

00382
7
f.c.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS



**SOBRE LA TEORIA DE TENSION SUPERFICIAL
CERCA DE PUNTOS CRITICOS TERMINALES.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)
P R E S E N T A

FRANCISCO RAMOS GOMEZ

MEXICO, D. F.

300905 1980

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

XC8/235 s. 1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION	1
CAPITULO I: Puntos Críticos y la Teoría de Interfases de Van der Waals, Cahn-Hilliard.	
1.1 Exponentes de punto crítico	6
1.2 Bosquejo de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard	15
CAPITULO II: La Teoría de Griffiths.	
2.1 Introducción	27
2.2 La región de tres fases	39
CAPITULO III: Tensión Superficial Cerca del Punto Crítico Terminal. Caso Clásico.	
3.1 Introducción	48
3.2 Tensión superficial sobre la isocora crítica	52
3.3 Tensión superficial sobre la isoterma	72
3.4 Desarrollo de la energía libre en términos de dos parámetros de orden	88

CAPITULO IV:	Tensión Superficial Cerca del Punto Crítico Terminal. Caso no Clásico.	
4.1	Introducción	113
4.2	La teoría de Fisk-Widom y el punto crítico terminal	115
CAPITULO V:	Tensión Superficial Cerca del Punto Tricrítico.	
5.1	Introducción	134
5.2	La teoría de Landau	143
5.3	Ilustración experimental	152
RESUMEN Y COMENTARIOS FINALES		159
BIBLIOGRAFIA		162

I N T R O D U C C I O N

El comportamiento crítico ha sido fuente de considerable interés en años recientes¹⁻³ Varias teorías se han utilizado, y varios experimentos se han llevado a cabo, en un esfuerzo de entender la naturaleza de los puntos críticos, donde varias cantidades físicas de sistemas que son, a primera vista, contrastantes, se comportan en forma sorprendentemente similar.

Uno de los aspectos de los fenómenos críticos que ha sido objeto de particular atención es el comportamiento, cerca del punto crítico, de la tensión superficial asociada con la interfase que separa dos fases de fluidos⁴.

Conforme un sistema con dos fases en equilibrio se aproxima a su punto crítico, la interfase se espesa, se difunde en las dos fases, y finalmente desaparece. Al mismo tiempo la tensión asociada con la interfase disminuye continuamente, y, en el punto crítico, desaparece. Probablemente el primer intento de entender el comportamiento de la tensión superficial fue hecho en 1894 por van der Waals⁵ en su teoría termodinámica de interfases. La teoría fue extendida por Cahn y Hilliard⁶ en 1958 y recibió extensión adicional posterior por Fisk y Widom.⁷

Quando un sistema consiste de tres fases en equilibrio, digamos α , β y γ , surgen más posibilidades de comportamiento crítico. Una posibilidad es aquella en la cual dos de las fa-

ses, digamos las fases β y γ , alcanzan su punto crítico mientras se mantienen en equilibrio con una fase no crítica α . Este punto crítico es esencialmente equivalente al punto crítico descrito arriba, y es llamado punto crítico terminal. Cuando no sólo dos, sino las tres fases se hacen idénticas simultáneamente, entonces se dice que el sistema está en su punto tricrítico.

Griffiths⁸ ha propuesto un modelo termodinámico para describir la vecindad de un punto tricrítico. En su modelo, Griffiths utilizó la filosofía de Landau de un desarrollo en términos de un parámetro de orden y propuso que, cerca del punto tricrítico, la energía libre del sistema puede desarrollarse en una serie de potencias de un parámetro de orden como

$$F = a_1 \psi + a_2 \psi^2 + a_3 \psi^3 + a_4 \psi^4 + \psi^6$$

donde las a_j son campos modelo los cuales están relacionados con los campos físicos (temperatura, presión, potenciales químicos, etc.)

Por otro lado, la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard y la teoría de Griffiths han sido usadas por Widom para describir el comportamiento de la tensión superficial en la vecindad inmediata al punto crítico terminal. En sus cálculos, Widom evaluó la tensión superficial a lo largo de dos trayectorias esencialmente distintas a través del punto crítico terminal. A lo largo de la primera trayectoria, la composición del sistema se mantiene fija en el valor correspondiente al punto crítico

terminal mientras se varía la temperatura. A lo largo de la segunda trayectoria la temperatura se mantiene fija mientras se varía la composición.

La mayor parte de este trabajo será dedicada a un estudio del comportamiento de la tensión superficial cerca del punto crítico terminal, a lo largo de las trayectorias descritas arriba. Un bosquejo de la tesis es como sigue.

Dedicaremos el Capítulo I a considerar los exponentes de punto crítico, los cuales han jugado un importante papel en la caracterización numérica del comportamiento crítico. El resto del Capítulo será dedicado a la descripción de las ideas principales en la teoría de tensión superficial de van der Waals, Cahn-Hilliard.

El Capítulo II será utilizado para discutir las condiciones bajo las cuales puede existir un punto tricrítico, y para presentar algunas de las propiedades del modelo de Griffiths; las predicciones del modelo para la región donde tres fases co existen será motivo de principal atención.

En el Capítulo III seguiremos las ideas de Widom, pero describiremos el comportamiento de la tensión superficial en una región no restringida a la vecindad inmediata del punto crítico terminal a lo largo de las dos trayectorias descritas arriba. Mediante el relajamiento de una de las restricciones de su modelo, permitiremos también que la teoría acomode la variedad más amplia de comportamientos de tensión superficial que se observan experimentalmente. La última sección de este Capítulo

se dedicará a un estudio del comportamiento de la tensión superficial para el caso en que la energía libre se considera una función de, y se desarrolla en, dos parámetros de orden. Esta sección fue motivada por el hecho de que algunos sistemas, incluyendo el Helio 4 en su punto lambda, requieren de al menos dos parámetros de orden para ser descritos adecuadamente.⁹

Aún cuando los resultados que se obtienen en el Capítulo III dan una idea cualitativamente buena sobre el tipo de comportamiento que debe esperarse cerca del punto crítico terminal, el utilizar la teoría del tipo campo promedio de Griffiths nos lleva a predecir, puesto que implícitamente asume, valores clásicos de los exponentes críticos, los cuales son reconocidamente incorrectos. En un esfuerzo para remediar esta situación, en el Capítulo IV usamos una energía libre que da mejor cuenta de las propiedades que se conocen acerca de una interfase cerca del punto crítico.

Utilizando la teoría de tensión superficial de van der Waals, Cahn-Hilliard con una energía libre de Griffiths, Lang, Lim y Widom¹⁰ han predicho que, conforme el punto tricrítico es aproximado a lo largo de una trayectoria en la que hay tres fases presentes, la tensión superficial debe anularse proporcionalmente a una potencia de $(T_c - T)$, esto es,

$$\sigma = c(T_c - T)^u ,$$

donde T_c es la temperatura tricrítica, c es una constante y $u = 2$. Usando argumentos de escalamiento, Widom ha confirmado

que $\mu = 2$. Demostrar que la teoría es capaz de predecir los valores correctos de la tensión superficial requiere del conocimiento del coeficiente c , el cual está relacionado con el coeficiente del término del cuadrado del gradiente en la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard. En el Capítulo V sugerimos un experimento que, en principio, debería proporcionar el valor de c . También obtenemos una relación entre la tensión superficial y la susceptibilidad que permitiría otra prueba experimental de la teoría.

C A P I T U L O I

Puntos Críticos y la Teoría de Interfases de Van Der Waals, Cahn- Hilliard.

1.1 Exponentes de Punto Crítico.

Uno de los fenómenos más sorprendentes que uno encuentra en la naturaleza es quizás un cambio de fase. En muchos casos cuando un sistema consiste de dos o más fases, éstas son totalmente distintas y las transiciones entre ellas son mas bien abruptas e inesperadas. Sin embargo, variando la temperatura, u otras variables termodinámicas, las fases pueden hacerse más y más similares en sus propiedades hasta que, en lo que se denomina el punto crítico, todas las diferencias desaparecen. Más allá de este punto sólo una fase homogénea está presente y todos los cambios son suaves y continuos.

Algunos de los ejemplos más familiares de un punto crítico son: i) Aquel donde termina la curva de coexistencia de un líquido y su vapor a valores característicos de la temperatura, presión y densidades T_c , P_c y ρ_c ; ii) El punto de solución crítica en una mezcla binaria, el cual determina la temperatura sobre la cual (o a veces debajo de la cual) las componentes se mezclan homogéneamente en cualquier proporción; iii) El punto de Curie de un cristal ferromagnético en el cual la magnetización espontánea se hace cero continuamente; iv) El punto lambda del helio líquido debajo del cual hay superfluidez y encima del cual no existe.

Más formalmente cuando ocurre una transición de fase, una o más primeras derivadas de los potenciales termodinámicos relevantes cambian discontinuamente como función de sus variables. Como ejemplo, en un fluido, cuyo potencial termodinámico apropiado puede ser la energía libre de Gibbs, $G(P,T)$, como función de P y T , el volumen específico $v = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$ es discontinuo a lo largo de la línea de presión de vapor.

Por otro lado, una transición es a veces caracterizada por el hecho de que las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos permanecen continuas mientras que derivadas de orden superior tales como la compresibilidad, el calor específico o la susceptibilidad, son divergentes o cambian discontinuamente en el punto de transición. Es para tales transiciones que el término "punto crítico" es usado. Debe mencionarse, sin embargo, que la palabra "punto" puede no ser siempre apropiada a menos que uno considere la variación de sólo un parámetro. En efecto, algunas mezclas exhiben "líneas" de puntos críticos; la línea lambda del helio líquido es otro ejemplo de línea de puntos críticos. Aunque esta distinción puede ser importante en el estudio de sistemas particulares, las cuestiones teóricas y experimentales son las mismas para todos los puntos críticos.

Una característica particularmente importantes del comportamiento crítico es el gran incremento en fluctuaciones microscópicas en la vecindad de un punto crítico, que anuncia la inminencia de la transición. Fluctuaciones de variables tales como la densidad, energía, etc., pueden alcanzar dimensiones ma-

oscópicas y, correspondientemente, las segundas derivadas relacionadas (calor específico, susceptibilidad, etc.), al igual que las intensidades de ondas electromagnéticas dispersadas por el sistema, se hacen muy grandes.

Resulta claro entonces que un problema de interés central en el estudio de fenómenos críticos, tanto experimental como teóricamente, es el determinar las leyes asintóticas que gobiernan el acercamiento a un punto crítico.

Puesto que gran parte de este trabajo se ocupará de la forma en que algunas cantidades físicas divergen a infinito o convergen a cero, conforme la temperatura u otras variables tienden a sus valores críticos, queremos aquí presentar algunas definiciones matemáticas relacionadas con cantidades que permiten caracterizar numéricamente al comportamiento crítico.

Se dice que una función positiva $f(x)$ varía como x^λ cuando x tiende a cero cuando

$$f(x) \sim x^\lambda \quad \text{cuando } x \rightarrow 0 \quad (1.1)$$

Más precisamente, esto significa que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\ln f(x)}{\ln x} \right\} = \lambda. \quad (1.2)$$

Desde luego, la ecuación (1.2) no significa que $f(x)$ es simplemente proporcional a x^λ pues, sin que haya contradicción alguno, términos de orden superior pueden existir. En el

caso más simple uno puede esperar que esos términos serán de la forma

$$f(x) = A x^\lambda (1 + ax + \dots) \quad x \rightarrow 0, \quad (1.3)$$

donde A es la amplitud de la singularidad y a es la amplitud del primer término de corrección. Con frecuencia se encuentra que la ecuación (1.3) es aplicable en la práctica y en tales casos no es muy difícil estimar λ de datos numéricos de $f(x)$.

A veces, sin embargo, pueden bien surgir complejidades tales como

$$f(x) = A | \ln x | x^\lambda (1 + ax + \dots) \quad x \rightarrow 0, \quad (1.4)$$

sin que haya contradicción con (1.1) o (1.2). Cuando esto ocurre puede resultar muy difícil, si no imposible, estimar el exponente λ de datos numéricos a menos que se disponga de conocimiento detallado sobre los términos de orden superior. En la práctica, en efecto, un factor logarítmico se parece a una potencia algebraica pequeña.

Estas definiciones generales ilustran algunas de las dificultades que pueden surgir al determinar las leyes asintóticas que gobiernan el acercamiento a un punto crítico. Queremos ahora ser más específicos y considerar ciertas cantidades que han jugado un papel importante en la comprensión y caracterización numérica del comportamiento crítico, es decir, los exponentes de punto crítico.

Arriba mencionamos un número de tipos de sistemas físicos que exhiben fenómenos críticos. Aunque lo cercano de las analogías teóricas entre esos sistemas, a primera vista, contrastantes, ha jugado un importante papel en el desarrollo de los fenómenos críticos, aquí dedicaremos nuestra atención a fenómenos críticos que ocurren en fluidos.

El punto crítico de un fluido se caracteriza, por debajo de la temperatura crítica T_c , por la anulación de la diferencia entre las densidades de un líquido y el vapor con que coexiste a una temperatura T y una presión P . De acuerdo con (1.1), el exponente β se define como

$$S_L - S_V \sim (T_c - T)^\beta. \quad (1.5)$$

Por encima de T_c , el punto crítico es más fácilmente caracterizado por la divergencia de la compresibilidad isotérmica

$$K_T = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Sobre la isocora crítica, $\rho = \rho_c$, esta divergencia está descrita por

$$K_T \sim (T - T_c)^{-\gamma}. \quad (1.6)$$

Si se aproxima T_c por debajo, K_T también diverge con el exponente correspondiente llamado γ' .

Puesto que K_T se hace infinita en el punto crítico, la

la isoterma crítica se vuelve horizontal en $\rho = \rho_c$. Para describir esta forma se define un exponente δ como

$$P - P_c \sim \text{sgn}(S - S_c) |S - S_c|^\delta. \quad (1.7)$$

Dos exponentes más, α y α' , se definen para caracterizar el comportamiento del calor específico a volumen constante, cuando el punto crítico es aproximado por arriba y debajo de la temperatura crítica, éste es

$$C_v \sim (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T > T_c) \quad (1.8a)$$

$$\sim (T_c - T)^{-\alpha'} \quad (T < T_c). \quad (1.8b)$$

También usados con frecuencia son los exponentes ν y ν' los cuales se refieren al comportamiento de la función de correlación por pares en la región crítica. La longitud de correlación ξ , la cual es una medida del rango de la función de correlación, se caracteriza por

$$\xi \sim (T - T_c)^{-\nu} \quad (T < T_c) \quad (1.9a)$$

$$\sim (T_c - T)^{-\nu'} \quad (T > T_c). \quad (1.9b)$$

La anulación de la tensión superficial asociada con la interfase entre dos fases en equilibrio se caracteriza por un ex-

ponente μ definido por

$$\sigma \sim (T_c - T)^\mu. \quad (1.10)$$

Existen otros exponentes críticos que han sido definidos. Sin embargo, los mencionados aquí, y resumidos en la tabla I, son quizás los más ampliamente conocidos y los que son relevantes a este trabajo. Debe mencionarse que no existe razón, teórica o experimental, para suponer que los valores numéricos de los exponentes definidos por debajo y por encima de la temperatura crítica difieren.

Uno de los aspectos más interesantes de los exponentes de punto crítico es que, a pesar del hecho de que los valores críticos de las variables termodinámicas que caracterizan a un sistema (temperatura, presión, densidad, etc.) varían de sistema a sistema, existe una clara similitud entre los valores que se encuentran experimentalmente para cada exponente. Algunos de esos valores se muestran en la tabla II. Un número de teorías se ha usado también para predecir los valores de los exponentes críticos. Las predicciones de aquellas, que discutiremos más tarde, llamadas teorías clásicas, se incluyen también en la tabla II. En este punto debemos mencionar que aunque, como es obvio en la tabla II, las teorías clásicas fracasan al predecir correctamente los valores observados, éstas han sido, como veremos más tarde, de gran utilidad para la comprensión de los rasgos generales del comportamiento crítico.

Otra razón por la que se ha dirigido tanto esfuerzo hacia

Exponente

definición

$$(t = 1 - \frac{T}{T_c})$$

α

$$C_v \sim |t|^{-\alpha}$$

Calor específico a volumen constante $V=V_c$.

β

$$\rho_L - \rho_G \sim (-t)^\beta$$

Diferencia de las densidades líquido-gas
(o forma de la curva de coexistencia).

γ

$$\kappa_T \sim |t|^{-\gamma}$$

Compresibilidad Isotérmica.

δ

$$P - P_c \sim |\rho_L - \rho_G|^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$$

Isoterma crítica.

ν

$$\xi \sim |t|^{-\nu}$$

Longitud de correlación.

μ

$$\sigma \sim (-t)^\mu$$

Tensión superficial.

TABLA I. Exponentes de punto crítico.

Sistemas	α	β	γ	δ	ν	μ
Clásico	0	$\frac{1}{2}$	1	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
CO ₂	0.10	0.321	1.24	4.85	0.63	1.281
Xenon	0.11	0.329	1.23	4.74	0.60	1.287
SF ₆	0.08	0.321	1.28	4.99	0.64	1.286

TABLA II. Valores de los exponentes de punto crítico.

la investigación de los exponentes críticos, es la existencia de un número de relaciones entre ellas. Estas relaciones surgen de consideraciones termodinámicas y Mecánico Estadísticas fundamentales y por lo tanto no son particulares al sistema en consideración.

Aunque utilizando argumentos termodinámicos las relaciones pueden expresarse sólo como un conjunto de desigualdades, un tratamiento alternativo que involucra la suposición, conocida como hipótesis de ley de escalamiento¹², de que ciertas funciones termodinámicas son funciones homogéneas de sus variables, predice que las desigualdades son válidas como igualdades.

Puesto que mas tarde utilizaremos algunas de ellas, en la tabla III presentamos algunas de las relaciones ahora conocidas.

Dedicaremos la siguiente sección a una breve descripción de una de las teorías clásicas mencionadas arriba. Esta es la teoría de interfases de van der Waals, Cahn-Hilliard.

1.2 Bosquejo de la Teoría de Van der Waals, Cahn-Hilliard.

El equilibrio entre dos fases se caracteriza, entre otras cosas, por el hecho de que la densidad en cada fase se mantiene constante hasta alcanzar la interfase, donde varía continuamente al valor característico de la otra fase. Un perfil de densidad típico está representado en la figura 1.1, donde la densidad ρ se muestra como función de la distancia z perpen

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2$$

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2$$

$$\gamma \geq \beta(\delta - 1)$$

$$\mu + \nu = 2 - \alpha$$

$$d\nu = 2 - \alpha$$

$$\mu = (d - 1)\nu$$

$$2 - \alpha = \gamma + 2\beta$$

TABLA III. Relaciones entre exponentes de punto crítico.
(d = dimensionalidad del sistema).

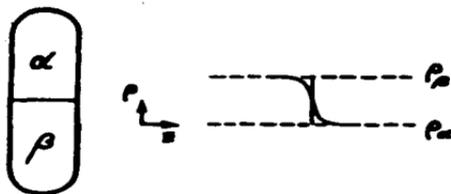


Figura 1.1. Perfil típico de la densidad ρ como función de la distancia z perpendicular a la interfase.

dicular a la interfase entre dos fases α y β .

Asociada con la estructura de la interfase, la cual está dada por el perfil de densidad, existe una tensión superficial que representa a la energía libre por unidad de área de la interfase.

En el punto crítico las fases en equilibrio se hacen idénticas, la interfase entre ellas desaparece y la tensión superficial se anula.

Aquí queremos presentar brevemente una teoría que nos permite determinar el perfil de densidad y su relación con la tensión superficial.

En 1958 Cahn y Hilliard propusieron una teoría para determinar las propiedades de una interfase entre dos fases en coexistencia cerca del punto crítico. La teoría es, de hecho, una extensión de otra anterior debida a van der Waals, y ha sido desde entonces extendida por Fisk y Widom⁷. Hablaremos más de la última más adelante.

Cahn y Hilliard presentaron su teoría en términos que resultaban apropiados a una solución binaria, pero es de hecho aplicable a una amplia variedad de sistemas físicos cuyo comportamiento cerca del punto crítico puede ser descrito en términos de un parámetro de orden. Aunque no existe prescripción alguna sobre precisamente qué cantidad física juega el papel del parámetro de orden para cada sistema, en general puede pensarse que éste es alguna combinación lineal de las variables de densidad o composición del sistema. Como tal, el parámetro

de orden puede considerarse una medida numérica de la cantidad y tipo de orden que existe en la vecindad del punto crítico. Además de esto, el parámetro de orden tiene varias propiedades. Puede tender a cero continuamente conforme la temperatura tiende a su valor crítico T_c . Por debajo de T_c , el parámetro de orden puede tomar dos o más (dependiendo del número de fases en coexistencia) valores diferentes, a pesar de que el sistema esté caracterizado por un conjunto único de valores de sus campos (presión, temperatura, potenciales químicos, etc.).

A manera de ejemplo, el parámetro de orden apropiado a la transición de fase líquido-gas es la densidad menos la densidad crítica, $\rho - \rho_c$. Por debajo de T_c , cuando el líquido está en contacto con vapor, el parámetro de orden toma dos valores: el valor positivo $\rho_l - \rho_c$, el cual es el valor apropiado a la fase líquida, y el valor negativo $\rho_v - \rho_c$, el cual es el valor apropiado a la fase vapor. Además, $\rho - \rho_c$ tiende a cero continuamente conforme el sistema se acerca a su punto crítico.

Consideremos ahora un sistema que consiste de dos fases α y β en equilibrio (que pueden ser dos líquidos o un líquido en equilibrio con su vapor), para el cual el parámetro de orden apropiado está representado por X . Sean X_α y X_β los valores de X en el bulto de las fases α y β .

Para que el hilo de la teoría resulte más fácil de seguir, usemos como referencia un sistema cuyas fases α y β en equilibrio son, respectivamente, un líquido con una componente y

su vapor. Así pues, X puede pensarse como igual a $\rho - \rho_c$ y, en conformidad, $X_\alpha = \rho_v - \rho_c$ y $X_\beta = \rho_l - \rho_c$.

Sea $f(x)$ la densidad de energía libre del sistema como función de X .

Si la densidad de energía libre, $f(x)$, es una obtenida de alguna teoría de campo promedio apropiada, la cual para nuestro ejemplo sería la teoría de van der Waals, entonces, como se muestra en la figura 1.2a, donde tal densidad de energía libre está representada por una línea continua, $f(x)$ tiene una "joroba" en la región correspondiente a la de dos fases $\rho_v - \rho_c = X_\alpha < X < X_\beta = \rho_l - \rho_c$. La interpretación clásica de $f(x)$ en la región donde la "joroba" está presente, es que ésta es la densidad de energía libre de un fluido constreñido a existir en una sola fase; este fluido constreñido es estable mientras $\frac{df^2}{d\rho^2}$ (i.e., la compresibilidad) es mayor que cero, pero totalmente inestable en la parte de la joroba donde $\frac{d^2f}{d\rho^2} < 0$ (i.e., entre los dos puntos de inflexión de $f(x)$).

En la figura 1.2a también se muestra una línea recta punteada que en la región $X_\alpha < X < X_\beta$ proporciona la llamada construcción de doble-tangente, la cual es equivalente a la construcción de áreas iguales que Maxwell propuso para eliminar la región inestable mencionada arriba.

La diferencia entre $f(x)$ y la línea recta es una función, que de aquí en adelante llamaremos $-V(x)$, que juega un importante papel en el estudio de interfaces. Como se muestra en la figura 1.2b, $-V(x)$ es una función positiva, y es, como vere-

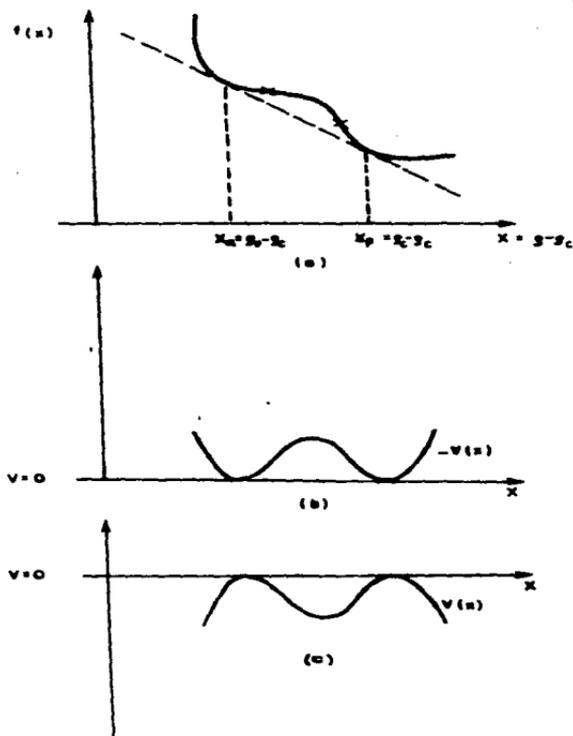


Figura 1.2. (a) Densidad de energía libre del tipo campo promedio; (b) y (c) muestran $-V(x)$ y $V(x)$ respectivamente donde $-V(x)$ es una contribución a la densidad de energía libre de exceso, y se obtiene de la diferencia entre $f(x)$ y la línea punteada que aparece en (a).

mos, una contribución a la densidad de energía libre interfacial o de exceso. La figura 1.2c muestra la función $V(x)$ correspondiente, la cual se muestra también en la figura 1.3 debajo de la figura de equilibrio entre fases a la que corresponde.

De acuerdo a la teoría de interfases de van der Waals, Cahn-Hilliard, cerca del punto crítico la densidad de energía libre interfacial es la suma de dos términos, el primero de los cuales es la función $-V(x)$, y el segundo que es proporcional al cuadrado del gradiente de la composición, esto es,

$$\Psi(z) = -V(x(z)) + \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dz} \right)^2; \quad (1.11)$$

donde z es una distancia en la dirección perpendicular al plano de la interfase, y m es un coeficiente positivo de proporcionalidad.

La energía libre interfacial total es la integral de la densidad de energía libre sobre todo el espacio; pero X depende sólo de z , no de las coordenadas paralelas a la interfase, de manera que la energía libre interfacial por unidad de área es

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-V(x) + \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dz} \right)^2 \right] dz, \quad (1.12)$$

donde la dirección en que z aumenta se fija de manera que $x \rightarrow x_a$ cuando $z \rightarrow -\infty$, y $x \rightarrow x_b$ cuando $z \rightarrow \infty$.

