

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química.

División de Estudios de Posgrado.

"PROPIEDADES DE MOJADO DE LA MEZCLA BINARIA DE VAN DER WAALS" ✓

T E S I S

que para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA) ✓

p r e s e n t a

MARIA EUGENIA HERMINIA COSTAS BASIN.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Jurado

PRESIDENTE	DR. AUSTER VALDERRAMA CANO.
1er. VOCAL	DR. FRANCISCO RAMOS.
SECRETARIO	DR. ANDONI GARRITZ RUIZ.
SUPLENTE	DR. ENRIQUE BAZUA
SUPLENTE	DRA. CARMEN VAREA GILABERT.

Asesor del tema: DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Departamento de Fisicoquímica. ✓

División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química.

Universidad Nacional Autónoma de México.

A mis padres de la forma
que solo los tres sabemos.

A todos aquellos que me
han dejado una huella más.

Quiero agradecer profundamente a Alberto Robledo, Auster Valderrama y en forma muy especial a Carmen Varea sus enseñanzas, su paciencia y su invaluable amistad.

A mis compañeros del Departamento de Fisicoquímica.

A José Luis Morales y Sergio Castro por su valiosa ayuda en el trabajo de computación.

A todos los que me haya faltado agradecer algo.

INDICE.

I. Introducción.	...	1
II. Formalismo.	...	3
III. Propiedades de intercara. Mojado.	...	25
IV. Diagramas de fases de la mezcla binaria de van der Waals.	...	41
V. Cálculos.	...	56
VI. Resultados.		
i) Propiedades de bulto. Diagramas de fases.	...	63
ii) Propiedades de intercara. Tensión interfacial.	...	94
VII. Conclusiones.	...	104
VIII. Bibliografía.	...	106
Apéndice I. Programas de computadora.	...	108
Apéndice II. Tablas.	...	143

I. INTRODUCCION.

La teoría de mezclas y capilaridad desarrollada por van der Waals ha sido sujeta a investigaciones mas allá de su propio tiempo. Los métodos de la mecánica estadística han probado ser un camino accesible para la obtención de los resultados de van der Waals y para la explicación de una gran variedad de fenómenos que presentan cierto tipo de mezclas.

Entre estos fenómenos se encuentran las propiedades de mojado de las cuales se ocupa este trabajo. En condiciones de coexistencia de tres fases es posible observar tres casos: uno de ellos es aquel en el que una capa delgada de una de las fases se encuentra colocada entre las otras dos fases. En este caso el ángulo de contacto que se observa es de cero grados y se dice que se presenta mojado total. Por otro lado si el ángulo toma valores en el intervalo entre cero y 180° el mojado es parcial y se puede observar una gota o lente de la fase que moja a las dos fases restantes. Por último si el ángulo es de 180° no existe mojado.

El problema ha sido estudiado extensamente desde los trabajos de Widom⁽¹⁾ y Cahn⁽²⁾ con base en distintas teorías y metodologías que, aún cuando han servido para esclarecer muchos de sus aspectos, han proporcionado en algunos casos resultados contradictorios con el experimento.

El objetivo del presente trabajo es el de estudiar las propiedades de mojado de la mezcla binaria de van der Waals utilizando un modelo mecánico estadístico obtenido de primeros principios⁽³⁾ y comparar nuestros resultados con los de otros autores. Nuestro interés en la descripción de la mezcla en general y de sus propiedades de intercara estriba en poder explicar a nivel fundamental este fenómeno y en la importancia que presentan estas propiedades en la tecnología química: es hasta muy recientemente que se han producido avances en la termodinámica de superficies lo suficientemente importantes como para develar las propiedades de sustancias como los tensoactivos y para apreciar los mecanismos por medio de los cuales intervienen en los procesos. Las implicaciones

tecnológicas son profundas pues tienden a eliminar el grado de empirismo y a establecer el poder de predicción y selección de sustancias y condiciones adecuadas para cada proceso. Es posible actualmente relacionar las mediciones de ángulo de contacto de una solución sobre una superficie sólida (o de un líquido suspendido en la superficie de otro) con la actividad superficial del soluto y con su funcionamiento en el proceso (lubricación, destintado, flotación, dispersión, etc.), también es posible determinar los límites de operabilidad del sistema a localizar en el diagrama de equilibrio de fases correspondiente, las transiciones de mojado total a parcial, de premojado y presecado. De igual forma es posible predecir bajo que condiciones una espuma o microemulsión puede acrecentar su estabilidad o, por el contrario, inhibir su formación. Este fenómeno es importante entonces para estudiar tecnologías que incluyan separación de minerales por flotación, limpieza de superficies metálicas, destintado de papel, desplazamiento de aceites en recuperación secundaria de petróleo, transporte en membranas biológicas, etc. (4).

El formalismo utilizado para el cálculo de las propiedades de mojado se describe en el capítulo II, puntualizando los aspectos más importantes en la determinación de las propiedades de intercara. En el capítulo III se describen las propiedades de mojado y se presentan algunas de las teorías y resultados que se han desarrollado sobre el tema.

Las propiedades de las fases en coexistencia (de bulto) de la mezcla binaria de van der Waals han sido estudiadas extensamente por van Konyneburg y Scott (5), cuyo trabajo es someramente presentado en el capítulo IV de esta tesis. La determinación de las propiedades de bulto y de intercara utilizando el formalismo mencionado requiere de una metodología que se basa en varios programas de computadora que han sido desarrollados por el grupo de mecánica estadística del Departamento de Fisicoquímica; esta metodología se explica en el capítulo V.

Finalmente se presentan los cálculos y resultados obtenidos para dos tipos de mezclas, para las cuales se observa que existe una transición de mojado total a mojado parcial, siendo ésta en estos casos de primer orden.

II. FORMALISMO.

Las investigaciones realizadas por van der Waals en el campo de las propiedades de sistemas fluidos tales como gases, sustancias puras en estado líquido y sus mezclas, etc., además de jugar un papel importante en la física de su tiempo significaron un estímulo para la investigación sobre el tema hasta nuestros días⁽⁶⁾.

La obtención de los resultados del trabajo de van der Waals con métodos de la mecánica estadística ha permitido un mejor entendimiento de la naturaleza y generalidad de sus métodos. La ecuación de estado que lleva su nombre se identifica con la aproximación de campo promedio, o, en forma equivalente, a la que corresponde a un modelo particular de potencial de interacción.

La teoría o método de distribución de potencial de la mecánica estadística⁽⁷⁾ ha probado ser muy útil en problemas de equilibrio: para el caso de fluidos uniformes proporciona relaciones entre la función de correlación de pares y las propiedades termodinámicas, mientras que para fluidos no uniformes significa la ruta más directa hacia la teoría de campo promedio para los perfiles de densidad de las intercaras presentes en condiciones de coexistencia de fases.

Por esta teoría, el promedio canónico del potencial de interacción medido por una partícula de prueba es el cociente de la densidad y la actividad termodinámica. La función de partición configuracional Z_N de un sistema de N partículas en un volumen V tiene la forma

$$Z_N = \frac{1}{N!} V \int_V \cdots \int_V \exp[-\beta(W_{N-1} + \psi)] dz_1 \cdots dz_{N-1} \quad \dots (1)$$

donde $\beta = 1/kT$, dz_i son los elementos de volumen, W_{N-1} es la

energía de interacción de N-1 partículas como función de su configuración y Ψ es la energía de interacción adicional debida a la presencia de la N-ésima partícula en un punto arbitrario del fluido, la cual se puede escribir como

$$\Psi = W_N(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N-1}, r) - W_{N-1}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N-1}). \quad \dots (2)$$

La ecuación (1) tiene entonces la forma

$$Z_N = \frac{1}{N!} V(N-1)! Z_{N-1} \langle e^{-\beta\Psi} \rangle, \quad \dots (3)$$

donde $\langle e^{-\beta\Psi} \rangle$ es el promedio canónico en el sistema de N-1 partículas, para el que las configuraciones de las N-1 no están influenciadas por la presencia de la partícula de prueba. Si se define Z_{N-1}/Z_N como la actividad termodinámica λ y N/V la densidad ρ , se tiene

$$\frac{\rho}{\lambda} = \langle e^{-\beta\Psi} \rangle. \quad \dots (4)$$

La ecuación (4) es la forma básica de la teoría de distribución de potencial; el nombre de este método surge de considerar que si $P(\Psi)$ es la distribución de potencial, o de otra forma, si $P(\Psi)d\Psi$ es la probabilidad de que el potencial que experimenta una partícula de prueba tome valores entre Ψ y $\Psi+d\Psi$, entonces el promedio canónico de cualquier función de Ψ se puede evaluar como $\int \dots P(\Psi) d\Psi$.

Este resultado de la teoría de distribución de potencial puede establecerse para el caso de un sistema de dos componentes. Considerando una mezcla fluida, uniforme o no, de N_1 y

N_2 moléculas de especies 1 y 2 respectivamente en equilibrio en un volumen V y a la temperatura T , la función de distribución de una partícula $\rho_1(\underline{r})$ de las moléculas de la especie 1 en la posición \underline{r} está dada por

$$\rho_1(\underline{r}) = \frac{N_1}{Z_{N_1, N_2}} \int_V \dots \int_V \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{r}; \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2})] d\underline{r}_1, \dots, d\underline{r}_{N_1-1}, \dots \int_V d\underline{s}_1, \dots, d\underline{s}_{N_2} \quad \dots (5)$$

donde W_{N_1, N_2} es la energía potencial del sistema de N_1 y N_2 partículas en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}$ y Z_{N_1, N_2} es la integral de configuración

$$Z_{N_1, N_2} = \int_V \dots \int_V \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2})] d\underline{r}_1, \dots, d\underline{r}_{N_1}, d\underline{s}_1, \dots, d\underline{s}_{N_2} \dots (6)$$

Cuando se añade una partícula de la especie 1 en \underline{r} al sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}$, la energía potencial del sistema cambia en

$$\Psi_1(\underline{r}) = W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{r}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}) - W_{N_1-1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}). \quad \dots (7)$$

En términos de esta diferencia, la función de distribución de una partícula puede reescribirse como

$$\rho_1(\underline{r}) = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \rangle, \quad \dots (8)$$

donde $\langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \rangle$ representa el promedio canónico para el sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas.

Para una mezcla binaria uniforme, el cociente $Z_{N_1-1, N_2} N_1 / Z_{N_1, N_2}$

se reconoce como la actividad λ_1 de la especie 1, definida como $\lambda_1 = \exp(\beta\mu_1)$ donde μ_1 es el potencial químico configuracional para ese componente. Entonces para el sistema de dos componentes tenemos

$$\lambda_1 = \frac{N_1 Z_{N_0-1, N_2}}{Z_{N_0, N_2}} \quad \text{y} \quad \lambda_2 = \frac{N_2 Z_{N_1, N_2-1}}{Z_{N_1, N_2}} \quad \dots \quad (9)$$

La teoría de distribución de potencial puede replantearse como un problema de eigenvalores en el espacio de funciones en el que la función de distribución de una partícula está definida. Los operadores asociados con tal eigenfunción son llamados operadores de inserción⁽⁸⁾, $\hat{q}^{(e)}$. Para el caso de un fluido de esferas duras los operadores tienen el siguiente significado: $\hat{q}^{(e)}$ aplicado a la función de distribución de e partículas $\rho^{(e)}(r_1, \dots, r_e)$ proporciona la probabilidad de añadir e partículas de corazón duro (esferas duras) en la configuración $r_1 \dots r_e$ en un fluido de partículas idénticas sin traslaparse con los corazones de las otras $N-e$ partículas del sistema.

Para el sistema de dos componentes se definen los operadores de inserción \hat{q}_1 y \hat{q}_2 , para las especies 1 y 2, como

$$\hat{q}_1 \rho_1(r) = \langle \exp[-\beta\psi_1(r)] \rangle$$

... (10)

$$\hat{q}_2 \rho_2(r) = \langle \exp[-\beta\psi_2(r)] \rangle.$$

La teoría de distribución de potencial se puede establecer entonces enunciando que los eigenvalores de los operadores de inserción son los inversos de las actividades termodinámicas, mientras que las eigenfunciones son las distribuciones de equilibrio apropiadas a las condiciones a la frontera impuestas. La solución del par de ecuaciones (10) proporciona las propiedades termodinámicas de la mezcla: los eigenvalores λ_1^{-1} y λ_2^{-1} , las propiedades de bulbo y las de las intercaras presentes entre las fases en equilibrio se obtienen a partir de los perfiles $\rho_1(r)$ y $\rho_2(r)$.

Para el caso de partículas en el que las interacciones entre las moléculas están dadas sólo por fuerzas de repulsión infinitas, como en una mezcla de esferas duras, $\hat{q}_1^h \rho_1(r)$ y $\hat{q}_2^h \rho_2(r)$ representan las probabilidades de añadir en r y sin traslape una molécula de tipo 1 ó 2 a un fluido con distribuciones de densidad $\rho_1(r)$ y $\rho_2(r)$. Si además de la interacción de esferas duras se consideran potenciales atractivos por pares, los operadores de inserción se pueden factorizar de la forma

$$\hat{q}_1 = \hat{q}_1^{at} \hat{q}_1^h \quad \text{y} \quad \hat{q}_2 = \hat{q}_2^{at} \hat{q}_2^h, \quad \dots(11)$$

donde \hat{q}_i^h corresponde a la interacción de esferas duras (en lo sucesivo el superíndice h se usará para indicar esferas duras), y

$$\hat{q}_1^{at} \rho_1(r) = \langle \exp[-\beta \psi_1^{at}] \rangle, \quad \dots(12)$$

$$\hat{q}_2^{at} \rho_2(r) = \langle \exp[-\beta \psi_2^{at}] \rangle,$$

donde ψ_i^{at} es la energía potencial de atracción entre la molécula i añadida y las demás moléculas del fluido.

En el caso del fluido de van der Waals, las interacciones atractivas se tratan en la aproximación de campo promedio, ya que bajo esta aproximación se ha probado⁽⁶⁾ que la teoría de distribución de potencial proporciona los resultados esenciales del modelo de van der Waals. Esta aproximación establece

$$\langle e^{-\beta \psi^{at}} \rangle = e^{-\beta \langle \psi^{at} \rangle}, \quad \dots(13)$$

por lo que entonces las ecuaciones (12) pueden escribirse como

$$\hat{q}_1^{at} \rho_1(r) = \exp[-\beta \langle \Psi_1^{at}(r) \rangle], \quad \dots(14)$$

donde

$$\langle \Psi_1^{at}(r) \rangle = \int \phi_{11}^{at}(1r-r'1) \rho_1(r') dr' + \int \phi_{12}^{at}(1r-r'1) \rho_2(r') dr'$$

y equivalentemente para \hat{q}_2^{at} . Aquí ϕ_{11}^{at} , ϕ_{12}^{at} y ϕ_{22}^{at} representan los potenciales de interacción por pares.

El operador de inserción para un sistema de un componente ha sido construido⁽⁸⁾ exactamente para una dimensión y en forma aproximada para más dimensiones. El resultado para un sistema de barras rígidas es

$$\hat{q}^h \rho(r) = [1 - t(y)] \exp \left\{ - \int_{r-\sigma}^r \frac{\rho(y)}{1 - \rho(y)} dy \right\} \quad \dots(15)$$

donde

$$t(y) = \int_r^{r+\sigma} \rho(y) dy$$

y σ la longitud de la barra rígida.

Si la función de distribución de densidad $\rho(y)$ es una función de variación lenta en la escala de distancia del orden de σ , la ecuación (15) se puede aproximar de la forma

$$\hat{q}^h \rho(x) = [1 - \sigma \rho(x)] \exp \left[- \frac{\sigma \rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} \right] \quad \dots(16)$$

donde x es la variable distancia que reemplaza a r en la escala del orden de σ . Bajo las mismas condiciones de variación lenta, se puede escribir

$$\hat{q}_1^h p_1(x) = [1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)] \exp \left[- \frac{\sigma_1 (p_1(x) + p_2(x))}{1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)} \right]$$

y

... (17)

$$\hat{q}_2^h p_2(x) = [1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)] \exp \left[- \frac{\sigma_2 (p_1(x) + p_2(x))}{1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)} \right]$$

para una mezcla binaria de barras rígidas.

El potencial de interacción atractivo $\phi_{ij}(r)$ propuesto por Kac⁽⁹⁾ cuya forma es

$$\phi_{ij}^{at}(r) = -a_{ij} e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \sigma$$

en el límite $\gamma \rightarrow 0$, proporciona las expresiones tradicionales para el fluido de van der Waals. Los potenciales de interacción para una mezcla de dos componentes son, siguiendo el modelo de Kac,

$$\phi_{11}^{at}(r) = -a_{11} \gamma e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \sigma_1$$

$$\phi_{12}^{at}(r) = -a_{12} \gamma e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \bar{\sigma}, \quad \bar{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

... (18)

$$\phi_{22}^{at}(r) = -a_{22} \gamma e^{-\gamma |r|}, \quad |r| > \sigma_2$$

Para que los perfiles $p_1(r)$ y $p_2(r)$ no sean constantes para un sistema separado en dos fases, es necesario⁽³⁾ adoptar una escala de distancia apropiada, de tal forma que $x = \gamma r$. En el límite $\gamma \rightarrow 0$ y con $x = \gamma r$, las ecuaciones de eigenvalores

$$\hat{q}_1 p_1(r) = \lambda_1^{-1} p_1(r)$$

y

$$\hat{q}_2 p_2(r) = \lambda_2^{-1} p_2(r)$$

se expresan como

$$\exp \left\{ \beta \left[\alpha_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' + \alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' \right] \right\} \hat{q}_1^h \rho_1(x) = \lambda_1^{-1} \rho_1(x)$$

y

...(19)

$$\exp \left\{ \beta \left[\alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' + \alpha_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' \right] \right\} \hat{q}_2^h \rho_2(x) = \lambda_2^{-1} \rho_2(x),$$

donde \hat{q}_1^h y \hat{q}_2^h están dados por las ecuaciones (17).

Suponiendo que el sistema es uniforme, o sea $\rho_1(x) = \rho_1$ y $\rho_2(x) = \rho_2$, las actividades pueden escribirse como

$$\lambda_1 = \frac{\rho_1}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} \exp \left\{ \frac{\sigma_1 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} \right\} \exp(-2\beta(\alpha_{11} \rho_1 + \alpha_{12} \rho_2))$$

...(20)

$$\lambda_2 = \frac{\rho_2}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} \exp \left\{ \frac{\sigma_2 (\rho_1 + \rho_2)}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} \right\} \exp(-2\beta(\alpha_{12} \rho_1 + \alpha_{22} \rho_2))$$

de las cuales se pueden obtener las demás propiedades termodinámicas de estados uniformes de la mezcla binaria de van der Waals, tales como la presión

$$\beta P = \frac{\rho}{1 - \sigma(\bar{x})\rho} - \beta a(\bar{x})\rho^2 \quad \dots(21)$$

y la densidad de energía libre de Helmholtz, \ddagger ,

$$\beta \rho^{-1} f = \ln \frac{\rho}{1 - \sigma(\bar{x})\rho} - \beta a(\bar{x})\rho - 1 + \bar{x} \ln \bar{x} + (1 - \bar{x}) \ln(1 - \bar{x}) + \beta \rho^{-1} f^0(\rho) \quad \dots (22)$$

para las cuales se han definido $a(\bar{x}) = \alpha_{11}\bar{x}^2 + 2\alpha_{12}\bar{x}(1 - \bar{x}) + \alpha_{22}(1 - \bar{x})^2$, $\sigma(\bar{x}) = \sigma_1\bar{x} + \sigma_2(1 - \bar{x})$, $\bar{x} = \rho_1/\rho$ y $\rho = \rho_1 + \rho_2$.

Los perfiles de densidad para las intercaras presentes entre las fases fluidas en coexistencia están determinadas por las ecuaciones integrales (19) con las condiciones a la frontera apropiadas, es decir $\rho_i(x) \rightarrow \rho_i, x \rightarrow \pm\infty$. Para una mezcla binaria estas ecuaciones pueden reescribirse como

$$M_1^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - \alpha_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' - \alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' = \mu_1$$

y ... (23)

$$M_2^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - \alpha_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_1(x') dx' - \alpha_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho_2(x') dx' = \mu_2,$$

donde $\mu_1 = \beta^{-1} \ln \lambda_1$ y $\mu_2 = \beta^{-1} \ln \lambda_2$ son los potenciales químicos del sistema uniforme y M_1^h y M_2^h son los potenciales químicos para la mezcla de barras rígidas dados por

$$\beta M_1^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] = \ln \frac{\rho_1}{1 - \sigma_1\rho_1 - \sigma_2\rho_2} + \frac{\sigma_1(\rho_1 + \rho_2)}{1 - \sigma_1\rho_1 - \sigma_2\rho_2}$$

y ... (24)

$$\beta M_2^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] = \ln \frac{\rho_2}{1 - \sigma_1\rho_1 - \sigma_2\rho_2} + \frac{\sigma_2(\rho_1 + \rho_2)}{1 - \sigma_1\rho_1 - \sigma_2\rho_2}$$

donde para abreviar se ha escrito $\rho_1 = \rho_1(x)$ y $\rho_2 = \rho_2(x)$.

De las ecuaciones integrales (23) pueden obtenerse los perfiles de densidad $\rho_1(x)$ y $\rho_2(x)$.

La densidad de energía potencial $u_p(x)$ puede calcu-

larse a partir de estas expresiones, dando como resultado⁽³⁾

$$W_p(x) = -\frac{1}{2} \left[(M_1^h - \mu_1) \rho_1(x) + (M_2^h - \mu_2) \rho_2(x) \right]. \quad \dots(25)$$

La forma del potencial de Kac, permite transformar el par de ecuaciones integrales (23) en el siguiente par de ecuaciones diferenciales de segundo orden

$$\frac{d^2}{dx^2} M_1^h [\rho_1(x), \rho_2(x)] = M_1 [\rho_1(x), \rho_2(x)] - \mu_1$$

y

... (26)

$$\frac{d^2}{dx^2} M_2^h [\rho_1(x), \rho_2(x)] = M_2 [\rho_1(x), \rho_2(x)] - \mu_2.$$

Esto se logra haciendo uso de la identidad

$$\frac{d^2}{dx^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho(x') dx' = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \rho(x') dx' - 2\rho(x) \quad \dots(27)$$

donde M_1 y M_2 son los potenciales químicos μ_1 y μ_2 cuando $\rho_1(x)$ y $\rho_2(x)$ han sido reemplazadas por ρ_1 y ρ_2 .

El par de ecuaciones (26) posee una interpretación mecánica: la de una partícula de masa unitaria que se mueve en un espacio bidimensional de coordenadas $M^h - \mu^h = (M_1^h - \mu_1, M_2^h - \mu_2)$ al tiempo x y donde la fuerza presente es $M - \mu = (M_1 - \mu_1, M_2 - \mu_2)$.

Las interpretaciones mecánicas de las expresiones pa-

ra los perfiles de intercara son convenientes para la determinación tanto de los perfiles como de los valores de las tensiones interfaciales. Estas interpretaciones se han realizado para la teoría fenomenológica de capilaridad de van der Waals⁽⁶⁾, el que consideró a la superficie como una región en donde la densidad varía en forma continua entre las dos fases y en la que la densidad de energía libre local, definida como una función de la coordenada z perpendicular a la superficie consiste de dos contribuciones: la densidad de energía libre definida para el sistema homogéneo en términos de la densidad local y la temperatura, y una contribución extra proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad. La teoría fue redescubierta y extendida por Cahn y Hilliard⁽¹⁰⁾, quienes obtuvieron una ecuación para la energía libre de una intercara plana entre dos fases en coexistencia, dependiente también del cuadrado del gradiente de la densidad.

Si las condiciones de variación lenta se incorporan a las ecuaciones (26), exactas para este modelo, se obtienen los resultados de la teoría de Cahn-Hilliard-van der Waals y las ecuaciones se reducen a

$$w_{11}\ddot{\rho}_1 + w_{12}\ddot{\rho}_2 = -\frac{\partial V}{\partial \rho_1}$$

y

...(28)

$$w_{12}\ddot{\rho}_1 + w_{22}\ddot{\rho}_2 = -\frac{\partial V}{\partial \rho_2}$$

donde $w_{11} = \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_1}$, $w_{12} = \frac{\partial \mu_1^h}{\partial \rho_2} = \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_1}$, $w_{22} = \frac{\partial \mu_2^h}{\partial \rho_2}$ y $V(\rho_1, \rho_2)$ está dado por

$$\beta V = -\beta \int (M - \mu) \cdot d\rho = \beta [-f + \mu_1 \rho_1 + \mu_2 \rho_2 - \rho].$$

...(29)

Para la mezcla bicomponente, la ecuación de estado puede representarse por $\Delta = \Delta(\rho_1, \rho_2, u)$ donde Δ es la densidad de entropía, ρ_1 , ρ_2 las densidades de masa de los componentes 1 y 2 respectivamente y u la densidad de energía. A partir de la teoría del conjunto gran canónico para un sistema a la temperatura T y potenciales químicos μ_1 y μ_2 los valores de ρ_1 , ρ_2 y u de equilibrio son aquellos que maximizan la función⁽¹¹⁾

$$\omega(\beta\mu_1, \beta\mu_2, -\beta; \rho_1, \rho_2, u) = \Delta(\rho_1, \rho_2, u) - \beta u + \beta\mu_1\rho_1 + \beta\mu_2\rho_2 \quad \dots(30)$$

donde $\phi = \Delta - \beta u$.

Entonces $V(\rho_1, \rho_2)$ puede escribirse como

$$V = \omega(\beta\mu_1, \beta\mu_2, -\beta; \rho_1, \rho_2) - \beta P. \quad \dots(31)$$

Para perfiles de variación lenta⁽³⁾ los coeficientes w_{ij} se pueden considerar constantes y satisfacen la condición de estabilidad $w_{11}w_{22} > w_{12}^2$.

Las ecuaciones (28) corresponden a las ecuaciones de movimiento en un análogo mecánico con energía cinética

$$K = \frac{1}{2} w_{11} \dot{\rho}_1^2 + w_{12} \dot{\rho}_1 \dot{\rho}_2 + \frac{1}{2} w_{22} \dot{\rho}_2^2, \quad \dots(32)$$

y la primera integral de las mismas, $V + K = 0$. Para este sistema conservativo, la tensión interfacial σ queda expresada como

$$\beta\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [\beta P - \omega(\beta\mu_1, \beta\mu_2, -\beta; \rho_1(x), \rho_2(x)) + K] dx. \quad \dots(33)$$

Para el sistema que describen las ecuaciones diferenciales (26), el rotacional de la fuerza $M - \mu$ es proporcional a

$$\alpha_{11} \frac{\partial M_1^h}{\partial \rho_2} + \alpha_{22} \frac{\partial M_2^h}{\partial \rho_1} + \alpha_{12} \left[\frac{\partial M_1^h}{\partial \rho_1} + \frac{\partial M_2^h}{\partial \rho_2} \right]$$

siendo éste no nulo a menos que se reduzca al caso de un componente. Por lo tanto, la analogía mecánica no corresponde a un sistema conservativo para una mezcla. Sin embargo, se puede aplicar un principio variacional sobre un Lagrangiano bien definido \mathcal{L}_1 , del cual se derivan las ecuaciones de movimiento (26) a través de la variación $\int \mathcal{L}_1 dx$, y posteriormente obtener los perfiles de densidad. El funcional tiene la forma

$$\mathcal{L}_1(\rho, \dot{\rho}) = K^*(\dot{\rho}) - V(\rho) \quad \dots (34)$$

para el que $\rho = (\rho_1, \rho_2)$ se toma como la variable posición, V está dada por (29) y K^* es la energía cinética para la que $w_{ij}(\rho_1, \rho_2)$ están evaluadas a lo largo de las soluciones de las ecuaciones (26), es decir a lo largo de los perfiles de densidad. Es pues necesario conocer de antemano la solución del problema para escribir a \mathcal{L}_1 y por lo tanto no tiene la misma utilidad que en el caso monocomponente.

Como se ha visto, la teoría de distribución de potencial proporciona una expresión que relaciona la actividad termodinámica del sistema con la densidad de equilibrio. Sin embargo, existe otro método, el formalismo de funcionales de la densidad, en el que un principio variacional⁽¹²⁾ determina la función de distribución de una partícula. Entonces, para este problema se define un funcional \mathcal{L}_2 ⁽³⁾, del cual se obtienen las ecuaciones integrales (23) a partir de la variación $\delta \int \mathcal{L}_2 dx$.

