

Gracias

A vos,

Laura, por ser mi BOSSA, todo un lujo.

porque nos divertimos, angustiamos, abocamos, fascinamos y la remamos,
siempre de a dos.

porque no dejaste de ser mi amiga, ni por un minuto.

porque HOY estoy acá (y el camino no fue fácil).

porque mientras te escribo se me hace un nudo en la garganta y cuesta y
hasta duele, usar las alas propias.

Porque estuvo BÁRBARO!

GRACIAS

(...y me quedo corta...)



y a vos,

Familia, porque cada uno de ustedes, desde su lugar, me protegieron, ya sea esperándome muy tarde con la comida lista, llamándome por teléfono mil veces para, por lo menos, charlar un rato, por vivir por y para mí, a mi mamá le agradecería; Papi, trayéndome y llevándome en auto, para que no me cansara. Por los fines de semana que *fuimos* a trabajar y porque siempre me seguís a donde voy.

Dafne (en un renglón separado), por el cuadro que me pintaste (y siempre estuvo cerca mío); por cuidarme (si bien, me sobrecuidás), por estar en todo (lo tuyo y lo mío). A los tres, por el aguante incondicional.

Hugo, este "monstruo" te agradece, las muchas ayudas que me diste en estos años. Por baldear el laboratorio. Porque el 5-06-02 me preveniste que pusiera las temperaturas en K, sino, me rebotarían el paper. Porque el 14-06-02 me dijiste "se ve bien". Y por suerte me quedó claro, el 31-10-02, que "dos años, tampoco son dos años".

Jorge, por las infinitas charlas (serias y de las otras) que compartimos. Por tu Sigmaplot 4.0.

Diego, por ser un co-equiper de fierro y enchufarte con mis locuras.

Lucila, Juan, Silvana, los ángeles de Horacio: Paula, Elizabeth, Florencia, por los cafés, discusiones de trabajo, de futuro, por la compañía.

Martita.

Dani, por los capuchinos que compartimos y que hoy extraño, porque tu abrazo vale más que mil palabras.

Lili, por divertirme, darme el hombro y la oreja.

Pedro, por que fuiste un *consejero* de diez.

Mikhail A. por su *extrema* atención en Maryland, porque junto con Vakhtang y Habsat, me demostraron que Rusia está muy cerca.

J. V. Sengers, por recibirme en Maryland.

Don J., por alentarme y ayudarme con cada uno de tus mails.

Lelia, por el aguante.

Maga (que estás en todo desde adentro), **Baca** (por nuestras historias compartidas), **Ivanna** (siempre presente), **Cymerman, Marie, Diana** (por estar tan cerca), **Mari** (por escuchar, por acompañar), **Astrid, Pablo M.**, por ser parte. **Damián**, porque sos bueno.

Vakhtang, Jaby, por los tiempos compartidos.

Mayu (por tus mails), **Matías, Luis, Javier** (además, por la ayuda de último momento), **Ale Tama, Mariano, Esteban**.

Ele, Francisco y Rubén, por las visitas, lecturas y ayudas múltiples.

Prof. Marceca (Ernesto), Germán, Gustavo y Carlos.

Marta, por respetar mis espacios.

Sandra, por poner la oreja, escuchar esta locura.

Familia en pleno, hermanas, cuñados, tías, tíos, primas, primos, primitos, primitas, sobrinitos, los que están cerca y los que están lejos que se las arreglaron para estar *SIEMPRE*.

Karin

Agradecemos por las cositas prestadas...

A Pedro, por los soportes de lupas, espejo (que ya devolvimos), por la ayuda con el láser. Por la receta explosiva.

A H. S., por los carritos.

A Martín Negri, por la ayuda con el láser.

A Mireille, por las sales.

A Torga, por el posicionador de giro.

A Sandra, por los estuches de rollos.

A mi mamá, por las servilletas.

A Ioni y Uri, por su mecano.

A Sofi y Jorge, por las maderas.

A Mayu, por la jeringa y filtros.

A Alberto, por la cubeta que rompí.

A Pilar, por las sales.

A Pablo R., por el monitor.

A Jorge G., por el termistor listo para usar.

A Dafne, por la lupa.

A Pepe, por la regla espectacular .

A Enrique, que me dió la luz.

A Vakhatng, por la traducción.

A Jaby, por la información.

Al DQIAQF, por el Shimadzu.

Agradezco al CONICET por la beca interna de formación de postgrado libre, que me permitió seguir adelante.

A la Dra. M. L. Japas y al Dr. R. Fernández Prini por la dirección y co-dirección de la beca, respectivamente.

Resumen:

El comportamiento crítico de sistemas iónicos, es al día de hoy objeto de debate. Estudios teóricos y experimentales confirman el comportamiento no clásico de sistemas iónicos en la zona asintótica, a pocos m°C del punto crítico. Sin embargo, los resultados observados en la región no asintótica son variados y no pueden ser generalizados, en tanto algunos trabajos reportan comportamiento no clásico, otros observan valores de exponentes críticos de campo medio.

Sumado a ello, nuevos resultados de estudios computacionales y experimentales, predicen que sistemas cargados, de constante dieléctrica media, podrían presentar transiciones de fase de segundo orden del tipo orden-desorden, como se observa en polímeros o en el sistema He³-He⁴.

Tres sistemas iónicos, cuyo estudio han arrojado resultados interesantes, son el punto de partida de esta tesis. El estudio del sistema dioxano - agua - cloruro de potasio (DAKCl) [1], muestra un cruce del valor del exponente crítico de la curva de coexistencia a distancias cercanas al punto crítico. Los sistemas 3-metilpiridina-agua-bromuro de sodio (3MPANaBr) [2] y dioxano-agua-nitrato de litio (DALiNO₃) [3], presentan diagramas de fases que estarían relacionados con un fenómeno multicrítico.

En este trabajo se presenta un estudio completo del comportamiento crítico del sistema DAKCl, en el intervalo de distancia al crítico $10^{-4} < |T - T_c|/T_c < 10^{-1}$. Las determinaciones experimentales en la zona de miscibilidad parcial (curva de coexistencia), se realizaron en condiciones de saturación de sal, midiendo índice de refracción, solubilidad y fracción másica de dioxano libre de sal. En la zona homogénea, se estudió el comportamiento de una solución diluida, a través de medidas de turbidez (proporcional a la susceptibilidad).

Asintóticamente al crítico, se observa comportamiento no clásico independientemente de la variable elegida como parámetro de orden. El análisis en

la zona no asintótica merece una discusión detallada de la elección correcta del parámetro de orden. Se plantea un estudio termodinámico que sustenta la elección de la fracción molar de dioxano como parámetro de orden correcto. El análisis completo concluye que el sistema ternario DAKCl, presenta comportamiento *no clásico* en todo el intervalo de trabajo.

Se estudió la posibilidad de la emergencia de un punto tricrítico en los dos sistemas cuyos resultados previos [2, 3], los proponen como candidatos a presentar un *punto tricrítico*. Se determinaron índice de refracción de la curva de coexistencia y turbidez en la zona homogénea para 3MPANaBr. En el sistema DALiNO₃ se estudia la forma de la curva de coexistencia y se mide conductividad en la zona homogénea. Los resultados de este trabajo no confirman las observaciones previamente publicadas. Los dos sistemas estudiados no muestran ninguna anomalía relacionada con multicriticalidad.

palabras clave: comportamiento crítico, sistema ternario, curva de coexistencia, tricrítico.

Abstract:

The critical behavior of ionic systems is still a matter of debate. While theoretical and experimental studies confirm the non classical behavior in the asymptotic region (few m°C from the critical point), non asymptotic region results cannot be generalized. Both classical and non classical critical exponents have been reported.

New computational and experimental results, predict that ionic systems, with intermediate dielectric constant, might reveal order-desorder like phase transition as it is known in polymer systems and in the He³-He⁴ mixture.

Three ternary systems, with interesting previous results, were the departure point of this thesis. The system dioxane-water-potassium chloride (DAKCl)[1], shows a crossover of the order parameter critical exponent close to the critical point. One-phase region study of the system 3-methylpyridine-water-sodium bromide (3MPANaBr) [2] and two-phase region data of dioxane-water-lithium nitrate (DALiNO₃) [3], show results that could be related to a multicritical phenomenon.

This work presents a complete study of the critical behavior of the system DAKCl, in the range of $10^{-4} < |T - T_c|/T_c < 10^{-1}$. Experimental coexistence curve data were determined under salt-saturation conditions, by measuring refractive index, solubility and concentration of dioxane. Turbidity (proportional to susceptibility) of a dilute mixture was measured in the homogeneous region.

Asymptotically close to the critical point, a non classical behavior is found, independently of the variable chosen as the order parameter. An extensive discussion of the correct choice of the order parameter is presented for the non asymptotical region. The complete analysis concludes that the ternary system DAKCl shows no classical critical behavior in the range studied.

The possibility of the emergence of a tricritical point is considered for the two ternary systems that were previously reported to show a tricritical point [2, 3]. Refractive index of the coexistence curve and turbidity in the homogeneous region were measured for the system 3MPANaBr.

For the system DALiNO₃, the shape of the coexistence curve was analyzed and conductivity data were measured in the one-phase region. The analysis of the present results does not confirm previous reports. None of these systems shows any anomalies related to multicriticality.

Key words: critical behavior, ternary system, coexistence curve, tricriticality.

Índice general

1. Introducción	23
1.1. Punto Crítico	25
1.2. Fluctuaciones Críticas	28
1.3. Ecuaciones de estado	30
1.4. Leyes de potencia. Exponentes críticos	32
1.5. Universalidad del fenómeno crítico	34
1.6. Cálculo de exponentes críticos	38
1.6.1. Construcción de Kadanoff	38
1.6.2. Determinación experimental	39
1.7. Sistemas iónicos	41
1.7.1. Estudios teóricos	41
1.7.2. Estudios experimentales	42
2. DAKCI	47
2.1. Introducción	48
2.2. Región homogénea	49
2.2.1. Condiciones experimentales	49
2.2.2. Composición y temperatura crítica	50
2.3. Medidas de turbidez	52
2.3.1. Desarrollo experimental	52
2.3.2. Resultados	60

2.4.	Curva de coexistencia	65
2.4.1.	Materiales	65
2.4.2.	Determinación de la temperatura crítica	65
2.4.3.	Métodos de medida. Índice de refracción	65
2.4.4.	Solubilidad de la sal	70
2.4.5.	Resultados y análisis	71
2.4.6.	Análisis de la curva de coexistencia. Parámetro de orden. Diámetro	81
2.5.	Conclusiones	98
3.	Fenómeno Multicrítico	101
3.1.	Introducción	102
3.2.	Parte I. 3MPANaBr	107
3.2.1.	Desarrollo experimental	107
3.2.2.	Materiales	107
3.2.3.	Determinación de la temperatura crítica	108
3.3.	Resultados y discusión	109
3.4.	Conclusiones	117
3.5.	Parte II. DALiNO ₃	119
3.6.	Desarrollo experimental	119
3.7.	Resultados	120
3.8.	Conclusiones	130
4.	Descripción Termodinámica Global	133
4.1.	Función de estado clásica	135
4.2.	Potencial singular	138
4.3.	Incorporación de las fluctuaciones críticas. Desarrollo teórico	139
4.4.	Curva de coexistencia	140

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	13
5. Conclusiones Finales	143

Índice de figuras

1.1. Diagrama de fases de una sustancia pura. Isotermas de presión en función del volumen molar	26
1.2. Energía libre de Gibbs molar en función del volumen molar a presión y temperatura constantes	27
1.3. Turbidez en la cercanía del punto crítico	30
1.4. Diagrama de fases para un sistema binario [4], equilibrio líquido-vapor (LV). Los círculos negros definen la línea crítica, que comienza y termina en los puntos críticos de los componentes puros	35
1.5. Magnetización espontánea a campo cero en función de la temperatura	36
2.1. Representación esquemática del procedimiento seguido para la determinación de la composición crítica de la mezcla subsaturada. $y_D = n_D/n_A$, $l_{1/2}$ es la mitad de la altura de la solución, l , es la altura del menisco y $L = l - l_{1/2}$. El círculo negro, indica la posición del punto crítico , PC	51
2.2. cubeta utilizada para medidas de turbidez	53

2.3. Soporte de cubetas. P es la plataforma adherida a la base del recipiente termostático, T es la tapa que apoya sobre las cubetas y se atornilla al soporte. a-Vista desde arriba de soporte con canaletas para ubicar las cubetas. b-vista desde abajo de la plataforma sostenida por cuatro pilares de aproximadamente 2 cm de alto, los cuales la separan del piso y c- vista de perfil de todo el portacubetas	55
2.4. Equipo de medida de turbidez	56
2.5. Medidas de turbidez (a) y turbidez sustraída la turbidez base τ_b (b)	59
2.6. Cálculo de la temperatura característica t_2 . Determinación de $d \ln T_c / dx_c$	63
2.7. Ajuste de los datos de turbidez según la ecuación 2.2	64
2.8. Variables medidas y calculadas en la determinación del índice de refracción. T: termostato; línea entrecortada: haz sin desviación; línea sólida: haz desviado. El significado de $d = L_1 - L_2$, x_1 , x_2 , α , ϕ_m y φ se explican en el texto. Vista desde arriba	67
2.9. Dispositivo utilizado para medir índice de refracción. T: termostato; P: posicionador de altura; C: celda o cubeta, G: posicionador de giro y Al: bases cilíndricas de aluminio anodizado	68
2.10. Corte perfil del posicionador de altura de la cubeta. L=laser, P=posicionador de altura, Al: bases cilíndricas de aluminio anodizado. El haz del laser atraviesa por las paredes de la cubeta que forman un ángulo de 60°	69
2.11. Determinación del ángulo de mínima desviación visualmente	70
2.12. Recipiente usado para medir concentración de sal	72
2.13. Índices de refracción de fases coexistentes (círculos negros) y zona homogénea (círculos abiertos)	73

2.14. Desviación del valor de índice de refracción experimental respecto del calculado para tres concentraciones de dioxano. $f_D=0,352$ (círculo), 0,550 (triángulo) y 0,856 (cuadrado) 78

2.15. Fracción másica de dioxano calculada en la zona homogénea y en coexistencia 79

2.16. Medidas de molalidad de fases coexistentes en función de la distancia al punto crítico t 81

2.17. Curvas de coexistencia líquido-vapor del agua pura. 82

2.18. Residuos del ajuste de δO de fases coexistentes. f_D : círculo blanco, m : círculo negro y n : cuadrado negro 85

2.19. Residuos del ajuste del diámetro \bar{O} f_D : círculo blanco, m : círculo negro y n : cuadrado negro. 87

2.20. Curvas de coexistencia experimental y calculada para n , cuadrado y m , círculo 89

2.21. Curvas de coexistencia experimental y calculada para f_D , círculo y z , triángulo (ver más adelante) 90

2.22. Curva de coexistencia en coordenadas densidad- t . Los círculos negros son experimentales [1], los blancos, calculados usando datos n , concentración y la ecuación 2.7 92

2.23. Diferencia de densidad de fases coexistentes y diámetro (restada la densidad crítica) de la curva representados en función de la distancia reducida al punto crítico. Los círculos negros son experimentales [1], los blancos calculados. 93

2.24. Diferencia de O de fases coexistentes reducida por la amplitud de la diferencia de parámetros de orden en función de la distancia al crítico reducida de fases coexistentes. f_D círculos blancos, m círculos negros, n cuadrado negro, ρ triángulo blanco. La línea sólida es el valor dado por la ecuación asintótica con $\beta=0,326$ 95

- 3.1. Curvas de coexistencia del sistema poliestireno+metilciclohexano para distinto grado de polimerización [5], [6]. A $N \rightarrow \infty$, aparece un punto tricrítico P 103
- 3.2. Las curvas de transición de primer y segundo orden se intersectan en el punto tricrítico. En este ejemplo, el punto tricrítico es metaestable. Observar el cambio de la forma de la rama derecha en la zona de estabilidad 104
- 3.3. Representación de la temperatura a la cual se produce separación de fases en función de la fracción molar de LiNO_3 . . . 106
- 3.4. Turbidez medida en la zona homogénea para el sistema 3MPA-NaBr. Los símbolos indican puntos experimentales y las líneas, los calculados. El gráfico superior muestra la dispersión los residuos del ajuste 112
- 3.5. Índice de refracción medidos a lo largo de la curva de coexistencia. Los símbolos se refieren a valores experimentales. Las líneas llenas muestran valores calculados en la curva de coexistencia y la línea punteada, valores calculados en la zona homogénea 113
- 3.6. Análisis de la diferencia de parámetro de orden del sistema 3MPANaBr ena función de la distancia al crítico t . Los círculos negros representan los puntos experimentales y la línea sólida, los calculados con los parámetros del ajuste. La línea entrecortada, los valores usando sólo la ecuación asintótica. El gráfico superior muestra los residuos del ajuste 116
- 3.7. DALiNO₃. Curvas de coexistencia isotérmicas. El cuadrado muestra la forma de las curva amplificada 125
- 3.8. Isotermas de conductividad. El cuadrado muestra las curvas de coexistencia. las líneas representan el camino a ω_D/ω_A constante recorrido a 9,1 °C 129

- 3.9. Temperatura en función de la fracción molar de LiNO_3 . Los símbolos blancos son los reportados por *Klochko y colaboradores* [3] y los círculos negros son los calculados en este trabajo . 131
- 5.1. Curvas de coexistencia y medidas de turbidez de los sistemas DAKCl (círculos blancos) y 3MPANaBr (círculos negros) . . . 144

Índice de Tablas

1.1. Exponentes críticos calculados según ecuaciones de estado clásicas y experimentales	33
2.1. datos experimentales de turbidez para $m_{\text{KCl}}=0,586$, $z=0,252$ en la mezcla DAKCl en función de la temperatura	58
2.2. Resultado del ajuste de la turbidez	61
2.3. Índice de refracción n_{sup} , n_{inf} de fases coexistentes superior e inferior, respectivamente; $t = (T - T_c)/T_c$. Los valores de índice de refracción tienen un error de $\delta n=2,5 \cdot 10^{-4}$	74
2.4. Medidas de índice de refracción y f_D en la zona homogénea. Los valores de f_D tienen un error de $\delta f_D=0,001$ y los de índice de refracción, $\delta n = 2,5 \cdot 10^{-4}$	75
2.5. Solubilidad de KCl en fases coexistentes, calculada como molalidad de sal, m_{sup} , m_{inf} , indica molalidad de sal en la fase superior e inferior, respectivamente. Los valores tienen un error de $\delta m=0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	80
2.6. Resultados obtenidos en el ajuste de la diferencia entre valores coexistentes de las variables estudiadas como posibles parámetros de orden, según la ecuación 2.15, con n , f_D , m	85
2.7. Resultados del ajuste del diámetro según la ecuación 2.19 para n , f_D , m	87

3.1. Turbidez τ experimental a lo largo de la isopleta crítica del sistema 3MPANaBr, $t = (T_c - T)/T_c$	110
3.2. Índice de refracción a lo largo de la curva de coexistencia y en la zona homogénea a lo largo de la isopleta crítica	111
3.3. Resultados del análisis de turbidez en la zona homogénea a lo largo de la isopleta crítica según la ecuación 1.17. * valor fijo .	114
3.4. Resultados del análisis del parámetro de orden en función de la distancia al crítico t según ecuación 2.15. * valor fijo	115
3.5. Resultados del análisis del diámetro en función de la distancia al crítico t según ecuación 2.19	115
3.6. Curva de coexistencia medida a 50,2 °C	121
3.7. Curva de coexistencia medida a 25,0 °C	122
3.8. Curva de coexistencia medida a 15,3 °C	123
3.9. Curva de coexistencia medida a 9,1 °C	124
3.10. Medidas de conductividad a 9,1 °C, $\omega_D/\omega_A = 4,189$	126
3.11. Medidas de conductividad a 9,1 °C, $\omega_D/\omega_A = 4,104$	127
3.12. Medidas de conductividad a 9,1 °C. $\omega_D/\omega_A = 4,002$	128

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo intenta avanzar en el conocimiento del fenómeno crítico en sistemas fluidos. En la presente introducción, se hará un resumen de los aspectos sobresalientes del conocimiento actual de dicho fenómeno para poder plantear el objetivo más claramente. Dada su naturaleza, en esta síntesis se harán frecuentes menciones a los diversos sistemas que exhiben transiciones de segundo orden, sin embargo, el tratamiento de estos sistemas será tangencial: el foco de la discusión recaerá en los sistemas fluidos (puntos críticos líquido-vapor o líquido-líquido).

La observación de un punto crítico líquido-vapor en sistemas puros se remonta a T. Andrews, quien en 1869, comunicó la simultánea desaparición de líquido y vapor, es decir, de la interfaz entre ellos. La propuesta de van der Waals (1873), una simple ecuación de estado para la descripción del comportamiento de fluidos, deslumbró a los científicos de la época (fines del siglo XIX) por su capacidad de predecir la transición *continua* de líquido a vapor en el punto crítico.

Sin embargo fue recién en el siglo pasado, en los '60, que se llegó a apreciar la complejidad y, paradójicamente, la simultánea simpleza, del fenómeno crítico. En base a estudios experimentales sobre la dependencia de algunas propiedades con la distancia al punto crítico, es decir sobre los exponentes críticos, se concluyó que el punto crítico era, matemáticamente, un punto singular y que, por lo tanto, ninguna ecuación analítica sería capaz de representar el comportamiento real de sistema alguno en la región asintótica. Motivado por la genial presentación de Kadanoff, proponiendo que la esencia del fenómeno crítico debía buscarse en un aumento de la correlación entre partículas, Wilson y Fisher aplicaron teorías de campo, más concretamente la teoría de grupo de renormalización, a la descripción del fenómeno crítico, permitiendo el cálculo de los diferentes exponentes críticos. Por esa contribución, en 1972 Wilson recibió el premio Nobel en física. La contribución de Kadanoff - Wilson puso en relieve una de las características más fasci-

antes del fenómeno crítico: su *universalidad*. Con este término se expresa la característica observada en sistemas tan disímiles como el agua pura a 400,15 °C, la mezcla binaria metanol-ciclohexano a 46 °C, el hierro a 770,9 °C, FeF₂ a -194,89 °C o el He⁴ a -271,1 °C, los cuales exhiben transiciones de fases con el *mismo* tipo de comportamiento –los mismos exponentes críticos– a las temperaturas mencionadas, conocidas como las temperaturas críticas líquido-vapor, líquido-líquido, de Curie, de Neél y de transición lambda, respectivamente.

A mediados de los ´80 Kenneth Pitzer inició un interesante debate postulando que si la esencia del fenómeno crítico es la correlación de largo alcance, y si la manifestación del comportamiento crítico es consecuencia del predominio de dichas fluctuaciones por sobre las interacciones intermoleculares, entonces sistemas con interacciones de largo alcance –como los sistemas iónicos– deberían tener una región “típicamente crítica” muy reducida o, tal vez, inexistente. Esta hipótesis de Pitzer es uno de los ejes del presente trabajo: estudiar sistemas iónicos a fin de verificar las posibles diferencias respecto de los sistemas con interacciones de corto alcance (no-iónicos).

En los últimos 5 años, surgieron estudios teóricos y experimentales indicando que los sistemas iónicos presentarían un fenómeno nuevo, una transición de fases del tipo antiferromagnético-desorden, la cual daría lugar a la aparición del fenómeno multicrítico. En este trabajo se analiza dicha posibilidad.

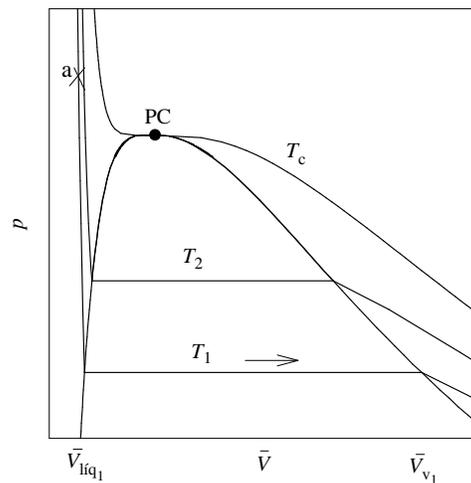
1.1. Punto Crítico

El diagrama de fases de una sustancia pura se muestra en la figura 1.1. Las isotermas se representan en el plano presión-volumen molar ($p-\bar{V}$). En el punto *a* del gráfico, el sistema es estable como líquido. Cuando se despresuriza isotérmicamente el sistema líquido hasta p_1 , se observa la aparición de una

burbuja de volumen molar \bar{V}_{v_1} . El aumento del volumen de la muestra (a T_1 y p_1) (indicado por el sentido de la flecha en la figura 1.1), genera un número mayor de burbujas hasta observar la presencia de un menisco bien definido que separa la fase gaseosa que coexiste con la fase líquida. A T_1 , p_1 y \bar{V}_{v_1} total de la muestra, se tiene la última gota que desaparece a $\bar{V} > \bar{V}_{v_1}$, donde el sistema es estable como vapor.

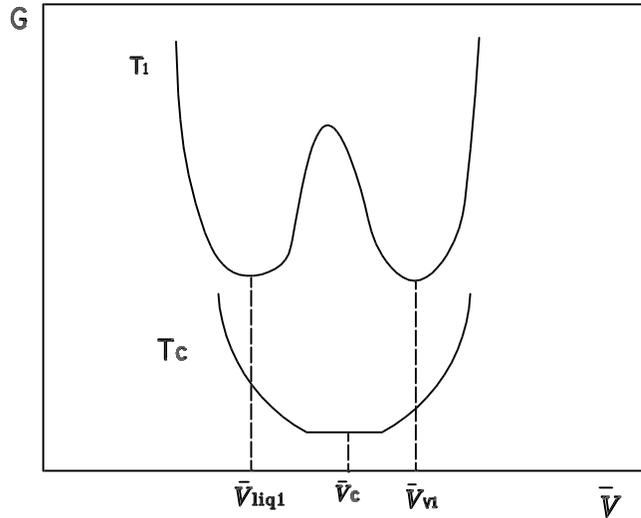
El gráfico de la energía libre de Gibbs molar (G) en función del volumen molar para el mismo sistema, se muestra en la figura 2.25. A T_1 , p_1 , se produce una transición de primer orden ($dG/dp = \bar{V}$ discontinua a T_1), el sistema heterogéneo es estable con dos fases coexistentes, una líquida \bar{V}_{liq_1} y una vapor \bar{V}_{v_1} . El estado del sistema queda descrito por las variables *campo* (mismo valor en las fases coexistentes), presión y temperatura, y las *densidades* \bar{V}_{v_1} y \bar{V}_{liq_1} de las fases coexistentes.

Figura 1.1: Diagrama de fases de una sustancia pura. Isotermas de presión en función del volumen molar



La curvatura del potencial, para estados de no equilibrio, $(d^2G/d^2\bar{V})_{p,T=}$

Figura 1.2: Energía libre de Gibbs molar en función del volúmen molar a presión y temperatura constantes



$(\bar{V} \cdot \kappa_T)^{-1}$ [7], donde $\kappa_T = -\bar{V}^{-1}(\partial\bar{V}/\partial p)_T$, es una medida de la estabilidad mecánica del sistema. Frente a una perturbación, o a una variación local de la densidad, la fuerza impulsora ($G - G_{\text{equilibrio}}$) responde restaurando la densidad de equilibrio ($\kappa_{T_1} \sim 0$).

A medida que la temperatura aumenta, las fases coexistentes presentan valores de \bar{V} más cercanos y menor curvatura de G . A $T = T_c$ los mínimos de G se juntan en $\bar{V}_v = \bar{V}_{liq} = \bar{V}_c$ y se observa que,

- No sólo los campos, sino también las densidades tienen los mismos valores en las fases coexistentes.
- La compresibilidad isotérmica $\kappa_T = -\bar{V}^{-1}(\partial\bar{V}/\partial P)_T$, diverge a $+\infty$.
- Consecuentemente con la divergencia de la compresibilidad isotérmica, la curvatura de la energía libre de Gibbs se hace *cero* (figura 2.25). Ello signi-

fica que pequeñas perturbaciones en el sistema, generan grandes variaciones de densidad sin ningún costo energético: el sistema es incapaz de suprimir las fluctuaciones de densidad, y por ello surgen espontáneamente regiones de densidad distinta de la densidad media, que se extienden en el espacio y persisten en el tiempo.

▷▷A T_c , V_c y p_c , se produce una transición de segundo orden que se conoce como *PUNTO CRÍTICO* del sistema.