El perfil de densidad de equilibrio $X(z)$ es aquel que

minimiza la funcional energía libre, y el valor mínimo en cuestión es la tensión superficial de equilibrio.

Antes de una mayor discusión sobre el problema termodinámico de encontrar el perfil de densidad y la tensión superficial entre dos fases, resultará útil que discutamos aquí una analogía mecánica que el problema encierra¹³.

Pensemos en $X(z)$ como la coordenada, con z el tiempo, de una partícula que se mueve sujeta a una energía potencial $V(x)$. Podemos entonces identificar $K = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dz}\right)^2$ con la energía cinética de tal partícula, y $E = V + K$ como la energía total. Siguiendo la analogía podemos también identificar al integrando de la ecuación (1.12) con la Lagrangiana de la partícula, $L = K + V$. Ahora debemos recordar (ver abajo de la ecuación (1.12)) que $x(z)$ es tal que $x \rightarrow \pm\infty$ cuando $x \rightarrow x_{g,\alpha}$; ésto es, si la partícula se moviera entre x_α y x_β , consumiría una cantidad infinita de tiempo en esos puntos. Para que ésto ocurra es claramente necesario que el movimiento de la partícula sea tal que la energía total de la partícula E sea igual al valor de $V(x)$ en sus dos máximos, el cual, como puede verse en la figura 1.3, es cero.

Con estas ideas en mente, podemos ver que el problema de encontrar el perfil de densidad $X(z)$ que minimiza la integral en la ecuación (1.12), es mecánicamente equivalente al de encontrar la trayectoria de una partícula de energía total cero sujeta a un potencial $V(x)$, y el valor mínimo de (1.12) corresponde a la acción dinámica evaluada sobre esa trayectoria. A-

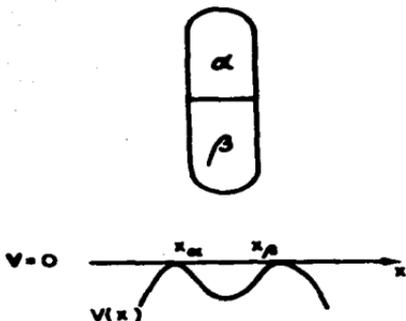


Figura 1.3. $V(x)$ visto como un potencial al que está sometida una partícula de energía total cero, que se mueve entre las posiciones x_α y x_β en donde $V = 0$. En el problema termodinámico x_α y x_β representan los valores que el parámetro de orden toma en las fases α y β .

demás. La ecuación para el perfil de densidad de equilibrio, no es otra que la ecuación de movimiento de la partícula dada por la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right),$$

la cual en nuestro caso queda

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial x} \quad (1.13)$$

Así pues, la ecuación (1.12) puede escribirse en las formas alternativas

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_{-\infty}^{+\infty} (-V + \kappa) dz \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{-2mV(x)} dx, \end{aligned} \quad (1.14)$$

donde la última expresión se obtiene usando (1.13).

Esta teoría podría generalizarse fácilmente para cubrir el caso en que la energía potencial de una dimensión $V(x)$, se reemplaza por otra de dos dimensiones $V(x,y)$. En este caso la energía cinética tendría la forma

$$K = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m \left(\frac{dy}{dt} \right)^2. \quad (1.15)$$

(Debe apreciarse que la ecuación (1.15) representa el caso par

ticularmente simple en que la energía cinética se ha diagonalizado mediante una selección adecuada de x y de y).

Las ecuaciones de movimiento estarían entonces dadas por

$$m \left(\frac{d^2 x}{dz^2} \right) = - \frac{\partial V(x, y)}{\partial x} \quad (1.16a)$$

$$m \left(\frac{d^2 y}{dz^2} \right) = - \frac{\partial V(x, y)}{\partial y}, \quad (1.16b)$$

y la tensión superficial se obtendría de

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (-v + \kappa) dz \quad (1.17)$$

evaluada sobre la trayectoria real $X(z)$, $Y(z)$.

Debemos mencionar que la importancia de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard no reside en su habilidad para producir resultados que son cuantitativamente correctos. En general, como es el caso con cualquier teoría clásica, no lo son. Sin embargo, la teoría proporciona un método simple para obtener los rasgos generales de la estructura de la interfase, así como el tipo de comportamiento que debe esperarse de la tensión superficial cerca del punto crítico.

C A P Í T U L O I I

La Teoría de Griffiths

2.1 Introducción.

Un punto tricrítico es el estado termodinámico en el cual tres fases en coexistencia se hacen idénticas simultáneamente. La notación "punto tricrítico" se utiliza para distinguir este estado termodinámico de aquel en el que sólo dos fases se hacen idénticas. El último es llamado simplemente punto crítico. Como ilustración de un punto crítico ordinario de dos fases, la figura 2.1a muestra un tubo cerrado que contiene una fase líquida, β , en equilibrio con una segunda fase, α , que puede ser su vapor o un líquido con el que no se mezcla; conforme la temperatura aumenta el sistema se acerca a su punto crítico, mostrado en la figura 2.1b, donde la interfase se espesa, se difunde en ambas fases y desaparece. Más allá del punto crítico (figura 2.1c) el sistema se convierte en uno con una sola fase homogénea $\alpha\beta$.

Análogamente se podría tener un tubo cerrado conteniendo tres fases fluidas α , β y γ , como en la figura 2.2a. Elevando la temperatura uno podría alcanzar el estado termodinámico, mostrado en la figura 2.2b (o en la 2.2c), en el cual la interfase superior (o la inferior) desaparece en presencia de una fase distinta γ (o α). Estos estados son esencialmente similares a un punto crítico, y con frecuencia se les llama puntos críticos terminales.

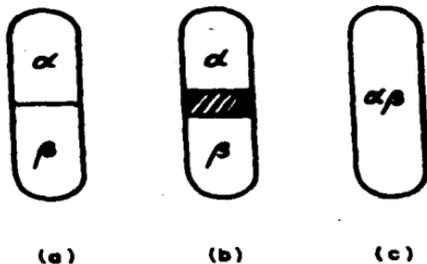


Figura 2.1. (a) Dos fases fluidas α y β que coexisten en equilibrio a temperatura menor que la temperatura crítica T_c ; (b) A $T = T_c$ las fases alcanzan su punto crítico; A $T > T_c$ se observa sólo una fase $\alpha\beta$ que resulta de la fusión de α y β .

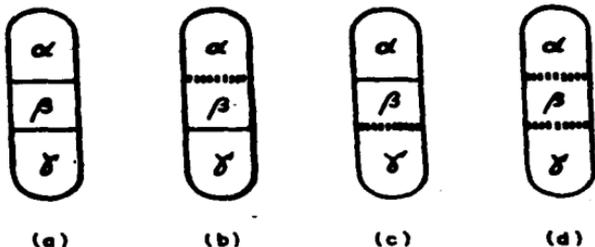


Figura 2.2. Tres fases α , β y γ en equilibrio; (b) y (c) Punto crítico terminal en el cual las fases α y β ($\delta \beta$ y γ) alcanzan su punto crítico mientras permanecen en equilibrio con la fase γ ($\delta \alpha$); (d) Punto crítico: tres fases se hacen idénticas al mismo tiempo.

Un estado termodinámico que también sería posible alcanzar es aquel mostrado en la figura 2.2d, en el cual ambas fases desaparecen simultáneamente, esto es, un punto tricrítico. Debe notarse que para observar los estados críticos mostrados en las figuras 2.1a-b y 2.2a-d, es en general necesario tener valores especiales no sólo de la temperatura, sino también de las densidades o composiciones de las diferentes componentes.

La condición necesaria para que un punto crítico o tricrítico (o puntos de orden superior) exista puede obtenerse de la regla de fase¹⁴. En su forma usual la regla de fase es: $f = c - p + 2$; donde f es el número de grados de libertad termodinámicos, c es el número de componentes químicas independientes, y p es el número de fases en equilibrio. Sin embargo, cada condición de criticidad, que requiere que la interfase entre dos fases desaparezca, es una restricción adicional y por lo tanto disminuye f en uno. En lo que a menudo se llama un punto crítico de orden P , en el cual P fases se hacen simultáneamente idénticas, se tienen $P - 1$ interfases que desaparecen y, por lo tanto, $P - 1$ condiciones de criticidad. Así pues, en ese punto,

$$f = c - p + 2 - (p - 1) = c - 2p + 3 \quad (2.1)$$

Puesto que $f > 0$, la condición para que haya un punto crítico

de orden P es

$$C \geq 2P - 3$$

(2.2)

Para un punto crítico ordinario, el cual en la notación presente es de segundo orden, $c > 1$. Para un punto tricrítico, en el cual $P = 3$, se tiene $c > 3$, y así sucesivamente.

Así pues de acuerdo con la regla de fase tenemos que para que un punto tricrítico exista, se requiere que el sistema con tenga al menos tres componentes. Debemos mencionar, sin embargo, que la existencia de puntos tricríticos es conocida en sistemas con sólo dos componentes (soluciones de los dos isótopos del helio He^3 , He^4), y en sistemas con sólo una componente (Metamagnetos).

La respuesta a esta aparente paradoja es que la condición que se obtiene de la regla de fase, es la condición necesaria para que el espacio termodinámico sea de dimensionalidad lo bastante grande, para que un punto tricrítico pueda localizarse sin la ayuda de alguna simetría existente.

De la regla de fase se obtiene que el espacio termodinámico de un sistema con tres componentes es de cuatro dimensiones, lo que significa que, para tal sistema, el punto tricrítico es un punto aislado en ese espacio y puede encontrarse sólo para

valores únicos de la presión, temperatura y composición química. Esto, en parte, explica porqué se conocen tan pocos ejemplos de puntos tricríticos, y porqué encontrar uno de ellos en un sistema cuyo espacio termodinámico es de menos de cuatro di men sio ne s (un sistema con menos de tres componentes), sería un evento extremadamente fortuito a menos que exista una simetría especial.

Estudios hechos en mezclas para las que se han localizado puntos tricríticos,^{15,16} nos han permitido conocer los rasgos generales de la región de tres fases, es decir, del conjunto de puntos en el espacio termodinámico en los que el sistema se separa en tres fases. Consideremos el diagrama de fase para un sistema de este tipo, en términos de la temperatura y tres variables de composición. La región de tres fases es un hipervolumen en este espacio, y el punto tricrítico se encuentra al valor máximo de la temperatura. Debe apreciarse que este hiper volumen es la contraparte de la curva de coexistencia correspondiente al equilibrio entre dos fases.

Para describir la topología de la región de tres fases nos referiremos a una sección isotérmica del espacio tetra-dimensional. Cada sección isotérmica está representada por un vo lumen en un espacio de variables de densidad ρ_1, ρ_2, ρ_3 ; una sección típica se muestra en la figura 2.3. Las coordenadas de un punto dentro de esta región representan un conjunto de va lo res que las densidades pueden tomar para que el sistema se separe en tres fases, digamos α, β y γ ; las composiciones re sultantes de cada fase yacen sobre una curva suave $ABB'C$, y

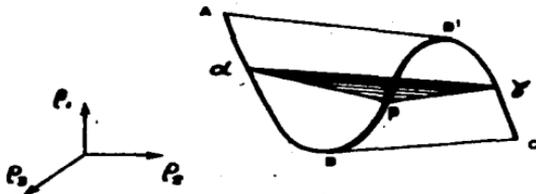


Figura 2.3. Sección isotérmica de la región de tres fases en el espacio de densidades. Los vértices del triángulo representan la composición de cada una de las fases en equilibrio. Las líneas AB' y BC son triángulos degenerados que representan el equilibrio entre una fase no crítica y dos en su punto crítico.

son los vértices de un triángulo. Dos puntos diferentes dentro del triángulo representan dos mezclas con diferentes cantidades relativas de las tres fases α , β y γ , pero con cada una de las tres fases siempre de la misma composición representada por los vértices del triángulo.

Así pues cada sección isotérmica de la región de tres fases puede verse como una pila de un número infinito de triángulos situados infinitamente cerca uno de otro. Las líneas rectas AB' y BC son triángulos degenerados que representan líneas de enlace entre una fase no crítica (en A o C) y una fase crítica (en B o B') en equilibrio. Tales líneas de enlace representan el equilibrio existente en los puntos críticos terminales mostrados en las figuras 2.2b y 2.2c, en donde la interfase $\alpha\beta$ (o $\beta\alpha$) desaparece aún en equilibrio con una tercera fase γ (o α). Aunque no se muestra en la figura 2.3, la región de tres fases está rodeada por regiones en las que sólo dos fases coexisten, y por una región en la que sólo una fase está presente.

Conforme la temperatura aumenta, la región de tres fases se contrae hasta que degenera en un punto: ese punto es el punto tricrítico.

Griffiths⁸ ha obtenido algunos de los rasgos característicos de la región de tres fases de un modelo tipo Landau^{17, 18} basado en un desarrollo de la energía libre, en términos de un parámetro de orden uni-dimensional, alrededor del punto tricrítico. En su discusión, Griffiths hace la importante distin-

ción entre dos clases de variables termodinámicas intensivas: campos y densidades¹⁹. El llama "campos" a aquellas variables como presión, temperatura, potencial químico, etc. que toman el mismo valor en cada una de las fases en coexistencia; a aquellas variables que toman valores diferentes en cada fase coexistente, tales como la fracción molar, él nombra "densidades".

Con esto en mente, Griffiths supone la existencia de un parámetro de orden unidimensional, del que puede pensarse como una densidad, y, siguiendo la misma filosofía que Landau uso en su teoría termodinámica de puntos críticos ordinarios¹⁷, él supone que, cerca del punto tricrítico, una energía libre apropiada puede desarrollarse en una serie de potencias del parámetro de orden como

$$F = a_1 \psi + a_2 \psi^2 + a_3 \psi^3 + a_4 \psi^4 + \psi^6 \quad (2.3)$$

donde las a_j con campos del modelo que están relacionados con los campos físicos por alguna combinación lineal dada por

$$a_j = \sum_{k=1}^N \alpha_{jk} (f_k - f_{k_2}) \quad (2.4)$$

donde α_{jk} es una matriz de números reales con determinante distinto de cero, y f_{kt} son los valores de f_k en el punto tricrítico.

Para obtener las propiedades de su modelo, Griffiths no utilizó la $F(\psi)$ definida en (2.3) sino una energía libre que depende sólo de los campos a_j . Esta energía libre que, como veremos, está relacionada con la energía libre de un sistema termodinámico está dada por

$$\Omega = \Omega_r + \Omega_s, \quad (2.5)$$

donde la parte regular Ω_r es alguna función analítica de las a_j , y la parte singular se define como

$$\Omega = \min_{\psi} F(a_1, a_2, a_3, a_4; \psi). \quad (2.6)$$

Observando que una vez que $F(a_1, a_2, a_3, a_4; \psi)$ es minimizada se convierte en una función que depende sólo de los campos a_j , uno obtiene de (2.3) y (2.6) que Ω_s satisface la relación diferencial

$$d\Omega_s = - \sum_{j=1}^4 \bar{F}_j da_j \quad (2.7)$$

donde las \bar{F}_j , que son las densidades del modelo conjugadas a las a_j , están dadas por

$$\bar{F}_j = - \psi^i = \frac{\partial \Omega_s}{\partial a_j} \quad (2.8)$$

y la ψ que aparece en (2.8) es el valor para el cual Ω_s en (2.6) es minimizada. Si el mínimo de $F(a_1, a_2, a_3, a_4; \psi)$, para un conjunto particular de a_j , ocurre para dos, tres o más valores de ψ , estos valores diferentes están asociados con un número igual de fases en coexistencia.

Griffiths también define un conjunto de densidades σ_j que son los conjugados de los campos a_j relativos a Ω , ésto es,

$$d\Omega = - \sum_{j=1}^4 \sigma_j da_j \quad (2.9)$$

de manera que, de (2.5) y (2.7)

$$\sigma_j = - \frac{\partial \Omega}{\partial a_j} + \xi_j . \quad (2.10)$$

Para relacionar las densidades del modelo con un conjunto ρ_k , $k = 1, 2, 3, 4$, de densidades termodinámicas, Griffiths utilizó el hecho de que si f_k son los campos termodinámicos y Ω el potencial termodinámico correspondiente, entonces:

$$d\Omega = - \sum_{k=1}^4 S_k df_k \quad (2.11)$$

la cual con (2.9) y (2.4) da

$$S_k = \sum_{j=1}^4 \alpha_{jk} \sigma_j \quad (2.12)$$

Las ecuaciones (2.4) y (2.12) definen la relación entre los campos y densidades del modelo, a_j y σ_j , y los campos y

densidades termodinámicas.

En particular Griffiths hace notar que para mezclas de fluidos, y a condición de que las otras a_j se elijan correctamente, es posible asociar la temperatura con el campo del modelo a_4 , esto es,

$$a_4 \sim \frac{T - T_c}{T_c}$$

donde T_c es la temperatura tricrítica. Debemos mencionar sin embargo que, de nuevo con la condición de que las otras a_j se escojan correctamente, en principio es posible asociar la temperatura con un campo del modelo diferente de a_4 . Nosotros, de hecho, usaremos esa libertad más adelante en este trabajo.

2.2 La Región de Tres Fases.

Ya hemos visto que el espacio termodinámico apropiado para un punto tricrítico es uno de cuatro dimensiones. Sin embargo, la existencia de dos interfases que caracteriza a la región de tres fases impone dos restricciones sobre el sistema que disminuyen el número de grados de libertad, esto es, el número de campos independientes, de cuatro a dos. Con esto en mente, ahora vamos a discutir algunas de los razgos topológicos de la re-

gi6n de tres fases predichos por la teorfa de Griffiths.

Reescribiendo (2.3) en una forma que muestra explfcitamente los valores de coexistencia del par6metro de orden (para mayores detalles, vea el Capitulo III), Griffiths^B calcul6 la superficie de coexistencia en el hiperplano (a_1, a_2, a_3) . En particular, 6l encontr6 que para $a_4 < 0$ y a_3 en el intervalo $|a_3| < 4(-a_4/6)^{3/2}$ la superficie de coexistencia, mostrada en la figura 2.4a, incluye una lnea (BB' en la figura) de puntos triples, 6sto es, una regi6n de tres fases, la cual es trazada entre dos lneas de puntos crficos CB y C'B'. Los puntos de intersecci6n B y B' donde la lnea de puntos triples termina, corresponden a puntos crficos terminales. Conforme a_4 se hace menos negativo (figura 2.4b), la longitud de la lnea BB' disminuye hasta que, para $a_4 = 0$, se anula dejando s6lo una lnea C de puntos crficos para $a_4 > 0$ (figura 2.4c).

Griffiths tambi6n obtuvo el diagrama de fase en un espacio en que los campos $a_1, a_2,$ y a_3 son reemplazados por sus conjugados $\sigma_1, \sigma_2,$ y σ_3 definidos en la ecuaci6n (2.9). En este espacio, 6l encontr6 que para $a_4 < 0$ la lnea de puntos triples aparece como un volumen generado por una pila de tri6ngulos como la mostrada en la figura 2.3. Conforme a_4 se hace menos negativo el volumen se contrae hasta que se convierte en un punto para $a_4 = 0$. Cinco del n6mero infinito de tri6ngulos que generan cada secci6n para a_4 constante de la regi6n de tres fases se muestran en la figura 2.5. Como puede verse en

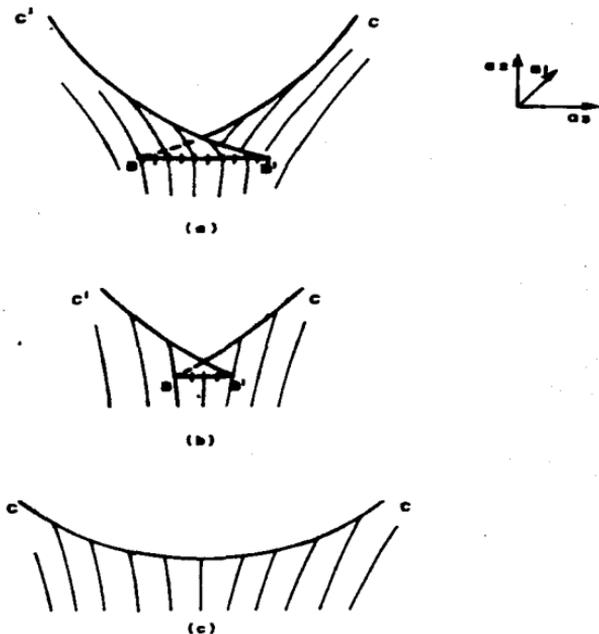


Figura 2.4. Diagrama esquemático que muestra las curvas de coexistencia y líneas críticas en el espacio de los campos (a_1, a_2, a_3) para (a) $a_4 < 0$; (b) $a_4 < 0$ pero de menor magnitud que en (a); (c) $a_4 > 0$. Las líneas críticas $C'B'$ y BC se convierten en la línea CC cuando a_4 rebasa el valor cero, donde la longitud de la línea de puntos triples se hace cero. Las superficies de coexistencia se indican con líneas delgadas. (con permiso de Griffiths⁸).

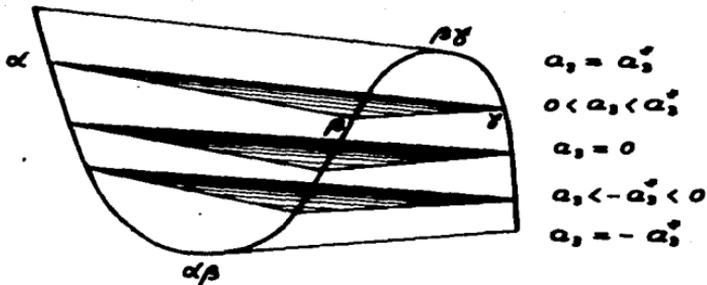


Figura 2.5. Se muestran cinco del número infinito de triángulos que generan cada sección de a_4 constante de la región de tres fases. Cada triángulo corresponde a un valor de a_3 tal que $|a_3| < 4(-a_4/6)^{3/2}$. Los triángulos correspondientes a $a_3 = \pm a_3^* = \pm (-a_4/6)^{3/2}$ son triángulos de generados que corresponden a líneas de enlace que representan el equilibrio entre una fase crítica y una no crítica.

la figura, cada triángulo corresponde a un valor particular de a_3 tal que $a_3 < 4(-a_4/6)^{3/2}$. Si ahora pensamos en la figura 2.5 como representativa de una sección de la región de tres fases para un sistema con fases α , β y γ en equilibrio, vemos que los triángulos correspondientes a $a_3 = a_3^* = 4(-a_4/6)^{3/2}$ y $a_3 = -a_3^* = -4(a_4/6)^{3/2}$, son triángulos degenerados que representan líneas de enlace entre una fase no crítica α ($\delta \gamma$), en equilibrio con una fase crítica $\beta\gamma$ ($\delta \alpha\beta$). Además si uno escoge un triángulo que corresponde a un valor particular de $0 < a_3 < a_3^*$, entonces, aumentando el valor de a_3 el triángulo correspondiente se acerca a la línea correspondiente al punto crítico terminal $\alpha - \beta\gamma$.

Al final de la sección 2.1 discutimos que, a condición de que los campos del modelo $a_j \neq k$ sean correctamente elegidos, es posible asociar la temperatura con el campo del modelo a_k . Si asociamos al campo del modelo a_3 con la temperatura de un sistema con tres fases en equilibrio, la trayectoria de a_3 creciente correspondería a una situación física, mostrada en la figura 2.6, en la que, cuando la temperatura aumenta, el sistema alcanza su punto crítico terminal $\beta\gamma$. También puede verse en la figura 2.5 que, cuando uno sigue una trayectoria de a_4 constante hacia el punto crítico terminal $\beta\gamma$ con valores crecientes de a_3 , las fases β y γ se hacen más y más similares mientras que las fases α y β se hacen más y más diferentes. Esta trayectoria fue seguida por Widom en sus cálculos de la tensión superficial de la interfase $\alpha\beta$ cerca del punto crítico terminal $\beta\gamma$. Como podría esperarse por la

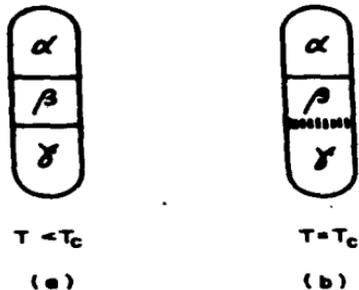


Figura 2.6. Se muestra un sistema de composición constante que (a) a temperatura menor que la crítica consiste de tres fases en equilibrio; (b) A $T = T_c$ alcanza su punto crítico terminal.

discusión anterior, sus resultados indican una tensión superficial siempre creciente conforme uno se mueve de la región de tres fases, a través del punto crítico terminal, a la región de dos fases.

Aunque la predicción de una tensión superficial siempre creciente mencionada arriba puede ser aplicable a algunos sistemas, ciertamente no es la más general, o común siquiera, en fluidos reales. Así pues, podemos preguntar si es que el modelo es capaz de acomodar el comportamiento opuesto, donde la tensión superficial disminuye al ir de la región de tres fases a la de dos fases.