La forma del funcional definido es

$$\mathcal{L}_2[\rho(x)] = - \left[v[\rho(x)] + \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \left\{ \alpha_{11} [\rho_1(x') - \rho_1(x)]^2 + 2\alpha_{12} [(\rho_1(x') - \rho_1(x))(\rho_2(x') - \rho_2(x))] + \alpha_{22} [\rho_2(x') - \rho_2(x)]^2 \right\} dx' \right]. \quad \dots(35)$$

El funcional de la densidad de energía libre de Helmholtz que corresponde a (35) es

$$f[\rho_1(x), \rho_2(x)] = f(\rho_1(x), \rho_2(x)) - \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} \left\{ \alpha_{11} [\rho_1(x') - \rho_1(x)]^2 + 2\alpha_{12} [(\rho_1(x') - \rho_1(x))(\rho_2(x') - \rho_2(x))] + \alpha_{22} [\rho_2(x') - \rho_2(x)]^2 \right\} dx' \quad \dots(36)$$

el cual posee carácter no local y no requiere del conocimiento previo de los perfiles de densidad de equilibrio; $f[\rho]$ puede utilizarse para obtener perfiles a partir de un principio variacional. Evans⁽¹²⁾ ha demostrado que el funcional de energía libre

$$F[\rho(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f[\rho(x)] dx \quad \dots(37)$$

es único para un potencial de interacción dado y por lo tanto la expresión (36) es el funcional de la densidad de energía libre del modelo de mezcla. Procederemos ahora a describir brevemente⁽¹³⁾ el formalismo de funcionales de la densidad para el modelo de mezcla que se emplea en este trabajo. Primero se escribe el funcional de la energía libre de Helmholtz como el promedio

$$F[f_N] = \text{tr} \left(f_N [H_N + \beta^{-1} \ln f_N] \right), \quad \dots(38)$$

donde f_N es la densidad de probabilidad en el espacio de fase de un sistema de N partículas clásicas en un volumen V , tr es la traza

$$tr = (h^{3N} N!)^{-1} \int dp^N dr^N \quad \dots(39)$$

siendo p y r las variables momento y posición respectivamente. El Hamiltoniano del sistema H_N está dado por

$$H_N = K_N + \omega_N = K_N + U_N + V_N \quad \dots(40)$$

donde K_N es la energía cinética y ω_N el término de interacción, el cual se puede expresar como la suma de dos contribuciones: el término de interacción entre las partículas U_N y la contribución por la presencia de campo externo V_N .

Si el funcional de la energía libre de Helmholtz se evalúa para la distribución de equilibrio,

$$f_N^{eq} = Q_N^{-1} \exp[-\beta H_N] \quad \dots(41)$$

donde Q_N es la función de partición

$$Q_N = tr [\exp(-\beta H_N)] \quad \dots(42)$$

se obtiene la relación

$$F[f_N^{eq}] = -\beta^{-1} \ln Q_N, \quad \dots(43)$$

haciendo notar que el funcional tiene la propiedad minimal⁽¹³⁾

$$F[f_N] > F[f_N^{eq}], \quad f_N \neq f_N^{eq}. \quad \dots(44)$$

Para el Hamiltoniano ec(40) con interacciones dadas, la densidad de probabilidad f_N es un funcional único de la función de distribución de una partícula $\rho(x)$, y por lo tanto, $F[f_N]$ es funcional único de $\rho(x)$, denotándose entonces $F[\rho(x)]$.

En el caso en que la interacción u_N se haya fijado de antemano, existe un potencial externo V_N' tal que f_N es la distribución de equilibrio para el sistema. Si f_N tiene la forma

$$f_N = (\Lambda^N Z_N)^{-1} \exp[-\beta(K_N + u_N + V_N')] \quad \dots(45)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie y Z_N la integral de configuración del sistema de N partículas, entonces el funcional de la energía libre de Helmholtz es⁽¹³⁾

$$F[\rho] = \int dx \rho(x) [v(r) - v'(r)] - \beta^{-1} \ln \left(\frac{\Lambda^N Z_N}{N!} \right), \quad \dots(46)$$

para el que $[v(r) - v'(r)]$ es la diferencia entre el valor de energía potencial para el caso uniforme y su valor en el estado descrito por la $\rho(x)$ en consideración.

El potencial gran canónico, definido como

$$\Omega = F - \mu N, \quad \dots(47)$$

cuando se considera la adición de una partícula a un sistema de N partículas idénticas, manteniendo fijo el valor del potencial químico μ , presenta la variación $(\delta\Omega = \Omega_{N+1} - \Omega_N)$,

$$\delta\Omega = \int dx \rho(x) [v(x) - v'(x)] + \beta^{-1} \ln \left[\frac{(N+1) Z_N}{\Lambda Z_{N+1}} \right] - \mu. \quad \dots(48)$$

En equilibrio $\delta\Omega = 0$; se recupera la definición de la actividad termodinámica λ dada anteriormente, ya que

$$\beta\mu_c = \ln \frac{(N+1) Z_N}{Z_{N+1}} = \ln \lambda \quad \dots(49)$$

donde μ_c es el potencial químico configuracional.

La definición para el perfil de densidad

$$\rho(x) = N Z_N^{-1} \int dx^{N-1} \exp[-\beta(u_N + v'_N)] \quad \dots(50)$$

se puede reescribir para el caso de equilibrio como

$$\rho^{eq}(x) = \frac{(N+1)Z_N^{eq}}{Z_{N+1}^{eq}} \frac{\int dx^N e^{-\beta\psi(x)} e^{-\beta(U_N+V'_N)}}{\int dx^N e^{-\beta(U_N+V'_N)}} \quad \dots(51)$$

o

$$\rho^{eq}(x) = \frac{(N+1)Z_N^{eq}}{Z_{N+1}^{eq}} \langle e^{-\beta\psi(x)} \rangle, \quad \dots(52)$$

donde $\psi(x)$ es la diferencia de energía potencial al añadir la (+1)-ésima partícula en x . Entonces, junto con la ecuación (49), se obtiene la forma básica de la teoría de distribución de potencial (7), (13)

$$\rho^{eq}(x) = \lambda \langle e^{-\beta\psi(x)} \rangle. \quad \dots(53)$$

Además, ya que en el equilibrio

$$\left. \frac{\delta\Omega}{\delta\rho(x)} \right|_{eq} = \left. \frac{\delta F}{\delta\rho(x)} \right|_{eq} - \mu = 0 \quad \dots(54)$$

donde μ representa al potencial químico generalizado, y considerando dos contribuciones al funcional de la energía libre de Helmholtz, a saber la parte cinética y la parte configuracional tal que,

$$F[\rho] = F_k[\rho] + F_c[\rho] \quad \dots(55)$$

donde

$$F_k[\rho] = -\beta \ln \Lambda \quad \dots(56)$$

$$F_c[\rho] = \int dx \rho(v(x) - v'(x)) - \beta^{-1} \ln \left(\frac{Z_N}{N!} \right).$$

podemos escribir

$$\left. \frac{\delta F_c}{\delta \rho(x)} \right|_{eq} = \ln[\rho^{eq}(x)] \left\langle e^{-\beta \Psi(x)} \right\rangle_N^{-1} \quad \dots(57)$$

De esta expresión se puede observar que la teoría de distribución de potencial y la aplicación del principio variacional sobre el funcional del potencial gran canónico coinciden cuando la distribución de densidad de equilibrio de una partícula es aquella que asegura la uniformidad del potencial químico en un fluido no uniforme.

El funcional de la energía libre de Helmholtz ha sido construido para un sistema de segmentos duros⁽¹³⁾ de longitud σ , el cual está dado por la expresión

$$\beta F[\rho(x)] = \int dx \rho(x) \left\{ \ln \Lambda^{-1} \rho(x) - 1 + \beta v(x) - \ln(1 - t(x)) \right\} \dots(58)$$

para la que $t(x) = \int_{x-\sigma}^{\sigma} \rho(y) dy.$

Diferenciando funcionalmente (58) se obtiene

$$\beta \frac{\delta \Omega}{\delta \rho(x)} \Big|_{eq} = \ln \rho(x) - \beta [\mu_c - v(x) - \ln(1-t(x))] + \int_x^{x+\sigma} dy \frac{\rho(y)}{1-t(y)} = 0 \dots (59)$$

expresión que proporciona el perfil de densidad para el caso de equilibrio.

Las propiedades mas importantes del funcional de la energía libre exacto es que es no lineal y no local con respecto a la distribución de densidad de una partícula. Estas propiedades relevantes⁽¹³⁾ en situaciones alejadas del caso de variación lenta, son de suma importancia en la descripción de no uniformidades tales como las intercaras fluido-fluido lejos del punto crítico. Esta no localidad permite nuevas posibilidades para el estudio de sistemas no uniformes, ya que la expresión de gradiente cuadrado de van der Waals-Cahn-Hilliard⁽¹⁰⁾ se limita a situaciones de régimen de variación lenta para ρ .

Utilizando el modelo de interacción de Kac⁽⁹⁾ para el caso de un sistema de un componente,

$$\phi_A(r) = -\alpha \gamma e^{-\gamma|r|}$$

en el límite $\gamma \rightarrow 0$ y escalando de la forma $x = \gamma r$, se obtiene el funcional de energía libre exacto para el fluido de van der Waals

$$\beta F[\rho(r)] = \int dx \rho(r) \left\{ \ln \Lambda^{-1} \rho(r) - 1 - \beta v(r) \right\} - \ln(1 - \sigma \rho(r)) - \dots (60)$$

$$\beta \frac{\alpha}{2} \int dx' e^{-|x-x'|} \rho(x').$$

Derivando funcionalmente (47) se obtiene una expresión para el perfil de densidad $\rho(r)$ de la forma

$$\beta \frac{\delta \Omega}{\delta \rho(r)} \Big|_{eq} = \ln \frac{\rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} + \frac{\sigma \rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} - \beta \alpha \int dx' e^{-|x-x'|} \rho(x') - \beta [\mu_c - v(x)] = 0 \dots (61)$$

y en ausencia de campo externo ($v(x)=0$) se obtiene

$$\ln \frac{\rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} + \frac{\sigma \rho(x)}{1 - \sigma \rho(x)} - \beta \alpha \int dx' e^{-|x-x'|} \rho(x') = \mu_c, \dots (62)$$

ecuación equivalente a las desarrolladas para un sistema de dos componentes (23) a partir del formalismo de operadores de inserción⁽⁸⁾.

Las ecuaciones integrales (23) establecidas para una mezcla binaria proporcionan, como ya se ha mencionado, los perfiles de densidad $\rho_1(x)$ y $\rho_2(x)$; para situaciones de coexistencia de fases estas ecuaciones presentan tres soluciones; dos de ellas correspondientes a las fases de bulto que coexisten para las cuales la densidad es uniforme, y la otra que corresponde al valor de $\rho(x)$ para la intercara presente. Con el conocimiento del perfil de densidad es posible calcular el valor de la tensión interfacial como la diferencia entre el valor de la energía libre de Helmholtz para el caso no uniforme y su valor en la situación uniforme. Por lo tanto se obtiene⁽³⁾

$$\beta \sigma = \int [\omega_h(\rho(x)) - \omega^u] dx + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int [\mu_j^u - \mu_j(\rho_i(x))] \rho_j(x) dx \dots (63)$$

para la que $\omega(\rho(x))$ es la densidad de potencial gran canónico

calculado como $\omega(p_i(x)) = \beta f(p_i(x)) - \beta \sum_i \mu_i p_i(x)$ y $\mu_j(p_i(x))$ el potencial químico, ambos para el caso no uniforme; ω^u y μ_j^u son sus valores correspondientes a la situación uniforme. Esta expresión se puede escribir en forma equivalente

$$\beta \sigma = \int [\omega_n(p(x)) - \omega^u] dx - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} \iint e^{-|x-x'|} p_i(x') p_j(x) dx dx', \quad \dots (64)$$

donde la densidad de potencial gran canónico es

$$\begin{aligned} \beta \omega(p(x)) = & -(p_1(x) + p_2(x)) \ln(1 - \sigma_1 p_1(x) - \sigma_2 p_2(x)) - p_1(x) \ln(1 - p_1(x)) - \\ & p_2(x) \ln(1 - p_2(x)) - \beta (\alpha_{11} p_1^2(x) + 2\alpha_{12} p_1(x) p_2(x) + \alpha_{22} p_2^2(x)) - \dots (65) \\ & \beta \mu_1 p_1(x) - \beta \mu_2 p_2(x). \end{aligned}$$

Este formalismo, como ya se ha mencionado, permite entonces calcular las propiedades de bulto (fases en coexistencia) y de intercara (tensión interfacial) de la mezcla binaria de van der Waals; ya que el objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades de mojado de la misma, procedemos ahora a describir tales propiedades así como a realizar una breve descripción de los resultados más importantes que se han obtenido a la fecha.

III. PROPIEDADES DE INTERCARA. MOJADO.

El formalismo descrito en el capítulo anterior permite calcular el valor de la tensión interfacial y por lo tanto estudiar las propiedades de mojado de la mezcla binaria de van der Waals, objetivo de esta tesis. En este capítulo haremos una breve descripción de algunos de los trabajos que se han realizado sobre el tema.

El fenómeno de mojado que se presenta en un sistema de tres fases ha sido estudiado extensamente⁽²⁾ en términos de la estructura y la termodinámica de las intercaras presentes. En el caso de una fase sólida s en contacto con dos fases fluídas α y β el ángulo de contacto, definido (Figura 1) como el ángulo dihedral Θ que la intercara entre dos fases fluídas presenta con una tercera fase cualquiera, se puede calcular a

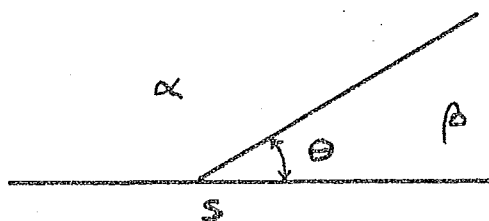


Figura 1. Definición del ángulo de contacto Θ cuando se presentan dos fases fluídas α y β en contacto con un sólido s .

partir de los valores de las energías libres superficiales σ sobre la superficie del sólido, de la forma

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \Theta = \sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s} \quad \dots(66)$$

donde los subíndices indican las fases adyacentes. Ningún valor de Θ satisface (66) a menos que

$$\sigma_{\alpha\beta} \geq |\sigma_{\alpha s} - \sigma_{\beta s}|. \quad \dots(67)$$

Si la desigualdad no se satisface, una de las fases fluídas moja completamente al sólido y no existe contacto entre el sólido y la otra fase fluída. La superficie "prohibida" es reemplazada por una fase de la capa que moja y la energía libre superficial se convierte en la suma de las energías libres de las dos superficies de la capa, es decir

$$\sigma_{\alpha s} = \sigma_{\beta s} + \sigma_{\alpha\beta}, \quad \dots(68)$$

lo que implica que el ángulo Θ ha disminuído hasta cero. Este fenómeno se conoce como mojado perfecto del sólido.

Cuando tres fases fluídas α , β y γ en equilibrio están en contacto (Fig.2.), los ángulos dihedrales satisfa-

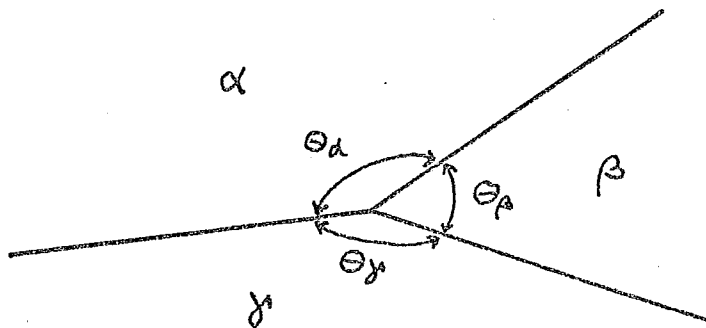


Figura 2. Definición de los ángulos dihedrales cuando tres fases fluídas α , β y γ en equilibrio están en contacto.

cen la relación

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\text{sen } \theta_{\gamma}} = \frac{\sigma_{\beta\gamma}}{\text{sen } \theta_{\alpha}} = \frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{\text{sen } \theta_{\beta}} \quad \dots(69)$$

Si ordenamos de mayor a menor las tensiones de intercara, por ejemplo $\sigma_{\alpha\gamma} > \sigma_{\beta\gamma} > \sigma_{\alpha\beta}$ todas las desigualdades se cumplen excepto posiblemente una

$$\sigma_{\alpha\gamma} > \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \quad \dots(70)$$

Como esta situación no es físicamente aceptable entonces se debe cumplir

$$\sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \quad \dots(71)$$

indicando la formación de una capa macroscópica de la fase β en la intercara entre las fases α - γ . Decimos entonces que la fase β moja perfectamente a la intercara $\alpha\gamma$ y que se cumple la "regla de Antonoff". Tanto experimentalmente como por medio de cálculos teóricos se sabe que la regla se viola en algunos casos⁽¹⁾.

Para un sistema formado por tres fases fluidas, el comportamiento de las tensiones interfaciales se puede representar⁽²⁾ (Fig.3) en forma piramidal.

El espacio interior en la figura 3 representa los valores permitidos para las tensiones interfaciales. Los planos que encie-

rran tal espacio están dados por las igualdades posibles en este sistema y representan el caso de mojado perfecto. Esta condición y el hecho de que las σ son positivas, definen el espacio de combinaciones observables de las mismas.

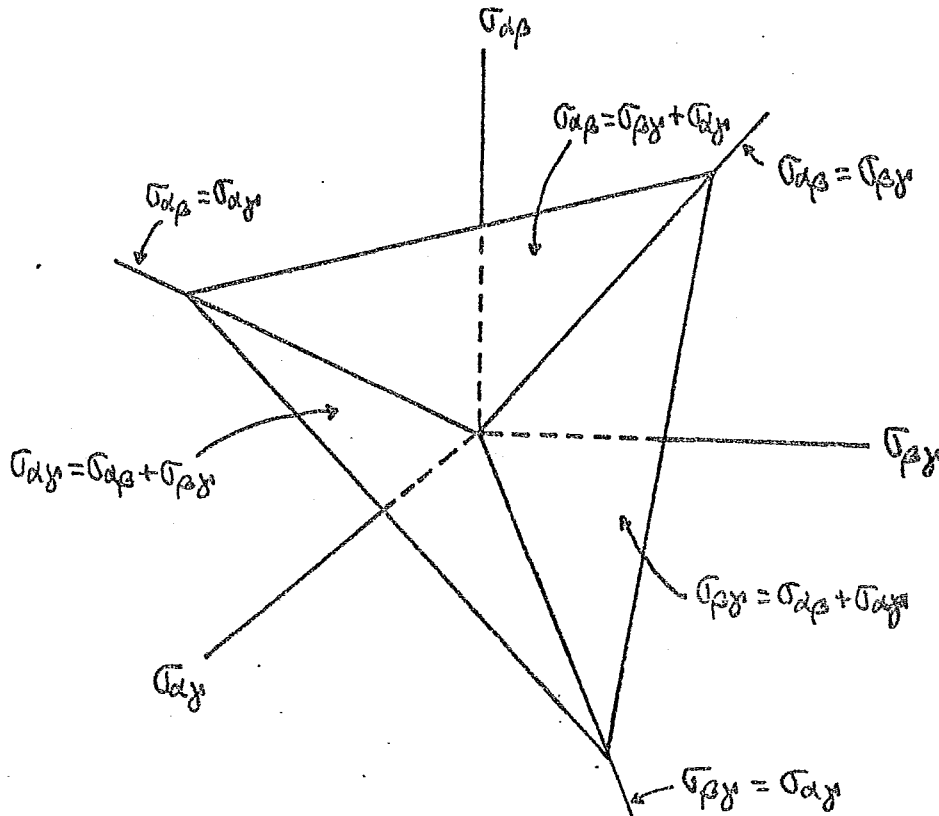


Figura 3. Gráfica de las energías libres superficiales de las fases α , β y γ en contacto. Las condiciones de mojado perfecto describen tres superficies planas que forman un cono triangular.

La figura 4 presenta la amplificación de una sección de la pirámide, donde se muestra una trayectoria (abc) modificando la temperatura sobre estados de tres fases hacia un punto crítico terminal (c). La trayectoria indica: de a a b mojado perfecto; en b se observa una transición de mojado total a mojado parcial, conservándose éste último régimen hasta el punto crítico de la intercara α/β representado por c.

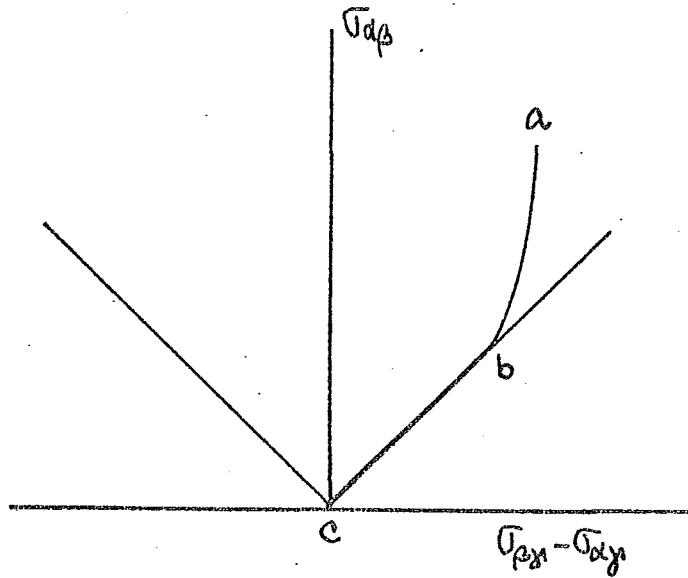


Figura 4. Sección de la pirámide presentada en la figura 3.

Si las variables de estado se alteran de forma que β es una fase metaestable y α y γ se encuentran en coexistencia, la intercara $\alpha-\gamma$ puede seguir teniendo una capa de β como parte del equilibrio en el que el reemplazo de la superficie $\alpha-\gamma$ por dos superficies de baja energía debe ser favorecido; en este caso el ancho de la capa β es microscópico pero diverge logarítmicamente al acercarse al punto de coexistencia de tres fases. Este fenómeno es conocido como premojado.

Como ya se ha mencionado, la forma general de la regla de Antonoff, ec.(71) no siempre se cumple; en la mayoría de las situaciones se espera que se cumpla la desigualdad

$$\sigma_{max} < \sigma_{med} + \sigma_{min} \quad \dots(72)$$

donde σ_{max} es la mayor de las tensiones interfaciales, σ_{med} la intermedia y σ_{min} la menor. Desviaciones a la igualdad significan que la coexistencia de tres fases no puede caracterizarse por un sólo parámetro de orden ó que el valor de la tensión interfacial no puede escribirse de la forma integral

$$\sigma_{ij} = \int_{\psi_j}^{\psi_i} f(\psi) d\psi \quad \dots(73)$$

donde f es una función del parámetro de orden local ψ (14).

Siendo uno de los objetivos del trabajo comparar los resultados que obtenemos a partir del formalismo descrito en el capítulo II, procederemos, como ilustración y por conveniencia a describir algunos de los trabajos que sobre el tema se han realizado. Entre estos trabajos, uno de los mas importantes es el de Sullivan^{(15),(16)}, el cual desarrolla un modelo mecánico estadístico para describir la adsorción de un gas sobre un sustrato sólido. El modelo se desarrolla dividiendo al potencial de interacción por pares de las moléculas en dos términos: una parte repulsiva de esfera dura y una parte atractiva infinitamente débil y de largo alcance (a la manera de van der Waals). Por otro lado la interacción⁽¹⁵⁾ entre el sólido y el fluido se modela de forma similar por medio de un potencial repulsivo de pared impenetrable con atracción a largo alcance. Al proponer una forma de potencial específica se obtiene una solución al modelo que muestra tres clases diferentes de isotermas de adsorción:

Clase I: la cantidad de material adsorbido es infinito en el límite en el que la presión alcanza la presión de vapor saturada.

Clase II: la adsorción es finita en ese límite.

Clase III: no existe adsorción.

Estas tres clases fueron descritas^{(17),(18)} fenomenológicamente por medio de la ecuación de adsorción de Gibbs, la

cual permitió realizar un puente entre el comportamiento de la adsorción de gas sobre una superficie sólida y los tres tipos de comportamiento de una gota líquida sobre un sólido, es decir mojado total, mojado parcial y no mojado. El ángulo de contacto se puede obtener utilizando la ecuación de Young

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad \dots(74)$$

donde los subíndices s, l y v indican sólido, líquido y vapor respectivamente. Las tres clases de isothermas de adsorción descritas anteriormente pueden expresarse en términos del valor del ángulo de contacto, de la forma

Clase I: mojado total ($\Theta = 0^\circ$)

Clase II: mojado parcial ($0^\circ < \Theta < 180^\circ$)

Clase III: no mojado ($\Theta = 180^\circ$)

El modelo desarrollado por Sullivan⁽¹⁶⁾ en el cual se basa la descripción de las propiedades de intercara fluido-sólido, proporciona una expresión para el perfil de densidad $\rho(r)$ a partir de un balance local de fuerzas externas y termodinámicas, tal que

$$\mu - \phi_{ef}(r) = \mu^h[\rho(r)] \quad \dots(75)$$

donde μ es el potencial químico del fluido, $\mu^h[\rho(r)]$ es el potencial químico del sistema de esferas duras de densidad $\rho(r)$, y $\phi_{ef}(r)$ el potencial externo efectivo del fluido de esferas duras dado por

$$\phi_{ef} = \phi_L(r) + \Delta\phi_{ef}(r), \quad \dots(76)$$

donde $\phi_L(r)$ es la parte atractiva del potencial de la pared. El potencial de campo promedio $\Delta\phi_{ef}(r)$ está dado por

$$\Delta\phi_{ef}(r) = \int_V dr' \omega_2(|r-r'|) \rho(r') \quad \dots(77)$$

para el que $\omega_2(r)$ representa la parte atractiva del potencial de interacción molecular.

Para resolver las ecuaciones que describen al perfil, se escoge el potencial externo de la forma

$$\phi_L(z) = -\epsilon_w e^{-\gamma z}, \quad \dots(78)$$

donde γ es un parámetro de escalamiento y ϵ_w la profundidad del pozo de potencial de las interacciones pared-fluido, y para la parte atractiva del potencial por pares, se tiene

$$\Phi(\gamma z) = -\frac{\alpha}{z} e^{-\gamma r} \quad \dots(79)$$

donde α representa la magnitud de la interacción entre las moléculas del fluido.

La forma del potencial efectivo es entonces

$$\Delta \phi_{ef}(x) = -\frac{\alpha}{2} \int_0^{\infty} dx' e^{-|x-x'|} \rho_L(x'), \quad x = \gamma r, \quad \dots(80)$$

obteniéndose además la ecuación diferencial

$$\frac{d^2}{dx^2} (\mu^{h*} - \mu) = \mu^{h*} - \mu - \alpha \rho_L(x) \quad \dots(81)$$

para la que μ^{h*} es el potencial químico local de esferas duras $\mu^h[\rho(x)]$.

Es de hacer notar que las ecuaciones (23) descritas⁽³⁾ en el capítulo anterior, se reducen para el caso de un componente a una expresión idéntica a la ecuación (80) obtenida por Sullivan. En este caso se observa que el potencial de Kac en el límite de van der Waals desacopla los efectos de las interacciones repulsivas y atractivas. Para la escala de distancias en la que la atracción varía, la contribución de esfera dura es aquella del sistema uniforme a la densidad $\rho(r)$. Este hecho ha sido utilizado por Sullivan para derivar la ecuación (80) en forma local⁽¹⁶⁾.

La ecuación (81) es equivalente a

$$\Psi(x) = \left[\frac{d}{dx} \mu^{h*} \right]^2 \quad \dots(82)$$

donde $\Psi(x) = (\mu^{h*} - \mu)^2 - 2\alpha(\rho_h^* - \rho)$, para los que ρ^{h*} y ρ son los valores de presión para el sistema de esferas duras y para el fluido respectivamente. Para este caso, se obtiene una solu-

ción implícita para el perfil de densidad de la forma

$$X = \int_{\mu^{h*}(0)}^{\mu^{h*}(x)} \frac{d\mu^{h*}}{\pm [\Psi(\mu^{h*})]^{1/2}} \quad \dots (83)$$

donde el signo se escoge dependiendo si $\rho_L(x)$ es función creciente o decreciente de x , y $\mu^{h*}(0)$ corresponde a $\mu^{h*}(0) = \mu^{h*}[\rho(x=0)]$.

Para el caso de la intercara líquido-vapor, debe existir una solución tal que

$$\begin{aligned} \mu_h(\rho_g) &= \mu_{h,g} & x \rightarrow \infty, \\ \mu_h(\rho_L) &= \mu_{h,L} & x \rightarrow -\infty. \end{aligned} \quad \dots (84)$$

La forma de $\Psi(\mu^{h*})$ se presenta en la figura 5, donde se observan dos mínimos ($\Psi=0$) cuando se cumple $\mu(\rho_g) = \mu(\rho_L)$ y $P(\rho_g) = P(\rho_L)$.

