación (5.13),

$$\varphi_2(p, T, x_2) = \exp\left(\frac{\mu_2^{ex}}{RT}\right) \quad (5.22)$$

Se utilizaron para el cálculo valores de parámetros de Lennard-Jones obtenidos en dos fuentes distintas [24,103], presentados en la Tabla 5.2. Una de las fuentes citadas [98] no contiene información sobre mesitileno; en ese caso se estimó sus parámetros según

$$\sigma^3(m) = \sigma^3(b) \left[\frac{p_c(b) \cdot T_c(m)}{p_c(m) \cdot T_c(b)} \right] \quad (5.23 a)$$

$$\varepsilon(m) = \varepsilon(b) \left[\frac{T_c(m)}{T_c(b)} \right] \quad (5.23 \text{ b})$$

a partir de los tabulados para benceno. Las diferencias existentes entre diferentes determinaciones se deben fundamentalmente a que se efectúan por dos métodos distintos: medidas de viscosidad y de desviaciones a la idealidad de gases. De todas maneras, no se trata de cambios significativos que alteren el resultado cualitativo obtenido.

TABLA 5.2: Parámetros del potencial de Lennard-Jones [6-12] para Xe, SF₆, I₂, benceno y mesitileno.

	Xe	SF ₆	I ₂	benceno	mesitileno
σ (nm)	0.405 ^a	0.520 ^a	0.463 ^a	0.546 ^a	0.676 ^a
	0.410 ^b	0.551 ^b	0.498 ^b	0.527 ^b	0.636 ^c
ε / k (K)	230.2 ^a	212.0 ^a	577.4 ^a	401.2 ^a	400.5 ^a
	221.0 ^b	200.9 ^b	549.6 ^b	439.5 ^b	497.0 ^c

^a según ref. [104]

^b según ref. [98]

^c calculado según ecuaciones 5.23 y datos en ref [98].

Las Figuras 5.6 y 5.7 ilustran para cada isoterma los valores calculados de φ_2 en sistemas binarios y ternarios, así como el mejor ajuste de la ecuación de estado obtenido variando los parámetros ξ_{ij} y η_{ij} . Resultan más sensibles los coeficientes vinculados a la interacción soluto-solvente (ξ_{12} y η_{12}): una pequeña variación en el valor de estos factores produce un cambio importante en la posición de la curva. Si bien en el caso de Xe se obtiene un ajuste cualitativamente razonable con valores muy próximos a la unidad ($\xi_{12} = 1$ y $\eta_{12} = 0.95$), con SF₆ es necesario emplear valores menores ($\xi_{12} = 0.85$ y $\eta_{12} = 0.9$). Estos coeficientes (ecuaciones 5.19 y 5.21) corrigen los resultados obtenidos a partir de una regla de combinación sencilla basada en los parámetros de los componentes puros, que resulta más precisa para Xe que para SF₆ en el caso presente.

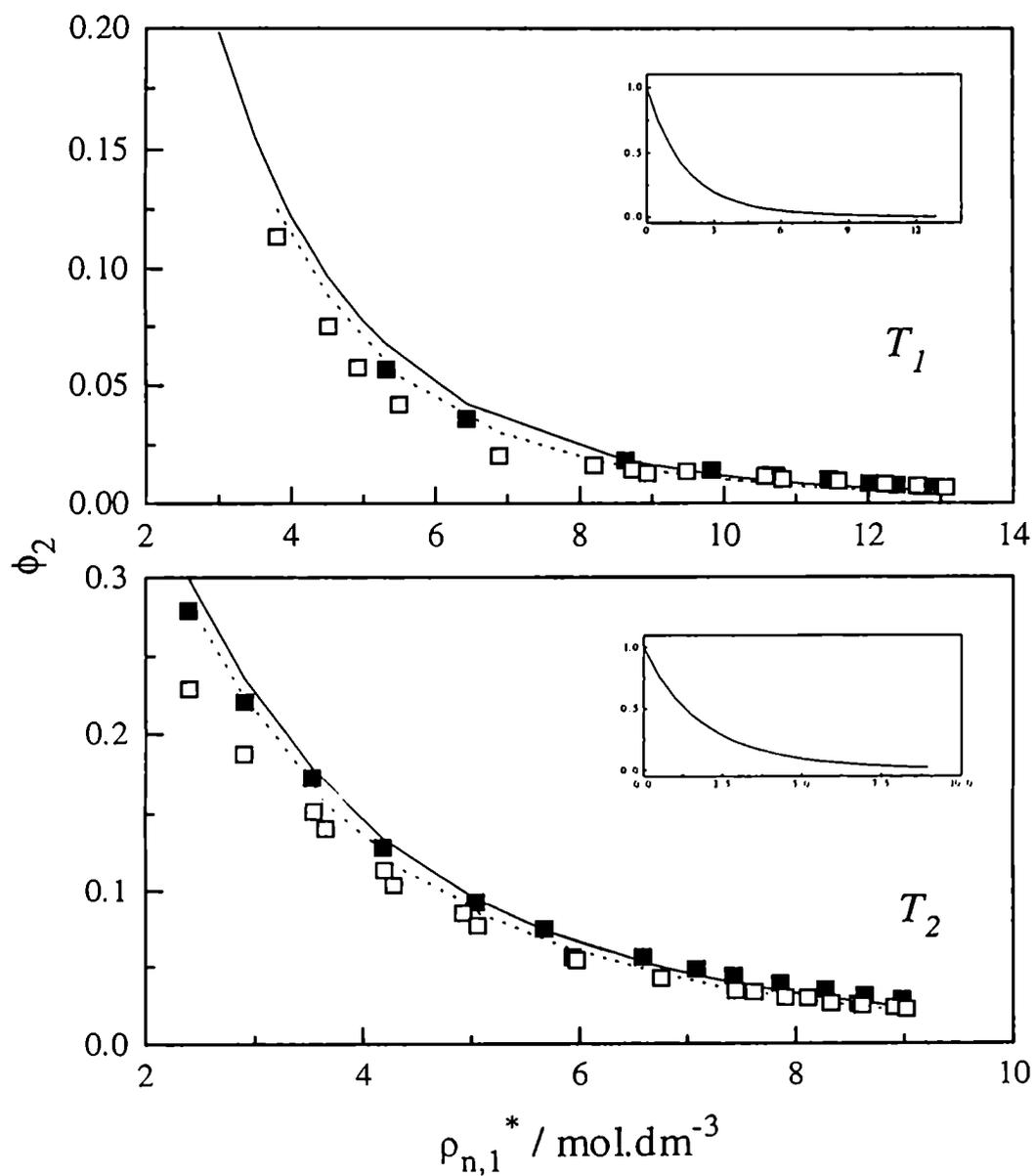


FIGURA 5.6: Coeficiente de fugacidad de I_2 en Xe: ■ sin cosolvente ; □ con benceno. Valores de ϕ_2 obtenidos a través de la ecuación de estado RK para — sistema binario ; sistema ternario.

Asimismo, un valor menor que uno en los factores de ajuste determina un aumento en los valores de φ_2 obtenidos, es decir, un menor exceso en el potencial químico de I_2 en la fase fluida respecto del que se obtendría si estos coeficientes valieran 1. La variación de $\xi_{2,3}$, $\eta_{2,3}$, $\xi_{1,3}$ y $\eta_{1,3}$ alrededor de la unidad no produjo mayores cambios, siendo satisfactorio el valor de 1 en estos factores para obtener un ajuste aceptable.

El valor experimental de φ_2 en mezclas ternarias prácticamente no difiere del correspondiente al sistema binario para I_2 -Xe, mientras que en el caso de I_2 - SF_6 resulta algo menor al observado en el sistema binario en iguales condiciones, en el régimen de baja y media densidad, si bien se trata de una pequeña diferencia. Al aumentar la densidad del sistema, este efecto desaparece. Asimismo, en los sistemas donde se puede comparar el efecto producido por los dos cosolventes aromáticos, se observa que una concentración menor de mesitileno produce una variación mayor que benceno. El hecho de que la presencia de un cosolvente produzca una perturbación menor a las propiedades termodinámicas calculadas para el correspondiente sistema binario, así como su descripción en forma cualitativa a partir de un modelo sencillo que considera exclusivamente interacciones "físicas" (se considera exclusivamente tres componentes, y no la formación de un complejo), permite afirmar que en este tipo de sistemas la existencia de un fenómeno espectroscópico de transferencia de carga no implica en absoluto la presencia de fuerzas o interacciones de índole diferente a las dispersivas normales en fluidos compuestos por moléculas no polares.

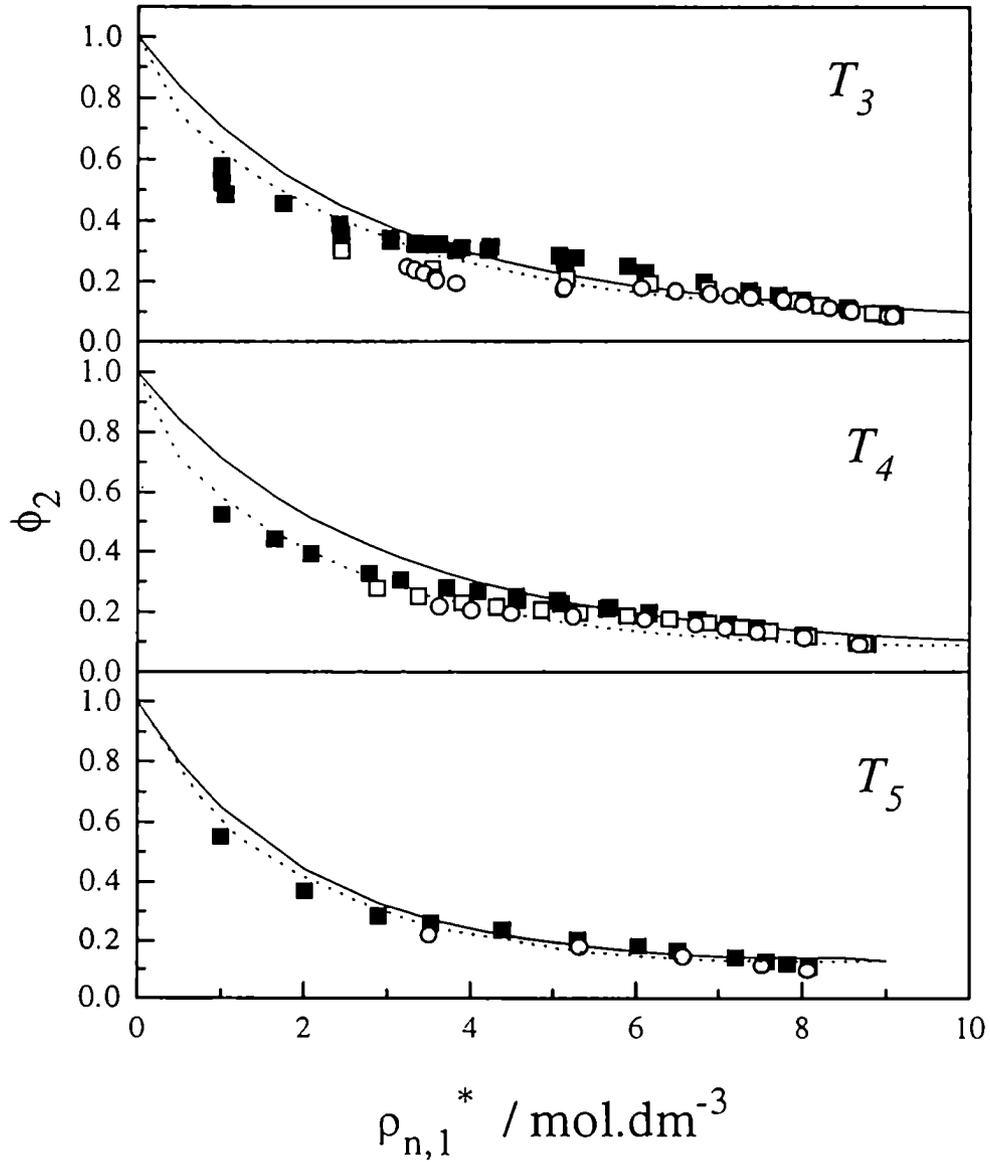


FIGURA 5.7: Coeficiente de fugacidad de I_2 en SF_6 : ■ sin cosolvente ; □ con benceno ;
 ○ con mesitileno. Valores de ϕ_2 obtenidos a través de la ecuación de estado RK para — sistema binario ; con mesitileno.