Como una respuesta posible a esta cuestión, Fox²⁰ hizo notar que uno podría seguir una trayectoria diferente desde dentro de la región de tres fases al punto crítico terminal S_T . Sobre esta trayectoria el campo a_3 se mantiene fijo en algún valor apropiado mientras que el valor de a_4 se aumenta. Supongamos que empezamos con una configuración correspondiente a un valor dado de a_4 , como la mostrada en la figura 2.7a, y que escogemos el triángulo que en esta configuración corresponde a un valor particular de a_3 , digamos, $a_3 = na_3^* = n(-a_4/6)^{3/2}$ donde n es un número positivo menor que uno; tal triángulo estaría localizado entre el triángulo intermedio ($a_3 = 0$) y la línea de enlace correspondiente al punto crítico terminal. Si ahora aumentamos el valor de a_4 (figura 2.7b) hasta un valor a_4' , i.e., $0 > a_4' > a_4$, y localizamos al triángulo que en esta nueva configuración corresponde al valor fijo de $a_3 = na_3^*$ encontraremos que este triángulo está más cerca de la línea de

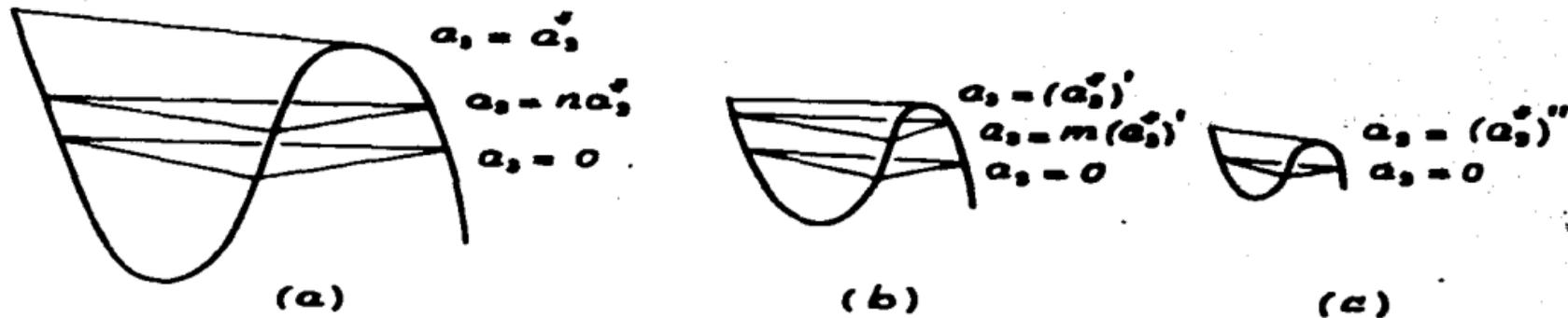


Figura 2.7. Tres secciones de a_4 negativa con $a_4 < a_4' < a_4''$, donde se muestra cómo un triángulo de a_3 constante puede evolucionar para diferentes valores de a_4 . En (a) $a_3' = 4(-a_4/6)^{3/2}$ y $n < 1$; en (b) $(a_3')' = 4(-a_4'/6)^{3/2}$ y $1 > m > n$; en (c) $(a_3'')'' = 4(-a_4''/6)^{3/2}$. El triángulo correspondiente a $a_3 = 0$ se muestra como referencia en las tres configuraciones.

enlace correspondiente al punto crítico terminal. La razón de esto es que en la configuración correspondiente a a_4' , la línea de enlace del punto crítico terminal corresponde a

$$(a_3^*)' = 4(-a_4'/6)^{3/2} < 4(-a_4/6)^{3/2} = a_3^*$$

de manera que $a_3 = na_3^* = m(a_3^*)'$, con $m > n$; es decir, el valor fijo de a_3 está más cerca del valor de $(a_3^*)'$ correspondiente a la línea de enlace del punto crítico terminal. Si uno continúa aumentando el valor de a_4 , puede ser posible que éste alcance un valor a_4'' que corresponda a una configuración, mostrado en la figura 2.7c, en la que a_3 corresponda a la línea de enlace del punto crítico terminal, es decir, $a_3 = (a_3^*)'' = -4(-a_4''/6)^{3/2}$.

Debemos ahora recordar que conforme el valor de a_4 es incrementado, la sección de la región de tres fases se contrae, esto es, las tres fases se hacen cada vez más similares. Así pues es concebible que, siguiendo esta trayectoria, se tenga una situación en la que no sólo las fases β y γ se hacen cada vez más similares, sino que, al mismo tiempo, las fases α y β lo hacen también.

En el siguiente Capítulo veremos que, en efecto, este resulta ser el caso.

C A P I T U L O I I I

Tensión Superficial Cerca del Punto Crítico Terminal. Caso Clásico.

3.1 Introducción.

Vamos a utilizar la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard^{5,6} para estudiar la tensión superficial cerca del punto crítico terminal. Como se discutió en el Capítulo I, de acuerdo con la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard, cerca del punto crítico la densidad de energía libre interfacial es la suma de dos términos: el primero de ellos es una función del valor local del parámetro de orden, $-V(x)$, y el segundo es proporcional al cuadrado del gradiente del parámetro de orden. Cuando la teoría requiere de una función del valor local del parámetro de orden, seguiremos a Griffiths⁸ y utilizaremos un polinomio de sexto orden en el parámetro de orden.

El comportamiento de la tensión superficial será estudiado conforme el sistema pasa a través del punto crítico terminal sobre dos trayectorias diferentes. Aquí definiremos las trayectorias y veremos como pueden llevarse a cabo en la práctica.

En la figura 3.1 se muestra una curva de coexistencia para equilibrio líquido-líquido en una mezcla con dos componentes. Para cada temperatura T los líquidos se encuentran también en equilibrio con vapor. La curva de coexistencia da la composición X (la cual podría ser la fracción de masa de una de las compo-

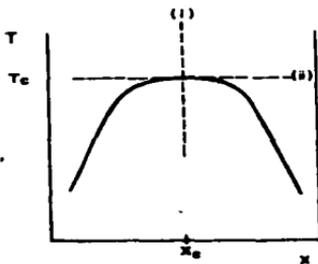


Figura 3.1. Curva de coexistencia para equilibrio líquido-líquido en una mezcla de dos componentes. X es una variable de composición. Las fases están en equilibrio con su vapor de manera que el punto de solución crítica es un punto crítico terminal. Las trayectorias (i) y (ii) son prototipos de las dos trayectorias a través del punto crítico terminal sobre las que se evalúa la tensión superficial.

mentes) de cada una de las dos fases líquidas como función de T . El punto X_c , T_c , que representa al punto de solución crítica es, debido a la presencia del vapor en equilibrio, un punto crítico terminal.

Las dos trayectorias alternativas a través del punto crítico terminal que consideraremos, están representados por las líneas punteadas (i) y (ii) en la figura 3.1.

Para la trayectoria (i) podemos pensar en un sistema que inicialmente se separa en tres fases α , β y γ en equilibrio, con α la fase vapor, como el mostrado en la figura 3.2a. Conforme la temperatura aumenta, el sistema pasa a través de un punto crítico terminal, mostrado en la figura 3.2b, en el cual las fases β y γ se funden en una todavía en equilibrio con una tercera fase α ; para temperaturas aún mayores el sistema consiste de la fase α en equilibrio con fase no crítica, digamos, β_c , como la mostrada en la figura 3.2c.

La segunda trayectoria, marcada (ii) en la figura 3.1, correspondería a un sistema en el cual la temperatura es variada mientras que su temperatura se mantiene fija en su valor crítico terminal; así pues, la trayectoria corresponde a una isoterma crítica. También se harán cálculos para el caso en que la temperatura toma valores cercanos pero no necesariamente iguales al crítico.

Aún cuando una energía libre con un parámetro de orden puede ser apropiada para describir a un número de sistemas, existen, como veremos, otros que requieren al menos dos parámetros de orden para ser adecuadamente descritos. Para ver si el uso de dos parámetros

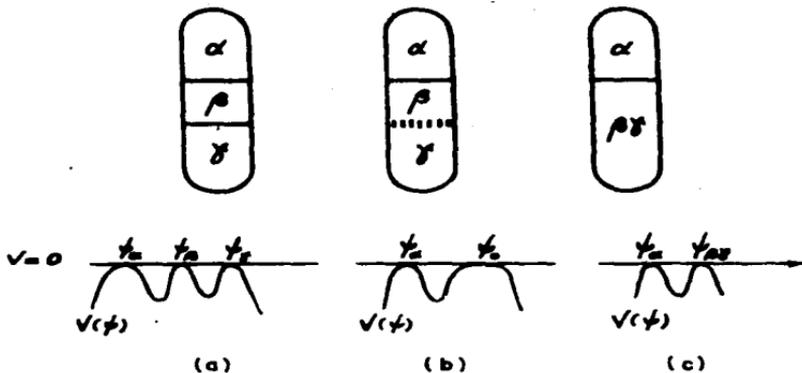


Figura 3.2. (a) Se muestra esquemáticamente un sistema con tres fluidas α , β y γ en equilibrio a $T < T_c$; (b) El sistema en (a) alcanza su punto crítico terminal; (c) El sistema en (b) a $T > T_c$. Debajo de cada figura se muestra la función $V(\psi)$ correspondiente.

de orden trae consigo un comportamiento significativamente distinto, la última sección de este Capítulo será dedicada a estudiar el comportamiento de la tensión superficial, para el caso en que la energía libre se considera una función de dos parámetros de orden en cuyos términos se desarrolla.

3.2 Tensión Superficial sobre la Isocora Crítica.

Aquí obtendremos una expresión para la tensión superficial sobre la isocora crítica cerca del punto crítico terminal .

Sea $-V(\psi)$ la densidad de energía libre termodinámica como función del parámetro de orden ψ . Sean ψ_α , ψ_β y ψ_γ los valores que el parámetro de orden toma en cada una de las tres distintas fases que coexisten en la región de tres fases; ψ_α en la fase crítica $\beta\gamma$, y $\psi_{\beta\gamma}$ en la fase no crítica . Siguiendo a Griffiths⁸, tomaremos $-V(\psi)$ como un polinomio de sexto orden en ψ . Resultará conveniente el que expresemos $-V(\psi)$ en una forma que muestra explícitamente los valores que el parámetro de orden toma en cada una de las fases en coexistencia. Así pues la forma de $-V(\psi)$ que usaremos para la región de tres fases, el punto crítico terminal y la región de dos fases son respectivamente

$$-\frac{V(\psi)}{V_0} = (\psi - \psi_\alpha)^2 (\psi - \psi_\beta)^2 (\psi - \psi_\gamma)^2 = F(\psi) + \psi_\alpha^2 \psi_\beta^2 \psi_\gamma^2, \quad (3.1a)$$

$$-\frac{V(\psi)}{V_0} = (\psi - \psi_0)^2 (\psi - \psi_0)^4 = F(\psi) + \psi_0^2 \psi_0^4, \quad (3.1b)$$

$$-\frac{V(\psi)}{V_0} = (\psi - \psi_0)^2 (\psi - \psi_0)^2 (\psi^2 + 2Q\psi + R^2) = F(\psi) + \psi_0^2 \psi_0^2 R^2, \quad (3.1c)$$

donde $R^2 > Q^2$ de manera que $-V(\psi) > 0$ y

$$R^2 = Q^2 \iff Q = -\psi_0. \quad (3.2)$$

ésto es., $R^2 = Q^2$ sólo en el punto crítico terminal. Si R^2 fuera igual a Q^2 para un valor de Q diferente a $-\psi_0$, entonces la ecuación (3.1c) sería equivalente a (3.1a) con $\psi_{\beta\gamma} = \psi_\beta$ y $Q = -\psi_\gamma$. En la figura 3.2 se muestra $-V(\psi)$ debajo de la figura de equilibrio entre fases a la que corresponde. En las ecuaciones (3.1 a-c), V_0 , R , Q , ψ_0 , ψ_β , ψ_γ , $\psi_{\beta\gamma}$ y ψ_0 son parámetros independientes de ψ que deben expresarse en términos de campos determinables experimentalmente. Con esta finalidad, y siguiendo a Griffiths, escribimos $F(\psi)$ en (3.1a-c)

$$F(\psi) = a_1 \psi + a_2 \psi^2 + a_3 \psi^3 + a_4 \psi^4 + \psi^6, \quad (3.3)$$

donde, como se vio en el Capítulo II, las a_j son cuatro campos del modelo que están relacionados con los cuatro campos ex-

perimentales independientes que se requieren para la descripción de un punto tricrítico. Sin embargo, debe notarse que pues to que nuestro interés se centrará en la descripción de un punto crítico terminal, sólo tres campos variables son a lo más verdaderamente independientes (ver abajo).

Encontremos primero la expresión correspondiente a la tensión superficial dentro de la región de tres fases. La energía libre de exceso termodinámica apropiada a esta región está dada por la ecuación (3.1a)

$$-V(\psi) = V_0 (\psi - \psi_a)^2 (\psi - \psi_p)^2 (\psi - \psi_b)^2 \quad (3.4)$$

Ahora de acuerdo con la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard,^{5,6,9} las tensiones superficiales correspondientes a la interfase no crítica $\alpha\beta$ y a la interfase crítica $\beta\gamma$ están dadas por la ecuación (1.14), esto es

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \int_{\psi_a}^{\psi_p} \sqrt{2mV(\psi)} \, d\psi = \sqrt{2mV_0} \int_{\psi_a}^{\psi_p} (\psi - \psi_a)(\psi_p - \psi)(\psi_b - \psi) \, d\psi \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{2mV_0} \psi_b (2\psi_p + \psi_a)^3, \end{aligned} \quad (3.5)$$

y

$$\sigma_{\alpha\beta} = \int_{\psi_p}^{\psi_b} \sqrt{-2mV(\psi)} \, d\psi = \sqrt{2mV_0} \int_{\psi_p}^{\psi_b} (\psi - \psi_a)(\psi - \psi_p)(\psi_b - \psi) \, d\psi =$$

$$= \frac{1}{4} \sqrt{2mV_0} (\psi_p + \psi_s) (\psi_s - \psi_p)^2. \quad (3.6)$$

Antes de que expresemos $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ en términos de los campos que pueden medirse en un experimento, debemos insistir en el hecho que la energía libre del modelo de Griffiths^B fue diseñada para describir la vecindad de un punto tricrítico, cuyo espacio termodinámico apropiado es uno de cuatro dimensiones; en este caso a_1, a_2, a_3 y a_4 se tomaban como cuatro campos variables, cada uno función de cuatro campos experimentales independientes.

Por otro lado el espacio termodinámico para la descripción de un punto crítico terminal es esencialmente tridimensional^D, esto es, un punto crítico terminal es un invariante en un sistema que, si consistiera de una sola fase no crítica, tendría tres grados de libertad.

Puesto que una descripción apropiada de un punto crítico terminal requiere a lo más de tres campos independientes, sólo tres de los cuatro campos del modelo de Griffiths estarán relacionados con campos físicos independientes, lo que significa que tendremos la libertad de escoger el valor del campo restante.

Es también importante notar que puesto que en el caso presente estamos restringiendo nuestra atención a estados en los que la fase α coexiste con al menos otra fase, tenemos a lo

mas dos grados de libertad, y, además, cuando tres fases coexisten el número de grados de libertad se reduce a uno.

El hecho de que cuando tres fases coexisten no todos los campos del modelo a_1 , a_2 , a_3 y a_4 son independientes, está implícitamente incluido en la forma de $-V(x)$ utilizada para describir a la región de tres fases. En efecto escribiendo $-V(\psi)$ explícitamente en potencias de ψ , uno puede mostrar de (3.1a) y (3.3) que dentro de la región de tres fases

$$\psi_a + \psi_p + \psi_d = 0 \quad (3.7a)$$

$$a_1 = \frac{1}{2} a_3 a_4 \quad (3.7b)$$

$$a_2 = \frac{1}{4} a_4^2 \quad (3.7c)$$

Las ecuaciones (3.7 a-c), más nuestra opción de escoger al valor de una de las a_j , dejan a una de ellas, a_3 , a_4 ó quizás alguna combinación de ellas, independientemente variable. Por el momento dejaremos abierta la cuestión de cuál de los campos del modelo, a_3 , a_4 ó combinación de ellos, ha de jugar el papel del campo físico independiente el cual elegiremos que sea la temperatura.

También de las ecuaciones (3.1a) y (3.3) es posible ver

que las relaciones explícitas entre los campos a_3 y a_4 , y los parámetros ψ_α , ψ_β y ψ_γ son

$$a_3 = -2 \psi_\alpha \psi_\beta \psi_\gamma, \quad (3.8a)$$

$$a_4 = 2 (\psi_\alpha \psi_\beta + \psi_\beta \psi_\gamma + \psi_\alpha \psi_\gamma), \quad (3.8b)$$

de lo cual es claro que ψ_α , ψ_β y ψ_γ son las raíces reales de la ecuación cúbica

$$\psi^3 + \frac{1}{2} a_4 \psi + \frac{1}{2} a_3 = 0. \quad (3.9)$$

Resolviendo la ecuación (3.9) uno encuentra que sus tres soluciones están dadas por

$$\psi_1 = A + B, \quad (3.10a)$$

$$\psi_{2,3} = -\frac{1}{2} A \pm \frac{A-B}{2}, \quad (3.10b)$$

donde

$$A, B = \left(-\frac{a_3}{4}\right)^{1/3} \left(1 \pm \sqrt{9}\right)^{1/3}, \quad (3.11)$$

y

$$\theta = 1 + \frac{2}{23} \frac{a_4^3}{a_3^3} \leq 0. \quad (3.12)$$

La condición de valores negativos de θ se impone para asegurar la existencia de las tres diferentes raíces reales ψ_α , ψ_β y ψ_γ que se requieren dentro de la región de tres fases. El valor máximo de $\theta = 0$ corresponde al punto crítico terminal en el cual dos de las raíces son idénticas.

Puesto que estaremos interesados en el comportamiento cerca del punto crítico terminal, resultará conveniente el que usemos las variables

$$A_3 = \frac{a_3 - a_3^*}{a_3^*}, \quad (3.13)$$

$$A_4 = \frac{a_4 - a_4^*}{a_4^*}, \quad (3.14)$$

donde a_3^* y a_4^* son los valores de a_3 y a_4 en el punto crítico terminal $\theta = 0$. De (3.7a) y (3.8 a-b) uno encuentra fácil

mente que en este punto crítico terminal (donde $\psi_B = \psi_Y = \psi_0$)

$$A_3 = A_3^* = 4 \psi_0^2 \quad (3.15a)$$

$$A_4 = A_4^* = -6 \psi_0^4 \quad (3.15b)$$

Sustituyendo (3.13) y (3.14), y usando (3.15 a-b) en (3.12) obtenemos

$$\begin{aligned} \theta &= 1 - \frac{(1+A_3)^2}{(1+A_4)^2} \\ &\approx -(3A_4 - 2A_3) + D(A_3^2, A_4^2, A_3 A_4, \dots) \quad (3.16) \end{aligned}$$

Usando el hecho de que cerca del punto crítico terminal A_3 y A_4 , y por lo tanto θ , son pequeños, uno puede desarrollar (3.11), y, sustituyendo la ecuación resultante en (3.10 a-b) se encuentra

$$\psi_0 = \psi_0^* = 2 \left(\frac{g_0}{4} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{1}{4} (-\theta) - \frac{10}{243} (-\theta)^2 + D[(-\theta)] \right\} \quad (3.17a)$$

$$\psi_2 = \psi_p = \left(\frac{Q_2}{4}\right)^{3/2} \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} (-\theta)^{3/2} + \frac{1}{4} (-\theta) - \frac{\sqrt{3}}{81} (-\theta)^2 + O[(-\theta)^3] \right\}. \quad (3.17b)$$

$$\psi_3 = \psi_v = \left(\frac{Q_3}{4}\right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{3}} (-\theta)^{3/2} + \frac{1}{4} (-\theta) - \frac{\sqrt{3}}{81} (-\theta)^2 + O[(-\theta)^3] \right\}. \quad (3.17c)$$

Las ecuaciones (3.17 a-c) con (3.16) nos dan las relaciones necesarias entre ψ_α , ψ_β , ψ_γ y A_3 , A_4 . Podemos ahora sustituir (3.17 a-c) en (3.5) y (3.6) para obtener

$$\Gamma_{\mu\nu} = \frac{2^3 \sqrt{2mV_0}}{4} \left(\frac{Q_2}{4}\right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{9} (-\theta) + \frac{2\sqrt{3}}{243} (-\theta)^2 + O[(-\theta)^3] \right\}. \quad (3.18a)$$

$$\Gamma_{\mu\pi} = \frac{4}{3\sqrt{3}} \sqrt{2mV_0} \left(\frac{Q_2}{4}\right)^{3/2} \left\{ (-\theta)^{3/2} + O[(-\theta)^2] \right\}. \quad (3.18b)$$

y utilizando (3.16) y (3.13 a-b) en (3.18 a-b) obtenemos finalmente

$$\Gamma_{\mu\nu} = \Gamma_0 \left\{ 1 + \frac{2}{3} (A_1 + \frac{4}{3} A_2) + \frac{2}{81\sqrt{3}} (3A_1 - 2A_2)^{3/2} + O[A_1^2, A_2^2, A_1 A_2] \right\}, \quad (3.19)$$

$$\Gamma_{\mu\pi} = \frac{4}{3\sqrt{3}} \sqrt{2mV_0} \left(\frac{Q_2}{4}\right)^{3/2} \left\{ (3A_1 - 2A_2)^{3/2} + O[A_1^2, A_2^2, A_1 A_2] \right\}. \quad (3.20)$$

donde

$$\sigma_0 = \frac{2\gamma}{4} \sqrt{2mV_0} \left(\frac{a_2^*}{4} \right)^{4/3} \quad (3.21)$$

es el valor que $\sigma_{\alpha\beta}$ toma en el punto crítico terminal $\beta\gamma$, y $(3A_4 - 2A_3) > 0$.

Ahora completaremos el cálculo obteniendo la tensión superficial correspondiente a la interfase no crítica $\alpha\beta$, mas allá del punto crítico terminal y dentro de la región de dos fases.

De la ecuación (3.1c) encontramos que la energía libre de exceso apropiada al interior de la región de dos fases está dada por

$$-V(\psi) = V_0 (\psi - \psi_a)^2 (\psi - \psi_{\beta\gamma})^2 (\psi^2 + 2Q\psi + R^2) ,$$

donde $R^2 > Q^2$ y $R^2 = Q^2$ si y solo si $Q = -\psi_{\beta\gamma}^{c.c.-P} = -\psi_0$.

Como antes, la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard predice

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha-\beta\gamma} &= \int_{\psi_a}^{\psi_{\beta\gamma}} \sqrt{-2mV(\psi)} \\ &= \sqrt{2mV_0} \int_{\psi_a}^{\psi_{\beta\gamma}} (\psi - \psi_a)(\psi_{\beta\gamma} - \psi) \sqrt{\psi^2 + 2Q\psi + R^2} d\psi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{12} \sqrt{2\mu_0} (\psi_{ps} - \psi_a)^2 \left\{ (1+5\lambda) [(1+\lambda)^2 + \psi] - (4+5\lambda) (\lambda^2 + \psi)^{3/2} \right. \\
&+ 12 (\lambda + \lambda^2 - \frac{1}{2}\psi) \left[-\frac{1}{2}(1+\lambda) [(1+\lambda)^2 + \psi] + \frac{1}{2} \lambda (\lambda^2 + \psi)^{3/2} \right. \\
&\left. \left. - \frac{1}{2} \psi \ln \frac{\sqrt{(1+\lambda)^2 + \psi} + 1 + \lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \psi} + \lambda} \right] \right\} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

donde

$$\lambda = -\frac{\psi_{ps} + Q}{\psi_{ps} - \psi_a} \quad (3.23)$$

$$\psi = \frac{R^2 - Q^2}{(\psi_{ps} - \psi_a)^2} \quad (3.24)$$

Como discutimos antes, la descripción de un punto crítico terminal requiere a lo mas de tres campos independientes. Puesto que en este caso una de las interfases, la no crítica, estará siempre presente, sólo dos de los campos independientes son necesarios en general.

Debe notarse, sin embargo, que existen muchas trayectorias (en el espacio de los campos) que empezando en el punto crítico terminal llevan a la región de dos fases, y que al seleccionar una de ellas perdemos un grado de libertad más. Vamos a hacer esa selección diciendo que nos moveremos sobre una trayectoria sobre la cual

$$\psi_{ps} = \psi_{ps}^{c.c.r.} = \psi_0 = -Q_0 . \quad (3.25)$$

Además, de (3.1c) y (3.3) uno puede obtener fácilmente que dentro de la región de dos fases

$$\psi_a + \psi_{ps} = Q , \quad (3.26a)$$

$$2\psi_{ps} \psi_a = a_4 + 3Q^2 - R^2 , \quad (3.26b)$$

$$R^2 = \frac{1}{3} a_4 + \frac{5}{3} Q^2 - \frac{1}{3} \frac{a_3}{Q} , \quad (3.26c)$$

$$a_2 = \frac{1}{3} a_4^2 + \frac{5}{3} Q^4 - \frac{1}{12} \frac{a_3^2}{Q^2} + a_4 Q^2 - \frac{2}{3} a_3 Q , \quad (3.26d)$$

$$a_1 = \frac{1}{6} Q \left(\frac{a_3}{Q} - 2Q^2 \right) \left(\frac{a_3}{Q} + 4Q^2 + 2a_4 \right) . \quad (3.26e)$$

Usando las ecuaciones (3.25) y (3.26 a-e) podemos expresar ψ_a , ψ_{ps} , Q y R^2 , así como a_1 y a_2 , en términos de los campos a_3 y a_4 . Como lo hicimos antes, dejaremos hasta el final la cuestión de cuál de estos últimos (o combinación de ellos)

ha de jugar el papel del campo independiente.

También de (3.23), (3.24), (3.25) y (3.26 a-b) tenemos

$$\chi = \frac{Q - Q_0}{Q + 2Q_0} \quad (3.27a)$$

$$\psi = \frac{R^2 - Q^2}{(Q + 2Q_0)^2} \quad (3.27b)$$

$$R^2 - Q^2 = \frac{1}{3} a_4 + \frac{2}{3} Q^2 - \frac{a_2}{3Q} \quad (3.27c)$$

y

$$Q^3 + \frac{2}{3} Q_0 Q + \left(\frac{1}{3} a_4 + \frac{2}{3} Q_0^2\right) Q + \frac{a_2}{4} = 0 \quad (3.28)$$

Por lo tanto, resolviendo (3.28) podemos tener Q , χ y ψ , y por lo tanto $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ como funciones de a_3 y a_4 .