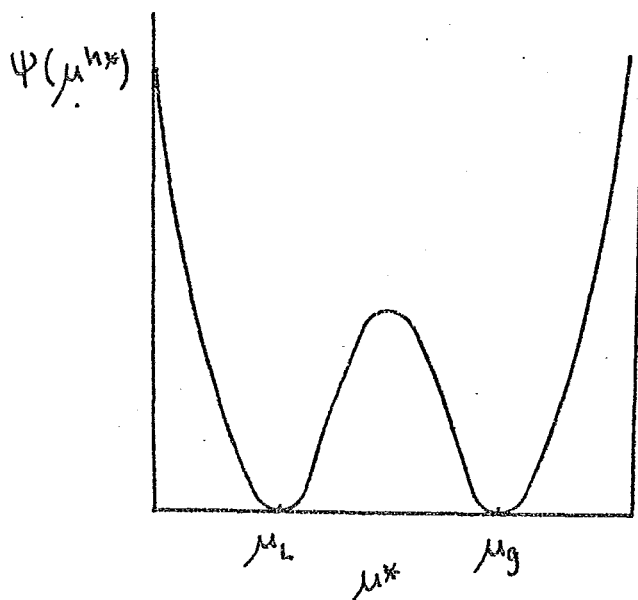


Figura 5. Comportamiento de la función $\Psi(\mu^{h*})$ en presencia de coexistencia de fases líquido-vapor.

Si se analiza la función para un valor de ρ ligeramente menor a ρ_g o ρ_L , ésta toma la forma que se presenta en la figura 6. En ella se observa un mínimo ($\psi=0$) en $\mu_h^* = \mu_L$ donde la solución asintótica es $\rho_L(x) \rightarrow \rho$ uniforme cuando $x \rightarrow \infty$.

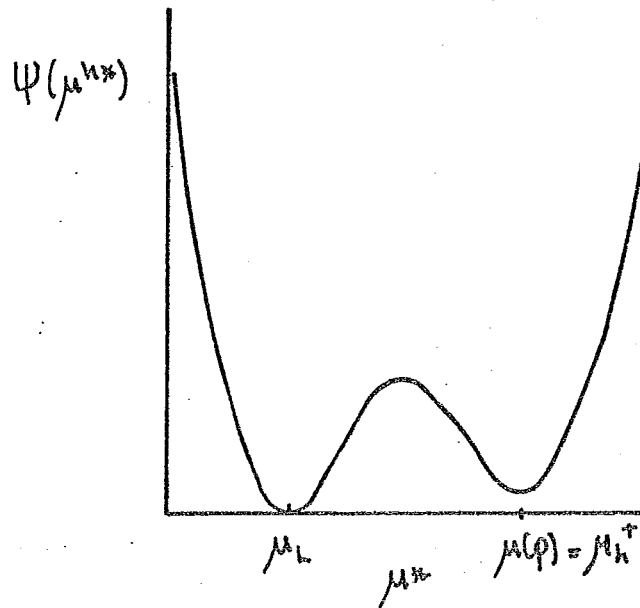


Figura 6. Comportamiento de la función $\psi(\mu^{h*})$ cuando la densidad asintótica ρ es ligeramente menor al valor ρ_g del vapor saturado.

Existe un segundo mínimo ($\psi^+ > 0$) en μ_h^{\dagger} , que cumple con $\psi^+ \rightarrow 0$ y $\mu_h^{\dagger} \rightarrow \mu_{h,L}$ en el límite $\rho \rightarrow \rho_g$.

En este límite ($\rho \rightarrow \rho_g$), se obtienen tres distintos tipos de isothermas de adsorción:

$-\mu_h^*(0) < \mu_h(s)$: el perfil de densidad aumenta monótonamente de $\rho_L(0)$ a ρ en el origen cuando $x \rightarrow \infty$. Ya que $\rho_L(0) < \rho$ para toda x , su contribución a la adsorción está dada por

$$\Theta = \int_0^{\infty} dx [\rho_L(x) - \rho],$$

donde Θ es el grado de recubrimiento, el cual en este caso resulta negativo y finito en el límite $\rho \rightarrow \rho_g$. Este comportamiento dá como resultado las isothermas de adsorción de la clase III (régimen de no mojado).

- $\mu_n < \mu_n^*(0) < \mu_n^+$: el perfil decrece monótonamente y el integrando es singular para $\mu_n^* \rightarrow \mu_n$. El grado de recubrimiento Θ es positivo y finito en el límite $\rho \rightarrow \rho_g$, correspondiente a las isotermas de clase II (régimen de mojado parcial).

- $\mu_n^+ < \mu_n^*(0)$: la trayectoria de la integral (83) pasa por el mínimo Ψ^+ ; en este caso $\rho(x) \rightarrow \rho_L$ cuando $x \rightarrow \infty$, que corresponde a la condensación de una capa delgada de líquido sobre la pared. El valor de Θ es finito y se presenta comportamiento de clase I (mojado total).

Cuando el valor de $\mu_n^*(0)$ corresponde exactamente a uno de los valores de cualquiera de los mínimos $\mu_{n,ig}$ o $\mu_{n,l}$ en el límite $\rho \rightarrow \rho_g$, se presenta una transición entre las clases descritas. Las condiciones a las que se observan dichas transiciones son:

$$\frac{2\epsilon\omega}{\alpha} = \begin{cases} \rho_g & , \text{transición II} \rightarrow \text{III (mojado parcial a no mojado)} \\ \rho_L & , \text{transición II} \rightarrow \text{I (mojado parcial a total)}. \dots (85) \end{cases}$$

Ya que las densidades ρ_g y ρ_L varían con la temperatura de acuerdo a la curva de coexistencia líquido-vapor, las condiciones (85) pueden interpretarse expresando la dependencia de la temperatura de transición con el cociente $\epsilon\omega/d$. Tal dependencia, tomando la temperatura como variable reducida (T^*) se presenta en la figura 7.

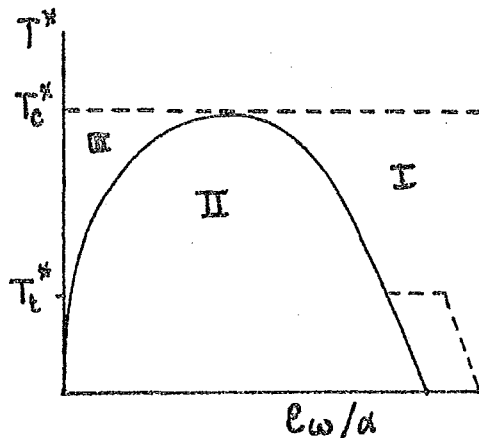


Figura 7. Curva de transición esquemática dada por el modelo de Sullivan (15).

La línea sólida representa la curva de transición, mientras que la línea punteada muestra posibles modificaciones a la frontera entre las clases II y I abajo de la temperatura reducida del punto triple ($T_t^* = kT_t/\epsilon$). Esta curva de transición⁽¹⁶⁾ presenta una forma similar a la curva de coexistencia y es de naturaleza aproximadamente universal para la temperatura de transición como una función del cociente ϵ_w/d . En la figura 7 se observa que en algún punto se presenta una transición de clase II a clase I ó III aumentando la temperatura.

La naturaleza de las transiciones de mojado han sido analizadas por diferentes autores; Cahn⁽²⁾ utilizando la teoría de gradiente cuadrado para el fluido de van der Waals, obtiene que la naturaleza de la transición de mojado total a mojado parcial es de primer orden. Sullivan⁽¹⁶⁾ encuentra que las tres soluciones de las ecuaciones antes descritas para la densidad del fluido en contacto con un sólido pueden presentarse, y la solución físicamente correcta es aquella que minimiza a la energía libre. Bajo ciertas condiciones pueden coexistir dos soluciones en tal forma que la transición entre las distintas clases de mojado debe acompañarse de una variación continua en la naturaleza del perfil de densidad y por lo tanto en el espesor de la capa que cubre al sólido. A diferencia de los resultados obtenidos por Cahn, Sullivan encuentra que la transición de mojado es de segundo orden.

Los resultados obtenidos por Cahn han sido verificados experimentalmente⁽¹⁹⁾ para mezclas de metanol-ciclohexano, a las cuales se agregó un tercer componente (agua) para alejar a los fluidos de su punto crítico. Los resultados muestran discontinuidad en la derivada del ángulo de contacto respecto a la composición, lo cual muestra, dentro de la resolución de las mediciones, que la transición de mojado total a parcial es de primer orden.

Esta controversia ha despertado el interés de varios autores^{(20), (21), (22)} por dilucidar el orden de la transición de mojado. El análisis de la teoría integral y su equivalente

en la teoría de gradiente cuadrado en la densidad⁽²⁰⁾,⁽²¹⁾ permite determinar que ambas teorías predicen el mismo comportamiento cualitativo de mojado: transiciones de primer ó segundo orden dependiendo de los valores de los parámetros que caracterizan las interacciones fluido-sólido. El fenómeno puede analizarse en base a la contribución de tres términos a la energía libre de un fluido no homogéneo: la contribución debida a las interacciones fluido-sólido, la debida a las interacciones fluido-fluido de corto alcance y por último a las interacciones fluido-fluido de largo alcance. La forma en que cada uno de los tratamientos, teoría de gradiente con coeficientes constantes, con coeficientes variables y la teoría integral consideran tales contribuciones da lugar a los distintos comportamientos de mojado.

En el caso de la teoría de gradiente con coeficientes constantes, el tomar el parámetro de energía de van der Waals invariable es inconsistente con la presencia de la pared impenetrable que se utiliza en la teoría integral; es decir se desprecia el efecto del sólido sobre las interacciones fluido-fluido de largo alcance, y por ello no puede proporcionar más que transiciones de primer orden. La teoría integral de Sullivan⁽¹⁶⁾ predice solamente transiciones de segundo orden debido a que el alcance del potencial de interacción fluido-sólido se identifica con el de la interacción fluido-fluido. La teoría de gradiente con coeficientes variables incluye las interacciones fluido-fluido lo que causa que la transición que se presenta sea de segundo orden para un intervalo dado de valores de los parámetros.

En resumen entonces tenemos que la teoría integral de van der Waals y la teoría de gradiente cuadrado con coeficientes variables predicen transiciones de primer y segundo orden, estando éste determinado por los alcances relativos y las magnitudes de las interacciones fluido-fluido de largo alcance y las interacciones sólido-fluido. La teoría de gradiente cuadrado con coeficientes constantes predice sólo transiciones de primer orden ya que omite el efecto del sólido sobre las interacciones fluido-fluido de largo alcance; esta teoría coincide con las o-

tras dos sólo cuando las interacciones fluido-fluido son de mayor corto alcance que las fluido-sólido. La teoría de Sullivan predice segundo orden debido a la forma de potencial de interacción sólido-fluido que escoge.

Un estudio reciente sobre la naturaleza de las transiciones de mojado es el realizado por Evans y Telo da Gamma⁽²³⁾, quienes desarrollan un modelo mecánico estadístico para la adsorción de mezclas binarias fluídas en sustratos sólidos, siendo este modelo una generalización del desarrollado por Sullivan⁽¹⁶⁾. En este trabajo se analizan las propiedades de intercara para una mezcla para la que el potencial atractivo fluido-fluido obedece la regla del promedio geométrico $a_{12} = (a_{11}a_{22})^{1/2}$, y el potencial sólido-fluido es de la forma $E_i = (\epsilon_w a_{ii} \sigma^{-3})^{1/2}$ donde ϵ_w es una constante característica del sólido. Los cálculos se realizaron para mezclas con componentes de igual tamaño ($\sigma_1 = \sigma_2$) y la relación $a_{22}/a_{11} = 2$, obteniéndose las densidades de coexistencia de tres fases y con ellas las fronteras entre las distintas clases de mojado. En este modelo la transición de mojado es de segundo orden, tal que la capa que moja, y por lo tanto la estructura de la intercara que forma el sólido con la fase de bulto, crece continuamente en la transición. Por lo tanto la adsorción sobre la superficie del sólido diverge continuamente a medida que la temperatura se acerca a su valor en la transición. Se ha observado que en modelos para fluidos de un componente si el alcance del potencial fluido-sólido es mayor que el del potencial atractivo fluido-fluido, la transición puede ser de primer orden. Para modelos mas realistas, se espera que la adsorción relativa pueda diverger discontinuamente y la tensión interfacial presente un cambio en pendiente cuando ocurre la transición a mojado total.

La controversia que se ha generado sobre el orden de la transición de mojado a partir de los resultados descritos anteriormente, nos ha motivado a estudiar a la mezcla de van der Waals de una forma más general, es decir calcular las propiedades de intercara de mezclas binarias con parámetros alejados de los

correspondientes a la media geométrica $\alpha_{12} = (\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2}$, mezcla que ha sido estudiada extensamente por la mayoría de los autores citados en este trabajo. La generalidad de nuestro cálculo permite agregar un elemento importante al conocimiento de las propiedades de intercara de la mezcla binaria de van der Waals y a la dilucidación del orden de la transición de mojado que presenta.

IV. DIAGRAMAS DE FASES DE LA MEZCLA BINARIA DE VAN DER WAALS.

La determinación de los diagramas de fases ha sido una de las fuentes mas importantes acerca de las propiedades de sustancias puras (no electrolitos) y sus mezclas⁽⁶⁾.

El comportamiento de la coexistencia líquido-vapor y líquido-líquido ha sido caracterizado ampliamente en forma experimental; sin embargo la explicación teórica de estos fenómenos se encuentra rezagada con respecto al avance experimental en este campo.

Los diagramas de fases de la mezcla binaria de van der Waals han sido determinados teóricamente por van Konynenburg y Scott⁽⁵⁾, cuyos resultados muestran que a pesar de que la ecuación de estado de van der Waals proporciona solo una descripción cualitativa de las propiedades termodinámicas de mezclas fluídas, rara vez se obtienen resultados físicamente absurdos.

El estudio cualitativo⁽⁵⁾ se basa en los cambios que experimentan las propiedades termodinámicas de la mezcla en las cercanías de los puntos críticos. El comportamiento de coexistencia de fases para un sistema de un componente puede describirse en función de variables de estado como T (temperatura), P (presión) y V_m (volumen molar). Un diagrama P - T se puede dividir en regiones donde las fases líquido o vapor son estables, separadas por líneas de coexistencia de dos fases, también llamadas curvas de presión de vapor. Estas líneas terminan en un punto crítico líquido-vapor, arriba del cual no es posible encontrar coexistencia de dos fases.

Para describir a un sistema binario se requieren al menos tres de las variables T, P, V_m y x (composición), siendo entre éstas las mas convenientes P, T y x . Cada componente puro (designados 1 y 2 en orden dependiendo del valor de la temperatura crítica líquido-vapor en su estado puro) se representa en un plano P - T por sus curvas de presión de vapor. La composición de la mezcla

añade una tercera dimensión al sistema (expresada como fracción mol del componente 2). Los puntos críticos de la mezcla, es decir los puntos donde las densidades y composiciones de dos fases coexistentes se vuelven idénticas se representan como una línea en el espacio P-T-x. En general la línea de puntos críticos se representa en una proyección P-T a composición constante.

Viajando sobre la línea de coexistencia de dos fases existe una temperatura a la cual el sistema heterogéneo se convierte en homogéneo (una fase); si este cambio ocurre al elevar la temperatura, el valor de esta variable que toma en este punto se conoce como temperatura crítica de disolución superior (UCST). Este es el valor máximo en la curva de coexistencia T-x para una presión determinada. De forma similar, la temperatura crítica de disolución inferior (LCST) es un mínimo en la curva T-x e implica la transformación del sistema heterogéneo a homogéneo al disminuir la temperatura. Por lo general los UCST ocurren en sistemas que presentan entalpías molares de exceso H_{m}^E muy positivas. Los LCST se presentan en sistemas con entalpías de exceso negativas y entropía de exceso suficientemente negativa para que la energía de Gibbs de exceso sea muy positiva.

Los diagramas de mezclas binarias fluídas se pueden clasificar⁽⁵⁾ en tres grandes grupos:

1. Mezclas binarias cuyos componentes puros presentan puntos críticos líquido-vapor similares. En este caso los puntos críticos de los componentes puros están unidos por una línea continua de puntos críticos de la mezcla.
2. Mezclas binarias para las que las temperaturas críticas líquido-vapor de los componentes puros son muy diferentes. No existe una línea continua de puntos críticos de la mezcla que conecte tales puntos críticos de los componentes puros.
3. Mezclas complejas que exhiben LCST a bajas temperaturas; este comportamiento es resultado de las fuertes interacciones entre los dos componentes.

La mayoría de los diagramas de fases determinados experimentalmente para mezclas binarias corresponden a las clases

1 y 2 y pueden ser calculados cualitativamente por medio de la ecuación de van der Waals. La forma de los diagramas de equilibrio depende de los valores que tomen los parámetros de interacción α_{11} , α_{12} y α_{22} introducidos en las ecuaciones (18) al definir la forma del potencial de interacción, para los que los subíndices indican la interacción entre moléculas del mismo tipo (1-1, 2-2) y de diferente tipo (1-2), y del tamaño de las moléculas σ_1 y σ_2 .

Para reducir el número de parámetros que caracterizan a la mezcla, es conveniente definir⁽⁵⁾ las tres cantidades

$$\xi = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\sigma_2 + \sigma_1)$$

$$\zeta = \left(\frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} - \frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} \right) / \left(\frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} + \frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} \right) \quad \dots(86)$$

$$\Lambda = \left(\frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} - \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} \right) / \left(\frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} + \frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} \right)$$

Estos parámetros tienen un significado particular: ξ mide la diferencia de tamaño de las moléculas; ζ está relacionado con la diferencia en las temperaturas y presiones críticas de los componentes puros, cuyos valores se pueden calcular como

$$T_i^c = \frac{8}{27} \frac{\alpha_{ii}}{\sigma_i^2} \quad , \quad P_i^c = \frac{1}{27} \frac{\alpha_{ii}}{\sigma_i^2} \quad \dots(87)$$

El parámetro Λ se encuentra relacionado con el calor de mezclado (entalpía molar de exceso) calculada a baja temperatura y altas presiones, condiciones a las que se cumple $V_m \rightarrow \sigma$, y

$$H_m^E(T=0) = \left(\frac{\alpha_{11}}{\sigma_1^2} - \frac{2\alpha_{12}}{\sigma_1\sigma_2} + \frac{\alpha_{22}}{\sigma_2^2} \right) \frac{x(1-x)\sigma_1\sigma_2}{(1-x)\sigma_1 + x\sigma_2} \quad \dots(88)$$

Para determinar las características del diagrama P-T-x, es decir los puntos de coexistencia de fases es necesario imponer las condiciones aplicables a dos fases α y β en equilibrio

$$T^\alpha = T^\beta, \quad P^\alpha = P^\beta, \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta.$$

Los diagramas de fases de la mezcla binaria de van der Waals para el caso de tamaño de moléculas iguales, $\sigma_1 = \sigma_2$, se clasifican de acuerdo a la forma de sus proyecciones presión reducida ($P_r = P/P_c^0$) y temperatura reducida ($T_r = T/T_c^0$); los diagramas se distinguen: primero por la presencia o ausencia de líneas de coexistencia de tres fases (dos líquidos y un vapor, denotados L_1, L_2 y V); segundo por la presencia o ausencia de líneas de puntos azeótropos negativos o positivos (en un punto azeótropo se cumplen las condiciones establecidas para el equilibrio de fases más una adicional que es $x^\alpha = x^\beta$, las composiciones de las fases coexistentes son idénticas) y tercero por la forma que presentan las líneas de puntos críticos de la mezcla.

Las líneas de puntos críticos pueden terminar de varias formas: en los puntos críticos líquido-vapor de los componentes puros $C_1(T_1, P_1, x=0)$ y $C_2(T_2, P_2, x=1)$ y en el punto crítico límite superior $C_m(T_m^{\infty}, \infty, x=1/2)$ del sistema líquido totalmente empacado ($V_m = b$). Las líneas también pueden terminar en el último punto de la línea de coexistencia de tres fases, llamado punto crítico terminal superior (UCEP) o terminal inferior (LCEP) dependiendo si el sistema se transforma de heterogéneo a homogéneo al elevar o disminuir la temperatura, respectivamente.

Los nueve tipos de diagramas para moléculas de igual tamaño ($\xi = 0$), se representan en un diagrama $\xi - \Lambda$, como se muestra en la figura 8.

Los diagramas, como ya se ha dicho se clasifican dependiendo de su representación en el plano $P_r - T_r$. A continuación se describen los nueve tipos de mezclas, mostrando para valores

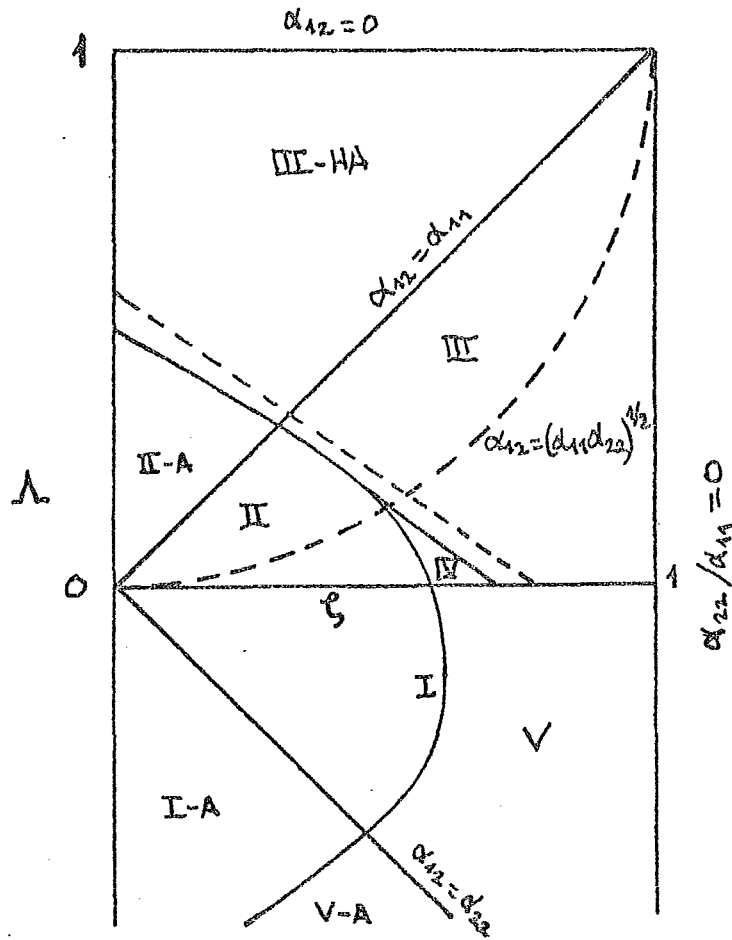


Figura 8. Diagrama del comportamiento de fases para moléculas de igual tamaño. Los nueve tipos de diagramas se muestran separados por las líneas continuas.

dados de ξ y Λ la proyección $P_r - T_r$ que las caracteriza.

Clase 1:

Tipo I: una línea de puntos críticos de C_1 a C_2 (L-V).

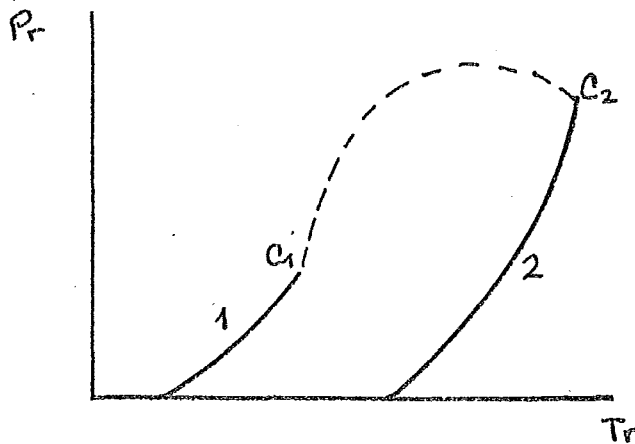


Figura 9. Proyección $P_r - T_r$ para una mezcla con parámetros $\xi = 0.5$, $\Lambda = -0.3$

Los diagramas de este tipo representan el comportamiento mas sencillo de coexistencia líquido-vapor (Fig.9). Cuando la pendiente de la línea de puntos críticos es positiva representa el lugar geométrico de los LCST; la pendiente negativa corresponde a los UCST.

Tipo I-A: similar al tipo I con la presencia de azeotropía negativa.

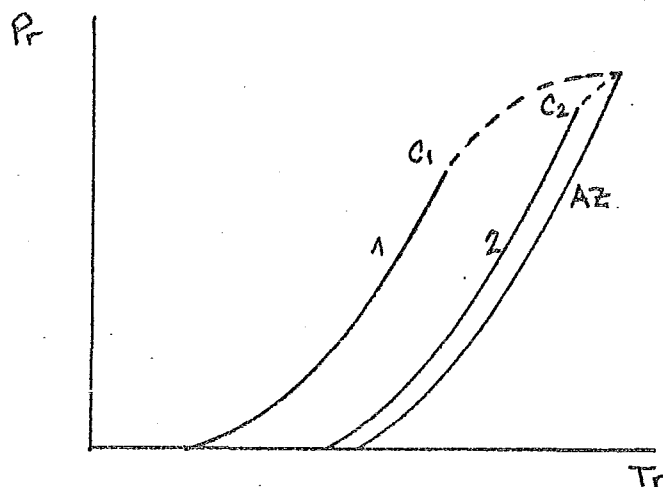


Figura 10. Proyección $P_r - T_r$ del tipo I-A, ($\xi = 0.10$, $\Lambda = -0.3$) con la presencia de una línea de azeótropos negativos.

Para este tipo de mezcla se observa (Fig.10) un máximo en la línea de puntos críticos donde se une a la línea de azeótropos negativos. Las pendientes de las dos ramas de la línea crítica son positivas e implican la presencia de LCST.

Tipo II: dos líneas de puntos críticos: C_1 a C_2 (L-V); C_m a UCEP (L-L).

Una característica importante de las mezclas con valores de Λ positivos es que presentan coexistencia líquido-líquido a baja temperatura, fenómeno que es complicado observar experimentalmente, ya que la formación de fases sólidas pueden ocultar el mismo. Las características del diagrama Tipo II (Fig.11) son similares al Tipo I. Se presenta una segunda línea de puntos

críticos que corresponde a la región geométrica de los UCST líquido-líquido. En el UCEP, a bajas presiones, aparece una tercera fase gaseosa. Una línea de tres fases (L_1L_2V) se extiende desde el UCEP hasta $T_r=0$, $P_r=0$. La línea de puntos críticos líquido-vapor se puede interpretar de la misma forma que en la región I.

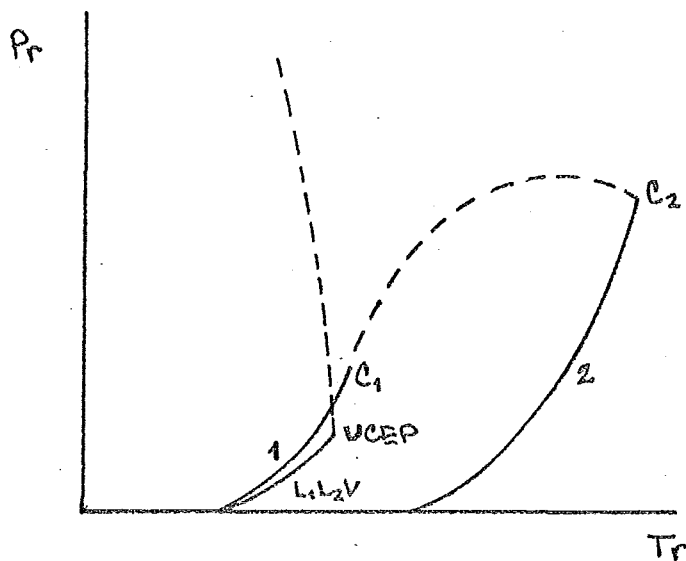


Figura 11. Diagrama $P_r - T_r$ correspondiente al tipo II ($\xi = 0.473$, $\Lambda = 0.105$).

Tipo II-A: similar al tipo II con la adición de un azeótropo positivo.

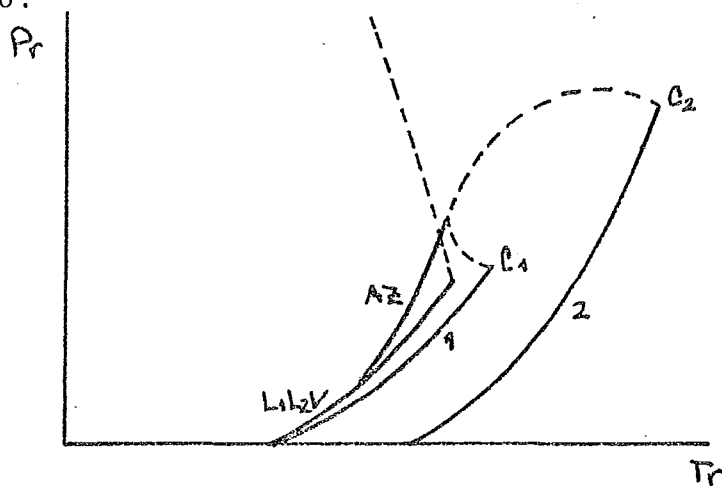


Figura 12. Proyección $P_r - T_r$ para un sistema tipo II-A ($\xi = 0.184$, $\Lambda = 0.30$), con la presencia de una línea de azeótropos positivos.