Capítulo 6

Asociación molecular y microheterogeneidad

6.1 Cálculo de la constante de formación del complejo de transferencia de carga

Como fue demostrado en el capítulo anterior, puede describirse termodinámicamente a los sistemas estudiados recurriendo exclusivamente a potenciales intermoleculares de las moléculas de solvente, del donador (cosolvente) y el aceptor (soluta), sin necesidad de postular la formación de un complejo. De todos modos, las determinaciones experimentales efectuadas permiten obtener estimaciones del valor de la constante de equilibrio para la formación de los complejos I_2 -benceno y I_2 -mesitileno. A través de dos métodos alternativos y complementarios, se analiza en este capítulo el valor de la constante de asociación correspondiente a cada sistema y su variación con la densidad del medio. Precisamente por tratarse de complejos débiles, el grado de asociación resulta sensible a la interacción creciente del donador y el aceptor con las moléculas de solvente en la medida en que se incrementa la densidad del sistema, y a través de la variación de la constante puede visualizarse la existencia de fenómenos de microheterogeneidad a escala molecular. Es necesario en este punto recordar que la constante K_c (definida en el Capítulo 2 y empleada comúnmente en la literatura relacionada con estos complejos donador-aceptor) se calcula como un cociente de **concentraciones** y no de **actividades**, de manera que no se trata de una verdadera constante de equilibrio. El empleo de la letra "K", por lo tanto, obedece en este caso a mantener la convención existente en la bibliografía por razones de claridad, si bien se trata de una nomenclatura inadecuada desde el punto de vista termodinámico. Se describe a continuación los métodos empleados para calcular la constante de asociación K_c analizando en cada caso las aproximaciones y suposiciones implícitas en los modelos.

6.1.1 Método de Benesi-Hildebrand

Las características particulares del sistema estudiado no permiten aplicar el método clásico de Benesi-Hildebrand (ecuación 2.3), en parte debido a que las bajas concentraciones del

donor impiden la obtención de los valores de K_c y de ϵ_{DA} por separado, accediéndose solamente al producto de ellos. Las concentraciones empleadas y los valores de K_c para estos complejos determinan que estas experiencias correspondan a la región I de la figura 2.4 (donde $K_c D_0 \ll 1$). Pero aún más importante resulta el hecho de que K_c (y, en menor proporción, ϵ_{DA}) varían en la medida en que aumenta la densidad del sistema. La expresión 2.18, válida precisamente en la región I de la figura 2.4, permite calcular el valor del producto $K_c \epsilon_{DA}$ para cada determinación, a partir de las concentraciones del donador, el aceptor y la absorbancia medida. La figura 6.1 presenta, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el complejo I_2 -benceno en Xe. El mismo comportamiento se obtuvo para el mismo complejo y para I_2 -mesitileno en SF_6 : un descenso del producto $K_c \epsilon_{DA}$ con $\rho_{n,l}^*$. A diferencia de lo descrito para complejos "de contacto" en fase gaseosa y en soluciones diluidas, el producto $K_c \epsilon_{DA}$ *no se mantiene constante*.

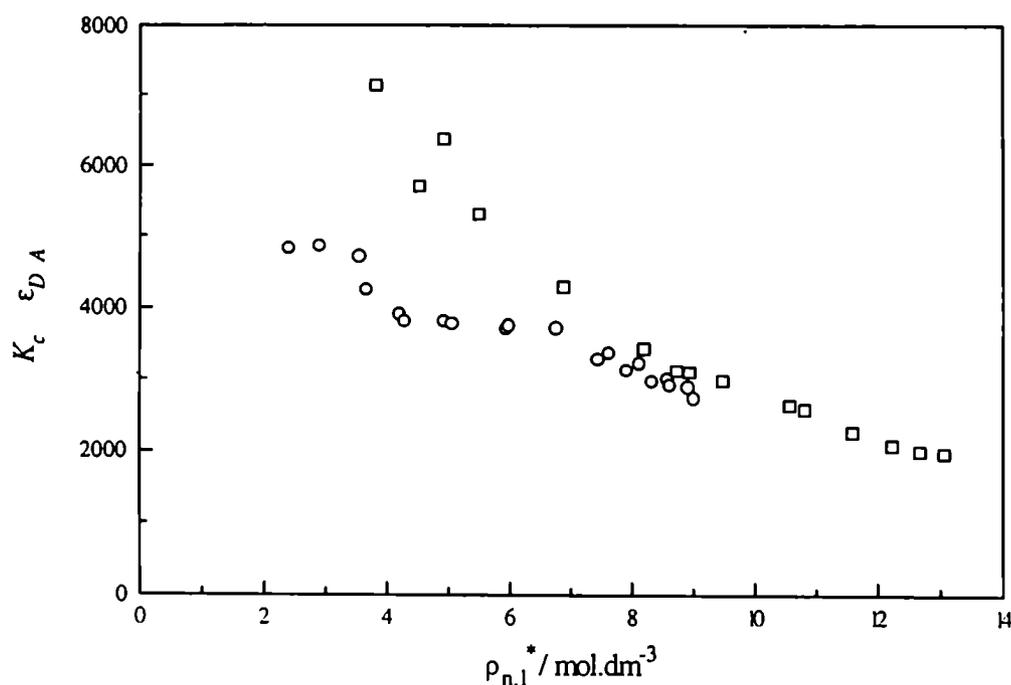


FIGURA 6.1: Valor del producto de la constante de asociación y la absorptividad molar del complejo I_2 -benceno en Xe, calculado mediante la ecuación 2.18 para \square T_1 y \circ T_2 .

La principal causa de esta aparente anomalía es la disminución del valor de K_c originado en la interacción creciente con las moléculas de solvente. En los ejemplos ilustrados en la tabla 2.3, tanto para fase gaseosa como en soluciones diluidas, las determinaciones se efectuaron variando únicamente las concentraciones del donador (y eventualmente del aceptor), pero siempre a dilución infinita, es decir, inmersos en un medio homogéneo. No es ese el caso de las medidas en fluidos supercríticos de densidad creciente, donde el estado de referencia (Henry) varía constantemente a medida que la densidad del solvente se incrementa

El descenso de los valores del producto $K_c \epsilon_{DA}$ sugiere que, de ambos parámetros, la constante K_c es el más sensible a las variaciones del solvente. Las tendencias observadas para estos complejos (ver Tabla 2.3) muestran que la constante de equilibrio y la absorptividad molar varían en sentidos opuestos: la constante disminuye y ϵ_{DA} aumenta su valor al pasar de fase gaseosa a solución. Una aproximación necesaria en este tratamiento es considerar que *toda* la variación observada se debe exclusivamente a una disminución de K_c , debido a que no es posible controlar la evolución de ambos parámetros independientemente.

A partir de la medida experimental de la absorbancia del máximo de la banda de transferencia de carga (A_{DA} , medida a $\lambda_{max} = 276$ nm para $I_2-C_6H_6$ y $\lambda_{max} = 313$ nm para $I_2-C_9H_{12}$), puede estimarse la concentración de complejo (c_{DA}) empleando la ecuación 3.6.

Las tablas 4.5 y 4.6 contienen, la información necesaria para calcular K_c por este método: A_{DA} , c_2 y c_3 -las concentraciones *totales* del donador y del aceptor en el sistema-. La constante de equilibrio para la formación del complejo de transferencia de carga está definida por

$$K_c = \frac{c_{DA}}{(c_2 - c_{DA})(c_3 - c_{DA})} \quad (6.1)$$

La absorptividad molar del complejo (ϵ_{DA}) informada en bibliografía para estas longitudes de onda depende del medio en que se realizó la medida, lo mismo que las constantes de asociación. La Tabla 2.3 presenta los valores informados en la literatura para estos dos parámetros que describen el fenómeno de asociación, tanto en soluciones diluidas como en fase gaseosa, como un equilibrio de formación de un par donador-aceptor, según las expresiones 2.1, 2.2 y 2.3.

Para el cálculo de la concentración del par donador aceptor (c_{DA}) fue utilizado en este trabajo el valor de extinción molar (ϵ_{DA}) correspondiente a fase gaseosa. Si bien el sistema no se encuentra en condiciones de idealidad (particularmente en la zona de alta densidad), las densidades reducidas máximas alcanzadas en este trabajo ($\rho_r \cong 1.8$) apenas superan la mitad de los valores típicos de los líquidos cerca del punto triple ($\rho_r \cong 3$). Como fue señalado en la sección 2.4, la variación en ϵ_{DA} observada en muchos sistemas al pasar de fase gaseosa a solución fue atribuida a cambios en la probabilidad de la transición electrónica, producidos por la presencia de moléculas de solvente vecinas. La suposición básica de nuestro cálculo consiste en considerar inexistentes o de poca importancia a estos cambios en el coeficiente de extinción molar del complejo, es decir, suponemos que la probabilidad de la transición donador-aceptor es independiente de la densidad del medio, en el rango estudiado. Una evidencia que sustenta esta hipótesis es el hecho de que la banda de transferencia de carga no sufre ningún corrimiento espectral a lo largo de una isoterma al aumentar la densidad, como puede apreciarse en la Figura 2.3, tanto para $I_2-C_6H_6$ como para $I_2-C_9H_{12}$. Estos complejos, al igual que muchos otros casos de complejos donador-aceptor (ver Tabla 2.3) presentan corrimientos solvatocrómicos del orden de decenas de nm (normalmente hacia el rojo, si la interacción es débil), al pasar de fase gaseosa a solución. En general, cambios importantes en la probabilidad de la transición son acompañados por cambios en la λ_{max} asociada. El hecho de que no se observe ningún desplazamiento de la banda en nuestro caso es una indicación de que la perturbación provocada por el solvente es pequeña a las densidades estudiadas, y por lo tanto es lícito suponer que la probabilidad (intrínseca) de la transición no se modifica.

El valor de ϵ_{DA} en fase gaseosa para el complejo $I_2-C_6H_6$ informado en Tabla 2.3 fue determinado experimentalmente en los trabajos citados en la tabla, pero no se encontraron en la literatura valores medidos de la misma propiedad para el complejo $I_2-C_9H_{12}$. La única información experimental con que se cuenta para este complejo en fase gaseosa es la determinación del producto de la constante de asociación por la absorptividad molar ($K \cdot \epsilon_{DA}$) a altas temperaturas [55]. De manera que fue necesario estimar el valor de la absorptividad molar en fase gaseosa para el complejo $I_2-C_9H_{12}$, efectuando una serie de cálculos

semiempíricos que se describen a continuación. El empleo de herramientas de la química computacional en este trabajo, si bien tiene como objeto la estimación de una magnitud desconocida, también permite completar la descripción del fenómeno estudiado desde otro punto de vista, y comprenderlo mejor.

Se efectuaron dos tipos de cálculos: optimizaciones de la geometría del complejo donador-aceptor y determinaciones de la energía y la fuerza del oscilador de transiciones electrónicas, esto último, para una configuración nuclear fija. Para ello fue necesario efectuar previamente los mismos cálculos, pero sobre las moléculas de I_2 , C_6H_6 y C_9H_{12} aisladas.