Usando (3.14) y (3.15), la ecuación (3.28) puede reescribirse y obtener

$$Q^3 + \frac{2}{3} Q_0 Q - \frac{2}{3} Q_0 (1 + 2A_4) Q + \frac{a_2}{4} (1 + A_2) = 0 \quad (3.29)$$

Las tres solución Q_1 , Q_2 , Q_3 de la cual, para A_3 y A_4 pe-

queña, ésto es, cerca del punto crítico terminal, pueden desarrollarse para obtener

$$Q_1 = -\frac{Q_0}{2} + \frac{2}{\sqrt{3}} (-a)^{1/2} \left[\frac{1}{3} \alpha + \frac{4}{91} \alpha^3 + O(\alpha^5) \right], \quad (3.30a)$$

$$Q_2 = -\frac{Q_0}{2} + (-a)^{1/2} \left[1 - \frac{1}{3\sqrt{3}} \alpha - \frac{1}{18} \alpha^2 - \frac{4}{81\sqrt{3}} \alpha^3 + O(\alpha^5) \right], \quad (3.30b)$$

$$Q_3 = -\frac{Q_0}{2} + (-a)^{1/2} \left[1 - \frac{1}{3\sqrt{3}} \alpha + \frac{1}{18} \alpha^2 - \frac{4}{81\sqrt{3}} \alpha^3 + O(\alpha^5) \right], \quad (3.30c)$$

donde

$$Q = -\frac{q}{4} Q_0^2 \left(1 + \frac{4}{3} A_4 \right), \quad (3.31)$$

$$b = Q_0^3 \left(\frac{2}{3} A_4 - A_3 \right), \quad (3.32)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{23}{4}} \frac{b}{(-a)^{3/2}}. \quad (3.33)$$

Puesto que en el punto crítico terminal $A_3 = A_4 = 0$, y por lo tanto $\alpha = b = 0$, y $a = -\frac{9}{4} Q_0^2$ tenemos

$$Q_1^{c.e.p} = -\frac{1}{2} Q_0$$

$$Q_2^{c.e.p} = Q_0 = Q^{c.e.p}$$

$$Q_3^{c.e.p} = -2Q_0$$

lo que significa que la ecuación (3.30b) es la solución de (3.29) que es relevante al problema.

Usando (3.31-33) en (3.30b) obtenemos

$$Q = Q_0 \left[1 + A_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}} \alpha - \frac{1}{3} A_4^2 - \frac{1}{3\sqrt{3}} \alpha A_4 - \frac{1}{12} \alpha + D(A_3^2, A_4^2, \alpha^2 A_4, \alpha^2 A_4, \alpha A_3^2, \alpha A_3 A_4) \right] \quad (3.34)$$

Y si sustituimos (3.34) en (3.27c) y entonces en (3.27a) y (3.27b) obtenemos

$$\chi = \frac{1}{3} \left[A_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}} \alpha - \frac{2}{3} A_4^2 - \frac{1}{9} \alpha^2 + D(A_3^2, A_4^2) \right] \quad (3.35)$$

$$\varphi = \frac{1}{9} \left[-\sqrt{3} \alpha - \frac{2}{\sqrt{3}} \alpha A_4 - \frac{2}{3} \alpha^2 + D(A_3^2, A_4^2) \right] \quad (3.36)$$

También, de (3.25), (3.26a) y (3.34) podemos obtener

$$(\gamma_3 - \gamma_4)^4 = 21 Q_0^4 \left[1 + \frac{4}{3} A_4 - \frac{2}{3\sqrt{3}} \alpha + O(A_3^2, A_4^2) \right], \quad (3.37)$$

y de (3.31), (3.32) y (3.33)

$$\alpha = \frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{3}{2} A_4 - A_3 \right) + O(A_3^2, A_4^2). \quad (3.38)$$

Sustituyendo (3.28) en (3.37), (3.36) y (3.35), y utilizando la ecuación resultante en (3.22), finalmente obtenemos

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha-p_0} = \Gamma_0 \left\{ 1 + \frac{2}{3} (A_4 + \frac{4}{3} A_3) - \frac{8}{81} \sqrt{\frac{2}{3}} (3A_4 - 2A_3)^{3/2} \right. \\ \left. + O(A_3 \cdot A_4, A_3^2, A_4^2) \right\}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

donde $3A_4 - 2A_3 > 0$ y

$$\Gamma_0 = \frac{27}{4} \sqrt{2mV_0} Q_0^4$$

Hemos encontrado entonces, de (3.19), (3.20), (3.21) y (3.39), que sobre una trayectoria de composición fija, la tensión superficial de la interfase crítica $\beta\gamma$, y la tensión superficial de

la interfase no crítica $\alpha\beta$ dentro de la región de tres fases, en el punto crítico terminal, y dentro de la región de dos fases están dadas por

$$G_{p\alpha} = \frac{\mu}{2\beta} \sqrt{2\mu V_0} \left(\frac{a_3}{4} \right)^{3/2} \left\{ (3A_1 - 2A_2)^{3/2} + O(A_1^2, A_1^2, A_2, A_1) \right\}, \quad (3.40a)$$

$$G_{4p} = G_0 \left\{ 1 + \frac{2}{3} (A_1 + \frac{1}{3} A_2) + \frac{2}{81\beta} (3A_1 - 2A_2)^{3/2} + O(A_1^2, A_1^2, A_2, A_1) \right\}, \quad (3.40b)$$

$$G_0 = G_{4p}^{c.p.} = \frac{2\beta}{4} \sqrt{2\mu V_0} \psi_c^3, \quad (3.40c)$$

$$G_{4p\alpha} = G_0 \left\{ 1 + \frac{2}{3} (A_1 + \frac{1}{3} A_2) - \frac{2\beta^2}{81\beta^2} (2A_2 - 3A_1) + O(A_1^2, A_1^2, A_2, A_1) \right\}, \quad (3.40d)$$

donde $(3A_4 - 2A_3) > 0$ para (3.40 a-b), y $(3A_4 - 2A_3) < 0$ para (3.40d).

Una versión más restringida de las ecuaciones (3.40 a-d) fue obtenida previamente por Widom.⁹ En sus cálculos, que incluyeron sólo a los primeros términos, Widom supuso a priori que $A_4 = 0$. Su elección corresponde a la trayectoria en el espacio de los campos que se describió en el Capítulo II como la de $a_4 = \text{constante}$. Puesto que a_4 se mantuvo fija, Widom atribuyó a A_3 el papel que la temperatura juega en un sistema termodinámico, ésto es, $A_3 \sim T - T_c$, con T_c la temperatura en el punto crítico terminal.

De sus resultados, que corresponden a los primeros términos de las ecuaciones (3.40 a-d), Widom concluyó que $\sigma_{\alpha\beta}$ es una función suave y siempre creciente de la temperatura conforme uno va, con temperatura creciente, de la región de tres fases a la de dos fases a través del punto crítico terminal. El atribuyó este comportamiento de la tensión superficial a una propiedad del modelo de Griffiths.

Los resultados de Widom son consistentes con resultados experimentales obtenidos por Lang, Lim y Widom¹⁰, quienes habían medido las tensiones superficiales $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\gamma}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ en el sistema cuaternario con tres fases líquidas benceno-etanol-agua-sulfato de amonio, donde sólo la composición variaba pero la temperatura no. Sus resultados indican que la tensión asociada con la interfase no crítica aumenta conforme el punto crítico terminal es aproximado desde el interior de la región de tres fases. Aunque esto proporcionó una prueba importante de la teoría, aún existía la cuestión de si la teoría era capaz de predecir el tipo de comportamiento diferente, con temperatura variable, que se ha encontrado en equilibrio líquido-líquido-vapor cerca de el punto de solución crítica²¹. Las ecuaciones (3.40b-d) responden esta cuestión.

Las ecuaciones (3.40 b-d) muestran que al suponer $A_4 = 0$ y $A_3 \sim (T - T_c)$, uno en efecto encuentra que la tensión superficial asociada con la interfase no crítica ($\sigma_{\alpha\beta}$) debe aumentar conforme uno va, con temperatura creciente, de la región de tres fases a la de dos fases a través del punto crítico terminal. Sin embargo, las ecuaciones (3.40 b-d) también muestran

que esta suposición es innecesariamente restrictiva y, que de hecho, es responsable de este comportamiento. Es decir, uno podría suponer en lugar de ello: $A_3 = 0$ y $A_4 \sim T_c - T$ y obtener, como se muestra en la figura 3.3, una tensión superficial siempre decreciente conforme se va con temperatura creciente de la región de tres fases a la de dos fases a través del punto crítico terminal. Esto correspondería a la trayectoria en el espacio de los campos descrita en el Capítulo II como la de $a_3 =$ constante.

Uno podría en general asignar el papel de la temperatura a una combinación lineal de A_3 y A_4 . Variando los coeficientes de A_3 y A_4 uno podría obtener pendientes diferentes para la función $\sigma_{\alpha\beta}$ como función de la temperatura. Por otro lado, de la ecuación (3.40a) encontramos que la tensión superficial de la interfase crítica σ_Y se anula proporcionalmente a una potencia $3/2$ de la desviación de la temperatura de su valor crítico. Este es el exponente que uno debería esperar de cualquier teoría clásica como la que hemos utilizado. Aunque se sabe que este exponente es incorrecto para todos los sistemas experimentales (el verdadero exponente tiene un valor más cercano a 1.3), las ecuaciones (3.40 a-d) nos dan una indicación de cómo la presencia de una interfase crítica afecta el comportamiento térmico de la tensión de la interfase entre la fase crítica y la siempre presente fase no crítica.

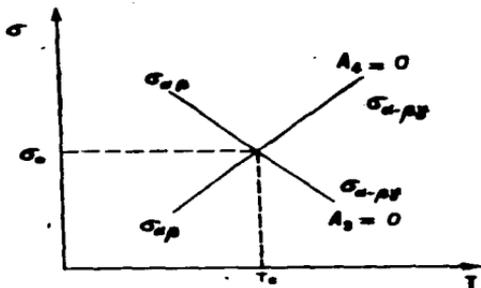


Figura 3.3. Comportamiento predicho por el modelo para temperaturas muy próximas a la crítica. Se muestran los casos $A_3 = 0$ y $A_4 = 0$ (ver texto).

3.3 Tensión Superficial sobre la Isoterma.

Ahora buscaremos una ecuación que describa a la tensión superficial de la interfase no crítica $\alpha\beta$, sobre isotermas correspondientes a temperaturas cercanas a la del punto crítico terminal $\beta\gamma$. En particular estudiaremos $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ sobre la isoterma crítica. Esta isoterma, que corresponde a la trayectoria (ii) en la figura 3.1, yace completamente dentro de la región de dos fases y toca a la región de tres fases solo en el punto crítico terminal.

De la ecuación (3.1c), la densidad de energía libre correspondiente a la región de dos fases está dada por

$$-V(\psi) = V_0 (\psi - \psi_\alpha)^2 (\psi - \psi_p)^2 (\psi - \psi_\beta)^2$$

donde ψ_α , $\psi_{\beta\gamma}$, Q y R^2 están relacionadas con los campos de la teoría de Griffiths por las ecuaciones (3.26 a-e), ésto es,

$$\psi_\alpha + \psi_p = Q, \tag{3.42a}$$

$$2\psi_\alpha \psi_p = Q^2 + 3Q^2 - R^2 \tag{3.42b}$$

$$R^2 = \frac{1}{3} a_4 + \frac{5}{3} Q^2 - \frac{a_3}{3Q}, \quad (3.42c)$$

$$a_2 = \frac{1}{3} a_4^2 + \frac{5}{3} Q^4 - \frac{1}{12} \frac{a_3^2}{Q^2} + a_4 Q^2 - \frac{2}{3} a_3 Q, \quad (3.42d)$$

$$a_1 = \frac{1}{6} Q \left(\frac{a_3}{Q} - 2Q^2 \right) \left(\frac{a_3}{Q} + 4Q^2 + 2a_4 \right), \quad (3.42e)$$

con

$$R^2 \geq Q^2, \quad (3.43a)$$

y

$$R^2 = Q^2 \iff Q = -\psi_{\beta\gamma}^{c.c.p.} = -\psi_0. \quad (3.43b)$$

Debemos mencionar de nuevo que si $R^2 = Q^2$ sin que $Q = -\psi_0$, la ecuación (3.41) corresponde a la energía libre apropiada a la región de tres fases con $\psi_{\beta\gamma} = \psi_\beta$ y $Q = -\psi_\gamma$. También, la condición $R^2 > Q^2$ asegura que $-V(\psi) > 0$.

De la ecuación (3.22) tenemos también que dentro de la región de dos fases $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ está dada por

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha-\beta\gamma} = \sqrt{2\pi V_0} (\psi_{\beta\gamma} - \psi_{\alpha})^4 & \left\{ \frac{1}{12} (1 + 5\chi) [(1 + \chi)^2 + \varphi]^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{12} (4 + 5\chi) (\chi^2 + \varphi)^{\frac{3}{2}} \right. \\ & + (\chi + \chi^2 - \frac{1}{4} \varphi) \left[-\frac{1}{2} (1 + \chi) [(1 + \chi)^2 + \varphi]^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2} \chi (\chi^2 + \varphi)^{\frac{3}{2}} \right. \\ & \left. \left. - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\sqrt{(1 + \chi)^2 + \varphi} + 1 + \chi}{\sqrt{\chi^2 + \varphi} + \chi} \right) \right] \right\} \quad (3.44) \end{aligned}$$

con

$$\chi = - \frac{\psi_{\beta\gamma} + Q}{\psi_{\beta\gamma} - \psi_{\alpha}} \quad (3.45a)$$

$$\varphi = \frac{Q^2 - Q^2}{(\psi_{\beta\gamma} - \psi_{\alpha})^2} \quad (3.45b)$$

Puesto que ahora nos moveremos sobre una isoterma, los campos relacionados con la temperatura, a_3 y a_4 , permanecerán constantes mientras que la variable de composición del sistema, $\psi_{\beta\gamma}$, varía. Para estudiar el comportamiento de la tensión superficial sobre esta trayectoria vamos ahora a expresar $\sigma_{\alpha\beta}$ como función de $\psi_{\beta\gamma}$.

Para empezar podemos usar (3.42 a-c) para obtener

$$Q_3 = Q \left[-2Q_4 - 4Q^2 + 6(Q - \psi_{\beta\gamma}) \psi_{\beta\gamma} \right] \quad (3.46)$$

Puesto que tanto a_3 como a_4 con constantes sobre la isoterma, de la ecuación (3.46) podemos obtener una relación entre ψ_{BY} y Q sobre una isoterma dada. Por otro lado, tenemos que en la isoterma correspondiente al punto crítico terminal

$$\psi_{ps} = \psi_{ps}^{c.c.p.} = \psi_0 = -Q_0, \quad (3.47a)$$

$$a_4 = a_4^* = 6Q_0^2, \quad (3.47b)$$

$$a_3 = a_3^* = -4Q_0^3, \quad (3.47c)$$

y puesto que estaremos interesados en el comportamiento de la tensión superficial cerca del punto crítico terminal sobre isothermas cercanas a la crítica, será conveniente que definamos

$$A_4 = \frac{a_4 - a_4^*}{a_4^{*2}}, \quad (3.48a)$$

$$A_3 = \frac{a_3 - a_3^*}{a_3^{*2}}, \quad (3.48b)$$

$$X = \frac{Q - Q_0}{Q_0}, \quad (3.48c)$$

$$y = \frac{\psi_{ps} - \psi_0}{\psi_0} \quad (3.48d)$$

Podemos ahora usar las ecuaciones (3.47 a-c) y (3.48 a-c) para reescribir (3.46) como

$$y+1 = -\frac{1}{2}(1+x) \pm \frac{1}{2} \left[\frac{9(1+\frac{1}{2}x)(1-\frac{5}{4}x^2) + 8[A_3(1+x) + \frac{1}{2}A_2]}{1+x} \right]$$

Si notamos que en el punto crítico terminal Sy las cantidades Y , X , A_3 y A_4 son iguales a cero, podemos concluir que la ecuación apropiada a $y(x)$ está dada por

$$y+1 = -\frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2} \left[\frac{9(1+\frac{1}{2}x)(1-\frac{5}{4}x^2) + 8[A_3(1+x) + \frac{1}{2}A_2]}{1+x} \right] \quad (3.50)$$

Por otro lado, de (3.42a), (3.47a) y (3.48 c-d) tenemos que

$$\psi_{ps} - \psi_0 = -Q_0(3+2y+x) \quad (3.51)$$

También, de (3.45a), (3.47a), (3.48 c-d) y (3.51)

$$\chi = \frac{x-y}{3+2y+x} \quad (3.52)$$

y de (3.42a), (3.47a), (3.47c) y (3.48 a-d)

$$\begin{aligned} R^2 - Q^2 &= 2Q_0^2 \left\{ \left[\gamma + \frac{1}{2}(x+z)^2 \right]^2 - \frac{1}{4}(x+z)^2 + x(x+z) - 3A_4 \right\} \\ &= Q_0^2 \left[(x+\gamma)^2 + 6(x+\gamma) - 2xy - 6A_4 \right], \end{aligned} \quad (3.53a)$$

la cual, utilizando (3.50), puede también expresarse como

$$R^2 - Q^2 = \frac{3}{2} Q_0^2 \frac{(x^2 + 3(1-A_4)x - 3A_4 + 2A_2)}{1+x} \quad (3.53b)$$

de manera que de (3.45b), (3.51) y (3.53)

$$\varphi = \frac{2(x+\gamma)^2 + 6(x+\gamma) - 2xy - 6A_4}{(3+2\gamma+x)^2} \quad (3.54)$$

Debe notarse que puesto que en el punto crítico terminal y , x y A_4 son cero, de (3.52) y (3.54) tenemos que x y φ deben también ser cero y por lo tanto de (3.44)

$$\left. \frac{d}{dx} \right|_{x=0} = G_0 = \frac{23}{4} \sqrt{2mV_0} Q_0^4 \quad (3.55)$$

Finalmente, las ecuaciones (3.51), (3.52), (3.54) y (3.55) pueden sustituirse en (3.44) para darnos

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma(y) = \sigma\left(\frac{y^2}{4} - 1\right) \quad (3.56)$$

la cual es la expresión deseada de $\sigma_{\alpha\beta}$ como función, σ , de la variable de composición sobre una isoterma.

Usando el mismo modelo, Widom⁹ había obtenido previamente una expresión para $\sigma_{\alpha\beta}$ sobre la isoterma crítica. En términos de nuestra notación su resultado muestra que cerca del punto crítico terminal

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{g}{4} y^2 \ln |y| + \dots \right\} \quad (3.57)$$

En nuestro caso la isoterma crítica corresponde al caso particular $A_3 = A_4 = 0$ en (3.56). Puesto que cerca del punto crítico terminal y es pequeña, podemos desarrollar (3.56) para obtener

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{g}{4} y^2 \ln |y| + \frac{g}{12} \left(1 + 3 \ln \frac{6}{\sqrt{3}g} \right) y^4 + \dots \right\} \quad (3.58)$$

donde el signo menos se usa para $y > 0$ y el signo más se usa para $y < 0$.

La ecuación (3.58) nos permite estar de acuerdo con Widom

en que sobre la isoterma crítica $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ tiene una pendiente que se anula y un punto de inflexión en la composición crítica.

Widom también observa el hecho de que (3.58) implica que sobre la isoterma crítica $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ aumenta cuando $\psi_{\beta\gamma}$ aumenta cerca de $\psi_{\beta\gamma} = \psi_{\beta\gamma}^{C-E-P}$, ésto es, cuando aumenta la concentración de la componente de la cual la fase $\beta\gamma$ es mas rica que la fase no crítica α . Esta conclusión, sin embargo, no siempre concuerda con el experimento. La razón de esta falla del modelo puede encontrarse en una restricción en el modelo que no necesariamente es correcta. Esta restricción es que una $\psi_{\beta\gamma}$ creciente sobre la isoterma crítica necesariamente implica un valor creciente de la cantidad $\psi_{\beta\gamma} - \psi_{\alpha}$. Esto significa que la dirección en que uno se aleja de la línea de puntos críticos $\alpha, \beta\gamma$, la cual a su vez se encuentra a gran distancia de la línea de puntos críticos $\beta\gamma$ que es el objeto de nuestro estudio. Conforme nos alejamos de esta línea de puntos críticos, $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$, que es cero sobre esta línea, aumenta. Pero esta línea está tan lejos del punto crítico terminal presente que en sistemas reales, o en modelos menos restringidos, no puede haber necesariamente relación entre ellos. El parámetro de orden ψ apropiado al punto crítico terminal $\beta\gamma$ no es un parámetro de orden relevante para un punto crítico terminal $\alpha, \beta\gamma$ remoto. En sistemas reales la dirección de ψ creciente puede con igual probabilidad ser la de acercamiento o alejamiento de la línea de puntos críticos $\alpha, \beta\gamma$ y es, por lo tanto, igualmente probable que sea la dirección en que $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ crece o decrece.

Por otro lado la ecuación (3.56) nos permite obtener información sobre isothermas no críticas. Tales isothermas corresponden a valores de A_3 y A_4 diferentes de cero. Antes de esto debemos decidir cuál de los parámetros A_3 y A_4 , o que combinación de ellos, ha de jugar el papel de la temperatura.

Antes de hacerlo, es importante recordar que la ecuación (3.43a) requiere que $R^2 - Q^2 > 0$. Esta condición es una condición necesaria para estabilidad termodinámica que requiere que nuestra energía libre, $-V(\psi)$, sea no negativa.

Puede demostrarse de la ecuación (3.53a), que la condición $R^2 - Q^2 > 0$ se satisface siempre que

$$(1 + A_3)^{3/2} \geq (1 + A_4). \quad (3.59)$$

Con esto en mente, y puesto que, como se discutió arriba, A_3 y A_4 no pueden ser ambas independientes, nosotros utilizamos la relación,

$$A_3 = c A_4 \sim (T - T_c),$$

para generar isothermas correspondientes a valores diferentes de c y A_4 consistentes con (3.59).

Nuestros resultados se muestran esquemáticamente en la figura 3.4 donde la isoterma crítica es también trazada como lí-

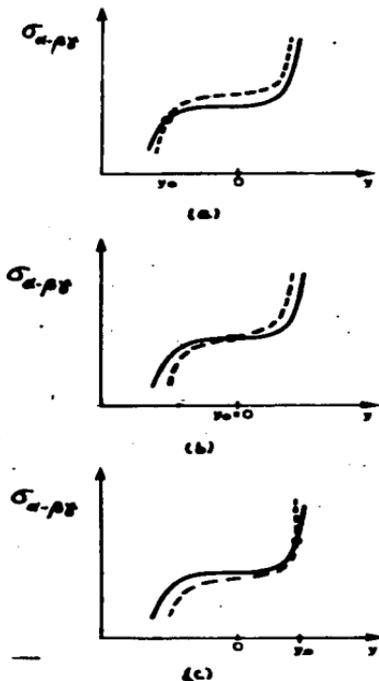


Figura 3.4. Resultados obtenidos para isothermas correspondientes a diferentes valores del parámetro c (ver texto). (b) corresponde a $c \approx -3/4$ mientras que (a) y (c) corresponden a valores de c menores que en (b) y valores mayores que cero, respectivamente. El valor de A_0 es negativo y constante en los tres casos. La línea continua corresponde a la isoterma crítica.

nea continua. La figura 3.4a muestra una isoterma típica para valores negativos de C y A_4 . En este caso la isoterma interseca a la crítica en valor de $y = y_c$ debajo del correspondiente al punto crítico, y yace encima de ella para $y > y_c$. Conforme uno incrementa el valor de C , el punto de intersección se mueve sobre la isoterma crítica. La figura 3.4b corresponde a un valor muy cercano a $-3/4$, para el cual el punto de intersección coincide con el punto de inflexión de la isoterma crítica (el punto crítico). Finalmente, en la figura 3.4c, la cual corresponde a valores positivos de C , la intersección ocurre para valores de ψ mayores que el crítico.

Khosla y Widom²¹ midieron la tensión superficial de las mezclas binarias ácido isobutírico-agua y nitroetanol-3-metilpentano, cerca de los puntos consolutos y sobre las isotermas crítica y no críticas. Sus resultados, mostrados en las figuras 3.5 y 3.6, indican que, en ambos casos, la isoterma no crítica yace completamente debajo de la isoterma crítica correspondiente; esto es, no se observan cruzamientos. Aunque sus medidas muestran una pendiente que se anula y el punto de inflexión requerido por (3.58), no son, de acuerdo a Khosla y Widom, lo bastante precisos para permitir que el grado de la curva se determine.

Mc Lure y Edmonds²² también han reportado medidas de la tensión superficial en la mezcla binaria n-hexadecano + acetona, sobre isotermas correspondientes a temperaturas 4°K y 14°K por encima de la crítica. Sus resultados, mostrados en la figura 3.7 parecen indicar un intervalo de valores de composición en el

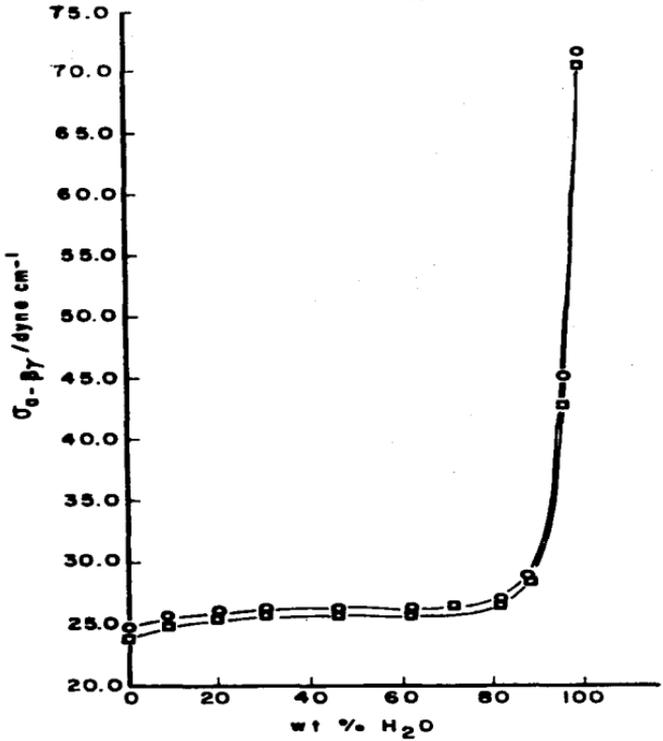


Figura 3.5. Resultados obtenidos por Khosla y Widom³¹ para la tensión superficial sobre isoterma correspondientes a temperaturas cercana y mayor que (cuadrados), e igual (círculos) a la crítica, en la mezcla ácido iso-butírico-agua.