El comportamiento azeotrópico positivo verdadero existe solamente en esta región (Fig.12). Este fenómeno no es común ya que la línea de azeótropos debe desaparecer a bajas presiones donde interseca a la línea de coexistencia de tres fases.

Clase 2.

Tipo III-HA: dos líneas de puntos críticos: C_1 a UCEP (L-V); C_m a C_2 (L-L a L-V). Una línea de puntos triples se encuentra desde el UCEP hasta $P_r=0$, $T_r=0$ a menor temperatura que la curva de presión de vapor del componente 1, produciendo comportamiento heteroazeotrópico.

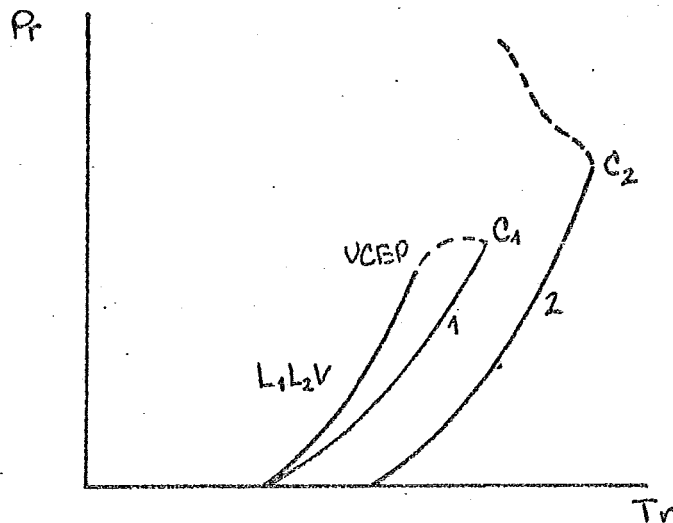


Figura 13. Proyección P_r-T_r para la mezcla con parámetros $\xi = 0.111$, $\lambda = 0.444$. Presencia de heteroazeotropía.

En la frontera entre las regiones II-A y III-HA, la línea de puntos críticos líquido-líquido de baja temperatura (UCST) se mueve a mayor temperatura y se conecta con la línea crítica líquido-vapor al final de la curva de puntos azeótropos. Esto produce que en la región III-HA la línea crítica que empieza en C_2 se prolongue hasta C_m (Fig.13). La línea de puntos críticos que comienza en C_1 termina en el UCEP.

En esta región, la línea de coexistencia de tres fases se encuentra a menor temperatura que la curva de presión de vapor

del componente 1 puro y continúa hasta terminar en el UCEP. Existen ejemplos para este tipo de mezcla para los cuales la línea de puntos críticos que va de C_2 a C_m presenta mínimos y máximos en presión reducida ($\xi = 0.111, \Lambda = 0.4$). En este caso al tipo de diagramas que presenta se les denota $III-HA_m$.

Tipo III: similar al tipo III excepto que la línea de coexistencia de tres fases se encuentra localizada entre las curvas de presión de vapor de los componentes puros.

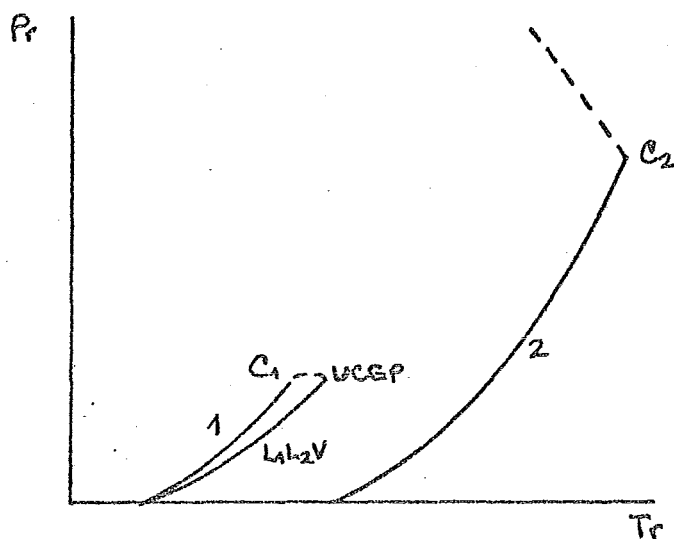


Figura 14. Diagrama $Pr-Tr$ para la mezcla de Tipo III ($\xi = 0.428, \Lambda = 0.257$).

Cuando la frontera $d_{12} = d_{11}$ ($\Lambda = \xi$), cruza de la región $III-HA$ a la región III la línea de coexistencia de tres fases cambia su posición relativa a la curva de presión de vapor del componente 1 hacia temperaturas mayores hasta quedar colocada entre las curvas de presión de vapor de los dos componentes puros. (Fig.14). La línea de tres fases termina a temperaturas y presiones mayores que C_1 , en el UCEP. A condiciones más allá del UCEP, la mezcla se comporta exactamente igual a las del tipo $III-HA$. También en este tipo de diagramas se encuentran ejemplos para los que la línea de puntos críticos C_2-C_m presenta máximos y mínimos (Tipo III_m).

En las regiones III ($III, III_m, III-HA, III-HA_m$) la línea

de coexistencia de tres fases es estable desde $P_r=0$, $T_r=0$ hasta la línea crítica líquido-vapor. Este tipo de comportamiento se conoce como inmiscibilidad absoluta. Los diagramas de fases en la región I, para los que no existen puntos triples, exhiben miscibilidad completa. Las regiones restantes IV y V son casos de miscibilidad limitada, para los que la línea de coexistencia de tres fases solo aparece en un intervalo limitado de temperaturas y presiones.

Tipo IV: tres líneas de puntos críticos: C_1 a UCEP (L-V), LCEP a C_2 (L-L a L-V) y C_m a UCEP (L-L).

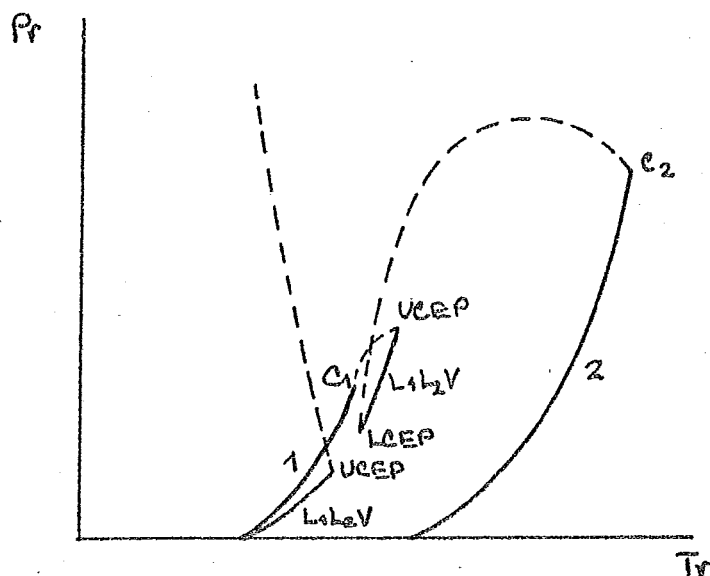


Figura 15. Proyección P_r - T_r para la mezcla tipo IV ($\xi = 0.5795$, $\lambda = 0.0446$). Se observan tres líneas de puntos críticos: C_1 a UCEP, LCEP a C_2 y C_m a UCEP.

Este tipo de diagramas (Fig.15) resulta cuando el mínimo de la línea de puntos críticos de C_2 a C_m que aparece en los diagramas del tipo III_m ha cruzado la línea de coexistencia de tres fases y la divide en dos partes; se observan entonces tres puntos críticos terminales, dos de ellos UCEP y uno LCEP.

Tipo V: dos líneas de puntos críticos: C_1 a UCEP (L-V), LCEP a C_2 (L-L a L-V).

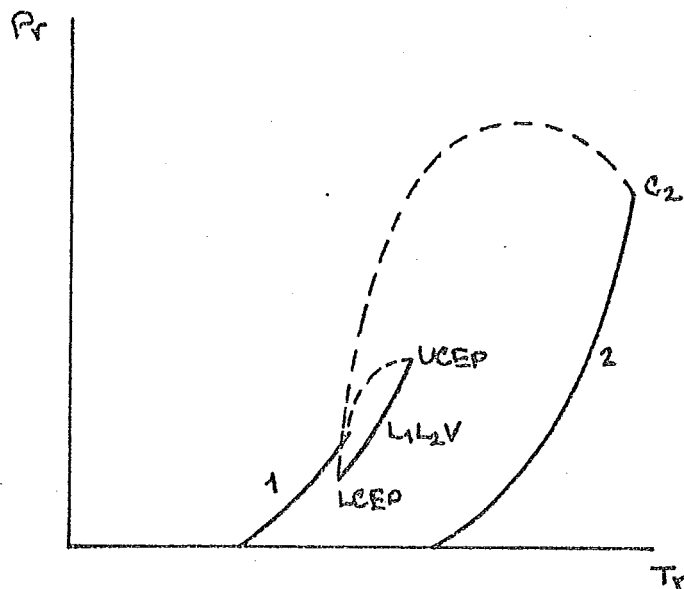


Figura 16. Diagrama para el sistema con parámetros $\xi = 0.5833$, $\Lambda = 0.0833$, que corresponde al tipo V.

En la frontera que representa el valor de la media geométrica $\alpha_{12} = (\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2}$, la línea de UCST a bajas temperaturas desaparece en $Tr=0$, permaneciendo solo en la frontera entre las regiones IV y V la línea de tres fases cerca de C_1 (Fig.16).

Tipo V-A: similar al tipo V con la adición de un azeótropo negativo.

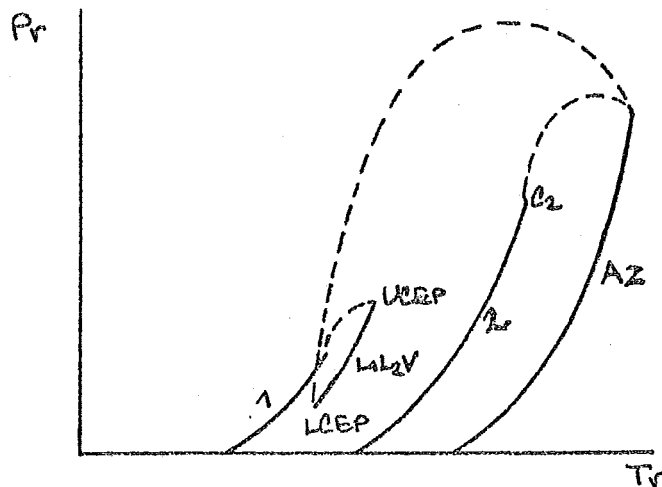


Figura 17. Proyección $Pr-Tr$ para la mezcla tipo V-A ($\xi = 0.20$, $\Lambda = -1.80$). Presencia de una línea de azeótropos negativos.

Este tipo presenta azeotropía combinada con el comportamiento de

tres fases que exhibe el tipo V (Fig.17). Este fenómeno no se observa físicamente⁽⁵⁾, ya que experimentalmente el máximo en la línea crítica cerca de C_2 no existe.

Mezcla simétrica ($\xi=0, \lambda=0$) : cuando la diferencia entre las temperaturas y presiones críticas líquido-vapor de los componentes puros es nula, $\xi=0$, existen soluciones especiales a la ecuación que describe la línea de puntos críticos en $x=1/2$. Las funciones termodinámicas en este caso son simétricas respecto al valor $x=1/2$. Los sistemas reales en los que esta simetría se presenta son, por ejemplo, mezclas de isómeros ópticos d-l.

El diagrama de fases para una mezcla simétrica perteneciente a la región adyacente III-HA, se muestra en la figura 18.

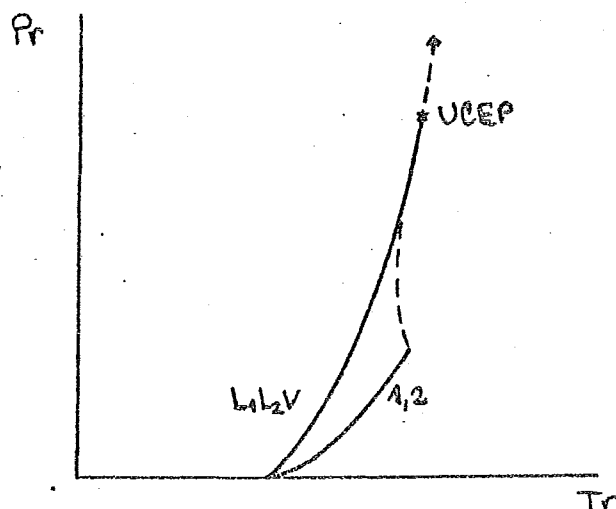


Figura 18. Proyección P_r - T_r para la mezcla simétrica con parámetros $\xi = 0.0$, $\lambda = 0.5$. La composición crítica a lo largo de la línea de puntos críticos arriba del UCEP es de $1/2$. (El UCEP es en realidad un punto tricrítico simétrico).

Las curvas de presión de vapor para los componentes 1 y 2 coinciden y la curva de puntos críticos es simétrica alrededor de $x=1/2$. La línea de tres fases (L_1L_2V) se extiende desde $P_r=T_r=0$ y termina en un UCEP en el punto donde comienza la línea de puntos críticos con $x=1/2$. Arriba del UCEP esta línea es estable y continúa

hasta presión infinita. El punto donde las dos líneas de puntos críticos se intersectan y termina la línea de tres fases, es más que un UCEP, un punto tricrítico simétrico (se observa que las densidades de las tres fases se vuelven idénticas en este punto para una composición global de $x=1/2$).

El diagrama para una mezcla con $\xi = 0$ perteneciente a la región adyacente a II-A se muestra en la figura 19.

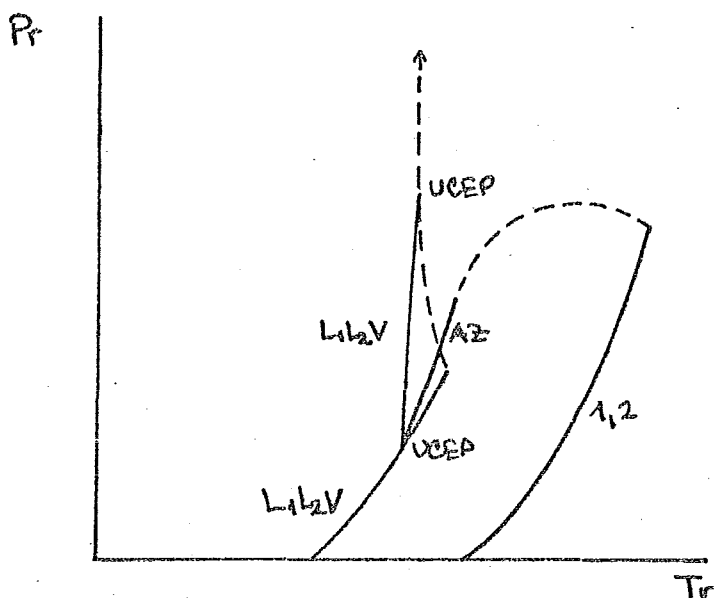


Figura 19. Proyección P_r - T_r de un sistema simétrico con parámetros $\xi = 0.0$, $\Lambda = 0.42$.

En este tipo de diagrama se observa que la línea de puntos críticos líquido-vapor que comienza en C_1 ó C_2 termina en la línea de azeótropos en $x=1/2$. Otra línea crítica empieza a esta composición y termina en la línea de coexistencia de tres fases. Una segunda línea de puntos triples intersecta a la primera y a la línea de azeótropos en un punto terminal poco común; esta línea de tres fases se extiende hasta $P_r = T_r = 0$.

Para calcular los diagramas de fases mostrados, van Konynenburg y Scott⁽⁵⁾ se basaron, como ya se mencionó, en los cambios de las propiedades termodinámicas del sistema en la cercanía de los puntos críticos. En cualquier punto crítico se cum-

plen las condiciones

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3}\right)_{P,T} = 0 \quad , \quad \dots(89)$$

donde G_m es la energía libre de Gibbs molar para la mezcla binaria; si se utiliza a la energía libre de Helmholtz molar, las condiciones son equivalentes. Para la mezcla, esta energía libre de Helmholtz, referida a un estado estándar denotado F_m^0 (escogido como aquel que corresponde a los componentes puros con volumen molar V_m^0), está dada por

$$F_m(T, V_m) - F_m^0(T, V_m^0) = -\frac{a}{V_m} - RT \ln[(V_m - b)/V_m^0] + RT[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] \quad \dots(90)$$

Las condiciones para la existencia de un punto crítico expresadas en función de la energía libre de Helmholtz son

$$\begin{aligned} F_{2v} F_{2x} - F_{vx}^2 &= 0, \\ F_{3v} F_{2x}^2 - 3F_{2vx} F_{vx} F_{2x} + 3F_{v2x} F_{vx}^2 - F_{3x} F_{2v} F_{vx} &= 0, \\ F_{3x} F_{2v}^2 - 3F_{2vx} F_{vx} F_{2v} + 3F_{x2v} F_{vx}^2 - F_{3v} F_{2x} F_{vx} &= 0, \end{aligned} \quad \dots(91)$$

donde se ha empleado la notación $F_{n_x n_v} = \left(\frac{\partial^{n+m} F}{\partial x^n \partial V_m^m}\right)_T$.

Las ecuaciones (91) se resolvieron⁽⁵⁾ simultáneamente para el caso $\xi=0$, utilizando la expresión (90) para la energía libre de Helmholtz, obteniendo una ecuación de séptimo orden tanto en el volumen $V_r = V_m/b$ como en x . Se calcularon las raíces de la ecuación para valores fijos de Λ , ξ y x por medio de métodos

numéricos. El lenguaje utilizado en la descripción del trabajo de van Konynenbrug y Scott⁽⁵⁾ obedece a que las expresiones presentadas fueron desarrolladas a partir de la ecuación de estado de van der Waals, escrita de la forma

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

donde V_m es el volumen molar calculado como $V_m = V/N$.

El trabajo descrito en este capítulo significó un gran impacto en la descripción del comportamiento de fases en coexistencia de mezclas binarias, pues además de ser un estudio muy extenso se descubrieron los nueve tipos de mezclas mencionados; sin embargo el trabajo se concretó a la determinación de las propiedades de bulto de la mezcla binaria de van der Waals sin generar las propiedades de intercara que acompañan al trabajo.

Con la información que sobre el comportamiento de la mezcla binaria de van der Waals proporciona el trabajo de van Konynneburg y Scott⁽⁵⁾, podemos escoger los parámetros que la caracterizan de forma que se presente coexistencia de tres fases; aplicando entonces el formalismo⁽³⁾ descrito en el capítulo II de este trabajo, calculamos las propiedades de intercara y de ellas determinamos el comportamiento de mojado de la mezcla.

V. CALCULOS.

El formalismo⁽³⁾ descrito en el capítulo II de este trabajo permite determinar las propiedades de intercaras de la mezcla binaria de van der Waals. El cálculo de éstas requiere del conocimiento de los diagramas de fases de las mezclas en estudio, para lo cual se ha desarrollado una metodología basada en programas de computadora con los cuales se determinan tanto las condiciones a las que el sistema presenta coexistencia de fases como el valor de la tensión interfacial de las intercaras presentes. Dicha metodología se describe a continuación.

Los diagramas de fases suelen representarse con base en cantidades que pueden determinarse experimentalmente con facilidad; esto es, diagramas P-T, T-x, P-x, etc. Sin embargo las variables naturales del formalismo que utilizamos en este trabajo son: las densidades de los componentes presentes en la fase en consideración ρ_1 y ρ_2 , los potenciales químicos de los mismos $\beta\mu_1$ y $\beta\mu_2$, y el valor de β proporcional al inverso de T. Es por ello que la representación que nosotros utilizamos para los diagramas de fases es (ρ_1, ρ_2) y $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$. Cabe aclarar que la información que proporcionan estos diagramas es totalmente equivalente a la que contiene cualquier otro tipo de representación, en nuestro caso a los diagramas calculados por van Konynenburg y Scott⁽⁵⁾ presentados en el capítulo anterior.

Para calcular las parejas (ρ_1, ρ_2) de coexistencia de fases, se determina primero el intervalo de valores de las mismas para las cuales el sistema presenta estabilidad termodinámica. Esto se logra determinando los valores de las densidades para los que se cumple la condición

$$d^2f(\beta, \rho_1, \rho_2) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1}\right) (d\rho_1)^2 + 2\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_2}\right) d\rho_1 d\rho_2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2}\right) (d\rho_2)^2 \geq 0, \quad \dots (92)$$

donde μ_i son los potenciales químicos dados por

$$\beta\mu_i = \ln \frac{P_i}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} + \frac{\sigma_i(P_1 + P_2)}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} - 2\beta \sum_{j=1}^2 \alpha_{ij} P_j, \quad i=1,2 \quad \dots (93)$$

y $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_j}\right)$ están dadas por

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1} = \frac{1}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \left[\frac{1-\sigma_2 P_2}{P_1} + \sigma_1 \frac{1+(\sigma_1-\sigma_2)P_2}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \right] = f_{11},$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial P_1} = \frac{1}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \left[\sigma_2 + \sigma_1 \frac{1+(\sigma_1-\sigma_2)P_2}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \right] = f_{12},$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial P_2} = \frac{1}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \left[\frac{1-\sigma_1 P_1}{P_2} + \sigma_2 \frac{1+(\sigma_1-\sigma_2)P_2}{1-\sigma_1 P_1 - \sigma_2 P_2} \right] = f_{22}.$$

La ecuación (92) se reconoce como una forma cuadrática homogénea en las dos variables dp_1 y dp_2 . Para que ésta sea positiva definida debemos expresarla en términos de nuevas variables, de tal forma que sea la suma de los cuadrados de las mismas; una forma cuadrática como $A\eta_1^2 + B\eta_2^2$ cumple con ser positiva definida si las constantes A y B son positivas y no nulas.

Definimos entonces una nueva variable $d\eta_1$ tal que $d\eta_1 = f_{11} dp_1 + f_{12} dp_2$; sustituyendo dp_1 en función de $d\eta_1$ en la ecuación (92) se tiene

$$\left[f_{22} - \frac{f_{12}^2}{f_{11}} \right] (dp_2)^2 + \frac{1}{f_{11}} (d\eta_1)^2 \geq 0,$$

de donde se obtiene que

$$f_{11}f_{22} - f_{12}^2 \geq 0, \quad \dots(94)$$

la cual representa de igual manera la condición de estabilidad termodinámica del sistema.

A los valores de (ρ_1, ρ_2) que satisfacen la igualdad en (94) se les denomina curva espinodal; esta curva entonces permite diferenciar las condiciones a las que el sistema presenta estabilidad termodinámica de las que presenta el mismo cuando es inestable; de esta forma se facilita la búsqueda de las condiciones de coexistencia de fases, ya que sabemos que éstas se encuentran en la región de estabilidad del sistema.

Calculamos primero la curva espinodal, es decir las parejas (ρ_1, ρ_2) que satisfacen la igualdad en (94); para ello utilizamos un método numérico en un programa de computadora: al intervalo de valores que puede tomar la densidad ρ_i ($0 \leq \rho_i \leq 1$) se le subdivide en un cierto número de puntos. A una ρ_i dada se recorren todos los puntos ρ_j , y se calcula para cada uno de ellos el signo de la ecuación (94); cuando existe un cambio de signo en la misma, se efectúa el método de bipartición para encontrar la raíz correspondiente en una precisión de 10^{-6} . Con estas densidades de la curva espinodal se calculan los potenciales químicos correspondientes por medio de las expresiones (93). El programa para calcular la curva espinodal se presenta en el Apéndice I, al cual hemos llamado ESPINODAL.

Habiendo delimitado las regiones de estabilidad de sistema se procede a calcular las condiciones a las cuales presenta coexistencia de fases. Para ello se utiliza otro programa de computadora por medio del cual se resuelve el sistema de ecuaciones que proporciona las condiciones de equilibrio entre las fases α y γ a un valor de β fijo

$$\mu_1^{\alpha}(\beta, \rho_1^{\alpha}, \rho_2^{\alpha}) = \mu_1^{\beta}(\beta, \rho_1^{\beta}, \rho_2^{\beta})$$

$$\mu_2^{\alpha}(\beta, \rho_1^{\alpha}, \rho_2^{\alpha}) = \mu_2^{\beta}(\beta, \rho_1^{\beta}, \rho_2^{\beta})$$

... (96)

$$P^{\alpha}(\beta, \rho_1^{\alpha}, \rho_2^{\alpha}) = P^{\beta}(\beta, \rho_1^{\beta}, \rho_2^{\beta}),$$

en donde la presión está dada por la expresión

$$\beta P = \frac{\rho_1 + \rho_2}{1 - \sigma_1 \rho_1 - \sigma_2 \rho_2} - \beta (d_{11} \rho_1^2 + 2d_{12} \rho_1 \rho_2 + d_{22} \rho_2^2), \quad \dots (97)$$

y los potenciales químicos por la ecuación (93).

Al programa de computadora llamado MEZCLAS, se le proporciona como datos iniciales un intervalo de potencial químico y las densidades que corresponden aproximadamente a las condiciones de coexistencia de dos fases (puntos dobles), tal que estas últimas se localicen en las regiones de estabilidad termodinámica determinadas por la curva espinodal. Se fija entonces un valor del potencial químico $\beta \mu_i$ y se resuelven las ecuaciones para $\beta \mu_j$ y βP con los valores de densidades proporcionados; las condiciones de coexistencia de fases se determinan con una precisión de 10^{-8} en potencial químico y presión. El programa proporciona además la fracción mol de los componentes ($x = \rho_1 / \rho$, $\rho = \rho_1 + \rho_2$) y el calor de cambio de fase dado por la expresión

$$\Delta H = \frac{1}{1 - (\sigma_1(1-x^+) + \sigma_2 x^+) \rho_2^+} - \frac{1}{1 - (\sigma_1(1-x^-) + \sigma_2 x^-) \rho_2^-} \quad \dots (98)$$

$$2\beta \left\{ (d_{11}(1-x^+) + d_{12}x^+(1-x^+) + d_{22}x^+) \rho_2^+ - (d_{11}(1-x^-) + d_{12}x^-(1-x^-) + d_{22}x^-) \rho_2^- \right\}$$

donde los superíndices + y - se refieren a la fase de mayor y me-

nor densidad global respectivamente. Al programa lo denominamos MEZCLAS y se presenta en el apéndice I.

Si a la temperatura de trabajo (β fija) existe un punto triple, deben existir tres parejas de densidades (ρ_1, ρ_2) para las fases L_1 (fase rica en componente 1), L_2 (fase rica en componente 2) y V (fase con densidades bajas de los dos componentes), tales que proporcionen los mismos valores de potenciales químicos $\beta\mu_1$ y $\beta\mu_2$ y de presión; es decir que cumplen con las condiciones (96) para el caso de tres fases.

Ya que el programa de computadora MEZCLAS nos proporciona solamente las condiciones de coexistencia de dos fases, no es posible determinar con una sola ejecución los puntos triples. Para ello se procede de la siguiente manera: se calculan las líneas de puntos dobles correspondientes a L_1V , L_2V y L_1L_2 ; la existencia de un punto triple implica en este caso la intersección de tales líneas de puntos dobles en la representación $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$; por lo tanto determinando este punto, se obtienen las condiciones de coexistencia de tres fases. Suponiendo que en un intervalo pequeño de potenciales químicos las líneas de puntos dobles se representan por una recta, se construyó un programa de computadora con el cual se calcula el punto de intersección de las tres líneas mencionadas; posteriormente se vuelve a utilizar el programa MEZCLAS para determinar con mayor precisión al punto triple, que denotaremos L_1L_2V . De esta forma es posible determinar la línea de puntos triples de la mezcla. El programa que calcula la intersección mencionada (TRIPLE) se presenta también en el apéndice I.

Las mezclas estudiadas en este trabajo presentan un punto crítico terminal superior (UCEP). Su determinación se realizó siguiendo la línea de puntos triples a diferentes valores de β , hasta llegar a un valor de ésta tal que las líneas de puntos dobles no se intersectan en un punto.

La metodología hasta aquí descrita permite conocer las propiedades de las fases en coexistencia, sean puntos dobles o triples; con estos datos se procede a calcular el valor de la ten-

sión interfacial de las intercaras presentes. Para ello se requiere conocer los perfiles de densidad de los componentes de la mezcla, los cuales se calculan resolviendo las ecuaciones (23) por medio de un programa de computadora llamado SIGMA.

El cálculo requiere de una primera aproximación para los perfiles de densidad; para ello se propone una forma exponencial para la variación de la densidad con la posición, tal que $\rho_i(x) = \rho_i^u + A_{ij} e^{\pm \lambda_j x}$, donde ρ_i^u es la densidad en el caso uniforme, A_{ij} las amplitudes y λ_j las constantes de decaimiento donde los índices i y j indican componente y fase respectivamente. Esta forma cumple con las condiciones a la frontera $\rho_i(x) \rightarrow \rho_i^u$ cuando $x \rightarrow \pm \infty$.

Las constantes A_{ij} y λ_j se calculan exigiendo continuidad en el perfil y en su primera derivada.

