

113
2ej



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

“PROPIEDADES DE INTERCARA EN PUNTOS TRIPLES DE MEZCLAS BINARIAS DE VAN DER WAALS”

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

TEOFILO OTILIO VAZQUEZ MARTINEZ

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

I.- INTRODUCCION	Pag.1
II.- PROPIEDADES DE BULTO	6
mezclas simétricas de van der Waals	24
III.- PROPIEDADES DE INTCARA	38
IV.- MODELO DE MEZCLA TIPO VAN DER WAALS	54
V.- PROCEDIMIENTO DE CALCULO	69
VI.- RESULTADOS E INTERPRETACION	73
Diagramas de fases	78
Curvas de tensión interfacial vs Temperatura	89
Tablas	92
VIII.- CONCLUSIONES Y COMENTARIOS	110
BIBLIOGRAFIA	117

La materia trabajada,
la materia en trabajo,
las materias captadas
en la acción misma de su mezcla,
he ahí otras tantas lecciones
de intimidad.

G. Bachelard

van der Waals es el Newton
de los gases reales.

L. Boltzmann

INTRODUCCION.-

En Fisicoquímica, uno de los temas que han mantenido una atención permanente, es el de equilibrio de fases en sistemas de uno o más componentes debido a su gran arraigo en la investigación básica y sus frecuentes aplicaciones en el laboratorio y la industria. Es comprensible que sobre todo la petroquímica, haya promovido un gran número de trabajos en esta área; no hay duda de que sus conclusiones han arrojado luz en el vasto y complejo comportamiento de los hidrocarburos naturales y a la vez impulsado importantes aplicaciones tecnológicas. Como quiera que sea, el tema rebasa un motivo exclusivamente práctico pues si escarbamos un poco, caemos de lleno en una apretada red de temas de termodinámica y mecánica estadística de apasionante interés teórico. Las mezclas fluidas binarias ofrecen un buen ejemplo. Es normal describirlas ante todo, desde el punto de vista de su comportamiento termodinámico o de bulto pero si además nos interesa incluir en esa descripción fenómenos de superficie, de necesidad precisaremos de métodos asentados en algún modelo estadístico. Debe notarse que esta doble meta no es común, por que combinar ambos aspectos de un sistema, nos somete a dificultades que en general son innecesarias. Sin embargo el asunto cambia cuando las propiedades interfaciales son de especial importancia en ciertos fenómenos, muy conocidos por otra parte en procesos tecnológicos

como adhesión, detergencia, engrase y/o teñido de cuero y textiles, .. etc. Es claro que en estos casos son las características de la interfase lo que demanda nuestra atención con más fuerza. Por lo tanto el empeño de resolver ambos problemas conjuntamente, requerirá de medios teóricos de suficiente amplitud y poder si el resultado ha de ser provechoso y de una razonable generalidad. Nuestro trabajo intenta explicar, al menos en parte, el origen, construcción y funcionamiento de un cierto modelo con esas características y antes de mencionar el objeto de investigación preciso, nos gustaría hacer un breve comentario sobre la relación de los dos campos de la fisicoquímica dentro de los cuales nos situamos: el equilibrio de fases y los fenómenos de superficie.

Cada uno de estos aspectos tiene tras de sí una considerable e interesante historia, de la que solo mencionaremos algunos datos pertinentes. No es casual que en nuestro tema ambos se unan bajo la tutela de ese otro fundador de la fisicoquímica que fué van der Waals. El espíritu de sus ideas permea el método y los fundamentos de lo que desde su tiempo han venido a ser las teorías de mezclas y de la capilaridad, a causa de las presuposiciones e implicaciones de su célebre ecuación de estado. Es cierto que en su aparente sencillez no siempre ha sido apreciada en toda su potencia teórica y a decir verdad su estatuto permaneció, durante mucho tiempo, en el nivel de los ejemplos ilustrativos escolares. Sin embargo lo que van der Waals ofrece al presentarla en su tesis doctoral (1873), es una propuesta de solución al doble problema de la continuidad de los estados líquido y gas y el de su mutua transición. Por entonces aún se discutía la validez de la teoría atómica, pero basándose en ella, pudo demostrar que era posible extender la teoría cinética de los gases al estado líquido, en el cual es imposible no tener en cuenta aún en la aproximación más simple, las interacciones moleculares que determinan su comportamiento macroscópico. Al considerar estas interacciones como una combinación de fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas, éstas dejaban de ser hipotéticos corpúsculos para adquirir la realidad formal de cuerpos duros esféricos que se atraen a distancia. Para van der Waals fué muy satisfactorio que su ecuación de estado justificara los recientes experimentos de Andrews que llevaron al des-

cubrimiento del punto crítico del anhídrido carbónico, y la brillante idea de Thomson de conectar las isotermas experimentales en la región de coexistencia por una línea.

Las repercusiones de su trabajo fueron de inmediato interés teórico y práctico. De hecho van der Waals y colaboradores pasaron el resto del siglo tratando de obtener todas las consecuencias posibles de la teoría; en el camino se descubrió la ley de estados correspondientes y en 1889 el formalismo abarcó las mezclas binarias, al suponer que los parámetros "a" y "b" de su ecuación de estado dependían cuadráticamente de la concentración. Posteriormente al aplicar los métodos termodinámicos desarrollados por Gibbs pudo obtener la expresión :

$$F(T, V, x) = - \frac{a(x)}{V} - RT \ln[V - b(x)] + RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

que utilizó para deducir las condiciones a las que un sistema binario es estable o inestable, (7)*. A partir de entonces fué posible investigar el comportamiento de mezclas binarias caracterizadas por los parámetros $a(x)$ y $b(x)$ según las soluciones de la ecuación anterior para los puntos críticos, lo que en principio habría conducido a un estudio completo de tales comportamientos de no ser porque los cálculos resultaron ser arduos, laboriosos y aproximados. Así, desafortunadamente, el sustancial progreso logrado por van der Waals y sus colegas no alcanzó el pleno reconocimiento del mundo científico sino hasta mucho después. Es significativo que desde 1910 hasta aproximadamente 1930, la mayoría de los textos de fisicoquímica eliminaran por completo las discusiones o referencias sobre mezclas flúidas binarias a presiones y temperaturas cercanas a las condiciones críticas y con toda seguridad ha sido la tecnología desarrollada en la industria del petróleo la que ha promovido nuevas investigaciones, aventajadas ahora por la disponibilidad de medios de cálculo cada vez más rápidos.

En esta línea se han producido trabajos de evidente importancia teórica y tecnológica; nos parece que entre éstos se encuentra el de van Konynenburg y Scott, (26)*, de cuyos resultados hacemos una ex

posición resumida en el primer capítulo de esta tesis. En breve podemos decir, que partiendo de la misma ecuación que van der Waals obtuvo para la energía libre logran hacer una clasificación generalizada de mezclas binarias según el tipo de líneas críticas que exhiban en un espacio de parámetros β y A , los cuales se definirán posteriormente, y en donde cada punto caracteriza una mezcla de van der Waals. En tal plano la línea $\beta = 0$, representa los llamados sistemas simétricos, que tienen propiedades peculiares y forman parte principal de nuestro desarrollo. A diferencia de los diagramas de fase de mezclas asociadas a las otras regiones, los que pertenecen a mezclas simétricas son especialmente complejos y debido a su simetría algunos incluyen puntos tricríticos y tres líneas de puntos triples. Debemos notar, que el enfoque mismo del reporte de estos autores, permite determinar (aparte de los puntos críticos) únicamente propiedades de bulto, esto es valores de equilibrio a P y T constantes, de las densidades de los líquidos y el vapor de una cierta mezcla, pero no las propiedades típicas de una intercara como son los perfiles de densidad y la tensión superficial. La solución simultánea de este otro problema requiere, como dijimos al principio, de un tratamiento especial, puesto que se debe entrar a considerar la estructura de la intercara.

En cualquier variante de la teoría de la interfase de fluidos asoma también el trabajo pionero de van der Waals, apuntalado ahora por nuevos y rigurosos tratamientos a su teoría termodinámica de la variación continua de densidad entre dos fases. Uno de los más notables es el de Kac et al, (13)*, en cuanto resuelve un aspecto conflictivo en la teoría de la ecuación de estado que al ser independiente del número de dimensiones es aplicable también a discos y segmentos duros, que ejerzan entre sí fuerzas atractivas, (7)*. A varios autores y en especial a van Hove, (25)*, les tocó demostrar que en sistemas unidimensionales, con núcleos duros y alcance de interacción finito, no puede ocurrir una transición de fase. Sin embargo, dado el éxito de la teoría de van der Waals y de su contraparte estadística -la aproximación de campo promedio- estaban en cuestión las condiciones bajo las que este enfoque era correcto. Kac et al demostraron entonces que si en un modelo de fluido unidimensional las partículas de núcleo duro interactuaban de acuerdo a la ley exponencial: $\phi(z_{ij}) = -\alpha_{ij} e^{-\gamma z_{ij}}$

(donde α y β son parámetros y x_{ij} debe ser mayor que σ la longitud del segmento), en el límite termodinámico y con una interacción de alcance infinito, era posible obtener la ecuación unidimensional de van der Waals. Este resultado es riguroso y no se encuentra en contradicción con lo demostrado por van Hove que suponía una interacción finita, (7)*.

Varea et al, (27)*, han utilizado ese potencial de Kac para incluirlo en un modelo de interfase, desde este punto de vista totalmente riguroso, y que aprovecha un formalismo de operadores de inserción desarrollado anteriormente por Robledo, (17)*, además del llamado teorema de distribución de potencial. Aunque por otras vías, es posible obtener de este modelo los mismos resultados a los que llegaron Van Konynenburg y Scott y por otra parte, conjuntamente, investigar las propiedades de intercara de cualquier mezcla binaria de van der Waals. Nosotros lo hemos aplicado al estudio de cinco de las llamadas simétricas con los tres objetivos siguientes:

- Obtener en cada una las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentran tres fases en equilibrio.
- De cada uno de estos puntos triples encontrar los valores de la tensión interfacial en la intercara correspondiente.
- Averiguar si en todas o alguna de las mezclas tiene lugar una transición de mojado.

El segundo capítulo de esta tesis, después de breves consideraciones termodinámicas sobre los diagramas de fase en general, expone la clasificación de van Konynenburg y Scott para mezclas binarias y en particular el significado de las simétricas.

En el tercero se tratan aspectos fenomenológicos de las interfases necesarios para interpretar los resultados numéricos, así como un comentario heurístico del modelo de interfase de van der Waals. El objeto es que se comprenda mejor el fenómeno de mojado y las situaciones bajo las cuales es válida la llamada regla de Antonoff.

El cuarto lo hemos dedicado a explicar a grosso modo la construcción del modelo estadístico de mezcla. Contiene las ecuaciones fun-

damentales para resolver las dos situaciones ya mencionadas y hace explícita la relación del modelo con la conocida ecuación de estado de van der Waals.

El capítulo quinto se refiere a los procedimientos de cálculo y en el sexto se presentan los resultados y su interpretación junto con una serie de gráficas elaboradas para cada mezcla.

El último capítulo reconsidera los objetivos del trabajo y hace algunas conclusiones y comentarios para situarlo en la línea de investigación que actualmente se sigue en la División de Estudios de Posgrado de esta Facultad en el área de Fisicoquímica.

Resumiendo diremos que la finalidad de esta tesis es la investigación teórica de cinco mezclas simétricas de van der Waals, respecto a sus propiedades de bulto e intercara, en una serie de puntos triples. El modelo, el objeto de trabajo y el método empleado son bastante abstractos. No obstante la intención del sustentante es, no solo aprender la manipulación de un formalismo complicado, sino además utilizarlo posteriormente en el análisis de situaciones de importancia práctica. Por lo demás creemos firmemente, que por abstracta y especializada que sea una teoría científica no tarda en encontrar la reconfirmación de una aplicación, en la misma teoría o en el experimento. También nosotros hemos aprendido, en este caso, que la base apropiada de la Ingeniería Química es la Física Molecular y que ésta, no siempre corresponde a un mundo por describir sino también a un mundo por construir.

II. PROPIEDADES DE BULTO.

La parte de la Termodinámica que para los fines de este trabajo nos importa es la Teoría del Equilibrio de Fases y en particular la de los Puntos Críticos de un Sistema Binario; en consecuencia, discutiremos los principales conceptos relacionados a este tema, comenzando con un sistema monocomponente a modo de comparación.

Los elementos que constituyen un sistema simple en equilibrio son regiones de materia espacialmente homogénea llamadas fases y cada una de estas se especifica por una función Energía o Entropía considerada fundamental, en el sentido dado por Gibbs (10).

Bajo ciertas circunstancias el sistema puede sufrir una transición tal, que no puede subsistir sino es en la combinación de dos fases o en la formación de una fase totalmente nueva. El número de fases que pueden coexistir en ciertas condiciones dependen del número de componentes y de las variables termodinámicas independientes que fijen el equilibrio del sistema; las más importantes en este contexto son la presión y la temperatura.

En el cambio de fase, las propiedades de equilibrio, características de una sustancia, cambian discontinuamente. En el punto triple el cambio de sólido a líquido es menos drástico que el de líquido a gas. Sin embargo, a presiones elevadas las discontinuidades sólido-fluido se ven menos afectadas que las discontinuidades líquido-gas. Conforme nos acercamos al llamado punto crítico, estas últimas disminuyen rápidamente hasta que finalmente las fases líquido y gas se vuelven indistinguibles. No se conoce una situación similar en el caso de la transición sólido-fluido para ninguna sustancia y es muy probable que siempre los separe una transición de primer orden.

Los estados de equilibrio de fases para un sistema monocomponente pueden representarse en un espacio P,V,T como una superficie,

de la cual se tienen dos proyecciones. La primera es la proyección sobre el plano P-T y la segunda la proyección sobre el plano P-V de la misma superficie. (ver figs. esquemáticas 1 y 2).

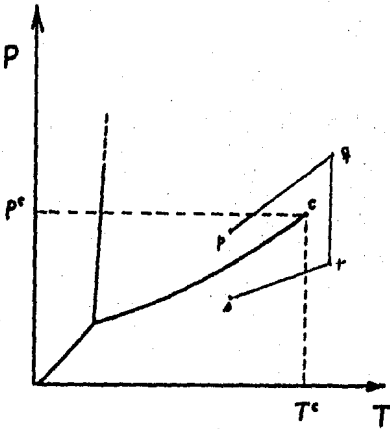


fig. 1

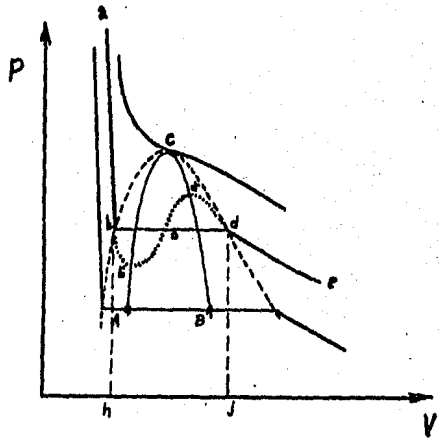


fig. 2

A temperaturas mayores que T^C y a presiones mayores que P^C no existen fases fluidas distintas, pues debido a la existencia del punto crítico (Punto C) es posible que entre cada par de estados del sistema, pueda tener lugar una transición continua en la que en ningún momento se produzca una separación de fases (trayectoria p-q-r-s de la fig. 1).

Si tomamos una isoterma sobre el plano P-V, tal como a-b-b'-d'-d-e, de acuerdo con el criterio de estabilidad mecánica debe cumplirse que $(\partial P / \partial V)_T < 0$, es decir que P tiene que ser una función decreciente de V. Pero si se tiene en cuenta que los puntos b y d, correspondientes a un líquido y a un gas que se encuentran en equilibrio entre sí, tienen la misma presión, es claro que ambas ramas de la isoterma no pueden transformarse una en otra de manera continua de no

ser pasando por dos puntos donde se anula la desigualdad termodinámica anterior, esto es b' y d' .

Es obvio que para cada isoterma abajo de la crítica, existirá un par de puntos correspondientes; su lugar geométrico es la curva A-c-B y ella es el límite de inestabilidad esencial, denominada curva ESPINODAL para un sistema monocomponente. La región situada entre ésta y la curva de estados de equilibrio es la zona de estados metaestables.

De los puntos sobre la Espinodal sólo uno es estable: aquel en donde esta curva es tangente al dominio de estados estables de una sola fase. En tal punto, la isoterma tiene un punto de inflexión donde se cumple:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1)$$

Si ese punto ha de ser estable habrá de cumplirse además:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = 0 \quad (2)$$

Estas dos condiciones representan dos ecuaciones con dos incógnitas que se satisfacen sólo en el punto crítico.

Es necesario recalcar que la característica de continuidad de los estados líquido y gas se debe precisamente a la existencia de tal punto. El primero en darse cuenta de esta posibilidad fué J. Thomson (1871) (15)* quien sugirió que las porciones a-b y d-e de la isoterma fueran realmente partes de una curva continua suave como la a-b-b'-d'-d-e de la fig. 2. De hecho, es posible la existencia de estados que corresponden a la porción d'-d como vapor sobrenfriado y también de los que corresponden a la porción b-b' que representan líquido sobrecalentado. Cada una de esas porciones pertenecen a estados estables con respecto a variaciones infinitesimales, pero metaestables en relación a un sistema de dos fases: líquido y vapor saturado. Por otra parte, la porción de

curva b'-d' representa estados absolutamente inestables pues sobre ella resulta ser

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad (3)$$

y de acuerdo al criterio de estabilidad mecánica tales estados nunca son realizables. (15)*

Sin embargo Maxwell consideró que los puntos sobre la curva bb'od'd, sean metaestables o inestables, son puntos de equilibrio lo cual conduce a una importante consecuencia. Si el líquido en b y el gas en d de una cierta sustancia están en equilibrio, debe cumplirse que:

$$M^L(T,P) = M^V(T,P)$$

o de modo equivalente:

$$F^L + PV^L = F^V + PV^V$$

Ahora bien, un trabajo isotérmico realizado a lo largo de bb'od'd es igual a:

$$\int_b^d dF = - \int_b^d P dV$$

por lo tanto:

$$F_b - F_d = \int_b^d P dV$$

; pero

$$F_b - F_d = F^L - F^V = PV^V - PV^L$$

de aquí que:

$$\int_{bb'od'd} P dV = P(V^V - V^L) \quad (4)$$

Es decir, que la integral a lo largo de la curva es igual a la del rectángulo bdhj y por tanto las áreas bb'o y d'do son iguales. Esta es la Regla de las áreas iguales de Maxwell.

Esta regla, equivalente a la condición de equilibrio termodinámico, nos permite definir con precisión aquellos puntos sobre la curva de coexistencia (o BINODAL como también se le llama) que cumplen por definición las tres condiciones siguientes:

$$T^L = T^V, \quad P^L = P^V, \quad \mu^L = \mu^V \quad (5)$$

Esas igualdades pueden expresarse en términos de la energía libre molar de Helmholtz. En vista de que:

$$P = -(\partial F / \partial V)_T \quad \text{y} \quad \mu = F + PV$$

se tiene por tanto que:

$$T^L = T^V, \quad (\partial F / \partial V)_T^L = (\partial F / \partial V)_T^V \quad \text{y} \quad F^L - V^L (\partial F / \partial V)_T^L = F^V - V^V (\partial F / \partial V)_T^V \quad (6)$$

Así es posible usar una superficie F-V-T en lugar de una P-V-T para localizar la binodal, la espinodal y encontrar además las propiedades del punto crítico de un fluido.

La función F experimental no es una función diferenciable continua del volumen entre dos puntos de equilibrio, correspondientes a dos fases fluidas en coexistencia; sin embargo, es conveniente tratarla como si lo fuera, puesto que esta hipótesis concuerda con resultados experimentales y porque además todas las ecuaciones de estado empíricas son continuas.

Si se hace una gráfica F-V (ver fig. 3) las fases coexistentes representadas por los puntos b y d, están conectadas por una línea recta de pendiente $P = -(\partial F / \partial V)_T$. Por lo que hemos dicho, esta gráfica es equivalente a la P-V; en consecuencia para la porción entre b' y d' la segunda derivada de F respecto a V es negativa y $(\partial^2 F / \partial V^2)_T < 0$. Estas condiciones definen pues para este plano las correspondientes curvas binodal y espinodal.

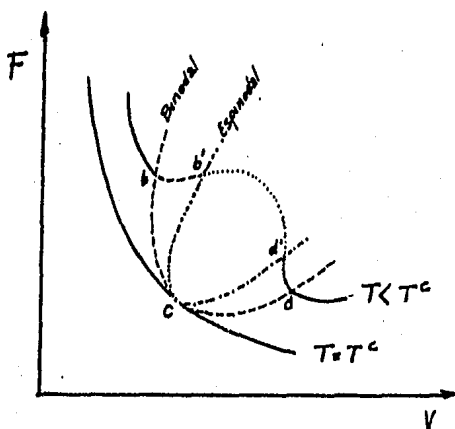


fig. 3

Sobre la superficie F-V-T aparecerá un punto crítico cuando los puntos b, b', d' y d coincidan en uno solo. En ese caso, se cumplirán las siguientes igualdades y desigualdades (15)*:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\right)_T > 0 \quad (7)$$

o lo que es igual:

$$P > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \quad (7')$$

Pasemos ahora a considerar la situación equivalente en mezclas binarias.

En un sistema binario la composición se especifica por una variable intensiva única: la fracción mol de uno de los componentes (digamos aquel que simbolizaremos con la letra B o el número 2 in distintamente). Así que:

$$x = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad \text{donde } N_A \text{ y } N_B \text{ son los respectivos números de moles.} \quad (8)$$

La estabilidad respecto a la difusión de ambos componentes, a temperatura y presión uniformes, puede entonces asegurarse por una sola condición. Puede demostrarse (15,19)* que la condición de estabilidad en este caso es:

$$G_{2x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (9)$$

que puede interpretarse así: una mezcla homogénea debe satisfacer no sólo las condiciones de estabilidad mecánica y térmica sino también la de estabilidad material o difusional y esto es posible sólo si la curva que representa $G(x)$ siempre es cóncava hacia arriba.

Si se construye una gráfica G-x obtendríamos algo muy parecido a la fig. 3 sustituyendo G por F y x por V, y suponiendo de nueva cuenta que $G(T,P,x)$ es continua a través de fases estables e inestables para poder aplicar los conceptos termodinámicos clásicos a los puntos críticos de mezclas binarias. Por comodidad ilustremos esquemáticamente lo anterior. (fig. 4)

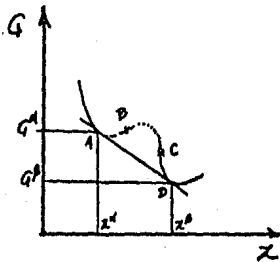


fig. 4

La línea AD conecta los puntos (G^A, x^A) y (G^B, x^B) ; y satisface a parte de la igualdad de T y P, la igualdad de los potenciales químicos de ambos componentes:

$$M_A^A = M_A^B, \quad M_B^A = M_B^B \quad (10)$$

A lo largo de toda la curva G-x se cumple (9) excepto en el tramo en que es cóncava hacia abajo. Es obvio entonces que hay dos puntos B y C en los cuales $G_{2x} = 0$ y esos son puntos de inflexión de la curva de energía libre. A una cierta temperatura T^C , los pun

tos A,B,C, y D coinciden en uno sólo denominado Crítico de la mezcla y definido por:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,P} = G_{2x} = 0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_{T,P} = G_{3x} = 0 \quad (12)$$

El lugar geométrico correspondiente a la primera ecuación define la curva espinodal en los sistemas binarios.

Ya que todas las ecuaciones de estado capaces de describir la coexistencia de fases líquida y gas a la misma temperatura, tienen varias raíces para el volumen a cierta presión, pero un valor único de presión para todo volumen, es conveniente usar el volumen molar de la mezcla y la temperatura como variables independientes en vez de T y P. Por esta razón, es preferible transformar G_{2x} y G_{3x} a expresiones que sólo contengan dobles derivadas de la energía libre de Helmholtz respecto a sus variables características: (T,V,x). Puede demostrarse (19)* que en un punto crítico las expresiones G_{2x} y G_{3x} son equivalentes a:

$$G_{2x} = F_{2x} - \frac{(F_{2V})^2}{F_{2V}} \quad (13)$$

$$G_{3x} = F_{3x} - 3F_{2xV} \left(\frac{F_{2V}}{F_{2V}}\right) + 3F_{x2V} \left(\frac{F_{2V}}{F_{2V}}\right)^2 - F_{3V} \left(\frac{F_{2V}}{F_{2V}}\right)^3 = 0 \quad (14)$$

Vemos entonces que si una mezcla ha de ser estable a las fluctuaciones de densidad y composición, el determinante D debe ser mayor que cero:

$$D = \begin{vmatrix} F_{2V} & F_{x2V} \\ F_{2V} & F_{2x} \end{vmatrix} = F_{2V} F_{2x} - (F_{2V})^2 > 0 \quad (15)$$

Esta condición requiere por cierto que F_{2x} y F_{2v} sean positivas.

Mas adelante hablaremos de la representación geométrica de los estados de equilibrio de fases de una mezcla binaria en el espacio P-T-x, incluyendo sus puntos críticos, pero antes es necesario ver como afecta la condición $G_{2x} = 0$ las relaciones $(T-x)_p$, $(P-x)_T$ y $(P-T)_x$.

Hemos visto que la coexistencia de dos fases en equilibrio se traducen en la igualdad de los potenciales químicos de ambos componentes en cada fase. Puede demostrarse (15)* que esta situación conduce al siguiente par de ecuaciones:

$$\frac{\Delta H_A}{T} \delta T - \Delta V_A \delta P - x_B^\alpha G_{2x}^\alpha \delta x_B^\alpha + x_B^\beta G_{2x}^\beta \delta x_B^\beta = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\Delta H_B}{T} \delta T - \Delta V_B \delta P + x_A^\alpha G_{2x}^\alpha \delta x_B^\alpha - x_A^\beta G_{2x}^\beta \delta x_B^\beta = 0 \quad (16')$$

donde:

$$\Delta H_A = H_A^\beta - H_A^\alpha$$

$$\Delta V_A = V_A^\beta - V_A^\alpha, \text{ etc.}$$

A partir de ellas pueden obtenerse tres conjuntos de estados de equilibrio si en sucesivas ocasiones se hace igual a cero cada u no de los incrementos. Los resultados pertinentes son:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B^\alpha} \right)_P = - \frac{T \Delta x_B G_{2x}^\alpha}{x_A^\beta \Delta H_A + x_B^\beta \Delta H_B} \quad \text{y la ecuación equivalente} \quad (17)$$

para x_B^β

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_B^\alpha} \right)_T = \frac{\Delta x_B G_{2x}^\alpha}{x_A^\beta \Delta V_A + x_B^\beta \Delta V_B} \quad \text{y la ecuación equivalente} \quad (17')$$

para x_B^β

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_B^\alpha} = \frac{x_A^\beta \Delta H_A + x_B^\beta \Delta H_B}{T [x_A^\beta \Delta V_A + x_B^\beta \Delta V_B]} \quad \text{y la ecuación equivalente} \quad (17'')$$

para x_B^β

Estas fórmulas se aplican lo mismo al equilibrio gas-líquido que al líquido-líquido en los puntos críticos de una mezcla binaria, esto es cuando $G_{2x} = 0$. Se concluye por tanto que sobre las cruvas de equilibrio:

- 1) Las derivadas $(\partial P / \partial x^i)_T$ y $(\partial T / \partial x^i)_P$ se anulan en el punto crítico (las correspondientes a x^i son de signo contrario). En consecuencia, tal punto es siempre un valor extremo de P (a T constante) y de T (a P constante).

En particular la igualdad $(\partial T / \partial x)_P = 0$ define los llamados puntos de consulubilidad crítica. Estos pueden ser de dos tipos: los primeros ocurren cuando un sistema heterogéneo (dos fases) se vuelve homogéneo al elevarse la temperatura (UCST) y los segundos cuando el efecto es el contrario, un sistema de una fase se vuelve heterogéneo (LCST).

- 2) La derivada $(\partial P / \partial T)_x$ en general no es cero en un punto crítico, lo cual significa que a una cierta x ni T ni P son valores extremos y todos los puntos críticos deben situarse en la envolvente del lazo P-T.

Todo lo anterior constituye la justificación termodinámica básica que guía la construcción de los diagramas de fases, por tanto, el argumento es general. Sin embargo, cada mezcla particular de sustancias reales tiene características propias que se ven reflejadas en la particular disposición de las líneas de equilibrio y críticas. Por ello mismo, al ser tan diversos los comportamientos de los sistemas binarios, es deseable encontrar un criterio de clasificación según esas disposiciones. Nos interesa mostrar uno basado en el tipo de líneas críticas que se obtienen de la llamada mezcla de Van der Waals.

Ya se mencionó que sobre el plano P-T se pueden representar todos los estados de equilibrio de fases para sistemas de un componente, lo cual viene a ser un caso particular de la regla de las fases de Gibbs:

$$L = 2 + C - \phi \quad (18)$$

Para un sistema binario ($C = 2$), las variables termodinámicas independientes que describen un estado de equilibrio serán: $L = 4 - \phi$ y por tanto el número máximo de éstas es 3 (cuando $\phi = 1$). Ya que este número se refiere solo a variables intensivas, puede representarse los distintos equilibrios en un espacio de coordenadas P, T, x (composición); los de dos fases por superficies, los de tres por líneas y los de cuatro por un punto aislado.

