

# MEZCLAS BINARIAS FLUIDAS. SU ESTUDIO A PARTIR DE LA TEORIA DE PERTURBACIONES TERMODINAMICA

G.J.Zarragoicochea\*, O.H.Scalise\*\*, R.D.Gianotti\* y a.E.Rpdroquez\*\*\*

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 59 No. 769, C.C. 565, 1900, LaPlata.

En este trabajo se estudia el comportamiento crítico de mezclas binarias fluidas que muestran equilibrio gas-gas del tipo II (con valor mínimo en la temperatura crítica) mediante la aplicación de un esquema perturbativo desarrollado previamente. Resultados preliminares obtenidos muestran un acuerdo excelente con los datos experimentales de la mezcla Kr-Ne.

## INTRODUCCION

El estudio de las propiedades de equilibrio de las mezclas binarias es una de las fuentes más importantes de información acerca de las fuerzas intermoleculares. También dicho estudio resulta de interés para la Geofísica, la Fisicoquímica y la Astrofísica. Las investigaciones de las mezclas fluidas usando teoría de perturbaciones termodinámicas [1,2] (TPT) han dado alguna información con respecto a fuerzas intermoleculares y el equilibrio de fases de mezclas fluidas.

Tomando un sistema de moléculas que interactúan a través de un potencial  $U^{(0)}$  (sistema de referencia cuyas propiedades termodinámicas son conocidas), la meta de la TPT consiste en obtener información de otro sistema, para el cual la interacción entre las moléculas se puede representar por el potencial  $U=U^{(0)}+U^{(p)}$ .  $U^{(p)}$  es la perturbación al sistema de referencia.

En este trabajo, el fluido de referencia está representado por un sistema de esferas rígidas (ER) cuyas componentes tienen diferente tamaño. El potencial perturbativo es el potencial exponencial -6 (EXP-6).

## TEORIA

En este trabajo consideramos que la interacción entre dos moléculas en una mezcla binaria está representada por el potencial de a pares

\* A quien debe dirigirse la correspondencia

\*\* Investigador CICPBA

\*\*\* Investigador CONICET

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{(0)} + U_{ij}^{(p)}(r) \quad (1)$$

donde  $r$  es la distancia del centro de una molécula de la especie  $i$  al centro de una molécula de la especie  $j$  ( $i, j=1,2$ ).  $U_{ij}^{(0)}$  y  $U_{ij}^{(p)}$  son el potencial de ER de diámetros  $d_{11}$  y  $d_{22}$ , y el potencial perturbativo respectivamente,

$$U_{ij}^{(0)}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d_{ij} \\ d_{ij} = (d_{11} + d_{22}) / 2 \\ 0, & r \geq d_{ij} \end{cases} \quad (2)$$

$$U_{ij}^{(p)}(r) = \frac{\epsilon_{ij}}{(\alpha_{ij} - 6)} \left[ 6 e^{-\alpha_{ij}(1-r/\sigma_{ij})} - \alpha_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$\epsilon_{ij}$  es la profundidad del pozo de potencial y  $\alpha_{ij}$  es un parámetro relacionado con la pendiente de la repulsión exponencial. Los parámetros de mezcla se rigen por las siguientes reglas de combinación:

$$\sigma_{12} = \eta(\sigma_{11} + \sigma_{22}) / 2 \quad (4a)$$

$$\epsilon_{12} = \xi(\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{1/2} \quad (4b)$$

$$\alpha_{12} = \gamma(\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2} \quad (4c)$$

siendo  $\eta$ ,  $\xi$  y  $\gamma$  parámetros ajustables.

La relación entre los diámetros de ER y los parámetros  $\sigma_{ij}$  está dada por

$$d_{ij} = C_{ij} \sigma_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (5)$$

con los  $C_{ij}$  parámetros ajustables.  $C_{12}$  se obtiene substituyendo los valores de  $d_{12}$  y  $\sigma_{12}$  en la expresión anterior:

$$C_{12} = d_{12}/\sigma_{12} = \frac{C_{11}C_{22}(1+d_{11}^*)}{\eta(C_{11}+C_{22}d_{11}^*)}, \quad d_{11}^* = d_{11}/d_{22} \quad (6)$$