Posteriormente se realiza la integral analítica que aparece en las ecuaciones (23), sustituyendo a las $\rho_i(x)$ por la forma exponencial propuesta. De esta manera se calculan dos primeras aproximaciones que se utilizan para iniciar el método de autoconsistencia que proporcionará finalmente el perfil correcto para las condiciones de coexistencia que se consideren. Para cada iteración se calculan los perfiles de densidad de los dos componentes y el valor de la tensión interfacial dada por la ecuación (64) ó en su forma análoga

$$\beta\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \beta(\omega[\rho(x)] - \omega^u) dx + \frac{1}{4} \beta \sum_{i,j=1}^2 \iint_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{ij} e^{-|x-x'|} (\rho_i(x) - \rho_i(x')) (\rho_j(x) - \rho_j(x')) dx dx', \quad (99)$$

en la que ω es la densidad de potencial gran canónico dada por (65), y ω^u su valor para el caso uniforme. La integración de las ecuaciones (23), como de la (99) se realiza por medio del método de Simpson. Para escoger el mejor perfil se tomó un criterio basado en el valor de la tensión interfacial calculada en cada iteración, es decir, la iteración que proporcionó el valor más pequeño de la tensión, aceptándola si el error número no excedía al 1%.

De esta forma se calcularon las tensiones interfaciales de las tres intercaras presentes en coexistencia de tres fases, correspondientes a L_1V , L_2V y L_1L_2 . En el apéndice I se presenta el programa para este cálculo, SIGMA.

VI. RESULTADOS.

i) Propiedades de bulto. Diagramas de fases.

La determinación de las propiedades de intercara de la mezcla binaria de van der Waals en condiciones de coexistencia de tres fases, objetivo de este trabajo, requiere del conocimiento de las propiedades de las fases de la misma. Se escogieron mezclas con parámetros ζ y λ que en el caso de diámetros iguales presentan una línea de puntos triples. Para ellas se calcularon los diagramas de fases mediante la metodología descrita en el capítulo anterior, resultados que se presentan a continuación.

Las mezclas escogidas ($\zeta = 0.1, \lambda = 0.5$ y $\zeta = 0.4, \lambda = 0.5$) pertenecientes al tipo III-HA de la clasificación de van Konynenburg y Scott⁽⁵⁾ presentan una línea de puntos triples que se localiza desde $P_r = T_r = 0$ hasta un UCEP (punto crítico terminal superior) colocada a un lado de las curvas de presión de vapor de los componentes puros. Para determinar las condiciones de coexistencia de tres fases se procedió primero a calcular las curvas espinodales para las mezclas a distintos valores de temperatura.

Las figuras 20 a 31 muestran los diagramas de fases para la mezcla con parámetros $\zeta = 0.1$ y $\lambda = 0.5$; haremos el análisis detallado de los resultados obtenidos para ésta, a un valor determinado de temperatura ($\beta = 6.75$) considerando que los diagramas a diferentes valores de β pueden interpretarse de la misma forma. Sin embargo, se harán notar las modificaciones que sufren los mismos al variar la temperatura.

La figura 20 muestra el diagrama (p_1, p_2) para la mezcla con $\beta = 6.75$; las líneas punteadas representan a la curva espinodal que en este caso está compuesta de cuatro ramas. Para conocer el significado de las regiones que quedan determinadas por la curva espinodal se realizó una prueba de curvatura sobre la función de energía libre de Helmholtz, verificando que las longitudes de correlación correspondan a números reales y se

observó que para los valores de densidades en las regiones marcadas L_1 , L_2 y V , la curvatura de la función es correcta (cóncava hacia arriba, es decir, se cumple $d^2f > 0$) y por tanto en ella se encuentran los estados estables del sistema. La región marcada B presenta curvatura incorrecta (cóncava hacia abajo, con $d^2f < 0$) siendo los estados del sistema inestables y la región restante representa puntos de inflexión.

La curva espinodal se puede representar también en un diagrama $(\beta/\mu_1, \beta/\mu_2)$, calculando los valores de los potenciales químicos a partir de las densidades correspondientes a esta curva por medio de las ecuaciones (93). La figura 21 muestra el diagrama de fases a $\beta = 6.75$ para la mezcla en esta representación; las ramas de la curva espinodal de interés son las marcadas L_1 , L_2 y V ya que éstas delimitan los valores de potencial químico que puede tomar el sistema cuando se encuentra en un estado estable. Puede observarse que estas ramas definen intervalos donde traslapan (de dos en dos) las regiones de estabilidad mencionadas, es decir en las regiones marcadas L_1V , L_2V y L_1L_2 es posible encontrar estados estables de dos fases. La región marcada A es el resultado del traslape de las tres regiones y por tanto en ella puede existir un estado estable de tres fases (representado por un punto en este diagrama).

Se procede entonces a determinar las condiciones de coexistencia de dos fases. En la figura 20 se señalan (---) las llamadas líneas de unión; los puntos donde terminan estas líneas son los valores de las densidades de las fases en coexistencia L_1V , L_2V ó L_1L_2 . A cada una de estas parejas de densidades les corresponde un punto en el diagrama $(\beta/\mu_1, \beta/\mu_2)$, de tal forma que constituyen las líneas continuas que se observan en la figura 21.

Para este valor de temperatura, existen tres líneas de unión que se intersectan formando un triángulo en el diagrama (ρ_1, ρ_2) , mostradas en la figura 20 con las líneas continuas, cuyos vértices son las densidades de las tres fases coexistentes L_1L_2V . El punto triple se observa en la representación

$(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ en la figura 21 como el punto de intersección de las líneas de dobles.

Para estudiar la precisión con que se calcularon las condiciones de coexistencia de dos o tres fases se determinó la densidad de potencial gran canónico ω dada por la expresión (65) que no es mas que la energía libre del sistema. Para las fases coexistentes el valor de ω debe ser el mismo; es decir se obtienen dos o tres mínimos de energía.

Con la determinación de ω se pueden analizar los diagramas en forma más detallada. Se pueden encontrar estados con los mismos valores de potenciales químicos que los correspondientes a estados estables del sistema, pero con un valor distinto de energía, es decir, se encuentran estados metaestables del mismo. Viajando, por ejemplo, sobre la línea de dobles L_2V en la figura 21 hacia valores positivos de $\beta\mu_1$, se observa que no es posible encontrar estados metaestables, es decir un mínimo con energía mayor que los mínimos que representan al punto doble. Cuando se cruza la rama de la curva espinodal marcada L_1 el sistema presenta tres mínimos de energía: dos de ellos con el mismo valor de ω que corresponde al punto doble L_2V y el tercero a un estado metaestable de una fase L_1 a mayor energía que la del punto doble. En el punto triple los tres mínimos coinciden en energía y mas allá de él se encuentran también tres mínimos, un estado estable de una fase L_1 con energía menor a los que corresponden al doble L_2V , es decir el estado de dos fases es metaestable. Las otras dos líneas de puntos dobles se analizan de la misma manera.

Las figuras 22 a 31 muestran los diagramas (p_1, p_2) y $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla a valores menores de β , los cuales se analizan de la misma forma. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura la forma de la curva espinodal se modifica; las ramas que corresponden a L_1 y V se acercan (figura 24) hasta que adquieren una nueva forma (figura 26). La línea de unión L_1V en el punto triple se acorta, lo que significa que las densi-

dades de estas dos fases se van haciendo similares; esto implica que la intercara que desaparece en el UCEP es la correspondiente a la coexistencia L_1V . La temperatura del UCEP se determinó siguiendo la línea de puntos triples hasta alcanzar un valor de β para el que no se encontró intersección de las líneas de puntos dobles en la representación $(\beta/\mu_1, \beta/\mu_2)$. El último punto triple se localizó a $\beta = 3.92579$ con una precisión de 10^{-7} en temperatura y de 10^{-3} en densidad; los diagramas a este valor de β se presentan en las figuras 28 y 29.

A temperaturas mayores al valor para el UCEP, las fases L_1 y V se convierten en una sola fase fluída marcada F , la cual presenta una amplia gama de valores de las densidades (figura 30); en estos casos sólo se presenta coexistencia de dos fases L_2F , como se observa en la representación (ρ_1, ρ_2) en la figura 31.

La figura 32 muestra algunos de los puntos triples calculados para esta mezcla en la representación (ρ_1, ρ_2) ; en ella se observa con claridad que la intercara que desaparece en el UCEP es la correspondiente a la coexistencia L_1V . La figura 33 muestra, a mayor escala, las líneas de unión entre estas fases pertenecientes a los puntos triples. Los resultados completos de los puntos de tres fases se presentan en la Tabla I del apéndice II.

Posteriormente se escogió una segunda mezcla con parámetros $\xi = 0.4$ y $\lambda = 0.5$ y se calcularon las propiedades de bulto con el mismo procedimiento de la mezcla anterior.

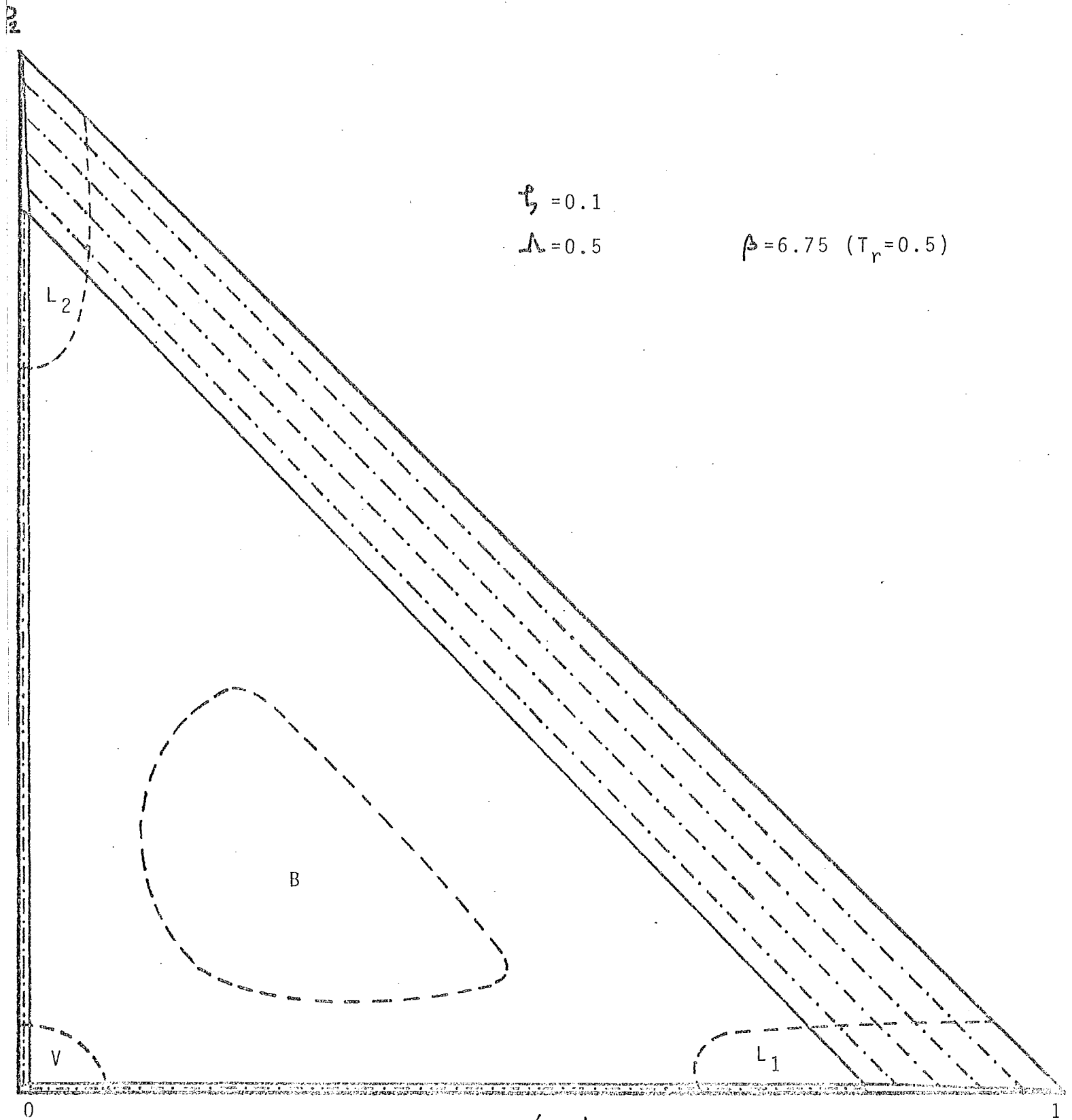
Las figuras 34 a 43 muestran los diagramas de fases completos para diferentes valores de β . Las gráficas se analizan de la misma forma que las de la mezcla ya descrita.

Se observa que cuando el valor de ξ aumenta, es decir la diferencia entre los puntos críticos de los componentes puros es mayor a un valor de λ fija, el UCEP se localiza a mayor temperatura lo que implica que la línea de puntos triples crece. El último punto triple de esta mezcla se localizó a $\beta = 3.4615$, con una precisión de 10^{-4} . En este caso también la intercara que

desaparece en el punto crítico es la correspondiente a la coexistencia L_1V . Los diagramas de fases para esta temperatura $\beta = 3.4615$ se presentan en las figuras 42 y 43.

La figura 44 muestra algunos de los puntos triples calculados para esta mezcla en la representación (ρ_1, ρ_2) ; las líneas de unión de la coexistencia L_1V pertenecientes a los puntos triples se presentan, a mayor escala, en la figura 45. Los resultados completos de los puntos triples se anexan en la Tabla II del apéndice II.

Con estos resultados para las mezclas en estudio, podemos ahora calcular los valores de las tensiones interfaciales de las intercaras presentes en condiciones de coexistencia de tres fases.



$$\phi = 0.1$$

$$\lambda = 0.5$$

$$\beta = 6.75 \quad (T_r = 0.5)$$

Figura 20. Diagrama (ρ_1, ρ_2) para la mezcla a $\beta = 6.75$.

$\xi = 0.1$
 $\lambda = 0.5$

$\beta = 6.75$ ($T_r = 0.5$)

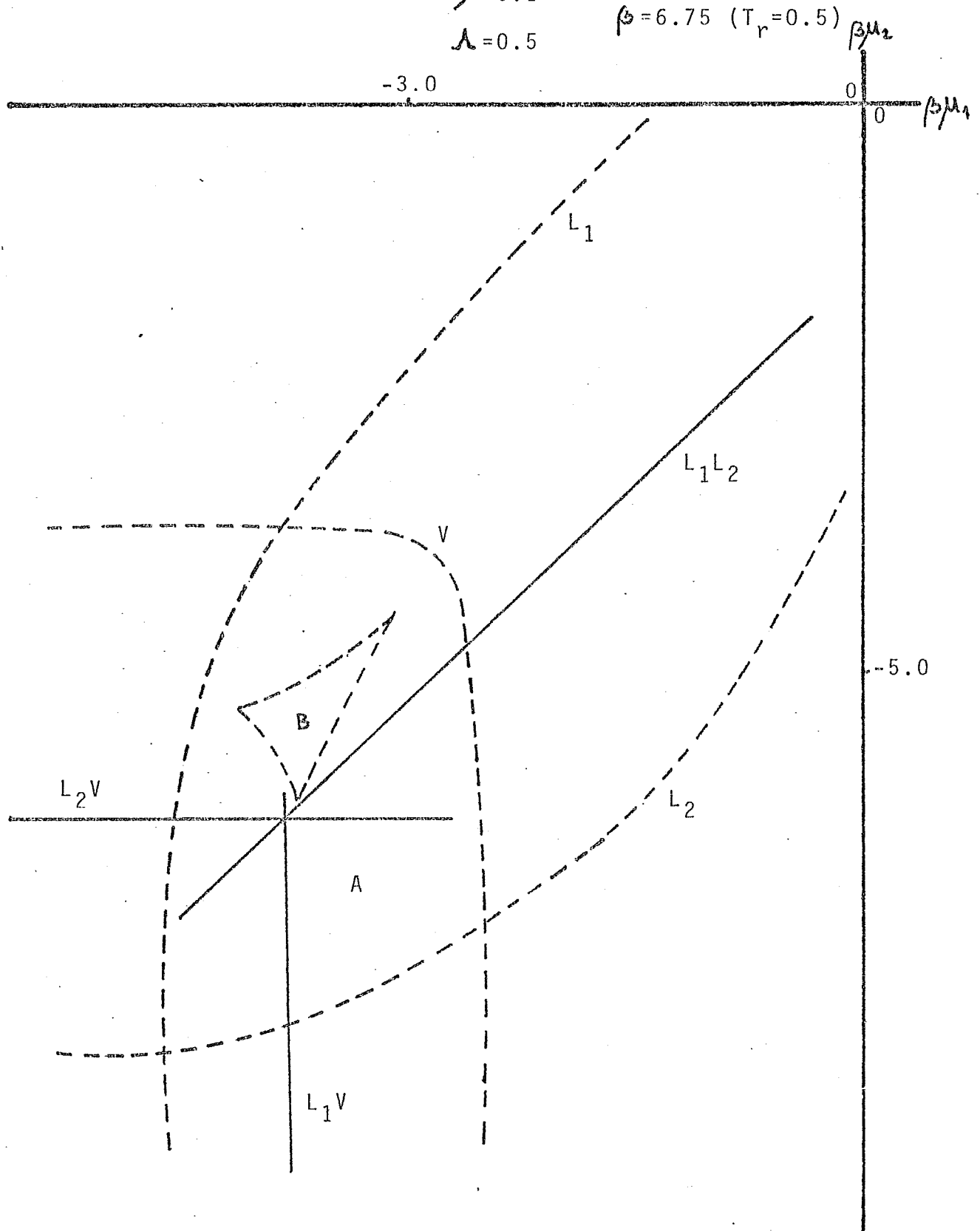
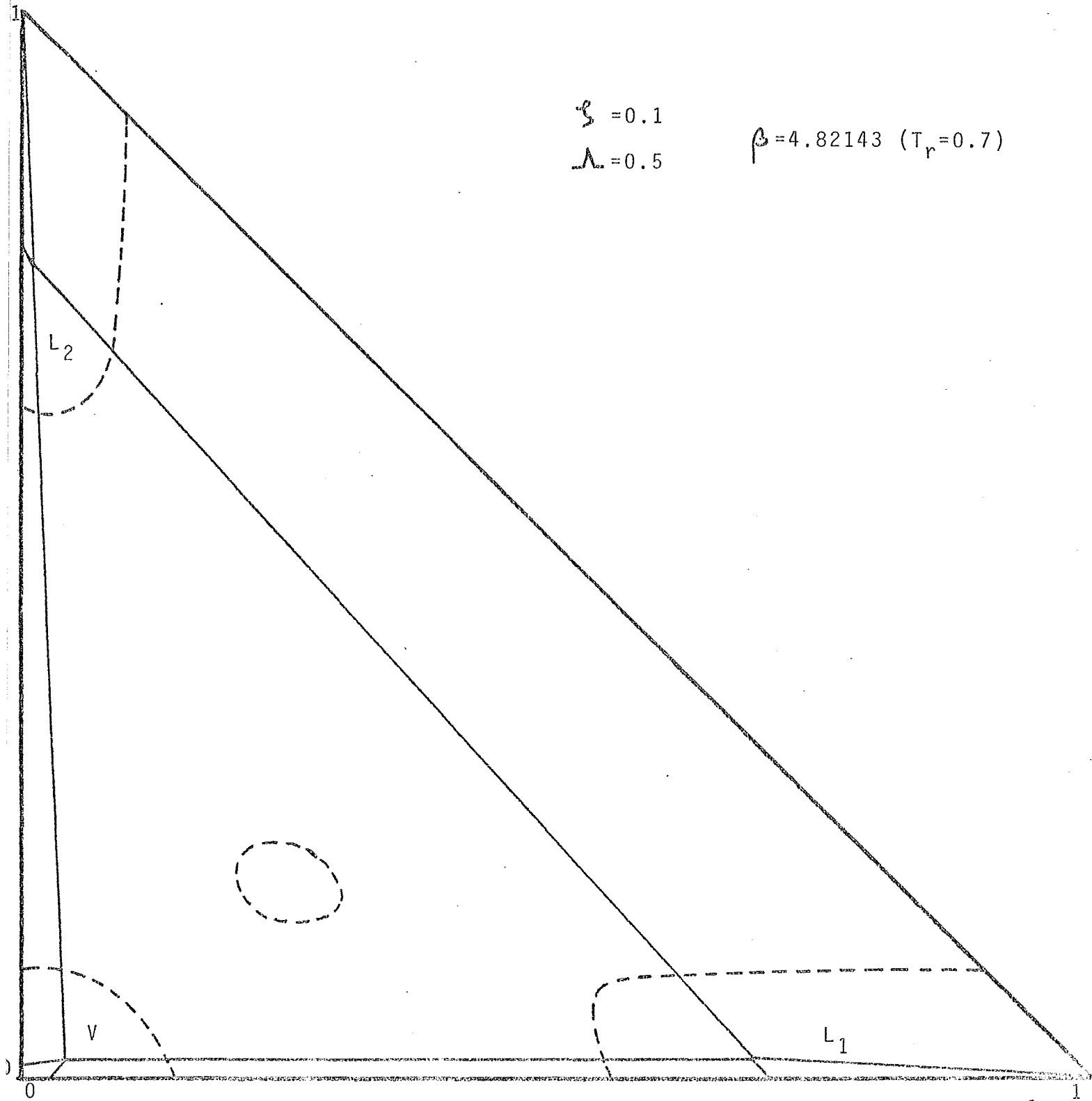


Figura 21. Diagrama $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla a $\beta = 6.75$.



$$\zeta = 0.1$$
$$\lambda = 0.5$$

$$\beta = 4.82143 \quad (T_r = 0.7)$$

Figura 22. Diagrama (p_1, p_2) a $\beta = 4.82143$

p_2

$$\begin{aligned} \xi &= 0.1 \\ \lambda &= 0.5 \end{aligned}$$

$$\beta = 4.82143 \quad (T_r = 0.7)$$

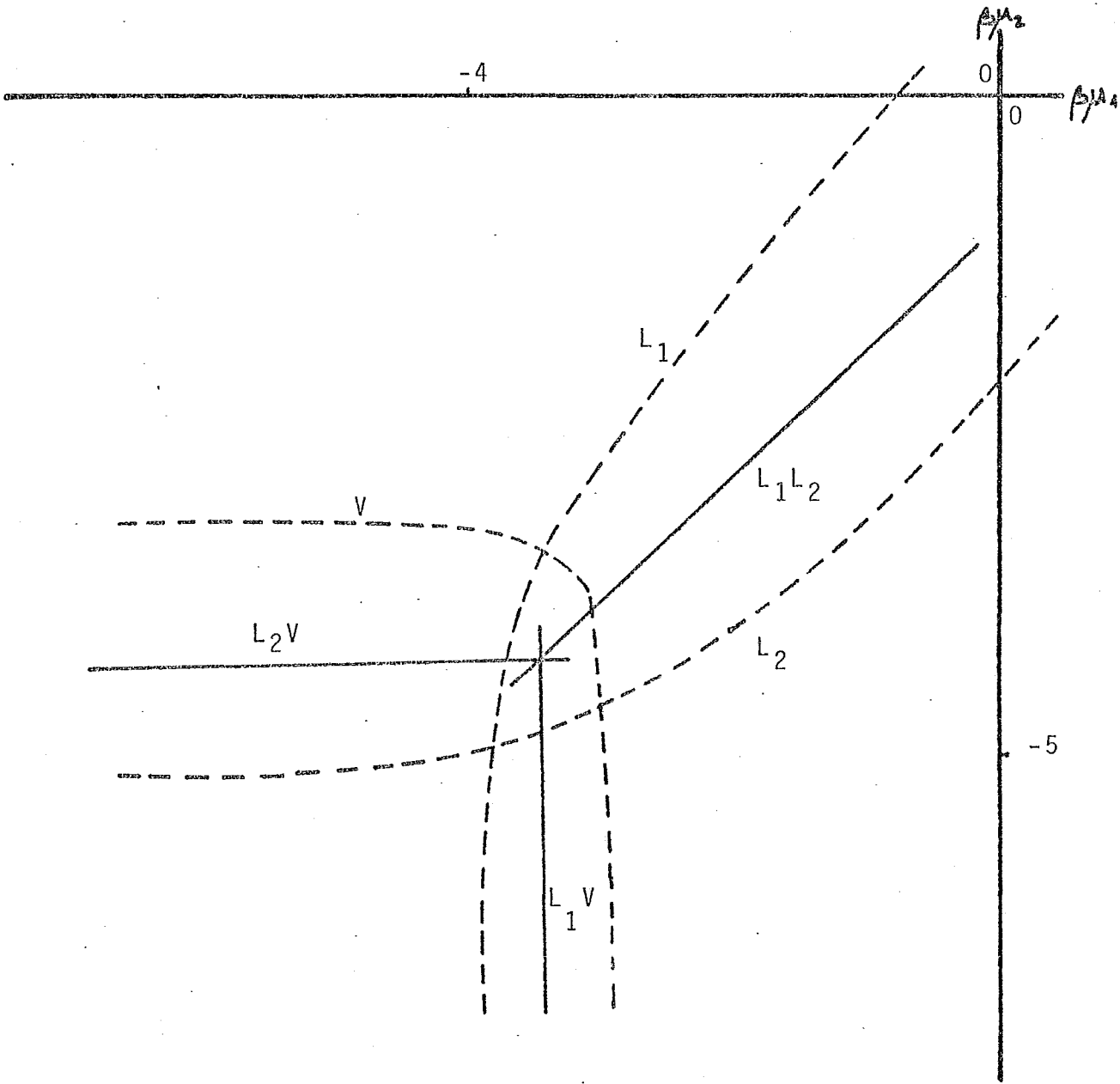


Figura 23. Representación $(\sigma, j\omega)$ para la
cla a $\beta = 4.82143$.