Cuando se corta la superficie de equilibrio de dos fases por cualesquiera de los planos $P = \text{cte.}$, o $T = \text{cte.}$, se obtienen diagramas bidimensionales (T, x) o (P, x) que indican la coexistencia de ambas fases para ciertos valores de P y T . Si sobre estos se traza una línea paralela al eje de las concentraciones (x), los puntos que se encuentran sobre ella y situados entre dos puntos de intersección, representan estados en donde una sola fase es inestable y es forzoso que existan dos fases que corresponden a los puntos de intersección. Por otra parte, como en el caso de sistemas de un componente, un punto crítico es aquel en donde las propiedades intensivas de las dos fases fluidas se vuelven idénticas, pero a diferencia de las sustancias puras, caracterizadas por un sólo punto crítico, para el equilibrio líquido-gas, los sistemas binarios exhiben una línea crítica en el espacio tridimensional (P, T, x) . Esta sucesión de puntos críticos se sitúa en los valores extremos de todos los cortes isobáricos $T(x)$ o de todos los isotérmicos $P(x)$ de la superficie (P, T, x) tal como lo establece el grupo de ecuaciones (17). Un ejemplo simple está bosquejado en la figura 5.

En esta figura la superficie inferior representa estados de vapor saturado y la superior estados del líquido saturado; su intersección sobre los planos $x = 0$ y $x = 1$ son las curvas $P-T$ de los componentes puros (1 y 2 respectivamente) y C_1 y C_2 sus puntos críticos. Respecto a la mezcla, sus puntos críticos caen sobre la línea que va de C_1 a C_2 y para el caso ilustrado, se muestran planos de temperatura constante en donde un punto crítico es un extremo de la gráfica de $P-x$.

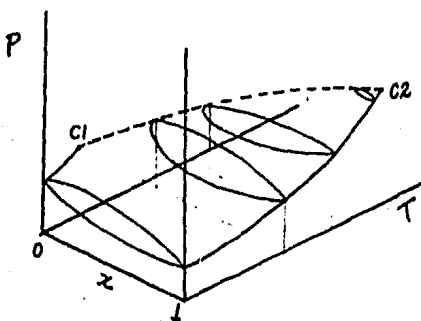


fig. 5

Una gran cantidad de mezclas de sustancias no polares presentan una curva crítica continua, pero es un hecho experimental que de ninguna manera este es el caso general. Por comodidad, el equilibrio de fases y los fenómenos críticos en mezclas fluidas binarias se estudian con las proyecciones de esas líneas críticas sobre el plano P-T.

Si nos remitimos a la bibliografía especializada, (17,19,21,22)* se notará el tremendo esfuerzo por obtener un cuadro uniforme y representativo de todos los comportamientos posibles de equilibrio de fases en mezclas binarias. Uno de los intentos más exitosos de clasificación ha sido el de Van Konynenburg y Scott (1980), (26)*, en el que usando la ecuación de estado de Van der Waals obtienen el lugar geométrico de las líneas críticas en el espacio P-T-x después de resolver un conjunto de ecuaciones con ayuda de una computadora. De esta manera, pueden discutir, al menos cualitativamente, el comportamiento de las mezclas binarias por los cambios de las propiedades termodinámicas cerca de los puntos críticos. Puesto que para el desarrollo de esta tesis, este trabajo tiene una importancia particular, es necesario hacer un resumen de su contenido.

Como sabemos, el concepto de gas térmico ideal implica, desde un punto de vista molecular, la omisión de fuerzas intermoleculares; pero es un hecho que las moléculas de un gas real interactúan entre sí y la consiguiente energía potencial depende de la distan-

cia entre sus centros. Van der Waals construyó una ecuación de estado, que lleva su nombre, para corresponder a esas exigencias:

$$P = \frac{RT}{V-b(x)} - \frac{a(x)}{V^2} \quad (19)$$

En esta ecuación el parámetro $a(x)$ es una medida de las fuerzas atractivas entre las moléculas y el $b(x)$ lo es de su tamaño o volumen intrínseco. El contexto de su derivación, aunque de gran interés teórico e histórico, (7,20)*, no es pertinente a los fines de esta tesis, pero sí debe enfatizarse, que la postulada continuidad de los estados líquido y gas de una sustancia y la existencia de un punto crítico entre los mismos fueron bien representados por la famosa ecuación. Además, una vez descubierta fue utilizada por su creador como instrumento en las primeras interpretaciones de los diagramas de fase y líneas críticas en mezclas, así como para explicar sus propiedades termodinámicas, suponiendo que la mezcla se comporta como si fuera un fluido único.

Fue patente desde el principio que no conducía a resultados físicos absurdos, aunque solo ofrecía descripciones cualitativas de las propiedades termodinámicas de los sistemas estudiados. No obstante, a pesar de su relativa simplicidad las ecuaciones para calcular las líneas críticas son de difícil resolución y los primeros trabajos fueron esquemáticos y en ocasiones hasta inexactos. En la actualidad ellos han sido proseguidos gracias a las técnicas de cómputo modernas y a la reanimación de la teoría clásica de fluidos, (13,20,27)*.

El propósito e importancia del trabajo citado, (26)*, radica en la demostración de que la mayoría de los comportamientos de equilibrio de fases en mezclas binarias observados experimentalmente, pueden describirse cualitativamente aplicando la ecuación de estado de Van der Waals a un par de sustancias que hipotéticamente la obedecen. Para tal fin hacen uso de las siguientes prescripciones que el mismo Van der Waals propuso:

$$a(x) = (1-x)^2 a_{11} + 2(1-x)x a_{12} + x^2 a_{22} \quad (20)$$

$$b(x) = (1-x)^2 b_{11} + 2(1-x)x b_{12} + x^2 b_{22} \quad (21)$$

x es la fracción mol del componente que llamaremos 2; a_{11} y a_{22} son medidas de las fuerzas atractivas entre pares de moléculas de los componentes puros 1 y 2 respectivamente; y a_{12} es el parámetro correspondiente a la interacción entre los dos tipos de moléculas. Por su parte, las constantes b_{11} , b_{22} y b_{12} son parámetros de tamaño (proporcional al volumen) de los componentes puros y de los pares mixtos, en ese orden. Además, si b_{12} es escogido como la media aritmética de b_{11} y b_{22} entonces b'_{12} resulta ser:

$$b(x) = (1-x)b_{11} + xb_{22} \quad (22)$$

Van Konynenburg y Scott usando esos parámetros y teniendo en cuenta que tratan sobre todo mezclas de radios iguales (para que b_{12} no aparezca como alguna función de b_{11} y b_{22}), logran describir las mediante tres parámetros definidos como sigue:

$$\xi = (b_{22} - b_{11}) / (b_{11} + b_{22}) \quad (23)$$

$$\zeta = \left(\frac{a_{22}}{b_{22}^2} - \frac{a_{11}}{b_{11}^2} \right) / \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) \quad (24)$$

$$\lambda = \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} - \frac{2a_{12}}{b_{11}b_{22}} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) / \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) \quad (25)$$

Como se ve estos son adimensionales y para cualquier caso, ξ y λ están relacionadas a la diferencia en temperaturas o presiones críticas de los componentes puros y a la entalpía de mezcla a bajas temperaturas, respectivamente:

$$H^E = \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} - \frac{2a_{12}}{b_{11}b_{22}} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) \frac{x(1-x)b_{11}b_{22}}{(1-x)b_{11} + xb_{22}} \quad (26)$$

$$(T=0)$$

por lo que se tiene finalmente, para mezclas cuyos componentes tienen diámetros iguales ($b_{11} = b_{22}$):

$$\xi = 0, \quad \zeta = (a_{22} - a_{11}) / (a_{11} + a_{22}), \quad \lambda = (a_{11} - 2a_{12} + a_{22}) / (a_{11} + a_{22}) \quad (27)$$

Si se toma como valor relativo de los parámetros a , $a_{11} = 1$, se obtienen este par de fórmulas que relacionan los de Van der Waals a los parámetros de Van Konynenburg y Scott:

$$a_{12} = (1 - \lambda) / (1 - \zeta), \quad a_{22} = (1 + \zeta) / (1 - \zeta) \quad (28)$$

Cada mezcla es entonces caracterizable por un par de valores (ζ, λ) correspondientes a otro (a_{12}, a_{22}) con los cuales puede construirse un plano sobre el que se clasifiquen todas las mezclas de acuerdo a sus propiedades críticas.

Para ello los autores citados aplican las condiciones (13) y (14) a una mezcla binaria que obedece la ecuación de estado de Van der Waals y cuya Energía Libre de Helmholtz es:

$$F(T, V) - F(T, V^0) = - \frac{a(x)}{V} - RT \ln \frac{V-b}{V^0} + RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right] \quad (29)$$

De hecho (13) y (14) son aplicadas en una forma algo distinta, que esencialmente representa la misma condición:

$$F_{2V} F_{2x} - (F_{Vx})^2 = 0 \quad (30)$$

$$F_{3V} F_{2x}^2 - 3F_{2xV} F_{Vx} F_{2x} + 3F_{22x} F_{Vx}^2 - F_{2x} F_{2V} F_{Vx} = 0 \quad (31)$$

$$F_{3x} F_{2V}^2 - 3F_{2xV} F_{Vx} F_{2V} + 3F_{22V} F_{Vx}^2 - F_{2V} F_{2x} F_{Vx} = 0 \quad (32)$$

Calculando las derivadas correspondientes y sustituyéndolas en

las ecuaciones anteriores obtienen una solución en términos de V y x que para el caso $\xi = 0$ es de 7° orden en V y x . Las ecuaciones finales las escriben mediante variables reducidas respecto del componente 1 y cada raíz calculada se usa para determinar la temperatura reducida y la presión reducida del punto crítico de la mezcla.

Para la ulterior clasificación de las mezclas según sus líneas críticas, acuden a una solución analítica de la curva azeotrópica que el modelo mismo de Van der Waals ofrece y a soluciones numéricas para determinar las líneas de tres fases. De esta manera los autores multicitados, para mezclas de moléculas de igual tamaño, obtienen 9 tipos de diagramas cuyas características de proyección sobre el plano P-T son las siguientes, aclarando de antemano que los de clase 1 corresponden a aquellas mezclas en las cuales los puntos críticos gas-líquido de los componentes puros, C1 y C2, están conectados por una línea crítica continua, a diferencia de los de clase 2:

Clase 1

I. Una línea crítica: C1 a C2 (gas-líquido)

I-A. Una línea crítica: C1 a C2 (g - l)
y un azeótropo negativo

II. Dos líneas críticas: C1 a C2 (g - l)

C_m a UCEP (1 - 1)

II-A. Dos líneas críticas: C1 a C2 (g - l)

C_m a UCEP (1 - 1)

y un azeótropo positivo

Clase 2

III-HA. Dos líneas críticas: C1 a UCEP (g - 1)

C_m a C2 (de 1-1 a g-1)

y una línea de triples (desde un UCEP hasta T,P=0)

III. Dos líneas críticas: C1 a UCEP (g - 1)

C_m a C2 de (1+1 a g-1)

y una línea de triples entre las curvas de presión de vapor de los componentes puros, T1 y T2, desde un UCEP hasta T,P= 0.

IV. Tres líneas críticas: C1 a UCEP (g - 1)

LCEP a C2 (1-1 a g+1)

C_m a otro UCEP (1-1)

V. Dos líneas críticas: C1 a UCEP (g - 1)

LCEP a C2 (1-1 a g+1)

V-A. Dos líneas críticas: C1 a UCEP (g-1)

LCEP a C2 (1-1 a g-1)

y un azeótropo negativo

Por definición un UCEP es aquel punto en donde una línea de puntos triples interseca una línea crítica al aumentar la temperatura; un LCEP es aquel punto en donde sucede lo mismo pero al disminuir la temperatura y C_m es el punto crítico de coordenadas:

$$(P, T_m, x) = \left(\infty, \frac{27\Lambda}{8(1-g)}, \frac{1}{2} \right) \text{ (empacamiento total)}$$

Como cada mezcla es caracterizable por sus parámetros ξ y Λ , en el plano correspondiente pueden construirse otras tantas regiones para cada tipo de diagramas (fig. 6).

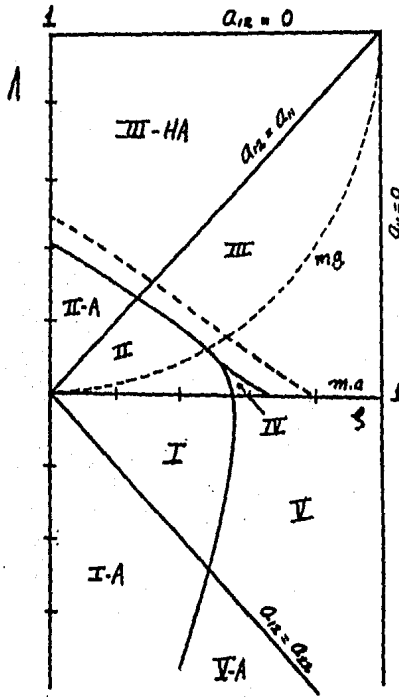


fig. 6

Sobre este diagrama maestro, es interesante encontrar el significado de ciertas líneas, pues ellas nos indican cual es la relación entre a_{11} , a_{12} y a_{22} al recorrer el plano S, A .

Por ejemplo, la regla de combinación de media geométrica (m.g) para a_{12} , usada frecuentemente en teoría de mezclas, es $a_{12} = (a_{11} a_{22})^{1/2}$ y equivalente a $a : (1-A)^2 = (1-S)(1+S)$ (después de usar (28)) y está representada por una curva circular con centro en $(S, A) = (0, 1)$. Por otra parte, la regla de combinación de media aritmética (m.a) $a_{12} = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22})$ equivalente a $A = 0$, es el eje de las abscisas.

Igualmente nótese que siendo $a_{11}/a_{22} = (1-\xi)/(1+\xi)$, la línea $\xi = 1$ implica que $a_{11} = 0$ y la $\xi = 0$ corresponde a $a_{11} = a_{22}$. Por último, la equivalencia $a_{12} = a_{21}$ está representada por la línea $\Lambda = \xi$, la $a_{12} = a_{21}$ por $\Lambda = -\xi$ y la $a_{12} = 0$ por $\Lambda = 1$, que es la cota superior de Λ . Esta última condición indica que no hay fuerzas atractivas entre las moléculas "1" y "2"; hacia abajo no hay un límite físico obvio asociable a intensas fuerzas atractivas y puede tener valores negativos más allá de -1.

Por su generalidad, la fig. 6 es un diagrama global maestro, los diagramas de fase más simple se encuentran en lugares cercanos al origen. Cuando ξ ó Λ tienen valores grandes, estos son más complicados y pertenecen a la clase 2. De ambas clases se han citado sus rasgos característicos y para ciertos detalles y casos particulares véase las referencias (4)* y (24)*. En lo que a este trabajo respecta, debemos concretarnos a una región especial de la fig. 6, que posee ciertas peculiaridades y sobre la cual ha recaído nuestro principal interés.

Mezclas Simétricas de Van der Waals.

El trabajo de Van Konynenburg y Scott ha sido reconocido desde hace algún tiempo (11,12,19)* como una acertada extensión de las investigaciones que Van der Waals y colaboradores llevaron a cabo a la vuelta del siglo. Es cierto que la solución que presentan a las condiciones de criticalidad depende de manipulaciones algebraicas que son específicas de la ecuación de estado de Van der Waals, pero a pesar de ello han logrado uno de los estudios más completos del comportamiento de mezclas binarias en equilibrio de fases.

Hemos visto que sobre el plano $\xi - \Lambda$ les es posible clasificar todos los tipos de diagramas de fase según las características de la o las líneas críticas presentes y éstas se han construido por el procedimiento que resumimos en las páginas anteriores. Siguiendo esta tipología, los Sistemas Simétricos son aquellos representados por puntos de la línea $\xi = 0$ y sus diagramas de equilibrio de fases

presentan especiales diferencias respecto a los de zonas vecinas. Para hacer bien notorias éstas, reproducimos esquemáticamente los tipos representativos de cada una de las nueve regiones, haciendo breves comentarios explicativos.

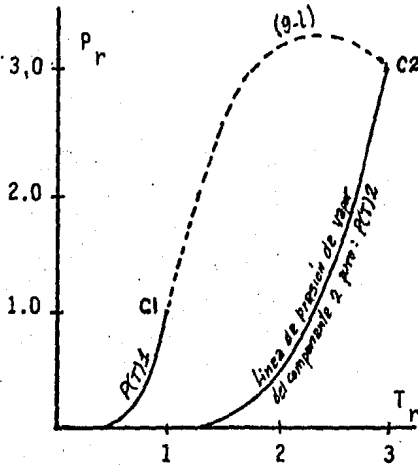


Fig.7 Tipo I

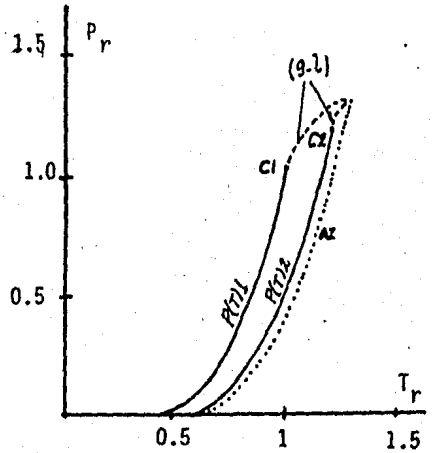


fig.8 Tipo I-A

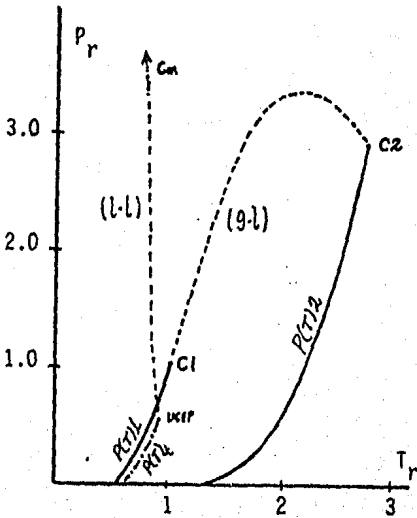


fig.9 Tipo II

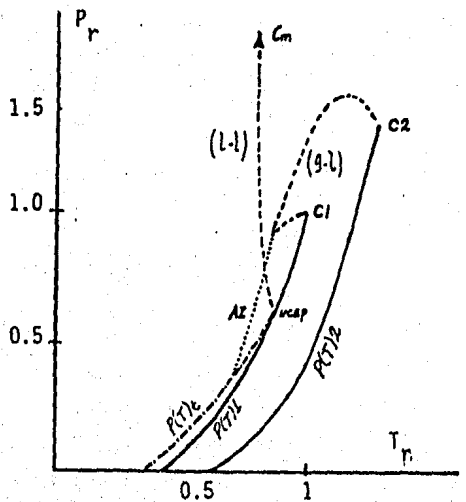


fig.10 Tipo II-A

En las figs. 7,8,9 y 10 están representadas todas las mezclas de la clase 1, pues como puede verse la línea crítica de C1 a C2 no se interrumpe aunque toque el final de una línea de azeótropos (.....). En las de tipo II la segunda línea crítica viene desde $C_m (T_m, \infty, \frac{1}{2})$, el punto gufa mencionado anteriormente, hasta el último punto de una línea de triples (-----) que, respetando la nomenclatura, denominamos UCEP. La fig. 10 ha sido de formada intencionalmente para poder distinguir con claridad la disposición de todas las líneas.

Las figuras de la clase 2 son la 11,12,13,14 y 15: la línea crítica que parte de alguno de los puntos críticos de los componentes puros no finaliza en el otro (no se respeta la escala).

Las de tipo III se diferencian ante todo por la colocación de la línea de triples, pero en ambas, C_m está conectado por una de críticos al punto crítico del componente 2. La segunda línea de puntos críticos une C1 y el último de la línea de triples (UCEP).

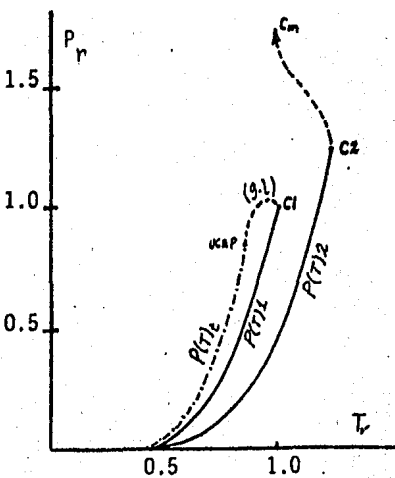


fig.11 Tipo III-HA

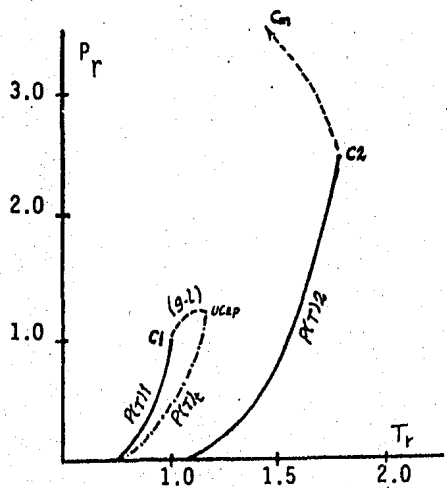


fig.12 Tipo III

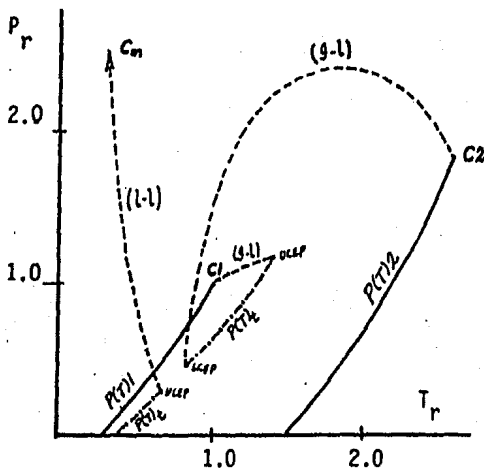


fig.13 Tipo IV

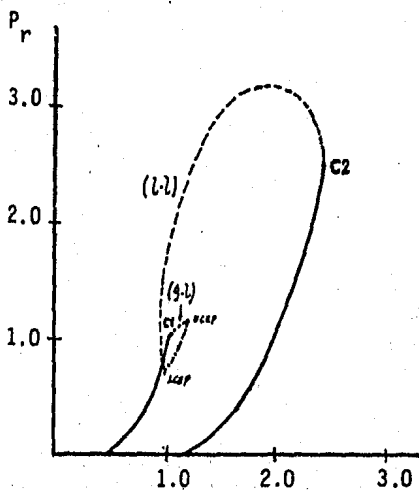


fig.14 Tipo V

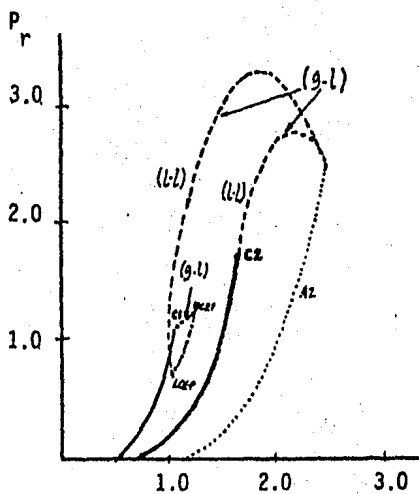


fig.15 Tipo V-A

Los diagramas de tipo IV son los únicos que tienen tres líneas críticas. Ello se debe a que la línea de triples es discontinua, de forma que aparte del UCEP que existe en los otros tipos se tienen dos puntos triples extremos adicionales: uno inferior sobre la rama derecha de su correspondiente línea (LCEP) y otro superior sobre la rama izquierda de la misma; éste es el que se conecta con C_m y también es un UCEP.

Por último, los de tipo V como los del tipo I no tienen ninguna línea crítica que se conecte con C_m , pero si una pequeña región de triples cercana a C_1 cuyo LCEP se une a C_2 por una línea crítica, haya o no línea de azeótropos (V-A).

Ahora bien, ninguno de estos esquemas ilustra la mezcla de dos sustancias cuyas moléculas fueran del mismo tamaño ($\xi=0$) y al mismo tiempo se atrajeran entre sí de forma tal que los parámetros a_{11} y a_{22} fueran idénticos. Como todo par (a_{12}, a_{21}) es representable por un par (S, A) y cada uno de estos significa una mezcla binaria con $a_{11}=1$, entonces según (28) todas las mezclas con parámetros $(a_{11}, a_{12}, a_{22}) = (1, a_{12}, 1)$ se localizarán sobre la línea $S=0$ y en ese caso sus diagramas de equilibrio de fases tienen otras peculiaridades que en seguida mostraremos.

Todas las líneas críticas de los diagramas bosquejados anteriormente se obtuvieron mediante el procedimiento explicado arriba, usando las ecuaciones (30), (31) y (32). Pero para $S=0$ se obtiene una solución especial adicional cuando $x = \frac{1}{2}$; en estas circunstan-
tancias si se calcula F_{xy} y F_{yx} , resultan ser cero, por lo que de (30) se concluye que F_{xx} es también cero. Así:

$$F_{xx} = -\frac{a''(x)}{V} + \frac{RT}{x(1-x)} \quad (33)$$

y con $x = \frac{1}{2}$

$$a''(\frac{1}{2}) = 4RTV \quad (34)$$

También de (20) se puede obtener:

$$a'(1/2) = 4 - 4a_{12} \quad (35)$$

y como $a_{12} = -\Lambda$ se concluye que:

$$\Lambda = RTV \quad (36)$$

A partir de este resultado con (20) igual a:

$$a(1/2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} a_{12} = 1 - \frac{1}{2} \Lambda \quad (37)$$

y

$$P = \frac{RT}{V-1} - \frac{a(1/2)}{V^2} \quad (38)$$

(que es una adaptación de la ecuación de estado de Van Der Waals con $b=1$), se obtiene una línea crítica adicional para el caso de sistemas simétricos:

$$P_r = T_r^2 \left[\frac{8}{T_m^* - T_r} - \frac{27}{(T_m^*)^2} + \frac{4}{T_m^*} \right] \quad (39)$$

$$\text{con } T_r = T/T_c \quad , \quad P_r = P/P_c$$

$$\text{y } T_m^* = 27\Lambda/8$$

y a lo largo de toda ella $x = 1/2$.

Es necesario ver con mayor detalle los diagramas de equilibrio de fases de estos sistemas. Van Konynenburg y Scott reportan el dibujado en la fig. 16 para una mezcla simétrica representable por $(S, \Lambda) = (0, 0.5)$.

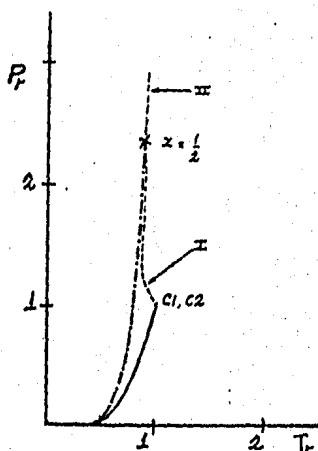


fig. 16

Debe notarse que las curvas de presión de vapor de ambos componentes coinciden sobre el plano P-T y que la línea crítica p_0 se ve dos ramas simétricas, alrededor de $x = \frac{1}{2}$, que también coinciden en su proyección. Esta línea va desde C1 hasta C2 pasando por un punto (marcado con una cruz) en el que termina una línea de tres fases y que despega desde $(P_r, T_r) = (0,0)$. Este punto es un crítico final superior (UCEP), pues en él comienza otra línea crítica: precisamente aquella definida por la ecuación (39). Pero en realidad es más que un UCEP, pues siendo el punto de reunión de dos líneas críticas y una de triples es un punto tricrítico simétrico, es decir, que allí tres fases por necesidad se hacen una sola.

Es conveniente observar la proyección de este diagrama sobre el plano T-x a diferentes presiones.

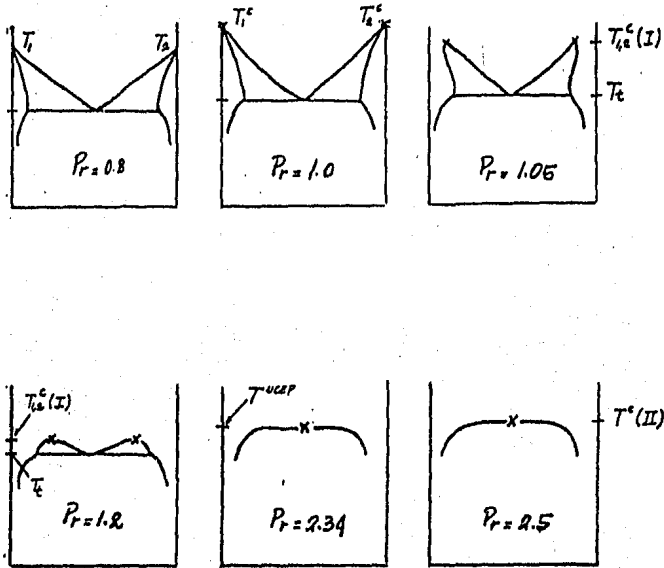


fig. 17

En esta figura:

- T_1, T_2 - temperaturas correspondientes a las presiones de vapor de componente 1 y 2, abajo de T^c
- T_1^c, T_2^c - Temperaturas críticas de componentes 1 y 2
- $T_{1,2}^c(I)$ - temperatura línea crítica I (igual para 1 y 2)
- T_t - temperatura del punto triple
- T_{ucep} - temperatura del UCEP
- $T^c(II)$ - temperatura de la línea crítica II

Estos diagramas muestran como los puntos críticos gas-líquido desaparecen suavemente de manera que existe solo un punto crítico líquido-líquido a presiones altas, es decir, arriba del UCEP.