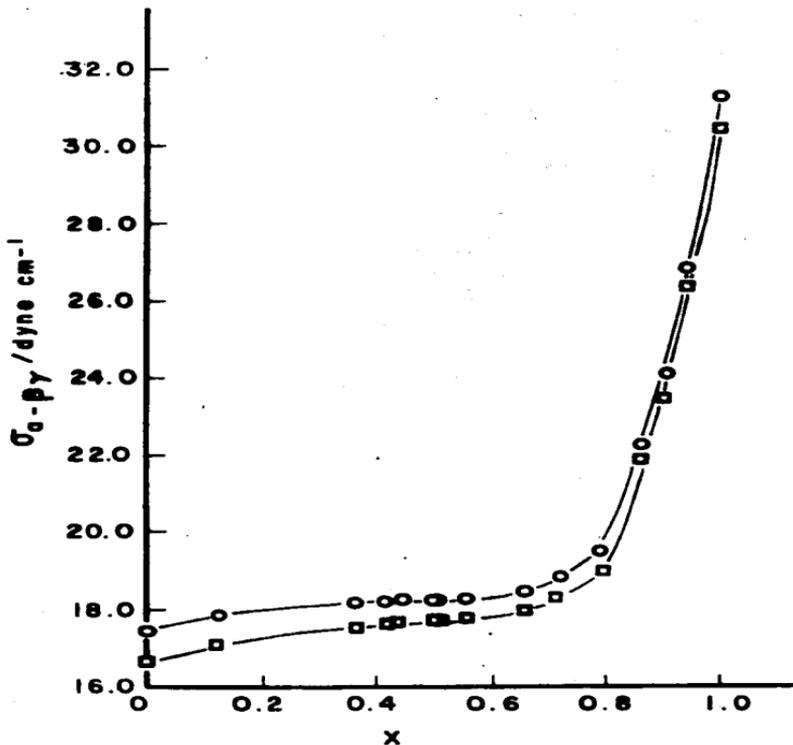


Figura 3.6. Resultados obtenidos por Khosla y Widom²¹ para la tensión superficial sobre isotermas correspondientes a temperaturas cercana y mayor (cuadrados), e igual (círculos) a la crítica, en la mezcla nitrooctano-3-metilpentano. X es la fracción molar.

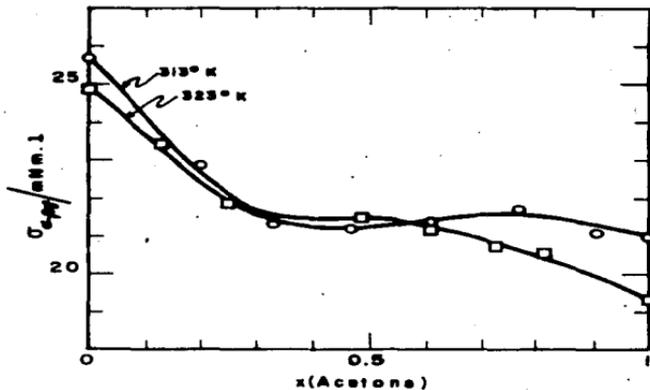


Figura 3.7. Resultados obtenidos por McLure y Edmonds²² para la tensión superficial de la mezcla binaria n-hexano+acetona sobre isotermas correspondientes a temperaturas mayores que la crítica, cuyo valor estimado fue de 309°K.

cual la curva de tensión superficial correspondiente a $T = 313^{\circ}\text{K}$ es no monótona. Si resulta real, esta dependencia isotérmica de la tensión superficial de la composición sería inconsistente con cualquier predicción del modelo, pues este tipo de comportamiento violaría la condición de estabilidad dada en la ecuación (3.43). Sin embargo, Mc lure y Edmonds han indicado que sus mediciones no se hicieron específicamente para probar este modelo, y que no pueden, todavía, ser prueba de su falta de validez.

Mediciones similares en el sistema anilina-hexano han sido reportadas por Campbell et al²³. En su reporte ellos indican la posibilidad de un cruzamiento de un par de isoterms. Sin embargo, la precisión limitada de sus mediciones hace que sea muy difícil juzgar si el cruzamiento es un ejemplo auténtico del fenómeno visto aquí.

Mc lure y Pegg²⁴ han reportado recientemente mediciones más precisas de la tensión superficial de la mezcla mencionada arriba n-hexadecano + acetona, sobre isoterms correspondientes a temperaturas cerca y encima de T_c , la cual estiman ahora más cercana a 298.5°K que a los 309°K previamente reportados. En la figura 3.8 mostramos cuatro isoterms obtenidas por Mc lure y Pegg. Aunque ninguna de las isoterms corresponde a la crítica, podemos ver en la figura 3.8 que, conforme T tiende a T_c , las isoterms tienden a tener una pendiente que se anula y el punto de inflexión requerido por (3.58). Como podemos también observar en la figura 3.8, ni la no mononiticidad ni los cruzamientos que Mc lure y Edmonds habían reportado tentativamente

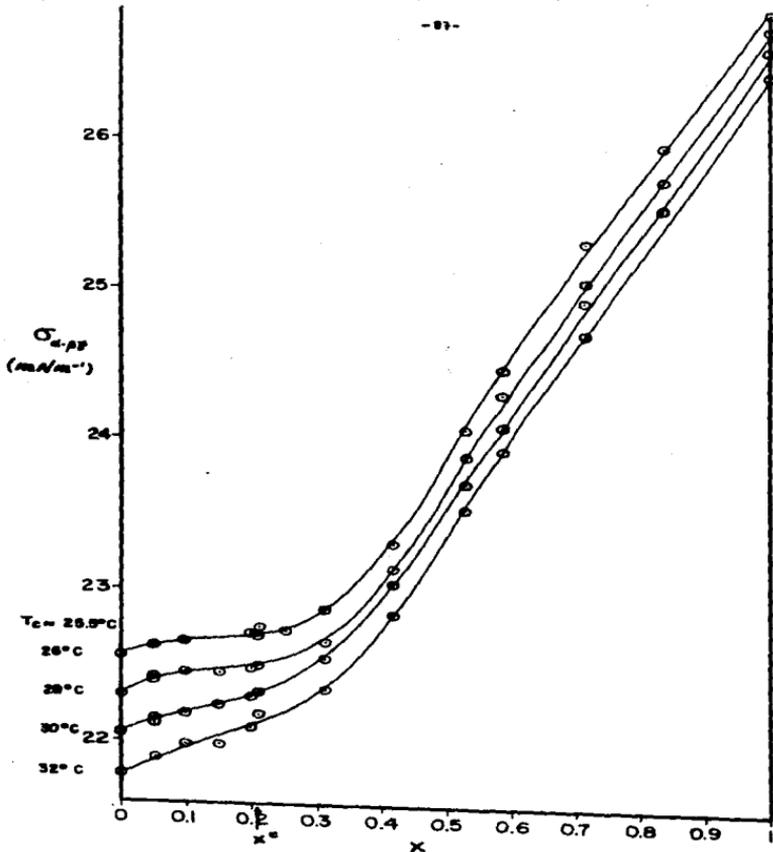


Figura 3.8. Resultados obtenidos por Mc Lure y Pegg de mediciones más precisas que las correspondientes a la figura 3.7. La temperatura crítica de la mezcla fue ahora estimada cercana a 298.5 $^{\circ}\text{K}$. X representa la fracción molar del n-hexadecano. X_c representa la composición crítica.

para el mismo sistema (ver figura 3.7), se observan ahora.

3.4 Desarrollo de la Energía Libre en Dos Parámetros de Orden.

En las secciones anteriores se usó la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard para estudiar la tensión superficial cerca del punto crítico terminal de sistemas que pueden describirse con un sólo parámetro de orden.

Existe, sin embargo, un número de sistemas cuyo comportamiento crítico requiere ser descrito en términos no de uno sino de dos parámetros de orden.⁹ Un ejemplo de éstos sería un sistema consistente de helio 4 en equilibrio con su vapor en la vecindad del punto lambda. La figura 3.9 muestra un esquema (fuera de escala) del plano P vs T del helio 4 en la región de bajas temperaturas.

A lo largo de la línea de presión de vapor existe una interfase que, debajo de T_λ , separa una fase vapor no crítica de una fase crítica, o casi crítica, superfluida. Encima de T_λ , las dos fases en equilibrio son la fase líquida normal casi crítica y la fase vapor.

Cohen²⁵ ha señalado que la fase superfluida podría pensarse como un número infinito de fases "durmientes" en coexistencia. Griffiths,²⁶ sin embargo, ha hecho notar que para describir el comportamiento termodinámico en el régimen superfluido es suficiente considerar sólo la amplitud del parámetro de orden

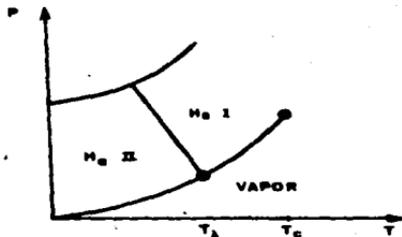


Figura 3.9. Diagrama (no a escala) del plano de equilibrio P vs T del helio 4 en la región de bajas temperaturas.

superfluido (complejo), o tratarlo como un número real, y por lo tanto tratar a la fase superfluida como dos fases coexistentes.

En nuestro tratamiento pensaremos del superfluido como dos fases en equilibrio que pueden describirse con un parámetro de orden, digamos x , que toma valores en cada fase que son iguales en magnitud pero de signo opuesto. En T_λ , el parámetro de orden x se anula y permanece igual a cero para $T \geq T_\lambda$. Un segundo parámetro de orden, digamos y , con la característica que no se anule, se requiere para describir el equilibrio entre el vapor de la fase fluida (superfluido para $T < T_\lambda$).

En la notación usada en las secciones anteriores, el punto λ sobre la curva de presión de vapor sería un punto crítico terminal en el cual las fases α y γ son las dos fases de las que se supone consta el superfluido, mientras que la fase α representa a la fase de vapor.

Aquí usaremos la teoría de tensión superficial de van der Waals, Cahn-Hilliard, y la filosofía de Griffiths de un desarrollo de la energía libre, en un intento de describir el comportamiento de la tensión superficial de un sistema cuya descripción requiere de dos parámetros de orden.

Ya hemos mostrado que el problema de encontrar el perfil del parámetro de orden, y la tensión superficial asociada con él, es análogo al problema de encontrar la trayectoria y acción dinámica de una partícula de energía total cero (usando la convención de la figura 1.3) que se mueve entre dos posiciones de

equilibrio de un campo de potencial. En el caso presente, el potencial unidimensional, $V(x)$, se reemplaza por un potencial bidimensional, $V(x,y)$. Las tres fases en equilibrio están ahora representadas por tres picos de la misma altura, como los marcados en la figura 3.10a como α , β y γ , donde los picos β y γ son simétricos respecto de un eje sobre el que se encuentra el pico α . La simetría entre las fases β y γ se requiere aquí para reproducir el hecho que las dos "fases" superfluidas están siendo descritas por un parámetro de orden que toma valores en cada fase que son iguales en magnitud pero de signo opuesto.

Cuando el valor de un parámetro apropiado, el cual está relacionado con la diferencia $T - T_c$, con T_c la temperatura crítica, se aproxima a su valor cero, los dos picos simétricos se aproximan uno al otro hasta que se alcanza una configuración, mostrada en la figura 3.10b, en la que los picos β y γ se convierten en un máximo muy aplanado. Conforme el parámetro térmico sobrepasa el valor cero, el pico $\beta\gamma$ que resulta de la combinación de los picos β y γ se hace menos plano mientras se mueve en dirección del pico α (figura 3.10c).

Para lograr el comportamiento descrito nosotros usamos un potencial dado por

$$-\frac{V(x,y)}{V_0} = V_1(x,y) V_2(x,y), \quad (3.61)$$

donde $V_0 > 0$, y

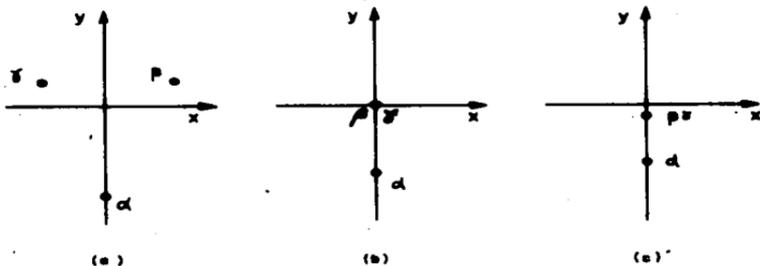


Figura 3.10. Ilustración esquemática de la función $-V(x,y)$. Los puntos representan los máximos de la función correspondientes a las fases en equilibrio. En (a) se muestran tres fases en equilibrio con las fases β y γ simétricas respecto al eje Y ; (b) corresponde al punto crítico terminal; (c) corresponde a la región de dos fases.

$$-V_1(x,y) = [x^2 - by - (x_0^2 - by_0)]^2 + b(y - y_0)^2 + 2(x - x_0)(x_0^2 - by_0), \quad (3.62a)$$

$$-V_2(x,y) = x^2 + (y - y_0)^2, \quad (3.62b)$$

donde b una constante positiva y por lo demás arbitraria, y_0 , y_0 y x_0 son parámetros que deben ser relacionados con la temperatura.

Los dos picos simétricos son proporcionados por (3.62a) cuando uno impone la condición de simetría para toda $x > 0$

$$by_0 = x_0^2. \quad (3.63)$$

Así pues, dentro de la región de tres fases, donde (3.63) se aplica, $-V(x,y)$ queda dado por

$$-\frac{V(x,y)}{V_0} = [(x^2 - by)^2 + b^2(y - y_0)^2][x^2 + (y - y_0)^2], \quad (3.64)$$

mientras que en el punto crítico terminal, donde $x = 0$, $x_0^2 = by_0 = 0$

$$-\frac{V(x,y)}{V_0} = 2b^2 \gamma^2 (\gamma - \gamma_a)^2, \quad (3.65)$$

y dentro de la región de dos fases, donde x permanece igual a cero

$$-\frac{V(x,y)}{V_0} = 2b^2 (\gamma - \gamma_0)^2 (\gamma - \gamma_a)^2. \quad (3.66)$$

La relación entre y_0 , x_0 , γ_a , y la temperatura del modelo se obtiene siguiendo la filosofía de Griffiths y escribiendo (3.64) como

$$-\frac{V(x,y)}{V_0} = (\gamma - \gamma_a)^2 (x^4 - 2b\gamma x^2 + 2b^2 \gamma^2 + \epsilon \gamma + \frac{\epsilon^2}{4b^2}), \quad (3.67)$$

donde

$$\epsilon = -2b^2 \gamma_0 = -2b x_0^2 \quad (3.68)$$

es el campo del modelo que juega el papel de la temperatura, ésto es,

$$\epsilon \sim \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (3.69)$$

Puesto que sólo se requiere un campo independiente, suponemos

$$Y_d = Y_d^{c.e.P.} + q \epsilon, \quad (3.70)$$

donde $Y_d^{c.e.P.}$ y q son constantes arbitrarias.

Análogamente, la ecuación (3.66) puede escribirse como

$$-\frac{V(x,y)}{V_0} = b^2 (Y - Y_d)^2 (2b^2 Y^2 + \epsilon Y + \frac{\epsilon^2}{8b^2}), \quad (3.71)$$

con

$$\epsilon = -4b^2 Y_0.$$

Así pues, la configuración mostrada en la figura 3.10a corresponde a $T < T_c$, mientras que las configuraciones en las figuras 3.10 b-c corresponden a $T = T_c$ y $T > T_c$ respectivamente.

Ahora usaremos el potencial bidimensional $-V(x,y)$ para obtener la tensión superficial entre una de las fases simétricas, digamos la fase β en la figura 3.10a, y la fase no simétrica α .

Nosotros podríamos resolver el problema en principio obteniendo los perfiles de equilibrio de los parámetros de orden $X(z)$, $Y(z)$ utilizando

$$m \frac{d^2 x}{dz^2} = - \frac{\partial V(x,y)}{\partial x}, \quad (3.72a)$$

$$m \frac{d^2 y}{dz^2} = - \frac{\partial V(x,y)}{\partial y}, \quad (3.72b)$$

las cuales son las ecuaciones (1.16 a-b) del Capítulo I; y entonces, evaluando

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} [-V(x,y) + K] dz, \quad (3.73)$$

la cual es la ecuación (1.17), sobre la trayectoria definida por $X(z)$, $y(z)$, obtendríamos la tensión superficial.

Sin embargo, determinar los perfiles detallados de las ecuaciones (3.72 a-b), con $V(x,y)$ dado por (3.64), involucra el problema de resolver dos ecuaciones diferenciales acopladas no lineales. Puesto que no pudimos resolver el problema analíticamente, lo hicimos numéricamente utilizando una técnica desarrollada por Currie y Bishop²⁷. El método se describe mejor en la analogía mecánica de encontrar la trayectoria $X(z)$, $y(z)$ de una partícula de energía total cero, que se mueve bajo la influencia de una energía potencial $V(x,y)$.

En el lenguaje mecánico, la partícula es ligeramente des-

plazada de uno de los máximos locales del potencial en (x_0, y_0) , el cual corresponde a la fase β , a una posición (x_1, y_1) . La trayectoria de la partícula es computada utilizando una técnica de interpolación "predictor-corrector" cuádruplemente estable*. La posición (x_1, y_1) es variada hasta que la trayectoria se aproxima, dentro de una tolerancia especificada, al máximo $(0, y_\alpha)$ correspondiente a la fase α . En la figura (3.11) se muestran esquemáticamente tres de las trayectorias que resultan de tres condiciones iniciales diferentes. Las trayectorias marcadas como 1 y 2 son dos casos típicos de trayectorias que no se acercaron lo bastante a $(0, y_\alpha)$, mientras que la trayectoria número 3 representa una satisfactoria. Conforme se calculaba cada trayectoria la acción a lo largo de ella se calculaba también.

El procedimiento fue repetido para varias configuraciones correspondientes a los valores negativos que ϵ , dado en (3.68), toma en la región de tres fases. En la figura 3.12 mostramos las trayectorias computadas correspondientes a varias configuraciones.

Para valores de $\epsilon \geq 0$ la energía potencial depende sólo de y , como se ve en (3.65) y (3.66), y la tensión superficial puede entonces evaluarse analíticamente usando la ecuación (1.14) del Capítulo I. Así pues, para $\epsilon = 0$

* El programa usado para calcular las trayectorias y acciones correspondientes fue diseñado por J.F. Currie, a quien le estamos agradecidos por varias y valiosas discusiones relacionadas con el programa.

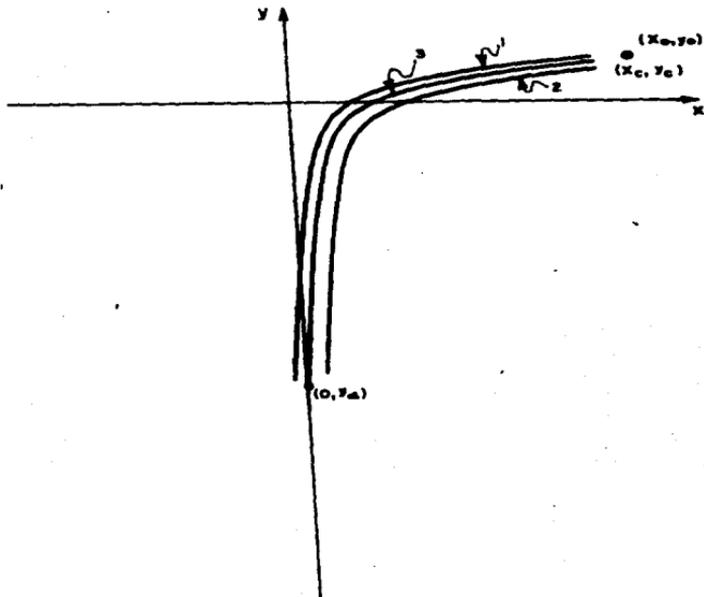


Figura 3.11. Se muestran esquemáticamente tres trayectorias correspondientes a diferentes posiciones iniciales ligeramente desplazadas del máximo en $(0, y_a)$. La trayectoria número tres representa una trayectoria satisfactoria, mientras que las número 1 y 2 no lo son.

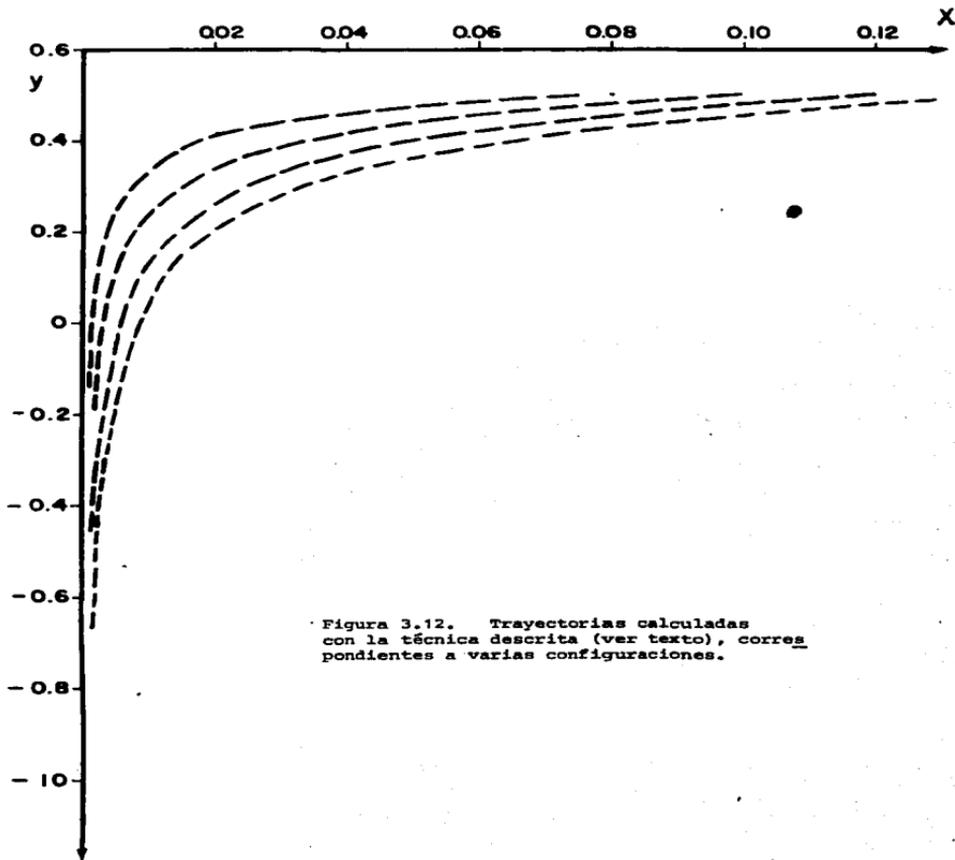


Figura 3.12. Trayectorias calculadas con la técnica descrita (ver texto), correspondientes a varias configuraciones.

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \sigma_o = \sqrt{2mV_o} \int_0^{y_{c.s.p.}} \sqrt{2} b y (y_{\alpha}^{c.s.p.} - y) dy \\ &= \frac{1}{3} \sqrt{2mV_o} (y_{\alpha}^{c.s.p.})^3, \end{aligned} \quad (3.74)$$

y para $\epsilon > 0$

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha-\beta\gamma} &= b \sqrt{4mV_o} \int_0^{y_{\alpha}} (y_o - y)(y - y_o) dy \\ &= \frac{1}{3} \sqrt{4mV_o} (y_o - y_{\alpha})^3. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Las ecuaciones (3.74-75), junto con (3.69), (3.70) y (3.71) nos dan $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ como función de la temperatura.

La figura 3.13 muestra una gráfica de $\frac{\sigma}{\sigma_o} - 1$ vs ϵ , donde σ corresponde a la $\sigma_{\alpha\beta}$ que se computó para $\epsilon < 0$ y, para $\epsilon > 0$, corresponde a la $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ obtenida de (3.74) y (3.75). La gráfica indica una tensión superficial continua y decreciente con sus ramas de alta y baja temperatura por encima de su tangente común, mostrada como línea punteada en la figura 3.13, para $\epsilon = 0$ ($T = T_o$). Sin embargo, cuando graficamos las pendientes promedio entre puntos consecutivos, como se muestra en la figura 3.14, observamos lo que parecía ser una discontinuidad

PENDIENTE
PROMEDIO

-101-

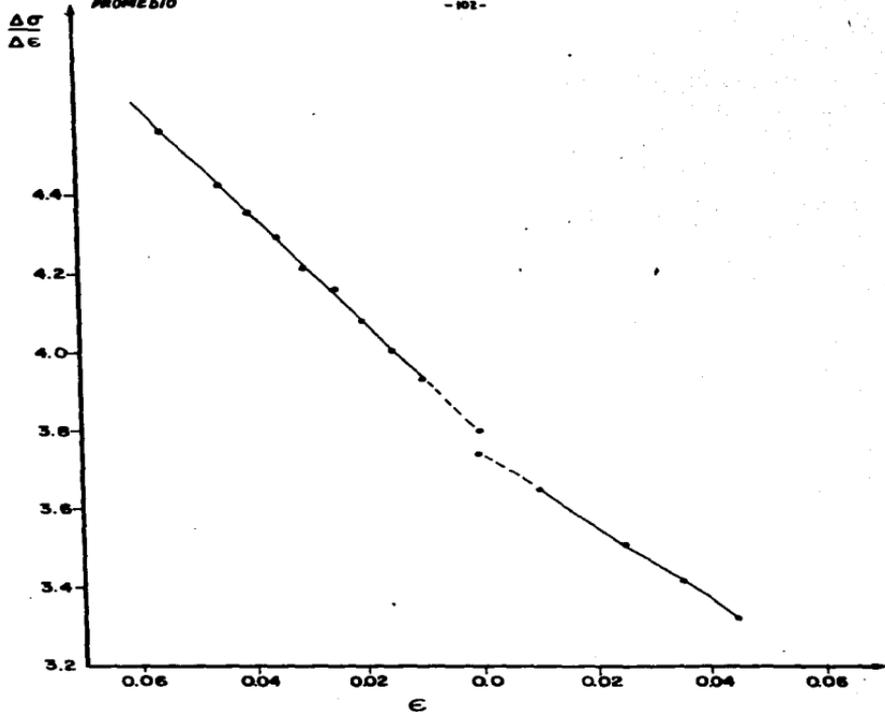


Figura 3.14. Se grafican pendientes promedio entre puntos consecutivos de la gráfica 3.13.

en $\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ para $\epsilon = 0$. Tal discontinuidad, pensamos al principio, parecería ser consistente con resultados experimentales reportados por Magerlein y Sanders²⁸ sobre la tensión superficial de helio 4 a lo largo de la línea de presión de vapor, cerca del punto lambda.