El método semiempírico empleado fue el AM1 [104,105], que al igual que otros semejantes (MINDO, ZINDO, etc) consiste en un cálculo de campo autoconsistente basado en la aproximación ZDF (zero differential overlap), en el que se desprecian ciertas integrales y se estiman otras en base a resultados experimentales. Emplea una base mínima de funciones de valencia para la optimización de la geometría. Para obtener información de tipo espectroscópico en la región UV-visible, es necesario introducir estados excitados. El método de interacción de configuraciones (CI) permite minimizar la energía no sólo del estado fundamental sino también de estados excitados, a través de la generación de configuraciones construídas por promoción de electrones en orbitales ocupados hacia algún orbital libre. Si bien muchas transiciones electrónicas (y en particular la transferencia de carga I_2 -areno) involucran solamente al orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y al desocupado de menor energía (LUMO), es preciso incorporar en el cálculo una cantidad mayor de configuraciones conteniendo orbitales que no participan directamente en la transición, para obtener un diagrama de energías razonable, que permita reproducir cualitativamente los resultados experimentales. El procedimiento consiste en comparar los valores resultantes de efectuar el cálculo sobre la base de un número creciente de configuraciones, hasta llegar a una convergencia. Se observa en ese caso un acuerdo razonable con los resultados experimentales, tanto en el número y posición de las bandas como en sus intensidades relativas. En nuestro caso no se observaron cambios al emplear configuraciones construídas con los primeros cuatro orbitales virtuales respecto de los espectros obtenidos con tres. Se trabajó entonces con las 13 configuraciones construídas en base a excitaciones de un electrón desde los 3 últimos orbitales ocupados hacia los 3

primeros desocupados, observándose además de la transición de transferencia de carga otras transiciones en el ultravioleta correspondiente al propio espectro de la molécula del donador. Las moléculas de benceno y sus derivados metilados presentan tres transiciones en el ultravioleta, dos intensas por debajo de 200 nm (no observadas experimentalmente en nuestro caso) y la registrada en nuestros experimentos, alrededor de 250 nm, que por tratarse de una transición prohibida por simetría no se obtiene como resultado del cálculo. La Figura 6.2 presenta los niveles de energía obtenidos como resultado de estos cálculos para la molécula de benceno (A), la de iodo (B), el complejo iodo-benceno a una distancia $r = 4 \text{ \AA}$ (C) y el mismo complejo a una distancia menor, $r = 3.5 \text{ \AA}$ (D). En este esquema puede verse que el HOMO esté formado básicamente por orbitales localizados en el compuesto aromático y el LUMO por el orbital σ^* antiligante de I_2 , que se “intercala” en lo que sería, en ausencia del aceptor, un esquema de energías del areno.

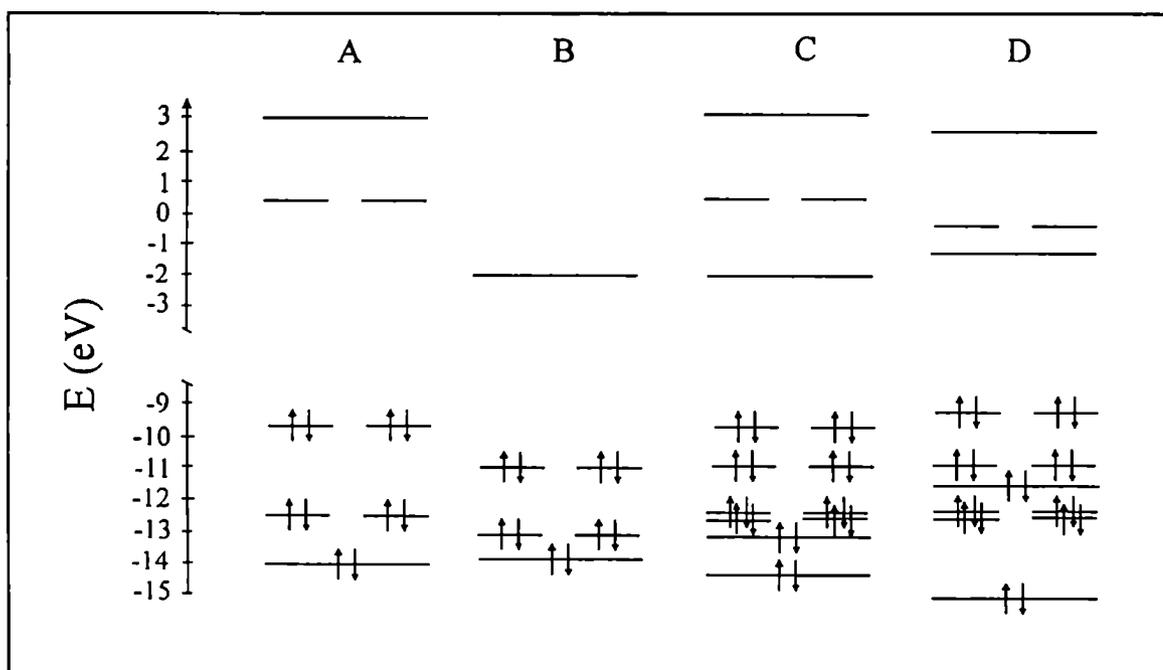


FIGURA 6.2: Esquema de niveles de energía obtenidos en el cálculo efectuado para una molécula de benceno (A), una de I_2 (B), el complejo I_2 -benceno en la conformación axial a $r = 4 \text{ \AA}$ (C) y a $r = 3.5 \text{ \AA}$ (D).

No se observa prácticamente mezcla de orbitales, es decir, la energía orbital calculada y la densidad de carga correspondiente a cada orbital no difieren mucho de lo observado cuando se efectúa un tratamiento similar para las moléculas aisladas, excepto a distancias cortas donde prevalecen las fuerzas de repulsión interelectrónicas. Una excepción a este comportamiento se observa en los orbitales de menor energía del donador y el aceptor representados en la Figura 6.2. Se trata del orbital π de menor energía del benceno y del σ ligante de I_2 , que poseen energías muy parecidas y, para la configuración axial del complejo (a lo que corresponden los resultados de la Figura 6.2), pertenecen al mismo grupo puntual de simetría. Entre estos orbitales tiene lugar una interacción importante aun a gran distancia y, como consecuencia, se observa un desdoblamiento de esos niveles energéticos generando uno de menor y otro de mayor energía cuya separación se incrementa al disminuir el valor de la distancia r .

Encontrar la configuración de mínima energía del complejo fue la primera meta planteada con este cálculo, pero la energía involucrada en la asociación intermolecular es de alrededor de 8 kJ / mol, una cantidad demasiado chica para que el método encuentre un verdadero mínimo en la energía potencial, la cual, por otra parte, no presenta un mínimo pronunciado en este caso (ver figura 2.1). Por el contrario, dependiendo de la configuración inicial del cálculo, éste se detenía en diversos mínimos locales cuya energía apenas difería de la suma de la energía electrónica de las moléculas aisladas. No puede hablarse por lo tanto de una configuración única (o más estable) de este complejo sino más bien es necesario entenderlo como un sistema donde es posible, en el rango de temperaturas estudiadas, explorar una región muy amplia en el espacio de las configuraciones nucleares del complejo variando r y θ (ver Figura 6.3), debido a que las fuerzas de interacción moleculares compiten con la energía térmica [37,106]. El cálculo de las transiciones electrónicas, por lo tanto, no puede efectuarse para una única geometría del par donador-aceptor sino más bien deben ser consideradas una gama de configuraciones representativas de la porción del espacio de las fases muestreada por el sistema.

Los parámetros que fueron tomados en cuenta para establecer la geometría del complejo son dos: la distancia r entre los centros de masa de ambas moléculas y el ángulo θ formado entre el eje internuclear de I_2 y el plano del areno, que pueden apreciarse en la Figura 6.3. Se

considera $\theta = 0$ en este caso a la posición axial obtenida cuando el eje internuclear de I_2 coincide con el eje principal del areno (C_6 para benceno y C_3 para mesitileno). Un tercer grado de libertad del sistema es la rotación del I_2 sobre el plano del areno, pero no fue considerado porque produce una variación mucho menor en las propiedades espectroscópicas del complejo.

TABLA 6.1: Resultados obtenidos en cálculos AM1-CI de complejos I_2 -benceno y I_2 -mesitileno: valores de la fuerza del oscilador (f) de la transición de transferencia de carga y del cociente α_f en función de r y θ .

$r / \text{Å}$	$f(I_2-C_6H_6)$			$f(I_2-C_9H_{12})$			α_f		
	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 45^\circ$	$\theta = 30^\circ$
3.3	0.107			0.076			0.71		
3.5	0.091	0.278		0.055	0.182		0.60	0.65	
3.7		0.222			0.153			0.69	
4.0		0.089	0.210		0.072	0.165		0.81	0.79
4.3			0.076			0.063			0.83
4.5			0.055			0.034			0.62

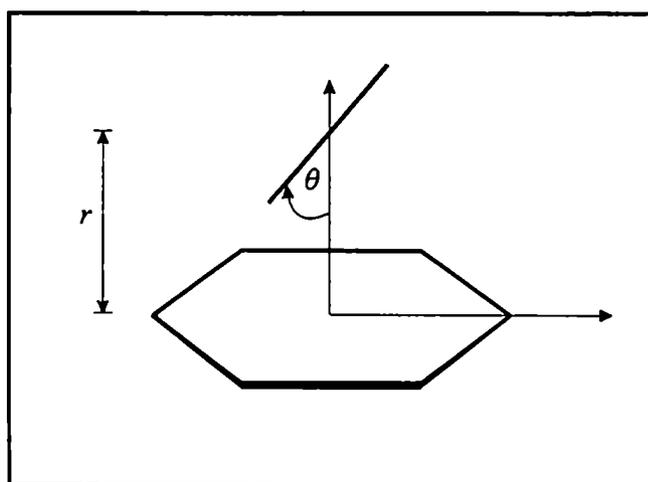


FIGURA 6.3: El complejo I_2 -benceno: en la figura se indica la distancia intermolecular r y el ángulo θ entre el eje molecular de I_2 y el eje principal de simetría de benceno.

La Tabla 6.1 contiene los valores de la fuerza del oscilador (f) obtenidos para las diferentes configuraciones en ambos complejos. No se consideraron distancias intermoleculares r menores que las indicadas porque con un mayor acercamiento la repulsión interelectrónica producía tanto energías como estados electrónicos irrelevantes a las temperaturas utilizadas en este trabajo. Puede verse cómo a medida que r aumenta, la fuerza del oscilador disminuye debido a un menor solapamiento de los orbitales, resultando el espectro obtenidos para valores de r mayores que 4.5 Å muy similar al del aro aislado.

Un análisis de los resultados obtenidos en función del ángulo θ permite ver que, tanto para $\theta = 0^\circ$ como para $\theta = 90^\circ$ la fuerza del oscilador se anula, por consideraciones de simetría, adquiriendo valores no nulos en posiciones "inclinadas". Esta observación es concordante con los resultados obtenidos por Lenderink et al. [37] en un estudio reciente donde se evaluó también la fuerza del oscilador de la transferencia de carga en el complejo I₂-benceno, observándose una fuerte dependencia de la probabilidad de la transición con θ , como se aprecia en la Figura 6.4.

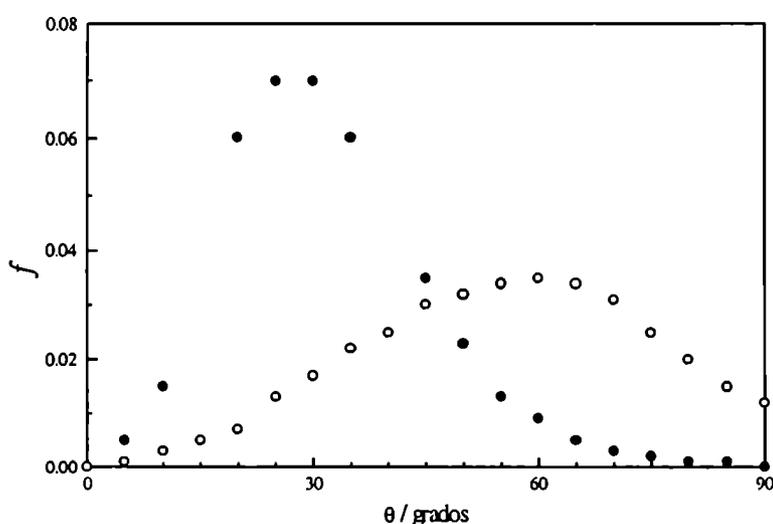


FIGURA 6.4: Valores de la fuerza del oscilador f para la banda de transferencia de carga I₂-benceno en función del ángulo θ , calculada en ref [37]. ● I₂ pivotea sobre el centro de masa (equivalente al cálculo presentado en este trabajo); ○ I₂ pivotea sobre el átomo más cercano al anillo.