Un ejemplo más complejo es el de una mezcla, simétrica también, definida por $(S, A) = (0, 0.42)$; ver fig. 18.

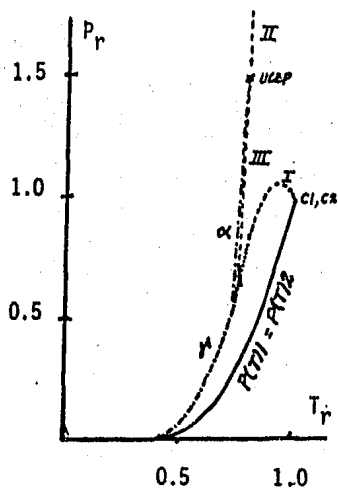


fig.18

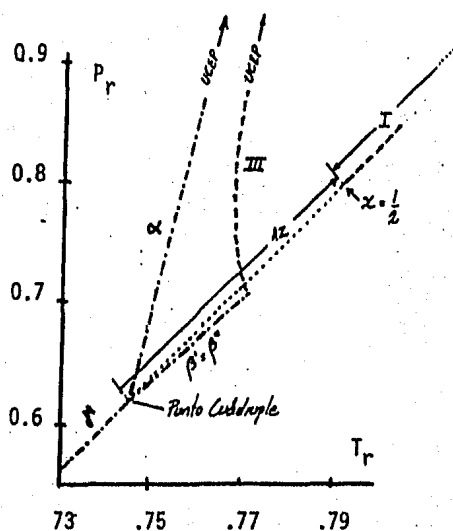
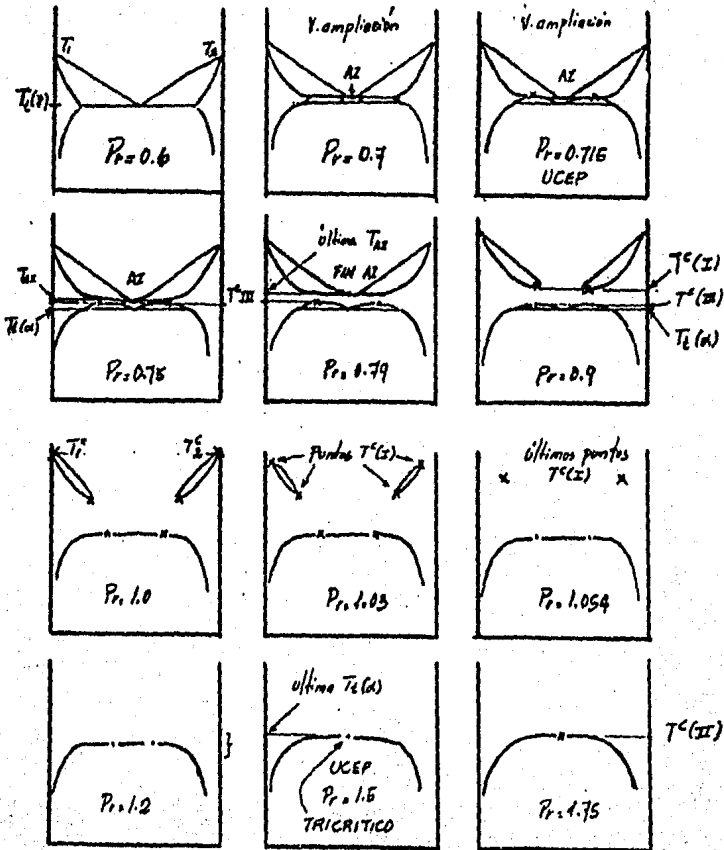


fig.18 a

Como es el caso anterior sobre el plano P-T coinciden las proyecciones de las curvas P(T)1 y P(T)2, debido a la simetría de la mezcla. La línea crítica que va de C1 a C2:(I), toca el extremo de una línea de azeótropos (AZ) en $x = \frac{1}{2}$. Bajo de esta línea corren dos líneas de triples (β' y β'') y de sus respectivos extremos superiores arrancan sendas porciones de otra línea crítica (III) para reunirse en un punto crítico final superior (UCEP) donde también termina la línea α de triples. Esta línea que desciende desde $P_r = 1.5$ y $x = \frac{1}{2}$, intersecta a la línea de azeótropos en el punto donde se reúnen las líneas β' y β'' de puntos triples (ver ampliación en fig. 18a para detalles). Este punto es un punto cuadruple: hay tres fases en equilibrio como en todo triple, pero además cada par de ellas está en equilibrio con una cuarta ($\mathcal{L} = 4 - \phi = \text{CERO}$).

Al ir hacia la izquierda, es decir, hacia temperaturas menores que la del cuadruple se produce un triple normal (γ), en cambio a temperaturas superiores un plano corta tres líneas de triples, por lo que a una temperatura determinada 2 puntos triples sobre las líneas β' y β'' tienen la misma presión, a diferencia de las tres fases del triple correspondiente a la línea α , que coexisten a una presión mayor, como fácilmente puede verse en la ampliación (fig. 18a).

Las proyecciones sobre el plano T-x de esta figura a distintas presiones son especialmente interesantes y aclaran un poco más la situación.



Las ordenadas, simbolizadas:

T_1, T_2 indican la temperatura de los componentes puros sobre la curva de presión de vapor

T_1^c, T_2^c son las temperaturas críticas de cada componente

T_{az} la temperatura que a una presión determinada corresponde al azeótropo

$T^c (I)$

$T^c (II)$

$T^c (III)$ representan temperaturas de las líneas críticas I, II y III respectivamente

$T_t (\alpha)$

$T_t (\beta)$

$T_t (\gamma)$

indican las temperaturas de las líneas de triples α , β y γ respectivamente

En las figuras siguientes puede verse con mayor facilidad los diagramas T-x a $P_r = 0.7$ y a $P_r = 0.715$.

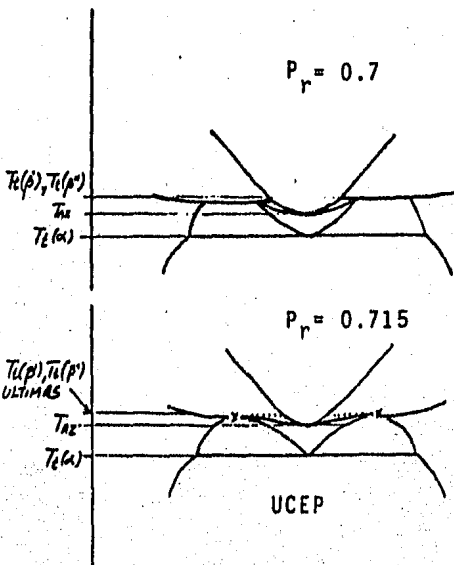


fig.20

fig.20 a

Estos diagramas son más complejos que los de la región II-A. Además del punto tricrítico, hay tres líneas de triples en lugar de una sola y un par extra de líneas críticas. Ahora bien, todas esas características no desaparecen en cuanto se estudian mezclas estrictamente no simétricas ($\beta \neq 0$). Furman (1978) y Griffiths (9)* confirman los resultados de Van Konynenburg y Scott y aseguran que existe una región en forma de escudo descubierta primero para un sistema ternario y luego modificada para una mezcla binaria de Van der Waals dentro de la cual existen ese tipo de diagramas; aunque, lejos de la parte media, estos no se muestran completamente simétricos, conservan la complejidad ejemplificada de las tres líneas críticas. Traducida a las unidades que usan estos autores la región presenta la siguiente forma:

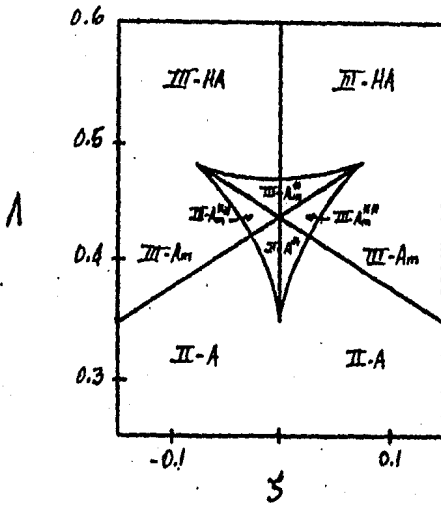
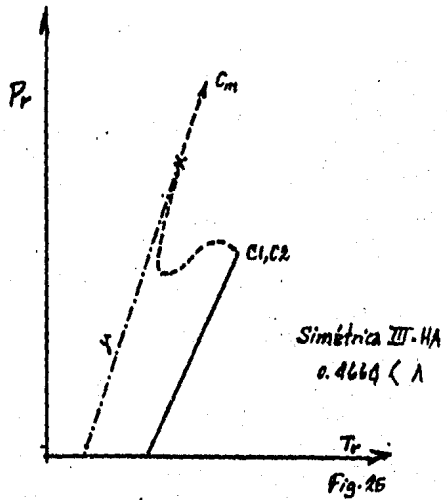
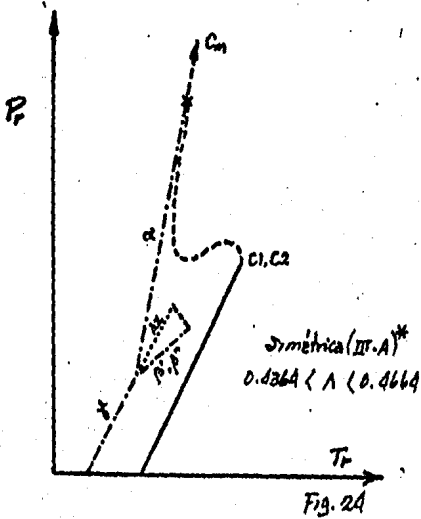
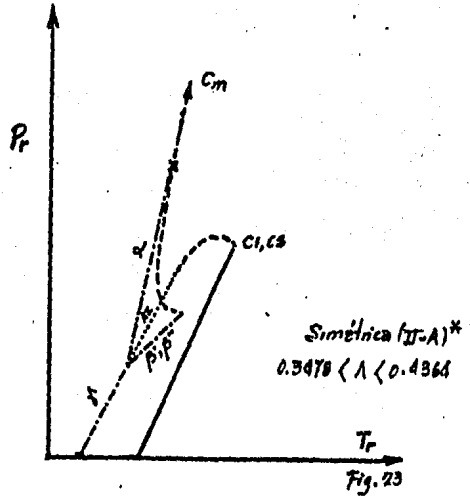
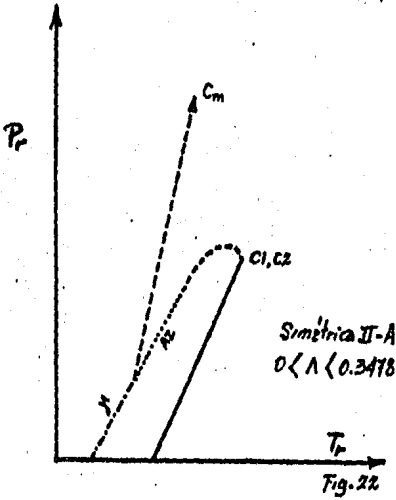


fig. 21

A lo largo de la línea $\beta = 0$ (eje λ), los diagramas muestran particularidades notables. El ejemplo mostrado en la fig. 16 corresponde a una mezcla representada por un punto en la parte media de la región II-A_m^{*}. Pero tal diagrama no es el mismo para todos los sistemas simétricos. Resumiendo las conclusiones de Van Konynenburg y Scott se dibujan esquemáticamente en las figuras siguientes, las diferencias que se presentan al recorrer el eje λ y debe notarse, ya que ello es parte central de nuestro objeto de estudio, que las porciones de ese eje dentro de las regio

nes II-A*_m y III-A*_m, representan mezclas binarias con tres líneas de puntos triples: (α , β' , β'') a partir del cuádruple.



Puede verse que por arriba y por abajo de esta región, se tiene una sola línea de triples, no así en las porciones del eje dentro de ella en donde hay cuatro líneas de tres fases en total.

Fuera de esa línea central, pero dentro de la misma región es-
cudo, estos diagramas ya no son estrictamente simétricos, aunque
conservan una cierta similitud. A nosotros nos han interesado cin-
co puntos sobre el eje $\lambda=0$ que representan otras tantas mezclas
y de las cuales se han obtenido tanto propiedades de bulto como
de intercara. El procedimiento utilizado no sigue los lineamientos
que se han esbozado, sino otro de naturaleza mecánico-estadística
cuyos fundamentos se exponen más adelante.

III. PROPIEDADES DE INTERCARA

Antes de presentar el modelo para determinar propiedades de bulto y de intercara en las mezclas simétricas estudiadas, es preciso discutir algunos aspectos de los sistemas superficiales directamente relacionados al principal objetivo de esta tesis.

Hasta aquí nos hemos concretado a considerar el equilibrio de fases de sistemas binarios sin atender a ninguna mezcla en particular y sin hacer mención de ninguna propiedad o fenómeno de interfase, debido a la naturaleza del trabajo que hemos utilizado como marco de clasificación general; más adelante veremos que sus parámetros se relacionan a un formalismo mecánico-estadístico del cual es factible obtener propiedades de intercara y concretamente tensiones interfaciales en los puntos triples de cualquier mezcla.

El modo en que este modelo se construye y funciona se explicará en el siguiente capítulo; sin embargo, en tanto incluye resultados para interfases, relacionados a conceptos termodinámicos como es la tensión interfacial, el ángulo de contacto, la regla de Antonoff, etc. es necesario abrir un contexto para su posterior interpretación.

Cuando estudiamos las propiedades termodinámicas de un sistema, omitimos toda consideración acerca de sus fronteras debido a que la influencia de éstas normalmente es despreciable. Si el sistema no es homogéneo esto significa que imaginamos sus fases separadas por superficies matemáticas, donde la homogeneidad de cada una persiste hasta la superficie divisoria y sin que ninguna se afecte por la presencia de las otras. En realidad esta es una idealización sin consecuencias, excepto cuando es deseable investigar fenómenos de capilaridad: en todos ellos se observa que a distancias muy cortas de la superficie de separación interfacial, aparecen propiedades específicas de tal región, conocida como interfase, intercara o fase de superficie.

El término "superficie divisoria" es un artificio inventado por Gibbs con el objeto de desarrollar un tratamiento termodinámico

-mico riguroso, lo cual no implica ninguna discontinuidad absoluta sino que denota "la película no homogénea que separa masas homogéneas"(10)*. En realidad su formalismo supone un modelo de interfase que posteriormente van der Waals retomará sobre líneas similares y cuya suposición principal es que en tal modelo la variación de las densidades de energía, entropía y masa es continua (18)*. La diferencia esencial entre ambos enfoques es que el de van der Waals se basa en las mismas consideraciones de interacción molecular que aplicó en la deducción de su ecuación de estado, a diferencia del de Gibbs que es puramente termodinámico.

En razón de la no homogeneidad de la interfase existe una energía de superficie por unidad de área que viene a ser un exceso del sistema real bifásico sobre un sistema de referencia, cuyas propiedades de bulto se mantuvieran constantes hasta la hipotética superficie divisoria. En el mismo sentido puede hablarse de otras magnitudes como la energía libre, la entropía, etc. En general una magnitud de superficie está definida por:

$$X^{\sigma} = X - X^{\alpha} - X^{\beta} \quad (40)$$

donde:

X es el valor real de la propiedad, del sistema que incluye la interfase y

X^{α} , X^{β} los valores hipotéticos de la misma propiedad en las fases α y β respectivamente, homogéneas hasta la superficie divisoria (*)

* Por comodidad y siguiendo la nomenclatura acostumbrada se usan las letras α , β y γ para designar fases de bulto; el mismo contexto impide que se confunda su significado con el de las líneas triples del capítulo anterior.

Por la definición de tal superficie es obvio que $V^{\sigma} = 0$, en cambio para otras magnitudes la situación es muy diferente. Una especialmente importante es N^{σ} , el número de moléculas o partículas en la intercara. Según el aceptado modelo de van der Waals, la densidad media del número de partículas: ρ , varía de forma continua a lo largo de la distancia z perpendicular a la superficie divisoria y se relaciona a N mediante: $dN = A\rho dz$ donde A es el área de la interfase considerada constante. Un ejemplo para un sistema monocomponente se muestra en la figura 26. De la curva $\rho(z)$ con valores extremos de ρ^{α} para un gas y ρ^{β} para un líquido se dice que es un perfil de densidad.

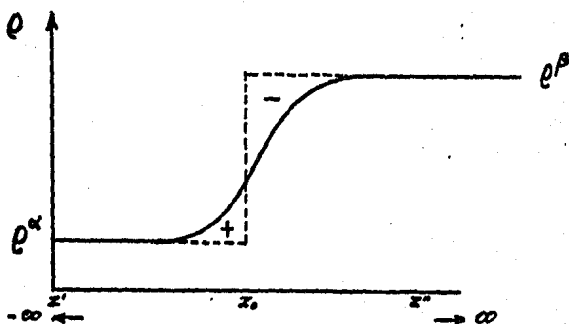


fig. 26

— Así el área bajo la curva multiplicada por A nos dá el número total de partículas del sistema; igualmente las áreas $\rho^{\alpha}(z_0 - z')$ y $\rho^{\beta}(z'' - z_0)$ multiplicadas por A nos dan N^{α} y N^{β} respectivamente. En este ejemplo la densidad superficial es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\rho - \rho^{\alpha,\beta}) dz = \int_{-\infty}^{z_0} (\rho - \rho^{\alpha}) dz + \int_{z_0}^{z''} (\rho - \rho^{\beta}) dz = \int_{-\infty}^{\infty} \rho dz - \rho^{\alpha}(z_0 - z') - \rho^{\beta}(z'' - z_0) \quad (41)$$

es decir:

$$\frac{N^{\sigma}}{A} = \frac{1}{A} [N - N^{\alpha} - N^{\beta}] = \Gamma$$

La relación anterior, representa la adsorción en la intercara, y vemos en la misma figura que de la posición z_0 depende que Γ sea positiva, negativa o cero y habrá entonces una posición de la superficie divisoria tal que:

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [e^{-e^{\alpha z}}] dz = \int_{-\infty}^{z_0} [e^{-e^{\alpha z}}] dz + \int_{z_0}^{\infty} [e^{-e^{\beta z}}] dz = 0 \quad (43)$$

y en ese caso decimos que la adsorción en la intercara es cero, lo que por otra parte no implica que la intercara real sea un cambio abrupto entre las fases.

Si han de incluirse efectos de superficie, la energía total del sistema será función de \underline{S} , \underline{V} , N_i ($i=1,2,\dots,n$) y A , el área de aquella y su diferencial total es:

$$d\underline{U} = T d\underline{S} - P d\underline{V} + \sigma^{ab} dA + \mu_i dN_i \quad (44)$$

donde el último término indica una suma sobre i imitando la convención vectorial de suma sobre índices repetidos y:

$$\sigma^{ab} = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial A} \right)_{\underline{S}, \underline{V}, N_i} \quad (45)$$

es la tensión interfacial.

La fórmula (44) es una ecuación fundamental en el sentido de Gibbs y por las definiciones de energía libre de Helmholtz y potencial gran canónico:

$$\underline{F} = \underline{U} - T\underline{S} \quad (46)$$

$$\underline{\Omega} = \underline{F} - \mu_i N_i \quad (47)$$

se obtienen otras dos ecuaciones igualmente fundamentales:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dN_i \quad (48)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV + \sigma dA - N_i d\mu_i \quad (49)$$

Todas ellas pertenecen a la termodinámica clásica y conducen a relaciones entre magnitudes de superficie como:

$$\sigma = f^\sigma - \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad f^\sigma = \frac{F^\sigma}{A} \quad (50)$$

$$d\sigma = -\eta^\sigma dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \eta^\sigma = \frac{S^\sigma}{A} \quad (51)$$

pero en la línea seguida por este trabajo es conveniente adoptar , aunque solo sea con fines explicativos un enfoque cuasi termodinámico para interpretar lo que sucede en la intercara en términos de funciones termodinámicas locales. Este método parte de la suposición de que en un sistema no homogéneo es posible definir consistentemente valores locales de variables intensivas como P , T y μ así como de las densidades: $\rho = N/V$, $\phi = U/V$, $\psi = F/V$ y $\eta = S/V$ (20)*. Esta posición es compatible hasta cierto punto con el procedimiento seguido por van der Waals, al expresar F en cada punto como función de la densidad en tal punto y de su diferencia respecto a las densidades de los puntos vecinos (18)*. La ventaja de esta opción es que permite explicar e interpretar de una manera sencilla las relaciones que aparecen entre las tensiones interfaciales de estados de tres fases y sus transiciones.

Si $\psi(z)$ representa una densidad de energía libre local de un sistema monocomponente, $\Psi(z)$ el exceso de la misma debido a la no homogeneidad de la interfase y z la coordenada a través de la

interfase, entonces la tensión interfacial está dada por:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(z) dz = \int_{-\infty}^{\infty} [\psi(z) - \psi^{\alpha\beta}] dz \quad (52)$$

a condición de que valga (43) y donde $\psi - \psi^{\alpha\beta}$ es una abreviatura en el mismo sentido que lo es $\rho - \rho^{\alpha\beta}$ de (43).

Sobre una gráfica $\psi - \rho$ a temperatura constante, en la zona de coexistencia de fases, ψ puede hacerse equivalente a una función $-W$ definida como la distancia de la curva analítica $\psi(\rho)$ sobre la doble tangente, cuyos puntos de contacto representan las dos fases en equilibrio (v. fig. 27).

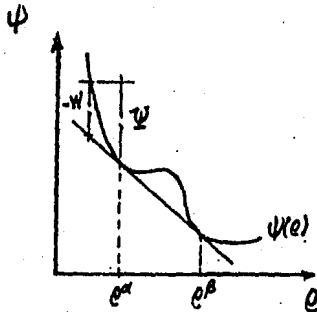


fig. 27

— Esas dos funciones pueden identificarse en el sentido de que tienen la misma integral de $-\infty$ a ∞ ; sin embargo $\psi(z)$ es una densidad de energía libre de Helmholtz en exceso cuya integral por unidad de área es la tensión interfacial solo cuando (43) es válida, en tanto que $-W[\rho(z)]$ es el negativo del exceso de la presión formal sobre la presión de equilibrio cuya integral por unidad de área es simplemente σ sin especificación. Así entonces:

$$-W[\rho(z)] = P^{\alpha\beta} - [P[\rho(z)] - \psi(z)] = P^{\alpha\beta} - P \quad (53)$$

Sin embargo, siguiendo las ideas de van der Waals, es necesario do

-tar a la densidad de energía libre de una contribución adicional proporcional al cuadrado del gradiente de densidad; de no hacerlo, el formalismo de minimizar F para una cierta distribución de materia lleva a la conclusión de que el perfil de densidad es una función escala a todas las temperaturas y nula la tensión interfacial (20)*. Es obvio que estos resultados se contraponen a la idea central de un perfil continuo no abrupto (18)*. De hecho esa es la versión más sencilla de la teoría capilar de van der Waals y tenemos entonces que:

$$\Psi(z) = -W[\rho(z)] + \frac{1}{2} m \left[\frac{d\rho(z)}{dz} \right]^2 \quad (54)$$

En esta ecuación m es una constante independiente de $\rho'(z)$ y derivadas superiores y el objeto de presentarla es porque su forma permite hacer una analogía dinámica para el perfil de densidad y la tensión interfacial. Para ello identifiquemos formalmente ρ con la coordenada, z con el tiempo, m con la masa de una partícula y $\Psi(z)$ con una lagrangiana, donde la energía potencial es $-W$ y $\frac{1}{2} m \rho'(z)$ la energía cinética. En tal situación $\rho(z)$, el perfil de densidad, resulta ser aquella "trayectoria" que la partícula recorre desde ρ^a hasta ρ^b sujeta al potencial $-W[\rho(z)]$ y que minimiza a $\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(z) dz$ es decir la acción (Principio de Hamilton).

Si se grafica el negativo de $-W$ se obtendrá una línea con dos máximos que tocan el eje de las ρ en ρ^a y ρ^b . Cuando se trata de un equilibrio de tres fases habrá tres de ellos, como es obvio. Si ahora sobreponemos a esta gráfica la de $z(\rho)$ veremos algo así:

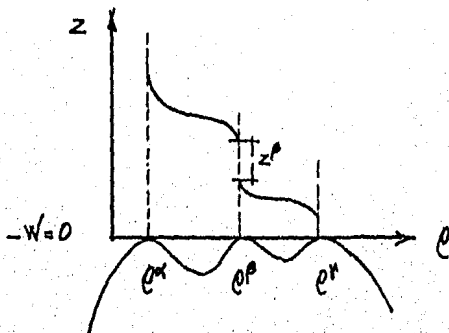


fig. 28

La partícula en la analogía dinámica tiene "velocidad" nula $de/dz=0$ en los puntos e^α , e^β y e^γ ; o de otro modo: pasa un "tiempo" infinito z en cada uno de ellos. En el equilibrio ello corresponde a fases de espesor macroscópico en la dirección z . En los intervalos $e^\alpha < e < e^\beta$ y $e^\beta < e < e^\gamma$ la función $\rho(z)$ es el perfil de composición de las intercaras $\alpha\gamma$ y $\beta\gamma$ respectivamente y debido a la forma de (54) el perfil de densidad no es ni abrupto ni difuso como era de esperarse. El trazo de z desde e^α hasta e^γ es por tanto el perfil de densidad de la intercara entre las fases α y γ ; pero por lo anteriormente dicho, hay un intervalo de z para e^β indeterminado ("tiempo infinito"). Podemos concluir entonces que si $\rho(z)$ es un perfil que cumple con la condición de minimizar (52), la interfase $\alpha\gamma$ incorporará en su estructura de equilibrio una capa macroscópica de la fase β , necesariamente.

Recurriremos a esta conclusión cuando debamos interpretar ciertas relaciones fenomenológicas entre las tensiones interfaciales de tres fases en equilibrio; pero antes hagamos una observación más sobre la función $-W$. Debe notarse que hasta aquí, con propósitos heurísticos y de ilustración se ha considerado un sistema monocompone- nente para el que $-W$ es función solo de $\rho(z)$, la cual varía a través de la intercara. No es nuestro objetivo extendernos sobre las versiones más generales de esta forma primitiva de la teoría de van der Waals (a una densidad), pero es posible (20)* considerar varios componentes, digamos C , para los que existen $C + 1$ densidades (incluyendo la de masa) que varían independientemente a lo largo de la intercara. En tal caso la densidad de energía ϕ es función de la densidad de entropía η y las C densidades: ρ_i ($i=1,2,\dots,c$), es decir que:

$$\phi = \phi[\eta(z), \rho_i(z)] \quad (55)$$

y por lo tanto la presión formal será:

$$-P = \phi[\eta(z), \rho_i(z)] - T\eta(z) - \sum_i \mu_i \rho_i(z) \quad (56)$$

donde μ_i son los potenciales químicos de equilibrio.

Esta presión es distinta de $P^0 = P(\mu, T)$ la presión de equilibrio de las fases de bulk; de aquí entonces que (53) sea ahora:

$$-W[\eta(z), \rho_i(z)] = P(\mu, T) + \phi[\eta(z), \rho_i(z)] - T\eta(z) - \mu_i \rho_i(z) \quad (57)$$

Aún en este caso sería posible hacer la analogía dinámica de modo que la tensión interfacial:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [-W[\eta(z), \rho_i(z)] + K] dz \quad (58)$$

(donde K es algún funcional de $\eta(z)$ y $\rho_i(z)$) fuera un mínimo para ciertas $\eta(z)$ y $\rho_i(z)$ sujetas al potencial dado por (57). La partícula se movería ahora entre $(\rho_i^\alpha, \eta^\alpha)$ y $(\rho_i^\beta, \eta^\beta)$ y en estos valores $-W$ sería cero. Sin embargo los perfiles no serían todos monotónicos, como en el ejemplo ilustrado en la figura 28, sino que algunos tendrían máximos o mínimos respecto a z . Esquemáticamente, para solo dos densidades, digamos x y y la proyección de $-W$ sobre el plano $x-y$ se vería aproximadamente así, si se trata de un equilibrio de tres fases:

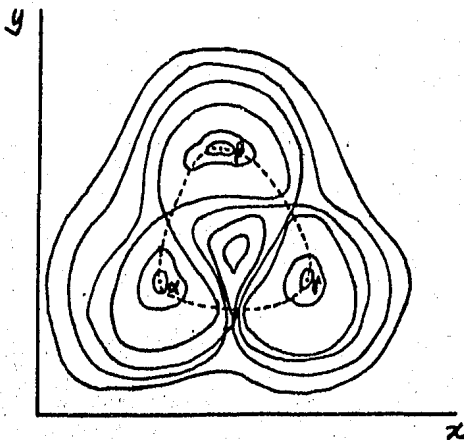


fig. 29

La sucesión de valores x , y como función de z que minimizan (58) para la interfase $\alpha\beta$ pueden ser ahora de dos tipos: una que pasa por el pico β y otra que va directamente de α a β . Esta simple figura ilustra una importante conclusión: cuando en la teoría de van der Waals intervienen al menos dos densidades, la trayectoria que minimiza el funcional Ψ para darnos la tensión interfacial, no está restringida a tocar un punto intermedio prefijado a diferencia del tratamiento a una densidad, donde para ir de ρ^α a ρ^β hay que pasar por ρ^β obligadamente.