Aplicando teoría de perturbaciones (ver Ref. 2), la energía libre de Helmholtz A se desarrolla en potencias del potencial perturbativo hasta segundo orden:

$$A^* = A_0^* + A_1^* + A_2^*, \quad A^* = A/(NkT) \quad (7)$$

$A_0^*$  es la energía libre del sistema de referencia de ER<sup>(4)</sup>;  $A_1^*$  y  $A_2^*$  son los términos perturbativos de primero y segundo orden dados por

$$A_1^* = 8\pi \frac{\rho^*}{T^*} \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij}^* d_{ij}^{*3} A_{ij} \quad (8a)$$

$$A_2^* = \frac{16\pi\rho^*}{T^*K^*(\rho^*, T^*)} \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij}^{*2} d_{ij}^{*3} \frac{\partial}{\partial \rho^*} (\rho^* B_{ij}) \quad (8b)$$

El término de segundo orden se obtuvo usando la aproximación de compresibilidad local de Barker y Henderson<sup>5</sup>. Las expresiones anteriores se escriben utilizando las variables reducidas siguientes:

$$\rho^* = \rho d_{22}^3, \quad T^* = kT/\epsilon_{22}, \quad p^* = \rho d_{22}^3 p/\epsilon_{22} \quad (9)$$

$$d_{ij}^* = d_{ij}/d_{22}, \quad K^*(\rho^*, T^*) = K(\rho, T)/\epsilon_{22} = \frac{\partial p^{(0)}}{\partial \rho}/\epsilon_{22}$$

con  $p^{(0)}$  la presión del sistema de ER.

Las cantidades  $A_{ij}$  y  $B_{ij}$  en las ecs. 8 están dadas por,

$$A_{ij} = [6 e^{\alpha_{ij}} I_{ij}^{(0,1)} - \alpha_{ij} I_{ij}^{(6)}] / [4(\alpha_{ij} - 6)] \quad (10a)$$

$$B_{ij} = \frac{36 e^{2\alpha_{ij}} I_{ij}^{(0,2)} - 12 \alpha_{ij} \frac{e^{\alpha_{ij}}}{C_{ij}^6} I_{ij}^{(1,1)} + \frac{\alpha_{ij}^2}{C_{ij}^{12}} I_{ij}^{(12)}}{16(\alpha_{ij} - 6)^2} \quad (10b)$$

Las integrales  $I_{ij}^{(n)}$  e  $I_{ij}^{(n,m)}$  están dadas respectivamente por:

$$I_{ij}^{(n)} = \int_1^\infty dr^* g_{ij}^{(0)}(r^*) r^{*(2-n)} \quad (11a)$$

$$I_{ij}^{(n,m)} = \int_1^\infty dr^* g_{ij}^{(0)}(r^*) e^{-m\alpha_{ij} C_{ij} r^*} r^{*(2-6n)} \quad (11b)$$

$g_{ij}^{(0)}$  es la función de distribución radial de ER.

Las integrales en (11a) están calculadas en la Ref.6 para fluidos puros. Con el objeto de utilizar esas expresiones se usa la aproximación de un fluido de van der Waals<sup>7</sup>, la cual establece,

$$g_{ij}^{(0)}(r^*) = g^{(0)}(r^*, \rho d^3) \quad (12)$$

El término de la derecha se refiere a la función de distribución radial de un fluido puro de ER con densidad  $\rho$  y de un diámetro  $d$  dado por:

$$d^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j d_{ij}^3 \quad (13)$$

Las integrales (11a) quedan de la forma:

$$I_{ij}^{(n)} = I^{(n)}(\rho d^3) = I^{(n)}(\rho^* d^{*3}) \quad d^{*3} = d^3/d_{22}^3 \quad (14)$$

donde  $I^{(*)}$  son las integrales del fluido puro correspondiente. Las integrales (11b), con la aproximación de la ec. 12 quedan:

$$I_{ij}^{(m,n)} = I_{ij}^{(m,n)}(\rho^* d^{*3}) \quad (15)$$

donde la referencia de las componentes queda solamente en el término exponencial. Las integrales  $I_{ij}^{(0,m)}$  tienen solución explícita<sup>(8)</sup> en función de  $\rho^*$  y  $\alpha_{ij} C_{ij}$ . Las integrales  $I_{ij}^{(1,1)}$  se calcularon numericamente para un cierto rango de valores de  $\alpha_{ij} C_{ij}$  y densidades reducidas entre 0 y 1, y se ajustaron con una expresión de la forma:

$$I^{(1,1)} = \frac{A + B\rho^* + C\rho^{*2} + D\rho^{*3}}{1 + E\rho^* + F\rho^{*2} + G\rho^{*3}} \quad (16)$$

donde los coeficientes dependen del valor  $\alpha_{ij} C_{ij}$ . La energía libre de Helmholtz dada por la ec.7 se aproxima por el aproximante de Padé:

$$A^* = A_0^* + A_1^*(1 - A_2^*/A_1^*)^{-1} \quad (17)$$

## RESULTADOS

Las mezclas binarias, por el hecho de tener un grado de libertad más que los sistemas puros, presentan curvas de puntos críticos. Un punto crítico de una mezcla binaria está definido por el límite de la estabilidad difusional<sup>9</sup>:

$$\left(\frac{\partial^* G^*}{\partial x^2 \rho^* T^*}\right) = 0 \quad \left(\frac{\partial^* G^*}{\partial x^3 \rho^* T^*}\right) = 0 \quad \left(\frac{\partial^* G^*}{\partial x^4 \rho^* T^*}\right) > 0 \quad (18)$$

donde,  $G^*$  es la energía libre de Gibbs dada por:

$$G^* = A^* - \frac{p^*}{\rho^* T^*} \quad (19)$$

y la presión es:

$$p^* = \rho^{*2} T^* \left( -\frac{\partial A^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*, x} \quad (20)$$

Resolviendo numéricamente el sistema de ecuaciones no lineales (18) junto con las ecs. (19) y (20), se obtiene la curva crítica de la mezcla.

En este trabajo se estudia el comportamiento crítico de la mezcla Ne-Kr.

Los puntos críticos teóricos de las componentes puras ( $x=1$  o  $x=0$ ), se calculan utilizando la expresión de la energía libre de Helmholtz obtenida previamente. De la comparación con los correspondientes puntos críticos experimentales, se obtienen los parámetros de las componentes puras  $C_{ii}$ ,  $\sigma_{ii}$ ,  $\epsilon_{ii}$  y  $\alpha_{ii}$  ( $i=1,2$ ). En la Tabla I se muestran los valores de los parámetros puros como así también los que corresponden a la mezcla en estudio. Estos últimos se calcularon ajustando ambas curvas críticas (teórica y experimental) en el punto donde las mismas presentan un mínimo en la temperatura crítica.

a) Parámetros de las componentes puras				
	C	$\sigma(A)$	$\epsilon/k$ (K)	$\alpha$
Kr	0.7823	3.6034	170.6497	12.2716
Ne	0.8195	2.7476	43.0435	15.01
b) Parámetros de la mezcla Ne-Kr				
	$\xi$	$\eta$	$\gamma$	
	0.82	1.0164	1.0225	

Tabla I: Parámetros moleculares.

En las figuras 1a) y 1b) se muestran proyecciones p-T y p-x de las curvas críticas calculadas para el sistema Kr-Ne, como así también los datos experimentales. El comportamiento crítico corresponde al equilibrio gas-gas de tipo II en la clasificación de Scott y van Konynenburg<sup>10</sup> de las curvas críticas de las mezclas binarias. Como se puede observar en la fig. 1a) la proyección p-T de la curva crítica muestra un excelente acuerdo con los datos experimentales. La proyección p-x en la fig. 1b) en cambio presenta un corrimiento en la fracción molar de la mezcla. Es probable que dicha discrepancia se deba a los valores de los parámetros moleculares, ya que para el sistema en estudio hemos encontrado que la curva crítica es sensible a variaciones de los parámetros de mezcla  $\xi$ ,  $\eta$  y  $\gamma$ , dado que pequeñas variaciones de los mismos afectan la convexidad de la curva crítica<sup>3</sup>.

Otro resultado que surge de esta investigación es

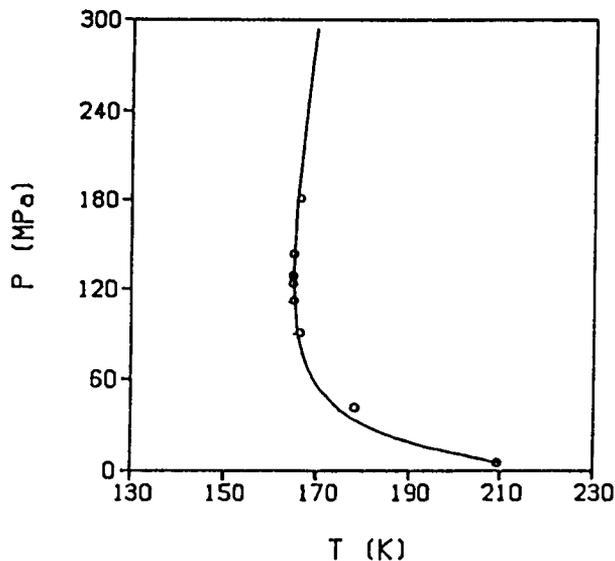


Figura 1: a) Sistema Kr-Ne. Proyección p-T de la curva crítica. o, puntos experimentales<sup>14</sup>.