Tanto la posición de la banda de transferencia de carga (λ_{max}) como el valor del coeficiente de extinción resultan muy sensibles a la configuración del complejo, y el valor experimental de estas cantidades estará relacionado con un promedio de las distintas configuraciones presentes en los diferentes medios. No es posible por lo tanto obtener a partir de uno solo de estos cálculos el valor absoluto de estas cantidades. Por lo tanto, se decidió evaluar la relación entre la fuerza del oscilador en la misma geometría (r y θ) para los complejos I₂-benceno y I₂-mesitileno. Se observó (Tabla 6.1) que dicha relación es aproximadamente independiente de r y θ con lo cual, por ser conocido el valor de ϵ_{DA} para el complejo I₂-C₆H₆ en fase gaseosa se estimó el valor de la absorptividad molar del complejo I₂-C₉H₁₂ como

$$\epsilon_{DA} (I_2-C_9H_{12}) = \alpha_f \epsilon_{DA} (I_2-C_6H_6) \quad (6.2)$$

donde α_f se define como el cociente

$$\alpha_f = \frac{f(I_2 - C_9H_{12})}{f(I_2 - C_6H_6)} \quad (6.3)$$

para el cual se encontró un valor de 0.7 ± 0.1 . Esta proporción es similar a la existente para los coeficientes de extinción de estos complejos en solución (Tabla 2.3).

La concentración del complejo I₂-C₉H₁₂ se determina por lo tanto utilizando el valor de la absorptividad calculado por esta vía, $\epsilon_{DA} (I_2-C_9H_{12}) = 116 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. La tabla 6.2 contiene las constantes K_c calculadas por el método de B-H, que se ilustran asimismo en las Figuras 6.5 y 6.6. En el caso del complejo I₂-C₆H₆ (Figura 6.5), se indica en ordenadas el valor correspondiente a la constante en fase gaseosa, calculada a partir de los valores informados en la literatura de la constante y del ΔH de la reacción, que permite estimar su variación con la temperatura. La constante de asociación I₂-C₉H₁₂ en fase gaseosa, en cambio, no pudo ser establecida en forma independiente de la absorptividad molar [55], debido a que la baja presión de vapor de mesitileno obligó a trabajar a altas temperaturas, y en un intervalo de T reducido, por encima del cual la aparición de reacciones de sustitución en el anillo aromático no permitieron mantener las concentraciones constantes.

TABLA 6.2: Valores de K_c del complejo I₂-benceno en Xe, determinados por el método de B-H y por el de actividad constante (a.c.).

$\rho_{n,l}^*$ mol·dm ⁻³	K_c (B-H) mol ⁻¹ ·dm ³	K_c (a.c.) mol ⁻¹ ·dm ³
$T_1 = 300.79$ K		
3.81 ± 0.05	5.1 ± 0.5	
4.52 ± 0.05	4.1 ± 0.4	
4.92 ± 0.05	4.7 ± 0.5	
5.49 ± 0.06	4.3 ± 0.4	
6.88 ± 0.07	3.3 ± 0.2	7.5 ± 1.0
8.20 ± 0.08	2.5 ± 0.1	4.7 ± 0.9
8.73 ± 0.08	2.3 ± 0.1	3.8 ± 0.8
9.49 ± 0.07	2.2 ± 0.1	1.9 ± 0.6
10.58 ± 0.06	1.9 ± 0.1	
8.94 ± 0.08	2.3 ± 0.1	4.3 ± 0.9
10.82 ± 0.06	1.9 ± 0.1	1.2 ± 0.4
11.59 ± 0.05	1.6 ± 0.1	
12.23 ± 0.04	1.5 ± 0.1	
12.68 ± 0.04	1.4 ± 0.1	
13.07 ± 0.04	1.4 ± 0.1	
$T_2 = 318.70$ K		
2.40 ± 0.03	3.2 ± 0.3	
2.90 ± 0.03	3.2 ± 0.3	
3.55 ± 0.04	3.2 ± 0.3	
4.20 ± 0.05	2.6 ± 0.3	
4.93 ± 0.04	2.5 ± 0.3	
3.66 ± 0.04	2.9 ± 0.3	
4.29 ± 0.05	2.8 ± 0.3	
5.06 ± 0.05	2.7 ± 0.3	3.9 ± 1.0
5.94 ± 0.05	2.7 ± 0.2	4.3 ± 1.1
5.98 ± 0.05	2.7 ± 0.2	4.9 ± 1.2
6.76 ± 0.06	2.6 ± 0.2	4.9 ± 1.2
7.62 ± 0.05	2.3 ± 0.1	4.6 ± 1.2
8.12 ± 0.06	2.2 ± 0.1	4.2 ± 1.0
8.58 ± 0.04	2.1 ± 0.1	4.3 ± 1.0
8.91 ± 0.04	2.0 ± 0.1	4.3 ± 1.0
7.45 ± 0.05	2.4 ± 0.1	4.0 ± 1.0
7.91 ± 0.06	2.3 ± 0.1	4.0 ± 1.0
8.33 ± 0.05	2.2 ± 0.1	3.9 ± 1.0
8.62 ± 0.04	2.1 ± 0.1	3.8 ± 1.0
9.02 ± 0.04	2.0 ± 0.1	3.6 ± 0.9

TABLA 6.3: Valores de K_c del complejo I₂-benceno y del complejo I₂-mesitileno en SF₆, determinados por el método de B-H y por el de actividad constante (a.c.).

$\rho^*_{n,l}$ mol·dm ⁻³	K_c (B-H) mol ⁻¹ ·dm ³	K_c (a.c.) mol ⁻¹ ·dm ³	$\rho^*_{n,l}$ mol·dm ⁻³	K_c (B-H) mol ⁻¹ ·dm ³	K_c (a.c.) mol ⁻¹ ·dm ³
$T_3 = 323.95$ K			$T_4 = 330.00$ K		
I ₂ -benceno			I ₂ -benceno		
2.44 ± 0.02	3.13 ± 0.31	5.9 ± 1.5	2.87 ± 0.02	2.26 ± 0.23	3.3 ± 1.1
3.54 ± 0.05	2.62 ± 0.26	5.3 ± 1.3	3.37 ± 0.02	2.26 ± 0.23	3.1 ± 1.1
5.16 ± 0.08	2.31 ± 0.23	4.0 ± 1.0	3.90 ± 0.03	2.27 ± 0.23	3.0 ± 1.1
6.16 ± 0.05	1.81 ± 0.18	3.2 ± 1.0	4.31 ± 0.04	2.17 ± 0.22	2.7 ± 1.0
6.86 ± 0.04	1.79 ± 0.18	3.2 ± 1.0	4.85 ± 0.04	2.24 ± 0.22	2.2 ± 0.9
7.40 ± 0.04	1.67 ± 0.17	2.8 ± 0.8	5.31 ± 0.05	2.07 ± 0.21	1.8 ± 0.7
7.86 ± 0.04	1.68 ± 0.17	2.5 ± 0.8	5.89 ± 0.04	1.90 ± 0.19	
8.21 ± 0.02	1.69 ± 0.17		6.40 ± 0.03	1.76 ± 0.18	
8.56 ± 0.01	1.66 ± 0.17		6.87 ± 0.02	1.72 ± 0.17	
8.84 ± 0.01	1.66 ± 0.17		7.27 ± 0.02	1.70 ± 0.17	
I ₂ -mesitileno			I ₂ -mesitileno		
3.23 ± 0.05	47.5 ± 3.8	24 ± 5	7.61 ± 0.01	1.62 ± 0.16	
3.32 ± 0.05	41.0 ± 3.3	24 ± 5	8.08 ± 0.01	1.59 ± 0.16	
3.44 ± 0.05	39.1 ± 3.1	25 ± 5	8.65 ± 0.01	1.62 ± 0.16	
3.57 ± 0.05	39.8 ± 3.2	27 ± 4	8.74 ± 0.01	1.58 ± 0.16	
3.59 ± 0.05	38.2 ± 3.1	27 ± 4	I ₂ -mesitileno		
3.82 ± 0.06	35.4 ± 2.8	30 ± 4	3.63 ± 0.03	29.0 ± 2.3	15 ± 4
5.11 ± 0.08	26.5 ± 2.1	20 ± 3	4.01 ± 0.04	26.3 ± 2.1	14 ± 4
5.13 ± 0.08	26.5 ± 2.1	21 ± 3	4.49 ± 0.04	24.6 ± 2.0	11.7 ± 2.9
6.06 ± 0.05	23.6 ± 1.9	14 ± 3	5.24 ± 0.05	21.8 ± 1.7	8.7 ± 2.6
6.47 ± 0.05	22.5 ± 1.8	12.0 ± 2.4	6.10 ± 0.03	19.2 ± 1.5	
6.89 ± 0.04	20.6 ± 1.6	10.5 ± 2.7	6.72 ± 0.02	16.9 ± 1.4	
7.14 ± 0.04	20.9 ± 1.7	10.0 ± 2.8	7.08 ± 0.02	15.9 ± 1.3	
7.38 ± 0.04	19.5 ± 1.6	8.8 ± 2.2	7.46 ± 0.01	15.7 ± 1.3	
7.77 ± 0.04	19.5 ± 1.6	7.9 ± 2.0	8.02 ± 0.01	14.9 ± 1.2	
7.77 ± 0.04	19.1 ± 1.5	7.3 ± 2.2	8.69 ± 0.01	14.6 ± 1.2	
8.01 ± 0.02	18.3 ± 1.5	6.8 ± 2.0	$T_5 = 340.55$ K		
8.32 ± 0.02	18.4 ± 1.5	5.5 ± 1.9	I ₂ -mesitileno		
8.58 ± 0.01	18.3 ± 1.5		3.51 ± 0.02	24.1 ± 1.9	
8.59 ± 0.01	17.8 ± 1.4		5.32 ± 0.05	17.0 ± 1.4	
9.02 ± 0.01	17.6 ± 1.4		6.57 ± 0.02	14.2 ± 1.1	7.3 ± 2.2
9.08 ± 0.01	17.9 ± 1.4		7.52 ± 0.02	12.5 ± 1.0	5.9 ± 1.8
			8.07 ± 0.01	12.1 ± 1.0	3.0 ± 0.9

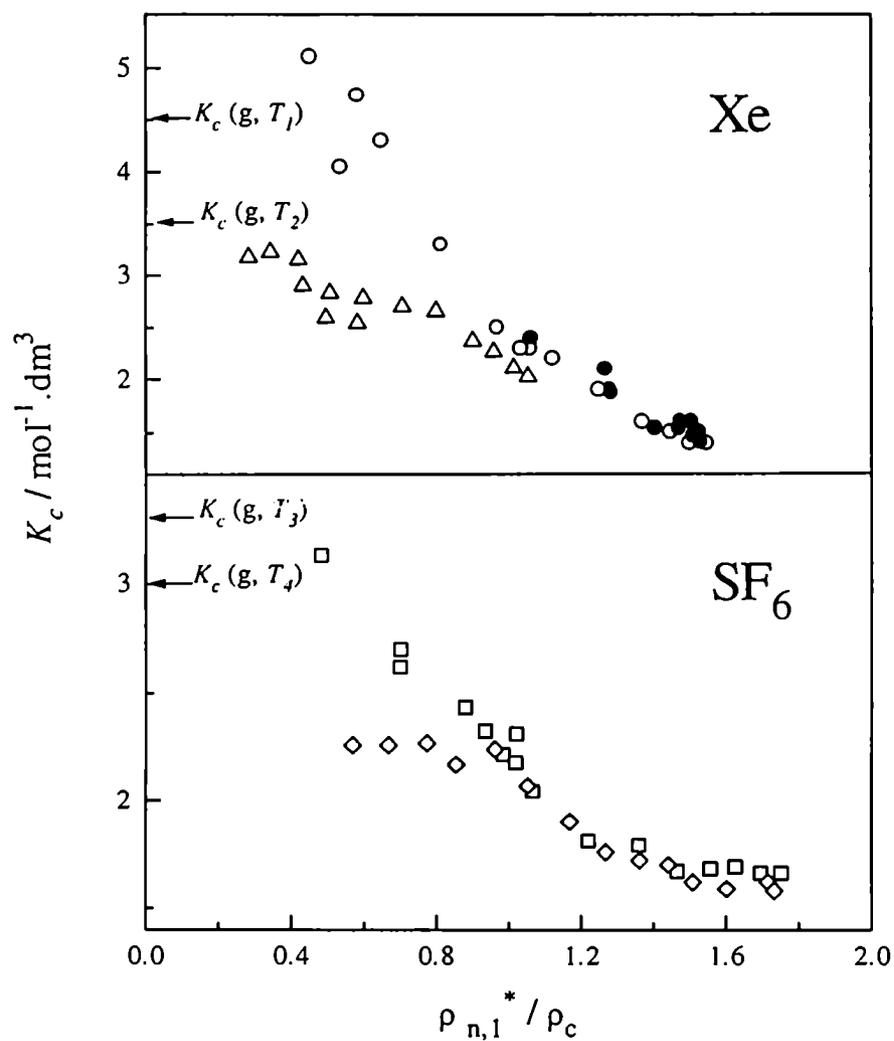


FIGURA 6.5: Constantes de asociación K_c calculadas por el método B-H para el sistema I₂-benceno en ambos solventes. Las flechas señalan el valor de la constante en fase gaseosa de bibliografía (ref. [56]). $\circ T_1$; $\triangle T_2$; $\square T_3$; $\diamond T_4$. \bullet Determinados en soluciones subsaturadas en I₂ (ver Tabla 6.4).