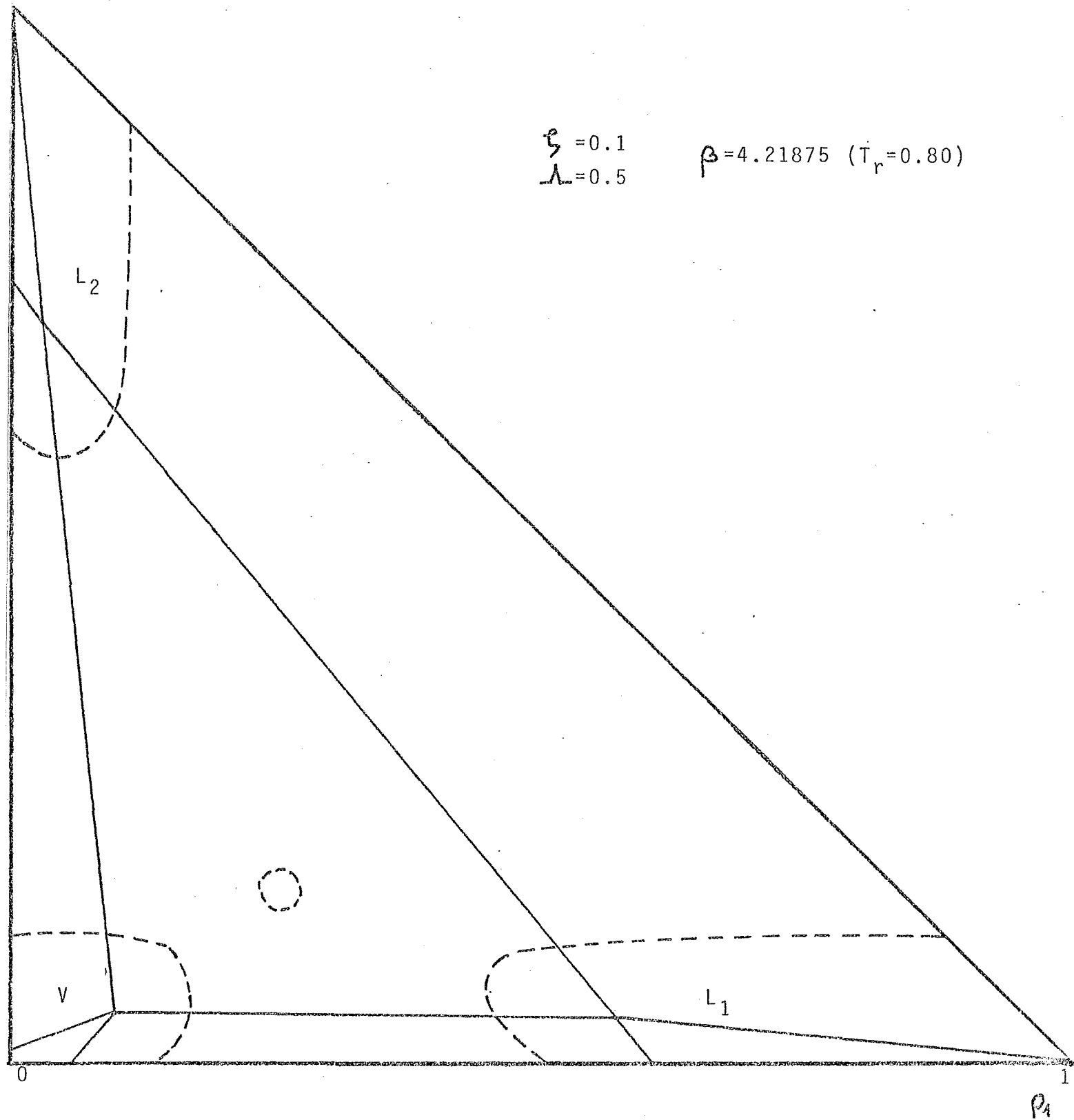


Figura 24. Diagrama (p_1, p_2) para la mezcla a $T_r = 0.8$

$$\begin{aligned} L_2 &= 0.1 \\ L_1 &= 0.5 \end{aligned}$$

$$\beta = 4.21875 \quad (T_r = 0.80)$$

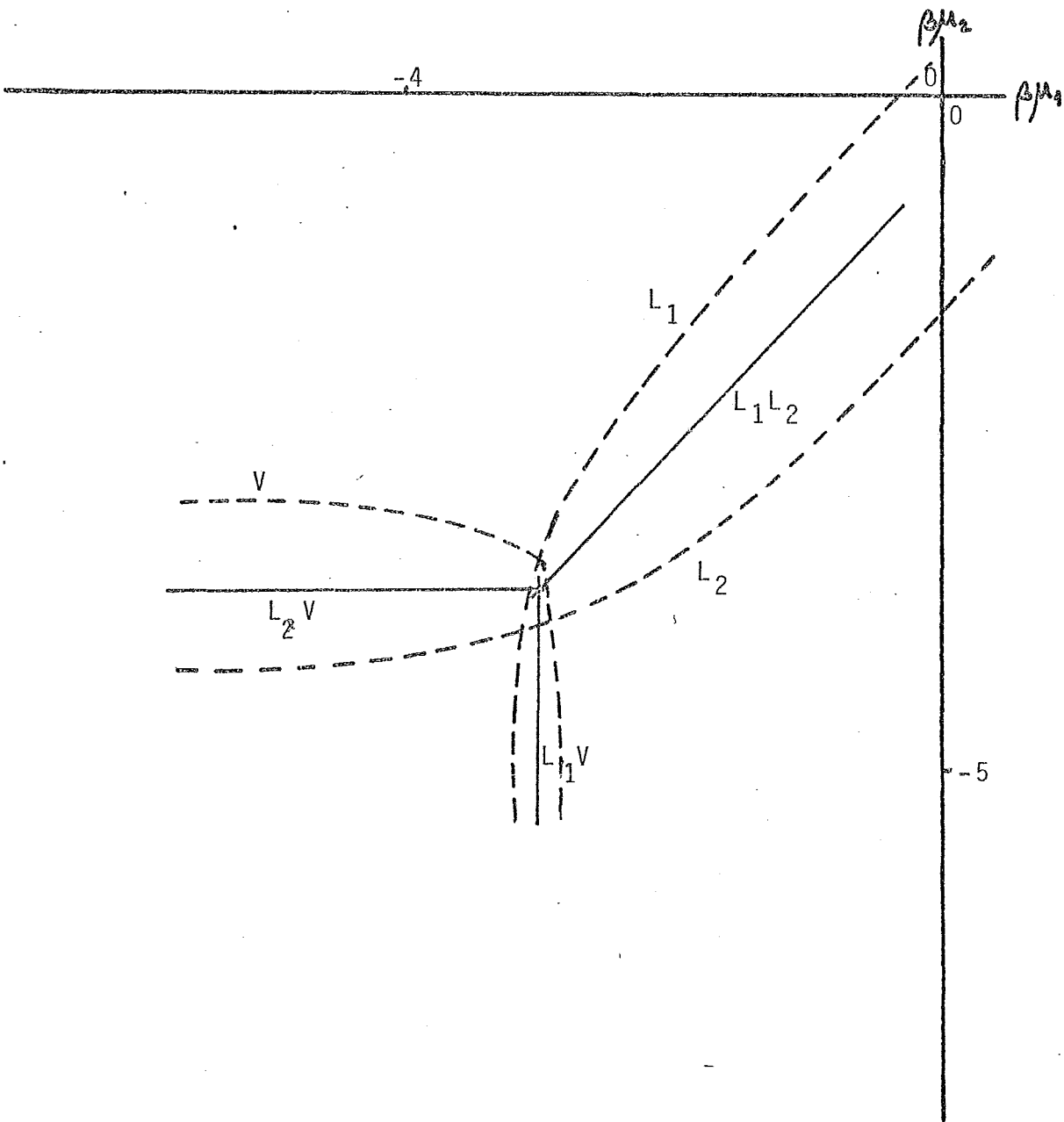


Figura 25. Diagrama $(\beta/m_1, \beta/m_2)$ para la mezcla a $\beta = 4.21875$

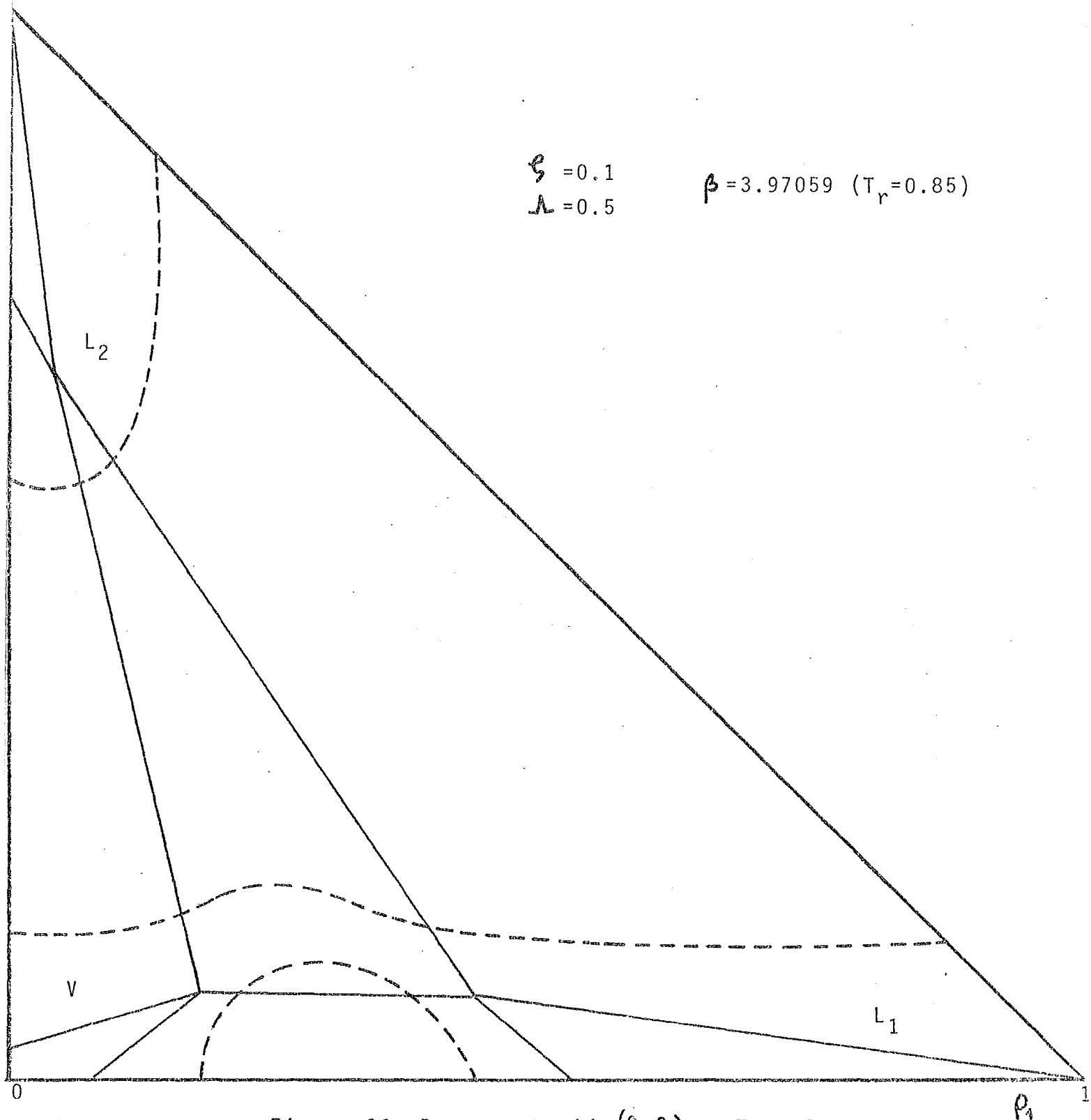


Figura 26. Representación (ρ_1, ρ_2) a $T_r = 0.85$

$$\xi = 0.1$$
$$\lambda = 0.5$$

$$\beta = 3.97059 \quad (T_r = 0.85)$$

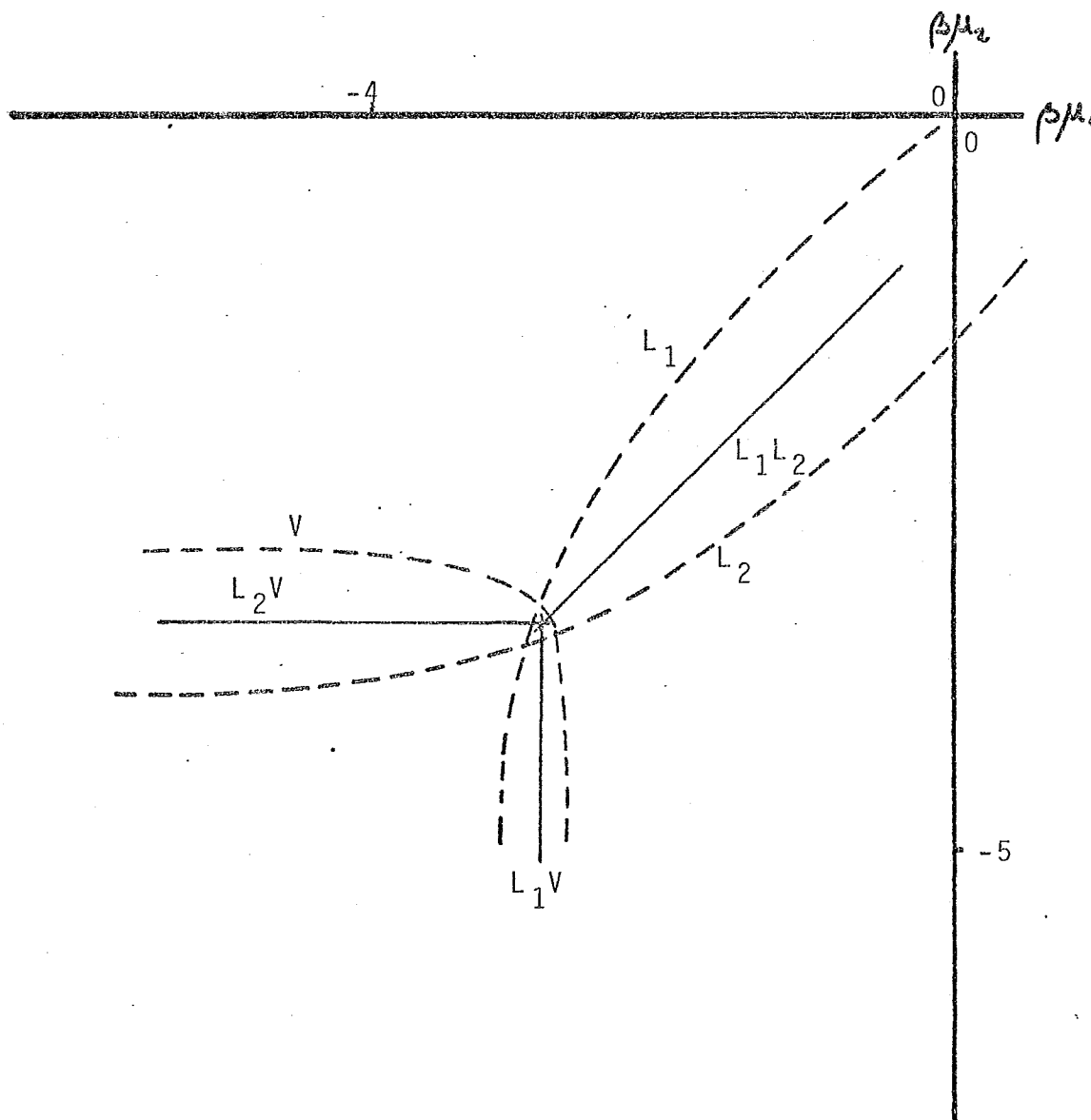


Figura 27. Diagrama $(\beta/m_0, \beta/m_2)$ para la mezcla a $T_r = 0.85$

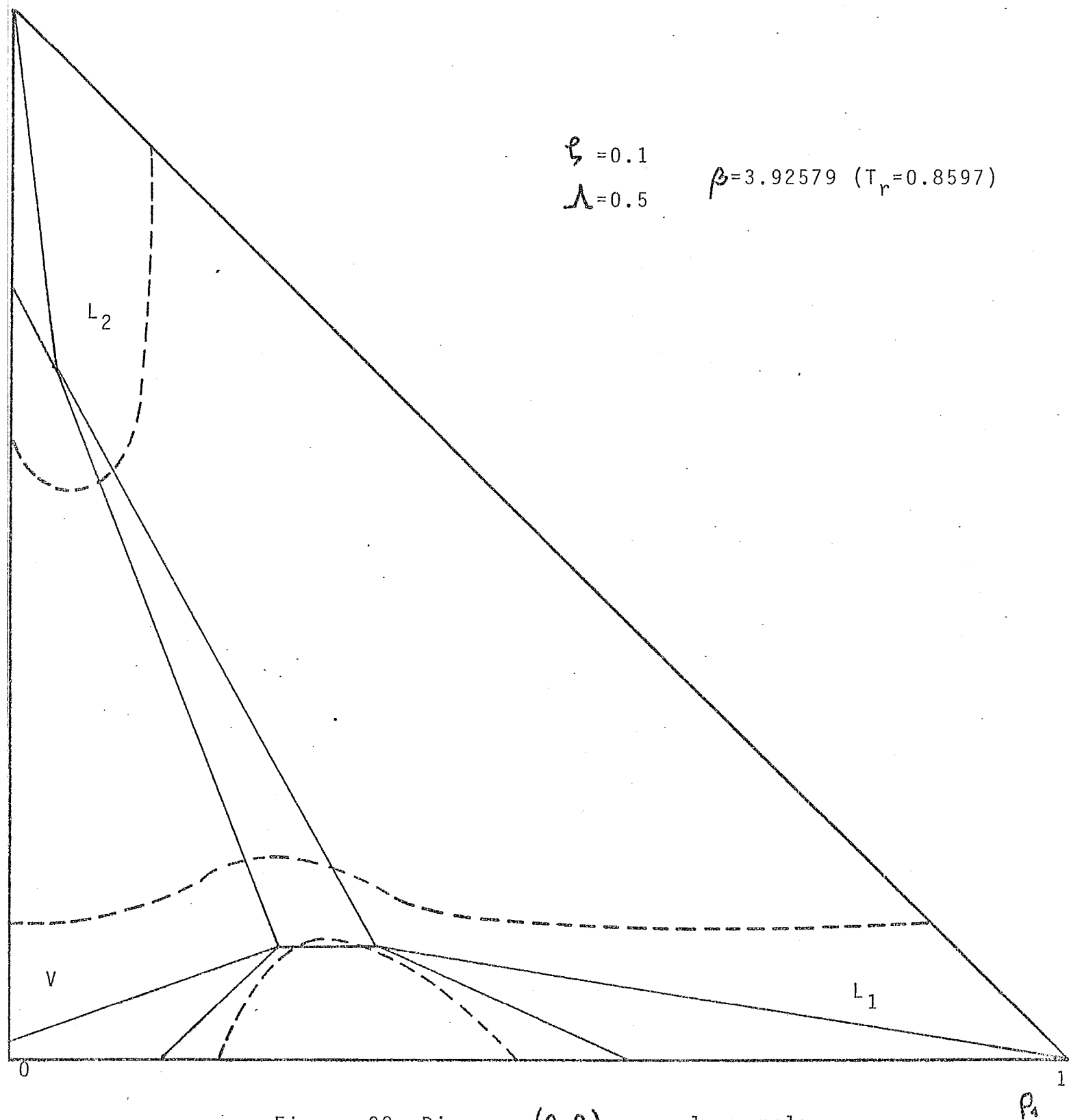


Figura 28. Diagrama (p_1, p_2) para la mezcla.

p_2

$$\begin{aligned} \beta &= 0.1 \\ \alpha &= 0.5 \end{aligned}$$

$$\beta = 3.92579 \quad (T_r = 0.8597)$$

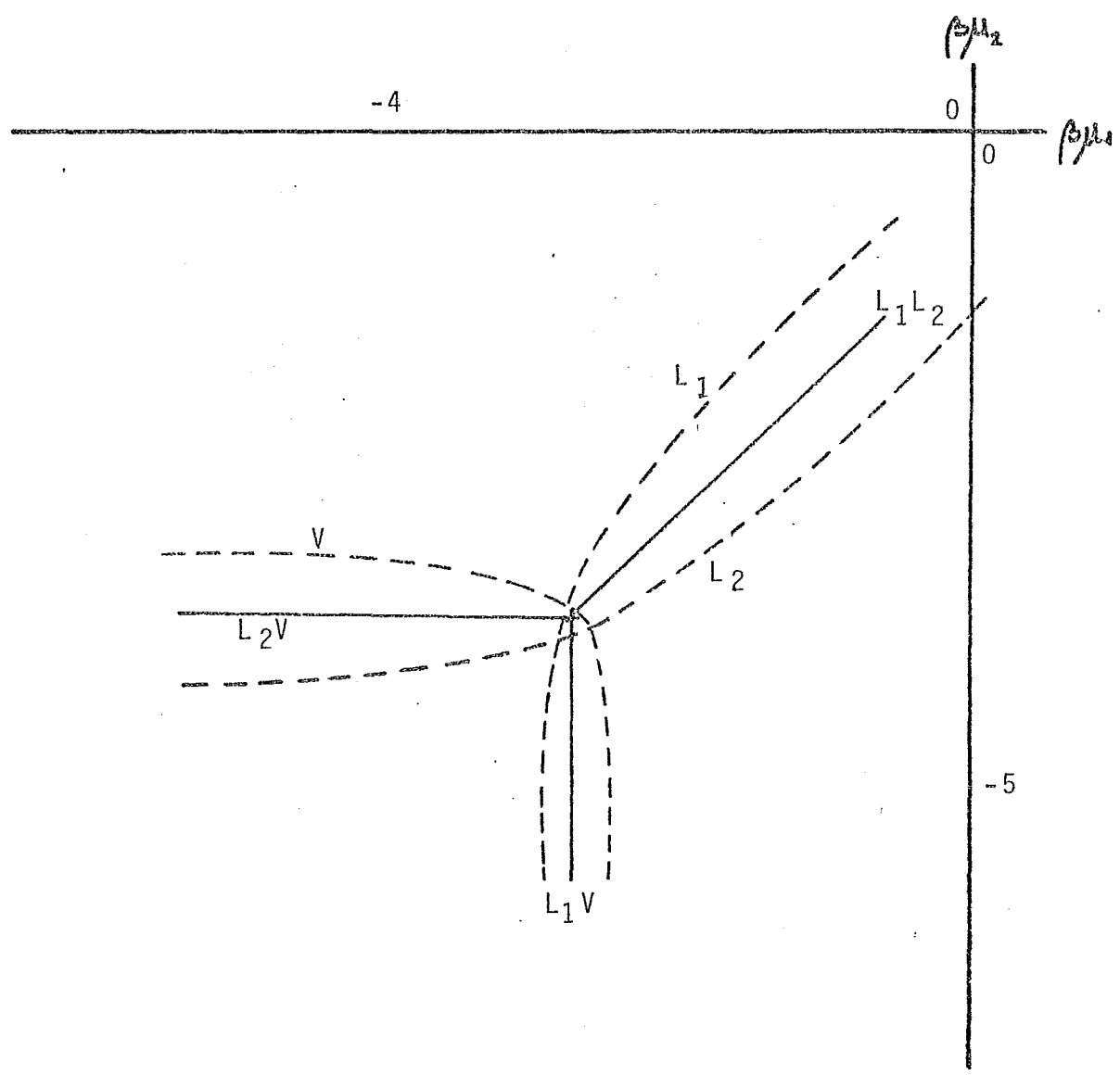
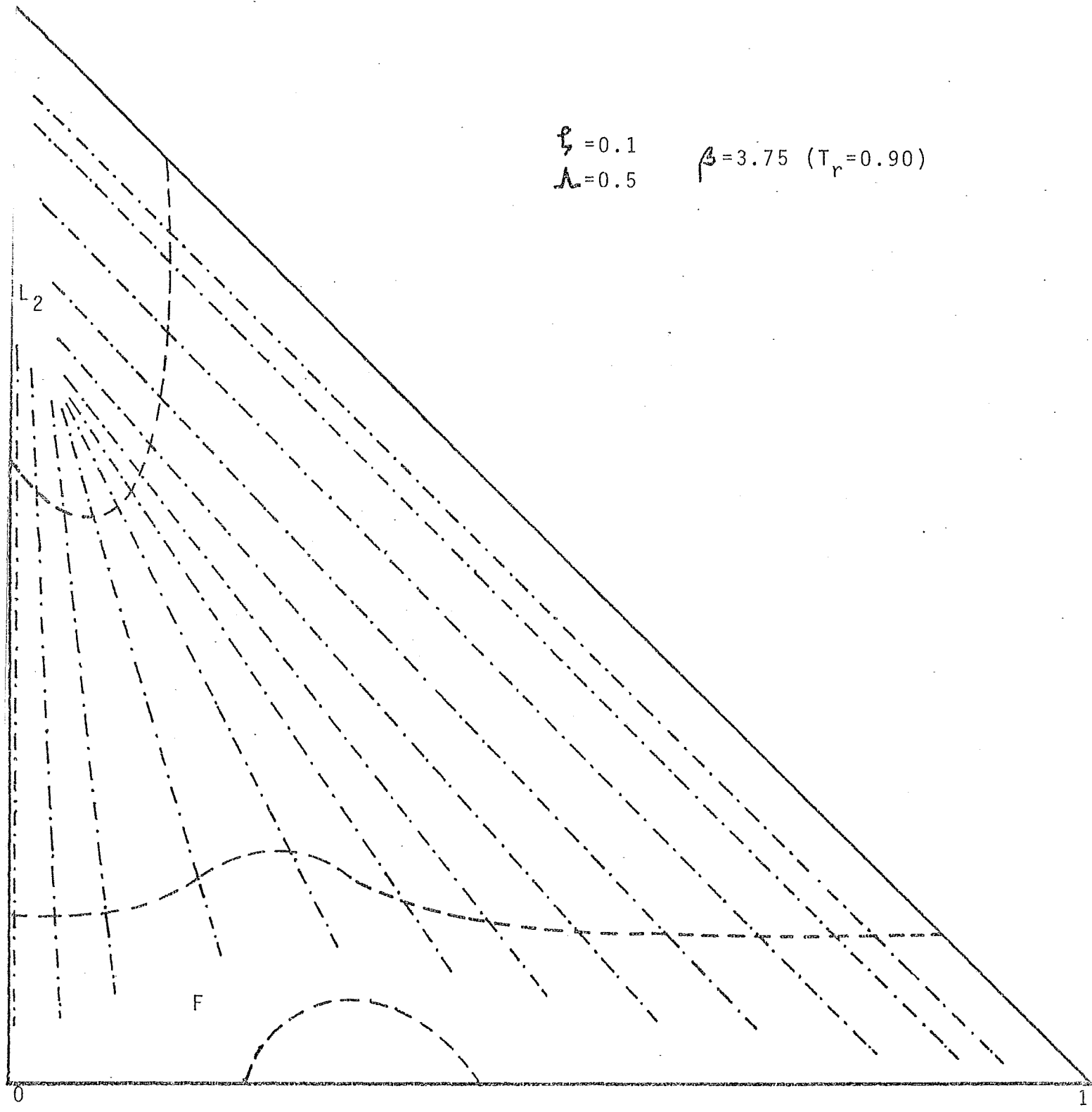


Figura 29. Representación $(\beta \mu_1, \beta \mu_2)$ para la mezcla.



$$\xi = 0.1 \quad \beta = 3.75 \quad (T_r = 0.90)$$
$$\lambda = 0.5$$

Figura 30. Diagrama (P_1, P_2) a altas temperaturas.

P_1

$$\xi = 0.1 \quad \beta = 3.75 \quad (T_r = 0.90)$$
$$\Lambda = 0.5$$

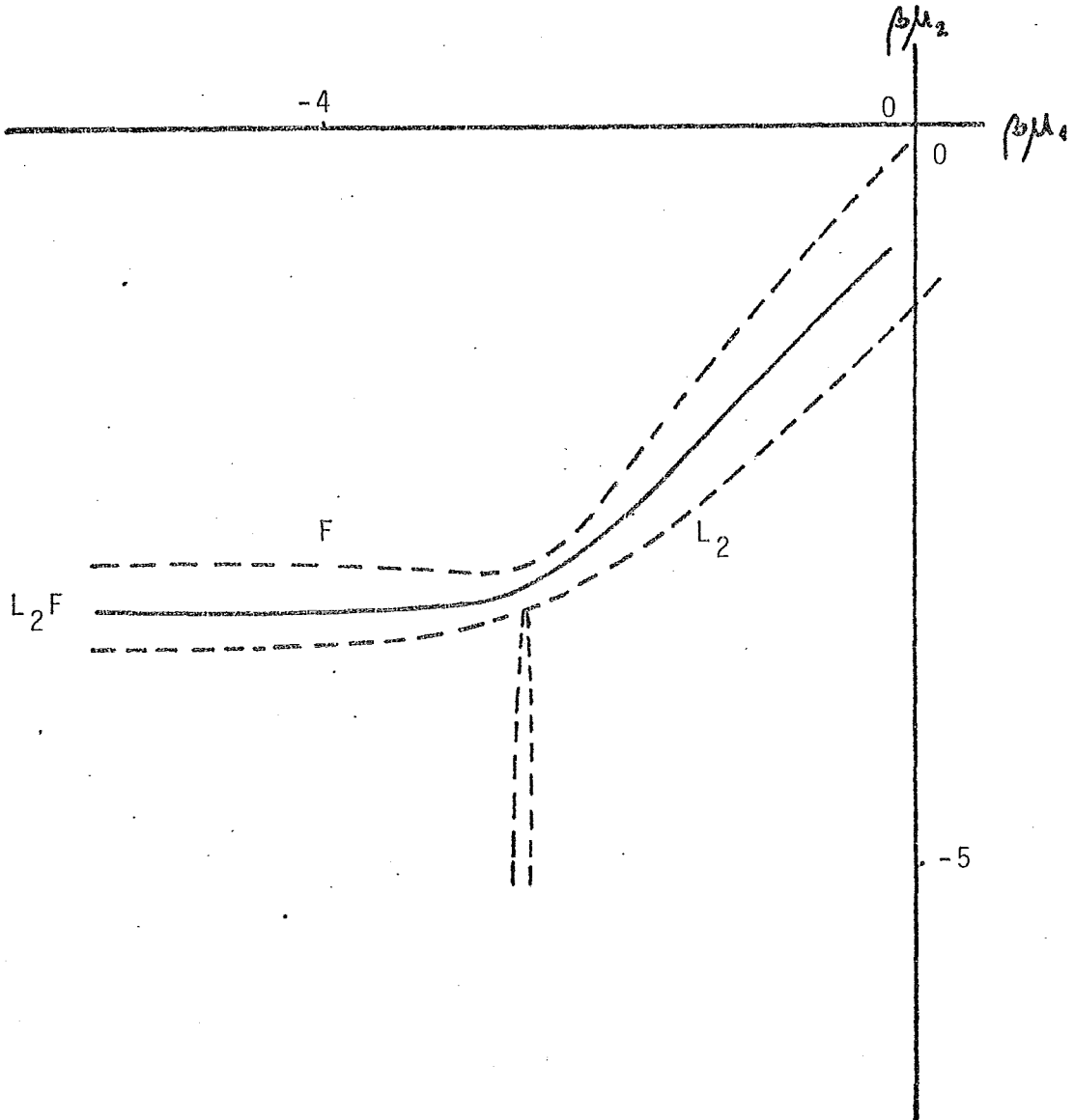
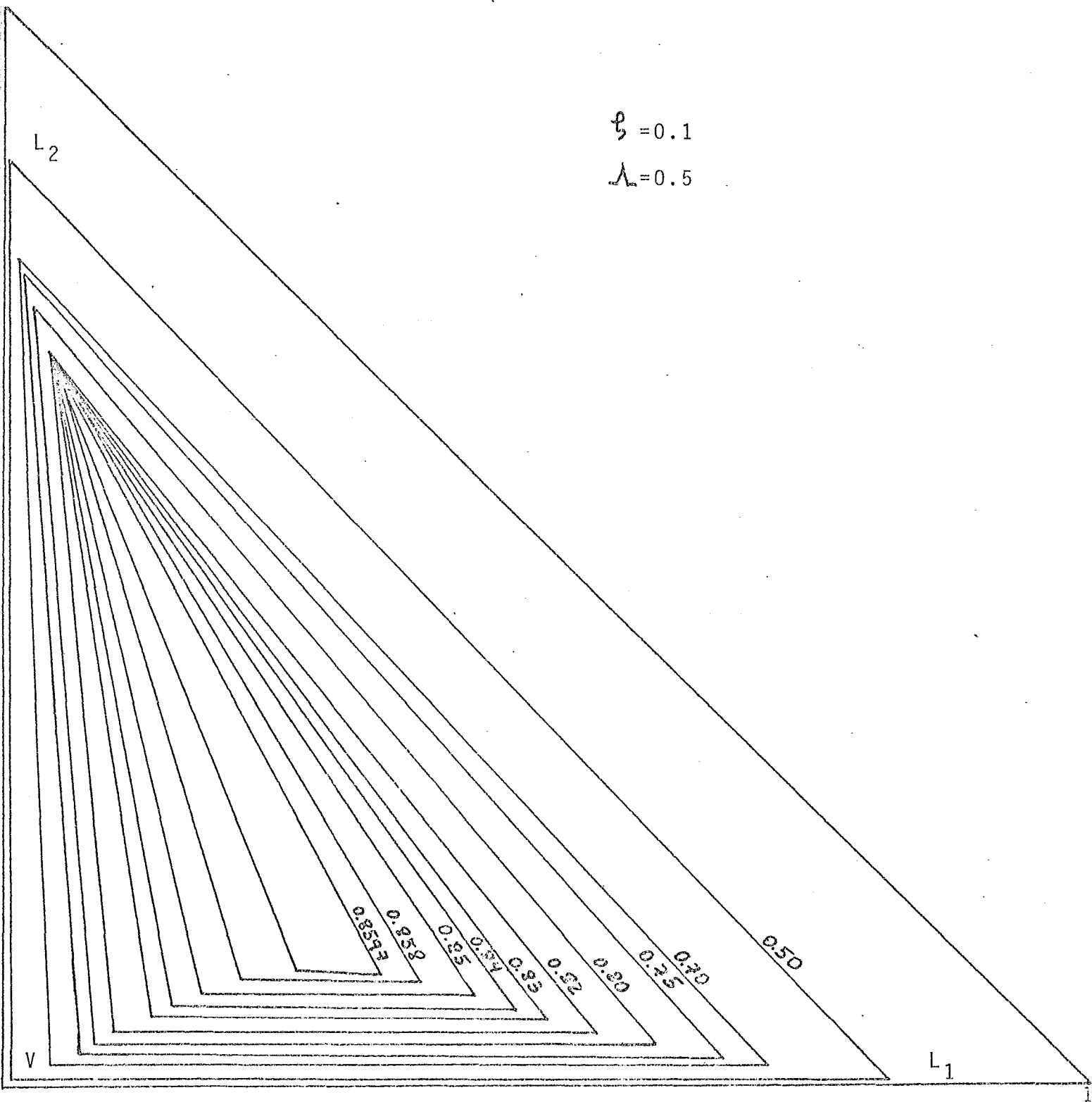


Figura 31. Representación $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla a altas temperaturas.