Sin entrar en mas detalles por el momento, revisemos ahora algunos aspectos fenomenológicos de las interfases para los cuales todo lo anterior sirve como fundamento teórico.

Si solo tenemos dos y solo dos fases su interfase será bidimensional y localmente plana, aunque a nivel molecular tenga una estructura tridimensional; sin embargo, si se encuentran tres fases en equilibrio simultáneo hacen contacto a lo largo de un locus de puntos unidimensional y localmente lineal. Esta línea debe relacionar tal estructura a una tensión, de una manera similar a la relación entre estructura y tensión en la interfase bifásica. En consecuencia existe una energía libre de exceso por unidad de longitud asociada con esta línea, cuya condición macroscópica de existencia es un equilibrio mecánico entre las tensiones interfaciales de cada par de fases

Las tensiones están relacionadas directamente a los llamados ángulos de contacto: los ángulos dihédricos establecidos por las tres fases en su línea de contacto mutuo. La figura 30 ilustra como se relacionan ángulos y fases entre sí, imaginando un corte transversal a una gota de la fase β , que descansa sobre la fase β y ambas en contacto con la tercera fase α .

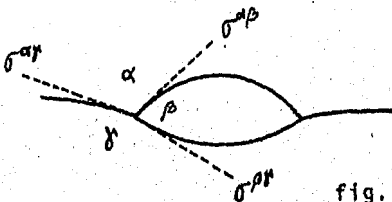


fig. 30

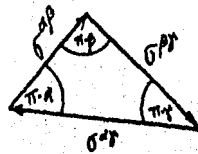


fig. 31

El mencionado equilibrio mecánico requiere que las tensiones se relacionen como los lados de un triángulo, en este caso conocido como triángulo de Neumann y que vectorialmente puede representarse así (v. también figura 31):

$$\vec{\sigma}^{\alpha\beta} + \vec{\sigma}^{\beta\gamma} + \vec{\sigma}^{\alpha\gamma} = 0 \quad (59)$$

Los ángulos cumplen por supuesto: $\alpha + \beta + \gamma = 2\pi$ (60)
y se han nombrado según la fase que abarcan.

En el equilibrio termodinámico, cuando tensiones y ángulos se gobiernan por estas fórmulas, la fuerza neta sobre cualquier elemento de la línea de tres fases se anula y si se resuelve a lo largo de cada una de las tensiones interfaciales $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\alpha\gamma$ se obtienen tres ecuaciones:

$$\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma} \cos \beta + \sigma^{\alpha\gamma} \cos \alpha = 0 \quad (61)$$

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \beta + \sigma^{\beta\gamma} + \sigma^{\alpha\gamma} \cos \gamma = 0 \quad ..$$

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \alpha + \sigma^{\beta\gamma} \cos \gamma + \sigma^{\alpha\gamma} = 0 \quad ..$$

Las tres son un conjunto dependiente de ecuaciones homogéneas y en estas condiciones el determinante de los coeficientes se anula:

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos \beta & \cos \alpha \\ \cos \beta & 1 & \cos \gamma \\ \cos \alpha & \cos \gamma & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (62)$$

Si la fase γ es rígida (sólido) el ángulo γ es igual a π y entonces hay solo un ángulo independiente: $\alpha = \pi - \beta$ por lo que la segunda ecuación se vuelve igual a:

$$\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} \cos \beta + \sigma^{\beta\gamma} \quad (63)$$

que resulta ser la ecuación de Young.

La magnitud $\cos \beta$ caracteriza la capacidad de un líquido para mojar la superficie de la fase γ , que puede ser sólida o líquida. El mojado es un proceso en el cual la energía libre disminuye en un sistema de tres fases en contacto, y de la condición termodinámica de alcanzar un mínimo de energía se sigue que una superficie dada es mojada de preferencia por aquel líquido que al extenderse disminuya la energía libre y en consecuencia el ángulo β , en mayor grado. Si este ángulo llega a ser cero se habla de un mojado perfecto de la superficie γ por el líquido β . De no ser así, el triángulo de Neumann obliga a que se satisfaga la siguiente desigualdad general:

$$\sigma^{\alpha\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma} \quad (64)$$

que puede interpretarse diciendo: la mayor de las tres tensiones, digamos la $\sigma^{\alpha\gamma}$, es menor que la suma de las dos restantes menores.

Si la mayor llega a ser igual a tal suma, es decir:

$$\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma} \quad (65)$$

ello significará que la fase β se extenderá formando una película sobre la fase

Esta última expresión tiene semejanza con una regla empírica que Antonoff propuso (1908), la cual dice que, (6)* : la tensión interfacial de dos líquidos mutuamente saturados es igual a la diferencia en sus tensiones superficiales medidas cuando cada líquido se encuentra saturado por el otro, es decir que:

$$\sigma^{\beta\gamma} = \sigma^{\alpha\gamma}(\beta) - \sigma^{\alpha\beta}(\gamma) \quad (66)$$

donde los paréntesis encierran la fase respecto a la cual hay saturación. Esta expresión no es una ley asintótica ni una aproximación ya que en realidad existen situaciones experimentales en las cuales una de las fases, en un equilibrio de tres fases, se extiende sobre la

interfase de las otras dos. Aún así esta regla no tiene validez general y ya Gibbs, (10)*, había planteado la cuestión al preguntarse sobre las condiciones de formación de un fluido (de fase distinta) sobre la superficie de dos fluidos homogéneos. Posteriormente Harkins, (2)*, observó que en general las tensiones empleadas en los cálculos eran las de los líquidos puros y hubo de concluir que, de ser estricta la regla, los resultados experimentales eran contradictorios.

La relación de Antonoff es una generalización del tratamiento que Gibbs hizo de la interfase mercurio-agua, para la cual supuso que si el agua (fase β) se adsorbe como fase de bulto sobre la superficie del mercurio (fase γ), entonces la tensión total $\sigma^{\alpha\beta(\beta)}$ es la suma de $\sigma^{\alpha\beta(\gamma)}$ y $\sigma^{\beta\beta}$, por lo que: $\sigma^{\alpha\beta(\beta)} = \sigma^{\alpha\beta(\gamma)} + \sigma^{\beta\beta}$. Por otra parte Adam señala, (1)*, que si esta ecuación se combina con la expresión de Dupré para el trabajo de adhesión de las fases β y γ :

$$W^{\beta\gamma} = \sigma^{\alpha\beta(\gamma)} + \sigma^{\alpha\gamma(\beta)} - \sigma^{\beta\beta} \quad (67)$$

resulta que:

$$W^{\beta\gamma} = 2\sigma^{\alpha\beta(\gamma)} = W^{\beta\beta} \quad (68)$$

lo cual significa que el trabajo de adhesión entre los dos líquidos mutuamente saturados es igual al trabajo de cohesión del líquido de tensión superficial más baja saturado del otro y además que la superficie $\alpha\gamma(\beta)$ debe ser muy similar a la de la fase β sola. Esto corresponde a la sugerencia de Gibbs de que la película adsorbida sobre la superficie del mercurio se comporta como agua líquida. En general la relación de Antonoff expresa el hecho de que un líquido de tensión superficial alta ($\sigma^{\alpha\gamma}$) tiende a adsorber rápidamente una monocapa de una sustancia menos polar, en tanto que ésta eleva su respectiva tensión ($\sigma^{\beta\beta}$) solo un poco, a causa de la presencia de moléculas más polares. Pero si al equilibrio ninguno de los líquidos se extiende sobre el otro esta regla ya no es válida pues de otro modo esperaríamos que la extensión ocurriera siempre sobre uno de los dos líquidos, una vez establecida la mutua saturación.

Es claro que la regla de Antonoff no vale cuando hay una línea de contacto de tres fases, pues como vimos, las tensiones se relacionan mediante el triángulo de Neumann; pero tampoco en algunos ejemplos hipotéticos como el de un sistema binario simétrico (del tipo que nosotros hemos estudiado en este trabajo) en donde los componentes no son totalmente miscibles ($\sigma^{\beta\alpha} > 0$) aunque por simetría su tensión superficial es la misma ($\sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\alpha}$), de modo que $\sigma^{\alpha\beta} < \sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}$ y ello indica la no validez de la citada regla. Ambas situaciones pueden reunirse bajo la expresión denominada coeficiente de extensión de la fase β sobre la interfase $\alpha\beta$:

$$\sigma^{\beta,\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta} - [\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\beta}] \quad (69)$$

y como no es posible que: $\sigma^{\alpha\beta} > \sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}$ (70) decimos que, cuando las tres tensiones están en equilibrio interfacial verdadero (saturación completa de todas las fases), el coeficiente de extensión no puede nunca ser positivo; por lo tanto (69) indica que entre más cerca de cero se encuentre la magnitud negativa del coeficiente, más cercano a cero estará el ángulo β y más propensa la fase β a extenderse sobre la interfase $\alpha\beta$.

$\sigma^{\beta,\alpha\beta}$ no puede ser positivo, porque de serlo momentáneamente la interfase $\alpha\beta$ se cubriría de inmediato con una capa de la fase β sustituyendo a $\sigma^{\alpha\beta}$ por $\sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}$, abatiendo la energía libre del sistema. Pero en el equilibrio la estructura real de la interfase $\alpha\beta$ sería la de la fase β de bulto, no la estructura doble, (X)* de la fase β , de modo que esto sería equivalente a tener de nuevo presente la interfase $\alpha\beta$ y la energía libre por unidad de área de la interfase de equilibrio podría ser exactamente $\sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}$. Por otra parte cuando $\sigma^{\alpha\beta} < \sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}$ la estructura de equilibrio de la interfase $\alpha\beta$ no es la de la fase β sino una estructura alterna de energía aún menor, que eventualmente puede recubrirse por la fase β , pero que nunca puede tener una energía libre por unidad de área mayor que $\sigma^{\alpha\alpha} + \sigma^{\beta\beta}$, si verdaderamente se encuentra en equilibrio.

La desigualdad $\sigma^{\alpha\gamma} \leq \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ puede interpretarse en el marco de la teoría de van der Waals que esbozamos al principio, (20)* .

La figura 29 muestra las dos trayectorias alternativas que una partícula puede seguir para ir de α a γ : una indirecta, vía β y la otra directa simplemente. La indirecta existe siempre como una posible trayectoria dinámica; la directa solo si los puntos que representan las fases α , β y γ no son casi colineales. Cualquiera de las dos es de mínima acción localmente, pero al existir ambas la de menor acción es la que corresponde a la estructura estable de la interfase $\alpha\gamma$. En la analogía dinámica si la partícula pasa por β , tiene ahí "velocidad nula" y si esa es la trayectoria de menor acción la interfase $\alpha\gamma$ consistirá de una capa macroscópica de la fase β ; la acción total, siendo la suma de $\sigma^{\alpha\beta}$ y $\sigma^{\beta\gamma}$ resultará entonces igual a $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$. Pero si la acción directa es la menor, en ninguna parte de la interfase $\alpha\gamma$ habrá un punto donde la composición sea idéntica a la de la fase β , su espesor será microscópico y por la misma suposición tendremos que $\sigma^{\alpha\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$.

Ahora es bien claro que $\sigma^{\alpha\gamma}$ no puede exceder: $\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ ya que la trayectoria indirecta, sobre la cual la acción es: $\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ siempre está disponible. Si por alguna razón la interfase $\alpha\gamma$ pudiera asumir y retener brevemente la estructura dada por la trayectoria directa aunque su tensión correspondiera a un exceso sobre : $\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$, tal estructura sería metaestable y espontáneamente sufriría una transformación.

Podemos resumir de la siguiente manera, (16)* : cuando se tiene un sistema de tres fases, existen tres intercaras distintas y tres tensiones interfaciales asociadas. La intercara con la mayor de las tres ($\sigma^{\alpha\gamma}$) dispone de dos estructuras alternas, una simple y microscópica (la vía "directa") y otra compuesta y macroscópica (la vía "indirecta") constituida por una película de la tercera fase, por lo que su tensión es la suma de las otras dos tensiones. A cada estructura le hemos asociado, en una analogía dinámica, una acción identificable a la tensión interfacial o a la energía libre, correspondiendo al estado de equilibrio la de menor valor.

Pero puede suceder que en la secuencia de estados de tres fases

al cambiar alguna variable termodinámica, se pase de una a otra estructura por razones de estabilidad; esto es, que la trayectoria que formalmente tenía mayor acción, se vuelva la de menor acción. La temperatura para la cual ambas estructuras poseen la misma energía libre y donde ocurre una transición entre mojado y no-mojado de una interfase $\alpha\gamma$ por una fase β se conoce como una transición de Cahn, (16)*. La existencia de tal transición fué predicha por Cahn (3)* suponiendo la cercanía a un punto crítico del equilibrio de fase entre β y γ refiriéndose al cambio de no-mojado a mojado como un punto crítico de mojado. En esas circunstancias los estados en los cuales β se extiende en la interfase $\alpha\gamma$ son los más cercanos al punto crítico, mientras que aquellos en los que no se extiende están más alejados. Finalmente en una vecindad suficientemente cerca del punto crítico $\beta\gamma$ (o del $\alpha\beta$ también) la interfase de mayor tensión ($\alpha\gamma$) consiste necesariamente de una capa extendida de fase β siendo en consecuencia válida, en tal caso, la regla de Antonoff.

IV. MODELO DE MEZCLA TIPO VAN DER WAALS

En el primer capítulo se ha explicado el significado de los llamados sistemas simétricos en mezclas binarias de van der Waals. Ha sido necesario recurrir al trabajo de van Konynenburg y Scott (26)* por dos razones: la generalidad de sus conclusiones y la facilidad relativa que ofrece para explicar los tipos de mezclas cuyas propiedades de intercara nos han interesado. Sin embargo los puntos triples de cada una de las cinco mezclas estudiadas, así como sus tensiones interfaciales se obtuvieron mediante un modelo mecánico-estadístico riguroso que incluye la correspondiente ecuación de van der Waals y la expresión de la energía libre de Helmholtz para una mezcla binaria (27)*. Este modelo no solo reproduce todos los resultados de propiedades de bulto en un tiempo más corto sino también las propiedades de intercara que en aquel no se encuentran. En seguida presentamos sus esenciales características operativas.

La rederivación de los trabajos de van der Waals usando métodos mecánico-estadísticos ha redundado en una mayor comprensión de la naturaleza de sus resultados. Hace algún tiempo se hizo una justa evaluación de la influencia que en su tiempo tuvieron y de las motivaciones que recientemente han promovido (7)*. Para nosotros en particular es importante su teoría de mezclas, representada en la generalización de los parámetros a y b de su ecuación de estado para mezclas binarias (fórmulas 20 y 21). Se sabe que usando los métodos de Gibbs, van der Waals demostró la conveniencia de usar la energía libre de Helmholtz para determinar el comportamiento de las mezclas, sobre todo en el aspecto de su estabilidad.

Al derivar su ecuación de estado, van der Waals introdujo implícitamente la noción de campo interno refiriéndose al efecto promedio de fuerzas atractivas moleculares aplicable a fluidos y a otros sistemas físicos. Las teorías que hacen uso de esta idea y que provienen de métodos mecánico-estadísticos se atienen en realidad a una aproximación conocida como de campo promedio la cual constituye un conveniente punto de partida para el estudio de cualquier sistema en el cual las fuerzas interpartículas tengan una influencia relevante.

Debe recalcar que la posibilidad de considerar la teoría de van der Waals como una teoría de campo promedio, descansa en la aceptada idea de que las fuerzas repulsivas de corto alcance y las atractivas de largo alcance se traten de modo desigual. Esto quiere decir que en la integral de configuración la energía potencial total puede escribirse como la suma separada de estas fuerzas (7)*. Es decir que:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta(\phi^{rep} + \phi^{atr})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (71)$$

puede transformarse en:

$$Q_N = Q_N^{rep} \langle e^{-\beta\phi^{atr}} \rangle \quad (72)$$

donde Q_N^{rep} es la función de partición del fluido que interactúa con fuerzas de repulsión solamente y donde $\langle e^{-\beta\phi^{atr}} \rangle$ representa el promedio de $e^{-\beta\phi^{atr}}$ en este mismo sistema; así la aproximación de campo promedio consiste esencialmente en que:

$$\langle e^{-\beta\phi^{atr}} \rangle = e^{-\beta\langle\phi^{atr}\rangle} \quad (73)$$

En realidad esta expresión es un concepto construido posteriormente, pues es curioso constatar que en los razonamientos de van der Waals no estaba implícito un campo promedio con potencial de alcance finito. Boltzmann mismo, ante la negativa de aquel de aceptar tal suposición recalcó que era necesario considerar fuerzas intermoleculares que se anularan a distancias macroscópicas (pero tan lentamente que pudieran considerarse constantes dentro de distancias grandes comparadas con la separación de dos moléculas vecinas) para obtener un fundamento exacto de la ecuación de estado (20)*.

Hoy sabemos que esta idea produce cierto desajuste teórico. En-

-tre el acervo de resultados rigurosos de la mecánica estadística, el teorema de van Hove (1950) establece que en un gas unidimensional de segmentos duros con interacciones de alcance finito no puede tener una transición de fase (25)*. Sin embargo los fluidos reales sí exhiben dichas transiciones y la ecuación de estado de van der Waals como hemos visto, representa muchas de sus características; en consecuencia hubo un interés considerable por encontrar las condiciones bajo las cuales tiene lugar una transición de fase en un sistema unidimensional. Así Kac y colaboradores (13)* pudieron demostrar finalmente que es posible derivar la ecuación de van der Waals para tales sistemas, basándose en la suposición, diametralmente opuesta a la anterior, de que el alcance de acción de las fuerzas moleculares es infinitamente grande. Como resultado, la típica ondulación de las isothermas se ve reemplazada por isothermas que satisfacen la regla de las áreas iguales de Maxwell, lo cual indica una transición de fase. En conclusión, solo en una dimensión se obtiene exactamente la ecuación de estado de van der Waals y la expresión matemática del potencial que gobierna este sistema aparece en la construcción del modelo que utilizamos. Por otra parte la plausible argumentación de Kac et al (13)* hace posible que el modelo sea válido y aplicable al caso de un sistema tridimensional.

Entre las rederivaciones de las ideas fundamentales de van der Waals existe un tratamiento mecánico-estadístico de una mezcla binaria, basado en la teoría de distribución de potencial. Este método parece adecuado para investigar perfiles de densidad y demás propiedades de intercara en mezclas binarias, debido a dos razones por lo menos: ofrece una generalización del concepto de potencial químico para fluidos no uniformes al relacionarlo a una densidad numérica local y porque da ecuaciones funcionales para los perfiles de densidad, manejables en la aproximación de campo promedio. Antes de particularizar el formalismo se expone brevemente el aspecto central de la teoría (27)*, (28)*, (29)*.

Consideremos una mezcla fluida, posiblemente no uniforme, de N_1 moléculas de la especie 1 y N_2 moléculas de la especie 2, en equilibrio, a temperatura uniforme T y volumen V . En esas condiciones la

función de distribución singular es:

$$\rho_i(r) = \frac{N_i}{Q_{N_1, N_2}} \int \dots \int e^{-\beta W} d\mathcal{G}^* \quad (74)$$

donde:

$$d\mathcal{G}^* = d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_{N_1-1} d\bar{s}_1 \dots d\bar{s}_{N_2}$$

W es la energía potencial del sistema en la configuración $(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N, \bar{s}_1, \dots, \bar{s}_{N_2})$

y con Q_{N_1, N_2} como la integral de configuración:

$$Q_{N_1, N_2} = \int \dots \int e^{-\beta W} d\mathcal{G} \quad (75)$$

en la que a su vez:

$$d\mathcal{G} = d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_{N_1} d\bar{s}_1 \dots d\bar{s}_{N_2}$$

W es la energía potencial del sistema en la misma configuración.

y $\beta = 1/kT$, como es usual, siendo k la constante de Boltzmann.

Cuando la N_1 -ésima molécula de la especie 1 se agrega en \bar{r} a un sistema que contiene $N_1 + N_2 - 1$ moléculas en la configuración (W^*) ; $(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_{N_1-1}, \bar{s}_1, \dots, \bar{s}_{N_2})$ la energía del sistema cambia por:

$$\psi(r) = W - W^* \quad (76)$$

y por ello:

$$e^{-\beta W} = e^{-\beta \psi} e^{-\beta W^*} \quad (76a)$$

Ya que un promedio canónico para $e^{-\beta\psi}$ usando la configuración (W^*) es igual a:

$$\langle e^{-\beta\psi} \rangle = \frac{\int \dots \int e^{-\beta\psi} e^{-\beta W^*} d\gamma^*}{\int \dots \int e^{-\beta W^*} d\gamma^*} \quad (77)$$

se tiene que:

$$\int \dots \int e^{-\beta W} d\gamma^* = \langle e^{-\beta\psi} \rangle \int \dots \int e^{-\beta W^*} d\gamma^* \quad (78)$$

pero tenemos que de modo similar a la (75):

$$Q_{N-1, N_2} = \int \dots \int e^{-\beta W^*} d\gamma^* \quad (79)$$

por lo que al sustituir en (74) se obtiene finalmente:

$$Q_1(r) = \frac{N_1 Q_{N-1, N_2}}{Q_{N, N_2}} \langle e^{-\beta\psi_1} \rangle \quad (80)$$

y para una molécula del componente 2, por similar procedimiento:

$$Q_2(r) = \frac{N_2 Q_{N-1, N_1}}{Q_{N, N_2}} \langle e^{-\beta\psi_2} \rangle \quad (81)$$

Para una mezcla binaria uniforme resulta entonces que siendo:

$$\frac{N_1 Q_{N-1, N_2}}{Q_{N, N_2}} = \lambda_1 \quad \frac{N_2 Q_{N-1, N_1}}{Q_{N, N_2}} = \lambda_2 \quad (82)$$

las actividades de las especies 1 y 2, relacionadas al potencial quí-

-mico por: $\lambda = e^{\beta\mu}$ (82a)

obtenemos el resultado más útil de la teoría de distribución de potencial para los fines de este trabajo:

$$\rho_1 = \lambda_1 \langle e^{-\beta\psi_1} \rangle$$

$$\rho_2 = \lambda_2 \langle e^{-\beta\psi_2} \rangle$$

(83)

Los autores del modelo consideran que es posible restablecer esta teoría como un problema de eigenvalores en el espacio de funciones donde la función de distribución singular está definida. Para ello hacen uso de un operador de inserción ya construido (17*) que para el caso de esferas duras proporciona la posibilidad de añadir l de éstas a $N-l$ restantes sin traslape cuando se aplica a la función de distribución de las l primeras: $\rho^{(l)}(r_1, r_2, \dots, r_l)$. Se tiene así que:

$$\hat{q}_1 \rho_1 = \lambda_1^{-1} \rho_1$$

$$\hat{q}_2 \rho_2 = \lambda_2^{-1} \rho_2$$

(84)

Puede entonces reexpresarse la teoría de distribución de potencial diciendo que los eigenvalores de los operadores de inserción son las inversas de las actividades termodinámicas en tanto que las eigenfunciones son las distribuciones de equilibrio ajustadas a las condiciones de frontera impuestas. La solución conjunta de ese par de ecuaciones proporciona así las propiedades termodinámicas de bulto de la mezcla a partir de λ_1^{-1} y λ_2^{-1} y las de las posibles intercaras a partir de $\rho_1(r)$ y $\rho_2(r)$.

Estos operadores de inserción pueden factorizarse en dos operadores adicionales para una mezcla de esferas duras: uno para su interacción a través de repulsión infinita y otro que considera potenciales atractivos por pares; esto es:

$$\hat{q}_1(\dots) = \hat{q}_1^{atr}(\dots) \hat{q}_1^h(\dots), \quad \hat{q}_2(\dots) = \hat{q}_2^{atr}(\dots) \hat{q}_2^h(\dots)$$

(85)

donde:

\hat{Q}_i^h corresponde a la interacción de esferas duras (h) y re-
-presenta la probabilidad de añadir en \bar{r} , sin traslape ,
una esfera del tipo 1 o 2 a un fluido con distribucio -
-nes de densidad $\rho_1(\bar{r})$ y $\rho_2(\bar{r})$.

y:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_1^{atr} \rho_1(\bar{r}) &= \langle \bar{E}^{-\beta \psi_1^{atr}} \rangle \\ \hat{Q}_2^{atr} \rho_2(\bar{r}) &= \langle \bar{E}^{-\beta \psi_2^{atr}} \rangle \end{aligned} \quad (86)$$

donde:

ψ_i^{atr} es la energía potencial de atracción entre la molécula
"i" añadida y las demás pertenecientes al fluido.

Para un fluido de van der Waals las interacciones atractivas se
tratan explícitamente mediante la aproximación de campo promedio y
así por (73):

$$\hat{Q}_i^{atr} \rho_i(\bar{r}) = \bar{E}^{-\beta \langle \psi_i^{atr} \rangle} \quad (87)$$

donde:

$$\langle \psi_i^{atr}(\bar{r}) \rangle = \int \phi_{1i}^{atr}(|\bar{r}-\bar{r}'|) \rho_1(\bar{r}') d\bar{r}' + \int \phi_{2i}^{atr}(|\bar{r}-\bar{r}'|) \rho_2(\bar{r}') d\bar{r}' \quad (88)$$

representándose los potenciales de interacción por pares por ϕ_{ij}
(para \hat{Q}_2^{atr} la expresión es similar).

Ahora bien, el operador de inserción para un sistema monocomponen-
-te es riguroso para segmentos duros y aproximado para dimensiones
superiores (17)* y tiene la siguiente forma:

$$\hat{Q}^h \rho(\bar{r}) = [1-t(y)] \exp \left\{ - \int_{r_b}^r \frac{\rho(y)}{1-t(y)} dy \right\} \quad (89)$$

donde:

$$t(y) = \int_r^{r+b} \rho(y) dy \quad (90)$$

b es la longitud del segmento
 y y es la variable de integración que representa la distancia.

Si la distribución de densidad $\rho(\bar{r})$ es una función de variación lenta, en una escala del orden de la longitud b del segmento, entonces $\rho(y) = \rho(x) = \text{cte.}$ y (89) queda:

$$\hat{Q}^h \rho(x) = \left[1 - b\rho(x) \right] \exp \left\{ - \frac{b\rho(x)}{1 - b\rho(x)} \right\} \quad (91)$$

donde x es la nueva variable distancia que reemplaza a y.

Bajo esas mismas consideraciones para una mezcla binaria de segmentos rígidos las fórmulas equivalentes son:

$$\hat{Q}_1^h \rho_1(x) = \left[1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x) \right] \exp \left\{ - \frac{b_1 \rho_1(x) + b_2 \rho_2(x)}{1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x)} \right\} \quad (92)$$

$$\hat{Q}_2^h \rho_2(x) = \left[1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x) \right] \exp \left\{ - \frac{b_2 \rho_2(x) + b_1 \rho_1(x)}{1 - b_1 \rho_1(x) - b_2 \rho_2(x)} \right\} \quad (92a)$$

Por otra parte,

las expresiones (87) se modifican al introducir un tipo de potencial de atracción específico. Como dijimos anteriormente el potencial propuesto por Kac se relaciona directamente a la ecuación de estado de van der Waals y se expresa así (13)* :

$$\phi^{a\bar{r}}(\bar{r}) = -\alpha \gamma e^{-\gamma|\bar{r}|} \quad , |\bar{r}| > b \quad (93)$$

donde α y γ son parámetros.

Este potencial tiene la propiedad de que en el límite $\gamma \rightarrow 0$ es decir cuando la interacción de Kac va a infinito, ofrece las condiciones bajo las cuales la aproximación de campo promedio es exacta y, lo que es muy importante, la integral:

$$\int -\alpha r e^{-\alpha|r|} dr = -\alpha \quad (94)$$

es independiente de la constante β que define el alcance de interacción, (7)*.

Para el caso de un componente en un sistema unidimensional la parte atractiva del operador de inserción en la aproximación de campo promedio y según (93) es:

$$\hat{Q}_f^{atr} \rho(r) = \exp \left\{ -\beta \int -\alpha r e^{-\alpha|F-\bar{r}|} \rho(\bar{r}) d\bar{r} \right\} \quad (95)$$

o, ya que el intervalo de integración es de $-\infty$ a $+\infty$ excepto de $-b$ a $+b$ y $\rho(\bar{r}) \equiv \rho$:

$$\hat{Q}_f^{atr} \rho(r) = \exp \left\{ -\beta \rho \left[\int_{-\infty}^{-b} -\alpha r e^{-\alpha|r|} dr + \int_b^{\infty} -\alpha r e^{-\alpha|r|} dr \right] \right\} \quad (96)$$

expresión que es reducible a:

$$\hat{Q}_f^{atr} \rho(r) = e^{2\beta \rho b} \quad (97)$$

debido a (94). Así pues en este caso (84) puede escribirse del siguiente modo, después de usar (91) y (97):

$$\left[1 - b\rho \right] \exp \left\{ -\frac{b\rho}{1-b\rho} \right\} e^{2\beta \rho b} = \lambda^{-1} \rho \quad (98)$$

y la actividad termodinámica es por tanto:

$$\lambda = \frac{\rho}{1-b\rho} \exp \left\{ \frac{b\rho}{1-b\rho} \right\} \exp \left\{ -2\beta \rho b \right\} \quad (99)$$

que se ha deducido para $\beta \rightarrow 0$ y $\rho(x) \equiv \rho$ con $x = |r|$ para que

no diverja en el límite, al considerar el exiguo espesor de la interfase.