1.2. Fluctuaciones Críticas

Longitud de Correlación

La compresibilidad isotérmica está directamente relacionada con las *fluctuaciones de densidad*, es decir con el valor promedio de la desviación de la densidad ($\langle \rho_{r_i} \rangle$) respecto del valor de equilibrio ρ [8] según

$$\langle (\rho(r) - \rho)^2 \rangle = \frac{\rho^2}{V} RT \kappa_T = V^{-1} \int G(r) dr \quad (1.1)$$

$\rho(r)$ representa la densidad local en el punto r , los corchetes $\langle \rangle$ indican promedio sobre las configuraciones de equilibrio del sistema, $\rho = \langle \rho(r) \rangle$ es la densidad promedio de equilibrio, independiente de la posición r , y $G(r) = G(r_1, r_2) = \langle [\rho(r_1) - \rho][\rho(r_2) - \rho] \rangle = \langle \rho(r_1)\rho(r_i) \rangle - \rho^2$, es la función de correlación de las fluctuaciones de densidad. Cuando la distancia $|r_1 - r_2|$ es suficientemente grande, una perturbación generada cerca de r_1 no genera fluctuaciones de densidad en las cercanías de r_2 y por lo tanto la correlación desaparece, $G(r) \rightarrow 0$. El hecho que la compresibilidad isotérmica diverja a $T \rightarrow T_c$ indica que el valor de $|r_1 - r_2|$ para el cual las fluctuaciones de densidad dejan de estar correlacionadas tiende a infinito o bien las fluctuaciones de densidad cerca del punto crítico tienen *largo alcance*. La medida de esa distancia de correlación está dada por el segundo momento

de $G(r)$

$$\xi^2 = \frac{\int r^2 G(r) dr}{\int G(r) dr} \quad (1.2)$$

donde ξ recibe el nombre de *longitud de correlación*. La correlación entre partículas decae entonces como

$$G(r) \sim e^{-r/\xi} r^{-1} \quad (1.3)$$

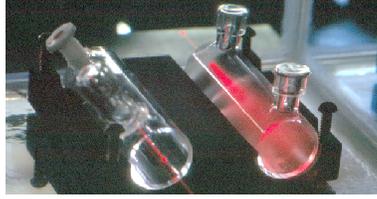
para valores finitos de ξ y, en el punto crítico ($\xi \rightarrow \infty$)

$$G(r) \sim r^{-1} \quad (1.4)$$

al menos en la representación de Ornstein-Zernike.

La evidencia experimental del aumento de ξ en las cercanías del punto crítico es la llamada opalescencia crítica, huella digital del fenómeno crítico: cuando ξ alcanza valores del orden de la longitud de onda de la luz aparecen grandes dominios inhomogéneos, los cuales dispersan la luz que atraviesa la muestra crítica (ver figura 1.3).

Figura 1.3: Turbidez en la cercanía del punto crítico



1.3. Ecuaciones de estado

Campos y densidades están matemáticamente relacionados entre sí a través de una ecuación de estado, la cual describe los estados termodinámicos del sistema (p , T , \bar{V} y composición x). La ecuación de van der Waals [9] es un ejemplo de ecuaciones de campo medio (clásicas), las que *desprecian* fluctuaciones locales de densidad al reemplazar el efecto de las interacciones intermoleculares por un potencial medio efectivo que tiene el mismo efecto sobre cada molécula.

Cualquier ecuación clásica, puede ser expandida en series alrededor de un punto, en particular alrededor del punto crítico. Dicha expansión debe realizarse para la energía de Helmholtz $A(T, \bar{V})$, ya que en el punto crítico algunos coeficientes de la expansión en $G(T, p)$ toman valores infinitos. La expresión para $A(T, \bar{V})$ alrededor del punto crítico es:

$$\begin{aligned}
 A(T, \bar{V}) = & A(T_c, \bar{V}_c) + A_T^c(T - T_c) + (2!)^{-1}A_{2T}^c(T - T_c)^2 + \dots \\
 & + A_{\bar{V}}^c(\bar{V} - \bar{V}_c) + (4!)^{-1}A_{4\bar{V}}^c(\bar{V} - \bar{V}_c)^4 + \dots \\
 & + A_{T\bar{V}}^c(T - T_c)(\bar{V} - \bar{V}_c) + A_{T\bar{V}\bar{V}}^c(T - T_c)(\bar{V} - \bar{V}_c)^2 + \dots \quad (1.5)
 \end{aligned}$$

donde $A_{iT^j\bar{V}^k}^c = (\partial^{(i+j)}A/\partial T^i\partial\bar{V}^k)$, el sub- supra-índice c indica el valor de la variable en el punto crítico. Los términos en $(\bar{V} - \bar{V}_c)^2$ y $(\bar{V} - \bar{V}_c)^3$ no contribuyen en la expansión ya que las derivadas segunda y tercera de A con respecto a \bar{V} se anulan en el punto crítico.

La expansión (1.5) muestra que, para cualquier ecuación analítica a lo largo de la isoterma crítica ($T - T_c = 0$) y asintóticamente cerca del punto crítico, la presión $p = -(\partial A / \partial \bar{V})_T$ es una función cúbica de $(\bar{V} - \bar{V}_c)$.

$$(p - p_c) \propto (\bar{V}_{1,v} - \bar{V}_c)^3 \quad (1.6)$$

En forma equivalente puede demostrarse que, asintóticamente cerca del punto crítico y para $(\bar{V} - \bar{V}_c) = 0$ (isocora crítica), $\bar{V} \cdot \kappa_T = (\bar{\partial}^2 A / \partial \bar{V}^2)_T$, toda ecuación analítica predice

$$(\kappa_T)^{-1} \propto (T - T_c) \quad (1.7)$$

y que la capacidad calorífica a volumen constante adopta un valor finito ($C_v \propto A_{2T}^c$) en el punto crítico (divergencia logarítmica).

Los resultados experimentales difieren de los obtenidos por una expansión en serie como la (1.5). Las observaciones sugieren que las variables $(p - p_c)$, $(\kappa_T)^{-1}$ y C_v pueden expresarse en función de la distancia al punto crítico en términos de $(T - T_c)$ y $(\bar{V} - \bar{V}_c)$, pero elevados a exponentes que, a diferencia de lo predicho por cualquier teoría analítica, no son números enteros.

En resumen: las ecuaciones de estado de campo medio fracasan porque en el punto crítico el potencial termodinámico no es una función analítica de sus variables. El origen de este fracaso es la no-consideración del efecto de configuraciones distintas de la promedio, es decir, de las fluctuaciones. Las ecuaciones que representen el comportamiento crítico (singulares) deben tener en cuenta el alcance de las fluctuaciones de densidad (ver más adelante).

1.4. Leyes de potencia. Exponentes críticos

Las propiedades termodinámicas en las cercanías del punto crítico pueden expresarse, en forma general, de la siguiente manera:

$$|Q - Q_c| = E(|r - r_c|/r_c)^a \quad (1.8)$$

$$X = E(|r - r_c|/r_c)^{-b} \quad (1.9)$$

donde Q es una propiedad que, en el punto crítico, adopta un valor finito Q_c , X una propiedad que diverge en el punto crítico, r es una variable de estado, a , b , los llamados exponentes críticos, son números reales positivos, y E representa la amplitud de la propiedad Q o X . Todas las propiedades críticas pueden escribirse como alguna de las 2 ecuaciones (1.8), las que se conocen como Leyes de Potencia. La tabla 1.1 muestra leyes de potencia para algunas propiedades termodinámicas, junto con los valores de exponentes críticos experimentales y calculados con ecuaciones clásicas, en función de la distancia al punto crítico definida en la escala de temperatura como $(T - T_c)/T_c = t$.

La forma de la curva de coexistencia, descrita por $\rho_{liq,v} - \rho_c$ (parámetro de orden, ver sección 1.5) está definida por el exponente crítico β , ν está asociado a la longitud de correlación ξ , y α , a la capacidad calorífica a volumen constante. Como se resaltó en la sección anterior, teorías clásicas de campo medio predicen valores de exponentes críticos erróneos (ver tabla 1.1).

Los exponentes críticos están relacionados entre sí a través de las igualdades/desigualdades críticas, las cuales se obtienen imponiendo las leyes de la termodinámica [10, 11],

$$\nu \cdot (2 - \eta) = \gamma \quad (1.10)$$

Tabla 1.1: Exponentes críticos calculados según ecuaciones de estado clásicas y experimentales

ley potencial	camino	valor clásico	valor experimental
$\kappa_T = \Gamma t ^\gamma$	isocora crítica	$\gamma=1$	$\gamma=1,24$
$C_V = A t ^{-\alpha}$	isocora crítica	$\alpha=0$	$\alpha=0,11$
$\rho_{l,v} - \rho_c = B t ^\beta$	curva de coexistencia	$\beta=0,5$	$\beta=0,326$
$\xi = \xi_0 t ^{-\nu}$	isocora crítica	$\nu=0,5$	$\nu=0,63$

$$\beta \cdot (\delta - 1) = \gamma \quad (1.11)$$

$$2 - \alpha = \beta \cdot (\delta + 1) \quad (1.12)$$

Sólo dos de los exponentes críticos son independientes.

Lamentablemente, la validez de las leyes de potencia se restringe a una zona extremadamente pequeña alrededor del punto crítico (apenas unos 0,3 °C para, por ejemplo, el CO₂), denominada zona asintótica. La extensión de las expresiones asintóticas a regiones más alejadas del crítico, no asintóticas, fue planteada por Wegner [12] mediante una expansión en serie, la cual suma términos de corrección y tiene la forma

$$Q - Q_c = Et^a \cdot (1 + E_1 t^\Delta + \dots) \quad (1.13)$$

donde E_1 es la amplitud del primer término de corrección de Wegner cuyo valor depende del sistema y $\Delta=0,51$.

La aplicación de esta serie está restringida, en general, a un intervalo no asintótico también pequeño ($t < 10^{-2}$). Para un análisis que se extiende varios órdenes de magnitud en t , la expansión de Wegner no es aplicable y se debe usar una función de *cruce* [13], la cual solapa ecuaciones clásicas con singulares (asintóticas).

La variación del exponente crítico desde su valor asintótico (no clásico) al clásico se define como exponente crítico efectivo, de acuerdo a las ecuaciones, 1.8

$$a_{\text{ef}} = d \log(Q)/d \log(t) \quad (1.14)$$

$$b_{\text{ef}} = -d \log(X)/d \log(t) \quad (1.15)$$

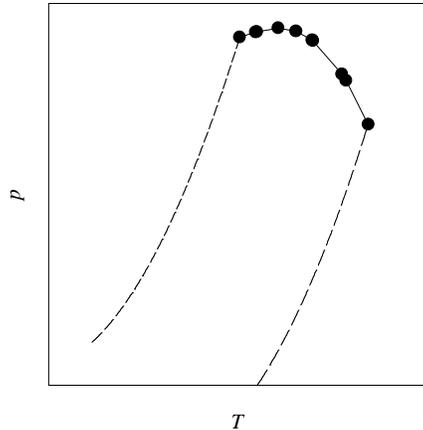
1.5. Universalidad del fenómeno crítico

Todos los sistemas fluidos que presentan equilibrio líquido-vapor, obedecen en el punto crítico las **mismas** leyes de potencia con los **mismos** exponentes críticos: desde los gases nobles como He [14] hasta los metales como Hg [15], o Cs [16]. Este hecho sorprendente, que constituye la esencia del fenómeno crítico, tiene su origen en el alcance de las fluctuaciones críticas: cerca del punto crítico la longitud de correlación supera al alcance de las interacciones intermoleculares, y entonces las particularidades de estas interacciones se vuelven irrelevantes.

Más sorprendente aun es el hecho que el mismo comportamiento se extiende a una amplia variedad de sistemas, físicamente muy diferentes, que presentan transiciones de segundo orden. Ejemplos de ellos son:

Sistemas fluidos: además de los sistemas de un componente, con un punto crítico líquido vapor, forman parte de este grupo sistemas multicomponentes con equilibrios Líquido-Líquido (LL) o Líquido-Vapor (LV). Por cada componente adicional en la mezcla, la dimensionalidad de la (hiper)superficie crítica aumenta en una unidad: un sistema puro posee un punto crítico aislado, sistemas binarios presentan líneas críticas (ver figura 1.4), los ternarios, superficies críticas.

Figura 1.4: Diagrama de fases para un sistema binario [4], equilibrio líquido-vapor (LV). Los círculos negros definen la línea crítica, que comienza y termina en los puntos críticos de los componentes puros

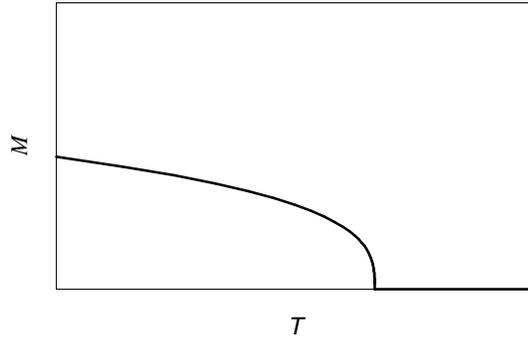


Ferromagnética-paramagnética: en ausencia de un campo magnético externo ($H = 0$), la magnetización espontánea (M) de un material ferromagnético, como el hierro, varía desde un valor no nulo para $T < T_c$ hasta cero a la temperatura crítica, llamada temperatura de Curie ($\phi = M$), ver figura 1.5.

Sistemas antiferromagnéticos: por debajo de cierta temperatura crítica (llamada temperatura de Néel) estos sistemas están constituidos por subredes interpenetradas, con magnetizaciones opuestas ($-M$ y M), las que se tornan cero por encima de dicha temperatura T_c .

En particular, el comportamiento crítico de sistemas magnéticos es especialmente importante para la comprensión del concepto de parámetro de orden. Por debajo de la temperatura de Curie, un sistema magnético presenta cierto orden ya que los espines están, al menos, parcialmente alineados,

Figura 1.5: Magnetización espontánea a campo cero en función de la temperatura



de modo de reducir la energía del sistema. La magnetización M del material es una medida de la fracción de espines apuntando en una misma dirección, una medida del *orden* del sistema. El aumento de la temperatura incrementa el ruido térmico y la correlación disminuye por competencia con el azar, la fracción neta de espines que apunta en una misma dirección disminuye. A la temperatura de Curie y por encima de ella, dicha fracción se hace cero, el ruido térmico prevalece, el sistema está en un estado "desordenado". Por ello, en un sistema magnético, a la magnetización espontánea M se la denomina *parámetro de orden*. En particular, en sistemas ferromagnéticos con espines uniaxiales, (sólo dos orientaciones posibles: \uparrow y \downarrow), el parámetro de orden magnetización es un escalar (dimensionalidad cero). En ese caso, el sistema guarda una enorme analogía con los sistemas fluidos: por debajo de la temperatura crítica existen dos estados posibles con densidades diferentes, que corresponden a estados con espines apuntando hacia arriba o hacia abajo; por encima de T_c sólo existe un estado, predomina el desorden. En sistemas fluidos cerca de un punto crítico LV, el rol del parámetro de orden M lo juega la diferencia entre la densidad del estado y la densidad crítica. La elección del parámetro de orden en sistemas multicomponentes no es tri-

vial, pero está generalmente determinada por consideraciones de simetría y referidas siempre al modelo de espines uniaxiales o modelo de Ising.

Esta analogía entre un sistema de espines y, por ejemplo, agua cuando ambos están en condiciones cercanas a sus respectivos puntos críticos, constituye una idea central en la comprensión del fenómeno crítico, y está fundada en lo que se conoce como Principio de Universalidad. Para caracterizar el comportamiento de un sistema cerca de un punto crítico, se le asigna a una de las clases universales, que quedan definidas a partir de la dimensionalidad d del problema, la dimensionalidad del parámetro de orden (escalar, vectorial, tensorial) y el alcance (largo o corto) de las interacciones. Los sistemas pertenecientes a una misma clase universal, por ejemplo la clase Ising-3D (con dimensionalidad 3, parámetro de orden escalar e interacciones intermoleculares de corto alcance) a la que pertenecen todos los fluidos cerca de sus puntos críticos, comparten los mismos exponentes críticos. Por ejemplo, la dependencia de la magnetización M (*parámetro de orden*) con la distancia al punto crítico (t) obedece una ley de potencia con un exponente crítico $\beta = 0,326$, idéntico al que describe la variación de ρ (parámetro de orden) a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor del H_2O (ver Tabla 1.1).

La universalidad del fenómeno crítico permite describir la termodinámica de las transiciones de fase cerca de una transición de segundo orden a través de leyes de potencia generalizadas según la ecuación 1.1. Si en la tabla 1.1 se reemplaza

$$\kappa_T \rightarrow \chi_T \text{ (susceptibilidad magnética)}$$

$$C_V \rightarrow C_M = -T\partial^2 F/\partial^2 T)_M$$

$$\rho_{l,v} - \rho_c \rightarrow M,$$

los exponentes críticos que relacionan las propiedades del sistema magnético con la distancia al crítico ($T_c = T_{\text{Curie}}$) toman *exactamente* los mismos valores que en los sistemas fluidos.

A ρ y M se las conoce como variables *isomorfas* [17]: Los potenciales

termodinámicos de sistemas líquido-vapor y magnéticos muestran la misma representación cuando se los grafica en función de ρ y M cerca de la transición de segundo orden.

1.6. Cálculo de exponentes críticos

1.6.1. Construcción de Kadanoff

Como se mencionó anteriormente, la idea propuesta por Kadanoff [18] marcó un punto de partida para la comprensión teórica del fenómeno. Kadanoff planteó un modelo de red, en el cual los sitios están ocupados por espines con orientación hacia arriba o hacia abajo. Cerca del punto crítico, debido al aumento de la longitud de correlación, sitios separados por distancias crecientes poseen espines alineados, generándose grandes dominios en los cuales los espines están mayoritariamente orientados en una dirección. Kadanoff sugirió reescalar el modelo de red por un factor L , con valores de L mayores que el tamaño de la celda y menores que la longitud de correlación. En el modelo reescalado, cada nuevo sitio con espin hacia arriba (hacia abajo) deriva de un sitio que estaba mayoritariamente constituido por celdas con espín hacia arriba (hacia abajo). Como el nuevo modelo es una buena aproximación del anterior, debe mantener la misma funcionalidad de sus propiedades termodinámicas aunque con distintos valores de las variables independientes. Es decir, tanto la longitud de correlación como la energía libre, son funciones homogéneas de sus variables independientes. Las ideas de Kadanoff fueron la base de la interpretación matemática conocida como grupo de renormalización (GR) que, aplicada al modelo Ising obtuvo valores teóricos de los exponentes críticos que se muestran en la Tabla 1.1.

1.6.2. Determinación experimental

• α :

El valor de α se determina por el ajuste de los valores medidos de C_V según la ecuación asintótica (ver tabla 1.8). Trabajos reportados incluyen estudios de puntos críticos de equilibrio líquido-vapor de gases nobles [14], fluidos moleculares [19], equilibrio líquido-líquido [20].

Las técnicas de calorimetría adiabática son las utilizadas para medir valores de capacidades caloríficas precisos [21]. Otras determinaciones del exponente están basadas en medidas isotérmicas (ver algo más).

• ν y γ : Las técnicas experimentales desarrolladas para determinar el valor de ν y γ se basan en medidas de dispersión de luz en la cercanía del punto crítico (la dispersión aumenta a medida que las condiciones se acercan a las críticas).

Dispersión de luz a ángulo fijo:

La luz dispersada que atraviesa la muestra, se detecta en un fotomultiplicador ubicado a un ángulo fijo $\theta = 90^\circ$, por ejemplo, respecto del haz. La expresión de la intensidad de luz tiene una contribución base I_0 y una crítica I_c ,

$$I_c = \frac{C\chi}{[1 + (q\xi)^2]^{1-\eta/2}} \quad (1.16)$$

donde χ es la susceptibilidad, C es una constante experimental, ξ es la longitud de correlación, η es una medida de la desviación respecto del comportamiento según la aproximación de Ornstein-Zernike [22]. Para los sistemas Ising 3D el valor máximo de $\eta = 0, 1$, en general para el ajuste de los datos se toma $\eta \sim 0$. q es el número de onda de las fluctuaciones críticas relacionado con la dispersión a $\theta = 90^\circ$, $q = 4\pi n/\lambda_0 \text{sen}(\theta/2)$, con λ_0 la longitud de onda del haz incidente (en general 632,8 nm) y n el índice de refracción de la muestra [23].

Medidas de turbidez:

La turbidez se define, según Puglielli y Ford [24], como la integral de la dispersión de luz en todos los ángulos por unidad de longitud.

$$\tau = \int_0^{360} I_c d\theta = \tau_0 f(\theta) t^{-\gamma} (1-t) + \tau_b \quad (1.17)$$

τ_0 es la amplitud de la turbidez crítica, τ_b la turbidez base. La función $f(\theta) = \theta^{-3}(2\theta^2 + 2\theta + 1) \ln(1 + 2\theta) - 2\theta^{-2}(1 + \theta)$ es conocida como el término de corrección de Ornstein-Zernike con $\theta = 2(2\pi n \xi_0 t^{-\nu} / \lambda_0)^2$.

La turbidez experimental se calcula, detectando la intensidad de luz en la misma dirección del haz según

$$\tau = -\frac{1}{b} \ln\left(\frac{I_m}{I_0}\right) \quad (1.18)$$

b es el paso óptico, I_m y I_0 son las intensidades del haz emergente de la muestra y referencia respectivamente. Los valores de turbidez se ajustan a la ecuación 1.17.

La ventaja de medir turbidez es que se pueden utilizar detectores con menor sensibilidad que los necesarios para medir dispersión de luz a ángulo fijo, ya que en la primera se detecta luz no dispersada.

La desventaja es

- β

El exponente β está asociado al parámetro de orden (Tabla 1.8). En sistemas fluidos, las determinaciones de β se basan en medir propiedades de fases coexistentes.

Las variables determinadas están relacionadas con el parámetro de orden a través de una ecuación analítica. Trabajos en sistemas heterogéneos (coexistencia) reportan medidas de *conductividad* [25], *concentración* [26], *índice de refracción* [27, 28] *densidad* [1, 29, 30, 31, 32, 33], *de fases coexistentes*. La identificación del parámetro de orden en sistemas multicomponentes no es trivial y será discutido con detalle más adelante.

1.7. Sistemas iónicos

Antecedentes del comportamiento crítico

1.7.1. Estudios teóricos

Los primeros trabajo teóricos para dilucidar el efecto del alcance del potencial intermolecular en el comportamiento crítico se remontan a Kac y Uhlenbeck [34].

Kayser y Raveche [35] estudiaron el comportamiento crítico asintótico de la función de correlación de a pares $C(r)$ en fluidos, usando potenciales que consideran interacciones de largo alcance, $u(r) \sim 1/r^n$. Sus resultados indican que para $n < 4,97$, el valor del exponente crítico comienza a alejarse del no-clásico. Años más tarde, Stell y colaboradores [36, 37, 38] estudiaron el comportamiento crítico de *sistemas Coulómbicos* que responden al Modelo Primitivo Restringido (MPR). Este modelo sencillo considera al fluido constituido por esferas duras, de igual diámetro σ y carga, definido en un dieléctrico continuo de constante dieléctrica ϵ . El potencial de interacción en función de la distancia entre los centros de los iones (r) está dado por

$$\phi_{ij}(r) = \infty \quad r < \sigma \quad (1.19)$$

$$\phi_{ij}(r) = z_i z_j u(r) \quad r \geq \sigma \quad (1.20)$$

con $u(r) = e^2/\epsilon r$, e la carga del electrón. i, j representan dos especies que interactúan con carga $z_i = -z_j$. De acuerdo a trabajos de simulación [39, 40], el modelo presenta un punto crítico a temperatura y densidad reducidas

$$T^* = \frac{k_B T_c}{\epsilon} = 0,04905 \pm 0,00015 \quad (1.21)$$

$$\rho^* = \rho/\sigma^3 = 0,078 \pm 0,002 \quad (1.22)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, ρ es la densidad de iones.

En base a la separación de la función de correlación total en dos términos, que cuantifican las correlaciones de masa y de carga respectivamente, la conclusión de *Stell y colaboradores* es que las fluctuaciones de carga no afectan el comportamiento crítico, y que por lo tanto, un sistema MPR presenta un comportamiento Ising.

En los últimos años, el comportamiento no clásico del punto crítico del MPR (generado por la divergencia de la longitud de correlación de fluctuaciones de densidad) no constituye ya materia de discusión. En los sistemas que presentan interacciones de largo alcance, se espera un *cruce* del valor del exponente crítico efectivo desde su valor no-clásico al clásico aún a distancias cercanas al crítico (cuando $\xi \sim$ alcance de las interacciones).

Hasta el presente, sólo un trabajo ha reportado un cruce del exponente crítico dentro de la zona asintótica [41, 42].

1.7.2. Estudios experimentales

Los trabajos que discuten el comportamiento crítico de sistemas iónicos, en su mayoría, clasifican los sistemas en coulómicos o solvofóbicos [23].

Los sistemas coulómicos son aquellos en los cuales las interacciones coulómicas (*largo alcance*) son las que llevan a la inestabilidad material de una mezcla, causando la separación de fases. Sus variables críticas reducidas (1.21) coinciden con las de MPR.

Los sistemas solvofóbicos, son aquellos en los cuales, dada una mezcla de $A + B$, la separación de fase se produce debido a que la interacción de moléculas de A con moléculas del mismo solvente (*interacción de corto alcance*) se ve favorecida respecto de la interacción $A - B$. El rol de las cargas en esta separación de fases sería secundario.

Esta clasificación tiene el propósito de agrupar a los sistemas según el

fenómeno microscópico (interacciones de largo o corto alcance) que interviene en la separación de fases.

El punto crítico del equilibrio líquido-vapor de sales fundidas presenta variables reducidas (según calculos extrapolados para el NaCl [43], $T^* = 0,067$ y $\rho^* = 0,05$), cercanas a las predichas por MPR y es por ello que las sales fundidas fueron unos de los primeros sistemas estudiados [44, 45]. Sin embargo el número de trabajos realizados es acotado, debido a que las altas temperaturas de ebullición limitan la precisión requerida cerca del punto crítico.

Existe una gran variedad de sistemas iónicos (al menos un componente es iónico) que presentan equilibrio líquido-líquido con temperaturas críticas cercanas a la temperatura ambiente. Por lo tanto el estudio del comportamiento crítico de sistemas iónicos se volcó, principalmente, a determinaciones experimentales en estos sistemas.

El sistema sodio-amoniaco (Na-NH_3) fue uno de los primeros estudiados [46, 47, 48]. A $-41,96^\circ\text{C}$, presenta separación de fases, una diluída de color azul, formada por Na^+ y electrones y otra concentrada de color bronce, conteniendo átomos de Na. Sus variables reducidas son $T_c^* = 0,14$ y $\rho_c^* = 0,1$. El análisis de la curva de coexistencia mostró un cruce del exponente crítico desde valores Ising a campo medio alrededor de 1°C de distancia de la temperatura crítica.

Basándose en las consideraciones del modelo de MPR, *Pitzer* [41, 42], eligió al sistema formado por trietil n-hexil amonio trietil n-hexil borato ($\text{N}_{2226}\text{B}_{2226}$) en difenil eter, el cual, según el autor, presenta separación de fases producidas por interacciones electrostáticas. *Singh* y *Pitzer* determinaron la curva de coexistencia y como resultado de dicho estudio concluyeron que ésta estaba mejor representada por un valor de exponente crítico de *campo medio* en el intervalo de trabajo ($10^{-4} < t < 10^{-3}$), aunque la región más cercana al punto crítico ($t < 10^{-4}$) no arrojaba resultados decisivos.

A raíz de las primeras publicaciones de *Pitzer* en 1985/88, el estudio de sistemas iónicos generó más interés. Los estudios se enfocaron a trabajar con soluciones de sales con tamaños semejantes de catión y anión y solventes variados, de constante dieléctrica entre 5 y 10, con el fin de compararlos con el modelo MPR. En particular, en muchos trabajos se usaron sales de amonio con cadenas alquílicas (con variables reducidas cercanas al MPR).

Una década más tarde, *Wiegand y colaboradores* [49] estudiaron el mismo sistema que *Pitzer* ($N_{2226}B_{2226}$) en la zona de dos fases y en la homogénea. Si bien la temperatura crítica coincidió con la de *Pitzer*, observaron un comportamiento *no clásico* en todo el intervalo de trabajo ($10^{-4} < t < 10^{-1}$). Esta discrepancia aún hoy en día continúa sin explicación.¹

Japas y Levelt Sengers [26] estudiaron el sistema formado por bromuro de tetrapentilamonio y agua, Pe_4NBrA en el intervalo (131,85-119,85) °C en coexistencia y por arriba de la temperatura crítica. En dicho trabajo remarcan la importancia de la precisión de los datos obtenidos en la determinación de los exponentes críticos, encontrando comportamiento Ising para su sistema.

Pitzer realizó un estudio sistemático de mezclas de picrato de tetrabutilamonio en varios solventes orgánicos a fin de abarcar un intervalo amplio de constantes dieléctricas [51, 52, 53]. Los solventes utilizados fueron, en orden creciente de constante dieléctrica, 1-tridecanol, 1-dodecanol, undecanol, que forman soluciones consideradas *coulómbicas*; 1,2 butanodiol y 1,4 butanodiol, cuyas soluciones con picrato de tetrabutilamonio son considerados de tipo *solvofóbicos*. Las medidas realizadas fueron de dispersión de luz en la zona de una sola fase en un intervalo de distancias al crítico de aproximadamente $10^{-4} < (T - T_c)/T_c < 7 \cdot 10^{-2}$. Si bien encontraron un cruce del valor

¹un primer trabajo del mismo grupo [50] muestra un valor de exponente crítico clásico que coincidía con los resultados de *Pitzer*. Tiempo después [49], demostraron que la muestra era químicamente inestable y un estudio más cuidadoso conluyó en un exponente Ising, corrigiendo el trabajo anterior.

del exponente crítico de Ising a clásico, la variación de ϵ con la temperatura mostró una dependencia $T_c \propto 1/\epsilon$, distinta a la de MPR, $T_c \propto \epsilon$, con lo cual la discusión de estos resultados en base a MPR es cuestionable.