Una extrapolación a las temperaturas de trabajo de estos valores de literatura permitió, dividiendo por la absortividad molar calculada, estimar valores para la constante de asociación $I_2-C_9H_{12}$ de entre $23 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ (T_3) y $16 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ (T_5). Estos valores son cercanos, aunque claramente menores que lo sugerido por la tendencia observada en los valores determinados en este trabajo. No se puede por lo tanto considerar a los valores de literatura como una referencia para el comportamiento esperado en fase gaseosa de este complejo.

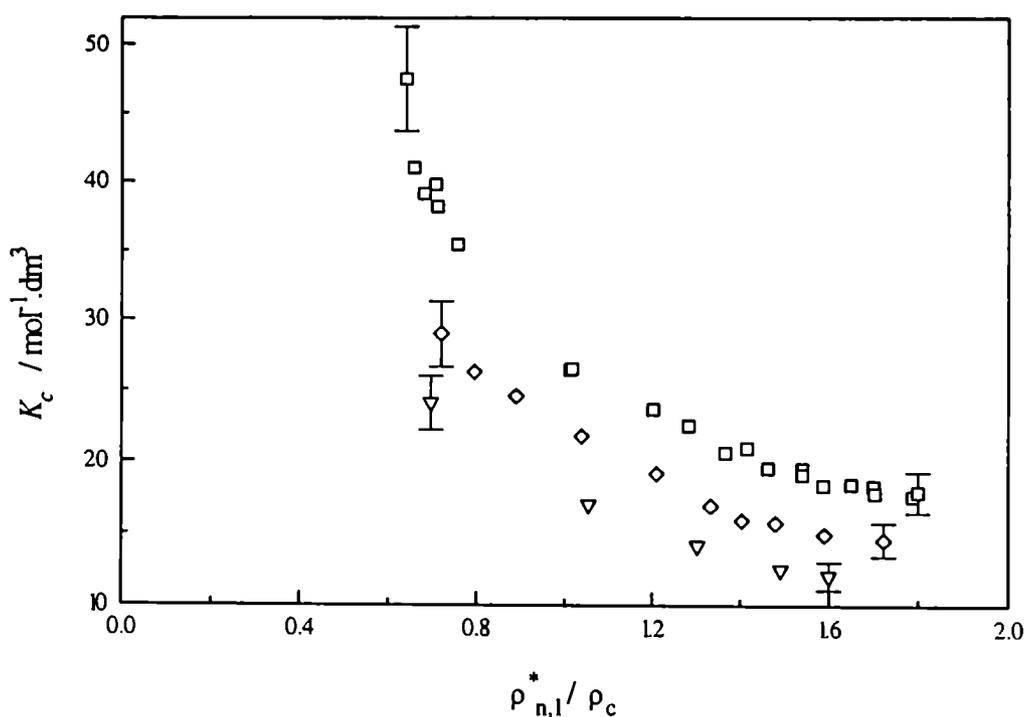


FIGURA 6.6: Constantes de asociación K_c calculadas por el método B-H para el sistema I_2 -mesitileno en SF_6 . \square T_3 ; \diamond T_4 ; ∇ T_5 . Se indican las barras de error para los primeros y últimos valores exclusivamente.

Las curvas correspondientes al equilibrio I₂-benceno (Fig. 6.5) sugieren incluso una variación importante en la energía de formación del complejo, respecto de la involucrada en la interacción con el solvente: a densidades bajas las curvas correspondientes a distintas temperaturas están separadas, pero se aproximan alrededor de la densidad crítica, obteniéndose prácticamente iguales valores de K_c para densidades superiores a ρ_c . Debe tenerse presente que el ΔH informado para la formación de este complejo en fase gaseosa es prácticamente el doble que el correspondiente al mismo proceso en solución (ver Tabla 2.3). No se observa el mismo fenómeno en las constantes de asociación I₂-mesitileno (Figura 6.6), cuya entalpía de reacción es mayor.

La Figura 6.5 presenta, además de los valores de K_c informados en la Tabla 6.2, los obtenidos en dos mediciones isotérmicas ($T = T_1$) en las que la concentración de I₂ (c_2) se encontraba por debajo de los valores de saturación. Los resultados obtenidos en estos casos se presentan en la Tabla 6.4.

TABLA 6.4: Valores de K_c determinados por el método de B-H en soluciones subsaturadas de I₂ en Xe, conteniendo diferentes concentraciones de benceno (c_3).

p MPa	$\rho_{n,l}^*$ mol·dm ⁻³	$10^3 \cdot c_2$ mol·dm ⁻³	$10^2 \cdot c_3$ mol·dm ⁻³	K_c mol ⁻¹ ·dm ³
$T_1 = 300.79 \text{ K}$				
7.773	10.85 ± 0.06	3.68 ± 0.11	4.3 ± 0.2	1.9 ± 0.1
8.427	11.90 ± 0.05	3.66 ± 0.11	4.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1
8.962	12.43 ± 0.04	3.66 ± 0.11	4.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1
9.380	12.77 ± 0.04	3.66 ± 0.11	4.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1
9.645	12.95 ± 0.04	3.64 ± 0.11	4.5 ± 0.2	1.4 ± 0.1
7.255	8.98 ± 0.08	3.69 ± 0.11	16.8 ± 0.8	2.4 ± 0.1
7.743	10.71 ± 0.06	3.34 ± 0.10	16.8 ± 0.8	2.1 ± 0.1
9.032	12.47 ± 0.04	3.35 ± 0.10	17.5 ± 0.9	1.6 ± 0.1
9.352	12.72 ± 0.04	3.35 ± 0.10	17.4 ± 0.9	1.6 ± 0.1
9.623	12.91 ± 0.04	3.33 ± 0.10	17.4 ± 0.9	1.5 ± 0.1

Las diferentes concentraciones de benceno (c_3) utilizadas en estas corridas no permitieron observar, en el ámbito de concentraciones analizado ($7 < c_3 / c_2 < 52$), variaciones significativas del valor de K_c . Comparando a densidad constante, puede apreciarse un ligero aumento en K_c al incrementarse c_3 , si bien todos los valores determinados a una misma densidad son abarcados por los intervalos de incerteza de las medidas y no puede obtenerse resultados concluyentes respecto a esta variación. En el cálculo del error experimental de K_c se aplicaron los mismos criterios de propagación de errores que para las otras cantidades medidas, resultando una incerteza del orden de 8 a 10 %.

6.1.2 Método de la actividad constante

La presencia de I_2 (s) en equilibrio con el fluido permitió aplicar este procedimiento alternativo, descrito en la sección 2.4.3. Se utilizaron las determinaciones de solubilidad de I_2 en ausencia de cosolvente (sistemas binarios) para establecer la concentración de iodo "libre" a una dada presión y temperatura. En iguales condiciones, las determinaciones efectuadas en sistemas ternarios presentan siempre una solubilidad mayor -en pocos casos resulta igual- que la existente en sistemas binarios. De la diferencia entre ambas se obtiene la concentración del complejo donador-aceptor (c_{DA}), según

$$c_{DA}(p, T, c_3) = c_2(p, T, c_3) - c_2(p, T, c_3 = 0) \quad (6.4)$$

El método presupone que la presencia de una concentración c_3 de cosolvente no afecta a la concentración de I_2 libre en la mezcla (idealidad). El potencial químico de I_2 en la fase fluida está fijado por el correspondiente al sólido en equilibrio, que resulta igual para el sistema binario y el ternario a una dada p y T . De manera que un cambio en la concentración de I_2 al incorporar el tercer componente en la celda, medido a través de un aumento de su absorbancia en el visible, se debería exclusivamente a la formación de un complejo donador-aceptor en la fase fluida. Como se obtiene el valor de la constante sin recurrir a la banda de transferencia de carga en el ultravioleta, este método permite efectuar una verificación de los resultados obtenidos por el método de B-H.

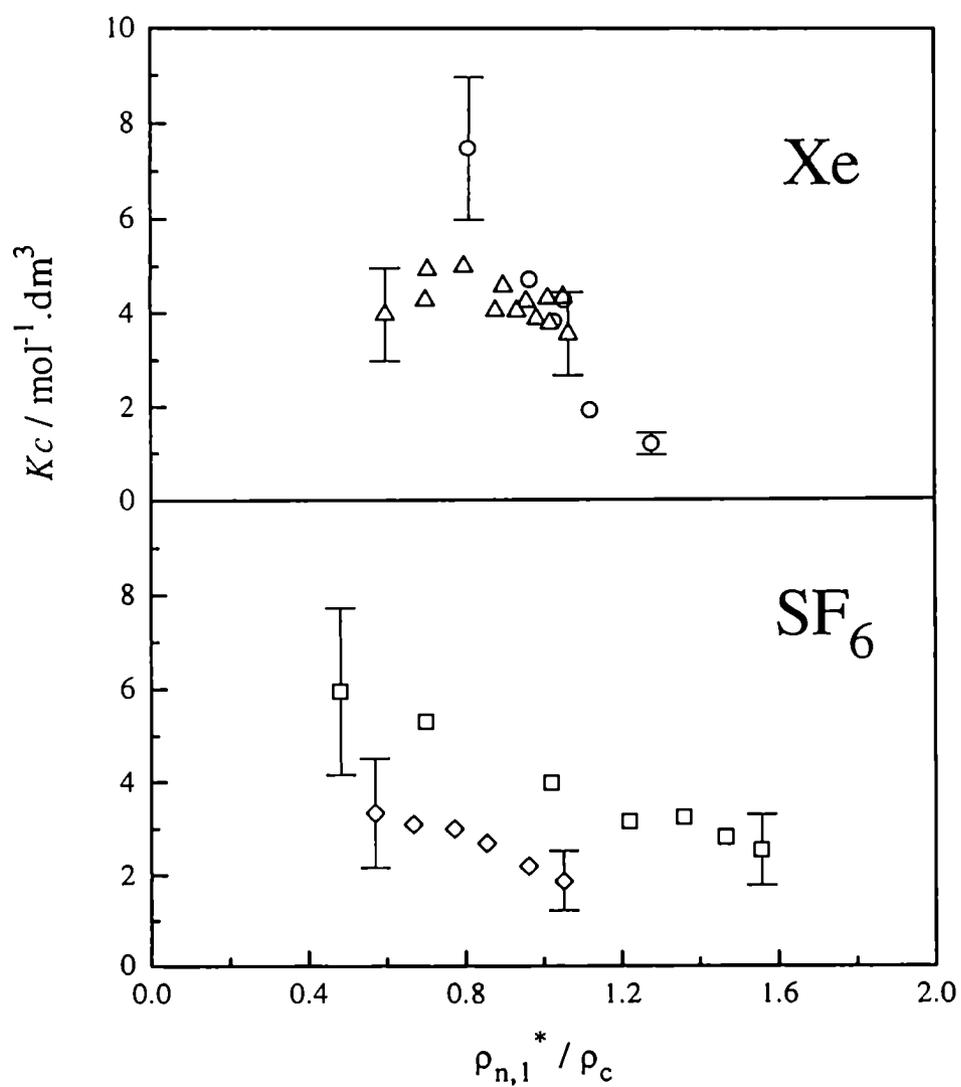


FIGURA 6.7: Constantes de asociación K_c calculadas por el método de actividad constante para el sistema I₂-benceno en ambos solventes. ○ T_1 ; △ T_2 ; □ T_3 ; ◇ T_4 . Se indican las barras de error para los primeros y últimos valores exclusivamente