Para el sistema de dos componentes se especifica una intencionalidad de Kac de la forma:

$$\phi_{11}^{atr}(F) = -\alpha_{11} \gamma e^{-\gamma|r|}, \quad |r| > b_1 \quad (100)$$

$$\phi_{12}^{atr}(F) = -\alpha_{12} \gamma e^{-\gamma|r|}, \quad |r| > \bar{b} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2) \quad (100a)$$

$$\phi_{22}^{atr}(F) = -\alpha_{22} \gamma e^{-\gamma|r|}, \quad |r| > b_2 \quad (100b)$$

y así cuando $\gamma \rightarrow 0$ y $z = \gamma r$ las ecuaciones $\hat{q}(\rho) = \lambda^{-1} \rho(F)$ son equivalentes a:

$$\exp \left\{ \beta \left[\alpha_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx|x'|} \rho_1(x') dx' + \alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx|x'|} \rho_2(x') dx' \right] \right\} q_1^h \rho_1(x) = \lambda_1^{-1} \rho_1(x) \quad (101)$$

$$\exp \left\{ \beta \left[\alpha_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx|x'|} \rho_2(x') dx' + \alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx|x'|} \rho_1(x') dx' \right] \right\} q_2^h \rho_2(x) = \lambda_2^{-1} \rho_2(x) \quad (101a)$$

y $q^h \rho_1(x)$ y $q^h \rho_2(x)$ las dan las expresiones (92). Si se supone la uniformidad de la mezcla, es decir que $\rho_1(x) = \rho_1$ y $\rho_2(x) = \rho_2$ las actividades de cada componente son:

$$\lambda_1 = \frac{\rho_1}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} \exp \left\{ \frac{b_1(\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} \right\} \exp \left\{ -2\beta(\alpha_{11} \rho_1 + \alpha_{12} \rho_2) \right\} \quad (102)$$

$$\lambda_2 = \frac{\rho_2}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} \exp \left\{ \frac{b_2(\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} \right\} \exp \left\{ -2\beta(\alpha_{12} \rho_1 + \alpha_{22} \rho_2) \right\} \quad (102a)$$

Estas ecuaciones y también la (99) para un componente son transformables a la ecuación de estado de van der Waals; véase que siendo el potencial químico igual a:

$$\mu = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right)_{T, V} \quad (103)$$

después de tomar logaritmos en (99) resulta:

$$\ln \lambda = \ln e^{\beta \mu} = \ln e^{\beta \frac{\partial \psi}{\partial \rho}} = \beta \frac{\partial \psi}{\partial \rho} = \left[\rho \frac{1}{e} + \ln \rho \right] - \left[\rho \frac{b}{1-b\rho} + \ln(1-b\rho) \right] - \beta a \rho - 1 \quad (104)$$

donde se ha sumado y restado 1 en el lado derecho. Cada término es integrable directamente y de aquí, agregando la correspondiente constante:

$$\beta \bar{\psi} = \beta F = \ln \frac{\rho}{1-b\rho} - \beta a \rho - 1 + \beta \bar{\psi}_0 \quad (105)$$

Derivando ahora respecto a ρ :

$$\beta \frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho(1-b\rho)} - \beta a \quad (106)$$

y siendo:

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{\partial F}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \rho} = \frac{P}{\rho^2} \quad (107)$$

se obtiene finalmente:

$$\beta P = \frac{\rho}{1-b\rho} - \beta a \rho^2 \quad (108)$$

que es la ecuación de estado de van der Waals para un componente. Para la mezcla binaria las respectivas ecuaciones son:

$$\beta \bar{\rho}^2 \psi = \ln \frac{\rho}{1 - b(\bar{x})\rho} - \beta a(\bar{x})\rho - 1 + \bar{x} \ln \bar{x} + (1 - \bar{x}) \ln (1 - \bar{x}) + \beta \bar{\rho}^2 \psi(\rho) \quad (109)$$

$$y \quad \beta P = \frac{\rho}{1 - b(\bar{x})\rho} - \beta a(\bar{x})\rho^2 \quad (109a)$$

donde:

$$\bar{x} = \rho_1 / \rho, \quad \rho = \rho_1 + \rho_2$$

$$b(\bar{x}) = b_1 \bar{x} + b_2 (1 - \bar{x})$$

$$y \quad a(\bar{x}) = a_{11} \bar{x}^2 + 2a_{12} \bar{x} (1 - \bar{x}) + a_{22} (1 - \bar{x})^2$$

Los perfiles de densidad pueden ser determinados mediante las ecuaciones (101) y las condiciones de frontera apropiadas; esto es $\rho_i(x) \rightarrow \rho_i$, $x \rightarrow \pm \infty$. Para un componente este par de fórmulas se reducen a:

$$\left[1 - b\rho(x) \right] \exp \left\{ - \frac{b\rho(x)}{1 - b\rho(x)} \right\} \exp \left\{ \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho(x') dx' \right\} = \lambda^{-1} \rho(x) \quad (110)$$

donde se hace explícito el operador de inserción de variación lenta para segmentos duros. Si se toman logaritmos de inmediato se llega a:

$$M = M^h[\rho(x)] - \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho(x') dx' \quad (111)$$

donde:

$$M^h[\rho(x)] = \beta^{-1} \left[\ln \frac{\rho}{1 - b\rho} + \frac{b\rho}{1 - b\rho} \right] \quad (112)$$

es el potencial químico configuracional del fluido uniforme de segmentos duros. De modo similar las ecuaciones (101) son reescritas

finalmente en la forma:

$$M_1 = M_1^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - \alpha_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' - \alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' \quad (113)$$

$$M_2 = M_2^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - \alpha_{21} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' - \alpha_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' \quad (113a)$$

y en éstas:

$$M_1^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] = \beta^{-1} \left[\ln \frac{\rho_1}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} + \frac{b_1 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} \right] \quad (114)$$

$$M_2^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] = \beta^{-1} \left[\ln \frac{\rho_2}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} + \frac{b_2 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} \right] \quad (114a)$$

Las ecuaciones (113) deben ser resueltas para encontrar los perfiles de densidad. Para situaciones de coexistencia presentan tres soluciones: dos correspondientes a las fases de bulto que coexisten y para las cuales la densidad es uniforme y la otra para el valor $\rho(x)$ de la intercara. Conociendo el perfil de densidad es posible calcular el valor de la tensión interfacial como la diferencia entre el valor de la energía libre de Helmholtz para el caso no uniforme y su valor en la situación uniforme (véase cap. anterior y (4)*). Las expresiones finales son:

$$\beta \sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [\omega_h[\rho(x)] - \omega^u] dx + \frac{1}{2} \sum_{ij}^2 \int_{-\infty}^{\infty} [M_j^u - M_j[\rho_i(x)]] \rho_j(x) dx \quad (115)$$

donde:

- σ es la tensión interfacial
- $\omega[\rho(x)]$ es la densidad de potencial gran canónico
- $M_j[\rho_i(x)]$ es el potencial químico para el caso no uniforme

y ω^u, μ_j^u son sus valores correspondientes en la situación uniforme.

Una expresión análoga es:

$$\beta\psi = \int_{-\infty}^{\infty} \beta [\omega[\rho(x)] - \omega^u] dx + \frac{1}{4} \beta \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{ij} e^{-|x-x'|} [\rho_i(x) - \rho_i(x')] [\rho_j(x) - \rho_j(x')] dx dx' \quad (116)$$

y para ambas fórmulas $\beta\omega$ es igual a:

$$\beta\omega = \beta\psi - \beta\mu_1 \rho_1 - \beta\mu_2 \rho_2 \quad (117)$$

y por (109):

$$\begin{aligned} \beta\omega &= -(\rho_1 + \rho_2) \ln [1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2] - \rho_1 [1 - \ln \rho_1] - \rho_2 [1 - \ln \rho_2] \\ &\quad - \beta (a_{11} \rho_1^2 + 2a_{12} \rho_1 \rho_2 + a_{22} \rho_2^2) \\ &\quad - \beta\mu_1 \rho_1 - \beta\mu_2 \rho_2 \end{aligned} \quad (118)$$

donde todas las densidades son función de x.

En resumen, podemos ver que las ecuaciones (102):

$$\beta\mu_1 = \ln \frac{\rho_1}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} + \frac{b_1 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} - 2\beta (a_{11} \rho_1 + a_{12} \rho_2)$$

$$\beta\mu_2 = \ln \frac{\rho_2}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} + \frac{b_2 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} - 2\beta (a_{12} \rho_1 + a_{22} \rho_2)$$

así como la (109a):

$$\beta P = \frac{\rho_1 + \rho_2}{1 - b_1 \rho_1 - b_2 \rho_2} - \beta (a_{11} \rho_1^2 + 2a_{12} \rho_1 \rho_2 + a_{22} \rho_2^2)$$

son las necesarias para encontrar las condiciones de equilibrio de cualquier par de fases de bulto mediante las conocidas igualdades:

$$\begin{aligned}M_1'(\beta, \ell_1', \ell_2') &= M_1''(\beta, \ell_1'', \ell_2'') \\M_2'(\beta, \ell_1', \ell_2') &= M_2''(\beta, \ell_1'', \ell_2'') \\P'(\beta, \ell_1', \ell_2') &= P''(\beta, \ell_1'', \ell_2'')\end{aligned}\tag{119}$$

Por otra parte de (116) y (118) es posible determinar los perfiles de intercara para obtener el valor de tensión interfacial correspondiente a los valores de propiedades de bulto.

Recordemos finalmente que todas estas ecuaciones se han construido en un contexto teórico que parte de un resultado fundamental de la teoría de distribución de potencial (ec. 83), haciendo uso de un operador y un potencial de interacción expresamente relacionados a un fluido modelo unidimensional. El resultado ha sido un formalismo riguroso que por un lado, incluye como rederivación las ecuaciones de estado de van der Waals y de los potenciales químicos que condicionan el equilibrio de todas las fases de una mezcla binaria, y por el otro proporciona las expresiones que conducen a la determinación de los perfiles de densidad y su tensión, haciendo uso de las propiedades de bulto como condiciones a la frontera

V. PROCEDIMIENTO DE CALCULO

Para determinar las propiedades de intercara de cada mezcla se requiere conocer las condiciones bajo las cuales existe coexistencia de fases; por lo tanto se calcularon los valores de presión y densidades de equilibrio para ambos componentes en cada fase, a una temperatura y potenciales químicos dados. Cada terna de resultados representada en un plano $\rho_1 - \rho_2$ indica un punto triple (v. fig 32) y tanto su secuencia específica, como su diagrama $\beta P - T_r$ es típica de cada mezcla.

El procedimiento concreto para obtener los valores de las distintas densidades fué el siguiente: las ecuaciones (102) se modifican al asignar a b_1 y b_2 el valor 1, el cual es relativo, e implica la igualdad del tamaño de moléculas de los dos componentes, es decir que $\xi = 0$ (v. form. 23). Se tiene además que: $a_{11} = 1$ y $a_{12} = 1 - \lambda$ por lo que se introducen así los parámetros correspondientes a la clasificación de van Konynenburg y Scott; en este caso $\xi = 0$, significa concretarse a mezclas simétricas ($\beta = 0$), (v. cap. primero):

$$\beta N_1 = \ln \frac{\rho_1^\phi}{1 - \rho_1^\phi - \rho_2^\phi} + \frac{\rho_1^\phi + \rho_2^\phi}{1 - \rho_1^\phi - \rho_2^\phi} - 2\beta [\rho_1^\phi + (1-\lambda)\rho_2^\phi] \quad (120)$$

$$\beta N_2 = \ln \frac{\rho_2^\phi}{1 - \rho_1^\phi - \rho_2^\phi} + \frac{\rho_1^\phi + \rho_2^\phi}{1 - \rho_1^\phi - \rho_2^\phi} - 2\beta [(1-\lambda)\rho_1^\phi + \rho_2^\phi] \quad (120a)$$

$$\phi = 1, 2$$

Para βN_1 , βN_2 y β dados, se buscan dos pares de densidades: ρ_1^ϕ y ρ_2^ϕ que satisfagan estas ecuaciones. Como la primera proposición de estos valores es tentativa, es conveniente disponer de datos acerca de las zonas de estabilidad e inestabilidad para las densidades y potenciales químicos, o lo que es lo mismo, de la llamada curva espínodal, definida por las ecuaciones (13) y (14).

En otro lugar, (4)*, se ha expuesto el funcionamiento de un programa para encontrar dicha curva, pero de cualquier manera es posible acercarse a ρ_1 y ρ_2 de cada fase, sin conocer necesariamente ese lugar geométrico con toda precisión.

Un diagrama ejemplo de este tipo de curva es similar al de la figura 32. La zona rayada corresponde a inestabilidad del sistema para una sola fase y las otras, vecinas a cada vértice, contienen parejas (puntos) de ρ_1 y ρ_2 que convencionalmente se asignan a una u otra fase según la densidad predominante y son valores de equilibrio.

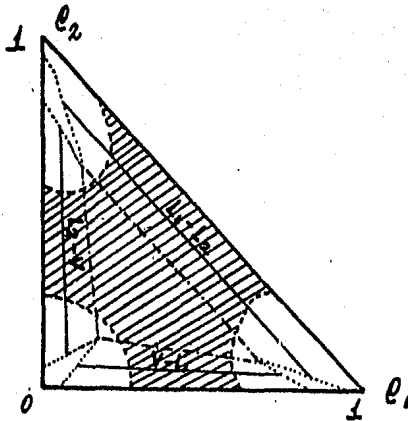


fig. 32

Cuando existe un estado de coexistencia de dos fases, se conectan por una línea, los dos puntos representativos correspondientes; por ello puede haber tres tipos de líneas sobre este diagrama: $L_1 - V$, $L_2 - V$ y $L_1 - L_2$. Los extremos de cada una de estas líneas forman una sucesión de pares de fases en equilibrio y de existir un punto triple, se localizan tres puntos, uno en cada zona de estabilidad, en donde se reúnen por cada punto un par de extremos formando los vértices de un triángulo que representa tres fases en equilibrio a una cierta temperatura ($\propto \beta'$), o sea: tres parejas de densidades: $(\rho_1, \rho_2)^{L_1}$, $(\rho_1, \rho_2)^{L_2}$; $(\rho_1, \rho_2)^V$ todas con los mismos valores de βM_1 , βM_2 y presión (βP), condiciones establecidas por las fórmulas (119).

Dos programas denominados "mezclas" y "triples" desarrollados en el Opto. de Fisicoquímica de la D.E.P.G. de esta Facultad (4)* fueron modificados y adaptados a una calculadora de bolsillo que encuentra valores de ρ_1 y ρ_2 fase por fase a β , β_{M_1} y β_{M_2} dados. Las parejas iniciales de estas densidades se van modificando al modificar los potenciales β_{M_i} ; esto es así porque al principio $\beta_{M_1} \neq \beta_{M_2}$ al no haber equilibrio y la rutina termina cuando $|\rho_1 - \rho_2| < 10^{-6}$. Mediante ese procedimiento se van localizando puntos dobles (dos fases en equilibrio) simbolizados en la figura anterior por: L_1-V , L_2-V , y L_1-L_2 . En cierto momento se tienen tres parejas de densidades con los potenciales β_{M_1} y β_{M_2} y la misma presión, es decir tres fases en equilibrio.

Una vez encontrado este primer triple para una mezcla dada, definida por los parámetros (a_{11}, a_{12}, a_{22}) ó (S, A) , se varía un poco la temperatura (T_r) y puesto que las ρ_1 y ρ_2 anteriores están cercanas a las que ahora se buscan, no es necesario encontrar, al menos para los fines propuestos, todos los puntos dobles a esta nueva temperatura. Es claro que en esta nueva situación no coinciden las presiones de las tres fases a los mismos potenciales y densidades del primer triple; por tanto los potenciales deben ajustarse por incrementos de β_{M_1} y β_{M_2} que se obtienen aprovechando la forma de la ecuación (118). Así con el nuevo valor de β_{M_i} se repite el procedimiento lográndose finalmente una sucesión de puntos triples.

La colección de valores de ρ_1 y ρ_2 en todas las fases y para cada par de β_{M_1} y β_{M_2} a una temperatura (T_r) y presión (βP) dadas son las propiedades de bulto de los puntos triples de cada mezcla particular y están ordenados en las tablas I, II, III, IV, y V para las mezclas A, B, C, D y E respectivamente. Una versión resumida de estos mismos resultados se presenta en las gráficas de las figuras 33, 34, 35, 36, y 37. Estas son similares a las construidas por van Konynenburg y Scott (26)*; excepto por cuestiones de escala tienen las características necesarias para pertenecer al tipo de sistemas que se discutieron en la primera parte de esta tesis. La temperatura reducida, como en aquel trabajo, también es T/T_1^C y en nuestras ecuaciones se relaciona a $\beta = (RT)^{-1}$ por: $\beta = 27/8T_r$.

La necesidad de obtener las densidades de equilibrio en los puntos triples proviene de que, como se vió en el capítulo sobre propiedades de intercara, los valores de ρ_1 y ρ_2 en cada una de las fases representan las condiciones de frontera de $\rho(x)$ esto es, del perfil de densidad en la intercara. La construcción de éste también es gradual y aproximativa, usando las ecuaciones (113) donde intervienen los potenciales químicos hallados. Para comenzar se propone una forma exponencial para la variación de densidad a lo largo de la interfase:

$$\rho_i(x) = \rho_i^u + A_{ij} e^{\pm \lambda_j x} \quad (121)$$

donde:

ρ_i^u es la densidad para el caso uniforme
 A_{ij} es la amplitud para el componente i en la fase j
 λ_j es la constante de decaimiento

Sustituyendo (121) en (113) se obtienen tres integrales; de estas dos son analíticas y la tercera numérica la cual se integra numéricamente por el método de Simpson y corresponde a la intercara.

Para cada componente y cada iteración se calculan los perfiles de densidad obteniéndose la tensión interfacial mediante la integración numérica de la ecuación (115). El valor definitivo de tensión interfacial es para algún perfil cuya tensión tiene el valor más pequeño respecto a los anteriores y si el error numérico no excede de 1%. Estas rutinas son realizadas por un programa llamado: "Sigma" ya construido y utilizado para otro trabajo (4)*. El resultado final es un conjunto de tensiones interfaciales para todo par de interfases en los puntos triples de cada mezcla. Así para una cierta temperatura se encuentran tres tensiones y por lo tanto, para cada tipo de mezcla tres curvas de tensión interfacial vs temperatura. Los datos pertinentes se encuentran en la parte final y se representan por las figuras 46 - 50. En el capítulo siguiente se explica el significado de todos estos datos.

VI. RESULTADOS E INTERPRETACION

El objetivo central de esta tesis es la aplicación de la teoría y método discutidos en los capítulos anteriores, a cinco mezclas binarias simétricas caracterizadas por los parámetros de van Konyenburg y Scott (26)*: $(\xi, \beta, \lambda) = (0, 0, \lambda)$. Todas se localizan sobre el eje $\lambda > 0$ del espacio de clasificación representado en la figura 6 (v.cap.1) y sus coordenadas son:

mezcla A	$(\beta, \lambda) = (0, 0.50)$
mezcla B	$(\beta, \lambda) = (0, 0.45)$
mezcla C	$(\beta, \lambda) = (0, 0.42)$
mezcla D	$(\beta, \lambda) = (0, 0.40)$
mezcla E	$(\beta, \lambda) = (0, 0.30)$

De la figura 21 vemos que la primera y la última están por encima y debajo de la región escudo, de modo que la mezcla A es simétrica tipo III-HA (v.fig. 25); la "B" : simétrica tipo (III-A)* (v.fig 24); la "C" : simétrica tipo (II-A)*, (v.fig. 23); la "D" idem y la "E" : simétrica tipo II-A (v.fig. 22).

Todos los resultados numéricos se encuentran en la parte final, pero por comodidad comentaremos sobre las gráficas que los anteceden. Las figuras 33 - 45 representan todas las propiedades de bulto y las restantes se refieren a las relaciones de tensión interfacial en cada mezcla. Revisemos las primeras.

La figura 33 es la curva de equilibrio de tres fases de la mezcla A en el plano $P-T_r$ y aparte de ella no existe otra línea de triples como se preveía. La temperatura hasta donde fué posible obtener datos fué $T_r = 0.87$. La gráfica muestra solo una sección de toda la curva que a la izquierda prosigue hacia el origen. En la figura 38 se ilustra la secuencia de densidades para cada una de las fases en equilibrio en un punto triple. Es muy claro que al elevarse la temperatura, el triángulo representativo se "encoje" por cada lado, es decir que cada par de fases tiende a confundirse

igualando sus densidades; en el último triple (UCEP) las tres fases se convertirán en una misma fase crítica reduciéndose el triángulo a un punto, y por lo mismo un punto tricrítico. Esto concuerda por completo con el esquema de la figura 25.

La figura 34 para la mezcla B se diferencia de la anterior en un aspecto muy importante: a la temperatura $T_r = 0.75921$ se llega a una situación en donde aparte del triple normal cada par de fases del mismo se encuentra en equilibrio con una cuarta; por tanto este es un punto cuádruple. En la figura 39 se ilustra lo anterior construyendo tres triángulos internos al triángulo representativo, sin ningún espacio libre. Al aumentar la temperatura, sobre la figura 34 un plano perpendicular al eje T_r corta tres líneas de triples, las denominadas α , β' y β'' , corriendo la primera a presiones mayores que las de las segundas, que son simétricas y por tanto coinciden punto a punto sobre el plano $\beta\beta-T_r$. Las densidades de equilibrio de cada uno de los tres nuevos triples se representan igualmente sobre el plano $\rho_1-\rho_2$, pero ahora los triángulos construidos dentro del triángulo representativo del punto cuádruple, dejan un espacio libre y conforme se aumenta la temperatura cada uno de estos se irá haciendo más pequeño: el α reduciéndose a un punto lo cual indica la formación de un punto tricrítico y los otros dos reduciéndose a una línea que indica un punto crítico terminal (UCEP) semejante a un crítico gas-líquido normal (v. fig. 24)

Una interpretación semejante se puede hacer para las propiedades de bulto de la mezcla C (fig. 40) excepto por el hecho de que las líneas de triples β' y β'' terminan en una línea crítica que va de este par de puntos UCEP hasta el tricrítico en donde finaliza la línea α (fig. 23), a diferencia de la mezcla B cuya correspondiente línea crítica conecta estos puntos con el extremo superior de una línea de azeótropos (fig. 24). Para esta mezcla se hizo una representación de los puntos de equilibrio de dos fases y del triple a la temperatura $T_r = 0.7$ (fig. 42) así como del cuádruple a $T_r = 0.74525$. Al igual que en la mezcla B, la terna de triples después de este punto está representada por tres triángulos internos al del cuádruple y todos se anulan al punto triple terminal (UCEP), el α como

un tricrítico y los otros dos en un crítico normal de dos fases.

La mezcla D siendo también simétrica del tipo (II-A)* se comporta en términos generales como la "C"; es la última también que posee puntos cuádruples y tricrítico. Finalmente la mezcla E es la única de las cinco que no tiene ninguno de estos puntos. La línea de triples finaliza en un crítico líquido-líquido (UCEP) en donde dos fases tipo líquido se hacen críticas; ésto se representa en la figura 45 como una serie de triángulos que reducen en mayor grado uno de sus lados al aumentar la temperatura; es decir que las densidades de las fases L_1 y L_2 coincidirán en el punto crítico.

Los datos que justifican todos estos comentarios se ordenan en las tablas I, II, III, IV y V. Después del cuádruple, para las mezclas B, C y D, se obtuvo el mayor número de densidades para demostrar que realmente hay una terna de triples, pero no se llegó hasta el UCEP aunque en las gráficas 33-37 se anota la tendencia de cada línea.

Las propiedades de intercara que en esta colección de puntos triples hemos determinado son tensiones interfaciales. Para cada interfase se obtuvieron tres valores a una temperatura dada. Como explicamos en el segundo capítulo ellos nos sirven para decidir la estructura que posee la intercara con mayor tensión superficial; a tal fin se han ordenado las tensiones en tres columnas (tablas VI-X) en la secuencia σ^{L_1V} , σ^{L_2V} , $\sigma^{L_1L_2}$, y la última columna indica siempre la suma de las dos tensiones menores.

En el intervalo de temperaturas estudiado, para las mezclas B, C, D y E se tiene siempre la relación:

$$\sigma^{L_1V} < \sigma^{L_2V} + \sigma^{L_1L_2} \quad (122)$$

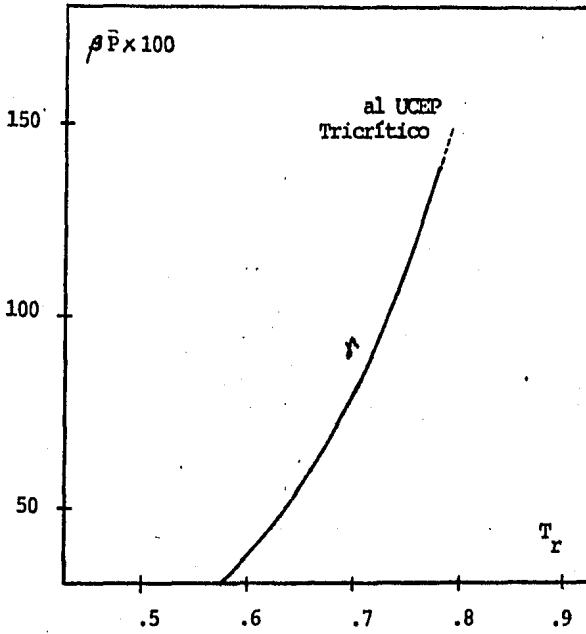
lo cual significa que la estructura de la intercara L_1V a lo largo de los estados de tres fases en todas esas mezclas y para su respectivo intervalo de temperatura, es siempre microscópica ó simple y en ningún punto hay una inversión de la estructura para que se produz-

-ca una película intrusa de fase L_2 , (16)*.

La desigualdad (122) es equivalente a la (64) y nos lleva a concluir que en tal caso la regla de Antonoff no es válida ya que la tensión asociada al perfil compuesto ($\sigma^{L_2V} + \sigma^{L_1L_2}$ o lo que es lo mismo $\sigma^{L_1V} + \sigma^{L_1L_2}$, en razón de la simetría) tiene una energía mayor que la del simple (σ^{L_1V} ó σ^{L_2V}) y por tanto no puede haber mojado total, pues la estructura de película humectante tiene la tensión mayor. Esto se comprende con más facilidad viendo las figuras 47, 48, 49 y 50 donde la línea a trazos es $\sigma^{L_2V} + \sigma^{L_1L_2}$.

Por lo que respecta a la mezcla A, su comportamiento interfacial es similar al de todas las otras con una notable excepción: a una temperatura T_m entre $T_r = 0.77$ y $T_r = 0.78$ la curva-suma de las dos tensiones menores, en este caso σ^{L_1V} y σ^{L_2V} , cruza la curva de tensión interfacial mayor: $\sigma^{L_1L_2}$. Esto puede interpretarse de la manera ya esbozada en el capítulo II: a temperaturas menores que T_m la tensión mayor corresponde a la estructura del perfil compuesto y la interfase estable es la microscópica, pero a $T > T_m$ la situación se invierte, siendo el estado de equilibrio la película macroscópica de la fase L_2 , (16)*.

Estas conclusiones respecto al mojado de la intercara de mayor tensión se refieren solo al intervalo de temperaturas dentro del cual cada mezcla fué investigada. Más allá de los puntos cuádruples para las mezclas B, C y D no se reportan datos. Actualmente ya se ha hecho un estudio generalizado de las propiedades de mojado de las mezclas binarias de van der Waals (5)* utilizando el mismo dominio de valores de los parámetros \mathcal{S} y Λ de van Konynenburg y Scott (26)*, así como de la superficie ($T_m, \mathcal{S}, \Lambda$) para la temperatura de transición o de mojado crítico. Dedicamos el último capítulo (p.110) a situar estos datos en el marco más general logrado con este modelo de interfase.