$\xi = 0.1$
 $\lambda = 0.5$

Figura 32. Puntos triples para la mezcla con parámetros $\xi = 0.1$ y $\lambda = 0.5$ para diferentes valores de temperatura.

Pa

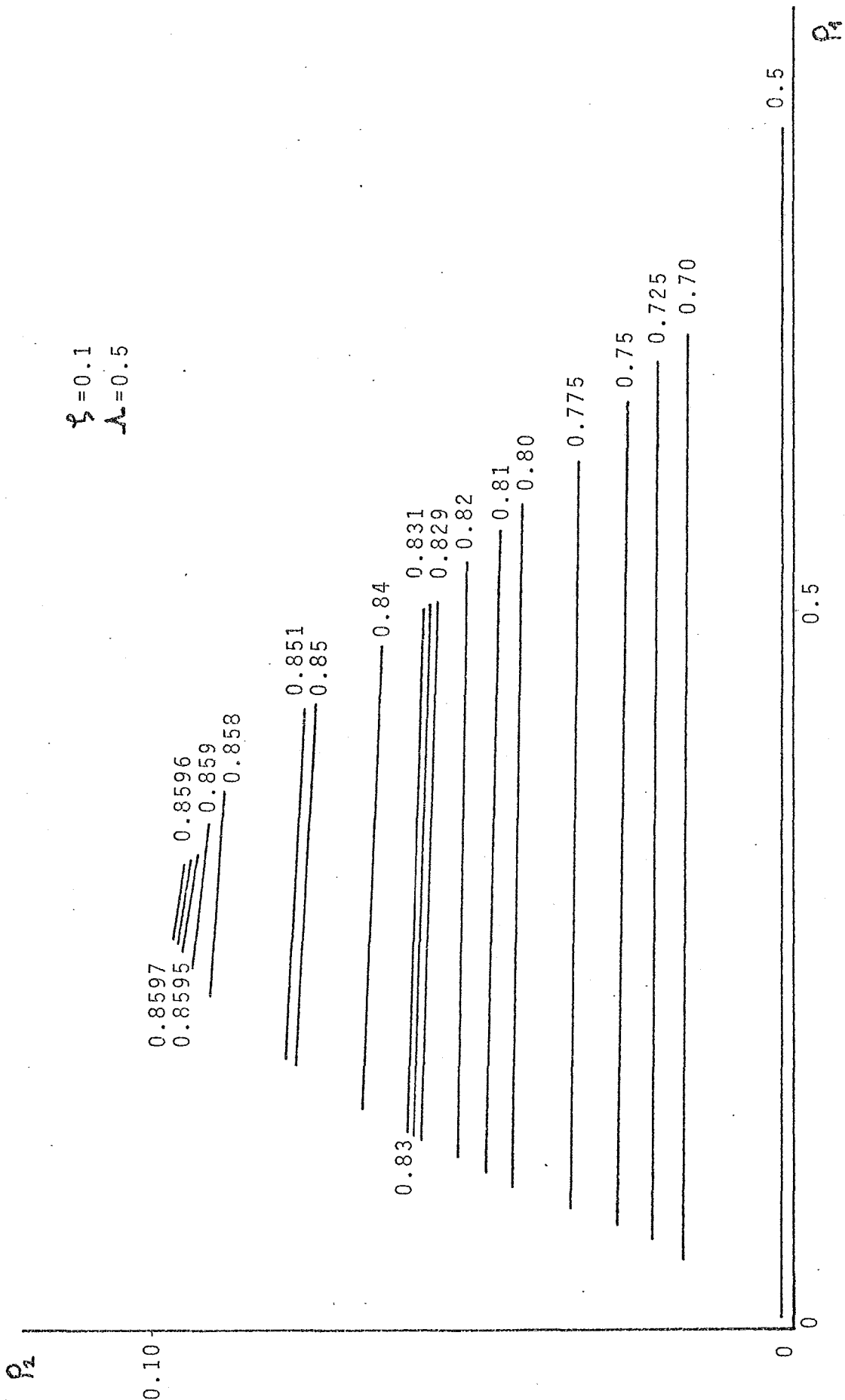


Figura 33. Líneas de unión correspondientes a la coexistencia L_1V pertenecientes a los puntos triples; los valores indican la temperatura.

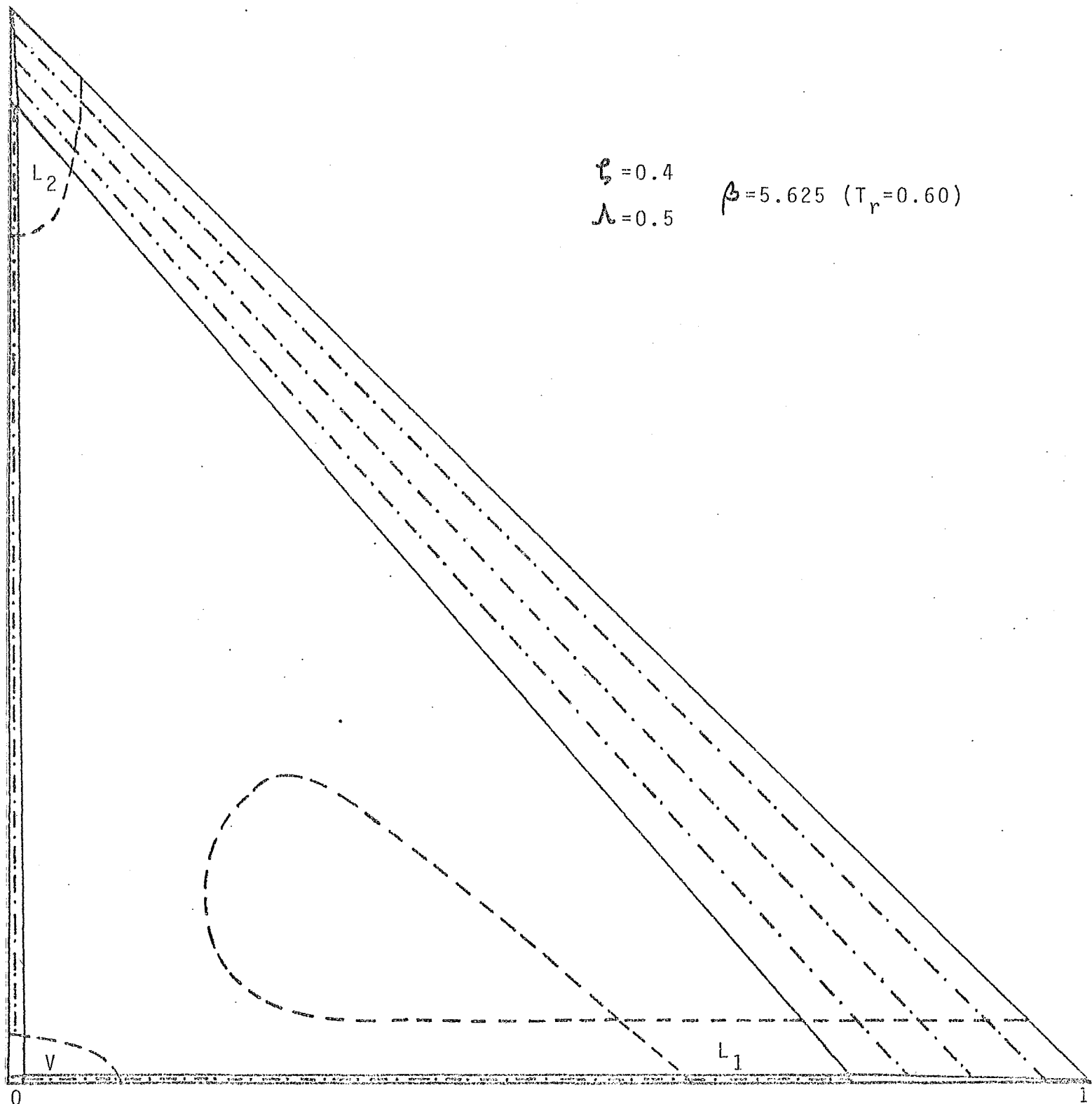


Figura 34. Diagrama (p_1, p_2) para la mezcla con parámetros $\xi = 0.4$ y $\lambda = 0.5$

p_1

$\xi = 0.4$ $\beta = 5.625$ ($T_r = 0.6$)
 $\lambda = 0.5$

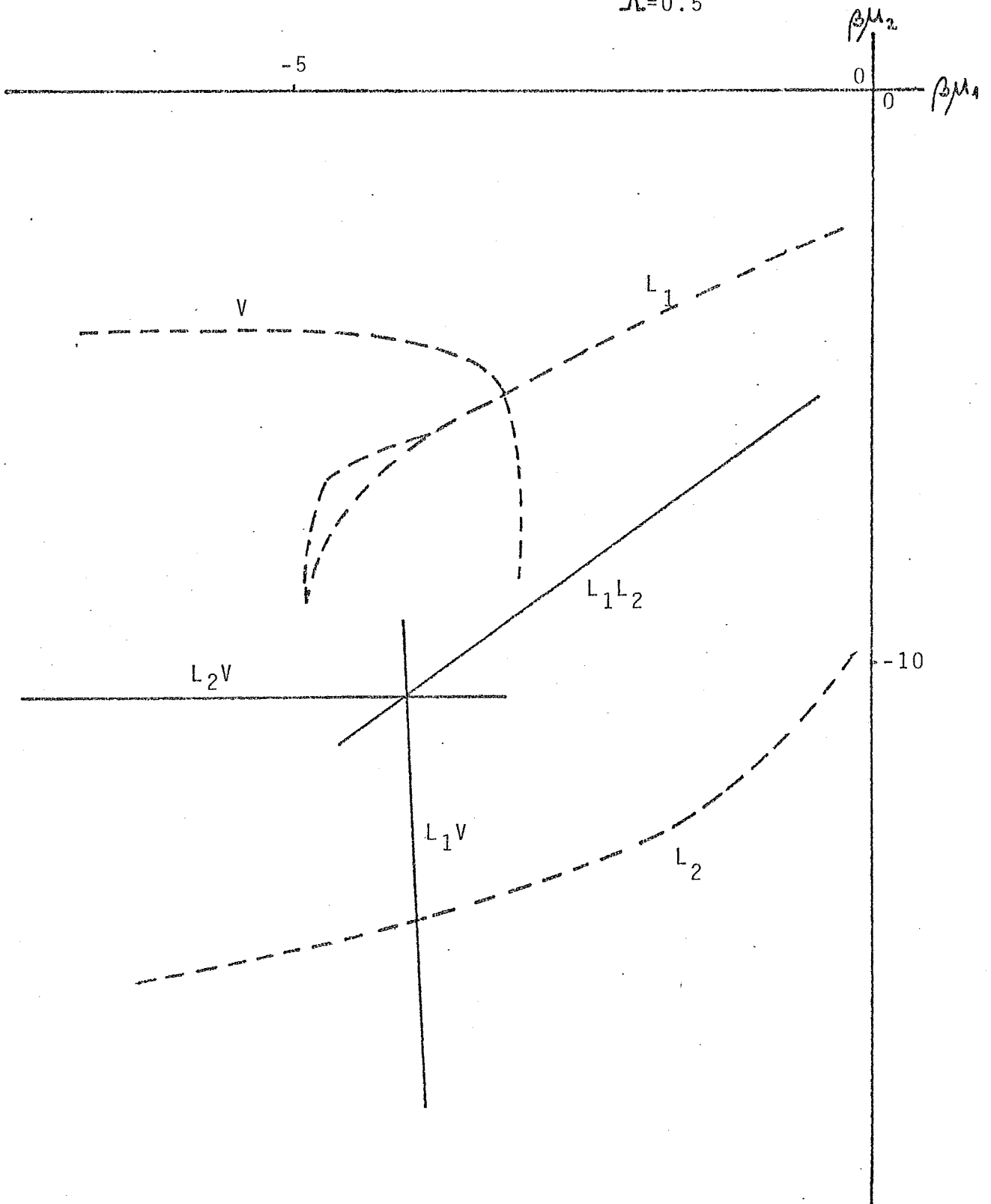


Figura 35. Representación $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla con parámetros $\xi = 0.4$ y $\lambda = 0.5$

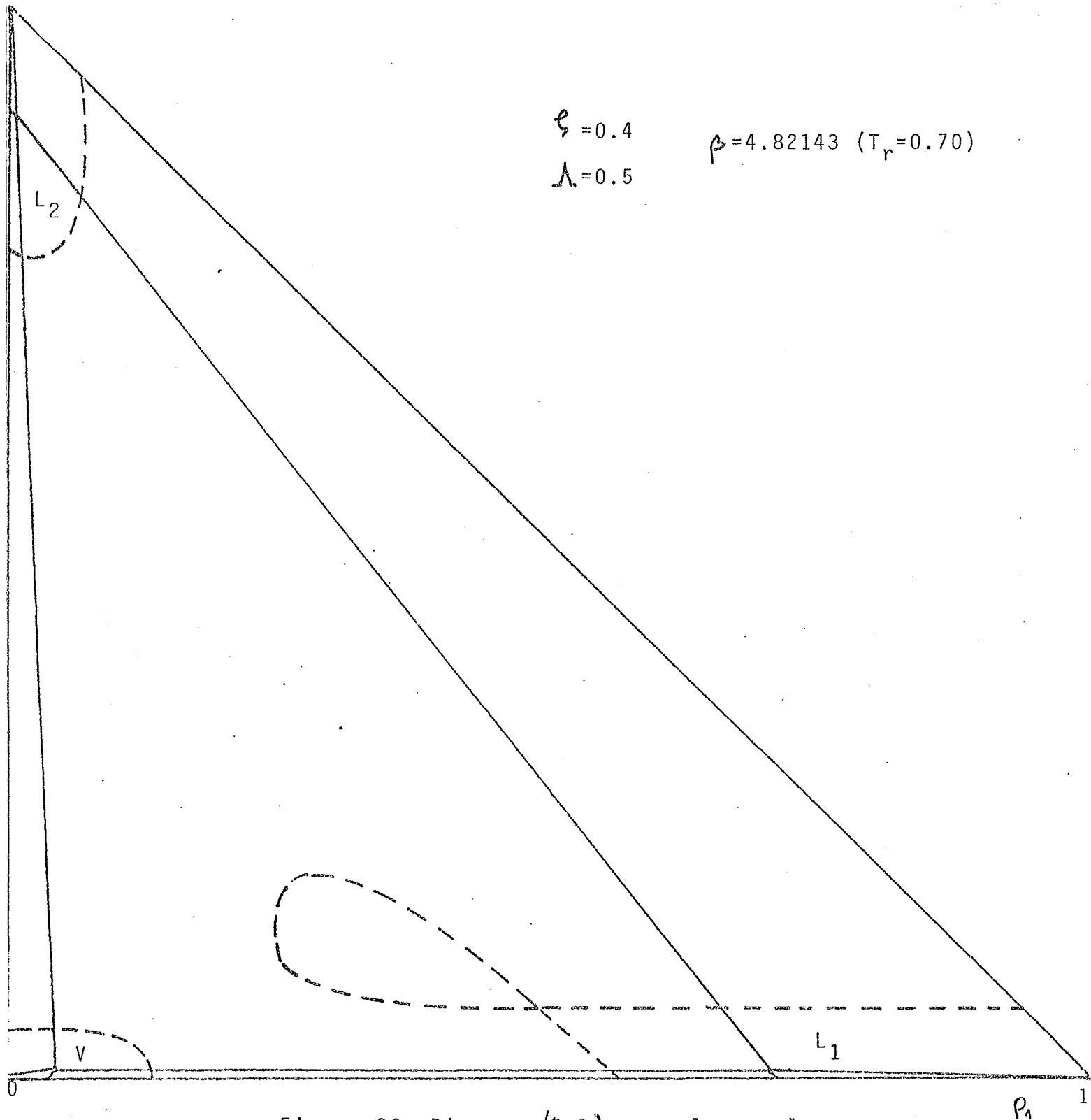


Figura 36. Diagrama (P_1, P_2) para la mezcla.

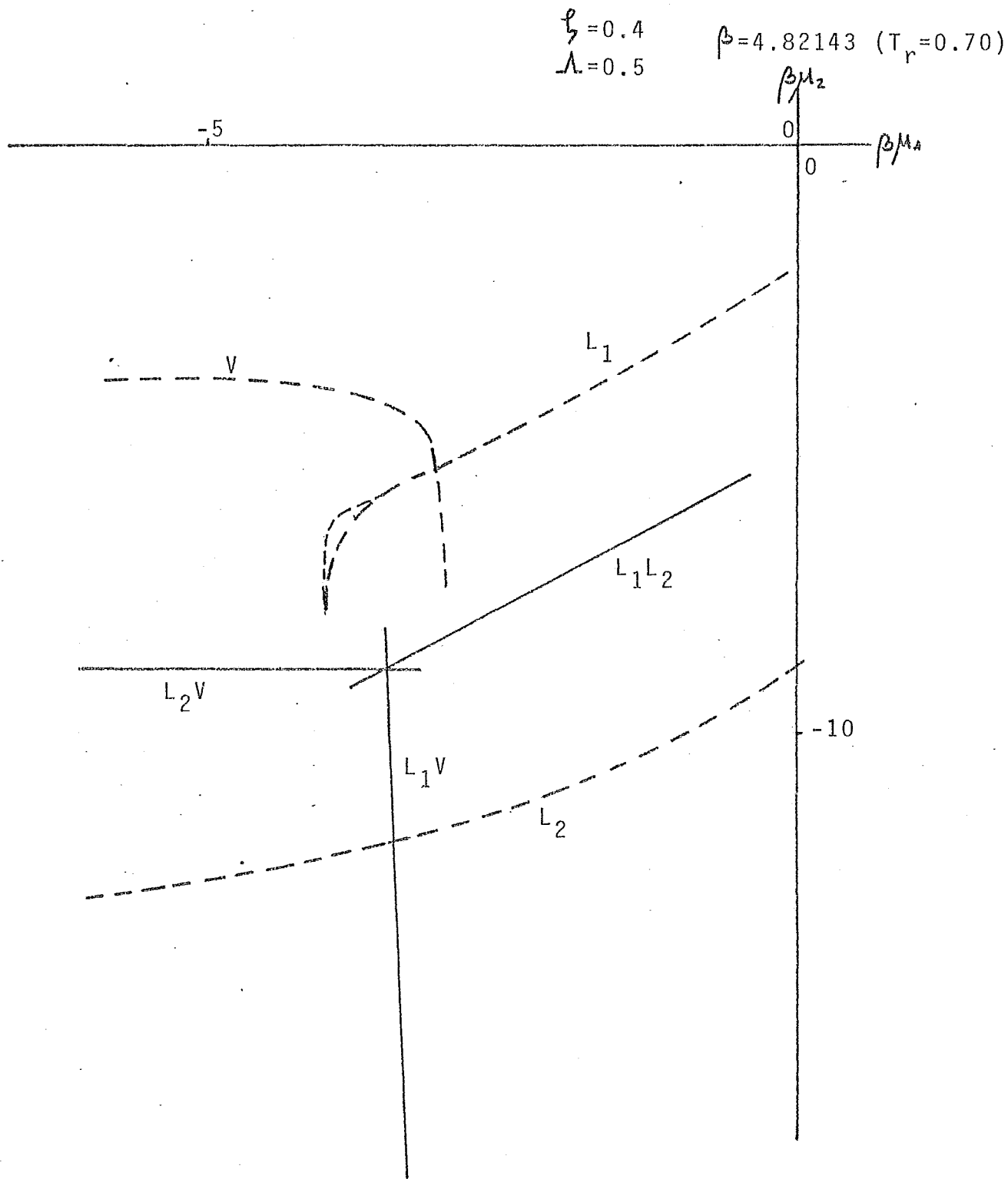
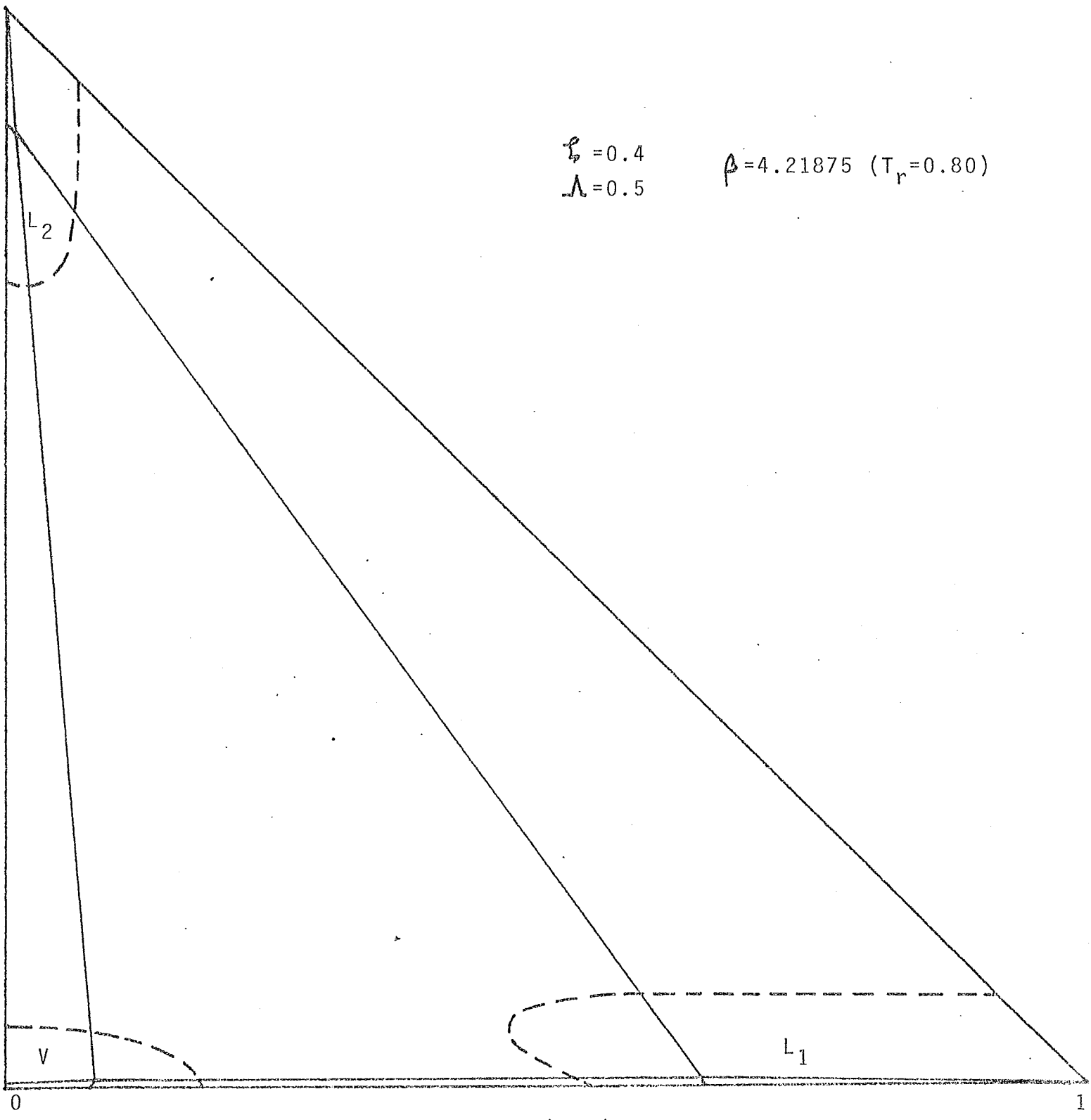


Figura 37. Diagrama $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla.



$$\xi = 0.4$$
$$\lambda = 0.5$$

$$\beta = 4.21875 \quad (T_r = 0.80)$$

Figura 38. Diagrama (P_1, P_2) para la mezcla.

P_1

$$\xi_2 = 0.4$$
$$\lambda = 0.5$$

$$\beta = 4.21875 \quad (T_r = 0.80)$$

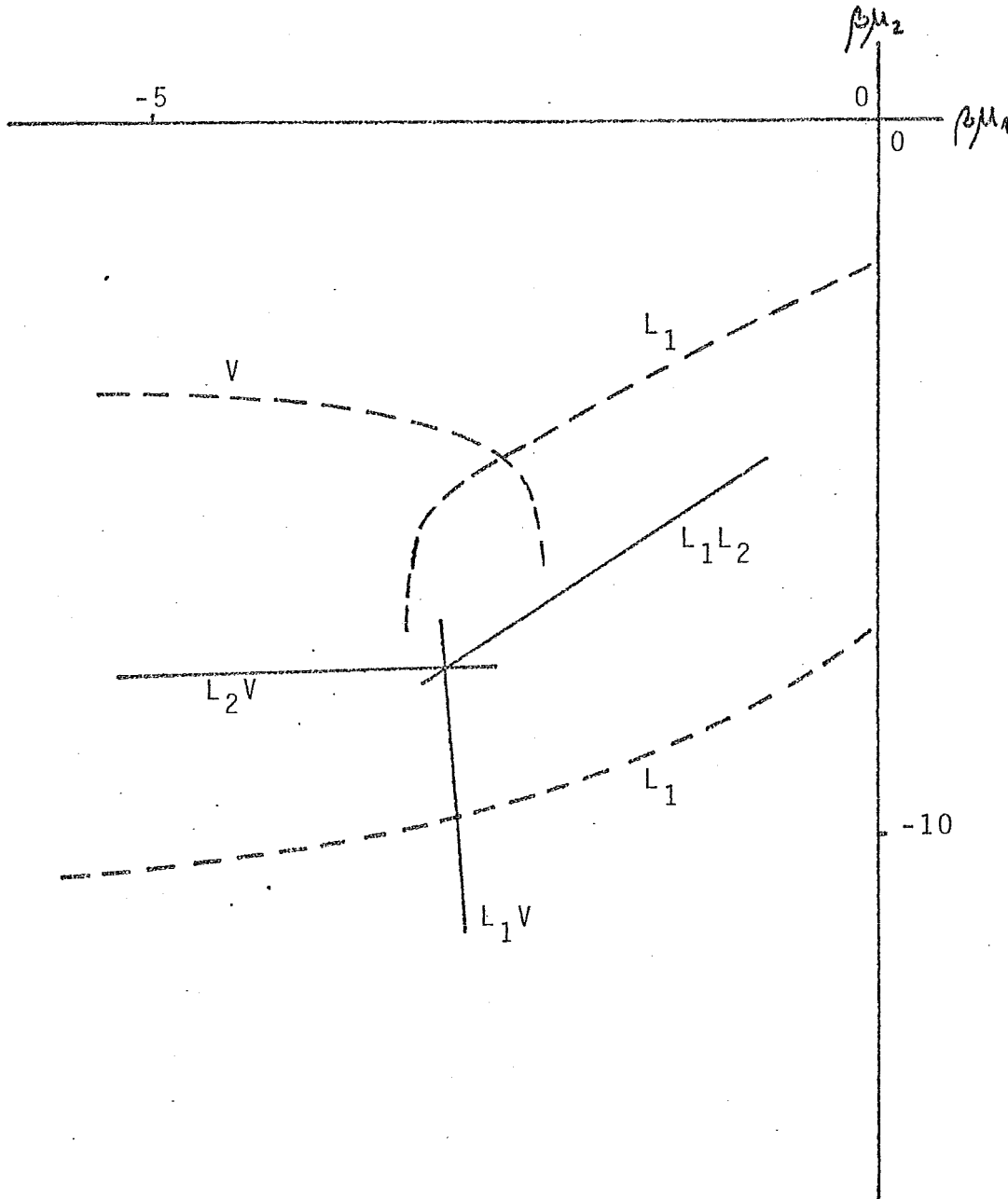


Figura 39. Representación $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla.