Los datos de Magerlein y Sanders están representados por la curva mostrada en la figura 3.15. En esta figura podemos ver que sus datos muestran que las ramas baja y alta temperatura ya cen encima de una línea de aproximadamente la pendiente promedio en T_λ , mostrada como una línea punteada en la figura 3.15. Para estudiar sus datos con mayor detalle, ellos también graficaron la diferencia entre sus puntos y la línea de aproximadamente la pendiente promedio. Cuando se ve en una escala gruesa, como la de la figura 3.16a, su gráfica muestra una punta que pa rece indicar una discontinuidad en la pendiente en $T = T_\lambda$. También mencionan, sin embargo, que cuando se ve en una escala más fina, como la de la figura 3.16b, la punta parece estar redondeada y ligeramente desplazada de $T = T_\lambda$.

Sin embargo, la discontinuidad es en nuestro caso totalmente artificial, y sólo puede usarse para obtener información sobre la precisión de la técnica utilizada para evaluar la tensión superficial dentro de la región de tres fases. Utilizando el mismo espíritu usado en la demostración del teorema de Hellman-Feynman²⁹ hemos podido demostrar que la función $\frac{d\sigma}{dc}$ debe ser, en nuestro caso, continua en $\epsilon = 0$. En el lenguaje apropiado a la analogía mecánica, la demostración es como sigue.

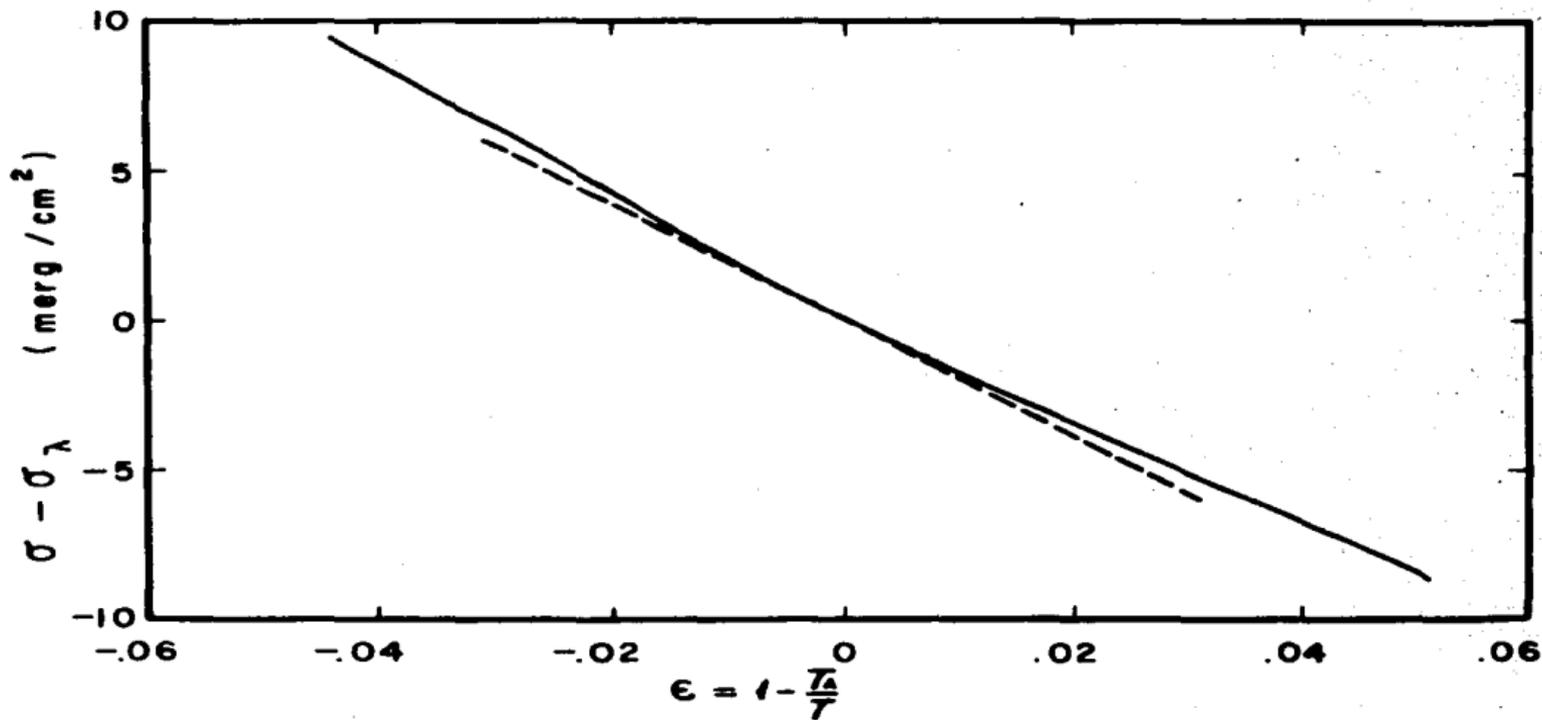
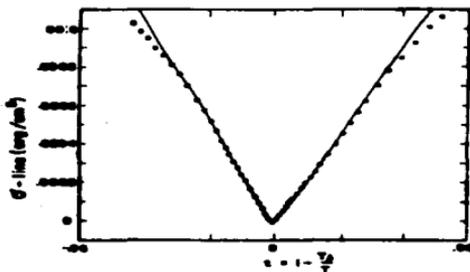
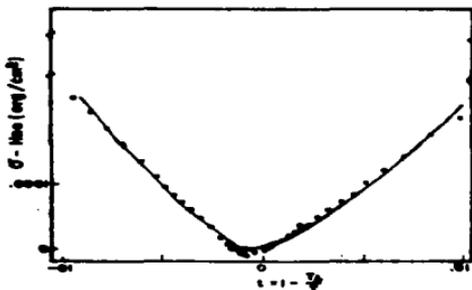


Figura 3.15 Datos obtenidos por Magerlein y Sanders²⁸ para la tensión superficial de helio 4 sobre la curva de presión de vapor cerca del punto lambda. La línea punteada es una de aproximadamente la pendiente promedio en T_λ .



(a)



(b)

Figura 3.16. (a) Corresponde a la diferencia entre la línea continua y la línea punteada de la Figura 3.15; (b) lo mismo que en (a) visto en una escala más fina.

Consideremos el movimiento de una partícula de masa m , y energía total $E = 0$, que se mueve entre dos posiciones de equilibrio $X = (x_{1\beta}, x_{2\beta}, \dots, x_{n\beta})$ y $X(x_{1\alpha}, x_{2\alpha}, \dots, x_{n\alpha})$, sujeta a un campo de potencial tal que

$$V(x_{1\beta}, x_{2\beta}, \dots, x_{n\beta}; \lambda) = V(x_{1\alpha}, x_{2\alpha}, \dots, x_{n\alpha}; \lambda) = 0, \quad (3.76)$$

donde λ es algún parámetro independiente de x_i . Sea

$$K = K(\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_n) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m \dot{x}_i^2, \quad (3.77)$$

la energía cinética de la partícula, donde $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$.

De (3.76) y (3.77) encontramos que

$$L(x_1, x_2, \dots, x_n, \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dots, \dot{x}_n; \lambda, t) = K - V \quad (3.78)$$

es la Lagrangiana de la partícula. De acuerdo con el principio de Hamilton, la trayectoria que la partícula sigue de X_β a X_α es aquella sobre la cual la función

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} L dt \quad (3.79)$$

es un mínimo, y las ecuaciones de movimiento están dadas por la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial L}{\partial x_k} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} \right) = 0 \quad k=1,2,\dots,n \quad (3.80)$$

Ahora consideremos la función $\frac{ds}{d\lambda}$. De (3.76) y el hecho de que $E = K + V = 0$, tenemos

$$L(x_p, \dot{x}_p) = L(x_n, \dot{x}_n) = 0, \quad (3.81)$$

y por lo tanto

$$\frac{ds}{d\lambda} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial \lambda} L(x_i(t), \dots, \dot{x}_i(t), \dots; \lambda, t) \right\} dt, \quad (3.82)$$

lo cual puede escribirse explícitamente como

$$\begin{aligned} \frac{ds}{d\lambda} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \sum_{k=1}^n \left[\left(\frac{\partial L}{\partial x_k} \right) \frac{\partial x_k}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} \right) \frac{\partial \dot{x}_k}{\partial \lambda} \right] \right\} dt \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial L}{\partial \lambda} \right) dt \quad (3.83) \end{aligned}$$

La primera integral en (3.83) también puede escribirse como

$$\begin{aligned}
& \sum_{\kappa=1}^n \left\{ \int_{-}^{+\infty} \left[\left(\frac{\partial L}{\partial x_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{\kappa}} \right) \frac{\partial \dot{x}_{\kappa}}{\partial \lambda} \right] dt \right\} = \\
& = \sum_{\kappa=1}^n \left\{ \int_{-}^{+\infty} \left[\left(\frac{\partial L}{\partial x_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial t \partial \lambda} \right] dt \right\} \\
& = \sum_{\kappa=1}^n \left\{ \int_{-}^{+\infty} \left(\frac{\partial L}{\partial x_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} dt - \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} \right. \\
& \quad \left. - \int_{-}^{+\infty} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} dt \right\}, \tag{3.84}
\end{aligned}$$

donde la última expresión fue obtenida integrando por partes.

Pero de (3.77) y (3.78) tenemos que

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{\kappa}} = m \dot{x}_{\kappa}, \tag{3.85}$$

y puesto que x_{α} y x_{β} son posiciones de equilibrio

$$\dot{x}_{\alpha} = \dot{x}_{\beta} = 0.$$

Después de substituir (3.85) y (3.86), (3.84) se reduce a

$$\sum_{\kappa=1}^n \left\{ \int_{-}^{+\infty} \left[\left(\frac{\partial L}{\partial x_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{\kappa}} \right) \frac{\partial x_{\kappa}}{\partial \lambda} \right] dt \right\} =$$

$$\sum_{k=1}^n \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(\frac{\partial L}{\partial x_k} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} \right) \right] \frac{\partial x_k}{\partial \lambda} dt \right\} = 0, \quad (3.87)$$

donde la última igualdad se obtuvo usando el hecho de que la integración se lleva a cabo a lo largo de la trayectoria dada por (3.81).

Sustitución de (3.87) en (3.85) finalmente da

$$\frac{dS}{d\lambda} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial L}{\partial \lambda} \right) dt. \quad (3.88)$$

En este punto uno podría sentirse tentado a decir que puesto que $E = K + V = 0$ y $L = K - V$, entonces

$$\frac{dS}{d\lambda} = -2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right) dt. \quad (\text{incorrecto!})$$

Sin embargo debemos recordar que al obtener las ecuaciones de Euler-Lagrange (3.81), las cuales definen la trayectoria sobre la cual S es calculada, las coordenadas $X_n(t)$ y sus derivadas temporales $\dot{x}_n(t)$ son tratadas como variables independientes. Por lo tanto, puesto que K no depende explícitamente de λ , la ecuación (3.88) queda correctamente expresada como

$$\frac{dS}{d\lambda} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right) dt \quad (3.89)$$

donde las coordenadas y velocidades se mantienen fijas. Note que no hay ningún factor adicional de 2.

Como ejemplo, consideremos el movimiento de una partícula de masa m sujeta a un potencial unidimensional

$$V(x; k) = - \frac{1}{2} k (x^2 - x_0^2)^2 \quad (3.90)$$

Después de resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange correspondientes, uno encuentra que la ecuación de movimiento está dado por

$$X = X_0 \tanh \left(\sqrt{\frac{k}{m}} X_0 t \right) \quad (3.91)$$

y que la acción a lo largo de la trayectoria entre $-x_0$ y x_0 es

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} L dt = \frac{4}{3} \sqrt{km} X_0^3 \quad (3.92)$$

Usando (3.90), (3.91) y (3.92) se encuentra

$$\frac{dS}{d\lambda} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{m}{k}} X_0^3 = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right) dt \quad (3.93)$$

la cual concuerda con (3.89)

Con cambios de notación obvios, que consisten en identificar $x_{k=1} \rightarrow x$, $x_{k=2} \rightarrow y$, $t \rightarrow z$, $\lambda \rightarrow \epsilon$ y $s \rightarrow \sigma_{\alpha\beta}$, la ecuación (3.89) puede aplicarse a nuestro potencial $V(x, Y)$ para demostrar que la derivada de la tensión superficial con respecto al parámetro ϵ (temperatura) es una función continua en $\epsilon = 0$.

De las ecuaciones (3.64), (3.66), (3.68), (3.71) y (3.70), tenemos que para x y y fijas

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^-} \frac{\partial V(x, y; \epsilon)}{\partial \epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\partial V(x, y; \epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (3.94)$$

donde 0^- indica que el cero es aproximado con valores negativos de ϵ , ésto es, desde el interior de la región de tres fases, y 0^+ indica que el cero es aproximado con valores positivos de ϵ , ésto es, desde el interior de la región de dos fases.

De (3.89) y (3.93) encontramos que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^-} \frac{dG}{d\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{dG}{d\epsilon}$$

lo que significa que no hay discontinuidad en $\epsilon = 0$.

Debe notarse que el resultado indicado en la ecuación (3.89) es válido para un potencial que sea función de cualquier número de parámetros de orden. Esto parece indicar que la singularidad observada por Magerlein y Sanders no es una discontinuidad sim-

ple, y no puede ser explicada por ninguna teoría clásica que use un desarrollo de la energía libre alrededor del punto crítico. En el Capítulo IV, donde utilizamos una energía libre no clásica más apropiada para la descripción de un punto crítico, podremos explicar la singularidad observada.

C A P I T U L O I V

Tensión Superficial Cerca del Punto Crítico Terminal.

Caso no Clásico.

4.1 Introducción.

En el Capítulo III estudiamos el comportamiento de la tensión superficial de un sistema con tres fases en equilibrio α , β y γ , en la vecindad del punto crítico terminal $\beta\gamma$, en el cual las fases β y γ se hacen idénticas mientras están en equilibrio con la fase α . Nuestro análisis estuvo basado en la teoría de tensión superficial de van der Waals, Cahn-Hilliard discutida previamente en el Capítulo I. Cuando la teoría requiere de una función del valor local del parámetro de orden, $-V(x)$ en la ecuación (1.11), seguimos a Griffiths^B y utilizamos un polinomio de sexto orden en el parámetro de orden. Nuestros resultados, mostrados en las ecuaciones (3.40 a-d), pueden resumirse como

$$\sigma_{\beta\alpha} \sim b (\Delta T)^{\mu} + \dots \quad (4.1a)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} \sim \sigma_0 + a \Delta T + b' |\Delta T|^{\mu} + \dots \quad (4.1b)$$

$$\sigma_{\alpha-\beta\alpha} \sim \sigma_0 + a \Delta T + b'' |\Delta T|^{\mu} + \dots \quad (4.1c)$$

donde a , b , b' , b'' y σ son constantes; $\Delta T = T - T_c$, con T_c la temperatura del punto crítico terminal, y $\mu = 3/2$.

Aunque las ecuaciones (4.1 a-c) dan una idea cualitativamente buena acerca del tipo de comportamiento que uno debe esperar cerca del punto crítico terminal, se sabe que el valor de μ es más cercano a 1.3 para todos los sistemas estudiados experimentalmente.

El resultado $\mu = 3/2$ es una consecuencia directa del deducir el comportamiento de la tensión superficial de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard con una energía libre del modelo de Griffiths y es, de hecho, el resultado que uno debe esperar siempre que use cualquier energía libre del tipo campo promedio.

Fisk y Widom⁷ han propuesto una teoría que da una mejor descripción de las propiedades de una interfase cerca del punto crítico. En su teoría, la cual es una versión generalizada de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard, ellos reemplazaron la energía libre del tipo campo promedio utilizada originalmente, por otra que reproduce más precisamente las singularidades conocidas cerca del punto crítico.¹²

Aquí utilizaremos una extensión de la teoría Fisk-Widom para describir la vecindad del punto crítico terminal. Dedicaremos este Capítulo para bosquejar esta extensión y los resultados que de ella se obtienen.

4.2 La Teoría Fisk-Widom y el Punto Crítico Terminal.

Primero bosquejaremos la teoría Fisk-Widom en términos apropiados a un sistema consistente de dos fases en equilibrio β y γ (éstas pueden ser dos líquidos o un líquido en equilibrio con su vapor). Hecho esto, modificaremos la teoría para introducir la tercera fase.

Sea ψ el parámetro de orden apropiado al sistema, y sean ψ_β y ψ_γ los valores que el parámetro de orden toma en el bulto de las fases β y γ . Como se discutió en el Capítulo I, de acuerdo a la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard, la energía libre interfasial cerca del punto crítico está dada por

$$\Psi(z) = -V(\psi) + \frac{1}{2} m \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2, \quad (4.2)$$

donde z es una distancia en dirección perpendicular a la superficie, $-V(\psi)$ es la energía libre de exceso, y m es una constante positiva. De la ecuación (4.2), la teoría eventualmente concluye que la tensión superficial asociada a la interfase $\beta\gamma$ está dada por

$$\sigma_{\beta\gamma} = \int_{\psi_\beta}^{\psi_\gamma} \sqrt{-2mV(\psi)} \, d\psi. \quad (4.3)$$

La naturaleza clásica de la teoría puede rastrearse principalmente a su uso de la energía libre del tipo campo promedio;

al hacerlo, la teoría acepta implícitamente, y por lo tanto está restringida a predecir, los valores clásicos de los exponentes críticos que cualquier teoría del campo promedio contiene.

Reconociendo este hecho, Fisk y Widom generalizaron la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard reemplazando la energía libre del tipo campo promedio que ésta supone, por otra mejor dotada para reproducir las singularidades conocidas en el punto crítico. Expresada en términos apropiados al sistema descrito arriba, la energía libre de Fisk y Widom puede considerarse un caso especial de la más general

$$-\sqrt{\psi} = \frac{\delta-1}{2} (\Delta T)^{\delta-1} - \frac{\delta+1}{2} (\Delta T)^{\delta} (\psi_c - \psi)^2 + |\psi_c - \psi|^{\delta+1}, \quad (4.4)$$

donde

$$\psi_c - \psi_p = \psi_s - \psi_c = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_p) = (\Delta T)^{\beta} = (\tau_c - \tau)^{\beta}, \quad (4.5)$$

con T_c la temperatura crítica, y α , β , γ y δ los exponentes críticos asociados con el calor específico, la curva de coexistencia, la susceptibilidad (compresibilidad) y la isoterma crítica, respectivamente.

Como era de esperarse, las energías libres del tipo campo promedio son casos particulares de la más general dada en (4.4); en efecto si sustituimos los valores clásicos de los exponentes

$\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$ y $\delta = 3$ obtenemos

$$-\sqrt{(\psi)} = (\Delta T)^2 - 2(\Delta T)(\psi_c - \psi)^2 + (\psi_c - \psi)^4,$$

el cual corresponde al desarrollo de Taylor en el parámetro de orden que es característico de toda teoría de campo promedio.

A pesar de la capacidad que la energía libre dada en (4.4) tiene de reproducir las singularidades que se conoce existen en el punto crítico, no puede considerarse completamente satisfactoria. En efecto, si uno utiliza un valor del exponente crítico γ cercano al no entero 1.3, la energía libre implica, además de la que existe en el punto crítico, una singularidad que es enteramente artificial y totalmente insatisfactoria para todos los valores de ψ en $T = T_c$. Sin embargo el hecho de que la singularidad sólo ocurre conforme la isoterma crítica es cruzada en la región de una fase, la hace irrelevante a la teoría Fisk-Widom que sólo requiere de la energía libre en la región de dos fases. Como veremos, la energía libre que nosotros utilizamos para describir la vecindad del punto crítico terminal adolece del mismo defecto pero el efecto de esto parece ser pequeño.

Fisk y Widom usaron el caso especial de la ecuación (4.4) que resulta de tomar $\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{3}$, $\gamma = \frac{4}{3}$ y $\delta = 5$, esto es,

$$-\sqrt{(\psi)} = 2(\Delta T)^2 - 3(\Delta T)^{4/3}(\psi_c - \psi)^2 + (\psi_c - \psi)^6, \quad (4.6)$$

donde,

$$\psi_c - \psi_p = \psi_s - \psi_c = \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_p) = (\Delta T)^{3/2} = (\tau_c - \tau)^{3/2}. \quad (4.7)$$

Posiblemente sea más fácil ver que (4.6) representa una energía libre apropiada para la descripción de la región de dos fases notando que, usando (4.7), también puede escribirse como

$$\begin{aligned} -V(\psi) &= [(\psi_c - \psi)^2 - (\Delta T)^3] \left[(\psi_c - \psi) + (\Delta T)^{3/2} \right] \left[(\psi_c - \psi) + 2 (\Delta T)^{3/2} \right] \\ &= (\psi - \psi_p)^2 (\psi - \psi_s)^2 \left[(\psi_c - \psi) + \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_p)^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Ahora podemos ver fácilmente en (4.8) que $V(\psi)$ tiene dos máximos, en $\psi = \psi_\alpha$ y $\psi = \psi_\gamma$ respectivamente, representando las dos fases en equilibrio. También podemos observar que $V(\psi)$ es una curva de segundo grado en la vecindad de ψ_β y ψ_γ . Conforme T se aproxima a su valor crítico T_c , ésto es, conforme ψ_γ tiende a ψ_β , los dos máximos se aproximan más y más hasta que, en $T = T_c$, se convierten en un máximo muy plano en cuya vecindad $V(x)$ es de sexto grado. Este comportamiento se ilustra en las figuras 4.1 a-b, donde $V(x)$ se muestra debajo del equilibrio de fases a que corresponde.

Sustituyendo las ecuaciones (4.6) y (4.7) en (4.3) se obtiene la predicción de Fisk-Widom

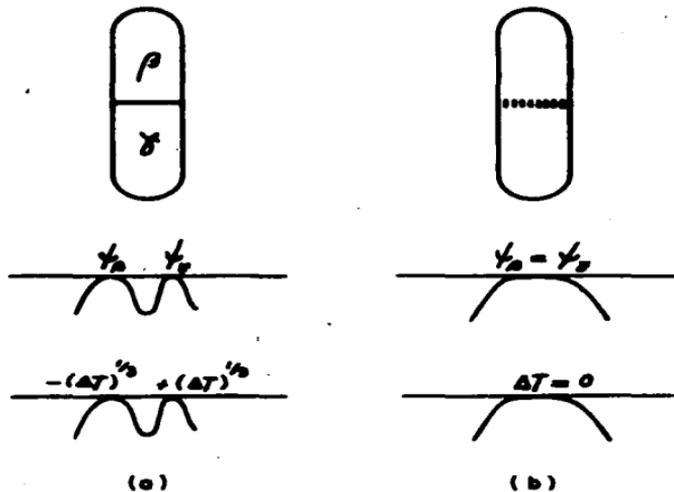


Figura 4.1 (a) Se muestran dos fases β y γ en equilibrio; (b) el sistema de (a) en su punto crítico. Debajo de cada figura se muestra la función V correspondiente.

$$\sigma_{ps} \sim (\Delta T)^{\mu}, \quad (4.9)$$

donde $\mu = \frac{\gamma}{2} + 2\beta = \frac{4}{3}$, lo cual reproduce con mayor precisión que $\mu = 3/2$ el comportamiento conocido de la tensión superficial cerca del punto crítico.

Ahora queremos abordar la cuestión de cómo usar la teoría Fisk-Widom para describir la tensión superficial cerca del punto crítico terminal.

Consideremos un sistema, como el mostrado en las figuras (4.2 a-c), que consiste de tres fases α , β y γ en equilibrio (las cuales pueden ser tres líquidos, o dos líquidos β y γ en equilibrio con su vapor α), siempre que la temperatura es menor que un valor dado T_c . En T_c las fases β y γ se hacen críticas mientras permanecen en equilibrio con una fase α , la cual se mantiene en equilibrio con la fase no crítica que, a $T > T_c$, resulta de la fusión de las fases β y γ .

Ahora podemos tomar la energía libre que corresponde a la región de tres fases ($T < T_c$) del sistema que acabamos de describir, como

$$-F(\psi) = -(\psi - \psi_c) \sqrt{\psi}, \quad (4.10)$$

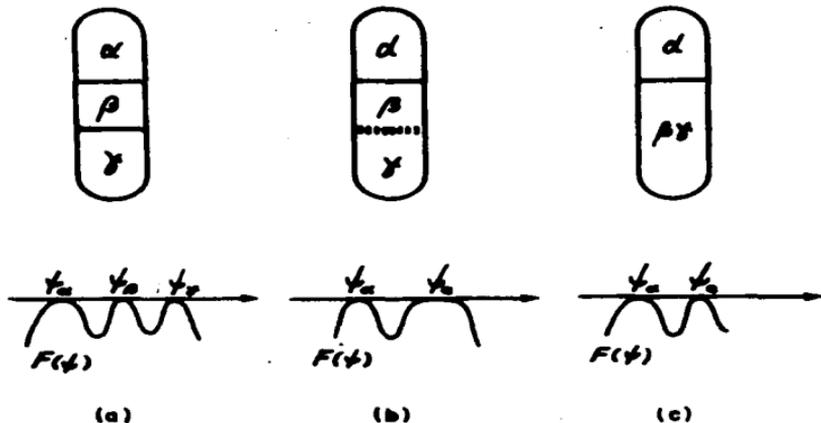


Figura 4.2. (a) Se muestran tres fases α , β y γ en equilibrio; (b) el sistema anterior en su punto crítico terminal; (c) el sistema anterior a temperatura mayor que la crítica. Debajo de cada figura se muestra la función $F(\psi)$ correspondiente.

donde $-V(\psi)$ es la función dada por la ecuación (4.6) y ψ_α es el valor que el parámetro de orden toma en la fase no crítica α , el cual suponemos relacionado con la temperatura por

$$\psi_c - \psi_\alpha = q, \quad (4.11)$$

donde q es imaginado de forma tal que

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (\Delta T)^n, \quad (4.12)$$

con a_n es constante. Utilizando la ecuación (3.7), la ecuación (4.11) puede expresarse equivalentemente como

$$\psi_p - \psi_\alpha = q - (\Delta T)^{1/2}, \quad (4.13a)$$

$$\psi_s - \psi_\alpha = q + (\Delta T)^{1/2}. \quad (4.13b)$$

La ecuación (4.10), con (4.6), (4.7) y (4.13 a-b), da la energía interfacial correspondiente a la región de tres fases con las tres fases mostradas en la figura 4.2a.