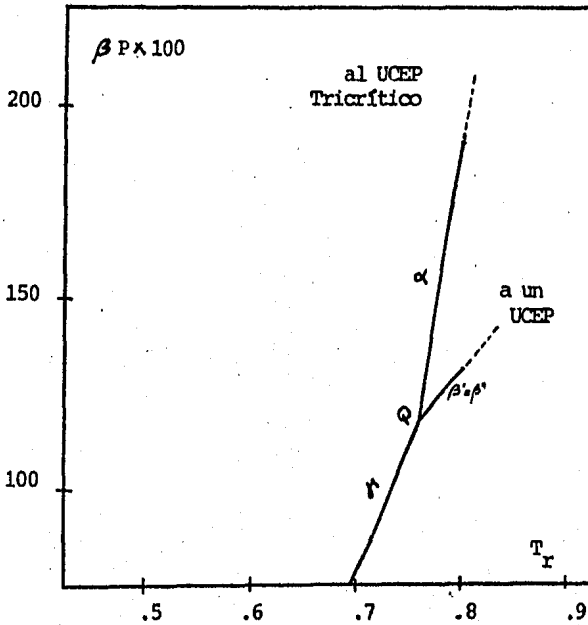


Línea de puntos triples

MEZCLA "A"
Simétrica Tipo III-HA
(región escudo)

$$(\beta, \Lambda) = (0, .5)$$

Fig. 33



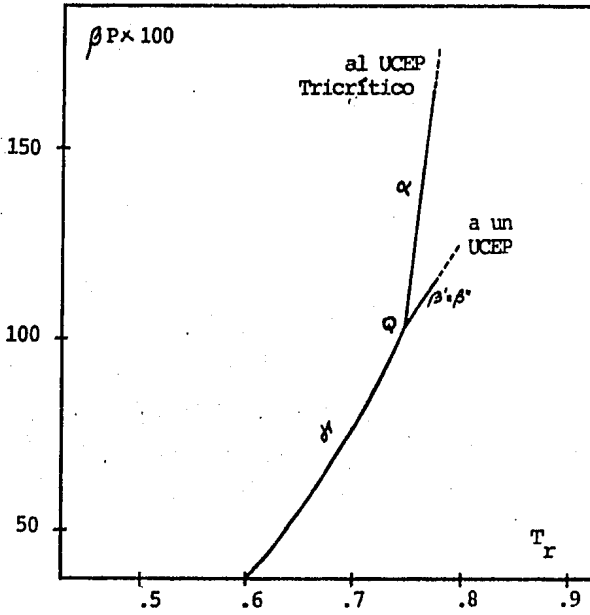
Línea de puntos triples

MEZCLA "B"
Simétrica tipo III-A*
(región escudo)

$$(\beta, \Lambda) = (0, .45)$$

Q = punto cuádruple

Fig. 34



Línea de puntos triples

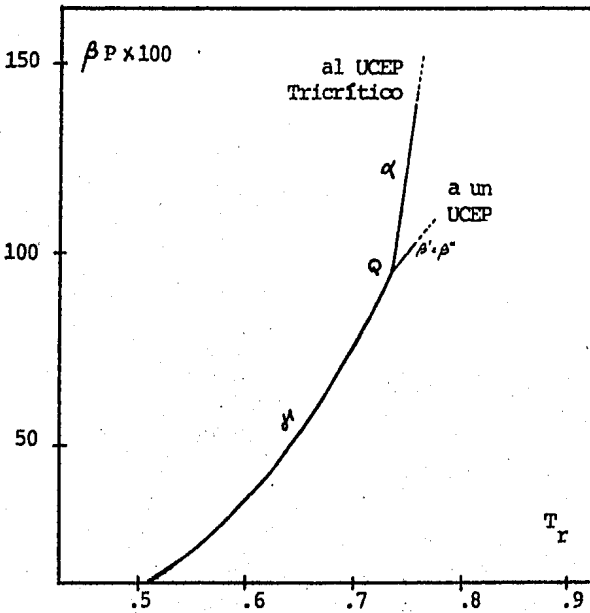
MEZCLA "C"

Simétrica Tipo II-A*
(región escudo)

$$(\xi, \Lambda) = (0, .42)$$

Q = punto cuádruple

Fig. 35



Línea de puntos triples

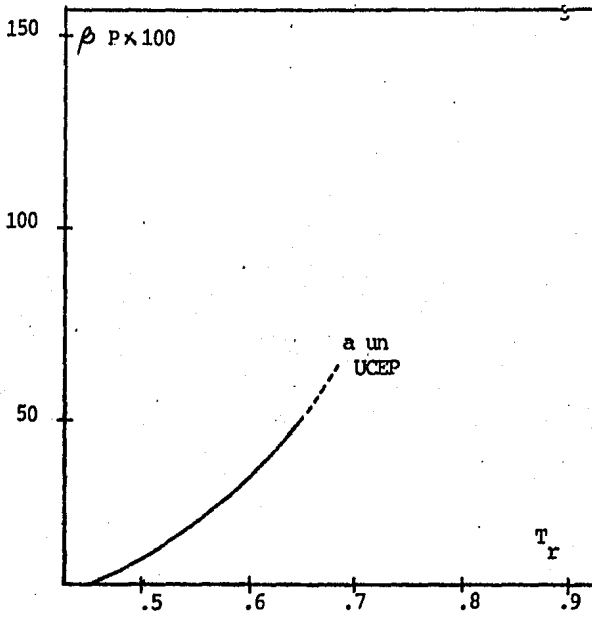
MEZCLA "D"

Simétrica Tipo II-A*
(región escudo)

$$(\xi, \Lambda) = (0, .4)$$

Q = punto cuádruple

Fig. 36



Línea de puntos triples

MEZCLA "E"
Simétrica Tipo II-A
(región escudo)

$$(\beta, A) = (0, .3)$$

Fig. 37

Secuencia de puntos triples
de la mezcla "A",

simétrica tipo III-HA

$$(\beta, \lambda) = (0, .5)$$

$$(a_{11}, a_{12}, a_{22}) = (1, .5, 1)$$

No hay punto cuádruple; la única línea de triples termina en un punto tricrítico .

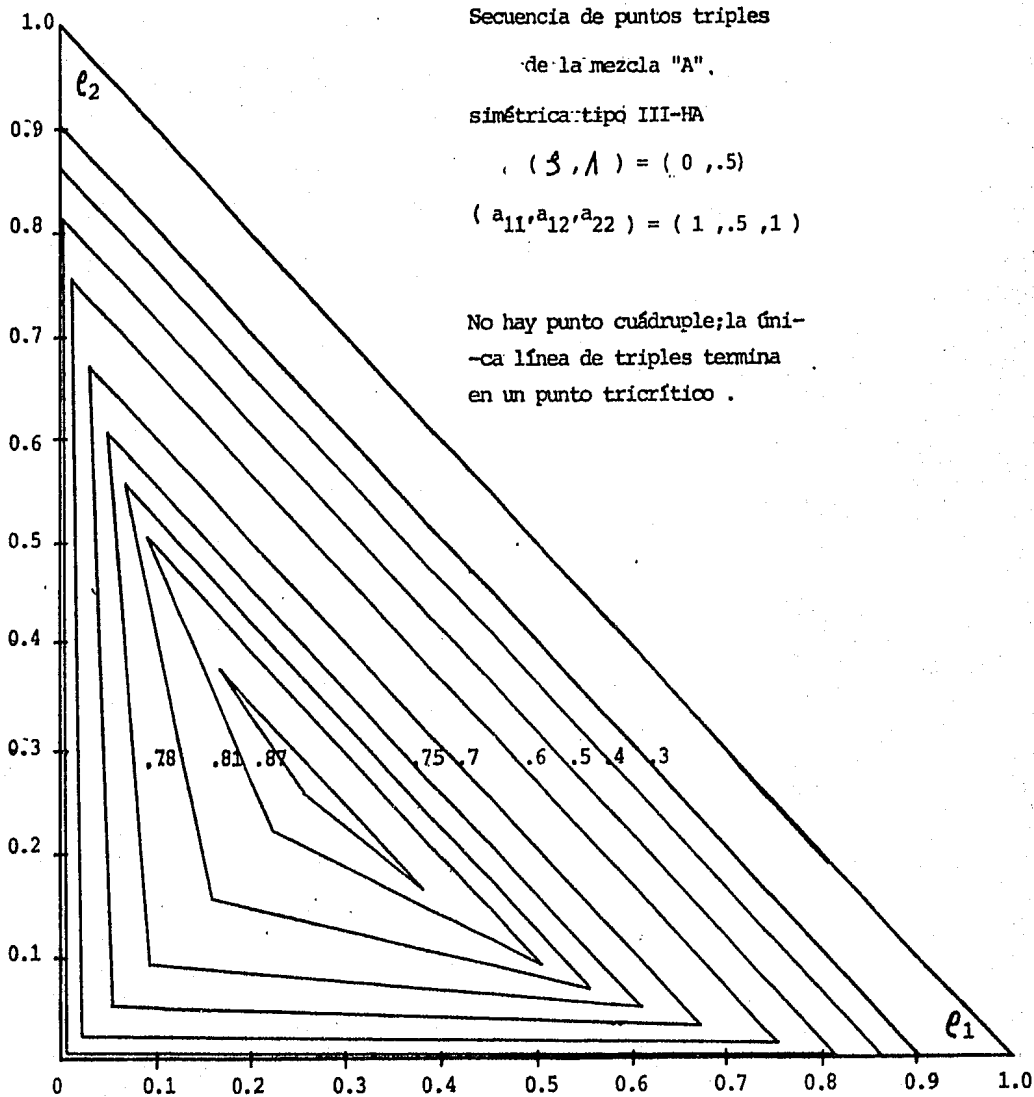


fig. 38

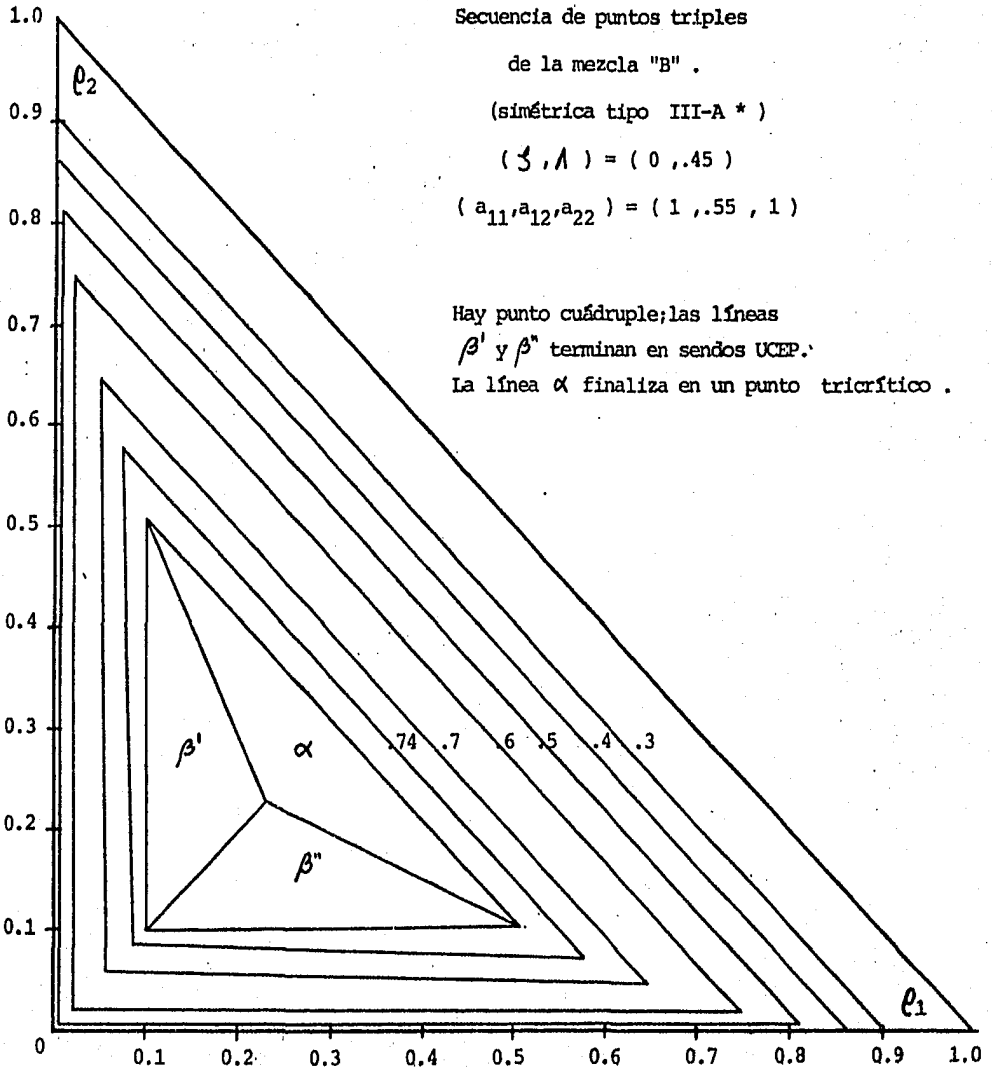


fig. 39

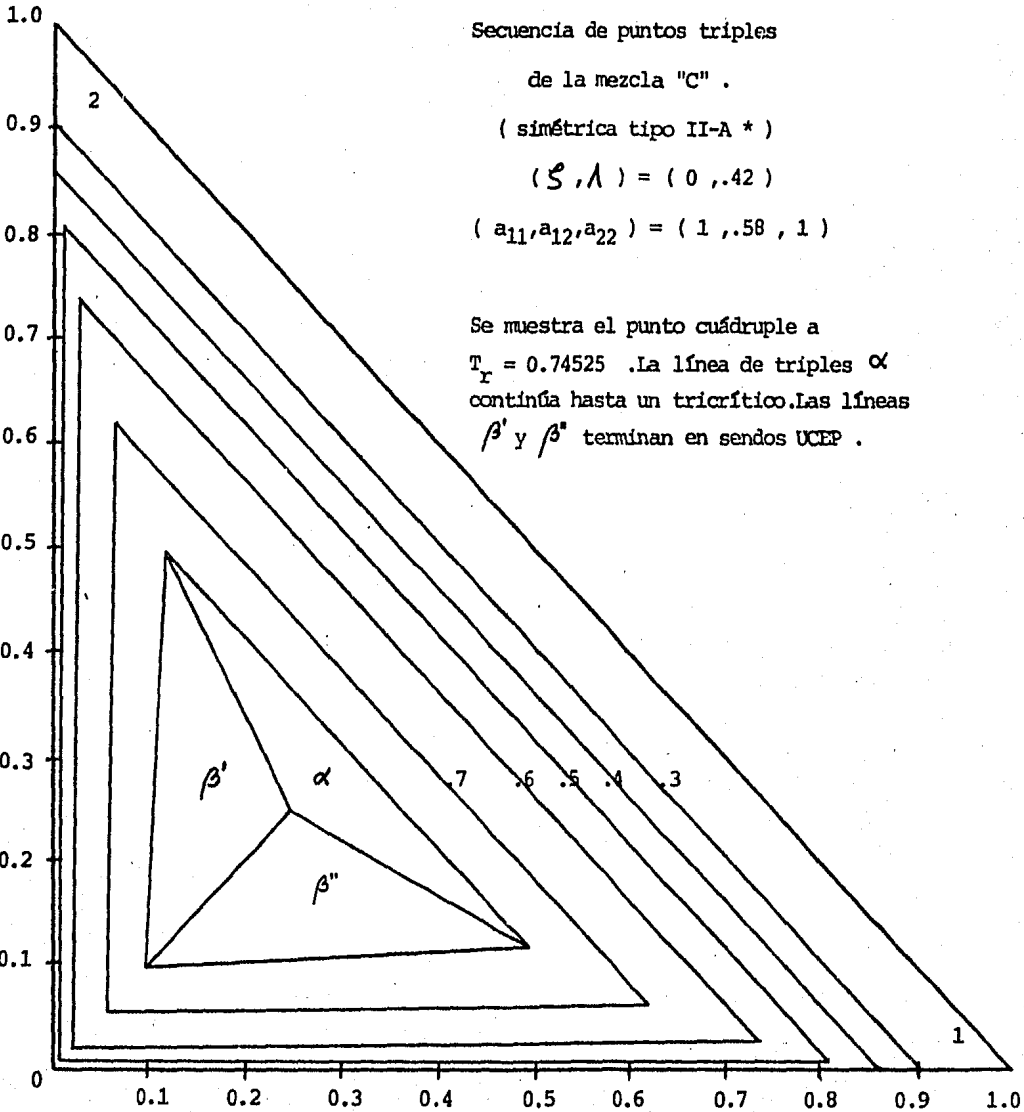


fig. 40

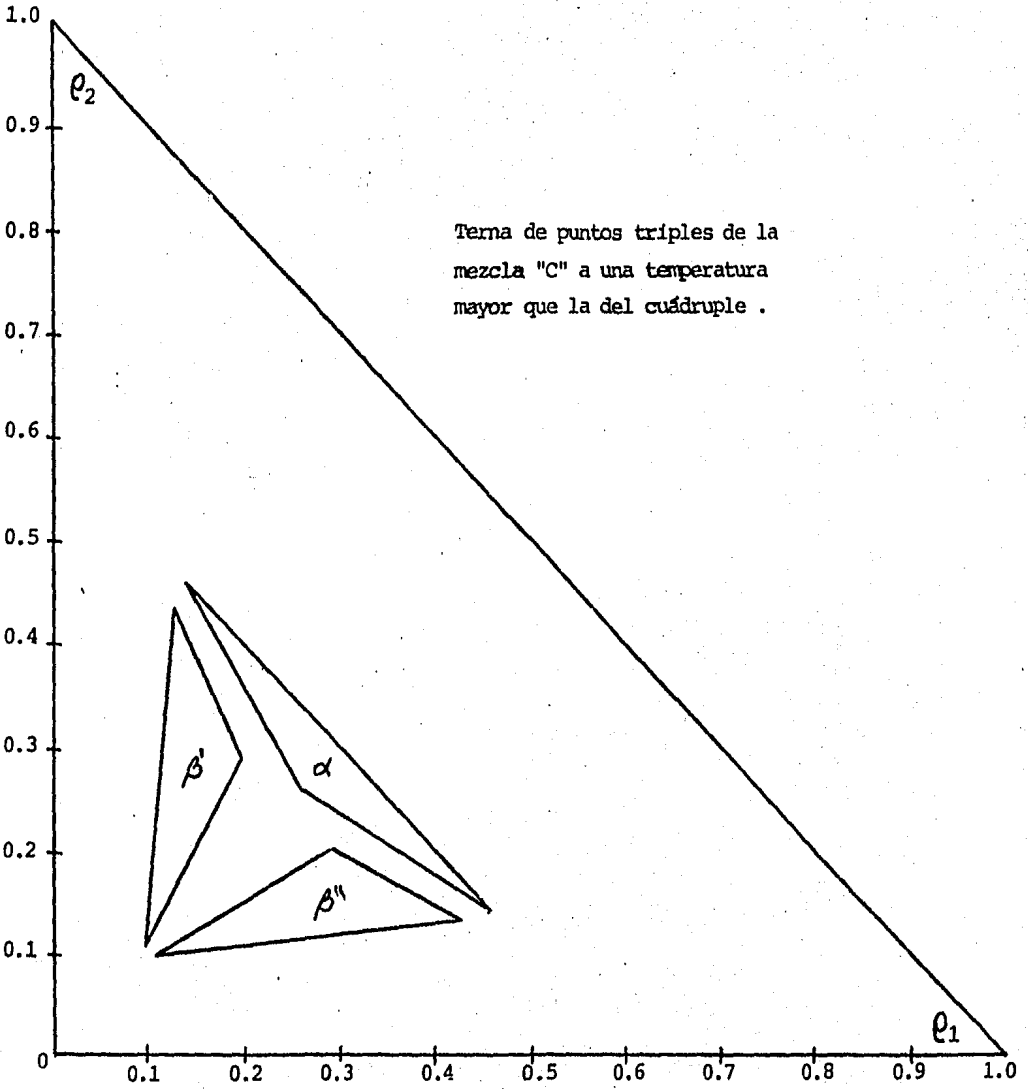


fig. 41

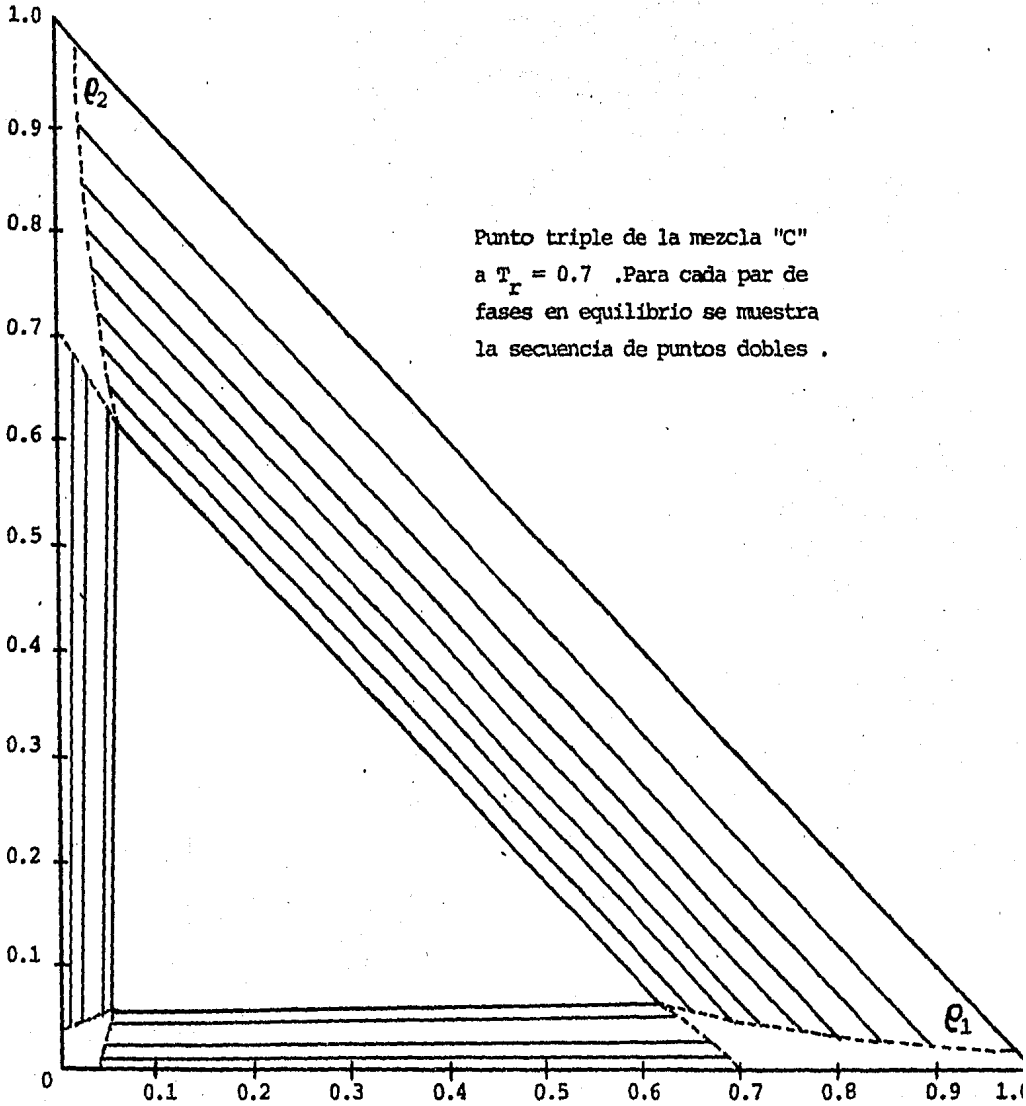


fig. 42

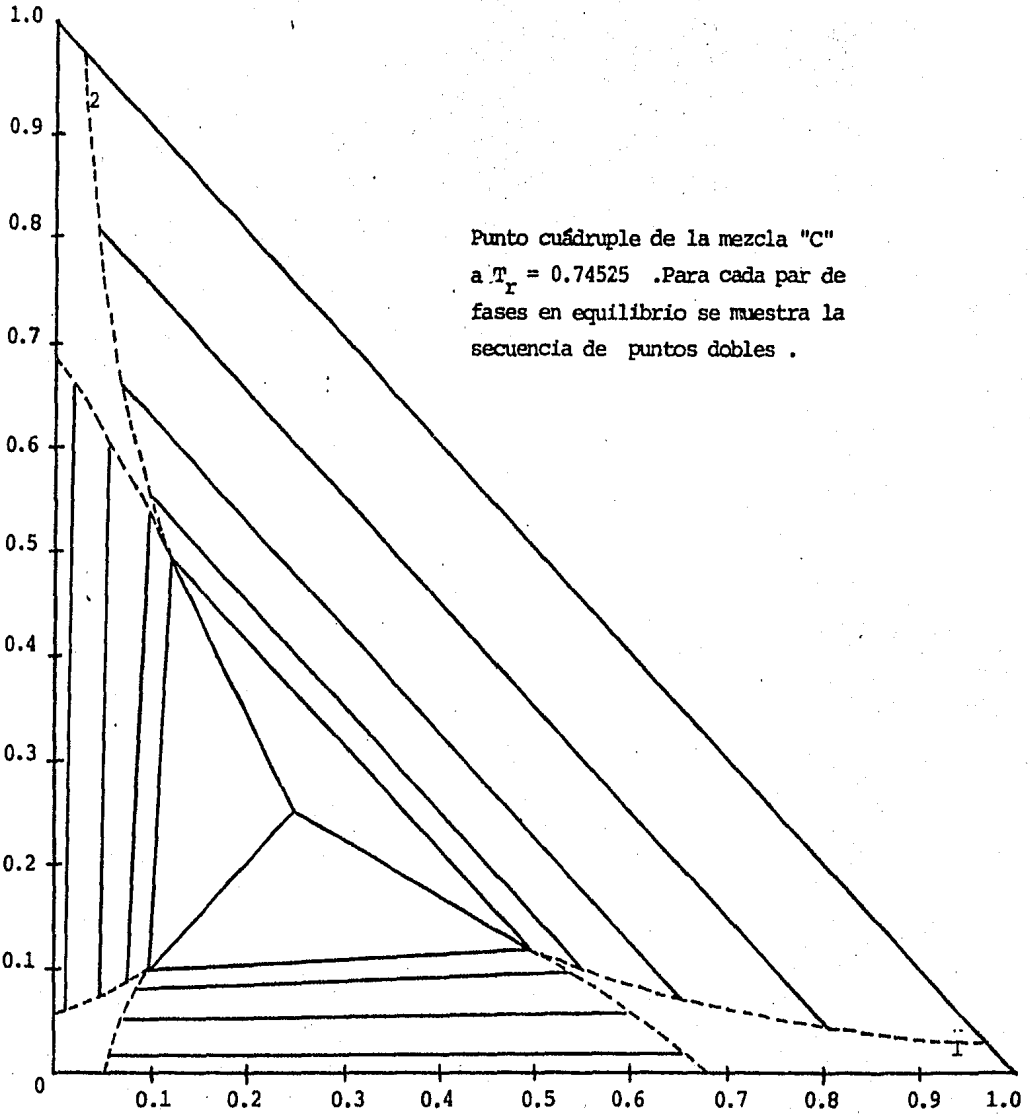


fig. 43

Secuencia de puntos triples
de la mezcla "D"

(simétrica tipo II-A *)

$$(S, A) = (0, .60)$$

$$(a_{11}, a_{12}, a_{22}) = (1, .60, 1)$$

Hay punto cuádruple. A temperaturas superiores dos pares de fases líquidas, se hacen críticas sobre las líneas de triples β' y β'' (UCEP). La línea α termina en un punto tricrítico.

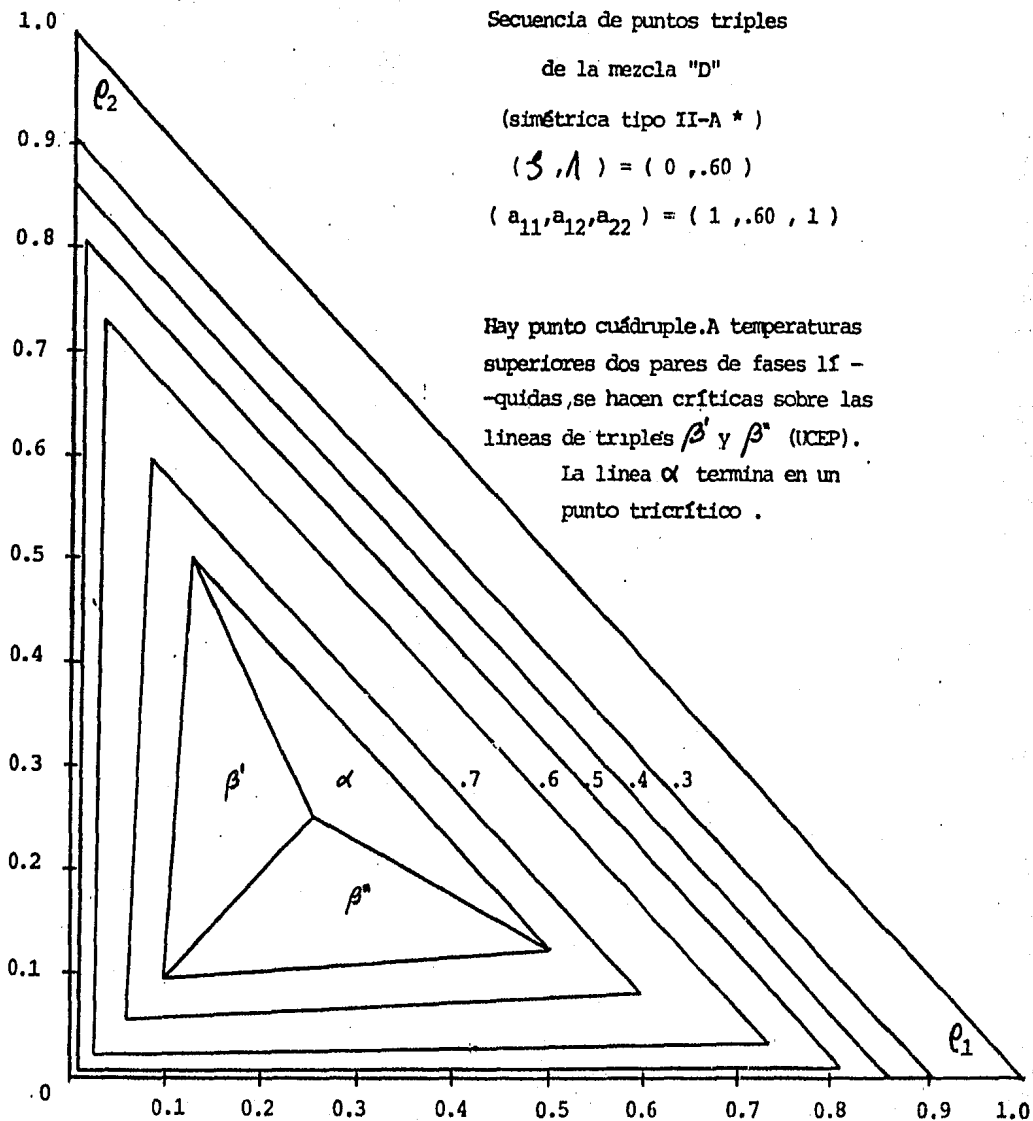


fig. 44

Secuencia de puntos triples

de la mezcla "E" :

(simétrica tipo II-A)

$$(S, A) = (0, .30)$$

$$(a_{11}, a_{12}, a_{22}) = (1, .70, 1)$$

Dos fases líquidas se hacen críticas.