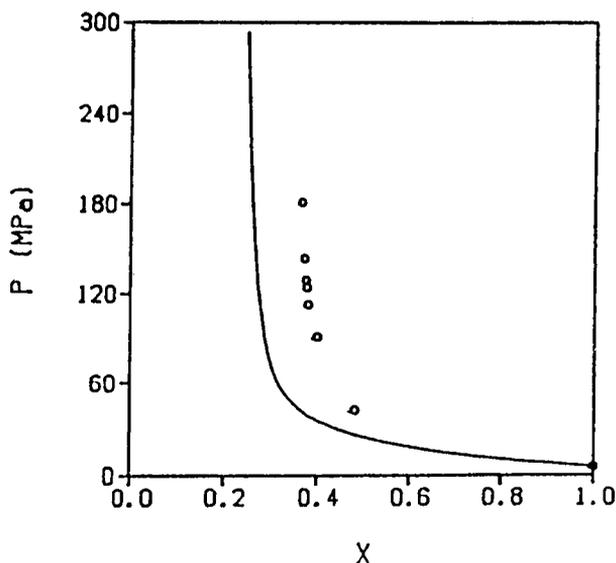


Figura 1: b) Sistema Kr-Ne. Proyección p-x de la curva crítica. o, puntos experimentales<sup>14</sup>.

que los parámetros obtenidos para la mezcla (ver tabla I) no tienen valores próximos a la unidad, como comúnmente se utilizan en la literatura.

Este resultado está de acuerdo con lo expresado por Maitland et al.<sup>11</sup> con respecto a las reglas de combinación de los parámetros de mezcla.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia el comportamiento

crítico de las mezclas binarias, aplicando la TPT a un modelo molecular de ER de diferente tamaño perturbado por el potencial EXP-6. En particular, se estudia la mezcla Kr-Ne la cual presenta un valor mínimo en la temperatura crítica. Los resultados preliminares obtenidos en esta investigación muestran que el comportamiento gas-gas del tipo II puede ser descrito por la teoría desarrollada, ya que la proyección en el plano P-T de la curva crítica presenta muy buen acuerdo con los datos experimentales.

## REFERENCIAS

- 1.- K.S.Shing and K.E.Gubbins, en *Molecular-Based Study of Fluids*, (American Chemical Society, Washington, 1983) vol.204, pag. 73.
- 2.- O.H.Scalise, G.J.Zarragoicoechea, A.E.Rodríguez and R.D.Gianotti, *J.Chem. Phys.* 86, 6432 (1987).
- 3.- G.J.Zarragoicoechea, O.H.Scalise, A.E.Rodríguez and R.D.Gianotti, *J.Chem.Phys.* 91, 7130 (1989).
- 4.- G.A.Mansoori, N.F.Carnahan, K.E.Starling and T.W.Leland, Jr., *J.Chem.Phys.* 54,1523 (1971).
- 5.- J.A.Barker and D.Henderson, *Rev.Mod.Phys.* 48, 587 (1976).
- 6.- G.Stell, J.C.Rasaiah and H.Narang, *Mol. Phys.* 27, 1393 (1974). J.C.Rasaiah, B.Larsen and G.Stell. *J.Chem.Phys.* 63, 722 (1975).
- 7.- Ver, por ejemplo, el review de D.Henderson and P.J.Leonard, en "Physical Chemistry: An Advanced Treatise" editado por H.Eyring, D. Henderson and W.Jost (Academic Press, New York/London, 1971), vol. VIII B, chapter 7.
- 8.- W.Byers Brown and T.V.Horton, *Mol.Phys.* 63, 125 (1988).
- 9.- J.S.Rowlinson and F.L.Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3a. edición (Butterworths, London, 1982).
- 10.-R.L.Scott and P.H. van Konynenburg, *Discuss. Faraday Soc.* 49, 87 (1970).
- 11.-G.C.Maitland, M.Rigby, E.B.Smith and W.A.Wakeham, *Intermolecular Forces. Their Origin and Determination* (Oxford University Press, 1981).
- 12.-J.A.Schouten, A.Deerenberg and N.J.Trappeniers, *Physica* 81A, 151 (1975).
- 13.-J.C.G. Calado, U.Dieters and W.B.Streett, *J.Chem. Soc.Faraday Trans. I* 77, 2503 (1981).
- 14.-N.J.Trappeniers and J.A.Schouten, *Physica* 73, 546 (1974).