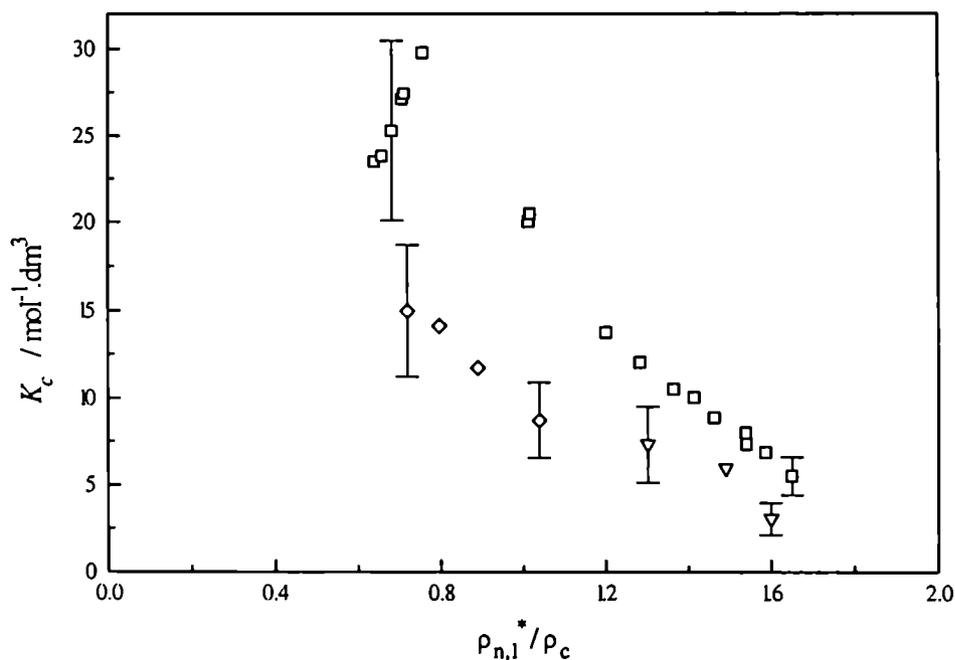


FIGURA 6.8: Constantes de asociación K_c calculadas por el método de actividad constante para el sistema I_2 -mesitileno en SF_6 . \square T_3 ; \diamond T_4 ; ∇ T_5 . Se indican las barras de error para los primeros y últimos valores exclusivamente.

El valor de $c_2(p, T, c_3 = 0)$ correspondiente al sistema binario se obtiene del ajuste de las curvas de $\ln c_2$ en función de la densidad presentado en la sección 4.1. El error relativo de c_{DA} , calculado a través de la expresión 6.4, es muy grande en los extremos de alta y baja densidad, donde c_{DA} es chico respecto del error absoluto en las determinaciones de c_2 en los sistemas binarios y ternarios. Esto puede apreciarse en las figuras 4.5 y 4.6. La tabla 6.2 contiene los valores de K_c calculados utilizando las ecuaciones 6.1 y 6.4, excluyéndose aquellos para los cuales el error experimental excede el 30 %. En algunas isothermas, este requerimiento dejó fuera de consideración a buena parte de los puntos que la componen. Los valores obtenidos son representados en las figuras 6.7 y 6.8.

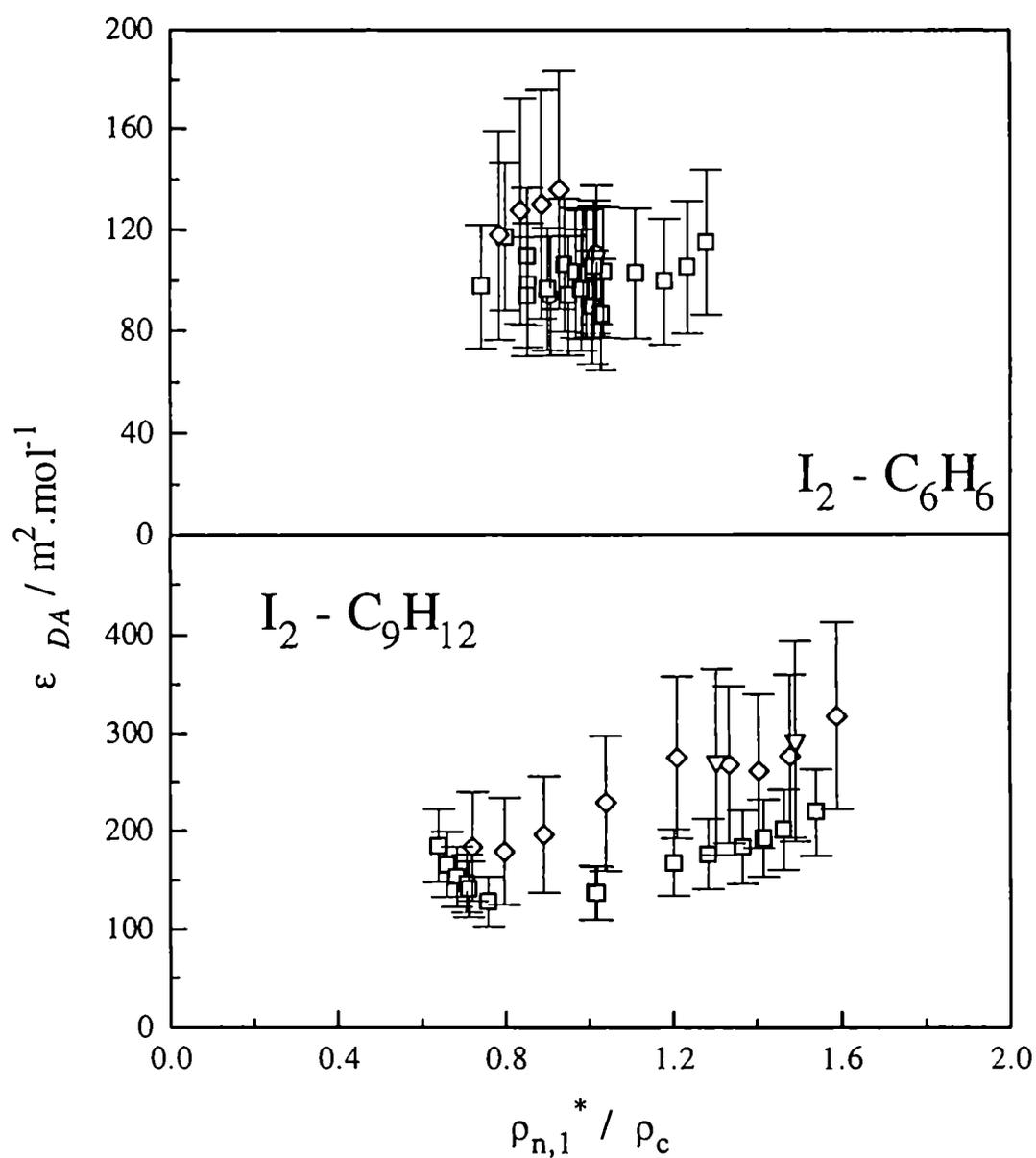


FIGURA 6.9: Valores de la absorptividad molar de la banda de transferencia de carga calculados a través del método de actividad constante. $\circ T_1$; $\triangle T_2$; $\square T_3$; $\diamond T_4$; ∇T_5 .

Si bien la incertidumbre en los valores experimentales es grande, estas curvas reproducen con bastante aproximación lo observado en las figuras 6.5 y 6.6 para las mismas constantes calculadas por el método de B-H. Esta coincidencia, además de confirmar los resultados obtenidos por el otro método, permite verificar la validez de su hipótesis principal: la constancia de ϵ_{DA} al aumentar la densidad. El método de actividad constante permite calcular c_{DA} sin recurrir a la absorbancia de la banda de transferencia de carga, en el ultravioleta. De esta manera, puede utilizarse la expresión 3.6 para calcular ϵ_{DA} conociendo tanto A_{DA} como c_{DA} , procedimiento inverso al método de B-H. La figura 6.9 muestra claramente que para los dos complejos estudiados la absorptividad molar no varía drásticamente en el rango de densidades estudiado.

Los valores de ϵ_{DA} para I₂-benceno resultan ser más constantes, si bien son un poco menores que el dato de bibliografía utilizado en nuestro cálculo por el método de B-H. En el caso de I₂-mesitileno, puede observarse un moderado aumento al incrementarse la densidad (de un factor ~2 considerando los valores extremos). En este último caso se observa que tiende en forma bastante aproximada al valor calculado para la absorptividad molar de este complejo en fase gaseosa, cuando la densidad del solvente disminuye.

6.2 Heterogeneidad a escala molecular

Los dos métodos empleados en la determinación de K_c concordaron en describir un descenso monótono de la constante de asociación, que no presenta alteraciones alrededor de la densidad crítica. Este hecho resulta una evidencia importante respecto de la inexistencia en estos sistemas del denominado *clustering crítico*. Por el contrario, se observa una disminución gradual del grado de asociación donor-aceptor a medida que se incrementan las interacciones donor-solvente y aceptor-solvente. Existen en la literatura algunos otros ejemplos análogos donde la nanoheterogeneidad se pone de manifiesto de diversas maneras. Sun *et al* [107] determinaron recientemente una disminución en la concentración local del dímero de pireno disuelto en CO₂ supercrítico, para densidades crecientes. La relación dímero/monómero fue evaluada en ese estudio a partir del cociente de intensidades de

emisión del excíplejo (dímero, a $\lambda = 470$ nm) y de la molécula aislada (a $\lambda = 390$ nm). Algunos resultados obtenidos por estos investigadores son representados en la Figura 6.10 y resultan ser de una gran similitud con las curvas obtenidas para K_c en este trabajo (Fig. 6.5 y 6.6).

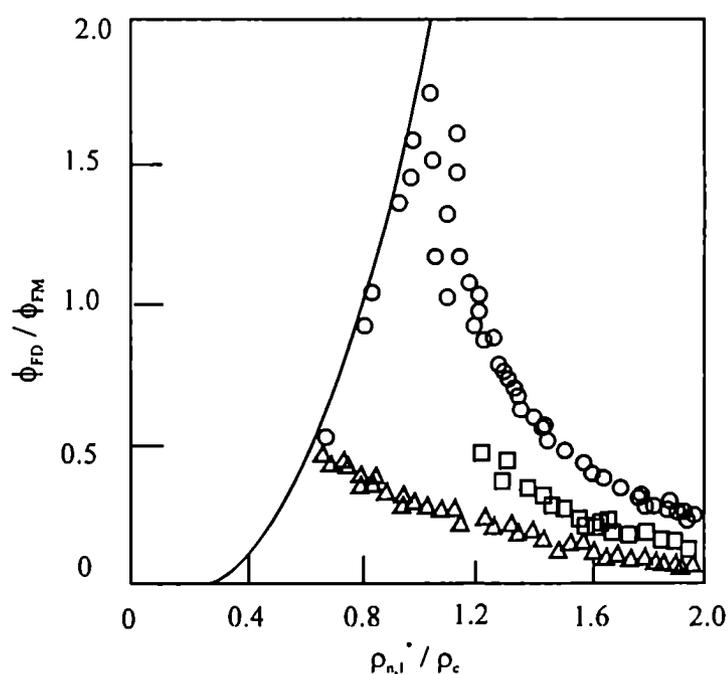


FIGURA 6.10: Relación entre el rendimiento cuántico de fluorescencia del dímero (ϕ_{FD}) y del monómero (ϕ_{FM}) de pireno en función de la densidad reducida de CO_2 . La curva corresponde a la solubilidad de pireno en CO_2 . (de ref. [107]).