No hay punto tricrítico .

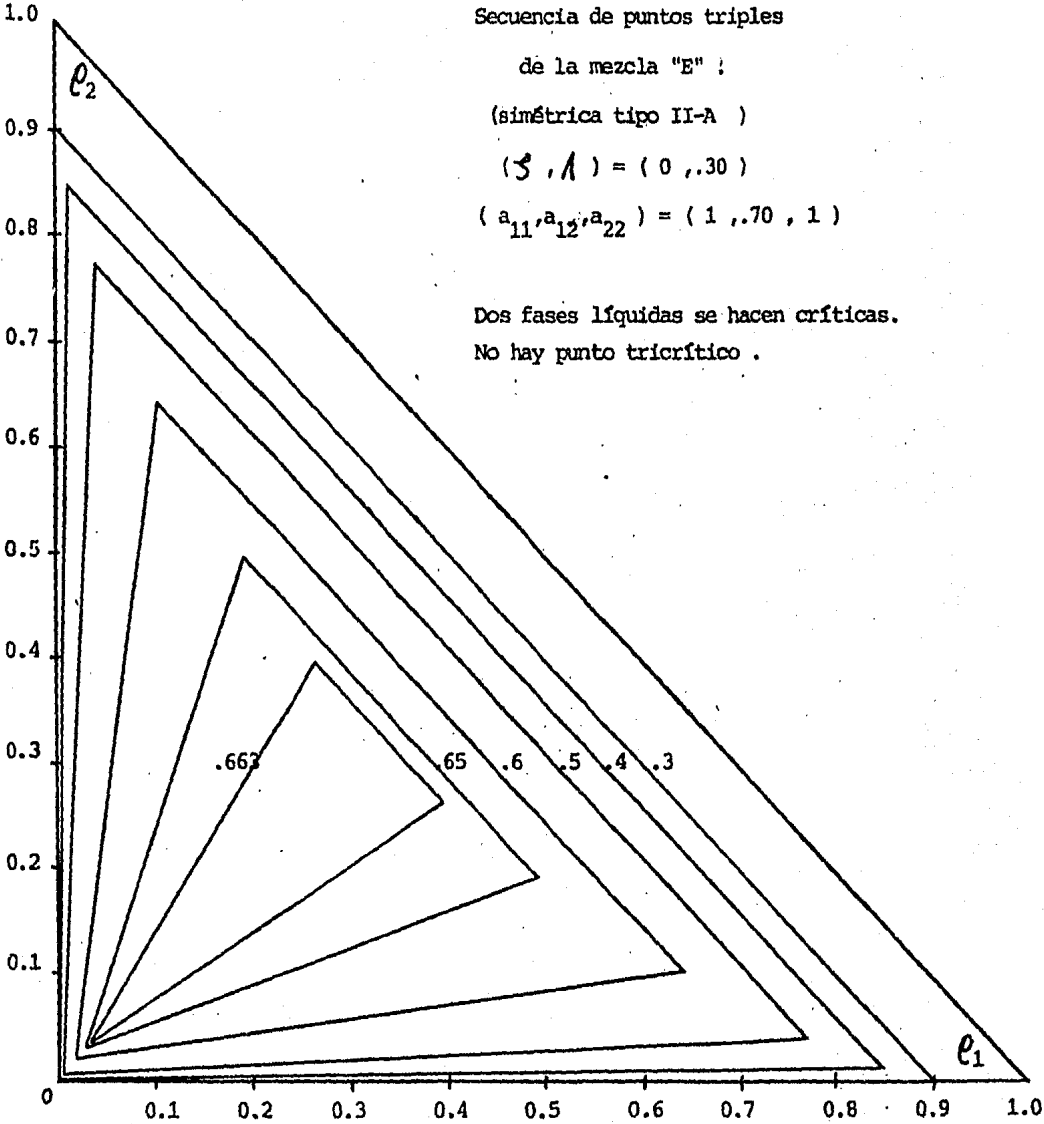
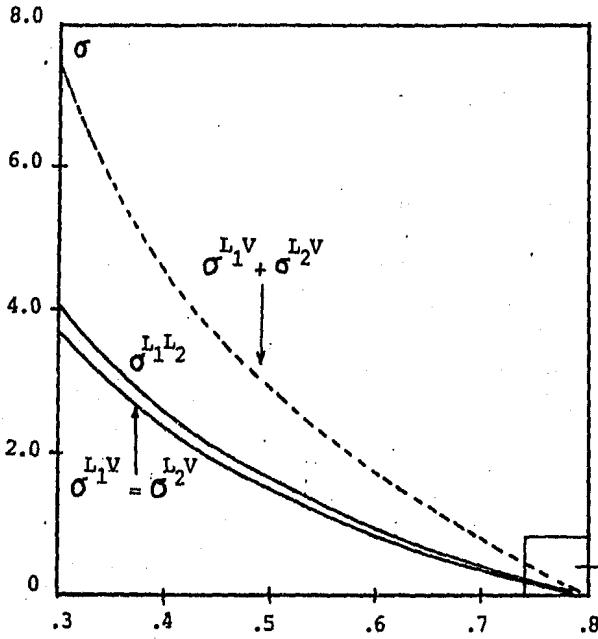


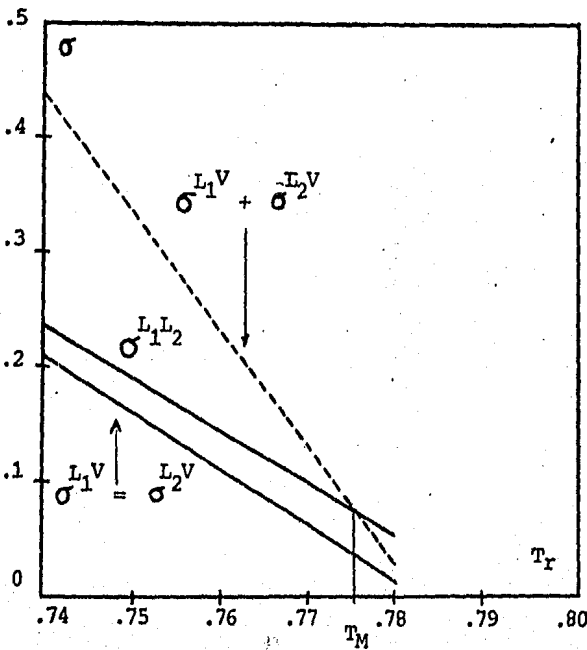
fig. 45



MEZCLA "A"
Curvas de
TENSION INTERFACIAL
vs
TEMPERATURA

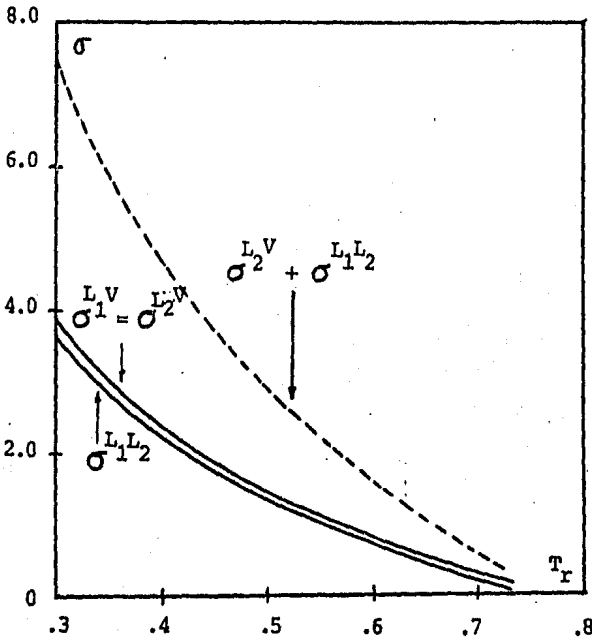
fig. 46

(ver ampliación
en fig. 46a)



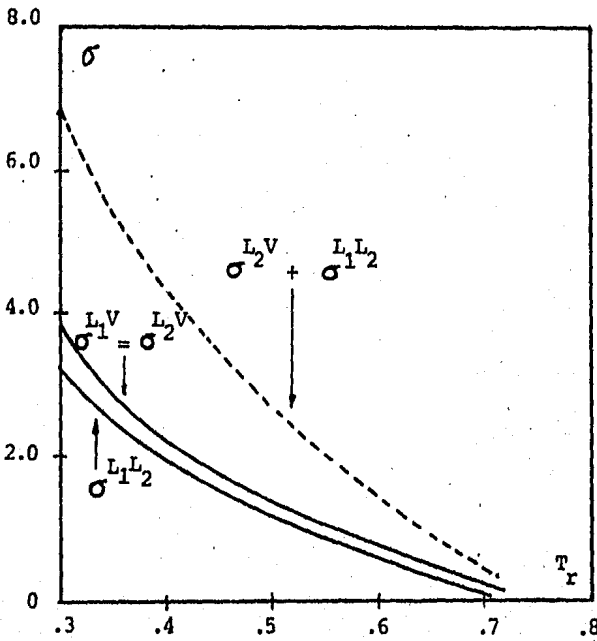
Ampliación del
recuadro de la fig.46

fig. 46a



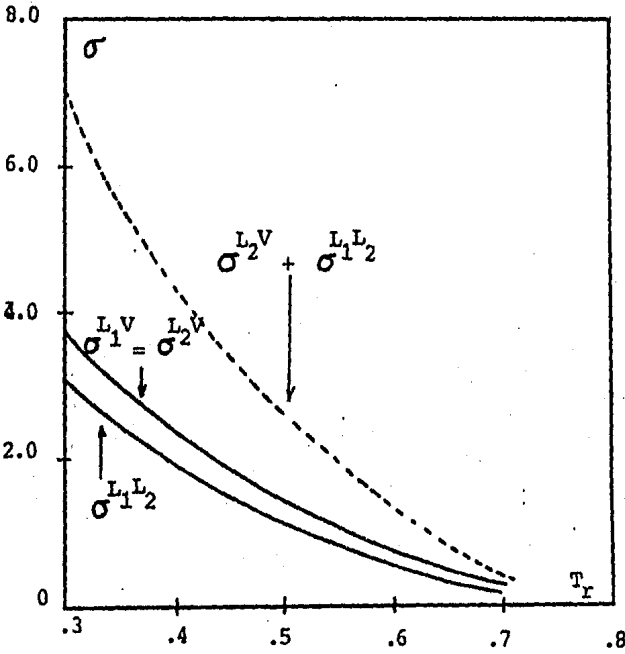
MEZCLA "B"
Curvas de
TENSION INTERFACIAL
vs
TEMPERATURA

Fig. 47



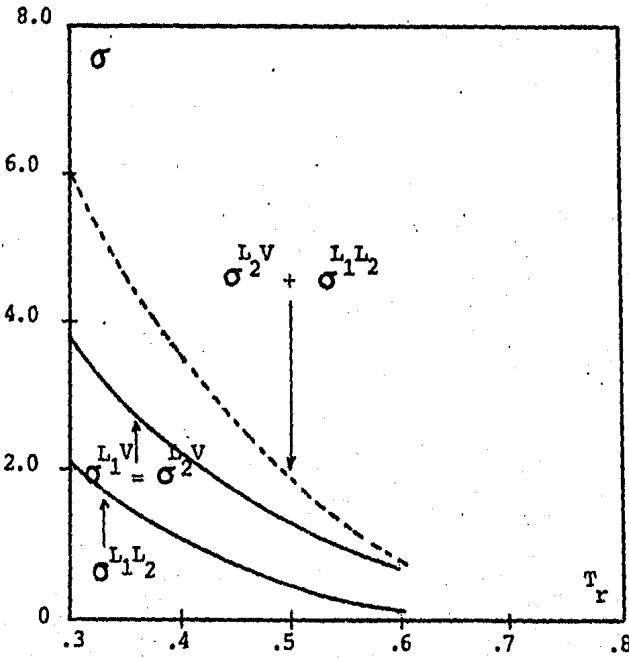
MEZCLA "C"
Curvas de
TENSION INTERFACIAL
vs
TEMPERATURA

fig. 48



MEZCLA "D"
Curvas de
TENSION INTERFACIAL
VS
TEMPERATURA

fig. 49



MEZCLA "E"
Curvas de
TENSION INTERFACIAL
VS
TEMPERATURA

fig. 50

TABLA I
PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "A"

Parámetros de Scott y Konyenbunrg (ξ, λ) = (0,0,0.5)

Parámetros de la Mezcla ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) = (1,0.5,1)

Tr (β)	βM_1	βM_2	ℓ_1	ℓ_2	βw
0.3 (11.25)	-8.927617	-8.927617	0.9013538 0.0000357 0.0001332	0.0000357 0.9013538 0.0001332	-0.0002659 " "
0.4 (8.4375)	-6.438053	-6.438053	0.8619738 0.0005988 0.0016498	0.0006007 0.8619766 0.0016569	-0.0032554 -0.0032555 -0.0032555
0.5 (6.75)	-5.005	-5.005	0.8157224 0.003228 0.0075626	0.0032447 0.8157170 0.0072129	-0.0138937 -0.0138936 -0.0138937
0.6 (5.625)	-4.0871445	-4.0871446	0.756155 0.0114525 0.0222606	0.0114664 0.7561855 0.0222650	-0.0382915 -0.0382914 -0.0382915
0.7 (4.8214286)	-3.4515686	-3.4514682	0.6720159 0.0304786 0.0554593	0.0304174 0.6718818 0.0554141	-0.0803229 -0.0803227 -0.0803228
0.71 (4.7535211)	-3.3982246	-3.3982246	0.6609249 0.0304174 0.0554593	0.0334762 0.6720159 0.0554141	-0.0858265 -0.0958265 -0.0858264
0.72 (4.6875)	-3.34642	-3.34642	0.6493658 0.0367581 0.0609616	0.0367582 0.0649366 0.0669617	-0.0916381 -0.0916381 -0.0916380
0.73 (4.6232877)	-3.295933	-3.295933	0.6368688 0.404005 0.0738636	0.0404005 0.6368688 0.0738636	-0.0977945 -0.0977945 -0.0977944
0.74 (4.5608108)	-3.246621	-3.246621	0.6238286 0.0449610 0.0822209	0.0443961 0.6238286 0.0822209	-0.1043483 -0.1043483 -0.1043482
0.75 (4.5)	-3.198303	-3.198303	0.6095417 0.0488997 0.0921961	0.0488997 0.6095417 0.0921961	-0.1113797 -0.1113797 -0.1113796
0.77 (4.3831169)	-3.10333	-3.10333	0.5770566 0.0597726 0.1236334	0.0597726 0.5770566 0.1236334	-0.1275673 -0.1275673 -0.1275673
0.78 (4.3269231)	-3.0548694	-3.0548694	0.5591372 0.0662564 0.1568634	0.0662564 0.5591372 0.1568634	-0.1377685 -0.1377685 -0.1377684
0.81 (4.1666667)	-2.8938928	-2.8938928	0.5076602 0.0885395 0.2221552	0.0885395 0.5076602 0.2221552	-0.182794 " "
0.87 (3.8793103)	-2.570191	-2.570191	0.3828568 0.1633591 0.2571806	0.1633591 0.3828568 0.2571806	-0.2890815 " "

TABLA II

PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "B"

Parámetros de Scott y Konynenburg (ξ, ζ, λ) = (0,0,0.45)

Parámetros de la mezcla ($\alpha_1, \alpha_{12}, \alpha_{22}$) = (1,0.55,1)

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	βw
0.3 (11.25)	-8.927686 " "	-8.927686 " "	0.9012796 0.0000981 0.0001329	0.0000981 0.9012796 0.0001329	-0.0002659 " "
0.4 (8.4375)	-6.4388015 " "	-6.4388015 " "	0.8611999 0.001255 0.0016569	0.001255 0.8611999 0.0016569	-0.0032554 " -0.0032553
0.5 (6.75)	-5.008443 " "	-5.008443 " "	0.8123071 0.0060591 0.0075967	0.0060591 0.8123071 0.0075967	-0.0142176 " -0.0142175
0.6 (5.625)	-4.0954076 " "	-4.0954076 " "	0.7467492 0.0187221 0.022435	0.0187221 0.7467492 0.022435	-0.0382034 " -0.0382033
0.7 (4.812148)	-3.4698209 " "	-3.4698209 " "	0.6453478 0.0483894 0.0566785	0.0483894 0.6453478 0.0566785	-0.0797804 " -0.0797803
0.74 (4.5608108)	-3.2718287 " "	-3.2718287 " "	0.5778230 0.0726623 0.0863910	0.0726623 0.577823 0.086391	-0.1033369 " -0.1033368
0.762 (4.4291339)	-3.1710048 " "	-3.1710048 " "	0.5154309 0.0973633 0.1381183	0.0973633 0.5154309 0.1381183	-0.1197633 " -0.1197632

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "B"

$$(\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{22}) = (1, .55, 1) ; (5, 5, 1) = (0, 0, .45)$$

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	βW
0.759218	-3.1843449	-3.1843447	0.5067423	0.098553	-0.1168537
"	"	"	0.098553	0.5067423	"
"	"	"	0.2279954	0.2276789	"
(4.453634)	"	"	0.5067423	0.098553	"
"	"	"	0.2279954	0.2276789	"
"	"	"	0.1006285	0.100614	"
"	"	"	0.098553	0.5067423	"
"	"	"	0.2276789	0.2279954	"
"	"	"	0.100614	0.1006285	"
0.760	-3.1793343	-3.1793343	0.507067	0.0984002	-0.1184186
"	"	"	0.0984002	0.507067	"
"	"	"	0.2267891	0.2267891	"
(4.4407895)	-3.1810527	-3.1830916	0.5070616	0.0983986	-0.1171774
"	"	"	0.2267865	0.2267362	"
"	"	"	0.100843	0.1008395	"
"	-3.1830916	-3.1810527	0.0983986	0.5070616	"
"	"	"	0.2267362	0.2267865	"
"	"	"	0.1008395	0.100843	"
0.765	-3.1482365	-3.1482365	0.5069764	0.0980704	-0.1278967
"	"	"	0.0980704	0.5069764	"
"	"	"	0.2269055	0.2269055	"
(4.4117647)	-3.1603404	-3.1748992	0.5069389	0.0980445	-0.1191449
"	"	"	0.2258931	0.2253781	"
"	"	"	0.1002878	0.1002486	"
"	-3.1748992	-3.1603404	0.0980445	0.5069389	"
"	"	"	0.2253781	0.2258931	"
"	"	"	0.1002486	0.1002878	"

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "B"

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	βW
0.770	-3.1178941	-3.1178941	0.5015067	0.101454	-0.1370991
"	"	"	0.101454	0.5015067	"
"	"	"	0.2271036	0.2271036	"
(4.3831169)					
"	-3.1396578	-3.1675251	0.5054778	0.0985778	-0.1211533
"	"	"	0.2240429	0.2197374	"
"	"	"	0.1017291	0.101339	"
"					
"	-3.1675251	-3.1396578	0.0985778	0.5054778	"
"	"	"	0.2197374	0.2240429	"
"	"	"	0.101339	0.1017291	"
0.775	-3.0873784	-3.0873784	0.4914154	0.1044215	-0.1464704
"	"	"	0.1044215	0.4914154	"
"	"	"	0.2278119	0.2278119	"
(4.3548387)					
"	-3.1190448	-3.1617525	0.5019354	0.0990917	-0.1231256
"	"	"	0.2377658	0.2071408	"
"	"	"	0.1048325	0.1035609	"
"					
"	-3.1617525	-3.1190448	0.0990917	0.5019354	"
"	"	"	0.2071408	0.2377658	"
"	"	"	0.1035609	0.1048325	"
0.780	-3.0579917	-3.0579917	0.4832704	0.1108776	-0.1555329
"	"	"	0.1108776	0.4832704	"
"	"	"	0.230561	0.230561	"
(4.3269231)					
"	-3.0985264	-3.159537	0.4798719	0.109566	-0.1248287
"	"	"	0.2475966	0.1885822	"
"	"	"	0.1110389	0.1016494	"
"					
"	-3.159537	-3.0985264	0.109566	0.4798719	"
"	"	"	0.1885822	0.2475966	"
"	"	"	0.1016494	0.1110389	"

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "B"

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	βW
0.79	-2.9910096	-2.9910096	0.450984	0.1388016	-0.1787827
"	"	"	0.1388016	0.4509811	"
"	"	"	0.2593704	0.2593704	"
(4.2721519)					
"	-3.0580885	-3.1522175	0.4523166	0.1182878	-0.1287423
"	"	"	0.2479424	0.1735098	"
"	"	"	0.1222889	0.1111073	"
"					
"	-3.1522175	-3.0580885	0.1182878	0.4523166	"
"	"	"	0.1735098	0.2479424	"
"	"	"	0.1111073	0.1222889	"
0.800	-2.9456087	-2.9456087	0.4225348	0.1667383	-0.1892745
"	"	"	0.1667383	0.4225348	"
"	"	"	0.2780956	0.2780956	"
(4.21875)					
"	-3.0199411	-3.151584	0.4264169	0.1223909	-0.1315792
"	"	"	0.2444189	0.1586216	"
"	"	"	0.1351249	0.1219115	"
"					
"	-3.151584	-3.019944	0.1223909	0.4264169	"
"	"	"	0.1586216	0.2444189	"
"	"	"	0.1219115	0.1351249	"

TABLA III

PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "C"

Parámetros de Scott y Konynenburg (ξ, ζ, λ) = (0,0,0.42)

Parámetros de la Mezcla ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) = (1,0,58,1)

$\frac{T}{(P)}$	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	βw
0.3 (11.25)	-8.9277771 " "	-8.9277771 " "	0.9012323 0.000180 0.0001342	0.000180 0.9012323 0.0001342	-0.000266 " -0.0002659
0.4 (8.4375)	-6.4396022 " "	-6.4396022 " "	0.860448 0.0019596 0.0016590	0.0019596 0.860448 0.001659	-0.0032541 " "
0.5 (6.75)	-5.0113886 " "	-5.0113886 " "	0.8092248 0.0086404 0.0076025	0.0086404 0.8092248 0.0076025	-0.0141962 " -0.014961
0.6 (5.625)	-4.1027989 " "	-4.1027989 " "	0.7381532 0.0254371 0.0224555	0.0254371 0.7381532 0.0224555	-0.0380417 " -0.0380416
0.7 (4.8214286)	-3.4861554 " "	-3.4861554 " "	0.6198624 0.0657005 0.0566442	0.0657005 0.6198624 0.0566442	-0.0788581 " -0.0788580
0.72 (4.6875)	-3.3873268 " "	-3.3873268 " "	0.5805936 0.0812719 0.0689763	0.0812719 0.5805936 0.0689763	-0.0895418 " "
0.73 (4.6232877)	-3.3405957 " "	-3.3405957 " "	0.5547666 0.0919274 0.0766794	0.0919274 0.5547666 0.0766794	-0.0952628 " -0.0952627
0.74 (4.5608108)	-3.2957303 " "	-3.2957303 " "	0.5210567 0.1063883 0.0860969	0.1063883 0.5210567 0.0860969	-0.1012493 " -0.1012494
0.745 (4.5302013)	-3.2740957 " "	-3.2740957 " "	0.4971834 0.1169962 0.0918670	0.1169962 0.4971834 0.0918670	-0.1043352 " -0.1043353
0.75 (4.5)	-3.2532504 " "	-3.2532504 " "	0.4454384 0.1408461 0.0989256	0.1408461 0.4454384 0.0989256	-0.1074404 " -0.1074405

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "C"

Parámetros de Scott y Konyenbureg (ξ, ζ, λ) = (0,0,0.42)

Parámetros de la mezcla ($\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{22}$) = (1,0.58,1)

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	$\beta \omega$
0.7452575	-3.2731223	-3.2731223	0.4957857	0.1176131	-0.1044197
"	"	"	0.1176131	0.4957857	"
"	"	"	0.2496043	0.2496043	"
(4.5286361)					
"	-3.2731486	-3.2731519	0.495745	0.1176724	-0.1044032
"	"	"	0.2506416	0.2496987	"
"	"	"	0.0982569	0.0982521	"
"					
"	-3.2731519	-3.2731486	0.1176724	0.49557045	"
"	"	"	0.2496987	0.2506416	"
"	"	"	0.0982521	0.0982569	"
0.7454111	-3.2720617	-3.2720617	0.4958113	0.117677	-0.1047649
"	"	"	0.117677	0.4958113	"
"	"	"	0.2497747	0.2497747	"
(4.5277032)					
"	-3.2724725	-3.2727688	0.4957317	0.1176994	-0.1044781
"	"	"	0.2515059	0.2504388	"
"	"	"	0.0982944	0.0982859	"
"					
"	-3.2727688	-3.2724725	0.1176994	0.4957317	"
"	"	"	0.2504388	0.2515059	"
"	"	"	0.0982859	0.0982944	"
0.746	-3.2681531	-3.2681531	0.4917398	0.1193331	-0.105993
"	"	"	0.1193331	0.4917398	"
"	"	"	0.2528316	0.2528316	"
(4.5241287)					
"	-3.2698704	-3.2714039	0.4966197	0.1177144	-0.1047558
"	"	"	0.2549758	0.235591	"
"	"	"	0.0984902	0.0984228	"
"					
"	-3.2714039	-3.2698704	0.1177144	0.4966197	"
"	"	"	0.235591	0.2549758	"
"	"	"	0.0984228	0.0984902	"

TERNAS PUNIOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "C"

T_r (β)	βM_1	βM_2	ℓ_1	ℓ_2	$\beta \omega$
0.748	-3.2543338	-3.2543338	0.4835169	0.1227849	-0.1105109
"	"	"	0.1227849	0.4835169	"
"	"	"	0.2556527	0.2556527	-0.1105110
(4.5120321)					
"	-3.2610431	-3.2673287	0.4960926	0.1181049	-0.105648
"	"	"	0.26501105	0.2263836	"
"	"	"	0.0991391	0.0989162	"
"	-3.2673287	-3.26110431	0.1181049	0.4960926	"
"	"	"	0.2263836	0.26501105	"
"	"	"	0.0989162	0.0991391	"
0.75	-3.2404919	-3.2404919	0.4795315	0.1275627	-0.1150831
"	"	"	0.1275627	0.4795315	"
"	"	"	0.2574967	0.2574967	"
(4.5)					
"	-3.2523547	-3.2634287	0.4876661	0.1179447	-0.1065126
"	"	"	0.2752886	0.2188589	"
"	"	"	0.0992406	0.0997715	"
"	-3.2634287	-3.2523547	0.1179447	0.4876661	"
"	"	"	0.2188589	0.2752886	"
"	"	"	0.0997706	0.0992406	"
0.755	-3.2057	-3.2057	0.4727726	0.1310123	-0.1267649
"	"	"	0.1310123	0.4727726	"
"	"	"	0.258973	0.258973	"
(4.4701987)					
"	-3.2308672	-3.2545945	0.4611006	0.1295690	-0.1086227
"	"	"	0.2801860	0.2100671	"
"	"	"	0.1011248	0.0971478	-0.1086229
"	-3.2545945	-3.2308672	0.129569	0.4611006	-0.1086227
"	"	"	0.2100671	0.280186	"
"	"	"	0.0971478	0.1011248	-0.1086226

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "C"

T_r (β)	PM_1	PM_2	P_1	P_2	P_{20}
0.760	-3.1710932	-3.1710932	0.4600528	0.13894	-0.1384887
"	"	"	0.13894	0.4600528	"
"	"	"	0.2626846	0.2626846	"
(4.4407895)					
"	-3.2097217	-3.2457625	0.4438875	0.1350954	-0.11-6396
"	"	"	0.10642	0.1000554	"
"	"	"	0.2928584	0.1981216	"
(")					
"	-3.2467625	-3.2097217	0.1350954	0.4438875	"
"	"	"	0.1000554	0.10642	"
"	"	"	0.1981216	0.2928584	"
<hr/>					
0.765	-3.1377456	-3.1377456	0.4597794	0.14012	-0.1496144
"	"	"	0.14012	0.4597794	"
"	"	"	0.2601283	0.2601283	"
(4.4117647)					
"	-3.1880357	-3.2408687	0.4283218	0.1300714	-0.1125555
"	"	"	0.1060991	0.1000427	-0.1125554
"	"	"	0.2902707	0.1997466	"
"					
"	-3.2408687	-3.1880357	0.1300714	0.4283218	-0.1125555
"	"	"	0.1000427	0.1060991	-0.1125554
"	"	"	0.1997466	0.2902707	"
<hr/>					
0.77	-3.107638	-3.107638	0.4565122	0.1424274	-0.1589428
"	"	"	0.1424274	0.4565122	"
"	"	"	0.2563967	0.2563967	"
(4.3831169)					
"	-3.1424376	-3.2805362	0.4888698	0.15227	-0.1124166
"	"	"	0.1062084	0.1009989	-0.1124165
"	"	"	0.2926401	0.1999328	"
"					
"	-3.2805362	-3.1424376	0.15227	0.4888698	-0.1124166
"	"	"	0.1009989	0.1062084	-0.1124165
"	"	"	0.1999328	0.2926401	"

TABLA IV

PUNIOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "D"

Parámetros de Scott y Konynenburg (ξ, ζ, λ) = (0,0,0.4)

Parámetros de la Mezcla ($\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{22}$) = (1,0.6,1)

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	$\beta \omega$
0.3 (11.25)	-3.9278777	-8.9278777	0.9010915 0.0002707 0.0001332	0.0002707 0.9010915 0.0001332	-0.0002658 " "
0.4 (8.4375)	-6.4403729	-6.4403729	0.8596798 0.0026383 0.0016555	0.0026383 0.8596798 0.0016555	-0.0032525 " -0.0032524
0.5 (6.75)	-5.01400247	-5.140247	0.80645 0.0109851 0.0075894	0.0109851 0.80645 0.0075894	-0.0141717 " "
0.6 (5.5625)	-4.1091618	-4.1091618	0.7305030 0.0301429 0.0224048	0.031429 0.7305030 0.0224048	-0.0378694 " -0.0378693
0.7 (4.8214286)	-3.5002281	-3.5002281	0.595944 0.0821241 0.0562039	0.0821241 0.595944 0.0562039	-0.0778842 " -0.0778841
0.72 (4.6875)	-3.4043957	-3.4043957	0.5443719 0.1046535 0.0680975	0.1046535 0.5443719 0.0680975	-0.0880831 " -0.0880830
0.73 (4.623287)	-3.3598198	-3.3598198	0.5033596 0.1234913 0.0752019	0.1234913 0.5033596 0.0752019	-0.0934088 " -0.0934087
0.735 (4.5918367)	-3.3386252	-3.3386252	0.4701932 0.1395567 0.0794310	0.1395567 0.4701932 0.0794310	-0.0960824 " "
0.737 (4.5793758)	-3.3304735	-3.3304735	0.4391238 0.15516 0.0808181	0.15516 0.4391238 0.0808181	-0.0971323 " -0.0971324

.. continúa TABLA IV ..