Kleemeier y colaboradores también realizaron un estudio en sistemas formados por picrato de tetrabutyl-amonio [54] en la zona de coexistencia de fases. Si bien observaron en algunos sistemas un cruce del valor del exponente efectivo hacia el comportamiento clásico, todos los sistemas evidenciaron un comportamiento no clásico en la zona asintótica.

El sistema nitrato de etilamonio en *n*-octanol (*Coulómbico*), a partir de estudios de viscosidad [55] y dispersión de luz [56, 57] en la zona homogénea y de estudios en coexistencia de fases [58, 59], así como ioduro de tetrabutylpropilamonio y agua [23], naftalen sulfonato de tetra-*n*-butilamonio en tolueno [60], mostraron un comportamiento no clásico en todo el intervalo de trabajo.

El sistema ternario formado por dioxano, agua y cloruro de potasio (DAK-Cl) fue estudiado por *Bianchi y Japas* [1]. La temperatura reducida es cercana a la del sistema Na-NH₃ ($T_c^*=0.2$ y $T_c^*=0.14$ para DAKCl) por lo cual fue elegido con el fin de estudiar la posibilidad de un cruce del exponente crítico del parámetro de orden de valores Ising a valores de campo medio. *Bianchi y Japas* observaron el cruce, seleccionando como parámetro de orden la diferencia de densidades entre las dos fases coexistentes. Estos resultados marcaron el punto de partida de este trabajo de tesis:

La primera parte de este trabajo se aboca al estudio del sistema DAKCl en la zona homogénea y heterogénea. La motivación de estudiar la zona de una sola fase fue confirmar el cruce del valor del exponente crítico efectivo, de la susceptibilidad, desde el régimen no clásico al clásico. En el marco de la curva de coexistencia, se estudió la posibilidad de analizar otra variable como parámetro de orden y determinar si los resultados están condicionados a la selección del mismo. Las variables que se presentan son índice de refracción,

solubilidad de sal, concentración de dioxano. El intervalo de temperatura estudiado permite abordar el estudio asintótico y no asintótico al punto crítico.

En los últimos años [61, 62, 63, 64], se planteó la existencia de puntos multicríticos en sistemas iónicos de constante dieléctrica media, causado por el acoplamiento de dos parámetros de orden, uno asociado a fluctuaciones de densidad de masa y otro a fluctuaciones de densidad de carga. Los resultados obtenidos para DAKCl en el trabajo de *Bianchi y Japas*, dejan abierta la posibilidad de que el valor del exponente crítico efectivo muestre una tendencia a valores mayores que los de campo medio de sistemas con punto crítico simple.

Otros reportes experimentales en sistemas ternarios, plantean la posible aparición de un punto tricrítico, 3-metilpiridina - agua - bromuro de sodio [2], o singularidades que estarían asociadas a dicho fenómeno [3], dioxano - agua - nitrato de litio.

La segunda etapa de esta tesis se dedicó a ampliar el estudio de dichos sistemas con el fin de afirmar o descartar la emergencia de un punto tricrítico presente en los mismos.

El Capítulo 2 abarca el estudio completo del sistema dioxano - agua - cloruro de potasio. Descripción de los equipos de medida, análisis de los resultados y discusión sobre la importancia de la selección correcta del parámetro de orden. Conclusiones.

El Capítulo 3 incluye una introducción al fenómeno multicrítico y el estudio de sistemas ternarios con el objeto de determinar la existencia de un punto tricrítico. Conclusiones.

El capítulo 4 plantea un tratamiento termodinámico global para sistemas ternarios que abarca la zona asintótica y no-asintótica al punto crítico. Finalmente, se presentan conclusiones del trabajo

Capítulo 2

DAKCl

Dioxano - Agua - Cloruro de Potasio

... The results of the present experiments are not in contradiction with that scenario, as the effective exponent observed seems to grow beyond the mean-field value $1/2$...

H. L. Bianchi and M. L. Japas, J. Chem. Phys. 115, 22, 10472 (2001).

2.1. Introducción

El sistema ternario dioxano-agua-cloruro de potasio (DAKCl), tiene propiedades interesantes. Dioxano y agua, son dos solventes de polaridades muy distintas, como lo reflejan sus diferentes constantes dieléctricas $\epsilon_{\text{agua}}=78,4$ y $\epsilon_{\text{diox}}=2,1$. Pese a ello, son miscibles en todo el intervalo de concentraciones. El agregado de sal induce una separación de fases en el sistema, en una de ellas el componente mayoritario es dioxano y la otra es el agua en la la cual se disuelve mayoritariamente la sal.

La curva de coexistencia presenta temperatura consoluta inferior (T_c) que varía con la concentración de sal, generando una línea crítica que termina en la temperatura crítica del sistema dioxano-agua saturado con KCl (punto crítico final).

Bianchi y Japas [1] estudiaron la curva de coexistencia del sistema dioxano - agua - KCl saturado en dicha sal. En estas condiciones el estudio del sistema ternario se reduce al análisis del equilibrio líquido-líquido de un sistema pseudobinario (mismo número de grados de libertad que un sistema binario).

Los resultados de la zona de miscibilidad parcial del sistema DAKCl [1] con parámetro de orden $=\rho_{\text{inf}} - \rho_{\text{sup}}$ (inf y sup se refieren a fase inferior y superior, respectivamente) indica que, a $t_x \sim 10^{-2}$, se observa un cruce del exponente efectivo β_{ef} , desde el valor Ising a valores cercanos al clásico .

Estos resultados motivaron la continuidad del estudio sobre el sistema DAKCl. Uno de los objetivos fue estudiar el sistema en la zona de miscibilidad total, con el fin de observar el cruce del exponente crítico efectivo de la susceptibilidad (γ). Para ello se midió la turbidez de la mezcla homogénea a lo largo de la isocora crítica.

Otro objetivo estuvo enfocado en el análisis del parámetro de orden, la dependencia de los resultados con la variable elegida. Se realizaron deter-

minaciones de índice de refracción, concentración de sal, se calculó fracción másica de dioxano. Las diferentes variables se comparan entre sí y se determina la consistencia con los datos reportados por *Bianchi y Japas*.

2.2. Región homogénea

2.2.1. Condiciones experimentales

El estudio en la región homogénea del sistema dioxano - agua - KCl se realizó mediante la determinación de la turbidez, propiedad directamente relacionada con la susceptibilidad (ver introducción, ecuación 1.17), a lo largo de la isopleta crítica (composición constante). El objetivo original fue medir la turbidez de la misma muestra (solución saturada en sal) descrita en la primer parte de este capítulo. Sin embargo, en el transcurso del trabajo se evidenció la imposibilidad de realizar las determinaciones sobre la solución saturada. Para acelerar el establecimiento del equilibrio sólido-solución, en los estudios de la curva de coexistencia la muestra se agitaba vigorosamente. En el estudio de turbidez, para las temperaturas más próximas al punto crítico, la agitación de la muestra provoca una enorme perturbación y genera dominios inhomogéneos que decaen muy lentamente, con tiempos de relajación que están en la escala de los días. Este hecho fue verificado experimentalmente midiendo, con y sin agitación, la turbidez de un sistema binario (*c*-C₆H₁₂ - metanol) previamente estudiado [65]. El efecto de la agitación en los tiempos de estabilización de las medidas fue equivalente al encontrado en el sistema dioxano - agua - cloruro de potasio.

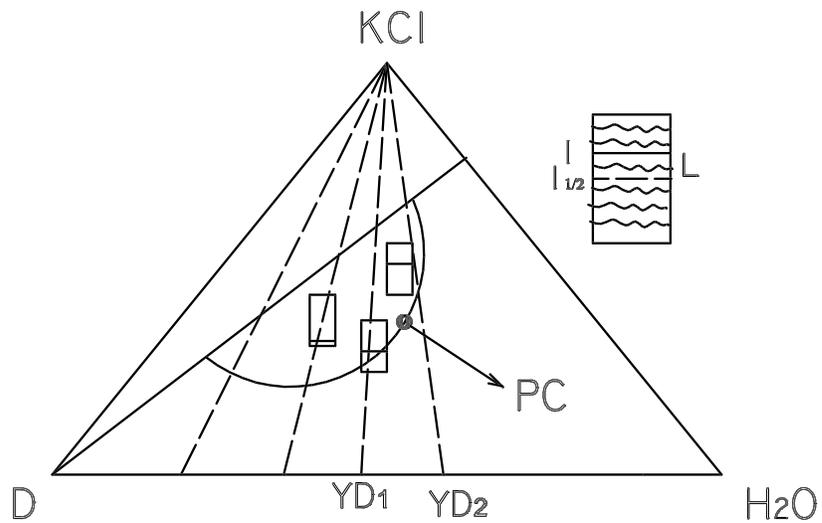
Las dificultades experimentales asociadas a mantener una muestra termostatzada dentro de un intervalo de 10 m°C durante días, ya sea para que se establezca el equilibrio de solubilidad de la sal en la solución no agitada o para que relajen las inhomogeneidades provocadas por la agitación,

deterioran la reproducibilidad de los resultados. En consecuencia, las determinaciones de turbidez se realizaron sobre una muestra subsaturada en KCl. En ausencia de agitación, el equilibrio se alcanza en un tiempo aproximadamente 10 veces menor que la muestra agitada.

2.2.2. Composición y temperatura crítica

La composición crítica de la mezcla subsaturada se determinó preparando varias mezclas de composiciones mayores y menores que la composición crítica de la mezcla saturada, $z = n_D/(n_D + n_A) = 0,295$. Las preparaciones, contenidas en distintos tubos de hemólisis, se sumergieron en un baño termostatzado a T constante. Las muestras (heterogéneas) se diluyeron con soluciones de dioxano y agua, respetando la relación inicial $y_D = n_D/n_A$ de cada una, hasta la desaparición del menisco (ver figura 2.1). En cada caso, se determinó la cantidad de solución necesaria para producir la transición a un sistema homogéneo, o sea la composición de la misma (x_{KCl} , x_D , x_{H_2O}), y última posición del menisco (l) respecto de la mitad de la altura de la solución ($l_{1/2}$), $L = l - l_{1/2}$. La composición crítica, $z = 0,252$ y $m_{KCl} = 0,586 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, se calculó como el valor medio entre la composición del tubo con el mínimo $L > 0$ y la del tubo con el máximo $L < 0$.

Figura 2.1: Representación esquemática del procedimiento seguido para la determinación de la composición crítica de la mezcla subsaturada. $y_D = n_D/n_A$, $l_{1/2}$ es la mitad de la altura de la solución, l , es la altura del menisco y $L = l - l_{1/2}$. El círculo negro, indica la posición del punto crítico, PC



La determinación de la temperatura crítica se realizó tomando el valor medio entre la temperatura más baja y la más alta de aparición y desaparición del menisco respectivamente, $T_c=70,286 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ m}^\circ\text{C}$.

2.3. Medidas de turbidez

2.3.1. Desarrollo experimental

Materiales

Se preparó una solución de KCl (Mallinckrodt, pro analysis) en agua, de concentración $n_{\text{KCl}}/n_{\text{A}} = 0.02795$, la proporción KCl/H₂O de la mezcla crítica. Se filtró dicha solución a través de un filtro Millipore para eliminar posibles contaminantes (dispersiones). A esta solución se le agregó la cantidad de dioxano (Merck pro analysis) filtrado de modo de obtener una solución de concentración final $z=0,252$ (fracción molar de dioxano en ausencia de sal) y $m_{\text{KCl}}=0,586$ (molalidad de KCl). Las determinaciones de turbidez se realizaron contra una referencia, la cual se preparó con igual relación de $n_{\text{D}}/n_{\text{A}}$ pero sin agregado de sal.

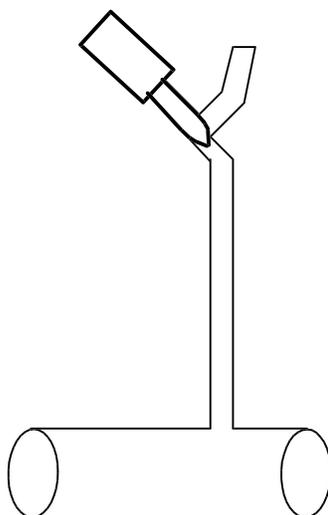
Determinación de la turbidez

Las determinaciones de turbidez requieren cuidados especiales para evitar que fuentes de dispersión de luz ajenas a la muestra contribuyan a la medida. Así, la presencia de partículas en suspensión en el aire o en el agua de termostatización pueden afectar el resultado. Una forma de evitar esas contribuciones espúreas es llevar el haz de luz por un medio de características inalterables desde la fuente hasta la muestra y desde ésta al detector, una guía del haz que permanezca inalterada con el paso del tiempo y con los cambios de temperatura del baño termostático. Aún así, subsisten correcciones por reflexiones de Fresnel que ocurren en las interfaces, y que son función

de la temperatura, que deben ser tenidas en cuenta. Otra manera de proceder, es realizar las determinaciones de turbidez en forma relativa, respecto de una referencia que sea análoga a la muestra pero que no presente ningún efecto crítico en la dispersión de luz. De esta manera, en promedio la contribución del agua de termostatación o del aire quedan automáticamente descontadas.

En este trabajo se optó por la segunda solución. El equipo de medida fue diseñado de forma tal que los valores de turbidez de la muestra se determinaron respecto de un valor de referencia. Para ello se emplearon dos cubetas cilíndricas idénticas de vidrio de 10 cm de paso óptico con ventanas de cuarzo (225-PY, Hellma) a las cuales les fue soldado un tubo de vidrio con llaves de teflón por donde se cargaron las soluciones, según muestra en la figura 2.2.

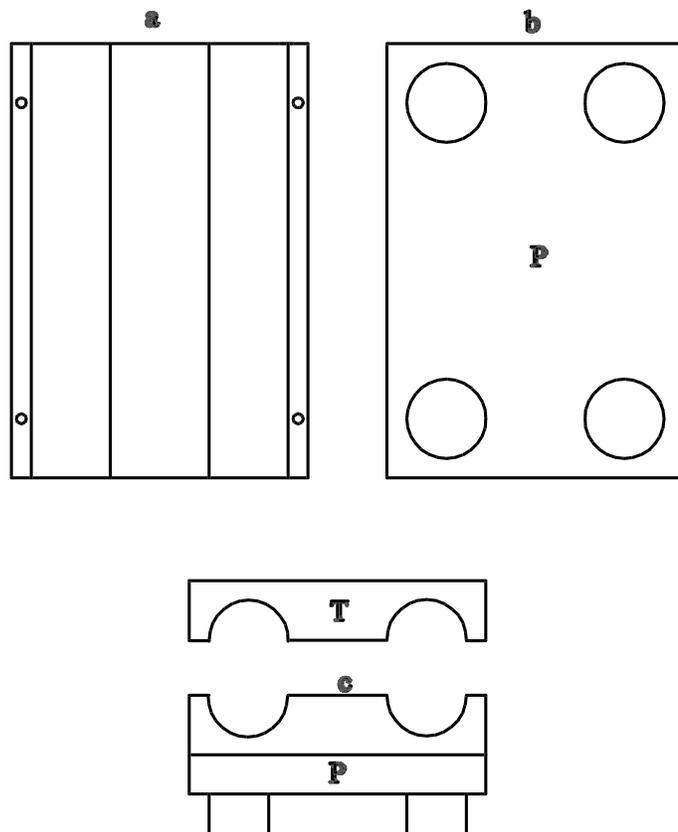
Figura 2.2: cubeta utilizada para medidas de turbidez



Las cubetas se ubicaron en direcciones paralelas sobre un portacubetas especialmente diseñado (ver figura 2.3), que consiste en un soporte con canaletas donde se ubican las cubetas (a) y sobre las mismas, se apoya una tapa (T) que se atornilla al soporte (a). Una vez atornilladas se calza el soporte en una plataforma (P) sostenida por cuatro pilares de aproximadamente 2 cm de alto, los cuales la separan del piso y permiten la circulación de agua por debajo de la misma. Los pilares están pegados al piso del recipiente termostático con pegamento resistente al agua y a alta temperatura, asegurando la posición de las cubetas durante las medidas.

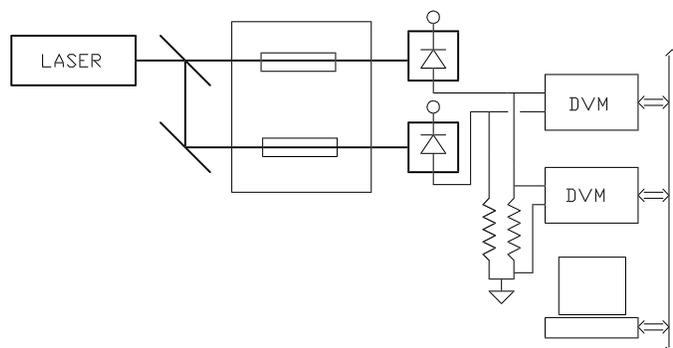
La temperatura del baño termostático fue regulada por un controlador de temperatura (Hart), con una estabilidad de ± 5 m°C, aún por períodos largos. Para ello, fue necesario desacoplar la temperatura del mismo de los cambios en la temperatura ambiente, haciendo circular, por un serpentín, agua desde una fuente fría de temperatura controlada (criostato). Para reducir la contribución del fluido de termostatización (agua destilada) a la dispersión de luz, la misma era continuamente filtrada con un filtro on-line. La temperatura se midió con un termistor con una precisión de 3 m°C.

Figura 2.3: Soporte de cubetas. P es la plataforma adherida a la base del recipiente termostático, T es la tapa que apoya sobre las cubetas y se atornilla al soporte. a-Vista desde arriba de soporte con canaletas para ubicar las cubetas. b-vista desde abajo de la plataforma sostenida por cuatro pilares de aproximadamente 2 cm de alto, los cuales la separan del piso y c- vista de perfil de todo el portacubetas



El diseño completo del equipo de medida se muestra en la figura 2.4: un haz de láser He-Ne linealmente polarizado (Scientifica Cook, Ltd.) es dividido por un divisor de haz (BS, Oriel). Uno de los haces salientes atraviesa la muestra. Un espejo direcciona el segundo haz emergente del divisor hacia la referencia. Luego de atravesar las cubetas sumergidas en el baño termostático, los haces son detectados por dos fotodetectores idénticos (BPW21, RS), la fotocorriente se mide como la caída de potencial, V , que se produce cuando la corriente pasa a través de una resistencia de $3K\Omega$. Los detectores fueron ensamblados con una configuración puente, de modo de realizar la medida en forma diferencial.

Figura 2.4: Equipo de medida de turbidez



El láser y los detectores fueron montados en una mesa óptica Oriel. En cambio, el baño termostático con las cubetas fue ubicado en el paso del haz pero por encima de la mesa óptica, desacoplado mecánicamente de la misma, de modo de evitar que las vibraciones del motor de agitación del baño afecten la señal que llega al detector, reduciendo así sensiblemente el ruido.

Los valores de turbidez fueron calculados según

$$\tau = -\frac{1}{b} \ln \left(\frac{V_m}{V_r} \right) \quad (2.1)$$

con b , el paso óptico, 10,0 cm, V_r es la diferencia de potencial sobre la rama del haz de referencia y $V_m = V_r - \Delta V$, donde ΔV es la diferencia de la caída de potencial entre los dos detectores, ver figura xx.

Las medidas involucraron varias etapas para asegurar el valor de turbidez de equilibrio:

1- una vez estabilizada la temperatura, se tomaron registros de los valores de intensidad cada 10 segundos durante períodos de 30 minutos. Este protocolo se repitió hasta no observar cambios significativos en la señal ($\Delta\tau \leq 10^{-4}$).

2-Cada detector, ubicado sobre un posicionador x-z, se desplazó hasta leer el máximo valor de intensidad.

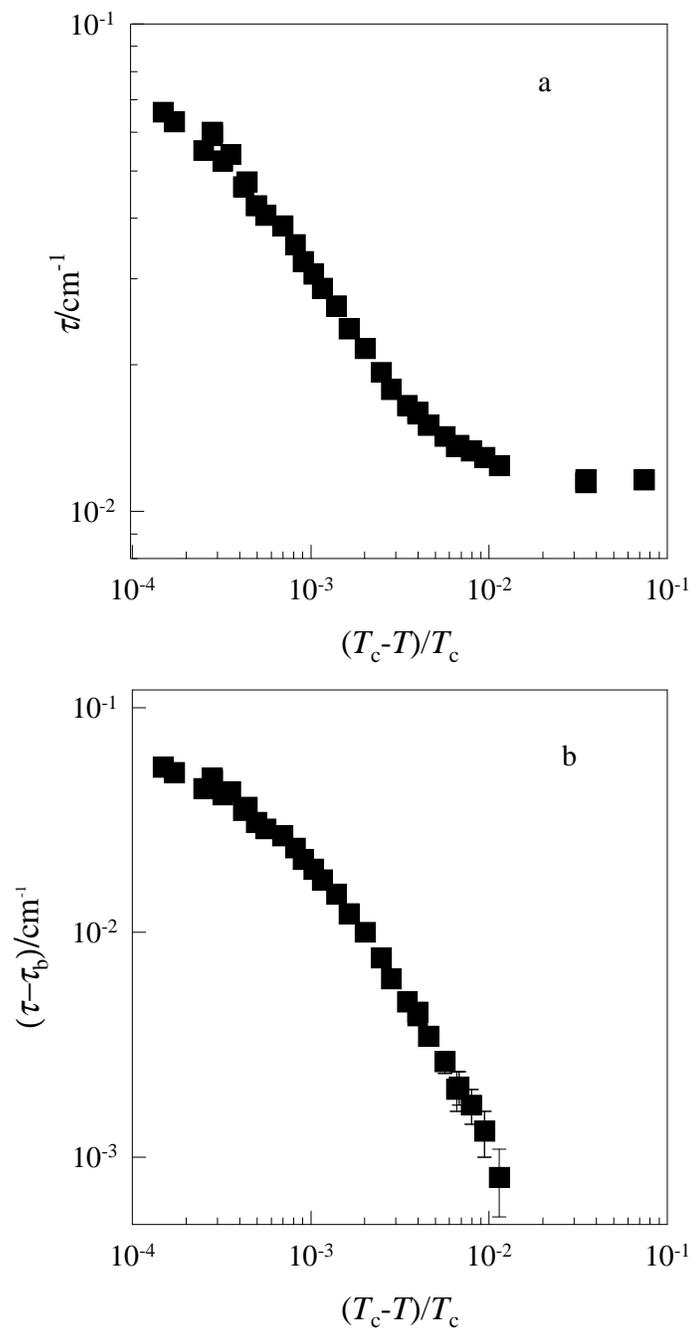
3-Se limpiaron las dos caras exteriores de las paredes del baño termostático por las cuales atravesaban los haces.

En cada paso se midió la turbidez varias veces y se repitió el mismo paso hasta reproducibilidad de la señal.

Los valores de turbidez determinados se vuelcan en la figura 2.5 y la tabla 2.1

Tabla 2.1: datos experimentales de turbidez para $m_{\text{KCl}}=0,586$, $z=0,252$ en la mezcla DAKCl en función de la temperatura

τ cm^{-1}	T $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\tau \cdot 10^3$ cm^{-1}	τ cm^{-1}	T $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\tau \cdot 10^4$ cm^{-1}
0,0660	70,235	9	0,0216	69,594	3
0,0630	70,227	10	0,0193	69,434	3
0,0551	70,200	6	0,0178	69,316	1
0,0600	70,190	4	0,0165	69,092	1
0,0524	70,176	4	0,0159	68,923	2
0,0540	70,164	3	0,0160	68,919	2
0,0464	70,142	3	0,0151	68,720	1
0,0475	70,136	4	0,0143	68,343	1
0,0424	70,116	3	0,0136	68,025	3
0,0405	70,094	2	0,0137	67,960	2
0,0385	70,047	1	0,0129	67,048	1
0,0353	70,005	0,9	0,0124	66,370	0,7
0,0326	69,975	0,8	0,0115	58,298	3
0,0307	69,930	0,7	0,0116	58,290	1
0,0287	69,888	0,7	0,0116	44,786	2
0,0237	69,723	0,4			

Figura 2.5: Medidas de turbidez (a) y turbidez sustraída la turbidez base τ_b (b)

2.3.2. Resultados

El análisis de los resultados experimentales en términos de teoría de fenómeno crítico se realizó resolviendo la ecuación (1.17) bajo la aproximación de Ornstein Zernike, la cual es sólo es válida para valores de $q\xi < 30$, siendo q el vector de onda y ξ la longitud de correlación. Los resultados obtenidos son consistentes dicha aproximación. La ecuación (1.17) dentro de la aproximación de Ornstein Zernike está dada por:

$$\tau = \tau_0 f(\theta) t^{-\gamma} (1-t) \left(1 + \Gamma_1 t^\Delta + \dots\right) + \tau_b \quad (2.2)$$

donde t indica la temperatura reducida $t = (T_c - T)/T_c$, τ_0 es la amplitud de la turbidez crítica, τ_b la turbidez base y γ el exponente crítico de la susceptibilidad. El término entre paréntesis representa la corrección al comportamiento no asintótico, según la expansión de Wegner, siendo $\Delta = 0,51$ y Γ_1 la amplitud del primer término de corrección [12]. La función

$$f(\theta) = \theta^{-3}(2\theta^2 + 2\theta + 1) \ln(1 + 2\theta) - 2\theta^{-2}(1 + \theta) \quad (2.3)$$

es el término de corrección de Ornstein-Zernike desarrollado por Puglielli y Ford con $\theta = 2(2\pi n \xi_0 t^{-\nu}/\lambda_0)^2$ [24], donde ξ_0 es la amplitud crítica de la longitud de correlación y ν su correspondiente exponente crítico. El índice de refracción de la muestra ($n = 1,390$) se determinó a la longitud de onda del láser He/Ne $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Los datos experimentales se ajustaron con una regresión no lineal, algoritmo de Levenberg-Marquardt.

El ajuste, con parámetros τ_0 , τ_b y ξ_0 , se realizó minimizando la función $\chi^2 = (\tau_{\text{exp}} - \tau_{\text{calc}})^2 / \sigma_i^2$, donde τ_{exp} es la turbidez medida, τ_{calc} es la calculada en el ajuste y σ_i la incerteza de la medida, obtenida propagando las incertezas experimentales en τ , T y T_c

$$\sigma_i^2 = \sigma_{\tau_i}^2 + \left(\frac{\gamma \tau_{\text{exp}}}{T - T_c}\right)^2 \left[\sigma_T^2 + \left(\frac{T}{T_c} \sigma_{T_c}\right)^2 \right] \quad (2.4)$$

con $\sigma_{\tau_1} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_T = 3 \text{ m}^\circ\text{C}$ y $\sigma_{T_c} = 10 \text{ m}^\circ\text{C}$ incertezas experimentales. Los exponentes críticos γ y $\nu = \gamma/(2 - \eta)$ se fijaron en sus valores Ising ($\gamma = 1,24$, $\eta = 0,033$) o clásicos ($\gamma = 1$, $\eta = 0$).

La determinación experimental (turbidez) se realizó a lo largo del camino perpendicular al isomorfo, isopleta crítica (composición constante). Fisher [66] demostró que, cuando la determinación se realiza en un camino no isomorfo, los exponentes críticos se corrigen o se renormalizan según $\gamma \rightarrow \gamma/(1 - \alpha)$ (γ es un ejemplo, la renormalización $1/(1 - \alpha)$, se aplica a todos los exponentes críticos). Por lo tanto, se consideró el valor de $\gamma = 1,39$. La tabla 2.2 muestra los resultados del ajuste.

Tabla 2.2: Resultado del ajuste de la turbidez

Ajuste	γ	ξ_0 nm	$\tau_0 \cdot 10^6$ cm^{-1}	τ_b cm^{-1}	Γ_1	χ^2
A	1	0,59	8,20	0,0107	0	2,64
B	1	1,11	13,76	0,012	-9,47	0,94
C	1,24	0,49	2,05	0,0112	0	0,93
D	1,24	0,62	2,77	0,0116	-4,90	0,72
E	1,39	0,38	0,86	0,0114	0	0,63
F	1,39	0,40	0,90	0,0114	-0,67	0,64
G	1,44	0,32	0,50	0,0114	—	0,63

Los ajustes A y B se realizaron considerando los valores clásicos de los exponentes críticos; en la primera empleando la expresión asintótica, mientras que en la segunda se incluyó un término de corrección de Wegner. Las desviaciones obtenidas con los parámetros de A, son las mayores. El ajuste es mejor en B, cuando se considera $\Gamma_1 \neq 0$, aunque el mismo toma valores

que, en módulo, son extremadamente altos. Además, el valor de ξ_0 que se obtiene para el ajuste B es extremadamente grande ($\xi_0 \sim$ tamaño molecular), compatible con sistemas extensos o fuertemente asociados en cuyo caso se plantea una nueva escala de longitud ξ_D que toma valores más grandes que los tamaños moleculares, como se observa en análisis de sistemas poliméricos [67]. Las mismas observaciones se ven en los ajustes C y D, con valores menores en los χ^2 .