Roberts *et al* [108] determinaron constantes de velocidad en reacciones de benzofenona con 2-propanol y 1,4-ciclohexadieno en CO_2 supercrítico como solvente, en experimentos de laser flash-fotólisis. A lo largo de una isoterma supercrítica, las constantes bimoleculares aumentan al disminuir la densidad del sistema, en una forma monótona similar a las presentadas en las figuras 6.5, 6.6 y 6.10. En este caso también puede vincularse el incremento de la velocidad de reacción en el régimen de baja densidad a la existencia de una

concentración local mayor de un reactivo en la vecindad del otro, que tiende a la concentración global (analítica) cuando aumenta la densidad.

En el caso de los complejos I₂-benceno y I₂-mesitileno estudiados en el presente trabajo, puede considerarse que las constantes K_c determinadas resultan una medida del número de colisiones entre una molécula del donador y una del aceptor. El tiempo de vida de estos complejos fue estudiado tanto en fase gaseosa como en solución, en forma experimental y teórica (ver Sección 2.3), resultando en todos los casos inferior al picosegundo. Para poder considerar al complejo formado como una especie termodinámicamente distinguible, debería vivir un tiempo mayor, suficiente como para poder ser promediada su interacción con el entorno en un número representativo de microconfiguraciones. El intervalo típico para esto es del orden de 0.1 a 1 ns en fluidos densos, y algo mayor en sistemas de baja densidad como el estudiado, donde la contribución de modos translacionales a la dinámica de solvatación vuelve a estos procesos aún más lentos [109].

La existencia de la transición electrónica entre I₂ y la molécula aromática, por lo tanto, permite simplemente “contar” pares donador-aceptor vecinos, o colisiones. El número promedio de colisiones entre A y D por unidad de volumen (n_{DA}), está dado por

$$n_{DA} = n_D n_A 4\pi \int_0^R r^2 g_{DA}(r) dr \quad (6.5)$$

donde $g_{DA}(r)$ es la función de distribución radial del donador respecto de una molécula de aceptor, y R es una distancia utilizada para identificar los primeros vecinos. Guggenheim analizó la relación entre la asociación o complejación molecular y las interacciones intermoleculares atractivas, denominando a ambas con el término genérico de *sociación* [110]. Cuando las interacciones intermoleculares son muy débiles, por ejemplo las de tipo Lennard-Jones, la *constante de sociación* se relaciona con desviaciones al comportamiento ideal. En el caso de sistemas gaseosos diluidos, resulta igual al segundo coeficiente de virial para la interacción cruzada (1-2). En general, la constante de sociación, en la definición de Guggenheim, está relacionada con los pares de partículas en exceso respecto de los correspondientes a colisiones aleatorias, y puede ser expresada a través de la función de

correlación total $h_{DA}(r) = g_{DA}(r) - 1$. El factor de pares DA en exceso, p_{DA} , de esta manera, está dado por

$$p_{DA} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 h_{DA}(r) dr \quad (6.6)$$

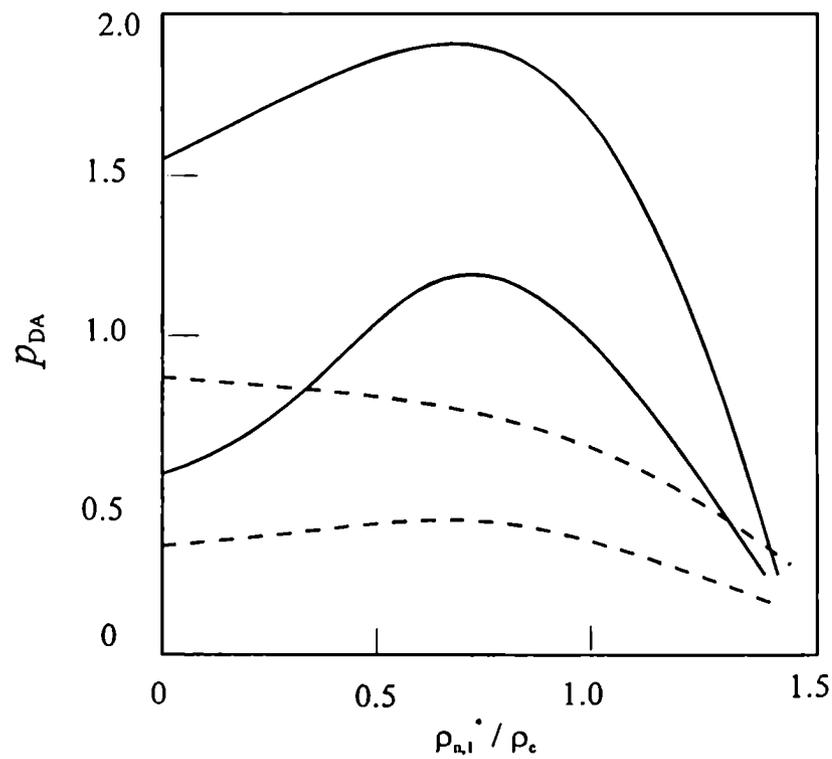


FIGURA 6.11: Valores de p_{DA} en función de la densidad reducida en ref.[1] para un sistema binario. Las curvas corresponden a dos elecciones diferentes de R en la ecuación 6.6: conteniendo solamente a los primeros vecinos (curvas superiores) y también a los segundos (inferiores). Se consideró en la simulación la relación de parámetros ——— (ϵ_A / ϵ_D) = 2.0 ; - - - - - (ϵ_A / ϵ_D) = 1.0.

Un valor grande de p_{DA} revela la existencia de microinhomogeneidades en la vecindad de la partícula de soluto. El límite superior de integración R está limitado a los primeros vecinos, debido a que los sistemas estudiados en este trabajo solamente presentan interacciones intermoleculares de corto alcance. La diferencia entre las ecuaciones (6.5) y (6.6) radica en que la segunda tiene en cuenta exclusivamente los encuentros DA en exceso mientras que la constante de asociación clásica (ecuación 6.5) considera el número total de los mismos. Ambas definiciones presentan la debilidad de requerir un parámetro adicional (R) que resulta en cierta forma arbitrario.

Es posible comparar cualitativamente las curvas de K_c en función de la densidad obtenidas en este trabajo (y los resultados similares de otros autores antes presentados) con valores calculados del factor p_{DA} en un trabajo reciente de Japas y Fernández Prini [1], para mezclas binarias a dilución infinita de solutos esféricos interactuando exclusivamente a través de un potencial de Lennard-Jones. Estos cálculos fueron hechos empleando la ecuación de Ornstein-Zernike con la clausura de Perkus-Yevick, y la integral de la ecuación (6.6) fue resuelta para valores de R correspondiente a la primera y la segunda esfera de moléculas vecinas. Los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 6.11, donde puede apreciarse una gran similitud con las curvas de K_c obtenidas en el presente trabajo (figuras 6.5 y 6.6).

Conclusiones

En el terreno experimental, el diseño y construcción de una celda con características especiales permitió el estudio de sistemas multicomponentes conteniendo I_2 en condiciones de alta presión, a temperatura ambiente, o moderadamente superior a la ambiente.

Asimismo, el estudio de sistemas de tres componentes en la cercanía del punto crítico del solvente presentó nuevos desafíos de tipo práctico (respecto de las medidas de solubilidad en sistemas binarios previas en nuestro grupo), tales como la incorporación en el sistema y cuantificación de cantidades pequeñas de cosolvente, y la estimación de la variación de la densidad del sistema producida respecto de la calculada para el solvente puro a una dada presión y temperatura.

Se determinó la solubilidad de I_2 (s) en Xe y SF_6 a lo largo de isoterms supercríticas en un intervalo de hasta 25 K por encima de las correspondientes T_c . En todos los casos se observó un fuerte incremento de la solubilidad en la región crítica. Su dependencia simple con la densidad permitió efectuar ajustes polinómicos de los datos y obtener propiedades termodinámicas relacionadas con la derivada de la solubilidad isotérmica, tales como el volumen parcial molar a dilución infinita del soluto V_2^∞ y el parámetro de Krichevskii $(\partial p/\partial x)_{T,V^\infty}$. En el primer caso se observó variaciones muy importantes en la cercanía del punto crítico, donde la compresibilidad isotérmica del solvente puro κ_T^* presenta un máximo. Por el contrario, $(\partial p/\partial x)_{T,V^\infty}$ no presenta anomalías críticas. Estos resultados, coincidentes con otros sistemas estudiados previamente en el grupo, permiten efectuar una comparación en cuanto al tipo y magnitud de las interacciones presentes en soluciones diluidas en las cercanías del punto crítico. Si bien los valores calculados del segundo coeficiente de virial soluto-solvente (B_{12}) sugieren que la interacción intermolecular directa entre I_2 y los solventes empleados (Xe y SF_6) es similar, o incluso algo mayor en el caso de SF_6 , los factores de incremento de la solubilidad (E) obtenidos en Xe son mucho mayores.

También es mayor el valor absoluto de V_2^{∞} para I_2 en Xe respecto del medido en iguales condiciones reducidas de SF_6 . Esta evidencia experimental sugiere la existencia de mayores interacciones en el sistema I_2 -Xe. Los valores del segundo coeficiente de virial no reflejan esta diferencia.

La incorporación de un cosolvente aromático sólo produjo moderados incrementos en la solubilidad de I_2 , respecto de la medida en el sistema binario de igual presión y temperatura. Estos pequeños aumentos de la solubilidad, observados tanto en SF_6 como en Xe a diferentes densidades al agregar el cosolvente, pueden ser explicados a través de un modelo sencillo empleando los potenciales intermoleculares de Lennard-Jones, sin necesidad de postular la formación de nuevas especies químicas (complejos). El potencial químico en exceso del soluto en la mezcla ternaria está determinado fundamentalmente por la interacción soluto-solvente, al igual que en la mezcla binaria. En este sentido, la incorporación del cosolvente aromático resulta una perturbación menor, y su efecto se pierde por dilución en la medida en que se incorpora mayores cantidades de solvente en el sistema.

Se determinó el valor de la constante de asociación donor-aceptor K_c para I_2 -benceno en ambos solventes y para I_2 -mesitileno en SF_6 , utilizando dos modelos. El modelo de Benesi-Hildebrand permite cuantificar al complejo directamente a partir del espectro, suponiendo constancia de la absorptividad molar con la densidad, mientras que el modelo de actividad constante obtiene la concentración del complejo donor-aceptor por diferencia de las concentraciones de I_2 medidas a igual p y T en sistemas ternarios y binarios. En este último caso, se supone idealidad de la mezcla y que todo el exceso de I_2 se encuentra formando el complejo. Los valores de K_c determinados para diferentes densidades de los dos solventes empleados muestran, en todos los casos, una variación continua entre los valores de fase gaseosa y los característicos de solventes líquidos. El descenso observado en los valores de la constante de formación del complejo donor-aceptor K_c puede ser interpretada como un cambio en la concentración local del donor alrededor de una molécula de aceptor al variar la densidad del medio, según el concepto de Guggenheim de sociación. Los resultados de

mecánica estadística presentados en la Figura 6.11 avalan esta hipótesis. No se observa evidencia de la existencia de *clustering crítico* en los sistemas estudiados.