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "D"

$$\left(\frac{1}{3}, S, A\right) = (0, 0, 0.4) ; (\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{22}) = (1, 0.6, 1)$$

T_r (β)	βM_1	βM_2	ρ_1	ρ_2	$\beta \omega$
0.7352948	-3.3389686	-3.3389686	0.5005095	0.1242122	-0.0953056
"	"	"	0.1242122	0.5005095	"
"	"	"	0.2516584	0.251967	"
(4.5906204)					
"	"	"	0.5005095	0.1242122	"
"	"	"	0.0959428	0.0959566	"
"	"	"	0.2516584	0.251967	"
"	"	"	0.1242122	0.5005095	"
"	"	"	0.0959566	0.0959428	"
"	"	"	0.251967	0.2516584	"
0.740	-3.3051576	-3.3051576	0.4967964	0.1255069	-0.106329
"	"	"	0.1255069	0.4967964	"
"	"	"	0.2524695	0.2524695	"
(4.5608108)					
"	-3.3166593	-3.3272045	0.4750846	0.1355055	-0.0989839
"	"	"	0.0869127	0.086131	"
"	"	"	0.2707453	0.2453065	"
"	-3.3272045	-3.3166593	0.1355055	0.4750846	"
"	"	"	0.086131	0.0869127	"
"	"	"	0.2453065	0.2707453	"
0.745	-3.2755231	-3.2755231	0.4886836	0.1293284	-0.1146014
"	"	"	0.1293284	0.4886836	"
"	"	"	0.2471394	0.2471394	"
(4.5302013)					
"	-3.2955535	-3.317257	0.4392487	0.1469436	-0.0998594
"	"	"	0.0770763	0.076901	"
"	"	"	0.282942	0.2295474	"
"	-3.317257	-3.2955535	0.1469436	0.4392487	"
"	"	"	0.076901	0.0770763	"
"	"	"	0.2295474	0.282942	"

TERNAS PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "D"

T_r (β)	βN_1	βN_2	e_1	e_2	βW
0.750	-3.2382595	-3.2382595	0.4802276	0.1216721	-0.1268751
"	"	"	0.1216721	0.4802276	"
"	"	"	0.2451419	0.2451419	"
(4.5)					
"	-3.2746077	-3.3074697	0.4388704	0.1477474	-0.1016847
"	"	"	0.0778359	0.0767145	"
"	"	"	0.2852755	0.2289935	"
"					
"	-3.3074697	-3.2746077	0.1477474	0.4388704	"
"	"	"	0.0767145	0.0778359	"
"	"	"	0.2289935	0.2852755	"
0.755	-3.2032015	-3.2032015	0.4782598	0.1217875	-0.1385001
"	"	"	0.1217875	0.4782598	"
"	"	"	0.2462918	0.2462918	"
(4.4701987)					
"	-3.2542504	-3.2976817	0.4363585	0.1477477	-0.1033932
"	"	"	0.0770976	0.076741	"
"	"	"	0.2863187	0.2294736	"
"					
"	-3.2976817	-3.2542504	0.1477477	0.4363585	"
"	"	"	0.0760741	0.0770976	"
"	"	"	0.2294736	0.2863187	"

TABLA V

PUNTOS TRIPLES MEZCLA SIMETRICA "E"

Parámetros de Scott y Konynenburg $(\xi, \zeta, \lambda) = (0, 0, 0.3)$

Parámetros de la mezcla $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_{12}) = (1, 0.7, 1)$

T_r (P)	βM_1	βM_2	l_1	l_2	$\beta \omega$
0.3 (11.25)	-8.9298868 " "	-8.9298868 " "	0.8991493 0.0021095 0.000133	0.0021095 0.8991493 0.000133	-0.0002654 " "
0.4 (8.4375)	-6.4508231 " "	-6.4508231 " "	0.8490493 0.0122743 0.0016451	0.0122743 0.8490493 0.0016451	-0.0032226 " -0.0032225
0.45 (7.5)	-5.6580104 " "	-5.6580104 " "	0.8156428 0.0230405 0.0037854	0.0230405 0.8156428 0.0037854	-0.0072624 " -0.0072623
0.5 (6.75)	-5.0432699 " "	-5.0432699 " "	0.7736868 0.0395634 0.0074262	0.0395634 0.7736868 0.0074262	-0.0138087 " -0.0138086
0.55 (6.136363)	-4.5584859 " "	-4.5584859 " "	0.7187795 0.064657 0.0130356	0.064657 0.7187795 0.0130356	-0.0232336 " -0.0232334
0.58 (5.8189655)	-4.3166672 " "	-4.3166672 " "	0.676375 0.0861439 0.0175815	0.0861439 0.676375 0.0175815	-0.0303234 " -0.0303233
0.6 (5.625)	-4.1729309 " "	-4.1729309 " "	0.6414775 0.1048665 0.0211634	0.1048665 0.6414775 0.0211634	-0.0356256 " -0.0356255
0.65 (5.1923077)	-3.8689452 " "	-3.8689452 " "	0.4972640 0.1922878 0.0321683	0.1922878 0.497264 0.0321683	-0.0505221 " "
0.663 (5.0904977)	-3.8029929 " "	-3.8029929 " "	0.3988296 0.2650159 0.0354205	0.2650159 0.3988296 0.0354205	-0.0545843 " -0.0545844

TABLA VI

TENSIONES INTERFACIALES MEZCLA SIMETRICA "A"

Tr	σ^{LiV}	σ^{LiV}	σ^{Li_2}	$\sigma^{LiV} + \sigma^{Li_2V}$
0.3	3.740749	3.743051	4.048522	7.481845
0.4	2.316352	2.316353	2.565097	4.632705
0.5	1.524341	1.524328	1.635388	3.048669
0.6	0.8727713	0.8727736	0.9594695	1.745051
0.7	0.3784027	0.3784156	0.4254128	0.756818
0.71	0.3350406	0.3350423	0.3769583	0.670083
0.72	0.2925253	0.2925254	0.3291596	0.585051
0.73	0.2507191	0.2507191	0.2818321	0.501438
0.74	0.209397	0.209397	0.2351074	0.418794
0.75	0.1681492	0.1681492	0.1886482	0.336230
0.77	0.0789603	0.7896903	0.096544976	0.157938
0.78	0.0139422	0.0139422	0.05245284	0.027884

TABLA VII

TENSIONES INTERFACIALES MEZCLA SIMETRICA "B"

T_r	σ^{11V}	σ^{12V}	σ^{11s}	$\sigma^{12V} + \sigma^{11s}$
0.3	3.911816	3.911816	3.615717	7.527533
0.4	2.42996	2.42996	2.253482	4.683442
0.5	1.501504	1.501504	1.396245	2.897749
0.6	0.8362531	0.8362531	0.7679609	1.604214
0.7	0.320903	0.320903	0.2663057	0.587209
0.74	0.1348981	0.1348981	0.07564145	0.210540

TABLA VIII

TENSIONES INTERFACIALES MEZCLA SIMETRICA "C"

T_r	σ^{LIV}	σ^{L2V}	σ^{L1L2}	$\sigma^{L2V} + \sigma^{L1L2}$
0.3	3.909435	3.909435	3.346772	7.256207
0.4	2.29854	2.29854	2.058517	4.357057
0.5	1.48537	1.48537	1.243912	2.729282
0.6	0.8100541	0.8100541	0.64449	1.454544
0.7	0.313733	0.313733	0.162283	0.476016
0.73	0.1061924	0.1061924	-	-

TABLA IX

TENSIONES INTERFACIALES MEZCLA SIMETRICA "D"

T_r	σ^{L_1V}	σ^{L_2V}	$\sigma^{L_1L_2}$	$\sigma^{L_2V} + \sigma^{L_1L_2}$
0.3	3.907324	3.907324	3.163898	7.071222
0.4	2.415651	2.415651	1.924727	4.340378
0.5	1.472895	1.472895	1.138261	2.611156
0.6	0.790584	0.790584	0.558476	1.34906
0.7	0.2542251	0.2542251	0.088455	0.342680

TABLA X

TENSIONES INTERFACIALES MEZCLA SIMETRICA "E"

T_r	σ^{L1V}	σ^{L2V}	σ^{L1L2}	$\sigma^{L2V} + \sigma^{L1L2}$
0.3	3.885851	3.885851	2.203077	6.088928
0.5	1.382382	1.382382	0.5529283	1.93531
0.6	0.6706204	0.6706204	0.0847611	0.755382

VII.- CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.-

Presentamos muy brevemente el trabajo de sistematización de mezclas binarias que realizaron van Konynenburg y Scott utilizando la ecuación de estado de van der Waals. Hemos sido explícitos tan solo en lo que respecta a los llamados sistemas simétricos, para lo cual expusimos algunos pasos que conducen a la línea crítica especial que poseen éstos. Dicho trabajo incluye por supuesto sistemas binarios con líneas que representan equilibrio de dos y tres fases (y de azeótropos en algunos casos) pero no nos han interesado los pormenores matemáticos para obtener esos datos. Baste decir que el método no es analítico sino numérico y que lo hemos pasado por alto en tanto no ha sido posible obtener esas mismas propiedades de bulto desde otra perspectiva. Por otra parte se ha intentado mostrar los fundamentos termodinámicos que justifican tal clasificación y demostrar de paso cuanta importancia conserva una ecuación de estado, ya de 100 años vieja, que en un nivel puramente fenomenológico reproduce bastante bien el comportamiento de muchas mezclas binarias reales. En este mismo nivel, los sistemas que hemos estudiado presentan hasta ahora un status "teórico". Los parámetros de atracción (vdW) que los caracterizan indican que las moléculas del mismo tipo se atraen con la misma intensidad en una y otra sustancia ($a_{11} = a_{22}$) lo cual no obsta para que sea otro el valor de la atracción cruzada (a_{12}). Un ejemplo hipotético sería el de una mezcla de enantiómeros o isómeros ópticos, pero hasta donde sabemos no existen todavía diagramas de estado como los aquí presentados. De cualquier manera esta situación hipotética no invalida la investigación sobre todas las propiedades de estos sistemas, incluyendo las de intercarra, ya que podría formar el a priori de nuevos y sorpresivos encuentros con sistemas reales.

De los puntos triples así obtenidos, utilizando el modelo de interfase propuesto por Varea et al, (27)*, hemos logrado una serie de tensiones interfaciales en cada mezcla y para distintas temperaturas, demostrándose así la eficacia y bondad del mismo. Puesto que el sentido de los resultados numéricos rebasa la comparación e interpretación aislada de cinco mezclas simétricas, quisiéramos concluir resituando estos datos den -

tro del marco en que naturalmente adquieren significación.

En la introducción a esta tesis mencionamos tres objetivos que ahora debemos considerar retrospectivamente, y conviene que el problema se enfoque desde otro ángulo, sin recurrir a ningún antecedente, excepto la aceptación de la existencia de tres fases en equilibrio en una mezcla binaria. Como lo hicimos en el capítulo III, (fig. 30), podemos representar esta situación imaginando una gota de la fase β colocada entre las fases α y γ . Puede suceder así, que el ángulo de contacto de la fase β sea o no cero. En tal caso es legítima la siguiente cuestión: ¿bajo que circunstancias ese ángulo puede anularse o dejar de ser cero? Heady y Cahn (J.Chem.Phys. 58, 896, (1973)) al investigar la nucleación en sistemas binarios cerca del punto crítico, accidentalmente encontraron que el ángulo de contacto sobre una tercera fase sólida se anulaba antes de que se alcanzara dicho punto. Posteriormente Cahn, (3)*, predijo teóricamente y por vez primera, que en la cercanía de un punto crítico una de las fases mojaría a la tercera excluyendo por tanto a la otra fase crítica. Esto puede ilustrarse así, suponiendo que $\sigma^{\alpha\gamma} > \sigma^{\alpha\beta}$.

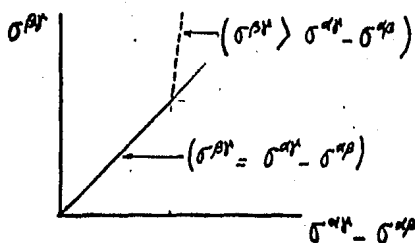


Fig. 51

Aquí el origen indica que $\sigma^{\beta\gamma} = 0$ y por tanto que las fases β y γ se han hecho críticas o que $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta}$. La curva de trazo grueso relaciona las tres tensiones interfaciales. El formulismo de Cahn nos dice entonces, que esta figura debe interpretarse como la transformación de una desigualdad en una igualdad y viceversa; sobre la línea a trazos se cumple que $\sigma^{\beta\gamma} > \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\alpha\beta}$ o que $\sigma^{\alpha\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ y el ángulo de contacto es mayor que cero, en cambio sobre el tramo recto es claro que $\sigma^{\beta\gamma} = \sigma^{\alpha\gamma} - \sigma^{\alpha\beta}$ o que $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ y el ángulo de contacto es cero. El punto exacto en que se pasa de una a

otra línea señala una transición de Cahn y la condición para que ella tenga lugar es la proximidad de un punto crítico. También de modo equivalente se puede decir que suficientemente cerca de un punto crítico (digamos el β^*), la interfase de mayor tensión (α^*) consiste de una capa extensa de la fase β , lo cual implica la validez de la regla de Antonoff, (v. pag. 49 y ss). En 1980 Moldover y Cahn, (Science 207, 1073), confirmaron experimentalmente estas ideas, reunidas bajo el título de punto crítico de mojado, utilizando una mezcla de metanol y ciclohexano.

Es pertinente preguntar ahora, si es posible obtener un esquema generalizado del comportamiento de las mezclas binarias con puntos triples, en relación a la transición de mojado. Por lo anteriormente expuesto es claro que en principio no hay dificultad alguna para construirlo. De hecho ya existe, (5)*, y creemos que el explicara grandes rasgos cuales son sus características, dota de significado a las conclusiones numéricas de este trabajo.

Recordemos que en el plano de clasificación de van Konynenburg y Scott, (fig. 6 pag. 23), todas las mezclas con valores de β y λ entre $0 \leq \beta \leq 1$ y $0 \leq \lambda \leq 1$, tienen puntos triples. ¿Que tipo de curvas de tensión interfacial (σ) contra temperatura reducida (T_r) se obtienen para distintas mezclas, representadas por otros tantos puntos sobre esta parte del plano? Según los resultados de este modelo existen 5 tipos clasificados como a, b, c, d y e, (v. fig. 52).

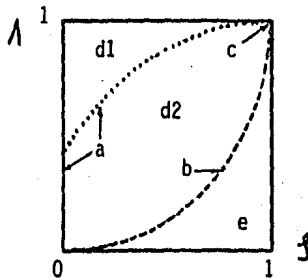
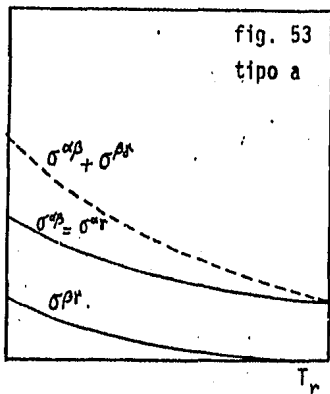


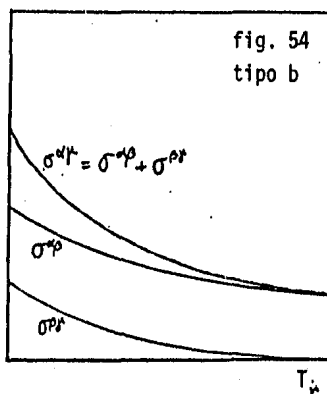
fig. 52

y cada tipo presenta aspecto similar al de las figuras 53, 54, 55, 56-57 y 58 respectivamente. En todas, σ^{α^*} , es la tensión de mayor valor y σ^{β^*} es la de la interfase líquido-líquido. Analizémoslas dejando hasta el final las de tipo a) y d).

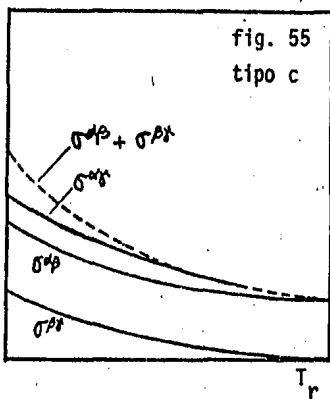
$\beta\sigma$



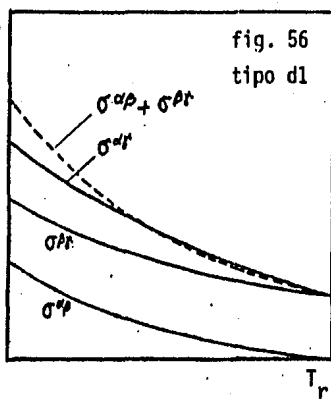
$\beta\sigma$



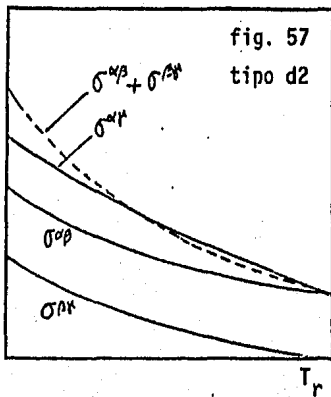
$\beta\sigma$



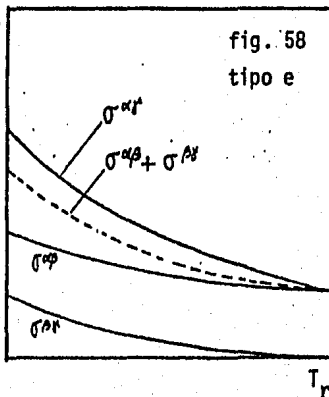
$\beta\sigma$



$\beta\sigma$



$\beta\sigma$



Las mezclas del tipo b), son las descritas por la regla de combinación de media geométrica: $a_{12} = (a_{11}a_{22})^{1/2}$, (v.pag.23). Ya que la suma de las dos tensiones menores es igual a la de mayor valor, la interfase no puede tener sino una sola estructura: la compuesta por los perfiles de las interfases $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$, (v.pag.52) y en consecuencia estas mezclas no presentan ninguna transición en la interfase y siempre hay mojado perfecto en todo intervalo de temperatura. La única mezcla del tipo c), es la representada por los valores $\beta = 1$ y $\lambda = 1$, que en términos de los parámetros de van der Waals equivale a $a_{22} \rightarrow \infty$ con a_{12}/a_{11} indeterminada, lo cual implica una total separación de los componentes. A bajas temperaturas se tiene la relación $\sigma^{\alpha\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ y por tanto la interfase es simple, pero a una cierta $T_w < T_c$, que depende de a_{12}/a_{11} , $\sigma^{\alpha\gamma}$ y $(\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma})$ se unen asintóticamente y la curva $\sigma - T_r$ permanece, hasta la temperatura crítica, como $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$, lo cual indica una estructura de interfase compuesta. Aquí el punto interesante es que la transición de mojado parece ser de 2º orden. En las mezclas tipo e), acotadas por la curva que representa la regla de combinación de media geométrica y las líneas $\beta = 1$ y $\lambda = 0$, se tiene en todo el intervalo de temperatura $\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma} < \sigma^{\alpha\gamma}$ y por tanto un régimen de mojado perfecto o de Antonoff ya que esta relación es imposible en una situación de verdadero equilibrio, (v.pag.51).

¿Qué sucede con las del tipo d1 y d2? Estas son mezclas localizadas en el área regida por las desigualdades $\beta^2 + (\lambda - 1)^2 < 1$ y $\lambda < 1$. A temperaturas bajas, la curva de $\sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ va por arriba de la de $\sigma^{\alpha\gamma}$ y al ir hacia $T_r = 1$, la cruza en algún punto donde $T_r = T_w$. Esto se ve tanto en la figura 56 como en la 57; la única diferencia es que en las de tipo d1, $\sigma^{\beta\gamma} > \sigma^{\alpha\beta}$ y es la interfase $\beta\gamma$ (líquido-líquido) la que experimenta la transición. En cambio en las de tipo d2, $\sigma^{\alpha\beta} > \sigma^{\beta\gamma}$ y la interfase $\alpha\beta$ hace las veces de la interfase $\beta\gamma$. La frontera de estos dos tipos de comportamiento se da a lo largo de la curva punteada que termina en ($\beta = 1$, $\lambda = 1$) y se origina en un punto del eje de las mezclas simétricas situado precisamente en el centro de la región "escudo", (v.fig.21, pag.35). En toda ella, $\sigma^{\beta\gamma} < \sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\beta\gamma} < \sigma^{\alpha\gamma}$, y en el eje $\beta = 0$, $\sigma^{\beta\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\gamma}$. Las mezclas que corresponden a la curva de puntos y a la porción del eje $\beta = 0$, con $\lambda < 0.43$, son las del tipo a) de la figura 53 y aquí

en todo el intervalo de temperatura $\sigma^{\alpha\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$, por lo que la estructura de la interfase $\alpha\gamma$ es simple. Según esto nuestra mezcla "B", con $\lambda = 0.45 > 0.43$, debería presentar un comportamiento del tipo d1 y en consecuencia una transición de interfase como la de "A" con $\lambda = 0.50$. Si esto no es así se debe a que no pudimos obtener datos de tensiones mas allá de $T_p = 0.74$ y antes del punto cuádruple con $T_p = 0.7592$, (v. tabla II, pags. 93.94).

Podemos ahora de paso aclarar una situación que al principio nos pareció confusa. En la página 51, hablando del triángulo de Newmann citamos un ejemplo hipotético de violación de la regla de Antonoff; éste proviene de una referencia de Rowlinson, (20)*, (J. Phys. Chem. 80, 1719, (1976)), y se decía que en un sistema simétrico por cerca que se esté de un punto de consolubilidad, en tanto vale la relación $\sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\gamma}$ y $\sigma^{\beta\gamma}$ es mayor que cero, debe suceder necesariamente que $\sigma^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ y nunca es posible que valga la regla de Antonoff en tales sistemas, es decir que haya mojado perfecto. Sin embargo por lo que se ha expuesto en relación a las características de mojado de los tipos a) y d) para $\lambda < 0.43$ se tiene la siguiente desigualdad $\sigma^{\beta\gamma} < \sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta}$ y en efecto $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\beta\gamma}$ para toda temperatura, sin importar que tan pequeña se haga $\sigma^{\beta\gamma}$. Por el contrario, para sistemas simétricos con $\lambda > 0.43$ tenemos que $\sigma^{\alpha\gamma} = \sigma^{\alpha\beta} < \sigma^{\beta\gamma}$ en algún intervalo de temperatura y como puede verse, al menos en nuestra mezcla "A" con $\lambda = 0.50$, es seguro que para alguna T_w se invierta la desigualdad $\sigma^{\beta\gamma} < \sigma^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\gamma}$, lo cual indica que obligatoriamente debe producirse un mojado de tipo d1. Así los sistemas simétricos se dividen, en este modelo, por el hecho de que experimenten o no transición de mojado; aseveración que contradice la suposición de que en ellos esto no puede acontecer.

Por último quisiéramos llamar la atención sobre el rumbo que lleva esta clase de estudios, al menos en el Dpto. de Fisicoquímica de la D.E.P. de esta facultad. En los sistemas que hemos revisado la inhomogeneidad se localiza en la interfase exclusivamente, pero existen otros en los que tal inhomogeneidad es periódica y ocurre en todo el volumen; tal es el caso de los cristales líquidos, que son las fases intermedias entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico. Cuando estas mesofases aparecen por una variación de temperatura se denominan termotrópicas y si es por un cambio de composición, lío

trópicas. De entre las primeras, la clase llamada esméctica ofrece el caso en que coexistan alternadamente lamelas y capas de moléculas no orientadas en el mismo sentido, incluso al azar como en la sección de una película de jabón. A esta situación podría adaptarse el modelo que se ha utilizado aquí, considerando las lamelas como el componente 1 y a las otras moléculas como el componente 2. Tendríamos así otro hipotético caso en donde $a_{11} = 1$, $a_{22} = 1$ y $a_{12} \neq 1$. Habría entonces que interpretar los datos numéricos de otra manera con el objeto de describir los cambios de la mesofase en conjunto. Sin embargo se reconoce, (16)*, que para tal fin, los obstáculos principales son las aproximaciones del modelo y se hace preciso tomar en cuenta el carácter de corto alcance de las fuerzas intermoleculares al describir las regiones interfaciales así como abandonar la suposición de campo pro medio.

B I B L I O G R A F I A

- (1)* Adam N.K. "The Physics and Chemistry of Surfaces"
Dover, New York, (1960)
- (2)* Adamson A.W. "Physical Chemistry of Surfaces"
John Wiley, New York, 1976
- (3)* Cahn J.W. J.Chem.Phys. 66,3667,(1977)
- (4)* Costas M.E. Tesis de Maestría D.E.P.G. Fac.Quim.UNAM, 1984
- (5)* Costas M.E., Varea C., Robledo A. Phys.Rev.Lett. 51,2394,(1983)
- (6)* Davies J.T. Rideal E.K. "Interfacial Phenomena" 2^aed.
Academic Press, New York, 1963
- (7)* De Boer J. Physica 73,1,(1974)
- (8)* Defay R., Prigogine I. "Surface Tension and Adsorption"
Longmans, London, 1966
- (9)* Furmann D., Griffiths R. Phys.Rev.A 17,1139,(1978)
- (10)* Gibbs J.W. "Scientific Papers"
Dover, New York, 1961
- (11)* Hicks C.P. J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, 73,597,(1977)
- (12)* Hicks C.P., Young C.L. Chem Rev. 75,119,(1975)
- (13)* Kac M., Uhlenbeck G., Hemmer P.C. J.Math.Phys. 4,216,(1963)
- (14)* Praunitz J.M. "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria"
Prentice Hall, New Jersey, 1969
- (15)* Prigogine I., Defay R. "Chemical Thermodynamics"
Longmans, London, 1954
- (16)* Robledo A. comunicación interna D.E.P.G. Fac.Quim.UNAM
- (17)* Robledo A. J.Chem.Phys. 72,1701,(1980)
- (18)* Rowlinson J.S. J.Stat.Phys. 20,197,(1979) (trad.al inglés)
- (19)* Rowlinson J.S. "Liquids and Liquids Mixtures" 2^a ed.
Butterworths, London, 1969

- (20)* Rowlinson J.S., Widom B. "Molecular Theory of Capillarity"
Clarendon Press, Oxford, 1982
- (21)* Schneider G.M. Adv.Chem.Phys. XVII,1,(1970)
- (22)* Schneider G.M. Chemical Thermodynamics, S.P.R. Chem.Soc.(1973)
- (23)* Scott R.L. J.Chem.Soc. Faraday Trans. II, 73, 356, (1977)
- (24)* Tavizón G. Tesis de Licenciatura Fac.Quim. UNAM, 1983
- (25)* Thomson C.J. "Mathematical Statistical Mechanics"
Princeton, New Jersey, 1972
- (26)* van Konynenburg P.H., Scott R.L. Philosophical Trans.Roy.Soc.
298, 495, (1980)
- (27)* Varea C., Valderrama A., Robledo A. J.Chem.Phys. 73, 6265, (1980)
- (28)* Widom B. J.Chem.Phys. 39, 2808, (1963)
- (29)* Widom B. J.Phys.Chem. 86, 869, (1982)