Los ajustes E y F muestran que los datos se ajustan bien considerando renormalización de Fisher, si se considera el primer término de corrección de Wegner, no mejora el ajuste, resultado que justifica los altos valores de Γ_1 obtenidos en los ajustes B y D (con $\gamma = 1; 1, 24$).

En el ajuste G, γ se consideró un parámetro ajustable. El valor obtenido excede el valor del exponente renormalizado, lo cual justifica el mejor ajuste obtenido con $\gamma = 1, 39$.

La relación entre la distancia al crítico en la dirección isomorfa de campo constante $t(\mu)$ y la de dirección perpendicular a densidad constante $t(x_c)$ está dada [68], según la teoría [69, 70] por

$$\frac{t(x_c)}{t_2} \sim \left(\frac{t(\mu)}{t_2} \right)^{1-\alpha} \cdot \left[1 + \left(\frac{t(\mu)}{t_2} \right)^\alpha \right] \quad (2.5)$$

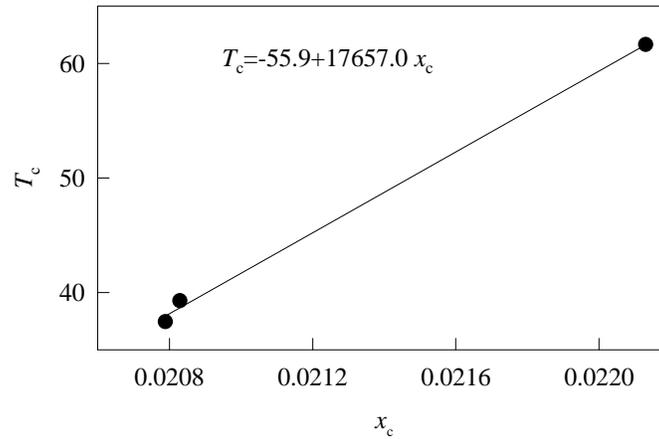
donde t_2 es la temperatura característica definida

$$t_2 = \left[A_0 \bar{x}_c (1 - \bar{x}_c) \left(\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx_c} \right)^2 \right]^{1-\alpha} \quad (2.6)$$

\bar{x}_c es el valor medio de la fracción molar de KCl, $A_0 \sim 0, 18v_0/\xi_0^3$ [71], v_0 se estima del volumen molar. Si $[t(\mu)/t_2]^\alpha \gg 1$, $t(\mu) \sim t(x_c)$, el exponente no se renormaliza. A $[t(\mu)/t_2]^\alpha \ll 1$, $t(\mu) \sim [t(x_c)/t_2]^{1/(1-\alpha)}$, el exponente debe ser renormalizado.

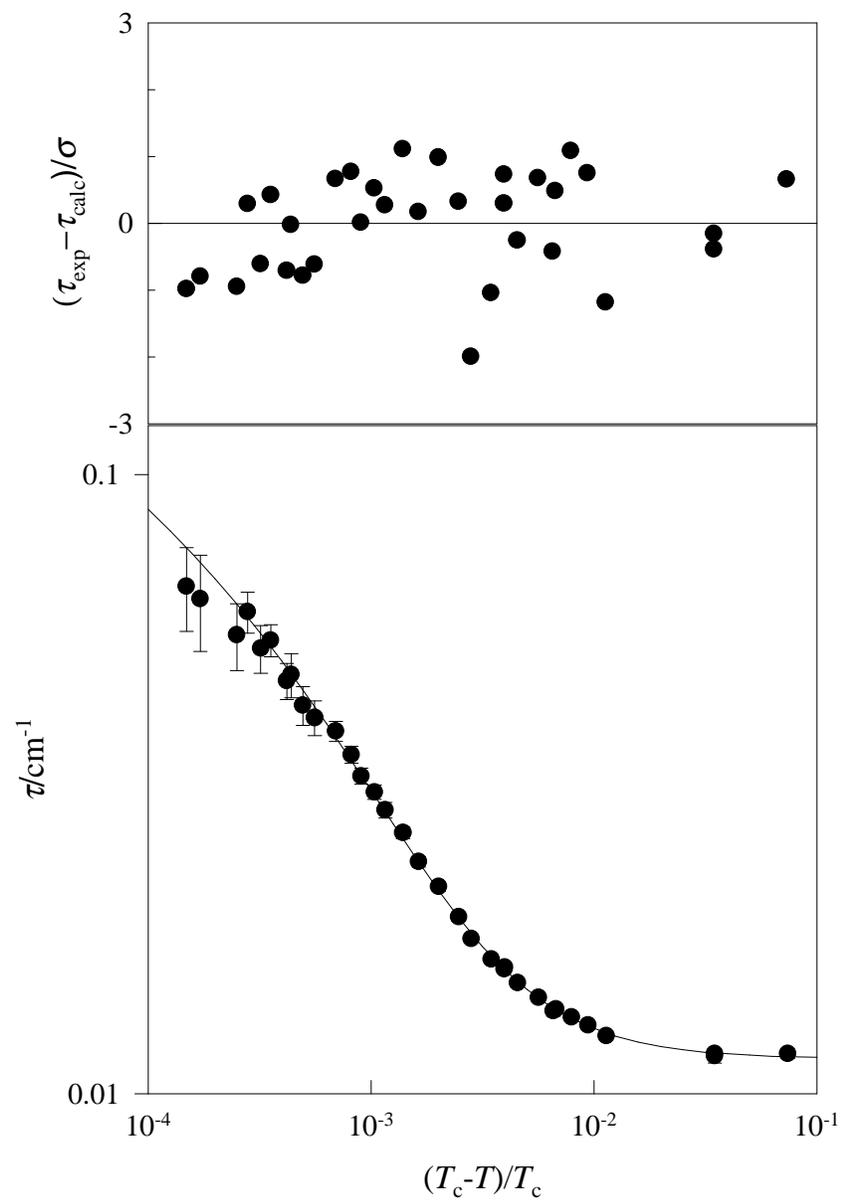
Se calculó dT_c/dx_c determinando experimentalmente la composición crítica de tres isoterms. Como muestra la figura 2.6, el valor de t_2 (extremadamente grande), confirma la renormalización del exponente.

Figura 2.6: Cálculo de la temperatura característica t_2 . Determinación de $d \ln T_c / dx_c$



Se descarta el comportamiento de campo medio en el intervalo de temperatura medido. La figura 2.7 muestra los datos experimentales juntos con los calculados con los parámetros del ajuste E. Como se observa en la misma, la baja turbidez de la muestra restringió el intervalo de distancia al punto crítico medido. A valores de $t > 10^{-2}$, la muestra alcanza su turbidez base y no se puede obtener información relevante a distancias mayores del punto crítico.

Figura 2.7: Ajuste de los datos de turbidez según la ecuación 2.2



2.4. Curva de coexistencia

Desarrollo experimental

2.4.1. Materiales

Se preparó una solución de agua MilliQ y dioxano (Merck pro analysis), previamente filtrado, de fracción molar de dioxano $z = n_D/(n_D + n_A) = 0,295$. Se colocaron aproximadamente 70 mL de la solución en la cubeta de medida y se agregó exceso suficiente de KCl (Mallinckrodt).

2.4.2. Determinación de la temperatura crítica

La temperatura del baño termostático fue regulada por un controlador de temperatura (Hart) y con circulación de fuente fría de agua. Se midió con un termistor con una precisión de 5 m°C.

La temperatura crítica se determinó como la temperatura media entre la mayor y menor temperatura a la cual se observó una y dos fases respectivamente, siendo $T_c = (38,771 \pm 0,027)^\circ\text{C}$.

2.4.3. Métodos de medida. Índice de refracción

El índice de refracción fue usado directamente en varios trabajos, como parámetro de orden para el estudio de la curva de coexistencia [42, 72]; dado que está directamente relacionado con la composición a través de la ecuación de Lorentz-Lorenz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi\rho N_A \sum_i \alpha_i(\lambda)F_i \quad (2.7)$$

donde n es el índice de refracción, F_i la fracción másica del componente i y $\alpha_i(\lambda)$ es la polarizabilidad del componente i calculada para la longitud de onda del haz con el cual se mide n y ρ es la densidad másica de la mezcla.

El índice de refracción se determinó midiendo el ángulo de mínima desviación: cuando un haz atraviesa una celda cuyas paredes forman un cierto ángulo α ($\alpha \neq 0$), dicho haz se desvía en un ángulo ϕ respecto de la dirección original. El valor de ϕ depende del ángulo de incidencia y de los índices de refracción de los medios que atraviesa el haz (ver figura 2.8).

El ángulo ϕ_m para el cual la desviación del haz es mínima se relaciona con el índice de refracción de la muestra según:

$$\frac{\Delta x}{d} = \tan(\varphi) \quad (2.8)$$

$$n_{\text{aire}} \sin(\varphi) = n_{\text{agua}} \sin(\phi_m) \quad (2.9)$$

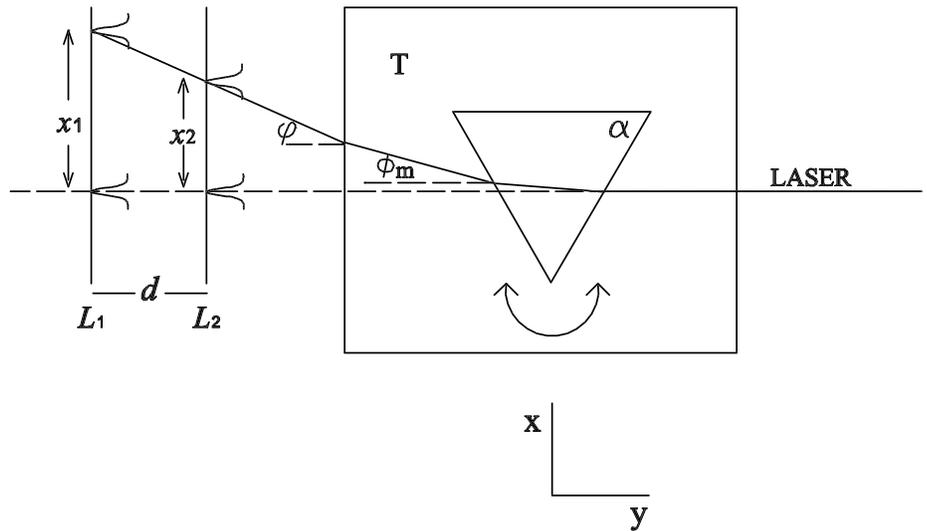
$$n_m = n_{\text{agua}} \frac{\sin[(\phi_m + \alpha)/2]}{\sin(\alpha/2)} \quad (2.10)$$

d es la distancia entre dos planos fijos L_1 y L_2 por los que se mueve el detector, $\Delta x = x_1 - x_2$, siendo x_i la distancia desde el punto cero (no desviación) hasta la posición del haz en L_i , una vez que atravesó la muestra. φ es el ángulo medido, relacionado con ϕ_m a través de la ley de Snell, ecuación (2.9). La distancia d fue calibrada midiendo el ángulo de mínima desviación producido cuando el haz atraviesa una muestra que contiene un líquido puro de índice de refracción conocido, (dioxano en este trabajo). El índice de refracción del agua del baño termostático n_{agua} se calculó para cada temperatura según datos bibliográficos [73].

El dispositivo utilizado para las medidas de índice de refracción se muestra en las figuras 2.9 y 2.10. Éste consta de una celda prismática de vidrio óptico (C), ensamblada entre dos bases cilíndricas de aluminio anodizado (Al). La base superior está unida al posicionador de giro (G) por medio de una varilla roscada. El posicionador de giro es el que permite la rotación de la cubeta para encontrar el ángulo de mínima desviación y, está adosado a un dispositivo que permite subir y bajar la cubeta (P).

La celda se sumergió completamente en un baño termostático (T) regulado por un controlador de temperatura Hart con una estabilidad de 10 m°C

Figura 2.8: Variables medidas y calculadas en la determinación del índice de refracción. T: termostato; línea entrecortada: haz sin desviación; línea sólida: haz desviado. El significado de $d = L_1 - L_2$, x_1 , x_2 , α , ϕ_m y φ se explican en el texto. Vista desde arriba



aproximadamente.

Figura 2.9: Dispositivo utilizado para medir índice de refracción. T: termos-tato; P: posicionador de altura; C: celda o cubeta, G: posicionador de giro y Al: bases cilíndricas de aluminio anodizado

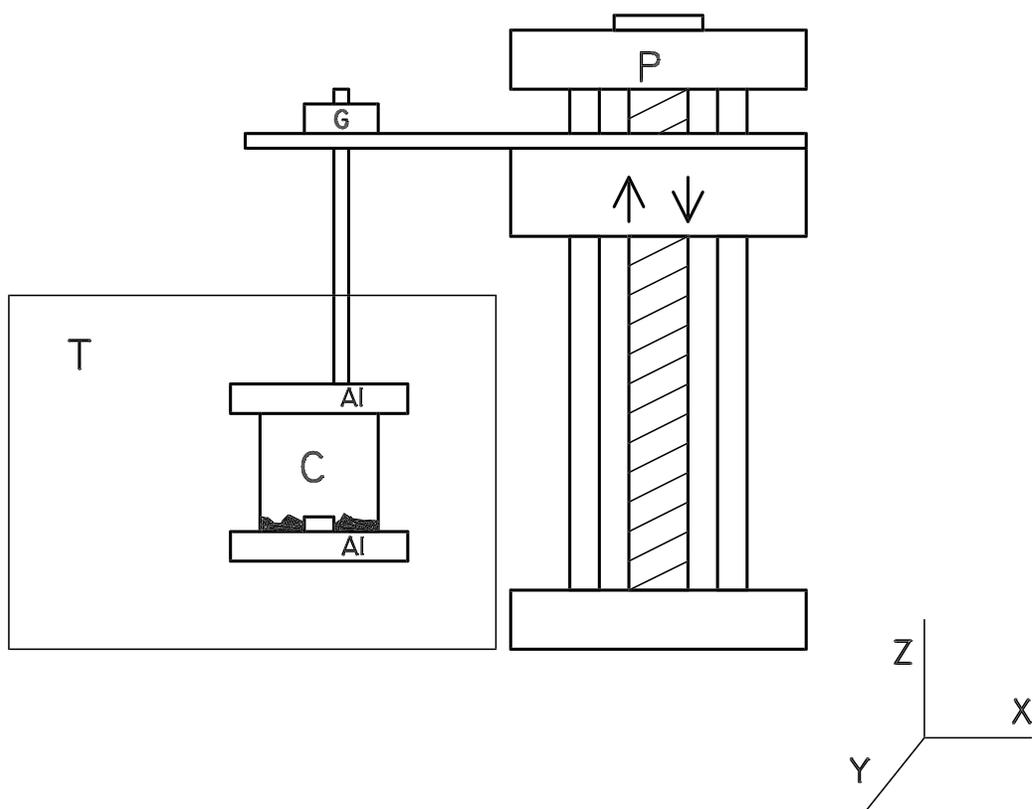
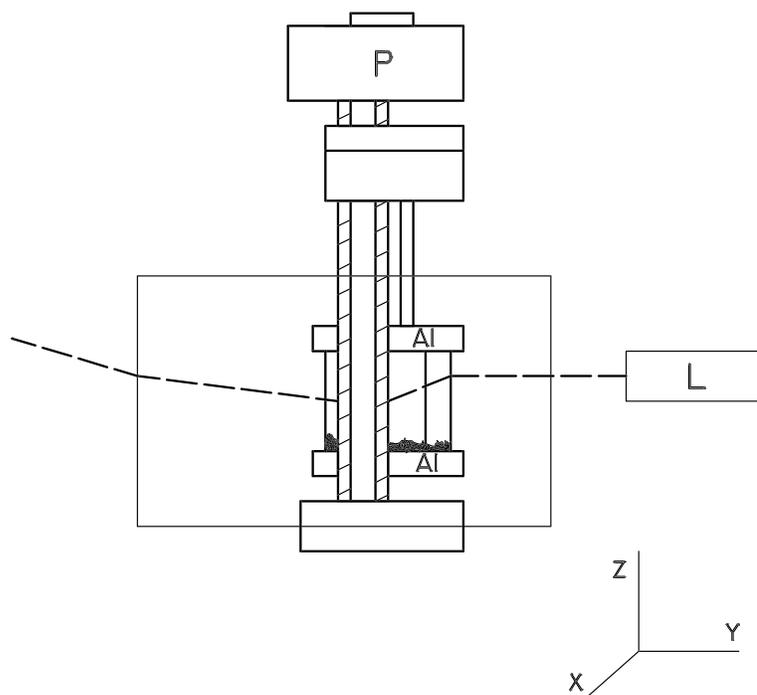


Figura 2.10: Corte perfil del posicionador de altura de la cubeta. L=laser, P=posicionador de altura, Al: bases cilíndricas de aluminio anodizado. El haz del laser atraviesa por las paredes de la cubeta que forman un ángulo de 60°

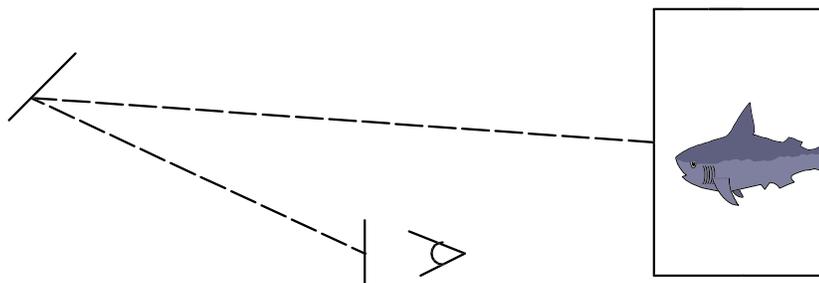


La adquisición de datos consistió en obtener el perfil de intensidades del del laser, midiendo la intensidad del haz para pequeñas variaciones de la posición del detector. La intensidad del haz emergente fue medida por un fotodetector sujeto a un tornillo micrométrico y ubicado en un punto sobre L_1 o L_2 . Moviendo el tornillo micrométrico, se anotaron los valores de intensidad para una pequeña variación de la posición del detector registrada. De esta manera se obtuvo la distribución completa de intensidades del haz en función

de la posición. Los datos fueron ajustados con una función gaussiana y el máximo de la misma fue tomado como el valor de x_i , según corresponda. Este procedimiento se realizó para las cuatro posiciones que determinan las distancias del cálculo de cada valor de índice de refracción. Todos los pasos se realizaron para cada una de las dos fases coexistentes a cada temperatura. Los valores de índice de refracción se determinaron con un error de $\delta n = 2,5 \cdot 10^{-4}$ determinado por propagación de los errores experimentales.

El ángulo de mínima desviación se determinó manual y visualmente, rotando el posicionador de giro con la cubeta y observando simultáneamente la posición del haz en un papel. Para aumentar la sensibilidad en la determinación, el haz emergente se reflejó sobre un espejo, prolongando el recorrido del mismo y se observó el desplazamiento del haz sobre una hoja milimetrada, figura 2.11.

Figura 2.11: Determinación del ángulo de mínima desviación visualmente



2.4.4. Solubilidad de la sal

El arreglo utilizado para obtener valores de concentración de sal en fases coexistentes, se muestra en la figura 2.12. Se colocaron aproximadamente 500

mL de una solución de dioxano-agua saturada con KCl en un erlenmeyer de vidrio con tapón de teflon, el cual estaba perforado con tres orificios para pasar sendos catéteres de teflon. El recipiente de vidrio fue sumergido en un baño termostático, dejando el tapón por fuera del mismo.

A cada temperatura la mezcla fue agitada. Una vez alcanzado el equilibrio se interrumpió la agitación y se dejó que las fases decantaran. Una vez que se vieron nítidas se hizo circular nitrógeno por uno de los catéteres con el objeto de presurizar levemente el sistema y desplazar una porción de cada una de las fases hacia los dos vasitos externos vía los dos catéteres restantes (ver figura 2.12).

Los vasitos fueron previamente pesados y una vez llenados con solución y tapados, se volvieron a pesar, a temperatura ambiente en ambos casos. El solvente fue evaporado en estufa a 70 °C. La sal precipitada y seca se pesó. Conociendo las masas de solución y sal, se calculó la molalidad de la sal, m .

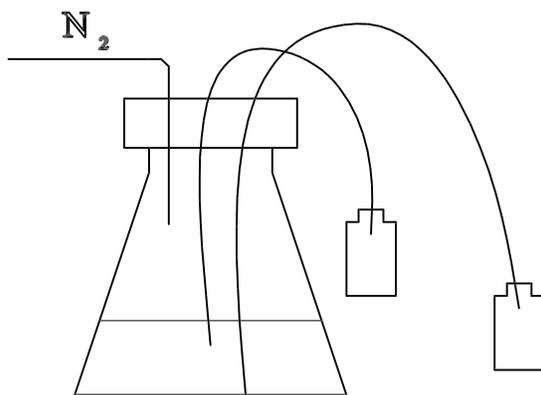
La temperatura crítica, $T_c = (38,115 \pm 0,036)$ °C se determinó de la misma forma que en las medidas de índice de refracción, así como se repitió la forma de control de temperatura.

2.4.5. Resultados y análisis

Los valores de índice de refracción de la zona de coexistencia se muestran en la tabla 2.3.

Con el objeto de eliminar los efectos regulares (ver análisis más adelante), se midieron valores de índice de refracción en la zona homogénea. Para ello se prepararon soluciones de composiciones variadas, $f_D = w_D / (w_D + w_A) = 0,355 - 1,0$, todas saturadas con KCl (w es la masa de dioxano, D, o agua, A), abarcando temperaturas desde 20 °C hasta la temperatura de separación de fases para cada composición. Los resultados se muestran en la tabla 2.4.

Figura 2.12: Recipiente usado para medir concentración de sal



Los datos de índice de refracción obtenidos se muestran en la figura 2.13. En la zona homogénea se observa una dependencia lineal del índice de refracción con la temperatura, que se acentúa a altas concentraciones de dioxano. A diferencia de lo que se observa para todas las isopletras, ya que para la muestra binaria $H_2O - KCl$ el índice de refracción aumenta con la temperatura, debido a la simultánea ocurrencia de dos procesos asociados: disminución de n por expansión del líquido y aumento de n por aumento de la concentración de sal. El efecto total está dominado por el segundo.

El índice de refracción depende de la composición (ecuación 2.7) y de la temperatura a través de la dependencia de la densidad con T . La elección de n como parámetro de orden descansa en su vinculación con la composición, siendo la dependencia en T un efecto regular normalmente poco significativo cerca del punto crítico.

En coordenadas $n - T$ la curva de coexistencia asimétrica del sistema DAKCl indica que para éste, la variación del índice de refracción con la

temperatura es comparable al efecto de concentración. Aún en condiciones relativamente próximas al punto crítico ($T - T_c > 4$ °C), predominan los efectos regulares. Por lo tanto queda claro, que el índice de refracción no es una correcta elección como parámetro de orden para el sistema DAKCl cuando $T - T_c > 4$ °C.

Figura 2.13: Índices de refracción de fases coexistentes (círculos negros) y zona homogénea (círculos abiertos)

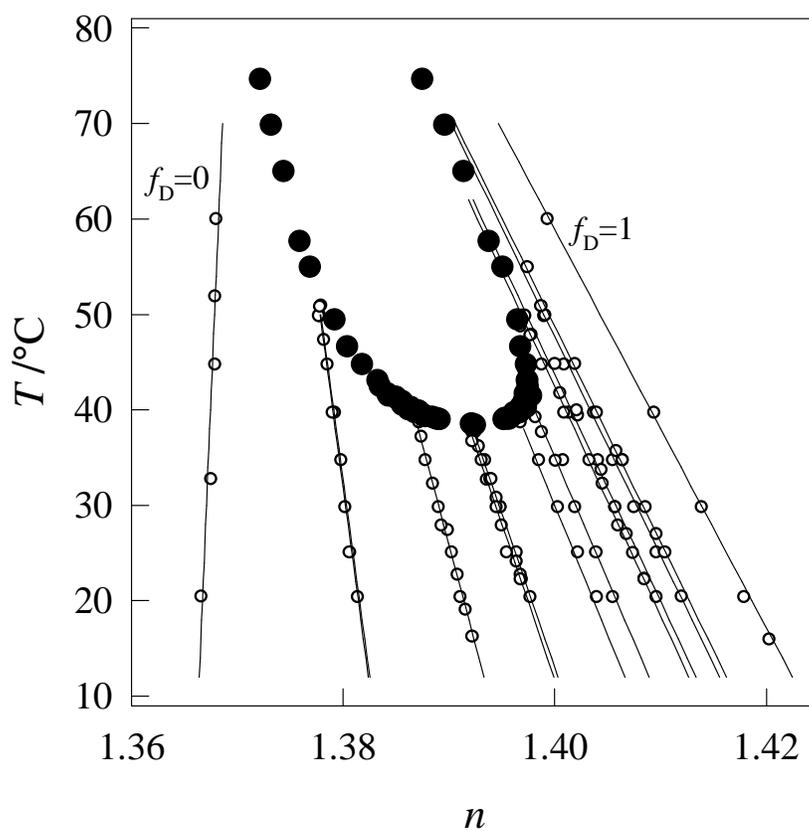


Tabla 2.3: Índice de refracción n_{sup} , n_{inf} de fases coexistentes superior e inferior, respectivamente; $t = (T - T_c)/T_c$. Los valores de índice de refracción tienen un error de $\delta n = 2,5 \cdot 10^{-4}$

n_{sup}	n_{inf}	$t \cdot 10^2$	n_{sup}	n_{inf}	$t \cdot 10^2$
1,3891	1,395	0,069	1,3856	1,397	0,674
1,3889	1,396	0,098	1,3851	1,397	0,756
1,3887	1,395	0,115	1,385	1,397	0,824
1,3884	1,396	0,147	1,3843	1,398	0,856
1,3878	1,396	0,17	1,3842	1,397	0,941
1,3876	1,396	0,188	1,3835	1,398	1,18
1,3876	1,396	0,22	1,3833	1,397	1,38
1,3874	1,396	0,257	1,3818	1,397	1,92
1,3873	1,396	0,289	1,3804	1,397	2,5
1,3868	1,397	0,297	1,3792	1,397	3,41
1,3871	1,397	0,355	1,3769	1,395	5,18
1,3862	1,397	0,398	1,3759	1,394	6,06
1,3863	1,397	0,468	1,3744	1,391	8,39
1,3861	1,397	0,47	1,3732	1,39	9,95
1,3864	1,397	0,47	1,3722	1,388	1,18
1,3856	1,397	0,552			

Tabla 2.4: Medidas de índice de refracción y f_D en la zona homogénea. Los valores de f_D tienen un error de $\delta f_D=0,001$ y los de índice de refracción, $\delta n = 2,5 \cdot 10^{-4}$

n	f_D	$T/^\circ\text{C}$	n	f_D	$T/^\circ\text{C}$
1,3666	0	20,412	1,3968	0,766	38,698
1,3675	0	32,729	1,4055	0,801	20,407
1,3679	0	44,765	1,4039	0,801	25,063
1,3679	0	51,894	1,4019	0,801	29,818
1,3680	0	59,980	1,4001	0,801	34,682
1,3814	0,352	20,408	1,4008	0,801	34,696
1,3802	0,352	29,807	1,3988	0,801	37,69
1,3792	0,352	39,696	1,3982	0,801	39,194
1,3778	0,352	49,872	1,4085	0,858	22,265
1,3806	0,355	25,056	1,4085	0,858	22,272
1,3798	0,355	34,690	1,4074	0,858	24,972
1,3790	0,355	39,696	1,4068	0,858	26,953
1,3785	0,355	44,720	1,4060	0,858	27,9
1,3782	0,355	47,296	1,4057	0,858	29,815
1,3777	0,355	49,875	1,4045	0,858	32,255
1,3778	0,355	50,805	1,4033	0,858	34,705
1,3779	0,355	50,892	1,4009	0,858	39,696
1,3922	0,550	16,253	1,4005	0,858	41,709
1,3916	0,550	19,048	1,3988	0,858	44,757
1,3911	0,550	20,402	1,3977	0,858	47,796
1,3908	0,550	22,722	1,3968	0,858	48,79
1,3903	0,550	25,051	1,3970	0,858	49,86
1,3899	0,550	27,415	1,3972	0,858	49,865
1,3893	0,550	27,890	1,4096	0,868	20,404
1,3890	0,550	29,806	1,4057	0,868	29,81
1,3885	0,550	32,247	1,4044	0,868	33,72

n	f_D	$T/^\circ\text{C}$	n	f_D	$T/^\circ\text{C}$
1,3878	0,550	34,694	1,4041	0,868	34,7
1,3874	0,550	37,180	1,4022	0,868	39,415
1,3872	0,550	38,688	1,4013	0,868	39,685
1,3977	0,660	20,408	1,4021	0,868	39,913
1,3955	0,660	25,057	1,4000	0,868	44,79
1,3945	0,660	29,816	1,3978	0,868	47,84
1,3931	0,660	34,717	1,4120	0,901	20,419
1,3922	0,660	36,710	1,4096	0,901	25,051
1,3969	0,666	22,236	1,4075	0,901	29,816
1,3968	0,666	22,254	1,4055	0,901	34,707
1,3968	0,666	22,715	1,4037	0,901	39,702
1,3964	0,666	24,113	1,4009	0,901	44,764
1,3964	0,666	25,051	1,3990	0,901	49,87
1,3950	0,666	27,871	1,4104	0,910	25,052
1,3948	0,666	29,806	1,4096	0,910	26,951
1,3949	0,666	29,810	1,4086	0,910	29,818
1,3945	0,666	30,786	1,4064	0,910	34,705
1,3936	0,666	32,703	1,4064	0,910	34,712
1,3940	0,666	32,726	1,4058	0,910	35,66
1,3939	0,666	32,731	1,4040	0,910	39,715
1,3934	0,666	34,696	1,4019	0,910	44,78
1,3928	0,666	36,188	1,3991	0,910	49,89
1,3922	0,666	37,660	1,3987	0,910	50,86
1,3923	0,666	37,682	1,3974	0,910	54,94
1,3925	0,666	37,688	1,4203	1	15,895
1,4040	0,766	20,408	1,4179	1	20,404
1,4022	0,766	25,051	1,4139	1	29,81
1,4003	0,766	29,806	1,4094	1	39,696
1,3985	0,766	34,694	1,3993	1	59,99

La fuerte incidencia de la parte regular motivó la exploración de otras variables como parámetros de orden alternativos. Se midieron y calcularon variables relacionadas con la concentración, como lo son fracción másica de dioxano (sobre una base libre de sal) f_D y solubilidad de sal.