Por otro lado, las figuras 4.2 b-c muestran la función $F(\psi)$ que corresponde a la energía libre en el punto crítico terminal y a la región de dos fases, en las cuales la fase α está en

equilibrio con una fase crítica o con la fase no crítica que resulta de la fusión de las fases β y γ .

Para esta región tomamos

$$\begin{aligned}
 -F(\psi) &= (\psi - \psi_a)^2 \left[\psi_a^4 (\Delta T)^{3/2} (\psi_c - \psi)^2 + (\psi_c - \psi)^4 \right] \\
 &= (\psi - \psi_a)^2 (\psi - \psi_c)^2 \left[\psi_a^4 (\Delta T)^{3/2} + (\psi_c - \psi)^2 \right], \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

donde ψ_a^4 es una constante positiva. No es difícil ver que (4.14) tiene en efecto las propiedades requeridas para describir la región de dos fases. Como era de esperarse, $F(\psi)$ tiene dos máximos en $\psi = \psi_a$ y $\psi = \psi_c$ respectivamente. Como era también de esperarse, $F(\psi)$ es siempre de segundo grado en la vecindad del máximo en $\psi = \psi_a$, que representa la fase no crítica; al mismo tiempo, el máximo en $\psi = \psi_c$ es uno en cuya vecindad $F(\psi)$ es de sexto grado cuando $T = T_c$, y, cuando $T > T_c$, es decir, cuando la fase que representa ya no es crítica, el máximo se convierte en uno en cuya vecindad $F(\psi)$ es de segundo grado.

Ahora podemos seguir la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard y obtener la tensión superficial correspondiente a las interfases $\beta\gamma$ y $\alpha\beta$ de la ecuación (4.3), ésto es, para $T < T_c$

$$\sigma_{\beta\gamma} = \int_{\psi_a}^{\psi_c} \sqrt{-2m F(\psi)} \, d\psi, \quad (4.15)$$

$$\sigma_{ap} = \int_{\psi_a}^{\psi_p} \sqrt{-2m F(\psi)} d\psi, \quad (4.16)$$

donde $-F(\psi)$ está dada por las ecuaciones (4.10) y (4.6); y para $T > T_c$,

$$\sigma_{a-\beta\pi} = \int_{\psi_a}^{\psi_c} \sqrt{-2m F(\psi)} d\psi, \quad (4.17)$$

donde $-F(\psi)$ está dado por (4.14). Haciendo esto, y utilizando las ecuaciones (4.7), (4.11), (4.12) y (4.13 a-b) podemos obtener

$$\sigma_{ps} \sim (\Delta T)^{\mu}, \quad (4.18a)$$

$$\sigma_{ap} \sim \sigma_0 + a \Delta T + b |\Delta T|^{\mu} (\ln |\Delta T| + c) + \dots, \quad (4.18b)$$

$$\sigma_{a-\beta\pi} \sim \sigma_0 + a \Delta T + b' |\Delta T|^{\mu} (\ln |\Delta T| + c') + \dots, \quad (4.18c)$$

donde $\Delta T = T_c - T$ con T_c la temperatura del punto crítico terminal, σ_0 es la tensión superficial de la interfase $\alpha\beta$ en el punto crítico terminal; a , b , b' , c , c' son constantes, y

$$\mu = 4/3.$$

La ecuación (4.18a), que corresponde al comportamiento de la tensión superficial de la fase crítica cerca del punto crítico terminal, es predeciblemente consistente con (4.9), la cual corresponde al resultado de la teoría Fisk-Widom para el comportamiento de la tensión superficial cerca del punto crítico. El obtener $\mu = 2\beta + \frac{\gamma}{2} = \frac{4}{3}$ en ambos casos no es sorprendente, puesto que el punto crítico terminal no es distinto a un punto crítico ordinario en sistemas de dos fases, y la misma teoría fue esencialmente usada en ambos casos. Si uno considera que en cualquier teoría clásica necesariamente se obtiene el exponente clásico $\mu = 2\beta + \frac{\gamma}{2} = \frac{3}{2}$, la ecuación (4.18a) es también consistente con la ecuación clásica (4.1a) que fue obtenida utilizando una energía libre del tipo Griffiths.

Excepto por el término de orden $O[(\Delta T)^\mu \ln|\Delta T|]$, y con la consideración hecha arriba, las ecuaciones (4.18 b-c) pueden considerarse consistentes con las ecuaciones clásicas (4.1 b-c) en cuanto a que ambas predicen que, a primer orden, la tensión superficial de la interfase no crítica varía suavemente a través del punto crítico; y a segundo orden, ambas ecuaciones predicen un término singular de orden $O[(\Delta T)^\mu]$, con el exponente clásico $\mu = 2\beta + \frac{\gamma}{2} = \frac{3}{2}$ en el segundo caso y el más cercanamente correcto, $\mu = 2\beta + \frac{\gamma}{2} = \frac{4}{3}$, en el no clásico primer caso.

El término singular de orden $O[(\Delta T)^\mu \ln|\Delta T|]$, que es exclusivo a las ecuaciones no clásicas (4.18 b-c), amerita consideración aparte. Como podemos recordar de la ecuación (4.4), la

energía libre Fisk-Widom, y su extensión de la cual se obtienen (4.18 b-c), implica un comportamiento artificialmente singular en ΔT . Es debido a esto que existe la posibilidad de que el término en cuestión no sea auténtico sino un mero artefacto de la no analiticidad de la energía libre en ΔT . No nos es posible resolver esta cuestión en el tiempo presente y el hacerlo probablemente requerirá una energía libre mucho más satisfactoria si no totalmente correcta. Cualquiera que sea el resultado, el primer término singular, que describe el comportamiento singular de la tensión asociada con la interfase no crítica, debe estar caracterizado por un exponente μ igual a aquel que caracteriza el comportamiento de la tensión superficial de la fase crítica cerca del punto crítico ($\mu \sim 1.3 \sim 4/3$).

Ya habíamos indicado en la sección 3.4 que el punto λ en el helio 4, cuando ocurre a la presión de vapor de equilibrio, es un tipo particular de punto crítico terminal. Aunque es uno cuya descripción requiere, en principio, de al menos dos parámetros de orden, veremos que aún una energía libre con un parámetro de orden, siempre que sea no clásica, puede explicar el comportamiento singular que la tensión superficial muestra en esa región.

Sobyanin³⁰ y Hohenberg³¹ habían discutido previamente teóricamente el comportamiento de la tensión superficial cerca del

punto lambda.

Basado en consideraciones termodinámicas, Sobyenin predijo que la tensión superficial del He II en equilibrio con su vapor debe contener una contribución adicional a la tensión superficial del helio normal (He I). Tal contribución, la cual de acuerdo a Sobyenin está presente sólo a $T < T_\lambda$, está dada por

$$\sigma \sim (\Delta T)^{\mu + 2\beta - \nu} \quad (4.19)$$

Usando las bien conocidas igualdades entre los exponentes de punto crítico

$$\mu + \nu = 2 - \alpha, \quad (4.20a)$$

$$2 - \alpha = \delta + 2\beta, \quad (4.20b)$$

uno puede obtener fácilmente

$$\delta + 2\beta - \nu = \mu. \quad (4.21)$$

Sustituyendo (4.21) en (4.19) vemos que la predicción de Sobyenin es consistente con la predicción del modelo para $T < T_\lambda$ dado

por (4.18b). Debe observarse, sin embargo, que la ecuación (4.18c) muestra la existencia de un término singular, no predicho por Sobyenin, para $T > T_\lambda$.

Basado en argumentos de escalamiento, Hohenberg sugirió que debe esperarse que las fluctuaciones produzcan, en ambos lados de T_λ , un término dado por

$$\sigma \sim (\Delta T)^{2-\alpha-\nu} \quad (4.22)$$

Usando de nuevo las ecuaciones (4.20a) uno ve que

$$2 - \alpha - \nu = \mu, \quad (4.23)$$

lo que muestra que la predicción de Hohenberg está de acuerdo con nuestros resultados, dados en las ecuaciones (4.18 a-c), para el comportamiento de la tensión superficial en ambos lados de T_λ .

Las ecuaciones (4.18 b-c) también parecen explicar el comportamiento singular que, como se discutió en la sección 3.4, Magerlein y Sanders reportaron de sus mediciones de la tensión superficial de helio 4 a lo largo de la curva de presión de vapor cerca del punto lambda. Magerlein y Sanders indican que sus resultados, los cuales se muestran en las figuras (3.16 a-b), son consistentes con un comportamiento de la tensión superficial

dado por

$$\sigma = \sigma_0 + a_1 t + a_2 |t - \Delta|^{1.85}, \quad (4.24)$$

donde $t = \frac{T - T_\lambda}{T_\lambda}$, y σ_0 , a_1 , a_2 y Δ son constantes.

Excepto por el parámetro Δ , que de acuerdo a Magerlein y Sanders indica que la singularidad está corrida unos cuantos milikelvin de T_λ , la ecuación (4.24) parece estar de acuerdo con (4.18 b-c) donde se predice que el término singular tiene un exponente $\mu = 4/3$. Aún cuando la teoría proporciona la singularidad correcta encima y debajo de T_λ , su descripción del comportamiento de la tensión cerca del punto lambda contiene dos deficiencias básicas. Estas son las que siguen.

Como podemos ver en las ecuaciones (4.10) y (4.8), la teoría supone que, debajo de T_λ , la fase α (la fase vapor) está en equilibrio con dos fases β y γ que se funden en T_λ . Por encima de T_λ , uno puede ver en la ecuación (4.14) que las fases en equilibrio son la fase α y la fase $\beta\gamma$ que resulta de la unión de las fases β y γ . Vemos entonces que debajo de T_λ existen una interfase crítica ($\beta\gamma$) y dos no críticas ($\alpha\beta$ y $\beta\gamma$), por lo tanto, una tensión crítica, $\sigma_{\beta\gamma}$, y dos tensiones no críticas $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\gamma}$ asociadas con ellas. De las ecuaciones (4.15) y (4.16) vemos también que $\sigma_{\beta\gamma}$ y $\sigma_{\alpha\beta}$ están dadas por

$$G_{\beta\gamma} = \int_{\psi_{\beta}}^{\psi_{\gamma}} \sqrt{-2m F(\psi)} d\psi, \quad (4.15)$$

$$G_{\alpha\beta} = \int_{\psi_{\alpha}}^{\psi_{\beta}} \sqrt{-2m F(\psi)} d\psi. \quad (4.16)$$

Usando la ecuación (4.3), de la cual se obtuvieron las ecuaciones (4.15-16), encontramos

$$G_{\alpha\gamma} = \int_{\psi_{\alpha}}^{\psi_{\gamma}} \sqrt{-2m F(\psi)} d\psi. \quad (4.25)$$

Puesto que la teoría también supone (vea la figura 4.2) que $\psi_{\alpha} < \psi_{\beta} < \psi_{\gamma}$, de las ecuaciones (4.15-16) y (4.25) se sigue que para una teoría de un parámetro de orden como la nuestra uno tiene necesariamente que

$$G_{\alpha\gamma} = G_{\alpha\beta} + G_{\beta\gamma} > G_{\alpha\beta}; \quad (4.26)$$

ésto es, la fase α está necesariamente asimétricamente relacionada con las fases β y γ . La ecuación (4.26) ha sido previamente identificada con una forma general de la regla de Antonoff. Ahora podemos ver las deficiencias que la descripción del punto lambda en términos de un promedio de orden contiene.

Primero, mientras que en la teoría se tiene una tensión no crítica, $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$, encima de T_{λ} ; por debajo de T_{λ} hay dos ten-

siones no críticas, $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\gamma}$, con $\sigma_{\alpha\beta} \neq \sigma_{\alpha\gamma}$. Pero debajo del punto lambda, así como por encima de λ_1 , sólo hay una σ no crítica, no dos $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\gamma}$ separadas, puesto que sólo hay una fase superfluida, no dos fases β y γ separadas.

Segundo, en la figura 4.3, donde mostramos esquemáticamente el comportamiento predicho de $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\gamma}$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ cerca del punto lambda, vemos que, muy cerca de T_λ , $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\gamma}$ yacen debajo de su tangente común mientras que $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ yace encima de ésta. Si ahora recordamos la figura 3.15, donde se muestran los resultados de Magerlein y Sanders para el comportamiento de la tensión superficial cerca del punto lambda, vemos que tanto la rama de baja como la de alta temperatura de la curva σ vs T ya cen encima de su tangente común.

Como discutimos en la sección 3.4, el comportamiento de la tensión superficial cerca del punto lambda debe ser más apropia damente descrito por una teoría no clásica con dos parámetros de orden en la cual, cuando $T < T_\lambda$, la fase vapor (fase α) está relacionada simétricamente con las fase superfluidas β y γ con $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\gamma}$. Es ese valor común de σ que daría la rama de baja temperatura de la curva σ vs T . Es posible esperar que en tal teoría tanto la rama de baja como la de alta temperatura ya cerán encima de su tangente, como en el experimento. El hecho de que, como se muestra en la figura 3.13, la teoría no clásica con dos parámetros de orden usada en la sección 3.5 parece predecir que ambas, $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$, yacen encima de su tangente co mún, anima esa esperanza

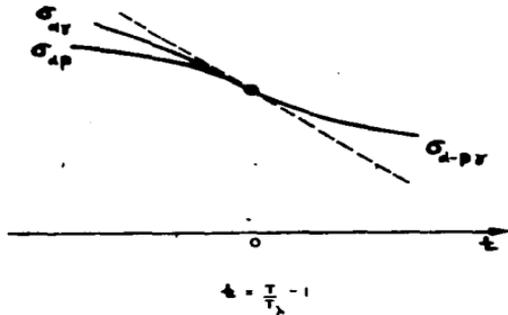


Figura 4.3. Se muestra esquemáticamente el comportamiento predicho por la teoría para $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\gamma}$ y $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ muy cerca del punto lambda.

Aunque la energía libre no clásica usada en este Capítulo representa una mejora real sobre cualquier energía libre del tipo campo promedio, es claro que una teoría no clásica, con uno y dos parámetros de orden, más general es aún necesaria para obtener predicciones auténticas de la tensión superficial cerca del punto crítico terminal. Un aspecto importante que una teoría más general debe mejorar es que debe usar una energía libre (posiblemente basada en la forma paramétrica de Schofield, como sugirió e intentó Mulholland²³) que es más naturalmente extendida a la región de dos fases. Uno debe esperar también que una energía libre más general no contenga singularidades artificiales como la nuestra.

CAPÍTULO V

Tensión Superficial Cerca del Punto Tricrítico.

5.1 Introducción.

La teoría de Griffiths⁸ proporciona un punto de vista relativamente simple de los fenómenos cerca del punto tricrítico. Como se discutió en el Capítulo II, la idea básica de la teoría es que, cerca del punto tricrítico, uno puede desarrollar la energía libre en una serie de potencias de un parámetro de orden ψ , esto es,

$$F(\psi) = a_1 \psi + a_2 \psi^2 + a_3 \psi^3 + a_4 \psi^4 + \psi^6 \quad (5.1)$$

donde las a_j son combinaciones lineales de los campos físicos. Como se discutió también en los Capítulos II y III, si ψ_α , ψ_β y ψ_γ son los valores que el parámetro de orden toma en cada una de las tres fases en coexistencia α , β y γ la ecuación (5.1) puede también escribirse como

$$\begin{aligned} F(\psi) &= (\psi - \psi_\alpha)^2 (\psi - \psi_\beta)^2 (\psi - \psi_\gamma)^2 - \psi_\alpha^2 \psi_\beta^2 \psi_\gamma^2 \\ &= -\sqrt{(\psi - \psi_\alpha)^2 (\psi - \psi_\beta)^2 (\psi - \psi_\gamma)^2} \end{aligned} \quad (5.2)$$

de manera que

$$\psi_\alpha + \psi_\rho + \psi_\gamma = 0, \quad (5.3)$$

$$a_3 = -2 \psi_\alpha \psi_\rho \psi_\gamma, \quad (5.4a)$$

$$a_4 = 2 [\psi_\alpha \psi_\rho + \psi_\rho \psi_\gamma + \psi_\alpha \psi_\gamma], \quad (5.4b)$$

y

$$a_1 = \frac{1}{2} a_3 a_4, \quad (5.5c)$$

$$a_2 = \frac{1}{4} a_4^2. \quad (5.5b)$$

De las ecuaciones (5.2) y (5.3 a-b) uno también encuentra que ψ_α , ψ_ρ y ψ_γ son las raíces reales que la ecuación,

$$\psi^3 + \frac{1}{2} a_4 \psi + \frac{1}{2} a_3 = 0,$$

tiene siempre que $a_4 < 0$ y $|a_3| < 4(-a_4/6)^{3/2}$. Cada valor de a_3 marca un triángulo del número infinito que generan una sec-

ción de la región de tres fases para $a_4 = \text{constante}$ (vea la figura 2.5). El valor particular $a_3 = 0$ corresponde al triángulo isósceles que representa un sistema físico en el cual la fase intermedia (β) está relacionada simétricamente a las otras dos fases (α y β). Nos vamos a referir a este triángulo como el triángulo medio. Es fácil encontrar que las soluciones de (5.6) para $a_3 = 0$ son

$$\psi_\alpha = -\sqrt{-\frac{a_4}{2}} \quad (5.7a)$$

$$\psi_\beta = 0 \quad (5.7b)$$

$$\psi_\gamma = \sqrt{\frac{a_4}{2}} \quad (5.7c)$$

Griffiths y sus colaboradores³⁴ también definen la susceptibilidad, χ , para cada una de las raíces ψ_α , ψ_β y ψ_γ , ésto es, la susceptibilidad en cada una de las fases α , β y γ en equilibrio, como

$$\chi_i^{-1} = \left[\frac{dF}{d\psi^i} \right]_{\psi=\psi_i} \quad (5.8)$$

las cuales, usando (5.1-3) y (5.4a-b) se encuentra que son

$$\chi_{\alpha}^{-1} = \left[\frac{d^2 F}{d\psi^2} \right]_{\psi=\psi_{\alpha}} = (\psi_{\alpha} - \psi_{\beta})^2 (\psi_{\alpha} - \psi_{\gamma})^2 = 2 \left(3\psi_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} Q_1 \right)^2, \quad (5.9a)$$

$$\chi_{\beta}^{-1} = \left[\frac{d^2 F}{d\psi^2} \right]_{\psi=\psi_{\beta}} = (\psi_{\beta} - \psi_{\gamma})^2 (\psi_{\beta} - \psi_{\alpha})^2 = 2 \left(3\psi_{\beta}^2 + \frac{1}{2} Q_1 \right)^2, \quad (5.9b)$$

$$\chi_{\gamma}^{-1} = \left[\frac{d^2 F}{d\psi^2} \right]_{\psi=\psi_{\gamma}} = (\psi_{\gamma} - \psi_{\alpha})^2 (\psi_{\gamma} - \psi_{\beta})^2 = 2 \left(3\psi_{\gamma}^2 + \frac{1}{2} Q_1 \right)^2. \quad (5.9c)$$

Por otro lado, en el Capítulo I discutimos la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard de tensión superficial de acuerdo a la cual, cerca del punto crítico, la densidad de energía libre interfasial está dada por

$$\Psi(z) = -V(\psi(z)) + \frac{1}{2} m \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2, \quad (5.10)$$

donde $-V(\psi(z))$ es la densidad de energía libre termodinámica, m alguna constante positiva, y z una distancia perpendicular al plano de la interfase. Más específicamente, encontramos que las tensiones superficiales de las interfases $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$ están dadas por

$$\sigma_{\alpha\beta} = \int_{\psi_{\alpha}}^{\psi_{\beta}} \sqrt{-2mV(\psi)} \, d\psi, \quad (5.11a)$$

$$\sigma_{ps} = \int_{t_p}^{t_s} \sqrt{-2m\psi(t)} dt. \quad (5.11b)$$

Lang, Lim y Widom¹⁰ han usado la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard con una energía libre de Griffiths, para obtener predicciones teóricas para σ_{as} y σ_{ps} a temperaturas no lejanas de la del punto tricrítico. En su análisis utilizaron una energía libre de la forma dada por la ecuación (5.2),

$$-\psi(t) = (t-t_a)^2(t-t_p)^2(t-t_s)^2,$$

y encontraron que σ_{as} y σ_{ps} están relacionadas por las ecuaciones paramétricas

$$\sigma_{ap} = \sigma_0 \frac{(1+\delta)^3(3-\delta)}{(3+\delta^2)}, \quad (5.12)$$

$$\sigma_{ps} = \sigma_0 \frac{(1-\delta)^3(3+\delta)}{(3+\delta^2)}, \quad (5.13)$$

donde

$$\delta = \frac{2t_p - t_a - t_s}{t_s - t_a} \quad (5.14)$$

$$\sigma_0 = \frac{3}{16} \sqrt{2m} a_4^2 \quad (5.15)$$

con a_4 uno de los campos del modelo de Griffiths, el cual de acuerdo a Griffiths⁸ puede asociarse con la temperatura como

$$a_4 = a' \frac{T - T_c}{T_c} \quad (5.16)$$

donde T_c es la temperatura tricrítica. El parámetro δ varía de -1 en el punto crítico terminal $\alpha\beta$, donde $\psi_\alpha = \psi_\beta$, hasta +1 en el punto crítico terminal $\beta\gamma$, donde $\psi_\beta = \psi_\gamma$. Así pues variando δ de -1 a +1 con σ_0 constante, representa abarcar toda una sección isotérmica de la región de tres fases. Las ecuaciones (5.12-13) implican que en una sección isotérmica de la región de tres fases

$$\sigma_{\alpha\beta} (\sigma_{\beta\gamma} = 0) = \sigma_0 \quad (5.17)$$

$$\sigma_{\beta\gamma} (\sigma_{\alpha\beta} = 0) = \sigma_0 \quad (5.17b)$$

ésto es, el valor límite de $\sigma_{\alpha\beta}$ en el punto crítico terminal $\beta\gamma$, y el valor límite de $\sigma_{\beta\gamma}$ en el punto crítico terminal $\alpha\beta$

son iguales a σ_0 . Otra implicación de (5.12-13) es que cuando la composición del sistema corresponde al triángulo medio discutido arriba, $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ toman el valor común dado por

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\gamma} = \sigma_0 \quad (5.18)$$

Para probar esta predicción teórica, Lang, Lim y Widom¹⁰ midieron la tensión superficial de un sistema con tres fases líquidas, a una temperatura no lejos de la tricrítica. Sus resultados muestran que la variación de $\sigma_{\alpha\beta}$ con $\sigma_{\beta\gamma}$ a través de una sección isotérmica de la región de tres fases está en acuerdo cuantitativo con la predicha con la teoría.

Por otro lado, la ecuación (5.18) con (5.15-16) implica que conforme el sistema se aproxima a su punto tricrítico desde dentro de la región de tres fases, las tensiones superficiales $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ deben anularse como

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\gamma} = c a_4^2 \sim (T_c - T)^2, \quad (5.19)$$

donde

$$c = \frac{1}{16} \sqrt{2m} \quad (5.20)$$

Esto es, la teoría predice que el exponente crítico que caracteriza la anulación de la tensión superficial a lo largo de una trayectoria sobre la cual están presentes tres fases es $\mu = 2$. Usando argumentos de escalamiento, Widom¹¹ ha confirmado esta predicción.

Queda, entonces, por demostrar que la teoría es capaz de predecir los valores correctos de $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ cerca de T_c . El hacerlo requiere conocer el valor del coeficiente c en la ecuación (5.19), el cual, como podemos ver en las ecuaciones (5.20) y (5.10) está relacionado con el coeficiente m del término de gradiente cuadrado en la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard.

El propósito de este Capítulo es exhibir la relación entre el parámetro m y variables que pueden medirse experimentalmente. También intentamos describir un experimento del cual puede obtenerse el valor de m .

Antes de hacerlo nos gustaría presentar expresiones para $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ que, aunque obtenidas de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard, como las que obtuvieron Lang, Lim y Widom, nos permitieran hacer otra prueba a la teoría.

Utilizando las ecuaciones (5.9a) con (5.2) tenemos

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sqrt{2m} \int_{t_a}^{t_p} (t-t_a)(t_p-t)(t_s-t) dt,$$

la cual, usando (5.3) y (5.4 a-b) puede escribirse como

$$G_{\alpha\beta} = \sqrt{2m} \int_{\psi_a}^{\psi_p} (\psi^2 + \frac{1}{2}a_1\psi + \frac{1}{2}a_2) d\psi,$$

de manera que

$$G_{\alpha\beta} = \frac{\sqrt{2m}}{4} \left\{ \psi_p [\psi_p^2 + a_1\psi_p + 2a_2] - \psi_a [\psi_a^2 + a_1\psi_a + 2a_2] \right\},$$

la cual después de sustituir (5.6) queda

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta} &= \frac{\sqrt{2m}}{4} \left[(3\psi_a^2 + a_1\psi_a) - (3\psi_p^2 + a_1\psi_p) \right] \\ &= \frac{\sqrt{2m}}{4} \left[\frac{1}{3}(3\psi_a^2 + \frac{1}{2}a_1) - \frac{1}{3}(3\psi_p^2 + \frac{1}{2}a_1) \right]. \end{aligned}$$

Utilizando ahora (5.9 a-c) podemos finalmente obtener

(5.21)

$$G_{\alpha\beta} = \frac{\sqrt{2m}}{24} (\chi_a^{-1} - \chi_p^{-1})$$

(5.21)

y mediante un cálculo análogo

(5.22)

$$G_{\beta\alpha} = \frac{\sqrt{2m}}{24} (\chi_p^{-1} - \chi_a^{-1})$$

(5.22)

Las ecuaciones (5.21-22) significan que, dentro del contexto de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard con una energía libre de Griffiths, las tensiones asociadas con las interfases $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$ son proporcionales a las diferencias de los inversos de las susceptibilidades en las fases correspondientes.

Las ecuaciones (5.21-22) son equivalentes a las ecuaciones (5.12-13) obtenidas por Lang, Lim y Widom. Sin embargo, en la presente forma permitirán que se haga una prueba alternativa a la teoría cuando haya mediciones disponibles de $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta\gamma}$, χ_{α} , χ_{β} y χ_{γ} .

Como veremos en la siguiente sección, obtener el valor del parámetro m también requiere el conocimiento de las susceptibilidades, de manera que tener $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ en la forma dada por (5.21-22) puede muy bien resultar útil.