En este trabajo se estudió la formación de complejos donador-aceptor en sistemas clásicamente considerados como característicos de interacciones débiles: el formado por I_2 y compuestos aromáticos. El estudio de otros sistemas, con diferente tipo de interacción tales como los presentados en la Tabla 2.3, brindaría un panorama más completo del comportamiento de estos complejos en fluidos supercríticos de distinta densidad. En particular, sería interesante analizar el comportamiento de sistemas que presenten una variación muy acentuada de K_c entre fase gaseosa y fase líquida (por ejemplo, el sistema TCNE - mesitileno) y de sistemas donde K_c no varíe mayormente (tales como I_2 - dietilsulfuro, un complejo de interacción fuerte). En este último caso, la espectrofotometría debería combinarse con herramientas cromatográficas debido a que el dietilsulfuro no presenta banda de absorción en la región UV-visible. También resultaría muy interesante efectuar otro tipo de espectroscopías, fundamentalmente de emisión, para obtener información acerca de los estados excitados y de la dinámica de estos complejos, y su evolución al cambiar el medio supercrítico.

Bibliografía

1. R. Fernández Prini y M. L. Japas, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 23, 155.
2. E. Kiran y J.M.H.Levelt Sengers, *Supercritical Fluids, Fundamental for Application*, 1994, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers.
3. K. P. Johnston y J. M. L. Penninger, *Supercritical Fluid Science and Technology*, 1989, ACS Symposium Series 406, Washington D.C.
4. C. Carlier y T. W. Randolph, *AIChE J.*, 1993, 39, 876.
5. G. E. Bennet, P. J. Rossky y K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 16136.
6. R. Fernández Prini, *Pure Appl. Chem.*, 1995, 67, 519.
7. Rowlinson, J. D. *van der Waals: on the continuity of the gaseous and liquid states*, 1988, North Holland.
8. D. Henderson y J. A. Barker, *Rev. Modern Phys.*, 1976, 48, 587.
9. K. E. Gubbins, K. S. Shing y W. B. Street, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 4573.
10. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, 1971, Oxford University Press.
11. E. Klesper, A. H. Corwin y D. A. Turner, *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 700.
12. T. Andrews, *Phil. Trans. Royal Soc.*, 1869, 159:575.
13. H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 1985, J. Wiley & Sons, New York.
14. J. M. H. Levelt Sengers, *Thermodynamics of solutions near the solvent's critical point*. En T. J. Bruno y J. F. Ely, editor, *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, 1991, CRC Press, Inc.
15. R. B. Griffiths y J. C. Wheeler, *Phys. Rev.*, 1970, 2, 1047.
16. A. M. Rozen, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1976, 50, 837.
17. G. Morrison, R.F.Chang y J. M.H.Levelt Sengers. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 14:19.
18. G. M. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1978, 17, 716.
19. J. S. Rowlinson y F. L. Swinton, *Liquids and liquids mixtures*, 1982, Butterworth Scientific, 3er. edition.
20. Th. W.de Loos, en E. Kiran y J.M.H.Levelt Sengers, *Supercritical Fluids, Fundamental*

-
- for Application*, 1994, pag. 104, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers.
21. H. D. Cochran y L. Lee, en K. P. Johnston y J. M. L. Penninger, *Supercritical Fluid Science and Technology*, 1989, ACS Symposium Series 406, Washington D.C.
 22. J.P. Hansen y Y. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 1976, Academic Press, New York
 23. L.R.Pratt y D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1977, 67, 3683.
 24. J.O.Hirschfelder, C. F. Curtiss y R.Byron Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 1954, John Wiley & Sons, New York.
 25. J. G. Kirkwood y F. Buff, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 744.
 26. A. Z. Panagiotopoulos y R. C. Reid, in *Equations of State. Theories and Applications*, K. Chao y R. Robinson editores, 1986, ACS Symp. Ser. 300, Amer. Chem. Soc, USA.
 27. S. I. Sandler, en E. Kiran y J.M.H.Levelt Sengers, *Supercritical Fluids, Fundamental for Application*, 1994, pag. 147, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers.
 28. R. Foster, *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London, 1969.
 29. H. A. Benesi y J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2703.
 30. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 1952, 56, 801.
 31. A. A. Passchier y N. W. Gregory, *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 2697.
 32. M. Tamres, W. K. Duerksen y J. M. Goodenow, *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 966.
 33. Weast, R. C. (edit.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 1990, CRC, Press. Inc, Boca Ratón.
 34. R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 811.
 35. R. S. Mulliken y W. B. Person, *Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume*, Willey, New York, 1969 .
 36. M. Tamres y R. L. Strong, en R. Foster, *Molecular Association*, Vol. 2 , 1979, Academic Press, New York.
 37. E. Lenderink, K. Duppen, F. P. Everdij, J. Mavri, R. Torre y D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem.*, 1996, 87, 7822.
 38. P. Y. Cheng, D. Zhong y A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 5153.
 39. S. Pullen, L. A. Walker II y R. J. Sension, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 7877.
 40. E. F. Hilinski y P. M. Rentzepis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5907.
 41. C. Lienau y A. H. Zewail, *J. Phys. Chem*, 1996, 100, 18629.

-
42. M. Besnard, N. del Campo y J. Lascombe, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 162, 132.
 43. G. K. Kavarnos y N. J. Turro, *Chem. Rev.*, 1986, 86, 401.
 44. R. L. Scott, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1956, 75, 787.
 45. G. Scatchard, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1949, 51, 660
 46. R. Foster, D. L. Hammick y A. A. Wardley, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3817.
 47. R. Foster y C. A. Fyfe, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 1626.
 48. N. J. Rose y R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 6138 y 6141.
 49. M. Tamres, *Molecular Complexes*, 1973, 1, 49.
 50. H. Yada, J. Tanaka y S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1960, 33, 1660.
 51. W. B. Person, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 165.
 52. P. W. Atkins, *Fisicoquímica*, 1987, Addison-Wesley Iberoamericana, Mexico.
 53. H. Morita y M. Tamres., *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 891.
 54. J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, 1965, 7534.
 55. W. K. Duerksen y M. Tamres, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1379.
 56. F. T. Lang y R. L. Strong., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2345.
 57. J. D. Childs, S. D. Christian y J. Grundnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 5657.
 58. E. H. Lane, S. D. Christian y J. Grundnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 38.
 59. J. Grundnes y S. D. Christian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2239.
 60. S. D. Christian y J. Grundnes, *Nature*, 1967, 214, 1111.
 61. S. D. Christian, J. Grundnes y S. D. Cheam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 20.
 62. D. Attack y O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 1017.
 63. J. H. Hildebrand y R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1962.
 64. O. K. Rice, *Int. J. Quantum Chem.*, 1968, II S, 219.
 65. N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 292.
 66. N. S. Bayliss y L. Hulme, *Aust. J. Chem.*, 1953, 6, 257.
 67. N. S. Bayliss y E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, 1954, 58, 1002.
 68. E. M. Voigt, *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, 598.
 69. J. Aihara, M. Tsuda y H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, 42, 1824.
 70. J. Prochow y A. Tramer, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 4545.
 71. S. J. Rand y R. L. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5.
 72. N. Q. Chako, *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 644.

-
73. A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. London*, 1962, 255, 32.
 74. M. Tamres y S. Searles Jr., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 1099
 75. M. Tamres y S. N. Bhat, *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 1057.
 76. S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 520.
 77. J. Straub, *Tesis Doctoral*, 1965, Technische Universitat, Munich, Alemania.
 78. J. M. H. Levelt Sengers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 1972, 76, 234.
 79. J. M. H. Levelt Sengers, en E. Kiran y J. M. H. Levelt Sengers , *Supercritical Fluids, Fundamentals for Application*, 1994, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers.
 80. D. P. Fernández, *Tesis Doctoral*, 1991, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
 81. E. J. Marceca, *Tesis Doctoral*, 1993, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
 82. H. E. Boyer y T. L. Gall, editores, *Metals Handbook 27 th edition*, 1993, Amer. Soc. for Metals.
 83. G. Walker Haupt, *J. Opt. Soc. Am.*, 1952, 42 (7), 441.
 84. P. Sulzer y K. Wieland, *Helvetica Physica Acta*, 1952, 25, 653.
 85. C. N. Rao, *Espectroscopía ultravioleta y visible*, 1970, Edit. Alhambra, Madrid
 86. A. Bolovinos, J. Philis, E. Pantos, P. Tsekeris y G. Andritsopoulos, *J. Molec. Spectrosc.*, 1982, 94, 55.
 87. J. M. H. Levelt Sengers, W. L. Greer, J. V. Sengers, *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 1976, 5,1.
 88. W. A. Cole y K. M. Reuck, *Int. J. Of Thermophysics*, 1990, 11 (1), 189
 89. R. Kleinrahm, W. Wagner y R. Gilgen, *J. Chem. Thermodynamics*, 1992, 24, 953.
 90. N. J. Treppeniers, J. H. B. Hoogland y S. N. Biswas, *Physica*, 1984, 126 A, 384.
 91. R. B. Stewart y R. T. Jacobsen, *J. Chem. Phys. Ref. Data* , 1989, 18, 639.
 92. A. Michels, T. Wassenaar y P. Louwerse, *Physica*, 1954, 20, 99.
 93. H.W. Habgood y W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 1954, 32, 98.
 94. H. R. Corti, R. Fernández-Prini y F. Svarc, *J. Solut. Chem.*, 1990, 19, 793.
 95. C. J. West (edit.), *International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, 1933, National Research Council, New York.
 96. Stull, D.R. y Prophet, H. , *JANAF Thermochemical Tables*, 1971, NBS, U. States Government Printing Office, Washington.
 97. D. P. Fernández y R. Fernández-Prini, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, 97, 1000.

-
98. C. F. Böttcher y P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, 1978, Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford.
 99. R. D. Smith, S. L. Frye, C. R. Yonker y R. W. Gale, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 3059.
 100. J. J. Kamlet, J. L. Aboud y R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6027.
 101. S. Goldman, C. G. Gray, W. Li, B. Tomberli y C. G. Joslin, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 7246.
 102. A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Simul.*, 1992, 9, 1.
 103. F. M. Mourits y F. H. Rummens, *Can. J. Chem.*, 1977, 55, 3007.
 104. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3902.
 105. D. M. Hirst. *A Computational Approach to Quantum Chemistry*. Blackwell Scientific Publications, 1990.
 106. Y. Danten, B. Guillot y Y. Guissani, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96, 3782.
 107. Y.P. Sun y C. E. Bunker, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 13778.
 108. C.B. Roberts, J.E. Chateauneuf y J. F. Brennecke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, 114, 8455.
 109. M. Re y D. Laria, *J. Phys. Chem.*, 1997, en prensa.
 110. E. A. Guggenheim, *Applications of Statistical Mechanics*, 1966, Clarendon Press, Oxford.

Gracias....

Quiero expresar un profundo agradecimiento a todos aquellos que me apoyaron material y espiritualmente durante los años de tesista.

Comenzando por la gente que trabaja (o trabajó) en el grupo de Termodinámica Química: a Roberto, por haber dirigido esta tesis y por sus enseñanzas; a Diego, Ernesto y Darío E., por su inestimable colaboración; a Ceci y Vale por su apoyo enorme; a Daniel por su estímulo; a María Laura por su ayuda; a Liliana, Diana, Astrid, Dolores, Yasmine, Karin (las chicas) y Javier, Adrián, Holger, Leandro, Mario y Damián (los chicos). De igual forma, agradezco a la gente del grupo en CNEA: a Darío G., Hugo, Horacio, Irene y Pablo R.

También deseo agradecer la colaboración permanente de Mireille y de los amigos de Fotoquímica; a Nita por las referencias bibliográficas y a Eliseo por haber convertido un pedazo de metal en una celda de precisión.

Agradezco también en forma general a toda la gente del DQIAQF, con quienes comparto la vida cotidiana y el gusto por la docencia. A mis amigos de la carrera, Pablo C., Leo, Ale, Ma. Marcela y Velia. A mis amigos de *impa*, Rober, Sebas, Vale, Diego, Fede y a Guille L.

Deseo, asimismo, reconocer el apoyo institucional recibido, así como a las personas que componen esas instituciones: a las autoridades actuales y anteriores del Departamento y del INQUIMAE, a Alicia y a Andrea, y a la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UBA, por las becas.

Por último, agradezco enormemente a mi madre por su apoyo de toda la vida. A mis hermanos Guille y Emilio. A mi padre y Franca. A los amigos del Pelle. Y a Marcita, mi amor.