La fracción másica de dioxano en fases coexistentes se calculó a partir de los valores medidos en la zona homogénea, para muestras de proporción dioxano/agua conocida y en condiciones de saturación. Para ello, se ajustaron los valores medidos de n a la función

$$n(f_D, T) = n_0(f_D, T_0) + dn_T(f_D)(T - T_0) \quad (2.11)$$

$$n_0(f_D) = \sum_{i=0}^k a_i f_D^i \quad (2.12)$$

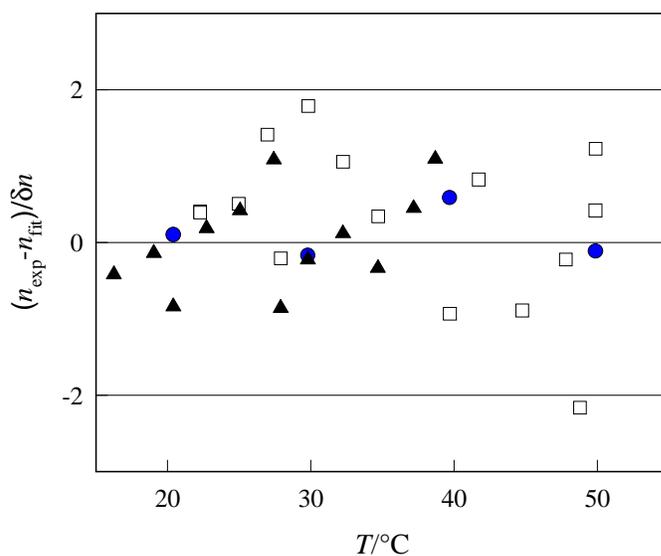
$$dn_T(f_D) = \sum_{i=0}^m b_i f_D^i \quad (2.13)$$

$$f_D = \frac{w_D}{w_D + w_A} \quad (2.14)$$

donde T_0 es una temperatura de referencia ($T_0 = 20^\circ\text{C}$), a_i y b_i son coeficientes ajustables. El ajuste se realizó minimizando los valores de $\chi^2 = (n_{\text{exp}} - n_{\text{calc}})^2 / \delta n^2$ usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt, siendo $\delta n = 2.5 \cdot 10^{-4}$, determinado por propagación de los errores experimentales.

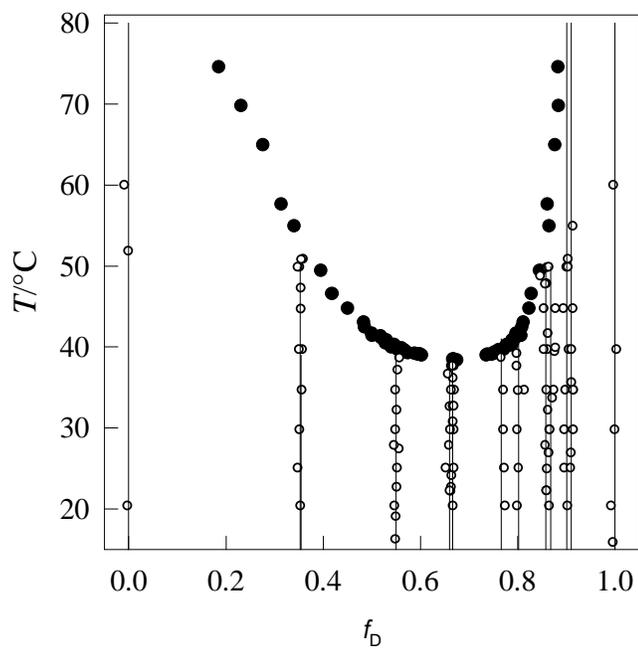
Los ajustes se realizaron para valores de $k = 1 - 5$ y $m = 1 - 5$, eligiendo para valores de χ^2 similares, los órdenes más bajos. El mejor ajuste se observó para $k=2$ y $m=3$, siendo los correspondientes parámetros $a_0 = 1,366698$, $a_1 = 0,036312$, $a_2 = 0,015634$, $b_0 = 0,000038/^\circ\text{C}$, $b_1 = -0,000278/^\circ\text{C}$, $b_2 = -0,0006232/^\circ\text{C}$ y $b_3 = 0,000384/^\circ\text{C}$. Los residuos del ajuste elegido, se muestra en la figura 2.14 para tres concentraciones ($f_D = 0,352; 0,550; 0,856$) que ejemplifican la dispersión presentada por las medidas realizadas en la zona homogénea en todo el intervalo de temperaturas.

Figura 2.14: Desviación del valor de índice de refracción experimental respecto del calculado para tres concentraciones de dioxano. $f_D=0,352$ (círculo), 0,550 (triángulo) y 0,856 (cuadrado)



Conocidos los valores de a_i , b_i , se obtuvieron los f_D de fases coexistentes como las raíces del polinomio 2.11, donde los datos ingresados fueron temperatura e índice de refracción de cada fase de la curva de coexistencia. Los valores calculados de f_D para la curva de coexistencia se ven en la figura 2.15. Esta curva es más simétrica que la representada por índice de refracción y, en la zona de una sola fase, no se observa dependencia de f_D con la temperatura (curvas verticales).

Figura 2.15: Fracción másica de dioxano calculada en la zona homogénea y en coexistencia

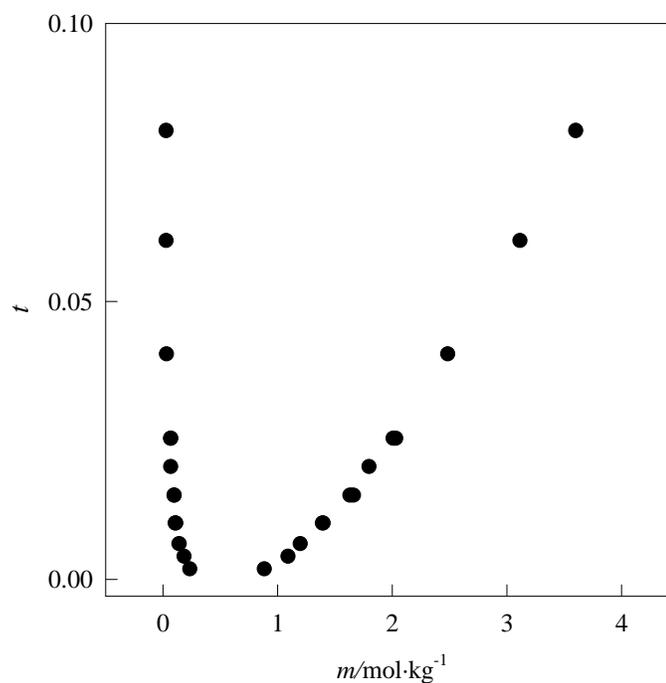


Los resultados de molalidad de sal de fases coexistentes se indican en la tabla 2.5 y se muestran gráficamente en la figura 2.16.

Tabla 2.5: Solubilidad de KCl en fases coexistentes, calculada como molalidad de sal, m_{sup} , m_{inf} , indica molalidad de sal en la fase superior e inferior, respectivamente. Los valores tienen un error de $\delta m=0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$t \times 10^2$	$m_{\text{sup}}/(\text{mol kg}^{-1})$	$m_{\text{inf}}/(\text{mol kg}^{-1})$
0,184	0,236	0,884
0,408	0,184	1,092
0,638	0,14	1,198
1,01	0,11	1,397
1,01	0,109	1,392
1,51	0,099	1,631
1,51	0,099	1,66
2,02	0,068	1,798
2,53	0,068	2,031
2,53	0,067	2,008
4,05	0,031	2,486
6,09	0,026	3,117
8,07	0,028	3,602

Figura 2.16: Medidas de molalidad de fases coexistentes en función de la distancia al punto crítico t



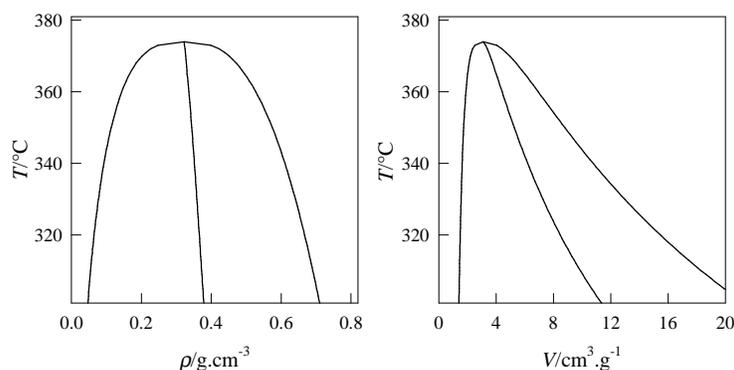
2.4.6. Análisis de la curva de coexistencia.

Parámetro de orden. Diámetro

En sistemas fluidos, la variable asociada al parámetro de orden no está definida a priori. En un sistema formado por un sólo componente, tanto la densidad como el volumen de fases coexistentes podrían cumplir el rol del parámetro de orden (O). Sin embargo, se puede ver en la figura 2.17, que la curva de coexistencia del agua representada en función de la densidad es más simétrica que la graficada en función del volumen. Por lo tanto, la va-

riable isomorfa con la magnetización espontánea de un sistema magnético es la densidad.

Figura 2.17: Curvas de coexistencia líquido-vapor del agua pura.



En el caso de sistemas binarios que presentan equilibrio líquido-líquido las curvas de coexistencia fueron analizadas usando como parámetro de orden fracción molar [26], índice de refracción [42, 74], fracción volumétrica [54, 74] y otras variables asociadas a la concentración. La mayoría de los trabajos coincide en que la fracción volumétrica define la curva de coexistencia más simétrica [54, 74]. Algunos trabajos [26, 74] analizan la curva de coexistencia ajustando para $\phi = \Psi/(\Psi + p(1 - \Psi))$, el parámetro p , tal que genere la curva simétrica de T en función de ϕ , siendo Ψ la variable medida y ϕ , el parámetro de orden.

Los sistemas ternarios presentan aun mayor complejidad con respecto a la selección del parámetro de orden correcto. Es por ello, que en este trabajo, se exploraron diferentes variables, asociadas a la concentración. Se analizaron como posibles parámetros de orden (O) n , f_D y m ; en el caso de n , sólo en la región asintótica. Los valores de la diferencia de parámetros de orden,

$\Delta O = |O_{\text{inf}} - O_{\text{sup}}|$, fueron ajustados a la ecuación

$$\Delta O = |O_{\text{inf}} - O_{\text{sup}}| = Bt^\beta(1 + B_1t^\Delta + \dots) \quad (2.15)$$

donde O_{inf} y O_{sup} corresponden a los valores de la variable $O = m - m_c$ de la fase inferior coexistente con la fase superior (el subíndice c indica el valor en el punto crítico). B y B_1 son las amplitudes del parámetro de orden y del primer término de corrección de Wegner, respectivamente, las cuales dependen del sistema. β es el exponente crítico. Los ajustes se realizaron minimizando (algoritmo Levenberg-Marquardt) el valor de $\chi^2 = (\Delta O_{\text{exp}} - \Delta O_{\text{calc}})^2 / \sigma^2$, siendo

$$\sigma^2 = \delta O_{\text{inf}}^2 + \delta O_{\text{sup}}^2 + (\beta \cdot \Delta O / t)^2 \cdot (\sigma_t)^2 \quad (2.16)$$

donde $\sigma_t^2 = T_c^{-2} \cdot (\sigma_T^2 + (t + 1)^2 \cdot \sigma_{T_c}^2)$, σ_T y σ_{T_c} son el error absoluto de la temperatura y la temperatura crítica respectivamente. δO_{inf}^2 , δO_{sup}^2 son los cuadrados de los errores experimentales, $\delta n_{\text{inf}} = \delta n_{\text{sup}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$, $\delta m_{\text{inf}} = \delta m_{\text{sup}} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $\delta f_{\text{D}(\text{inf},\text{sup})} = \delta n / (\delta n_0 + \delta n_T \cdot (T - T_0))$, $\delta n_0 = a_1 + 2 \cdot a_2 \cdot f_{\text{D}(\text{inf},\text{sup})}$ y $\delta n_T = b_1 + 2 \cdot b_2 \cdot f_{\text{D}(\text{inf},\text{sup})} + 3 \cdot b_3 \cdot f_{\text{D}(\text{inf},\text{sup})}^2$.

La tabla 2.6 y el gráfico 2.18 muestran los resultados del ajuste. Para $O = f_{\text{D}} - f_c$, se observa que el mejor ajuste se obtiene con la ley asintótica sin necesidad de incluir correcciones de Wegner ($B_1=0$ en la ecuación 2.15)

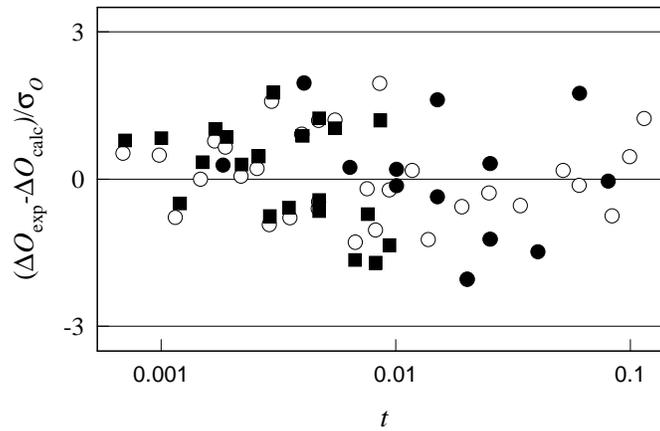
En el caso de $O = m - m_c$ la incorporación del primer término de corrección de Wegner, mejora la calidad del ajuste respecto de la observada para $B_1 = 0$ y por lo tanto se descartó el ajuste con la ley asintótica. La curva de coexistencia es asimétrica. La solubilidad en la fase inferior (agua, componente mayoritario), aumenta marcadamente con la temperatura; en la fase superior si bien existen cambios relativos importantes, la variación absoluta de m con T es pequeña. A distancias alejadas del punto crítico $\Delta O = m_{\text{inf}} - m_{\text{sup}} \sim m_{\text{inf}}$ y por lo tanto Δm crece según la solubilidad de la sal.

Si bien el índice de refracción es una variable que fue usada en varios trabajos como parámetro de orden, en este trabajo, los marcados efectos regulares que ha mostrado la curva de coexistencia, descarta la selección del mismo para el análisis singular del sistema en la zona no asintótica. Los datos obtenidos para $t < 10^{-2}$ muestran que el sistema es descripto correctamente con la ecuación asintótica.

Tabla 2.6: Resultados obtenidos en el ajuste de la diferencia entre valores coexistentes de las variables estudiadas como posibles parámetros de orden, según la ecuación 2.15, con n , f_D , m

variable	B_0	B_1	B_2	χ^2
$n(t < 10^{-2})$	0,0617	—	—	1,06
f_D	1,3713	—	—	0,72
	1,3700	0,00641	—	0,75
m	4,4844	2,9261	—	1,6

Figura 2.18: Residuos del ajuste de δO de fases coexistentes. f_D : círculo blanco, m : círculo negro y n : cuadrado negro



La curva de coexistencia se calcula a partir de

$$O_{\text{sup,inf}} = \pm \Delta O + \bar{O} \quad (2.17)$$

siendo

$$\bar{O} = \frac{O_{\text{inf}} + O_{\text{sup}}}{2} \quad (2.18)$$

donde O_{inf} y O_{sup} corresponden a los valores de O de la fase inferior coexistente con la fase superior, los signos $+$ y $-$ indican fase superior ($O_{\text{sup}} > O_c$) y fase inferior ($O_{\text{inf}} < O_c$) respectivamente. \bar{O} es el diámetro (línea de simetría) de la curva de coexistencia. La expresión teórica para el diámetro [75]

$$\bar{O} = \frac{O_{\text{inf}} + O_{\text{sup}}}{2} = O_c + Dt + D_{1-\alpha}t^{(1-\alpha)} + D_{2\beta}t^{2\beta} \quad (2.19)$$

donde $D_{1-\alpha}$, $D_{2\beta}$ y D , son las amplitudes, dependientes del sistema y O_c es el valor de la variable (n , f_D , m) en el punto crítico. de los términos que tienen en cuenta la singularidad del diámetro [76] con $\alpha=0,11$, la incorrecta elección del parámetro de orden [77, 78] y la dependencia lineal (regular) [79] del diámetro respectivamente.

Los ajustes del diámetro se realizaron minimizando (algoritmo Levenberg-Marquardt) el valor de $\chi^2 = (\bar{O}_{\text{exp}} - \bar{O}_{\text{calc}})^2 / \sigma_{\bar{O}}^2$, siendo

$$\sigma_{\bar{O}}^2 = \frac{\delta O_{\text{inf}}^2 + \delta O_{\text{sup}}^2}{4} + (\text{diam}_O/t)^2 \cdot (\sigma_t)^2 \quad (2.20)$$

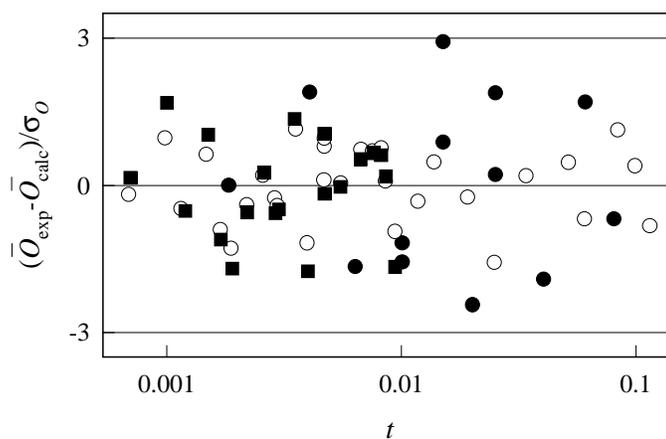
donde σ_t^2 , δO_{inf} , δO_{sup} , fueron explicados previamente.

Los resultados y residuos del ajuste del diámetro se muestran en la tabla 2.7 y la figura 2.19.

Tabla 2.7: Resultados del ajuste del diámetro según la ecuación 2.19 para n , f_D , m

variable	D	$D_{1-\alpha}$	$D_{2\beta}$	O_c	χ^2
$n(t < 10^{-2})$	-0,140116	————	————	1,3922	1,1
f_D	-1,1996	————	————	0,6661	1,2
	-0,3381	————	-0,3842	0,6734	0,61
	1,8229	-2,3230	————	0,6715	0,60
m	5.4997	————	4.6593	0.4731	3.6
	-20.1436	27.6324	————	0.4998	3.4

Figura 2.19: Residuos del ajuste del diámetro \bar{O} f_D : círculo blanco, m : círculo negro y n : cuadrado negro.



El análisis del diámetro para f_D , m indica que los ajustes con el término $1 - \alpha$ o 2β presentan diferencias marginales en χ^2 . Esta observación fue reportada en varios trabajos [80, 81]. La anomalía $1 - \alpha$ es muy difícil de distinguir experimentalmente, el valor $1 - \alpha$ es muy cercano a la unidad (término lineal) y al término 2β .

Debido a ello, en el presente análisis, el término lineal (regular) fue usado como criterio para preferir un ajuste sobre otros. Dado que en la fase homogénea la molalidad aumenta con t (efecto regular), se prefirió el ajuste cuya amplitud del término regular fue $D > 0$. Sumado a ello, los valores de las amplitudes del ajuste con el término $1 - \alpha$ son extremadamente altos. Para f_D los tres términos independientes presentan ajustes de igual calidad.

En el caso de n , con el fin de describir la curva de coexistencia en un intervalo de temperaturas más extendido, los valores de índice de refracción se calcularon a partir de la ecuación 2.11, con $T = (t + 1) \cdot T_c$ y empleando los valores de f_D obtenidos en los ajustes del diámetro y parámetro de orden. Las curvas de coexistencia calculadas para n , f_D , m según la ecuación 2.17, se encuentran graficadas en la figura 2.20. A excepción de z que será discutido más adelante, la curva graficada en función de f_D es la más simétrica.

Figura 2.20: Curvas de coexistencia experimental y calculada para n , cuadrado y m , círculo

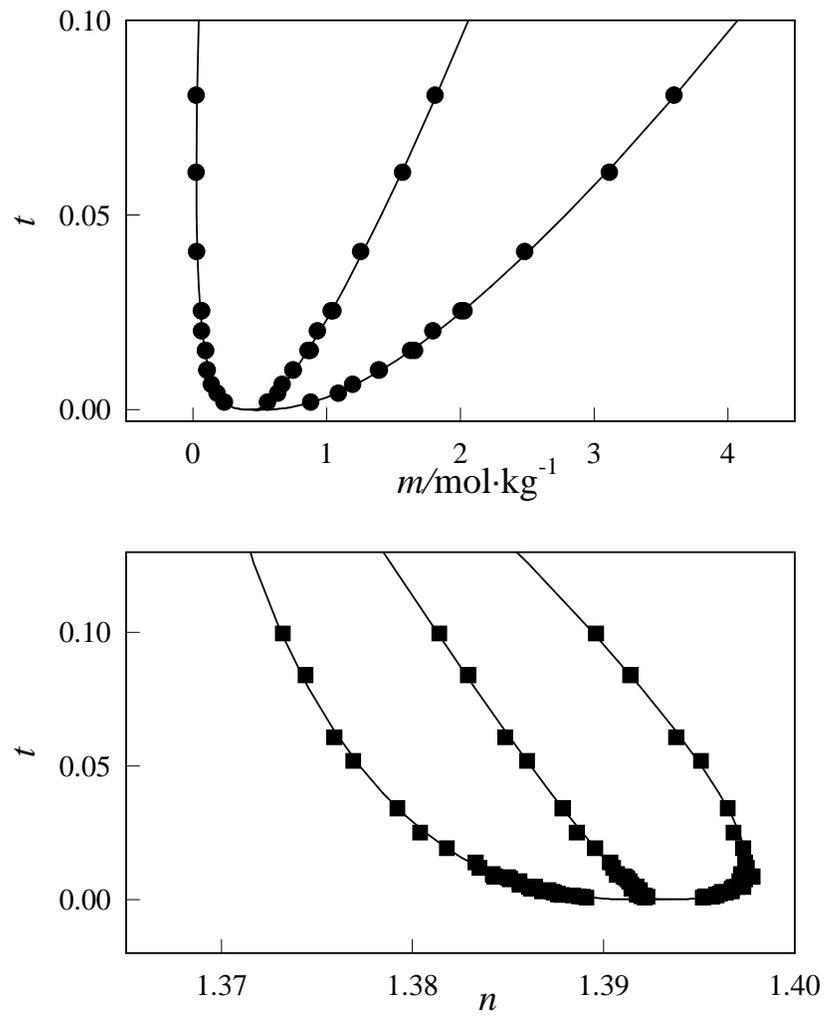
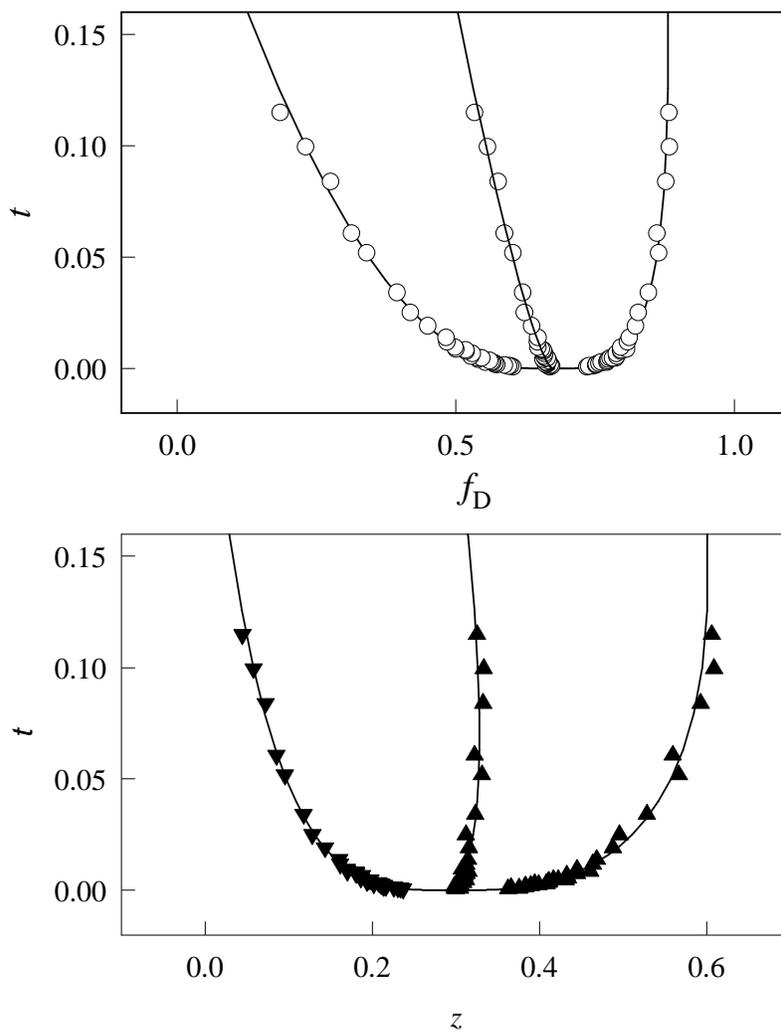


Figura 2.21: Curvas de coexistencia experimental y calculada para f_D , círculo y z , triángulo (ver más adelante)



Los resultados obtenidos de índice de refracción y composición, permitieron calcular la densidad de fases coexistentes mediante el empleo de la ecuación de Lorentz-Lorenz para un sistema ternario (ver ecuación 2.7), reemplazando $F_i = \omega_i / (\omega_D + \omega_A + \omega_i)$ para el caso de la fracción másica de la sal, por ejemplo. Las polarizabilidades (a $\lambda = 632,8$ nm) de agua, $\alpha_{\text{agua}}(\lambda)$, y KCl, $\alpha_{\text{KCl}}(\lambda)$, se obtuvieron ajustando la ecuación de Lorentz-Lorenz a los datos de índice de refracción, molalidad ($n - m$) a $T = 25^\circ\text{C}$ correspondientes a una mezcla binaria de agua-sal subsaturada [82]. La polarizabilidad de dioxano puro, $\alpha_D(\lambda)$, se calculó a partir de la ecuación ?? aplicada a un sistema de un sólo componente con $n = 1,4207$ y $\rho = 1,0366$ [83].

La curva de coexistencia descrita por la variable densidad calculada según la ecuación 2.7, se muestra en la figura 2.22, junto con la curva publicada anteriormente [1]. La figura 2.23 muestra, comparativamente, el gráfico de la diferencia de densidades y diámetros en función de la distancia al crítico.