Ahora presentaremos una teoría que nos permitirá exhibir la relación entre el parámetro c en la ecuación (5.20), y variables que pueden medirse experimentalmente. Esta teoría se debe a Landau.

5.2 La Teoría de Landau.

Presentaremos la teoría en un lenguaje apropiado a un sistema con tres fases en equilibrio, como el descrito en el Capítulo II.

Siguiendo a Landau³⁵ suponemos que en la vecindad del punto tricrítico la energía libre tiene la forma

$$G = \int d^3\vec{r} f(\vec{r}), \quad (5.33)$$

donde

$$f(\vec{r}) = F(\psi(\vec{r})) + A[\nabla\psi(\vec{r}) \cdot \nabla\psi(\vec{r})], \quad (5.34)$$

con

$$F(\psi(\vec{r})) = a_1(\vec{r})\psi(\vec{r}) + a_2(\vec{r})\psi^2(\vec{r}) + a_3(\vec{r})\psi^3(\vec{r}) + a_4(\vec{r})\psi^4(\vec{r}) + \psi^6(\vec{r}). \quad (5.35)$$

(Nótese que la A juega el papel que había sido asignado a $\frac{1}{2}m$ en la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard).

El valor más probable de ψ será el que minimiza la energía libre. La condición de que (5.33) sea un mínimo puede expresarse en términos de las ecuaciones de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial f}{\partial \psi(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \psi(\vec{r})} = 0, \quad (5.36)$$

de la cual se sigue que el valor más probable de $\psi(\vec{r})$ está dado por

$$-a_i(\bar{r}) = [2a_1(\bar{r}) + 3a_2(\bar{r}) \psi(\bar{r}) + 4a_3(\bar{r}) \psi^2(\bar{r}) + 6\psi^3(\bar{r}) - 2A \nabla^2] \psi(\bar{r}). \quad (5.37)$$

En este punto, y siguiendo a Landau, hacemos la drástica suposición de despreciar fluctuaciones en $\psi(\bar{r})$. Una consecuencia de esta suposición es que el valor más probable de $\psi(\bar{r})$ coincide con el valor medio. La energía libre se obtiene resolviendo (5.37) y sustituyendo la solución en (5.33). Lo vamos a hacer para el caso más simple en el cual las a_j en (5.37) son independientes de \bar{r} . Puesto que en este caso ψ es también independiente de \bar{r} , la ecuación (5.37) se reduce a

$$-a_i = (2a_1 + 3a_2 \psi + 4a_3 \psi^2 + 6\psi^3) \psi \quad (5.38)$$

Ahora pensamos de (5.35), de la cual se obtuvo (5.38), como el desarrollo de Griffiths alrededor del punto tricrítico. Las a_j pueden ahora identificarse con los campos del modelo de Griffiths. De la ecuación (5.1), la cual es ahora la misma que (5.35), podemos fácilmente obtener que (5.38) es equivalente a

$$\frac{dF(\psi)}{d\psi} = 0 \quad (5.39)$$

Tenemos entonces, de las ecuaciones (5.2-6), que la energía libre dada por (5.33) es minimizada por las tres raíces reales

$$\psi_1 = \psi_\alpha, \quad (5.40a)$$

$$\psi_2 = \psi_\beta, \quad (5.40b)$$

$$\psi_3 = \psi_\gamma, \quad (5.40c)$$

que la ecuación

$$\psi^3 + \frac{1}{2} Q_4 \psi + \frac{1}{2} Q_3 = 0 \quad (5.41)$$

tiene siempre que $a_4 < 0$ y $|a_3| < 4(-a_4/6)^{3/2}$. Si seguimos a Griffiths^B y suponemos que a_4 puede identificarse con

$$Q_4 = a \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (5.42)$$

con T_c la temperatura tricrítica, tenemos que las ecuaciones (5.40 a-c) nos dicen que para $T < T_c$ ($a_4 < 0$) el sistema se separa en tres fases en las cuales el parámetro de orden toma los valores ψ_α , ψ_β y ψ_γ , y que a $T = T_c$ ($a_4 = 0$), las tres fa

ses se funden en una.

Ahora continuaremos el razonamiento de la teoría de Landau y obtendremos la relación entre el comportamiento tricrítico y las fluctuaciones, de la formulación de la energía libre de las ecuaciones (5.34) y (5.37). Debe notarse que existe una seria inconsistencia física en este cálculo. La ecuación (5.37) fue resuelta, y el comportamiento tricrítico obtenido, despreciando fluctuaciones y ahora vamos a encontrar la relación entre ambos. Sin embargo aunque la teoría de Landau es esencialmente inconsistente cerca de cualquier punto crítico, y en particular, cerca del punto tricrítico, ésta da una buena indicación del comportamiento que debe esperarse cerca de T_c .

Consideremos entonces fluctuaciones en $\psi(\bar{r})$, esto es, consideremos cómo está correlacionada la desviación de $\psi(\bar{r})$ de su valor promedio, $\langle\psi(\bar{r})\rangle$, con las fluctuaciones correspondientes en regiones vecinas. Para describir esto matemáticamente, ahora definimos la función de correlación $g(\bar{r}, \bar{r}')$ como

$$g(\bar{r}, \bar{r}') = \langle [\psi(\bar{r}) - \langle\psi(\bar{r})\rangle] [\psi(\bar{r}') - \langle\psi(\bar{r}')\rangle] \rangle. \quad (5.43)$$

Si permitimos que cambie $-a_1(\bar{r})$ en (5.37) agregándole un incremento pequeño $\delta(-a_1(\bar{r}))$, puede demostrarse³⁶ que este cambio induce un cambio en $\langle\psi(\bar{r})\rangle$ dado por

$$\delta \langle \psi(\vec{r}) \rangle = (kT)^{-1} \int d\vec{r}' g(\vec{r}, \vec{r}') \delta(-a_1(\vec{r}')), \quad (5.44)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Por otro lado, de la ecuación (5.37) tenemos

$$\delta(-a_1(\vec{r})) = \left[2a_2 + 6a_3 \langle \psi(\vec{r}) \rangle + 12a_4 \langle \psi(\vec{r}) \rangle^2 + 30 \langle \psi(\vec{r}) \rangle^3 - 2AV^2 \right] \delta \langle \psi(\vec{r}) \rangle. \quad (5.45)$$

Sustituyendo (5.44) en (5.45), tenemos

$$\int d\vec{r}' \left[\left\{ 2a_2 + 6a_3 \langle \psi(\vec{r}') \rangle + 12a_4 \langle \psi(\vec{r}') \rangle^2 + 30 \langle \psi(\vec{r}') \rangle^3 - 2AV^2 \right\} g(\vec{r}, \vec{r}') \right. \\ \left. - kT \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right] \delta(-a_1(\vec{r}')) = 0,$$

y puesto que $\delta(-a_1(\vec{r}))$ es arbitrario, tenemos

$$\left\{ 2a_2 + 6a_3 \langle \psi(\vec{r}) \rangle + 12a_4 \langle \psi(\vec{r}) \rangle^2 + 30 \langle \psi(\vec{r}) \rangle^3 - 2AV^2 \right\} g(\vec{r}, \vec{r}') = kT \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (5.46)$$

Es importante que ahora recordemos que $\langle \psi(\vec{r}) \rangle$ en (5.46) es el valor que minimiza a (5.33) y que, de las ecuaciones (5.40 a-c), se puede obtener que existen tres valores de esos, a saber

ψ_α , ψ_β y ψ_γ , los cuales son los valores que el parámetro de orden toma en cada una de las tres fases, α , β y γ , que coexisten por debajo de T_c . Por otro lado Griffiths y colaboradores³⁴ definieron la susceptibilidad χ en cada una de las fases en equilibrio α , β y γ mediante la ecuación (5.8)

$$\chi_i^{-1} = \left[\frac{d^2 F}{d\psi_i^2} \right]_{\psi_\alpha, \psi_i}, \quad (5.47)$$

donde $i = \alpha, \beta, \gamma$, y F está dada por (5.1). De (5.47) y (5.1) podemos ver fácilmente que

$$\chi_i^{-1} = 2a_i + 6a_2 \psi_i + 12a_3 \psi_i^2 + 30 \psi_i^4, \quad (5.48)$$

donde $i = \alpha, \beta, \gamma$.

Tenemos entonces que usando la ecuación (5.48), la ecuación (5.46) puede escribirse como

$$(\chi_i - 2A\psi_i^2) g(\vec{r}, \vec{r}') = kT \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

En otras palabras, para $T < T_c$, esto es, cuando el sistema consiste de tres fases α , β y γ que coexisten, tenemos que

$$(\chi_d^{-1} - 2A\nabla^2) g(\vec{r}, \vec{r}') = kT \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.50a)$$

$$(\chi_p^{-1} - 2A\nabla^2) g(\vec{r}, \vec{r}') = kT \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.50b)$$

$$(\chi_s^{-1} - 2A\nabla^2) g(\vec{r}, \vec{r}') = kT \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.50c)$$

En tres dimensiones las ecuaciones (5.50 a-c) tienen por solución

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{kT}{8\pi A} \frac{\exp(-|\vec{r} - \vec{r}'|/\xi)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (5.51)$$

donde la longitud de correlación, ξ , está dada por

$$\xi_d^2 = 2A \chi_d, \quad (5.52a)$$

$$\xi_p^2 = 2A \chi_p, \quad (5.52b)$$

$$\xi_v^2 = 2A \chi_v. \quad (5.52c)$$

Las ecuaciones (5.52 a-c) nos dicen que siempre que estemos dentro de la región de tres fases, la susceptibilidad y la longitud de correlación asociadas con una fase dada están relacionadas por

$$\xi^2 = (2A) \chi. \quad (5.53)$$

Esta ecuación relaciona al parámetro A con la longitud de correlación, ξ , y la susceptibilidad, χ , las cuales pueden medirse experimentalmente. Si ahora recordamos las ecuaciones (5.19) y (5.20)

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\rho\tau} = c a_v^2, \quad (5.54)$$

$$c = \frac{1}{16} \sqrt{2m}, \quad (5.55)$$

y reconocemos a A como $\frac{1}{2} m$, vemos que la ecuación (5.53) proporciona la relación deseada entre el parámetro c y variables que pueden medirse experimentalmente. En la siguiente sección

describimos un experimento que puede usarse para tal fin.

5.3 Ilustración Experimental.

La dispersión de luz ocurre siempre que hay fluctuaciones locales en la constante dieléctrica, la sección transversal diferencial de dispersión está dada por³⁷

$$R = \frac{1}{v} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I}{I_0} \frac{v^2}{v}, \quad (5.56)$$

donde R es la llamada razón de Rayleigh. $I = I(r, \theta, \phi)$ es la intensidad dispersada promedio por unidad de ángulo sólido $d\Omega$ localizado en el punto de observación con coordenadas esféricas r, θ, ϕ . I_0 y v son la intensidad incidente y el volumen de dispersión respectivamente.

Cerca del punto crítico la razón de Rayleigh depende fuertemente del momento transferido con magnitud

$$k = ks = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{Sen } \frac{1}{2} \theta, \quad (5.57)$$

donde n es el índice de refracción del medio dispersor, $k = 2\pi/\lambda$ y $s = 2\text{sen} \frac{1}{2}\theta$, con λ y θ la longitud de onda de la luz en el medio y el ángulo de dispersión, respectivamente.

De acuerdo a la teoría de Ornstein-Zernike³⁶, la razón de

Rayleigh para un fluido puro cerca de su punto crítico, donde las fluctuaciones locales de la densidad alcanzan dimensiones casi macroscópicas, está dada por

$$R(\bar{K}, \xi) = \frac{(k_0/k_0\pi^2) \text{Sen } \phi \rho^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right) k_0 T \kappa_T}{1 + K^2 \xi^2}, \quad (5.58)$$

donde $k_0 = 2\pi/\lambda$ con λ_0 la longitud de la onda incidente en el vacío. ϕ es el ángulo entre la dirección de polarización de la luz incidente y la dirección de observación. ρ , ϵ , k_B , T y κ_T son la densidad, la constante dieléctrica, la constante de Boltzmann, la temperatura absoluta y la compresibilidad isotérmica. K y ξ son el momento transferido y la longitud de correlación.

La razón de Rayleigh correspondiente a un fluido binario cerca de su punto de solución crítica, donde dominan las fluctuaciones locales de concentración, en vez de densidad, tiene, de acuerdo a las teorías de Ornstein-Zernike y de Debye^{37, 38}, la forma

$$R(\bar{K}, \xi) = \frac{(k_0/k_0\pi^2) \text{Sen } \phi \left(\frac{\partial c}{\partial \mu}\right)_{T,P} k_0 T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,P}}{1 + K^2 \xi^2}, \quad (5.59)$$

donde c es la concentración y μ el potencial químico. Con $\phi = 90^\circ$ uno encuentra de las ecuaciones (5.56), (5.58) y (5.59) que la amplitud de la intensidad se reduce a

$$I = A'_0 \frac{T k_T}{1 + k^2 \xi^2}, \quad (5.60a)$$

para un fluido puro, y

$$I = A''_0 \frac{T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,P}}{1 + k^2 \xi^2}, \quad (5.60b)$$

para una mezcla binaria donde

$$A'_0 = \frac{k_0}{16\pi^2} s^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial s} \right)_{T,P} k_0, \quad (5.61a)$$

y

$$A''_0 = \frac{k_0}{16\pi^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)_{T,P} k_0, \quad (5.61b)$$

son tratados como parámetros constantes.

En las ecuaciones (5.60 a-b) podemos ver que la intensidad dispersada está escrita en una forma general tal que es una función de la susceptibilidad del sistema y su longitud de correlación.

Vamos a suponer la misma forma para la intensidad dispersada para el sistema multicomponente discutido en la sección 5.2 cerca de su punto tricrítico, esto es,

$$I(\bar{r}, \xi) = B \frac{\chi \lambda}{1 + \kappa^2 \xi^2}, \quad (5.62)$$

donde

$$\chi^{-1} = \left[\frac{d^2 F}{d\psi^2} \right] \quad (5.63)$$

es la susceptibilidad correspondiente, y

$$B = \frac{k_0}{4\pi^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \psi} \right) k_0, \quad (5.64)$$

donde $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \psi} \right)_{T, P}$ es la derivada de la constante dieléctrica con respecto al parámetro de orden.

La ecuación (5.62) indica que ξ y χ , y por lo tanto, de bido a la ecuación (5.33), el parámetro A , pueden en principio obtenerse de mediciones de la intensidad y dissimetría angular de luz dispersada.

De acuerdo a la ecuación (5.62), una gráfica del inverso de la intensidad dispersada I^{-1} versus κ^2 debe dar, para tem peratura constante, una línea recta como la mostrada en la figu ra 5.1. Podemos ver en la figura 5.1, o equivalentemente en la ecuación (5.62), que la línea recta que se obtiene es una cuya

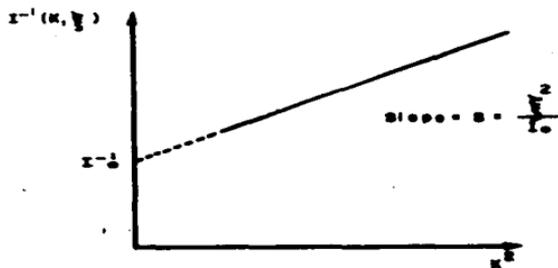


Figura 5.1. Gráfica de la que podría obtenerse el valor numérico del parámetro $m = 2A$ (ver texto) si se tuvieran valores absolutos de la susceptibilidad χ y la longitud de correlación.

intersección al origen, $I_0^{-1} \equiv I^{-1}(\kappa=0, \xi)$, y pendiente, s , son tales que

$$\chi = \frac{I_0}{BT} \quad (5.65)$$

$$\xi^2 = I_0 s \quad (5.66)$$

Las cuales nos dan los valores deseados de ξ y χ . Debe notarse, sin embargo, que aunque la ecuación (5.66) debe proporcionar el valor de la longitud de correlación en términos de datos obtenidos en el experimento aquí descrito, para poder obtener el valor correspondiente de χ de la ecuación (5.65) es necesario tener, debido a la ecuación (5.64), un conocimiento independiente de la derivada de la constante dieléctrica con respecto al parámetro de orden.

Si estos datos estuvieran disponibles, uno podría usar la ecuación (5.53),

$$\xi^2 = (2A) \chi,$$

para evaluar el parámetro $A = \frac{1}{2} m$ que se requiere (ver la ecuación (5.20)) para probar la habilidad de la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard para predecir los valores correctos de la tensión superficial cerca del punto tricrítico.

Kim et al³⁹ han reportado recientemente mediciones de la dependencia angular de la intensidad de luz dispersada por tres fases coexistentes cerca del punto tricrítico, en la mezcla etanol-agua-benceno-sulfato de amonio. Aunque ellos reportan valores absolutos de la longitud de correlación, ξ , desafortunadamente, ellos no reportan los valores absolutos de la susceptibilidad χ que se requieren para probar la teoría.

Será interesante tener datos experimentales de los valores absolutos de ambos, χ y ξ , para estimar el valor numérico del parámetro m .

RESUMEN Y COMENTARIOS FINALES

Hemos utilizado la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard de tensión superficial para estudiar el comportamiento de la tensión superficial cerca de un punto crítico terminal, donde dos fase, digamos α y β , se funden en una mientras permanecen en equilibrio con una tercera fase. En nuestra notación, $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\gamma}$ son las tensiones asociadas con las interfases $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$ respectivamente. La tensión asociada con la interfase entre la fase α y la fase $\beta\gamma$ que resulta de la fusión de las fases β y γ , es llamada $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$.

En el Capítulo III usamos la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard con una energía libre del modelo de Griffiths, para evaluar la tensión superficial a lo largo de dos trayectorias esencialmente diferentes a través del punto crítico terminal: una de composición fija que va de la región de tres fases a la de dos fases con temperatura variable, la otra de temperatura fija pero composición variable. La última trayectoria yace enteramente en la región de dos fases. En este Capítulo encontramos que conforme el punto crítico terminal $\beta\gamma$ es aproximado a lo largo de la primera trayectoria, $\sigma_{\beta\gamma}$ debe anularse proporcionalmente a una potencia $(T_c - T)^\mu$, donde T_c es la temperatura del punto crítico terminal y $\mu = 3/2$. También encontramos que la tensión no crítica ($\sigma_{\alpha\beta}$ para $T < T_c$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ para $T > T_c$) varía suavemente a través del punto crítico terminal, e incluye

un término singular representado por $|T_c - T|^{3/2}$ en ambos lados de T_c . Señalamos que la teoría es capaz de acomodar el comportamiento de la tensión superficial observado experimentalmente en sistemas con equilibrio líquido-líquido-líquido, donde la tensión no crítica aumenta conforme uno va de la región de tres fases a la de dos fases a través del punto crítico terminal; y el comportamiento de la tensión observado experimentalmente en equilibrio líquido-líquido-vapor donde ocurre lo opuesto. A lo largo de la segunda trayectoria (la isoterma) encontramos que la tensión superficial varía suavemente a través del punto crítico terminal, y que tiene una pendiente que se anula y un punto de inflexión en el punto crítico terminal. También se usó una energía libre con dos parámetros de orden para evaluar $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$; se observó que ambas parecen yacer encima de su tangente común en el punto crítico terminal. La posible relevancia de este resultado para helio 4 líquido cerca del punto lambda se discute abajo.

En el Capítulo IV evaluamos $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta\gamma}$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ a lo largo de una trayectoria de composición fija. En ese Capítulo, sin embargo, la energía libre clásica de Griffiths fue reemplazada por una no clásica. Los resultados para $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta\gamma}$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ son cualitativamente similares a los del Capítulo III pero esta vez obtuvimos $\mu = 4/3$, lo cual es más cercano al valor experimental observado, $\mu \sim 1.3$. El término singular presente en $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha-\beta\gamma}$ se encontró representado por una potencia $|T_c - T|^{4/3}$. Esta singularidad está de acuerdo con predicciones teóricas an-

teriores para la tensión superficial del helio líquido cerca de su punto lambda, y con resultados experimentales obtenidos del mismo sistema. Sin embargo, en tanto que la teoría predice que las ramas de baja y alta temperatura yacen en lados opuestos de su tangente común en T_λ , los resultados experimentales indican que ambas yacen del mismo lado. Nosotros creemos que esto es una indicación de que el punto lambda no es apropiadamente descrito en términos de una teoría de un parámetro de orden, y que una teoría no clásica con dos parámetros de orden debe proporcionar el comportamiento adecuado. Como se mencionó arriba, cuando se utilizó energía libre no clásica, $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha-\beta}$ parecían estar en el mismo lado de su tangente común.

Finalmente, en el Capítulo V discutimos resultados previos donde la teoría de van der Waals, Cahn-Hilliard con una energía libre de Griffiths se utilizó para predecir que, a lo largo de una trayectoria sobre la que tres fases están presentes, la tensión superficial se anula proporcionalmente a una potencia $|T_c - T|^2$, donde T_c es la temperatura tricrítica. También discutimos un experimento que debe permitir evaluar el valor numérico del coeficiente de proporcionalidad. Tener ese valor nos permitiría determinar la habilidad de la teoría para predecir los valores correctos de la tensión superficial cerca de la temperatura tricrítica. También presentamos una relación entre la tensión de la interfase entre dos fases y las susceptibilidades de esas fases. Esta relación permitirá someter a la teoría, a otra prueba cuando se disponga de los datos experimentales requeridos.

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

1. L.P.Kadanoff et al., Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967); M.E. Fisher, Rep. Prog. Phys. 30, 615 (1967).
2. H.E.Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, (Oxford University Press, 1971); P.P.Pfeuty and G. Toulouse, Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena (John Wiley and sons, 1977).
3. J.V.Sengers and J.M.H. Levelt Sengers, in Progress in Liquid Physics, C.A. Croxton, ed. (Wiley, Chichester, U.K., 1978) pp 103-174; J.M.H. Levelt Sengers, Physica 73, 73 (1974).
4. For a review see B.Widom, in Phase Transitions and Critical Phenomena, C. Domb and M.S. Green, eds. (Academic Press, 1972), Vol 2, Chap 3.
5. J.D. van der Waals, Z. phys. Chem. 13, 657 (189); J.S. Rowlinson, J.Stat. Phys. 20, 197 (1979).
6. J.W. Cahn and J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
7. S.Fisk and B. Widom, J. Chem Phys. 50, 3219 (1969).
8. R.B. Griffiths, J.Chem. Phys. 60, 195 (1974).
9. B. Widom, J. Chem. Phys. 67, 872 (1977).
10. J.C. Lang, Jr., P.K. Lim, and B. Widom, J. Phys. Chem. 80, 1719 (1976).
11. B.Widom, J. Chem. Phys. 62, 1332 (1975).
12. B.Widom. J. Chem. Phys. 43, 3892 (1965); B. Widom, J. Chem. Phys. 43, 3898 (1965); L.P.Kadanoff, Physics 2, 263 (1966).
13. B. Widom, in Statistical Mechanics and Statistical Methods in Theory and Application, U. Landman, ed. (Plenum, 1977) pp 33-71.
14. B.Widom, in Fundamental Problems in Statistical Mechanics, E.D.G Cohen, ed. (North Holland, 1975), Vol. 3, pp 1-45.

15. B.Widom, J. Phys. Chem. 77, 2196 (1973).
16. J.C. Lang, Jr. and B.Widom, Physica 81A, 190 (1975).
17. L.D. Landau and E.M.Lifshitz, Statistical Physics, 2nd ed. (Pergamon Press, 1978), Chapter XIV, section 138.
18. R.B. Griffiths and B. Widom, Phys. Rev. A 8, 2173 (1973).
19. R.B. Griffiths and J.C. Wheeler, Phys. Rev. A 2, 1047 (1970).
20. J.R. Fox (Private communication). We are indebted to Dr. J.R. Fox for discussions on this point.
21. M.P. Khosla and B. Widom, J. Coll. Interf. Sci. 76 (1980) no. 1.
22. I.A. McLure and B. Edmonds, J. Chem. Phys. 70, 3999 (1979).
23. A.N.Campbell, E.M. Kartzmark, S.C. Anand, Y. Cheng, H.P. Dzikowski, and S.M. Skrynyk, Can. J. Chem. 46, 2399 (1967).
24. I.A. McLure and I. Pegg (to be published).
25. E.G.D. Cohen, in Fundamental Problems in Statistical Mechanics, E.G.D. Cohen, ed. (North Holland, 1975), Vol. 3, pp 47-79.
26. R.B. Griffiths, Phys. Rev. B 7, 545 (1973).
27. J.F. Currie and A.R. Bishop, Can. J. Chem. 56, 890 (1979); J.F. Currie, Ph. D. Thesis, Cornell Univ. (1977).
28. J.H. Magerlein and T.M. Sanders, Jr., Phys. Rev. Lett. 36, 258 (1976); J.H. Magerlein, Ph. D. Thesis, University of Michigan (1975).
29. H. Hellman, Einführung in die Quantenchemie, (Deuticke, Leipzig, 1937) p. 285; E.Merzbacher, Quantum Mechanics, (John Wiley and sons, 1970) 2nd ed., p 442.
30. A.A. Sobyenin, Soviet Phys. JETP 34, 229 (1972).
31. P.C. Hohenberg, J. Low Temp. Phys. 13, 433 (1973).
32. B. Widom, Phys. Rev. Lett. 34, 999 (1975).
33. G.W. Mulholland, Ph. D. Thesis, Cornell Univ. (1973).

34. M. Kaufman, K.K. Bardhan, and R.B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. 44, 77 (1980).
35. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Statistical Physics, 2nd ed. (Pergamon Press, 1978) Chapter XII.
36. See for example, L.P. Kadanoff et al., Rev. Mod. Phys. 39 395 (1967).
37. For review see B. Chu, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 202 (1972); B.Chu and F.L. Lin, J. Chem. Phys. 61, 5132 (1974).
38. P.Debye, J. Chem. Phys. 31, 680 (1959).
39. M.W. Kim, W.I. Goldburg, P. Esfandiari, and J.M.H. Levelt Sengers, J. Chem. Phys. 71, 4888 (1975); M.W. Kim, W.I. Goldburg, P. Esfandiari, J.M.H. Levelt Sengers, and E-S. Wu, Phys. Rev. Lett. 44, 80 (1980).