Figura 2.22: Curva de coexistencia en coordenadas densidad- t . Los círculos negros son experimentales [1], los blancos, calculados usando datos n , concentración y la ecuación 2.7

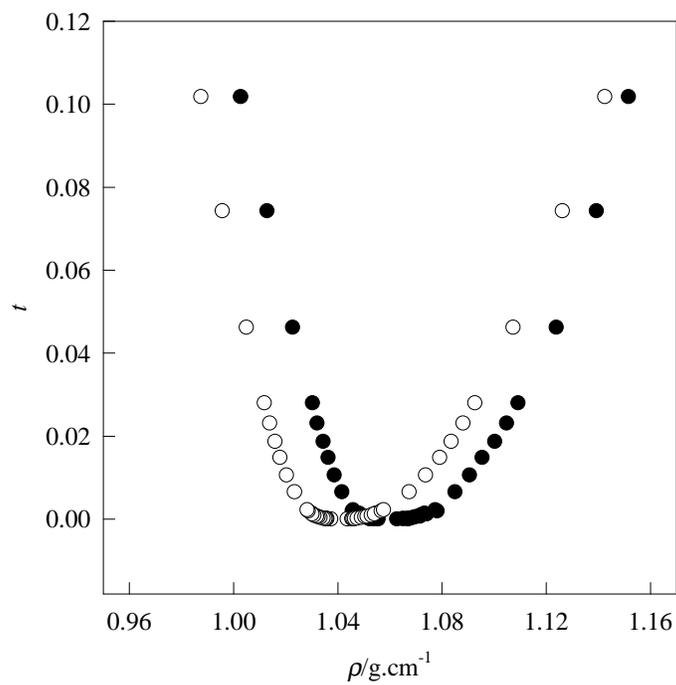
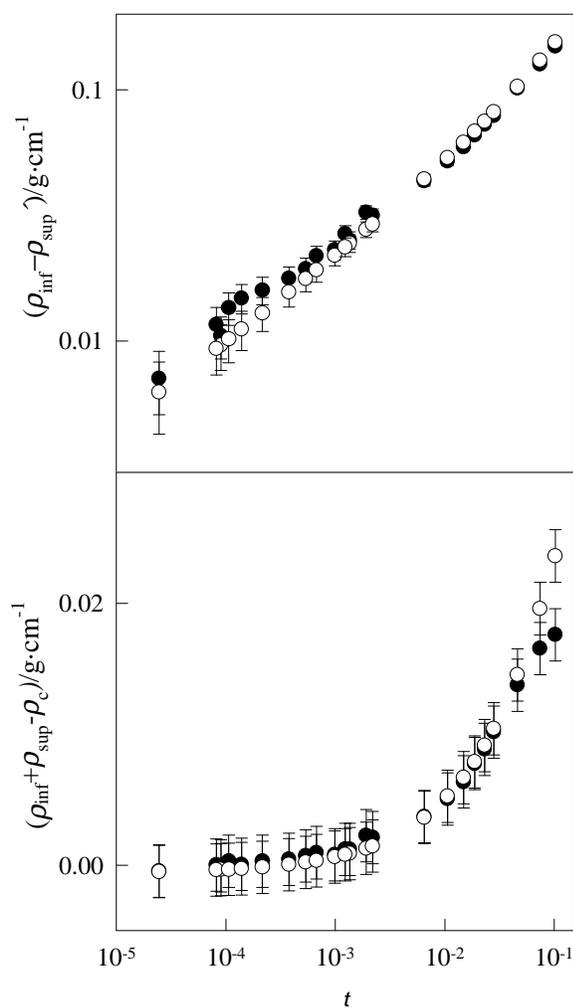


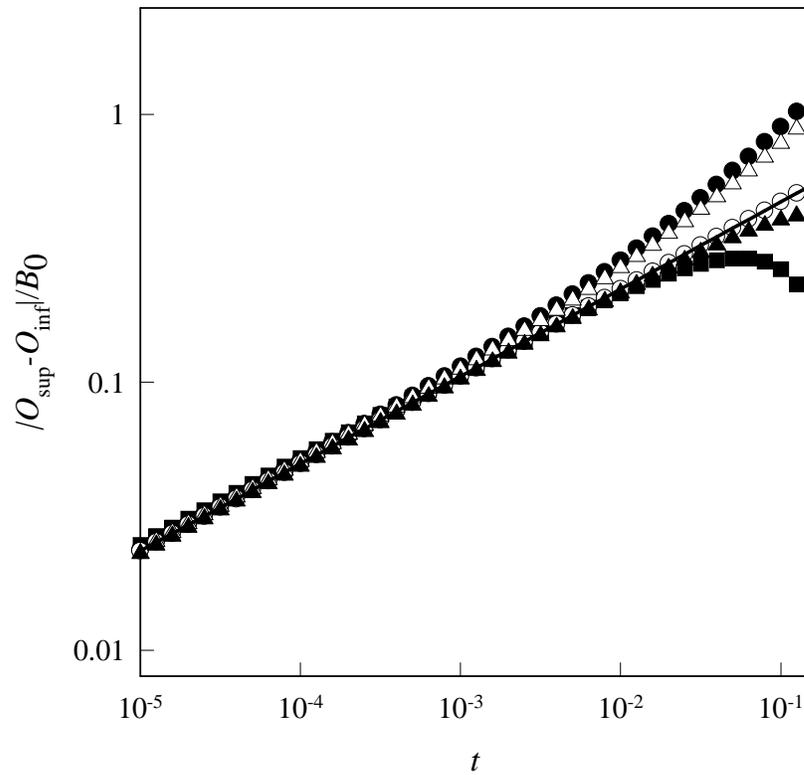
Figura 2.23: Diferencia de densidad de fases coexistentes y diámetro (restada la densidad crítica) de la curva representados en función de la distancia reducida al punto crítico. Los círculos negros son experimentales [1], los blancos calculados.



A partir de las dos figuras 2.22, 2.23, se puede ver que, si bien los valores absolutos de densidades reportados anteriormente difieren de los calculados, la forma de la curva es la misma. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo para el sistema dioxano-agua-KCl, basados en el estudio del parámetro de orden, son compatibles con la muestra reportada anteriormente por *Bianchi y Japas*.

Los resultados muestran que asintóticamente cerca del crítico ($t < 10^{-2}$), efectos secundarios (como ser efectos regulares) son despreciables en el análisis y todas las variables tienen igual jerarquía. En la región asintótica de la mezcla heterogénea se observó un comportamiento Ising del sistema ternario dioxano-agua-KCl, independientemente de la variable elegida. El análisis no asintótico ($t > 10^{-2}$) es bastante más complejo. La figura 2.24, muestra ΔO graficada en función de la distancia al crítico para cada caso estudiado.

Figura 2.24: Diferencia de O de fases coexistentes reducida por la amplitud de la diferencia de parámetros de orden en función de la distancia al crítico reducida de fases coexistentes. f_D círculos blancos, m círculos negros, n cuadrado negro, ρ triángulo blanco. La línea sólida es el valor dado por la ecuación asintótica con $\beta=0,326$



El valor del exponente efectivo depende claramente de la variable elegida para el análisis (pendiente del gráfico). La selección del índice de refracción como parámetro de orden queda claro que se descarta por efectos regulares observados en la curva de coexistencia y que conllevan a un valor negativo de β_{eff} . La discusión sobre las variables restantes requiere de un análisis detallado del parámetro de orden correcto que se presenta a continuación.

Según Griffiths y Wheeler [84], dado un potencial $\Phi(O, h_0, h_1)$ (h_0 es el campo conjugado con O y h_1 es un campo), el comportamiento de Φ en la cercanía del punto crítico es el mismo, independientemente del número de grados de libertad del sistema (número de componentes), si las variables independientes de Φ asociadas a los nuevos grados de libertad son campos $(\Phi(O, h_0, h_1, \dots, h_n))$.

La energía de Gibbs molar para un sistema ternario está dada por

$$G = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \mu_3 x_3 \quad (2.21)$$

y

$$dG(x_1, x_2, x_3, p, T) = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2 + \mu_3 dx_3 + \bar{V} dp - SdT \quad (2.22)$$

donde μ_i , x_i son el potencial químico y la fracción molar del componente i respectivamente. \bar{V} es el volúmen molar y S la entropía molar de la mezcla. p es la presión y T , la temperatura.

Reemplazando

$$x_1 = (1 - z)(1 - x_3) \quad (2.23)$$

$$x_2 = z(1 - x_3) \quad (2.24)$$

$z = \omega_D/(\omega_A)$, a presión constante se tiene que

$$dG(z, x_3) = \mu_{21}(1 - x_3)dz + (\mu_{31} - z\mu_{21})dx_3 - SdT \quad (2.25)$$

donde $\mu_{21} = \mu_2 - \mu_1$ y $\mu_{31} = \mu_3 - \mu_1$.

La transformada de Legendre de $G \rightarrow G - x_3(\mu_{31} - z\mu_{21})$ resulta en un potencial Ω isomorfo al de un sistema binario,

$$\Omega = \mu_1 + z\mu_{21} \quad (2.26)$$

$$d\Omega(T, z, \mu_3) = dG - d[x_3(\mu_{31} - z\mu_{21})] \quad (2.27)$$

$$= \mu_{21}dz - \frac{x_3}{(1-x_3)}d\mu_3 - \frac{SdT}{(1-x_3)} \quad (2.28)$$

con z y μ_3 variables naturales de Ω . Los potenciales químicos de los componentes 1 y 2 están dados por

$$\mu_1 = \Omega - z(\partial\Omega/\partial z)_{T, \mu_3} \quad (2.29)$$

$$\mu_2 = \Omega + (1-z)(\partial\Omega/\partial z)_{T, \mu_3}. \quad (2.30)$$

$$\mu_{21} = (\partial\Omega/\partial z)_{T, \mu_3} \quad (2.31)$$

resultando μ_{21} el campo *ordenador* conjugado con el *parámetro de orden* $\phi = z - z_c$.

z es una *función analítica* de las variables estudiadas f_D , n , m y de la densidad ρ , que depende analíticamente del índice de refracción y composición a través de la ecuación de Lorentz-Lorenz,

$$z = \frac{f_D}{f_D + (1-f_D) \cdot \text{Mr}_D/\text{Mr}_A} \quad (2.32)$$

$$m = 10^3 \cdot \frac{n_{\text{KCl}}}{z\text{Mr}_D + (1-z)\text{Mr}_A} \quad (2.33)$$

$$n(z, T) = n_0(z, T_0) + dn_T(z)(T - T_0) \quad (2.34)$$

donde Mr_D y Mr_A son las masas moleculares de dioxano y agua, respectivamente; $n_0(z, T_0)$ y $dn_T(z)(T - T_0)$ se definen de la misma forma que en la ecuación 2.11 y n_{KCl} indica moles de KCl. En base a ello, cualquier variable describe correctamente la zona asintótica, donde efectos regulares son despreciables.

A medida que la distancia al punto crítico aumenta, el efecto directo del aumento de la concentración de sal ya no es despreciable y el exponente crítico efectivo aumenta en el caso de $O = m$ y $O = \rho$. Las curvas graficadas en función de las variables mencionadas son asimétricas. En cambio, $O = f_D$ está definido a base libre sal, como z (ver figura 2.21) salvo la pequeña asimetría que presenta la curva graficada en función de f_D debida al cociente (constante) $Mr_D/Mr_A \neq 1$.

2.5. Conclusiones

Se estudió el comportamiento asintótico del sistema dioxano - agua - KCl en la zona donde presenta miscibilidad total y en coexistencia. En la zona homogénea, debido a razones experimentales, la determinación se realizó por un camino no isomorfo y por lo tanto el exponente crítico fue renormalizado. El análisis realizado muestra un comportamiento Ising del sistema en todo el intervalo de trabajo en la zona homogénea, sin necesidad de incluir términos adicionales de corrección de Wegner.

Los resultados de turbidez obtenidos no contradicen los reportados por *Bianchi y colaboradores*, los cuales observaron un cruce a valores mayores del exponente crítico efectivo del parámetro de orden a distancias $t > 10^{-2}$.

El estudio de la curva de coexistencia permitió estudiar la importancia de la selección correcta del parámetro de orden. Se consideraron distintas variables posibles de representar el comportamiento del parámetro de orden, n , f_D , m y anteriormente ρ (Bianchi y Japas). Asintóticamente al crítico

($t < 10^{-2}$), efectos secundarios (como ser efectos regulares) son despreciables en el análisis y todas las variables tienen igual jerarquía.

En la zona no asintótica se obtuvo el parámetro de orden correcto y en base a la discusión presentada, el sistema ternario dioxano - agua - KCl, presenta comportamiento Ising en todo el intervalo de trabajo.

Capítulo 3

Fenómeno Multicrítico

Sistemas Iónicos

3.1. Introducción

El último período de esta tesis se dedicó a estudiar la posible existencia de un punto tricrítico en mezclas ternarias iónicas.

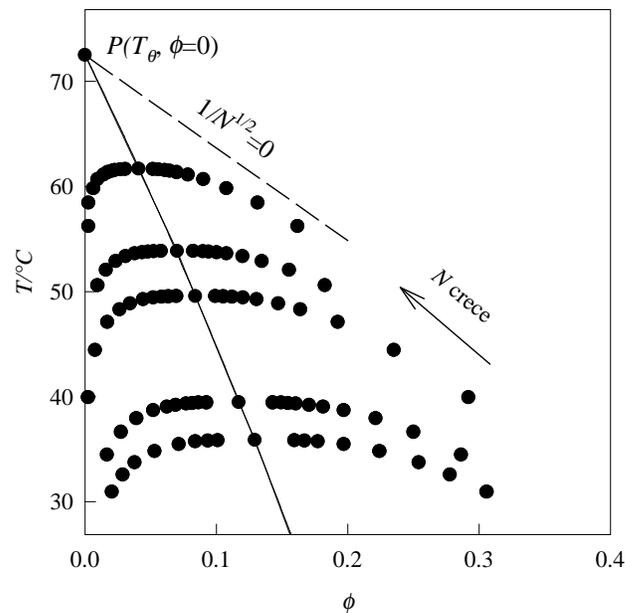
Existen puntos tricríticos de diferente naturaleza. Los sistemas cuaternarios, en un intervalo de temperaturas pueden presentar miscibilidad parcial con tres fases coexistentes. A la temperatura del *punto tricrítico* T_t , las tres fases tienen igual composición y frente a un pequeño cambio de temperatura, desaparecen las dos interfaces simultáneamente. En el punto tricrítico dos líneas críticas (líquido-líquido) se intersectan.

Otro tipo de punto tricrítico es aquel que resulta de la intersección de la línea de transición de segundo orden con la curva de transición de primer orden. Ejemplo de ello, son las mezclas de He^3 - He^4 . El He^3 y He^4 presentan ambas transiciones de fase de segundo orden fluido-superfluido a la temperatura T_λ , donde el parámetro de orden está dado por la función de onda. En las mezclas de He^3 - He^4 , a medida que la composición de He^3 aumenta, T_λ disminuye hasta que a $x \sim 0,67$ y T_t (*punto tricrítico*), la transición de segundo orden termina en la curva de transición de primer orden (líquido-líquido), donde la composición de fases coexistentes es el parámetro de orden. Las dos ramas de la curva de coexistencia en las cercanías del punto tricrítico son lineales en función de la temperatura ($\Delta x \propto T - T_t$, $\beta = 1$).

Este fenómeno también se ha observado en sistemas poliméricos (figura 3.1). A valores bajos del grado de polimerización N (número de monómeros que constituyen la cadena polimérica), el exponente crítico es no clásico ($\beta = 0,326$). A medida que N aumenta, se observa un aumento del exponente crítico efectivo controlado por el parámetro $1/N^{1/2}$ [85] (aún en la zona asintótica). En el punto *punto tricrítico* $P(T_\theta)$, $N \rightarrow \infty$ y $\phi = 0$, el exponente es clásico con $\beta = 1$, las ramas de la curva de coexistencia son lineales en función de la temperatura. En la zona homogénea, el exponente crítico efec-

tivo de la susceptibilidad varía desde $\gamma = 1,24$ hasta $\gamma = 1$ cuando $N \rightarrow \infty$ [67] ($\gamma_{\text{vanderWaals}} = 1$).

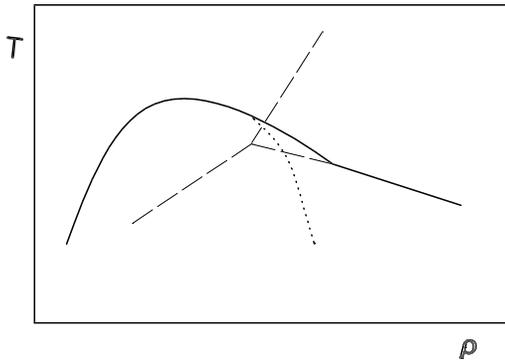
Figura 3.1: Curvas de coexistencia del sistema poliestireno+metilciclohexano para distinto grado de polimerización [5], [6]. A $N \rightarrow \infty$, aparece un punto tricrítico P



A bajas temperaturas los materiales antiferromagnéticos presentan una transición de primer orden paramagnética-antiferromagnética (salto discontinuo en la magnetización M), cuando se aplica un campo. A $T > T_t$, la transición antiferromagnético-desorden es continua, el sistema presenta un único valor M_λ , siendo el parámetro de orden la diferencia de las magnetizaciones de las subredes del material antiferromagnético. El punto (T_t, M_t) en cual la transición de segundo orden pasa a ser de primer orden, es el *punto tricrítico*. Las dos ramas de la curva de coexistencia son lineales en las cercanías del mismo ($M \propto T$).

Estudios teóricos recientes [61, 62] sobre la naturaleza del comportamiento crítico de sistemas iónicos, predicen la existencia de un punto tricrítico, como se observa en algunos materiales antiferromagnéticos. Estos estudios fueron planteados en modelos continuos y discretos, donde se sugiere que una línea de transición de segundo orden de tipo orden-desorden de cargas existiría en sistemas iónicos, la cual intersectaría (en el punto tricrítico) a la curva de coexistencia *líquido-líquido* (ver figura 3.2, línea entrecortada). Dependiendo de la constante dieléctrica, el punto crítico ($\beta = 0, 326$) y/o el tricrítico ($\beta = 1$) serían accesibles.

Figura 3.2: Las curvas de transición de primer y segundo orden se intersectan en el punto tricrítico. En este ejemplo, el punto tricrítico es metaestable. Observar el cambio de la forma de la rama derecha en la zona de estabilidad



La evidencia experimental de un posible punto tricrítico en sistemas iónicos fue publicada por *Jacob y colaboradores* [2], quienes estudiaron el sistema ternario 3-metilpiridina - agua - bromuro de sodio (3MPANaBr), midiendo dispersión de luz en la fase homogénea, para muestras con diferentes contenido de sal de sal. Sus resultados muestran una tendencia del exponente crítico efectivo de la susceptibilidad (γ), a valores de campo medio a medida

que aumenta la concentración de sal. Para valores de concentración de sal mayores que 0,165 m/m, los resultados experimentales indican un comportamiento de campo medio aún en la zona presuntamente asintótica. A su vez, los autores reportan un aumento en la turbidez base posiblemente debida a la formación de clusters y una pequeña anomalía (escalón) en la curva crítica. *Jacob y colaboradores*, en base a sus resultados, concluyen que es altamente probable la existencia de un punto tricrítico en el sistema estudiado.

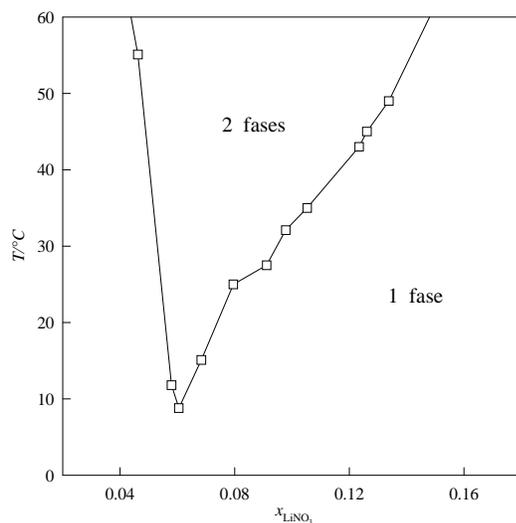
Un segundo sistema, dioxano - agua - nitrato de litio fue estudiado en 1952 por Klochko y Grigoriev[3]. El estudio se basa en medidas de solubilidad y conductividad para muestras con una relación de moles de dioxano/agua constante y variando la concentración de sal en el sistema. Las medidas de conductividad se realizaron en la zona homogénea, indicando un aumento de la conductividad κ al aumentar la concentración de sal, seguido por una disminución de κ .

En el mismo trabajo se midió la temperatura de separación de fases para distintas concentraciones de sal a relación de moles de dioxano/agua constante. Esta medidas se muestran gráficamente en la figura 3.3.

Los autores reportan, como se ve en la figura 3.3, una curva triangular cuyo vértice se localiza a 11.4 °C y 8.8 %mol de sal. Dado que los sistemas que presentan punto tricrítico muestran una curva de coexistencia de forma triangular (como la figura 3.1), la forma de la curva reportada estaría indicando la existencia de un punto tricrítico en las isotermas cercanas a 10 °C.

Teniendo en cuenta que el valor que toma el exponente crítico de la susceptibilidad γ en las cercanías de un punto tricrítico es el mismo que el de campo medio de un punto crítico aislado, las determinaciones realizadas por *Jacob y colaboradores* no son concluyentes, aunque sugestivas. En cambio, una curva de coexistencia triangular sería evidencia convincente de fenómeno tricrítico.

Figura 3.3: Representación de la temperatura a la cual se produce separación de fases en función de la fracción molar de LiNO_3



La primera parte del trabajo, se basó en la determinación del exponente crítico β en la zona asintótica del sistema 3MPANaBr mediante medidas de índice de refracción de fases coexistentes. Dicha determinación debe proveer una evidencia irrefutable sobre las características críticas del sistema: Si éste estuviese dominado por un fenómeno tricrítico, $\beta = 1$. Si en cambio, la transición observada correspondiese a un crítico clásico, $\beta = 0,5$. Además, se estudió la zona de una sola fase con el fin de corroborar los estudios y análisis previos [2].

En la segunda parte, se estudiaron cualitativamente las isothermas de coexistencia del sistema DALiNO₃, con el fin de verificar la "forma (triangular)" de la curva de coexistencia.

3.2. Parte I. 3MPANaBr

3-Metilpiridina-Agua-Bromuro de Sodio

..Although the physical nature of this point is discussable, we present some arguments that at this point the two near-critical liquid phases may coexist with a microheterogeneous ("micellar") phase...We speculate that this line is a weakly first-order transition, however, more direct experimental...

M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan and J. V. Sengers, Phys. Rev. Lett. 85, 2336 (2000)

3.2.1. Desarrollo experimental

Los estudios de curva de coexistencia por medidas de índice de refracción y de turbidez en la zona homogénea, fueron realizados según la descripción del capítulo 2.

El sistema 3MPANaBr fue estudiado a concentración fija (informada por *Jacob*). La concentración seleccionada fue la que presenta un comportamiento de campo medio en todo el intervalo de temperatura medido, $f_{NaBr}=0.17$ [2] y $f_{agua}=0.599$.

3.2.2. Materiales

Los materiales utilizados, 3-metil piridina (3-picolina, Aldrich, 99%), Na-Br (J.T. Baker, 99.5%) se usaron sin previa purificación. Se usó agua desionizada MilliQ (conductividad específica por debajo de $1\mu \text{ Scm}^{-1}$).

3.2.3. Determinación de la temperatura crítica

Durante el desarrollo del trabajo se observó una variación de la temperatura crítica con el tiempo ($10 \text{ m}^\circ\text{C}/\text{día}$) y un aumento de color amarillento de la muestra, indicando inestabilidad química de la misma. Estudios realizados bajo atmósfera de N_2 , o cambiando la exposición a la luz, no mostraron tener influencia en dichos cambios. La inestabilidad química, cambio de color, se observó sólo en el sistema ternario y no así en el binario metil piridina-agua. Si bien la existencia de impurezas, formadas por descomposición de la muestra, afectan la determinación de la temperatura crítica, no deberían modificar la forma del potencial termodinámico significativamente. La dificultad radica en asignar a cada variable determinada la verdadera distancia al punto crítico.

El corrimiento de la temperatura crítica fue considerado a lo largo de toda la determinación experimental de la curva de coexistencia. La temperatura crítica fue determinada todos los días y asignada a los valores medidos en el mismo.

En el caso de medidas de turbidez, por razones experimentales ya mencionadas (capítulo 2), la muestra no fue agitada durante la determinación, por ello se midió la temperatura crítica al sólo comienzo y al final de toda la experiencia, asignándolas al primer y último días respectivamente. La determinación total llevó tres días, el valor medio entre la temperatura crítica determinada el primer día y el último días, fue asignado a los datos registrados en el segundo día. La temperatura crítica mostró un corrimiento de $30 \text{ m}^\circ\text{C}$ al tercer día.

La determinaciones de temperatura crítica presentan un error de $10 \text{ m}^\circ\text{C}$. Las incertezas en las temperaturas son de $3 \text{ m}^\circ\text{C}$ y $5 \text{ m}^\circ\text{C}$ en las medidas de turbidez e índice de refracción respectivamente. Los valores se informan en las tablas 3.1 y 3.2.

3.3. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.4 y la tabla 2.1 para los datos de turbidez y en la figura 3.5 y la tabla 3.2, los datos de coexistencia. Como puede observarse en la figura 3.5, la curva de coexistencia es claramente distinta de la correspondiente a un punto tricrítico.

Tabla 3.1: Turbidez τ experimental a lo largo de la isopleta crítica del sistema 3MPANaBr, $t = (T_c - T)/T_c$

T °C	τ cm ⁻¹	$10^4 \delta\tau$ cm ⁻¹	T_c °C	$10^3 t$
31,963	0,2096	4	32,14	0,58
31,845	0,1342	2	32,12	0,92
31,689	0,0865	2	32,12	1,43
31,537	0,064	1	32,12	1,92
31,094	0,0371	1,5	32,12	3,37
30,676	0,0281	1,5	32,12	4,74
30,049	0,0202	1	32,12	6,8
29,469	0,0165	1	32,14	8,75
28,84	0,0148	1,5	32,12	10,76
27,887	0,0129	0,5	32,14	13,93
26,456	0,0115	0,7	32,14	18,61
25,097	0,0106	1	32,14	23,07
25,086	0,0108	1	32,15	23,15
24,099	0,01	1	32,15	26,38
23,161	0,0097	1	32,15	29,46
22,379	0,0093	1	32,15	32,02

Tabla 3.2: Índice de refracción a lo largo de la curva de coexistencia y en la zona homogénea a lo largo de la isopleta crítica

T °C	T_c °C	$10^3 t$	n	
27,884	32,12	-13,88	1,4042	
29,33	32,18	-9,34	1,4037	
30,78	32,18	-4,58	1,4036	
32,04	32,12	-0,26	1,4033	
			n_{sup}	n_{inf}
32.153	32.12	0.11	1.4085	1.3981
32.273	32.12	0.5	1.4125	1.3943
32.406	32.19	0.72	1.414	1.3932
32.436	32.13	1	1.4157	1.3925
32.570	32.19	1.25	1.4157	1.3912
32.600	32.16	1.45	1.4156	1.391
32.728	32.14	1.94	1.4175	1.3893
32.931	32.18	2.45	1.4191	1.3892
33.197	32.16	3.41	1.4205	1.3877
33.635	32.14	4.89	1.423	1.3859
33.639	32.14	4.92	1.4233	1.3862
34.542	32.15	7.84	1.4265	1.3836
36.079	32.14	12.9	1.4305	1.3804
38.256	32.18	19.89	1.4337	1.3784

Figura 3.4: Turbidez medida en la zona homogénea para el sistema 3MPANa-Br. Los símbolos indican puntos experimentales y las líneas, los calculados. El gráfico superior muestra la dispersión los residuos del ajuste

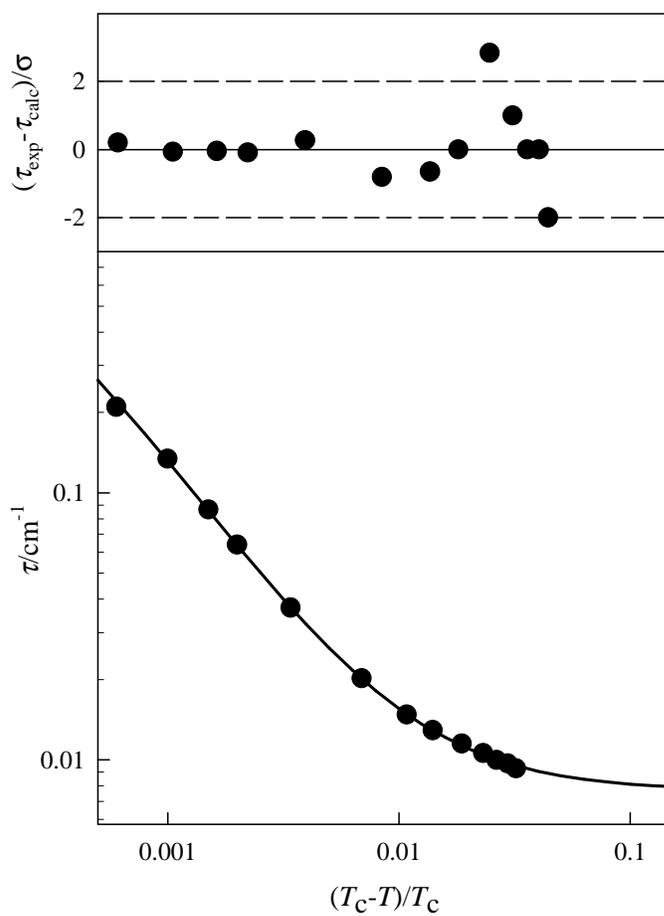
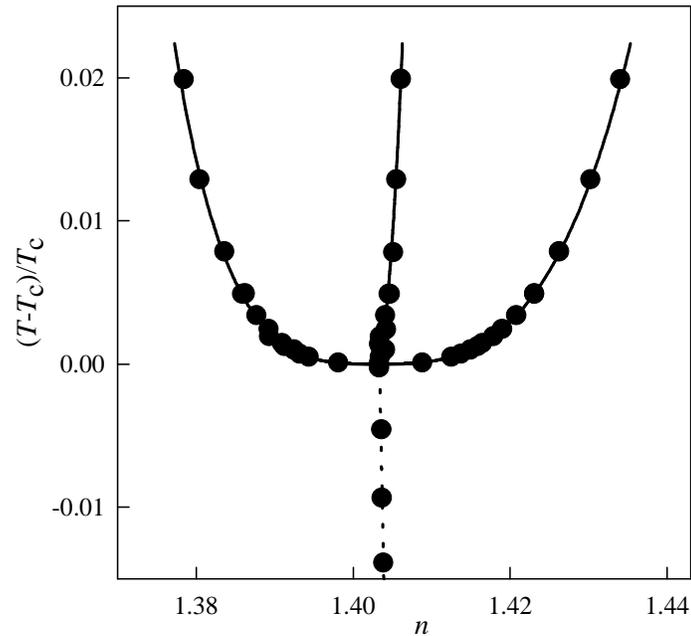


Figura 3.5: Índice de refracción medidos a lo largo de la curva de coexistencia. Los símbolos se refieren a valores experimentales. Las líneas llenas muestran valores calculados en la curva de coexistencia y la línea punteada, valores calculados en la zona homogénea



El análisis de los datos fue realizado mediante un ajuste con las ecuaciones asintóticas 2.15, 2.19, según se describió anteriormente (capítulo I).

Las tablas 3.3, 3.4 y 3.5 muestran que valores de exponentes críticos Ising ajustan mejor los datos que los de campo medio. Se consideró la renormalización del exponente crítico, teniendo en cuenta que se trata de un sistema ternario estudiado a composición constante. En el caso de medidas en la zona homogénea, el ajuste con los exponentes renormalizados es marginal-

mente mejor que el correspondiente a los exponentes sin renormalizar. Los resultados de la curva de coexistencia descartan la renormalización de los exponentes. Los resultados del ajuste de las dos determinaciones se ven en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6.

Tabla 3.3: Resultados del análisis de turbidez en la zona homogénea a lo largo de la isopleta crítica según la ecuación 1.17. * valor fijo

fit	ξ_0 nm	γ^*	$10^6 \tau_0$ cm ⁻¹	τ_{base} cm ⁻¹	Γ_1	χ^2
I	0,30	1,393	4,53	0,0083	—	5,0
II	0,15	1,393	2,82	0,0072	8,9	1,3
III	0,026	1	39,2	0,0059	—	23
IV	0,022	1	54,1	0,0099	-6,3	2,8
V	0,23	1,24	9,98	0,0077	—	1,5
VI	0,18	1,24	9,30	0,0074	1,2	1,5

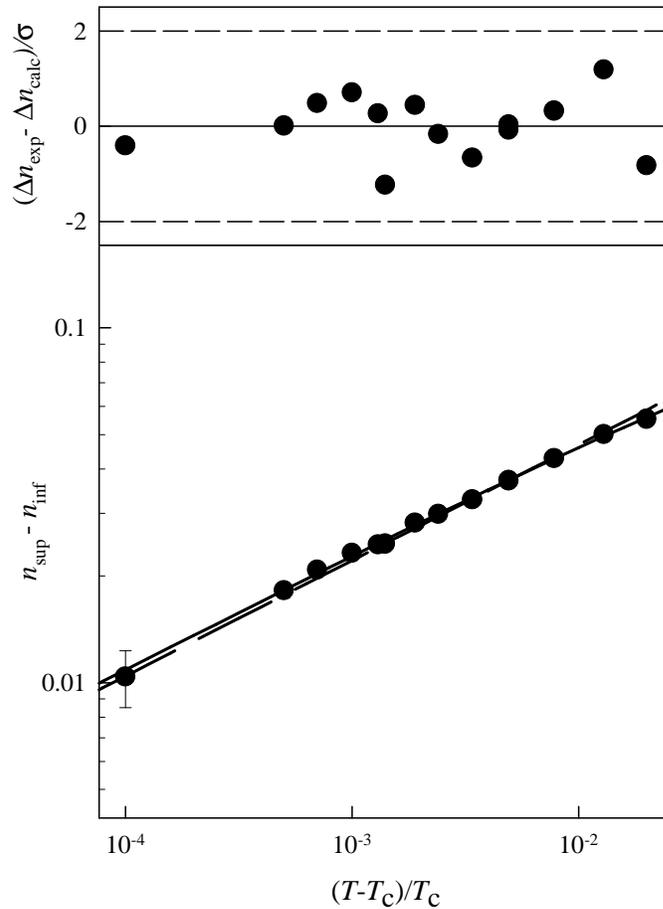
Tabla 3.4: Resultados del análisis del parámetro de orden en función de la distancia al crítico t según ecuación 2.15. * valor fijo

fit	β	B	B_1	χ^2
1	0,304	0,185	—	0,69
2	0,326*	0,21	—	2,5
3	0,326*	0,22	-0,64	0,47

Tabla 3.5: Resultados del análisis del diámetro en función de la distancia al crítico t según ecuación 2.19

fit	D	D_{sing}	$D_{2\beta}$	n_c	χ^2
A	0,14	—	—	1,4035	0,32
B	-0,61	0,49	—	1,4035	0,22
C	-0,06	—	0,055	1,4030	0,22

Figura 3.6: Análisis de la diferencia de parámetro de orden del sistema 3MPA-NaBr en función de la distancia al crítico t . Los círculos negros representan los puntos experimentales y la línea sólida, los calculados con los parámetros del ajuste. La línea entrecortada, los valores usando sólo la ecuación asintótica. El gráfico superior muestra los residuos del ajuste



3.4. Conclusiones

Se estudió el sistema ternario 3MPANaBr a concentración fija de sal 0,170 m/m. La elección del índice de refracción como parámetro de orden no requiere ninguna atención particular: *Jacob y colaboradores* observaron un exponente clásico aún a distancias muy cercanas al crítico, donde los efectos regulares son despreciables.

Los resultados muestran que los datos, tanto en la zona de una sola fase como en la de coexistencia, pueden ser ajustados con exponentes Ising y un término de corrección de Wegner, para el caso de dos fases, descartando la existencia de un punto tricrítico con $\beta=1$.

El estudio asintótico del sistema ternario mostró un comportamiento Ising en todo el intervalo de temperaturas abordado. No fue necesaria la renormalización de los exponentes aun habiendo realizado la determinación por un paso no isomorfo de concentración constante. Estos resultados descartan la presencia de un punto tricrítico para concentración de sal 0,170m/m.

Recientemente, el grupo de Wagner [86] publicó un estudio del mismo sistema en la zona de una sola fase. Dicho trabajo se basa en el estudio de la variación de la viscosidad con la distancia al crítico, abarcando varias concentraciones de sal, $m/m_{\text{NaBr}}=0,10-0,19$.

Los resultados de Wagner muestran exponentes críticos Ising para todas las concentraciones. En el mismo trabajo se reporta una dependencia lineal de la temperatura crítica con la concentración que no presenta ninguna anomalía en la curva como así lo reportaran *Anisimov y colaboradores* [2].

Las discrepancias observadas con los resultados previos, no encuentran hoy en día una respuesta fehaciente. Si bien la inestabilidad química cuestionaría los resultados, el efecto más importante de la misma (T_c) fue corregido y los resultados obtenidos distan mucho de ser casuales. Wagner no reporta corrimiento de la temperatura crítica y aun así, sus resultados muestran

comportamiento puramente Ising.

3.5. Parte II. DALiNO₃

Dioxano-Agua-Nitrato de Litio

2. При растворении нитрата лития эквимольная смесь воды и диоксана расслаивается. На диаграмме состав (% мол. нитрата лития) — температура двухфазная область имеет вид треугольника, основание которого при 75° соединяет точки с содержанием 7 и 28% нитрата, а вершина лежит при 11,40° и 8,8% нитрата. Кривая ликвидуса растворов имеет излом при 11 мол.% нитрата.

[2. La mezcla exhibe separación de fases. En el diagrama $x - T$, la región de dos fases tiene una forma triangular con base a 75 °C conectando los puntos de 7 y 28 % de nitrato, con el vértice localizado a 11,40 °C y 8,8 % de nitrato.]

M. A. Klochko , I. G. Grigoriev, Izv. Sect. Fiz.-Khim. Analiza, V.21, 318 (1952)

3.6. Desarrollo experimental

Se midieron cuatro isoterms de coexistencia a 9,1, 15,3, 25,0 y 50,2 °C. Se utilizó un tubo de crioscopía con tapa a rosca para realizar las medidas. Dicho tubo se sumergió en un baño termostático (regulado según capítulo 2) dejando sólo por fuera del mismo la parte de la tapa.

Se preparó una solución concentrada de LiNO₃ (Merck, pureza 99,995 %) en agua y una vez termostaticada se agregó dioxano en forma controlada (goteo con jeringa) y cuantificada (por pesada) hasta observar separación de fases. Acto seguido, se agregó una cantidad medida de agua hasta obtener una mezcla homogénea. Se cuantificó la cantidad de dioxano necesaria para observar separación de fases nuevamente.

Dicho procedimiento se realizó repetidas veces hasta completar la curva de coexistencia para cada temperatura. Agua y dioxano se agregaron con jeringas y las cantidades se cuantificaron por diferencia de peso de las mismas antes y después del agregado en la muestra. Entre cada agregado de dioxano o agua, la mezcla se agitó vigorosamente y la separación de fases se determinó visualmente, por aparición de menisco amplificando la zona de observación con una lupa.

Se midió la conductividad del sistema ternario a dos isothermas, manteniendo constante la relación dioxano/agua y variando la concentración de sal. Las medidas de conductividad se realizaron por una técnica de corriente alterna. La celda de conductividad usada en la determinación estaba constituida por dos electrodos de platino cubiertos con negro de platino [87].

La resistencia de la solución se midió usando un puente automático digital de alta precisión, Wayne Kerr Precision Component Analyser 6425, el cual fue programado con el fin de adquirir el término real de la impedancia de la celda a través de un circuito en paralelo. Estudios realizados indican una dependencia de la resistencia medida con la frecuencia despreciable, por lo tanto todas las medidas fueron realizadas a 1kHz. El puente mostró una estabilidad mayor que 0,01 % por períodos largos.

La celda de conductividad se sumergió en un baño de kerosene con temperatura regulada con un controlador Tronac con una precisión de 10m°C. La geometría de la celda permitió agitar la mezcla, balanceando la celda manualmente con el fin de desplazar la mezcla hacia dos bulbos ubicados en la misma por encima de los electrodos.

3.7. Resultados

Las medidas de las curvas de coexistencia isotérmicas obtenidas a cuatro temperaturas (9,1, 15,3, 25,0 y 50,2) °C se encuentran en la tabla 3.6, 3.7,

3.8 y 3.9. La figura 3.7 muestra las cuatro isoterma.

Tabla 3.6: Curva de coexistencia medida a 50,2 °C

x_{LiNO_3}	x_{diox}	x_{LiNO_3}	x_{diox}
0,110	0,431	0,024	0,612
0,102	0,389	0,013	0,722
0,098	0,387	0,133	0,418
0,094	0,385	0,127	0,411
0,088	0,385	0,123	0,405
0,082	0,386	0,119	0,400
0,079	0,388	0,113	0,397
0,076	0,389	0,111	0,396
0,073	0,394	0,109	0,393
0,067	0,400	0,106	0,391
0,065	0,401	0,101	0,390
0,062	0,404	0,083	0,386
0,056	0,417	0,079	0,385
0,045	0,456	0,068	0,393
0,033	0,540	0,058	0,411
0,030	0,553		

Tabla 3.7: Curva de coexistencia medida a 25,0 °C

x_{LiNO_3}	x_{diox}	x_{LiNO_3}	x_{diox}
0,11	0,428	0,042	0,467
0,104	0,423	0,034	0,51
0,102	0,421	0,029	0,552
0,099	0,419	0,028	0,562
0,096	0,418	0,024	0,602
0,093	0,416	0,021	0,628
0,093	0,417	0,02	0,643
0,09	0,415	0,016	0,675
0,087	0,414	0,11	0,429
0,084	0,415	0,11	0,43
0,08	0,417	0,106	0,425
0,074	0,414	0,105	0,425
0,071	0,414	0,09	0,416
0,069	0,416	0,087	0,415
0,066	0,418	0,083	0,414
0,063	0,419	0,082	0,415
0,061	0,422	0,08	0,413
0,059	0,424	0,057	0,426
0,057	0,427	0,043	0,462
0,054	0,428	0,032	0,527
0,054	0,429	0,025	0,582
0,051	0,436	0,023	0,6
0,046	0,45		

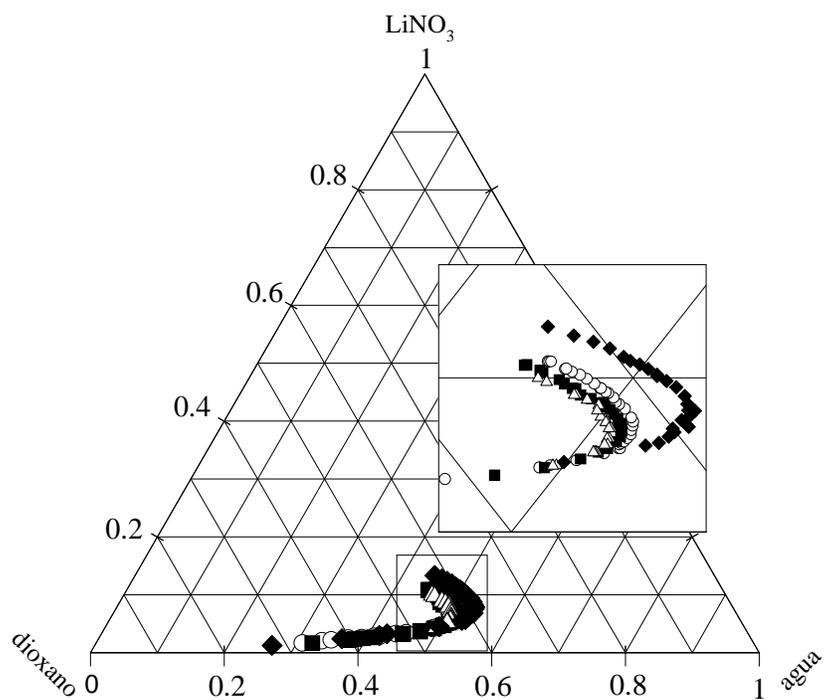
Tabla 3.8: Curva de coexistencia medida a 15,3 °C

x_{LiNO_3}	x_{diox}	x_{LiNO_3}	x_{diox}
0,108	0,439	0,042	0,466
0,105	0,436	0,037	0,489
0,099	0,431	0,032	0,516
0,093	0,428	0,027	0,563
0,088	0,433	0,025	0,580
0,083	0,431	0,023	0,593
0,079	0,420	0,022	0,602
0,076	0,420	0,016	0,660
0,074	0,420	0,108	0,441
0,070	0,420	0,103	0,435
0,070	0,421	0,096	0,430
0,068	0,421	0,093	0,427
0,065	0,422	0,089	0,427
0,062	0,424	0,086	0,424
0,059	0,428	0,084	0,420
0,054	0,433	0,084	0,421
0,052	0,438	0,084	0,422
0,047	0,448	0,081	0,421

Tabla 3.9: Curva de coexistencia medida a 9,1 °C

x_{LiNO_3}	x_{diox}
0,100	0,439
0,097	0,437
0,089	0,429
0,089	0,430
0,086	0,426
0,082	0,423
0,075	0,426
0,079	0,425
0,071	0,425
0,071	0,426
0,067	0,426
0,067	0,426
0,061	0,429
0,060	0,430
0,057	0,432
0,057	0,433
0,052	0,439
0,052	0,440
0,052	0,440
0,043	0,460
0,043	0,462

Figura 3.7: DALiNO₃. Curvas de coexistencia isotérmicas. El cuadrado muestra la forma de la curva ampliada



Las tablas 3.10, 3.11 y 3.12 y la figura 3.8 muestran los resultados de las medidas de conductividad realizadas a tres temperaturas y manteniendo la relación de número de moles dioxano/agua constante.

Tabla 3.10: Medidas de conductividad a 9,1 °C, $\omega_D/\omega_A = 4,189$

x_{LiNO_3}	κ S m ⁻¹	x_{LiNO_3}	κ S m ⁻¹
0,113	0,91941	0,071	1,05152
0,111	0,92739	0,069	1,05080
0,109	0,94206	0,066	1,05152
0,106	0,95516	0,063	1,03950
0,104	0,96665	0,061	1,03556
0,102	0,97656	0,058	1,02354
0,100	0,98474	0,055	1,00705
0,098	0,99177	0,055	1,00604
0,096	1,00030	0,054	0,99592
0,096	1,00100	0,051	0,97895
0,095	1,00705	0,048	0,95120
0,092	1,01523	0,045	0,91996
0,091	1,01906		
0,090	1,02208		
0,089	1,02533		
0,088	1,02817		
0,088	1,02987		
0,087	1,03220		
0,086	1,03475		
0,085	1,03821		
0,084	1,04058		
0,083	1,04537		
0,081	1,04910		
0,081	1,04877		
0,080	1,05053		
0,078	1,05214		
0,076	1,05430		
0,075	1,05496		
0,073	1,05430		

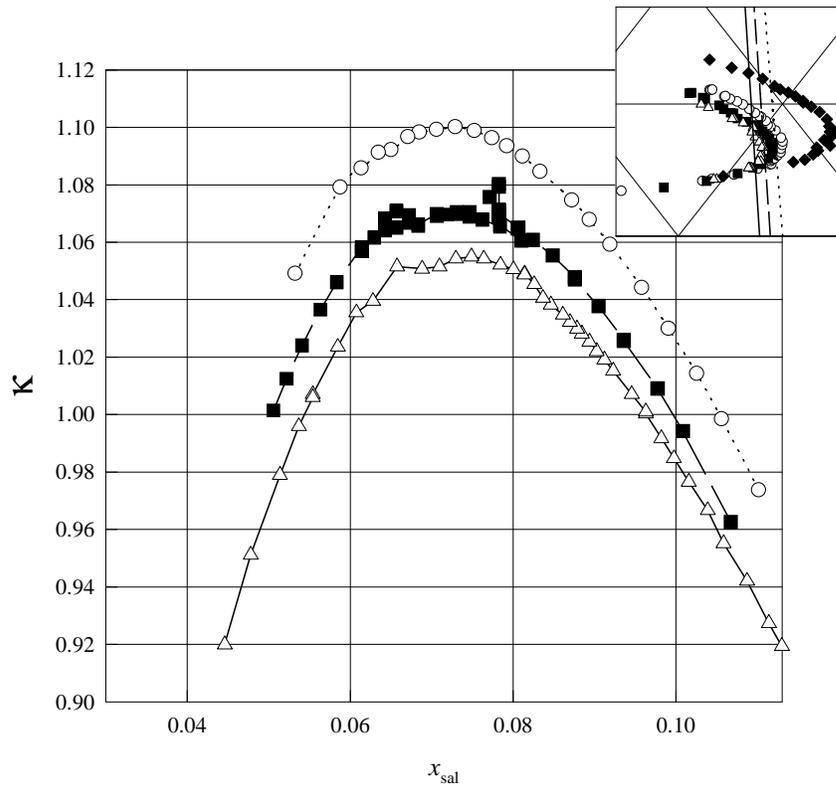
Tabla 3.11: Medidas de conductividad a 9,1 °C, $\omega_D/\omega_A = 4,104$

x_{LiNO_3}	κ S m ⁻¹	x_{LiNO_3}	κ S m ⁻¹
0,107	0,96256	0,075	1,07055
0,101	0,99423	0,073	1,06975
0,098	1,00908	0,073	1,07032
0,094	1,02564	0,073	1,07055
0,094	1,02601	0,072	1,06963
0,090	1,03778	0,071	1,06918
0,088	1,04701	0,071	1,06963
0,088	1,04789	0,071	1,06986
0,085	1,05541	0,068	1,06633
0,082	1,06078	0,068	1,06564
0,081	1,06474	0,067	1,06678
0,081	1,06519	0,067	1,06952
0,078	1,06998	0,066	1,07066
0,078	1,06872	0,066	1,07112
0,078	1,06883	0,066	1,06496
0,078	1,08026	0,066	1,06530
0,078	1,07933	0,064	1,06724
0,078	1,06980	0,064	1,06587
0,078	1,07066	0,064	1,06406
0,078	1,07101	0,064	1,06440
0,078	1,07135	0,064	1,06826
0,077	1,07573	0,063	1,06157
0,081	1,06045	0,061	1,05686
0,078	1,06610	0,061	1,05831
0,078	1,06548	0,058	1,04603
0,076	1,06803	0,056	1,03648
0,076	1,06781	0,054	1,02412
0,075	1,06895	0,052	1,01245
0,075	1,07043	0,051	1,00140

Tabla 3.12: Medidas de conductividad a 9,1 °C. $\omega_D/\omega_A = 4,002$

x_{LiNO_3}	κ S m ⁻¹
0,110	0,97371
0,106	0,99840
0,103	1,01430
0,099	1,02997
0,096	1,04417
0,092	1,05921
0,089	1,06781
0,087	1,07469
0,083	1,08460
0,081	1,08992
0,079	1,09349
0,077	1,09637
0,075	1,09890
0,073	1,10011
0,071	1,09926
0,068	1,09830
0,067	1,09673
0,065	1,09218
0,063	1,09123
0,061	1,08578
0,059	1,07921
0,053	1,04910

Figura 3.8: Isotermas de conductividad. El cuadrado muestra las curvas de coexistencia. las líneas representan el camino a ω_D/ω_A constante recorrido a $9,1\text{ }^\circ\text{C}$



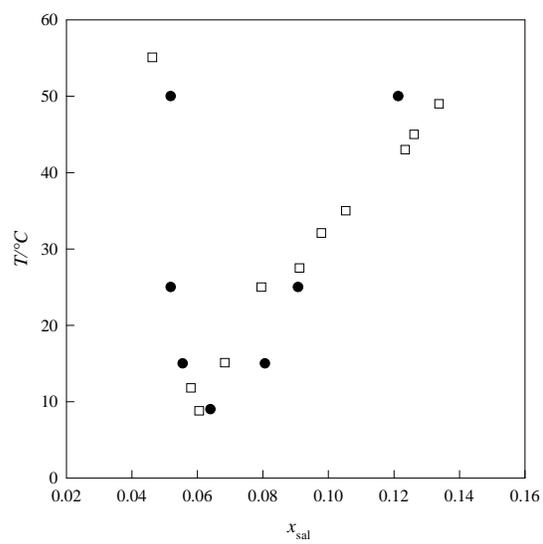
3.8. Conclusiones

Los estudios de conductividad muestran un máximo en la curva de conductividad en función de la fracción molar de sal a concentraciones intermedias de la misma. Partiendo de bajas concentraciones de sal, la conductividad aumenta con la concentración y luego disminuye debido a la asociación de iones. En todo el intervalo abarcado de concentración de sal, no se observa ninguna anomalía en la curvas que indique una transición de fase de segundo orden.

Las curvas de coexistencia estudiadas a temperatura constante para el sistema dioxano-agua-nitrato de litio, no mostraron ninguna singularidad. La siguiente figura (3.9) muestra el gráfico de temperatura en función de la fracción molar de sal extrapolados de los datos experimentales actuales y los reportados por el autor.

Claramente se observa que la rama rica en sal es aquella que presenta mayores diferencias entre los dos trabajos. A temperaturas cercanas a 10 °C, los resultados de este trabajo no reproducen la forma triangular reportada anteriormente.

Figura 3.9: Temperatura en función de la fracción molar de LiNO_3 . Los símbolos blancos son los reportados por *Klochko y colaboradores* [3] y los círculos negros son los calculados en este trabajo



Capítulo 4

Descripción Termodinámica Global

Equilibrio Líquido-Líquido

Sistema Ternario

El fenómeno de miscibilidad parcial (equilibrio líquido- líquido) tiene un papel de suma importancia en muchos procesos relacionados con la industria química. Por ello, la descripción de las propiedades de estos sistemas ha sido un tema de sumo interés. La mayoría de los modelos desarrollados buscan expresar la energía de Gibbs exeso (G^{exc}), la contribución de no-idealidad como mezcla, en función de potenciales de interacción u_{ij} que pueden ser más o menos empíricos. Dentro de las limitaciones de cada modelo, las curvas de coexistencia quedan descritas correctamente lejos del punto crítico.

Al igual que el modelo de van der Waals predice la existencia de un punto crítico para un sistema de un componente, estos modelos de G^{exc} predicen la existencia de puntos críticos en mezclas de líquidos. Sin embargo, en todos los modelos los valores de las variables críticas presentan diferencias cuantitativas importantes respecto de los valores experimentales. La falla de los modelos reside en que desprecian los efectos de las fluctuaciones críticas en el comportamiento del sistema, las cuales predominan en las cercanías del punto crítico.

Asintóticamente al crítico ($t \ll 10^{-3}$), la longitud de correlación de las fluctuaciones críticas ξ se vuelve mucho mayor que el alcance de las interacciones, y en esa región las leyes de potencia (ver Capítulo 1) describen correctamente las propiedades termodinámicas del sistema. A medida que ξ disminuye ($10^{-3} \sim t \ll 1$), las leyes de potencia adicionan términos de corrección [12] en un vano intento por extender la validez de la descripción de las ecuaciones de escala.

Existe un intervalo de distancias al crítico, $\xi \sim$ alcance de las interacciones intermoleculares, en el cual tanto las leyes de potencia (incluyendo término de corrección de Wegner) como los modelos clásicos, fallan en la descripción del comportamiento termodinámico del sistema. Por un lado, las primeras desprecian las interacciones intermoleculares sistema-dependientes y por el otro lado, los segundos no consideran las fluctuaciones críticas del sistema.

En la última década se realizaron varios trabajos [88, 89, 90, 91] que describen sistemas compuestos por uno o dos componentes, desde el comportamiento puramente Ising (asintóticamente al crítico) hasta el puramente clásico en forma continua, mediante la incorporación de una *función de cruce*. descripción

Es la intención de este capítulo proponer un camino para la descripción termodinámica completa del sistema *ternario iónico* dioxano - agua - KCl (saturado), basado en la metodología publicada. Para tal fin, se requiere abordar varios problemas, como la definición del potencial termodinámico que permita aprovechar las ventajas del principio de isomorfismo (ver Capítulo 2), la selección de un modelo clásico que represente moderadamente bien al sistema iónico en estudio en la región alejada del punto crítico, la separación del potencial en contribuciones regular y singular y finalmente la renormalización de las variables, al estilo de la construcción de Kadanoff (Capítulo 1).

El primer punto, la definición del potencial termodinámico, ha sido convenientemente discutido en el Capítulo 2.

4.1. Función de estado clásica

El diferencial del potencial termodinámico isomorfo (ecuación 2.27) para un sistema de tres componentes, uno de ellos un electrolito fuerte 1:1 (componente 3), está dado por la expresión

$$d\Omega(z, \mu_3) = \mu_{21}dz - \frac{2x}{(1-2x)}d\mu_3 \quad (4.1)$$

Descomponiendo el potencial en un término de mezcla ideal y uno de exceso, se tiene que

$$d\Omega(z, \mu_3) = d\Omega^{\text{ideal}}(z, \mu_3) + d\Omega^{\text{exc}}(z, \mu_3) \quad (4.2)$$

$$= (\mu_{21}^{\text{ideal}} + \mu_{21}^{\text{exc}})dz - \frac{2x}{(1-2x)}(d\mu_3^{\text{ideal}} + d\mu_3^{\text{exc}}) \quad (4.3)$$

donde $\mu_{21}^{\text{ideal}} = RT \ln(z/1-z)$, $\mu_3^{\text{ideal}} = RT \ln x$ y los potenciales químicos exceso se obtienen a partir del modelo de G^{exc} seleccionado, según:

$$\mu_{21}^{\text{exc}} = \frac{1}{(1-2x)} \partial G^{\text{exc}} / \partial z)_x \quad (4.4)$$

$$\mu_3^{\text{exc}} = G^{\text{exc}} + \frac{(1-2x)}{2} \partial G^{\text{exc}} / \partial x)_z \quad (4.5)$$

Para representar el sistema ternario iónico dioxano-agua-KCl, el modelo clásico seleccionado fue uno compuesto por términos de largo alcance para representar la interacción ion-ion (descrito por el modelo de Pitzer-Debye-Hückel o PDH) y términos que consideran interacciones de corto alcance (como las interacciones dioxano-agua, dioxano-ión y agua-ión) dados por el modelo NRTL de Renon y Prausnitz [92] (non random two liquid) y aplicado a soluciones de electrolitos por *Chen y colaboradores*[93], [94]. A estos dos términos se le agregan un término con un cambio de estado de referencia G^∞ , para representar la energía de Gibbs dentro de la convención asimétrica ($\lim_{x_3 \rightarrow 0} \gamma_3 = 1$, $\lim_{z, x \rightarrow 0} \gamma_1 = 1$ y $\lim_{1-z, x \rightarrow 0} \gamma_2 = 1$) y un término de Born G^{Born} [95] que tiene en cuenta el cambio en el potencial de referencia del ion con el cambio de constante dieléctrica del medio.

La energía de Gibbs de exceso total se calcula entonces como la suma de esos cuatro términos.

$$G^{\text{exc}} = G^{\text{NRTL}} + G^{\text{PDH}} + G^{\text{Born}} + G^\infty \quad (4.6)$$

donde

$$\frac{G^{\text{NRTL}}}{RT} = z(1-2x) \left[\frac{2t_{ca2}g_{ca2}x + [1-2x-z(1-2x)]g_{12}t_{12}}{2g_{ca2}x + g_{12}[1-2x-z(1-2x)] + z(1-2x)} \right] \quad (4.7)$$

$$+ [1-2x-z(1-2x)] \left[\frac{2t_{ca1}g_{ca1}x + z(1-2x)g_{21}t_{21}}{2g_{ca1}x + g_{21}z(1-2x) + 1-2x-z(1-2x)} \right] \quad (4.8)$$

$$+ 2x \left[\frac{t_{1ca}g_{1ca}[1-2x-z(1-2x)] + t_{2ca}g_{2ca}z(1-2x)}{x + g_{1ca}[1-2x-z(1-2x)] + g_{2ca}z(1-2x)} \right] \quad (4.9)$$

siendo $t_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$; y u_{ij} es la energía debida a la interacción de corto alcance entre las especies i y j . $g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}t_{ij})$, da cuenta de la concentración local de especies i alrededor de una partícula de j , y α_{ij} es el llamado factor de azar, que indica qué grado de azar se le permite a la distribución boltzmaniana ($\alpha = 1$ redonda en una concentración local decidida por el factor de Boltzmann de la diferencia de interacciones).

y

$$\frac{G^{\text{PDH}}}{RT} = -\frac{4A_{\text{PDH}}}{V_{\text{sv}}^{1/2} \epsilon_{\text{sv}}^{3/2}} x \ln(1 + rx^{1/2}) \quad (4.10)$$

$$A_{\text{PDH}} = 1000 \frac{(2\pi \text{NA})^{1/2}}{r} \cdot \frac{1}{3} \frac{e^2}{(4\pi \epsilon_0 k_{\text{B}} T)^{1,5}} \quad (4.11)$$

donde k_{B} es la constante del Boltzmann, NA el número de Avogadro, e la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_{sv} es la constante dieléctrica del solvente y V_{sv} es el volumen molar del solvente.

El término G^∞ corrige el estado de referencia de anión/catión, según

$$\frac{G^\infty}{RT} = -2x \frac{\mu_3^{\text{NRTL}}}{RT} = -2x \left[\frac{g_{\text{ca}2} z}{z + g_{12}(1-z)} \left(t_{\text{ca}2} - \frac{g_{12} t_{12}(1-z)}{z + g_{12}(1-z)} \right) + \right. \quad (4.12)$$

$$\left. \left(\frac{g_{\text{ca}1}(1-z)}{1-z + g_{21}z} \right) \left(t_{\text{ca}1} - \frac{g_{21} t_{21}z}{1-z + g_{21}z} \right) + \right. \quad (4.13)$$

$$\left. \frac{z g_{2\text{ca}} t_{2\text{ca}} + (1-z) g_{1\text{ca}} t_{1\text{ca}}}{z g_{2\text{ca}} + (1-z) g_{1\text{ca}}} \right]. \quad (4.14)$$

y la expresión para G^{Born} es

$$\frac{G^{\text{Born}}}{RT} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 k_{\text{B}} T} x \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{sv}}} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (4.15)$$

$$(4.16)$$

donde ϵ_1 es la constante dieléctrica del componente 1.

4.2. Potencial singular

El término crítico del potencial termodinámico está dado por

$$\Omega_{\text{crit}} = \Omega - \Omega_{\text{reg}} \quad (4.17)$$

en las cercanías del punto crítico, Ω_{reg} corresponde a los primeros términos de la expansión en serie del potencial, los cuales no presentan anomalías críticas.

$$\Omega_{\text{reg}} = \Omega(z_c, T, \mu) + \left. \frac{\partial \Omega}{\partial z} \right)_{T, \mu} (z - z_c) \quad (4.18)$$

$$= \mu_1^c + z\mu_{21}^c \quad (4.19)$$

reemplazando en la ecuación 4.17

$$\Omega_{\text{crit}}(z, T, \mu) = (\mu_1 - \mu_1^c) + z(\mu_{21} - \mu_{21}^c). \quad (4.20)$$

El efecto de las fluctuaciones críticas se tiene en cuenta reescribiendo el potencial en función del parámetro de orden $\Delta z = z - z_c$ y la distancia al crítico reducida $(T - T_c)/T$, $\Omega_{\text{crit}}(z, T, \mu) = \Omega_{\text{crit}}(\Delta z, t, \mu)$ y luego renormalizando según las ecuaciones 4.25 y 4.26,

$$t \rightarrow t_R = tY^{\frac{3\nu-2}{2\nu\omega}} \quad (4.21)$$

$$\Delta z \rightarrow \Delta z_R = \Delta z Y^{\frac{1-2\eta}{4\omega}} \quad (4.22)$$

obteniéndose un potencial singular escrito en función de las variables renormalizadas

$$\Omega_{\text{sing}}(\Delta z_R, t_R, \mu) = \mu_1 - \mu_1^c + \Delta z_R(\mu_{21} - \mu_{21}^c) \quad (4.23)$$

4.3. Incorporación de las fluctuaciones críticas. Desarrollo teórico

La teoría clásica del fenómeno crítico representa al potencial termodinámico como una expansión en serie de Taylor [96], en función de la distancia a la temperatura crítica reducida ($t = T - T_c/T$) y del parámetro de orden (ϕ).

Landau [97] considera que, en las cercanías del punto crítico ($t \ll 1$), el término singular del potencial termodinámico queda determinado por los dos primeros términos que sobreviven en el punto crítico. A campo h cero,

$$\Omega_{\text{crit}} = \frac{1}{2}a_{12} \cdot t \cdot \phi^2 + \frac{1}{4!}a_{04} \cdot \phi^4 \quad (4.24)$$

La incorporación del efecto de las fluctuaciones críticas [88, 89] se basa en la incorporación del término de Kernel, $\mathcal{K}(t^2)$, y renormalización de la expansión 4.24, reemplazando

$$t \rightarrow t_R = t\mathcal{T}\mathcal{U}^{-1/2} \quad (4.25)$$

$$\phi \rightarrow \phi_R = \phi\mathcal{D}^{1/2}\mathcal{U}^{1/4} \quad (4.26)$$

resultando

$$\Omega_{\text{crit}} = \frac{1}{2}a_{12} \cdot t_R \cdot \phi_R^2 + \frac{1}{4!}a_{04} \cdot \phi_R^4 - \mathcal{K}(t^2) \quad (4.27)$$

donde $\mathcal{T} = Y^{(2\nu)/(\nu\omega)}$, $\mathcal{U} = Y^{1/\omega}$, $\mathcal{K} = \frac{\nu}{\alpha\bar{u}\lambda}(Y^{(2\nu-1)/(\nu\omega)} - 1)$. $\eta = 0,033$, $\omega = 0,8*$ y $nu = 0,63$. Λ y \bar{u} son el número de onda de corte y la constante de acoplamiento efectiva según grupo de renormalización, respectivamente.

La ecuación de cruce Y [98], se calcula implícitamente según

$$1 - (1 - \bar{u})Y = \bar{u} \left[1 + \left(\frac{\Lambda}{\kappa} \right)^2 \right]^{1/2} Y^{1/\omega} \quad (4.28)$$

donde $\kappa^2 = \kappa_{\text{cl}}^2 Y^{1/2\omega} / c_\rho^2$, $\kappa_{\text{cl}}^2 = \partial^2 \Omega_{\text{cl}} / \partial^2 \eta$ es una medida de la distancia al crítico y c_ρ^2 es un factor sistema-dependiente que relaciona la variable física ϕ con la de la teoría de Landau. A distancias grandes del crítico, Y toma el valor de la unidad y la ecuación singular se reduce a la clásica.

El término de Kernel, $-\mathcal{K}(t^2)$, tiene en cuenta la anomalía crítica de la capacidad calorífica. A lo largo de la curva de coexistencia, este término no contribuye significativamente al parámetro de orden [99].

A medida que la distancia al crítico (t) aumenta, la expresión clásica de Landau 4.24 deja de ser válida y es necesario considerar la expresión completa del potencial clásico

$$\Omega_{\text{crit}}(t, \phi) \rightarrow \Omega_{\text{sing}}(t_{\text{R}}, \phi_{\text{R}}). \quad (4.29)$$

4.4. Curva de coexistencia

Dioxano-Agua-KCl saturado

La condición de equilibrio para un sistema ternario que presenta separación de fases, superior (sup) e inferior (inf), establece que

$$\mu_1^{\text{sup}} = \mu_1^{\text{inf}} \quad (4.30)$$

$$\mu_2^{\text{sup}} = \mu_2^{\text{inf}} \quad (4.31)$$

$$\mu_3^{\text{sup}} = \mu_3^{\text{inf}} \quad (4.32)$$

$$(4.33)$$

En condiciones de saturación, el potencial de la sal queda fijado por el potencial del sólido y por lo tanto $\mu_3^{\text{sup}} = \mu_3^{\text{inf}} = \mu_{\text{sol}}(T, P)$.

$\mu_{1,2}^{\text{sup,inf}} = \mu_{1,2\text{reg}}^{\text{sup,inf}} + \mu_{1,2\text{sing}}^{\text{sup,inf}}$, teniendo en cuenta que $\Omega = \Omega_{\text{reg}} + \Omega_{\text{sing}}$ y la ecuación 2.29

$$\mu_1 = \Omega_{\text{reg}} + \Omega_{\text{sing}} - z(\mu_{21\text{reg}} + \mu_{21\text{sing}}) \quad (4.34)$$

donde

$$\mu_{21\text{reg}} = RT \ln \frac{z}{1-z} + \mu_{21}^{\text{exc}} \quad (4.35)$$

y μ_{21}^{exc} se calcula según la ecuación 4.4.

El cálculo de $\mu_{21\text{sing}}$ tiene en cuenta las funciones renormalizadas

$$\mu_{21\text{sing}} = \left(\frac{\partial \Omega_{\text{sing}}}{\partial \Delta z} \right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial \Omega_{\text{sing}}}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{t_{\text{R}},\mu} \left(\frac{\partial \Delta z_{\text{R}}}{\partial \Delta z} \right)_{T,\mu} + \left(\frac{\partial \Omega_{\text{sing}}}{\partial t_{\text{R}}} \right)_{\Delta z_{\text{R}},\mu} \left(\frac{\partial t_{\text{R}}}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{T,\mu} \quad (4.36)$$

A partir de las ecuaciones 4.21 y 4.22 se obtiene

$$\left(\frac{\partial \Delta z_{\text{R}}}{\partial \Delta z} \right)_{T,\mu} = \frac{(1-2\eta)}{4\omega} \cdot \frac{\Delta z_{\text{R}}}{Y} \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{T,\mu} + \frac{\Delta z_{\text{R}}}{\Delta z} \quad (4.37)$$

$$\left(\frac{\partial t_{\text{R}}}{\partial \Delta z} \right)_{T,\mu} = \frac{(3\nu-2)}{2\nu\omega} \cdot \frac{t_{\text{R}}}{Y} \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{T,\mu} \quad (4.38)$$

donde

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{T,\mu} = \frac{Y^{\frac{(1-2\eta)}{4\omega}} \left(\frac{\partial \kappa^2}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{t_{\text{R}},\mu}}{\frac{d\kappa^2}{d\Delta z_{\text{R}}} - \left[\left(\frac{\partial \kappa^2}{\partial \Delta z_{\text{R}}} \right)_{t_{\text{R}},Y} \frac{(1-2\eta)}{4\omega} \frac{\Delta z_{\text{R}}}{Y} + \left(\frac{\partial \kappa^2}{\partial t_{\text{R}}} \right)_{\Delta z_{\text{R}},Y} \frac{(3\nu-2)}{2\nu\omega} \frac{t_{\text{R}}}{Y} + \frac{1}{2\omega} \frac{\kappa^2}{Y} \right]} \quad (4.39)$$

Capítulo 5

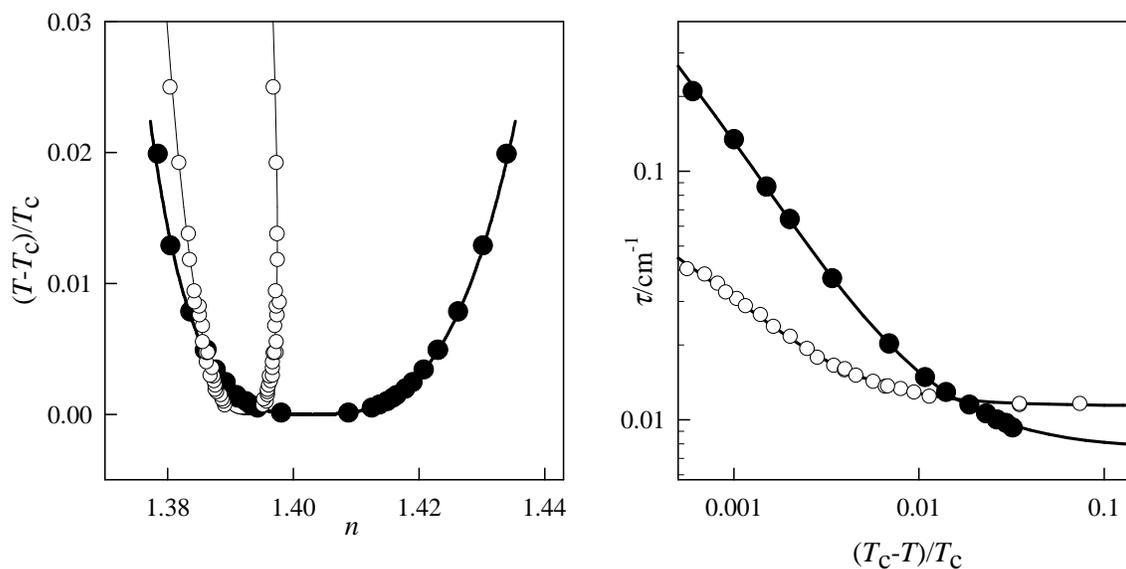
Conclusiones Finales

Se estudiaron tres sistemas ternarios iónicos, DAKCl, 3MPANaBr y DALiNO₃, formados por agua, solvente orgánico y sal.

Se analizó la zona heterogénea y homogénea de los sistemas DAKCl, 3MPANaBr, para un intervalo de distancias al crítico de aproximadamente $10^{-4} < |T - T_c|/T_c < 10^{-1}$. Las mezclas homogéneas se analizaron midiendo la turbidez a lo largo de las isopletras críticas. Si bien los ajustes realizados mostraron pequeñas diferencias entre fijar el valor del exponente crítico $\gamma = 1,24$ y $\gamma = 1,39$ (renormalizado), resultados reportados anteriormente [2] y medidas de dT_c/dx_c , así como el análisis de la curva de coexistencia, favorecen $\gamma = 1,24$ para 3MPANaBr y $\gamma = 1,39$ para el sistema DAKCl.

La figura 5.1 muestra la curva de coexistencia y las medidas de turbidez para los dos sistemas.

Figura 5.1: Curvas de coexistencia y medidas de turbidez de los sistemas



El sistema 3MPANaBr presenta una curva de coexistencia de mayor amplitud, consistente con la alta amplitud de la turbidez que presenta este sistema, $\tau_0 = 9,98 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ para 3MePANaBr y $\tau_0 = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ para DAKCl, ($\tau_0 \propto \partial n^2 / \partial O$).

El análisis de la curva de coexistencia utilizando como parámetro de orden el índice de refracción mostró efectos regulares despreciables en el sistema 3MPANaBr. En cambio, en el caso del DAKCl, se realizó un estudio más detallado sobre la elección correcta del parámetro de orden, ya que el análisis de la curva de coexistencia en la zona no asintótica, mostró dependencia del valor del exponente crítico efectivo con la variable asociada al parámetro de orden (índice de refracción, solubilidad, densidad, fracción másica de dioxano libre de sal).

Se propuso el potencial isomorfo con el de un sistema binario, mediante una transformación de Legendre de la energía de Gibbs para un sistema ternario,

$$d\Omega(T, z, \mu_3) = dG - d[x_3(\mu_{31} - z\mu_{21})] \quad (5.1)$$

$$= \mu_{21}dz + \frac{x_3}{(1-x_3)}d\mu_3 - \frac{SdT}{(1-x_3)} \quad (5.2)$$

A partir de la definición de Ω , quedó determinada la variable directamente asociada al parámetro de orden $\phi = z - z_c$. La curva de coexistencia representada con z , mostró mayor simetría respecto del valor crítico (z_c).

Los sistemas DAKCl y 3MPANaBr presentaron comportamiento crítico *no clásico* en el intervalo de trabajo.

Estudios cualitativos del tercer sistema DALiNO₃, no mostraron anomalías asociadas a un punto tricrítico. Sin embargo, las medidas de conductividad indicaron asociación iónica en el sistema, resultados que sugieren un estudio cuantitativo del sistema en el futuro.

Bibliografía

- [1] H.L Bianchi and M.L. Japas. *J. Chem. Phys.*, 115:10472, 2001.
- [2] M. A. Anisimov, J. Jacob, A. Kumar, V. A. Agayan, and J. V. Sengers. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2336, 2000.
- [3] M. A. Klochko and I. G. Grigoriev. *Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Analiza*, 21:318, 1952.
- [4] A. Diefenbacher y M. Türk. *J. Chem. Therm.*, 34:1361, 2002.
- [5] T. Dobashi, M.Ñakata, M. Kaneko, and B. Chu. *J. Chem. Phys.*, 72:6685, 1980.
- [6] T. Dobashi, M.Ñakata, M. Kaneko, and B. Chu. *J. Chem. Phys.*, 72:6692, 1980.
- [7] I. C. Sanchez. *Macromolecules*, 24:908, 1991.
- [8] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Clarendon Press - Oxford, 1971.
- [9] J. D. van Der Waals. *Over de continuïtet van den gas-en vloeïstofoestand*, *Doctoral dissertation, University of Leiden*, 1873.
- [10] R. B. Griffiths. *J. Chem. Phys.*, 43:1958, 1965.

- [11] R. B. Griffiths. *Phys. Rev. Lett.*, 14:623, 1965.
- [12] F. Wegner. *Phys. Rev. Lett.*, 5(11):4529, 1972.
- [13] M.A. Anisimov, A.A. Povodyrev, and J.V. Sengers V.D. Kulikov. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3146, 1995.
- [14] G. R. Brown and H. Meyer. *Phys. Rev. A*, 6:364, 1972.
- [15] F. Hensel. *Adv. Phys.*, 44:3, 1995.
- [16] S. Jungst, B. Knuth, and F. Hensel. *Phys. rev. Letter*, 55:2160, 1985.
- [17] M. A. Anisimov, A. V. Voronel, and E. E. Gorodetskii. *E. E. Sov. Phys. JETP*, 33:605, 1971.
- [18] L. Kadanoff. *Physics*, 2:263, 1966.
- [19] J. A. Lipa, C. Edwards, and M. J. Buckingham. *Phys. Rev. A*, 15:778, 1977.
- [20] H. Klein and D. Woermann. *Ber. Bunsenges Phys. Chim.*, 79:1180, 1975.
- [21] V. M. Malyshev. *PhD Thesis, institute of atomic energy, Moscow*, 1980.
- [22] L. S. Ornstein and F. Zernike. *Proc. Kon. Ned, Akad. Wetensch.*, 17:793, 1914.
- [23] H. Weingärtner, M. Kleemeier, S. Wiegand, and W. Schröer. *J. Stat. Phys.*, 78:169, 1995.
- [24] V.G. Puglielli and JrÑ.C. Ford. *Phys. Rev. Lett.*, 25:143, 1972.
- [25] J. Ramakrishnan, N.Ñagarajan, A. Kumar, E. S. R. Gopal, P. Chandrasekhar, and G. Ananthakrishna. *J. Chem. Phys.*, 68(9):4098, 1978.

- [26] M.L. Japas and J.M.H. Levelt Sengers. *J. Phys. Chem.*, 94:5361, 1990.
- [27] K. Gutkowski, H. L. Bianchi, and M. L. Japas. *J. Chem. Phys.*, 118:2808, 2003.
- [28] W. T. Estler, R. Hocken, T. Charlton, and L. R. Wilcox. *Phys. Rev A*, 12:2118, 1975.
- [29] D. Beyens. *J. Chem. Phys.*, 71:2557, 1979.
- [30] M.Ñakata, T. Dobashi, and N. Kaneko. *Phys. Rev. A*, 18:2683, 1979.
- [31] D. Jacob, D. J. Anthony, R. C. Mockler, and W. J. O'Sullivan. *Chem. Phys.*, 20:219, 1977.
- [32] S. C. Greer. *Phys. Rev. A*, 14:1770, 1976.
- [33] S. C. Greer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chim.*, 81:1079, 1977.
- [34] M. Kac, G. E. Uhlenbeck, and P. C. Hemmer. *J. Math. Phys.*, 4:206, 1963.
- [35] R. F. Kayser and H. J. Raveche. *Phys. Rev. A*, 29:1013, 1984.
- [36] B. Hafskjold and G. Stell. In E. W. Montroll J.L. Lebowitz, editor, *The Liquid State of Matter*, Amsterdam, 1982.
- [37] J. S. Høye and G. Stell. *J. Phys. Chem.*, 94:7899, 1990.
- [38] G. Stell. *Phys. Rev. A*, 45:7628, 1992.
- [39] A. Z. Panagiotopoulos. *J. Chem. Phys.*, 116(7):3007, 2002.
- [40] J. M. Caillol, D. Levesque, and J. J. Weis. *J. Chem. Phys.*, 116(24):10794, 2002.

- [41] K.S. Pitzer, M. Conceicao P. de Lima, and D.R. Schreiber. *J. Phys. Chem.*, 89:1854, 1985.
- [42] R.R. Singh and K.S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, 92:6775, 1990.
- [43] K. S. Pitzer. *Acc.Chem. Res.*, 23:333, 1990.
- [44] J. W. Johnson and D. Cubicciotti. *J. Chem. Phys.*, 68:2235, 1964.
- [45] M. Buback. *PhD. Thesis, University of Karlsruhe, Alemania*, 68:2235, 1972.
- [46] C.A.Kraus. *J. Am. Chem. Soc.*, 29:1557, 1907.
- [47] M.J. Sienko P. Chieux, y. *J. Chem. Phys.*, 53:566, 1970.
- [48] B.K. Das and S.C. Greer. *J. Chem. Phys.*, 74:3630, 1981.
- [49] S. Wiegand, J.M.H. Levelt Sengers, K.J. Zhang M.E. Briggs, and R.W. Gammon. *J. Chem. Phys.*, 106:2777, 1997.
- [50] K.C. Zhang, M.E. Briggs, R.W. Gammon, and J. M. H. Levelt Sengers. *J. Chem. Phys.*, 97:8692, 1992.
- [51] T.Ñarayanan and K. S. Pitzer. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3002, 1994.
- [52] T.Ñarayanan and K. S. Pitzer. *J. Phys. Chem.*, 98:9170, 1994.
- [53] T.Ñarayanan and K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, 102:8118, 1995.
- [54] M. Kleemeier, S. Wiegand, W. Schröer, and H. Weingärtner. *J. Chem. Phys.*, 110:3085, 1999.
- [55] A. Oleinikova and M. Bonetti. *J. Chem. Phys.*, 104:3111, 1996.
- [56] M. Bonetti, C. Bagnuls, and C. Bervillier. *J. Chem. Phys.*, 107:550, 1997.

- [57] H. Weingärtner, T. Merkel, W. Schröer S. Käshammer, and S. Wiegand. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97:970, 1993.
- [58] M. Bonetti, A. Oleinikova, and C. Bervillier. *J. Phys. Chem. B*, 101:2164, 1997.
- [59] W. Schröer, S. Wiegand, and H. Weingärtner. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97:975, 1993.
- [60] W. Schröer, M. Kleemeier, V. Weiss M. Plikat, and S. Wiegand. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:9321, 1996.
- [61] A. Z. Panagiotopoulos and S. K. Kumar. *Phys. Rev. Lett.*, 83:2981, 1999.
- [62] A. Ciach and G. Stell. *J. Chem. Phys.*, 114:3617, 2001.
- [63] A. Ciach and G. Stell. *J. Chem. Phys.*, 114:382–386, 2001.
- [64] V. Kobelev, A. B. Kolomeisky, and M. E. Fisher. *J. Chem. Phys.*, 116:7589, 2002.
- [65] D. Jacob. *Phys. Rev. A*, 33:2605, 1986.
- [66] Michael E. Fisher. *Phys. Rev.*, 176:257, 1968.
- [67] Y. B. Melnichenko, M. A. Anisimov, A. A. Povodyrev, G. D. Wignall, J. V. Sengers, and W. A. Van Hook. *Phys. Rev. Lett.*, 79(26):5266, 1997.
- [68] J. Jacob, A. Kumar, M.A. Anisimov, A.A. Povodyrev, and J.V. Sengers. *Phys. Rev. E*, 58:2188, 1998.
- [69] M. A Anisimov and S. B. Kiselev. *Thermal Physics Reviews, edited by A. E. Scheindlin , V. E. Fortov, Soviet Technology Reviews, Section B., Part 2., 3*, 1992.

- [70] H. Y. Cheng, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers. *Fluid Phase Equilibria*, 128:67, 1997.
- [71] M. A. Anisimov. *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals*. Gordon and Breach Science, 1991.
- [72] J.M.H. Levelt Sengers S. Wiegand, R.F. Berg. *J. Chem. Phys.*, 109:4533, 1998.
- [73] P. Schiebener, J. M. H. Levelt Sengers J. Straüb, and J. S. Gallagher. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19:677, 1990.
- [74] D. T. Jacobs, D. E. Kuhl, and C. E. Selby. *J. Chem. Phys.*, 105:588, 1996.
- [75] L. Koo and Green. *Phys. Rev. A*, 23:2650, 1981.
- [76] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin. *Phys. Rev. B*, 21:3976, 1980.
- [77] S. Greer. *Phys. Rev. A*, 14:1770, 1976.
- [78] M. Ley-Koo and M. S. Green. *ibid*, 23:2650, 1981.
- [79] L. Cailletet and E. Mathias. *C. R. Acad Sci.*, 102:1202, 1986.
- [80] P. Damay and F. Leclercq. *J. Chem. Phys.*, 95(1):590, 1991.
- [81] N.Ñagarajan, A. Kumar, E. S. R. Gopal, and S. C. Greer. *J. Phys. Chem.*, 84(2883):590, 1980.
- [82] Robert C. Weast and Melvin J. Astle, editors. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1980-81.
- [83] *International Critical Tables*, volume VII. Magoya, 1930.
- [84] R. B. Griffiths and J. C. Wheeler. *Phys. Rev. A*, 2:1047, 1970.

- [85] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Sec.IV, 1979.
- [86] M. Wagner, O. Stanga, and W. Schröer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:5300, 2002.
- [87] R.H. Stokes R.A. Robinson. *Electrolyte Solutions 2nd Ed.* Butterworths Scientific Publications, 1959.
- [88] Z. Y. Chen, A. Abacci, S. Tang, and J. V. Sengers. *Phys. Rev. A*, 42:4470, 1990.
- [89] Z. Y. Chen, P. C. Albright, and J. V. Sengers. *Phys. Rev. A*, 41:3161, 1990.
- [90] S. B. Kiselev. *Fluid Phase Equilibria*, 128:1, 1997.
- [91] G. X. Jin, S. Tang, and J. V. Sengers. *Phys. Rev. E*, 47:388, 1993.
- [92] Renon H and J. Prausnitz. *AIChE Journal*, 14:135, 1968.
- [93] B. Mock, L. B. Evans, and C-C Chen. *AIChE Journal*, 3:1655, 1986.
- [94] B. Mock, L. B. Evans, and C-C Chen. *AIChE Journal*, 10:1655, 1986.
- [95] Y. Liu and S. Watanasiri. *Fluid Phase Equilibria*, 116:193, 1996.
- [96] J. V. Sengers and J. M. H. Levelt-Sengers. *Progress in Liquid Physics*, Croxton C. A. Willey, New York, 1978.
- [97] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Pergamon, New York, 1980.
- [98] M. A Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers, and S. Tang. *Physica A*, 188:487, 1992.

- [99] A. A. Povodyrev, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers. *Physica A*, 264:345, 1999.