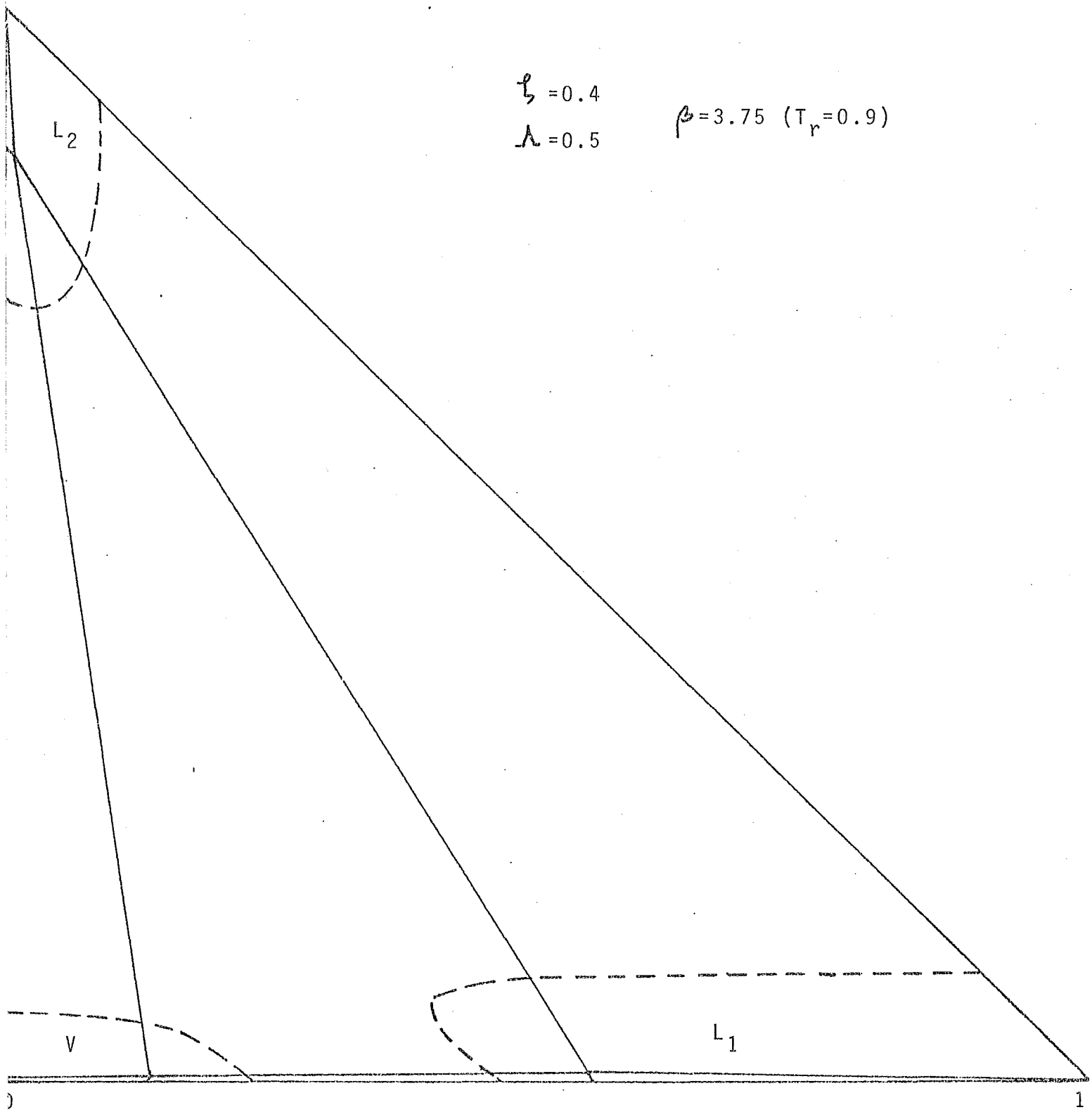


Figura 40. Diagrama (P_1, P_2) para la mezcla.

P_1

$$\xi = 0.4 \quad \beta = 3.75 \quad (T_r = 0.90)$$
$$\lambda = 0.5$$

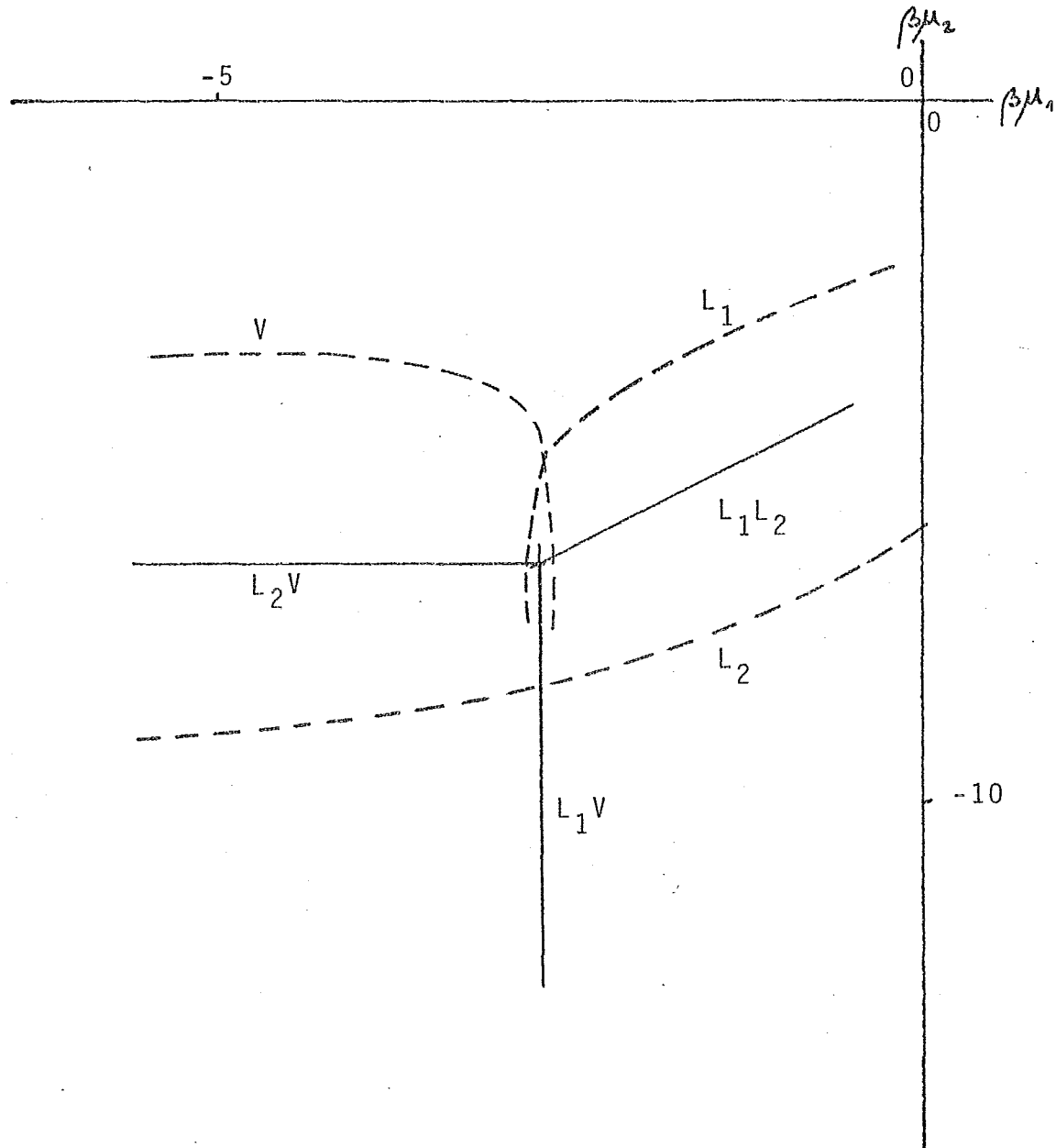


Figura 41. Representación $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla.

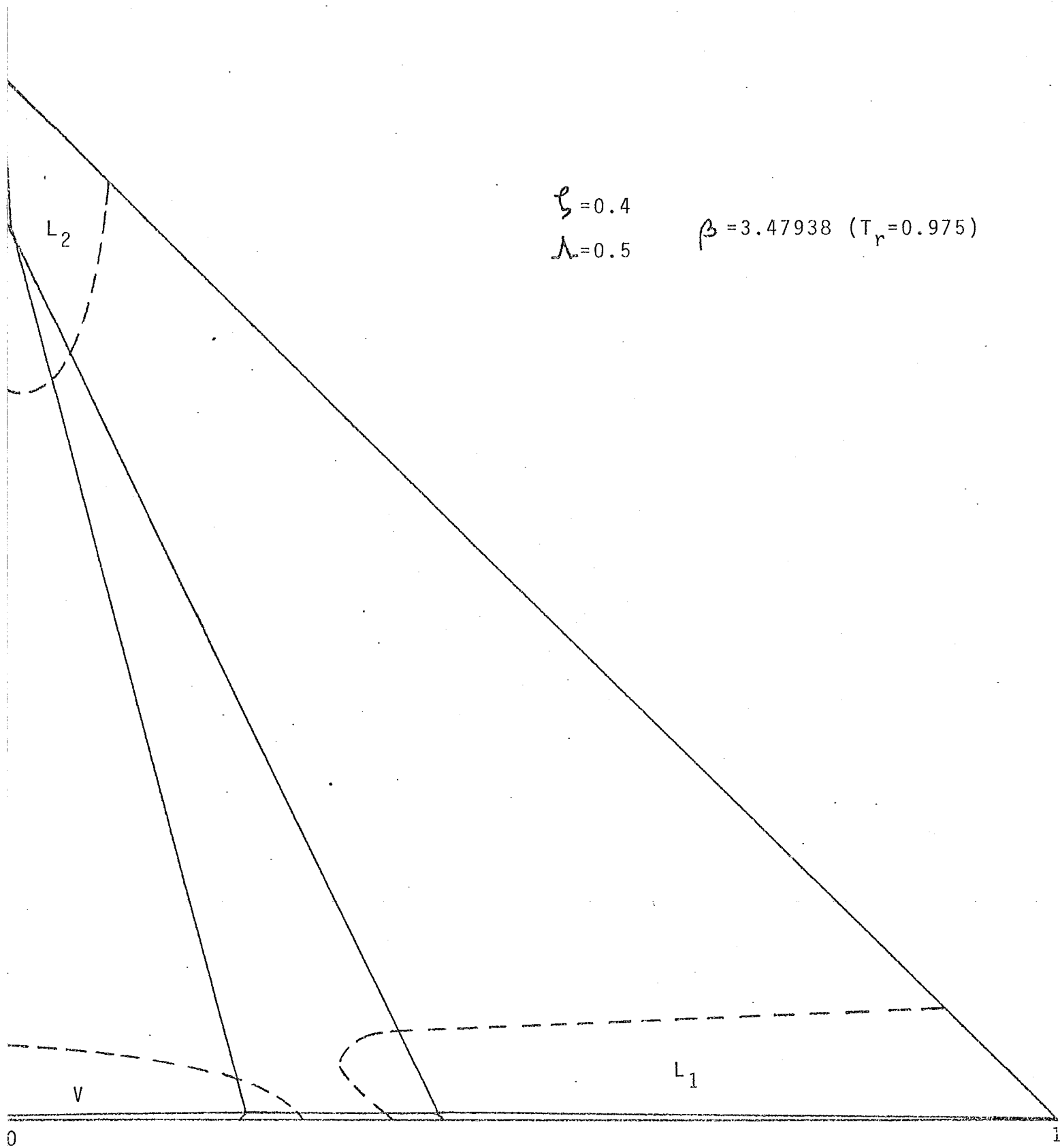


Figura 42. Representación (p_1, p_2) para la mezcla.

p_1

$$\begin{aligned} \rho &= 0.4 \\ \lambda &= 0.5 \end{aligned}$$

$$\beta = 3.47938 \quad (T_r = 0.975)$$

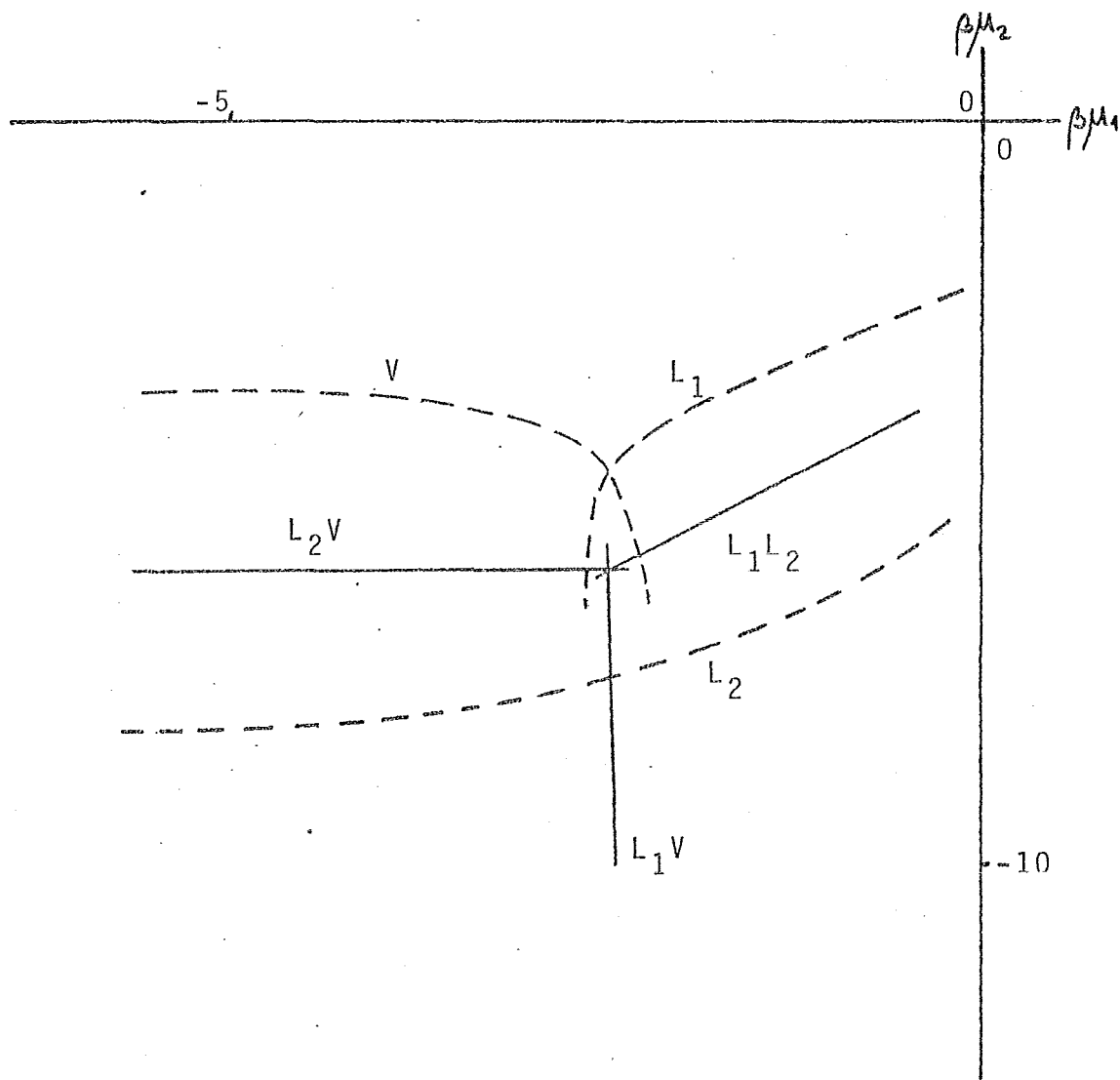


Figura 43. Diagrama $(\beta\mu_1, \beta\mu_2)$ para la mezcla.

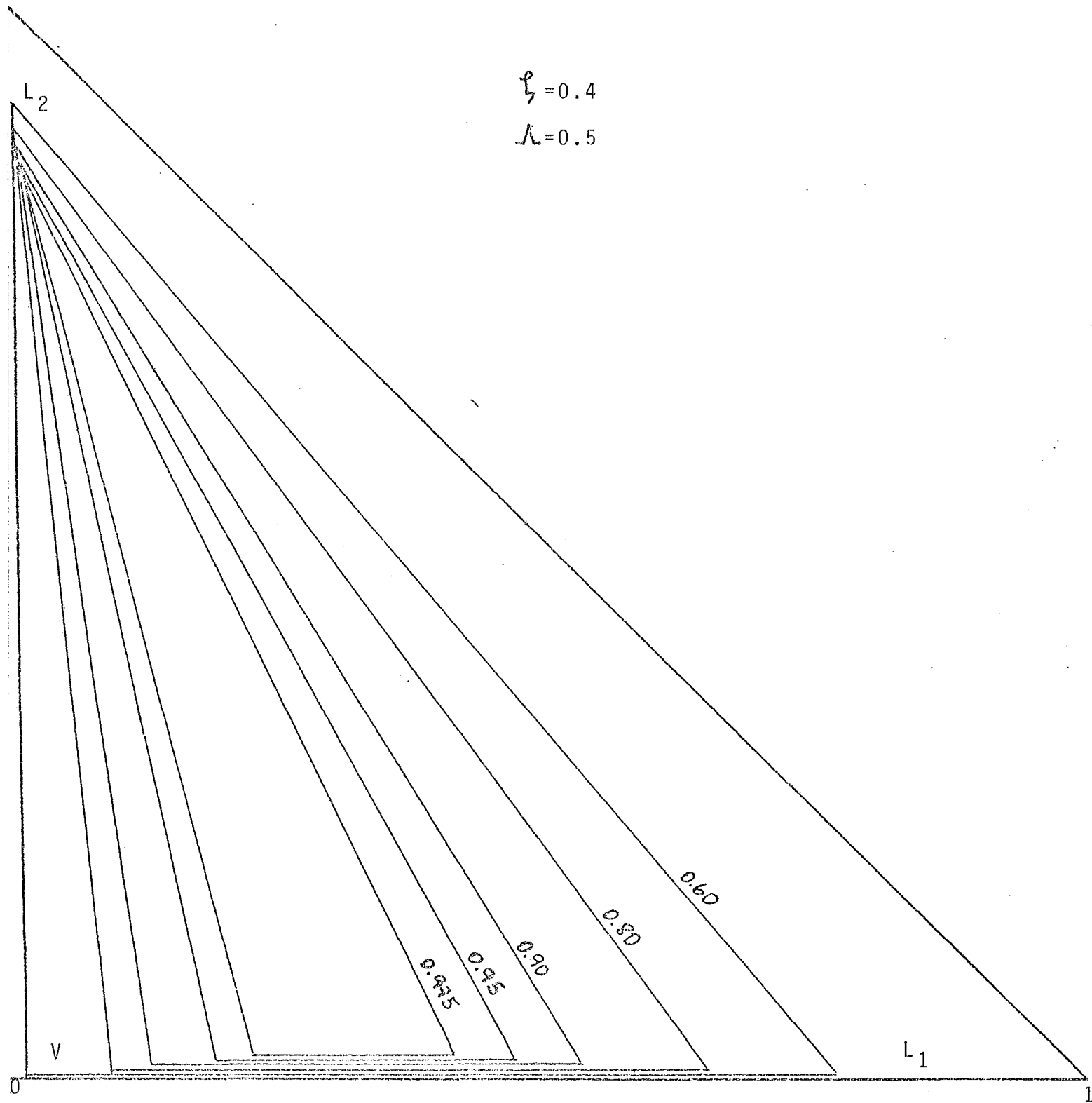
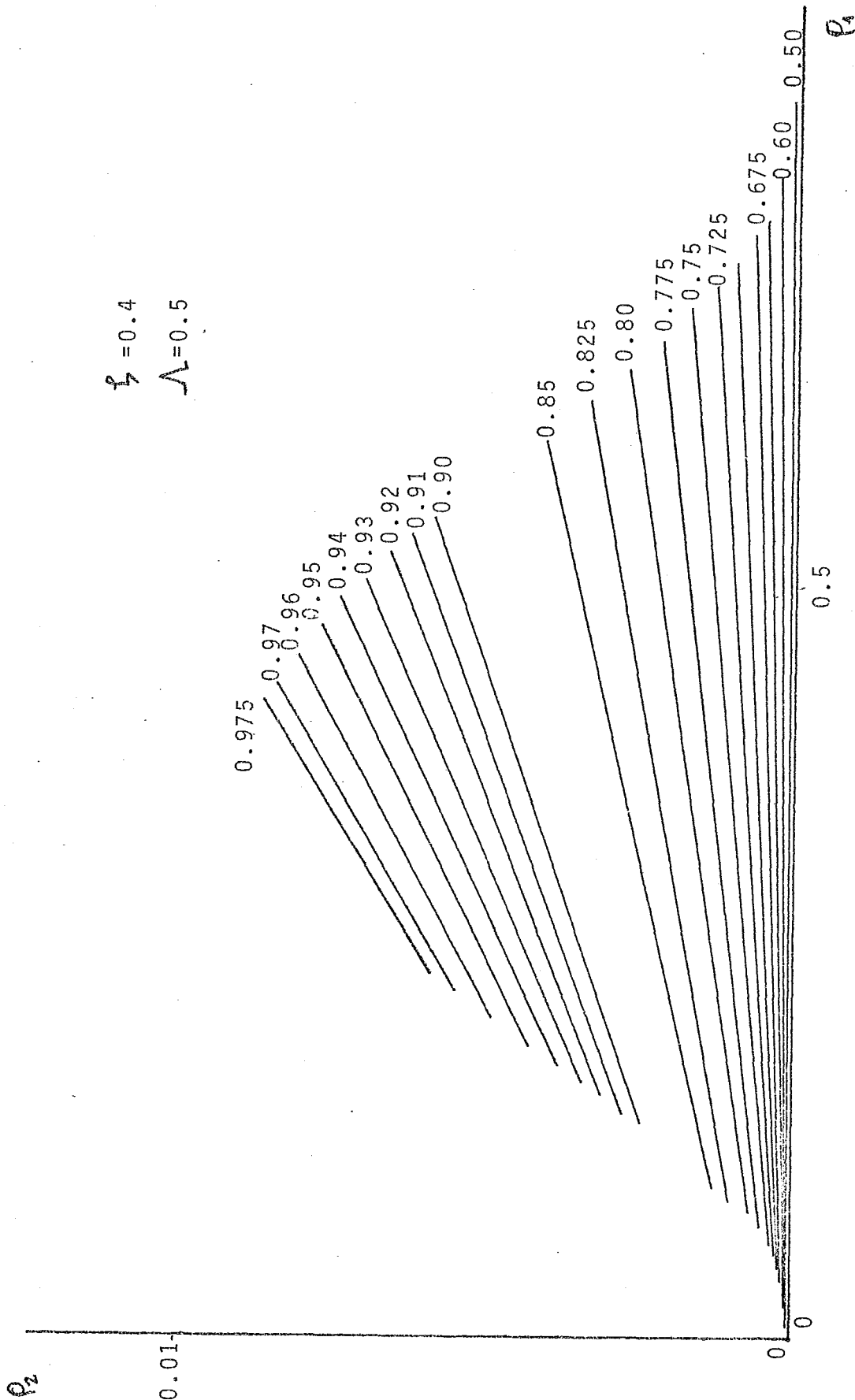


Figura 44. Puntos triples para la mezcla con parámetros. $\xi = 0.4$ y $\lambda = 0.5$ a diferentes temperaturas.

P_1



$\mathcal{L}_1 = 0.4$
 $\mathcal{L}_2 = 0.5$

Figura 45. Líneas de unión correspondientes a la coexistencia L_1V pertenecientes a los puntos triples de la mezcla $\mathcal{L}_1 = 0.4$ y $\mathcal{L}_2 = 0.5$

ii) Propiedades de intercara. Tensión interfacial.

Con la información que se obtiene de los diagramas de fases determinados para las mezclas descritas, y en particular las condiciones a las que se presentan puntos triples, calculamos los perfiles de densidad y las tensiones interfaciales de las intercara presentes utilizando la metodología descrita en la sección V de esta tesis. Ello nos proporciona las propiedades de mojado de las mezclas estudiadas.

Las ecuaciones (23) proporcionan dos conjuntos de perfiles de densidad para cada una de las intercara posibles en coexistencia de tres fases. Uno de ellos es la combinación de los perfiles de las otras dos intercara que satisface las condiciones a la frontera de la intercara bajo consideración. Esta solución describe por tanto a una película que moja. La otra solución, los perfiles que llamaremos sencillos, permite la descripción del fenómeno de mojado parcial.

La figura 46 muestra las tres parejas de perfiles sencillos (L_1V , L_2V y L_1L_2) para la mezcla con parámetros $\xi = 0.1$ y $\Lambda = 0.5$ para dos valores distintos de temperatura ($\beta = 4.82143$ y $\beta = 4.01786$). A medida que aumenta la temperatura y acercándose al UCEP los perfiles correspondientes a la intercara L_1V cambian; se ensanchan y alisan. En esta teoría de dos parámetros de orden hay dos longitudes de correlación; una de ellas diverge cerca del punto crítico terminal. Como el ancho de los perfiles es proporcional a esta longitud de correlación, aquellos se ensanchan notablemente en la fase que se hace crítica.

El mismo análisis se aplica a los perfiles de densidad que se muestran en la figura 47 para la mezcla con parámetros $\xi = 0.4$ y $\Lambda = 0.5$; en este caso se observa el mismo comportamiento de la intercara L_1V , que desaparece en el UCEP.

Los valores de las tensiones interfaciales para los puntos de coexistencia de tres fases se presentan en la Tabla III

del apéndice II. Utilizando la relación (72) y definiendo a σ^+ como la suma de las tensiones interfaciales más pequeñas que en nuestro caso son las correspondientes a las intercara L_1V y L_1L_2 , tal que $\sigma^+ \equiv \sigma_{L_1V} + \sigma_{L_1L_2}$, podemos establecer relaciones del tipo

$$\sigma^+ \begin{cases} \leq \sigma_{L_2V} & \text{Mojado total,} & \dots(100a) \\ \geq \sigma_{L_2V} & \text{Mojado parcial.} & \dots(100b) \end{cases}$$

siendo por supuesto σ_{L_2V} la mayor de las tres tensiones interfaciales.

El significado de las relaciones (100) es el siguiente: ya que calculamos la tensión interfacial como la diferencia de energía libre superficial entre el caso uniforme y el no uniforme, ello nos proporciona la posibilidad de determinar cual de las soluciones de las ecuaciones (23) es físicamente correcta. Si para una mezcla se cumple la desigualdad en (100a) los perfiles de densidad posibles para la intercara en consideración serán aquellos que se calculen como la combinación de los otros perfiles sencillos, ya que ello implica que el sistema en esta situación presenta menor energía. En nuestro caso si $\sigma^+ < \sigma_{L_1V} + \sigma_{L_1L_2}$ el perfil correspondiente a la intercara L_2V será una combinación de los perfiles L_1V y L_1L_2 , lo cual se muestra esquemáticamente en la figura 48. Ello significa que existe una película de L_1 que moja completamente a la intercara L_2V , y por tanto se

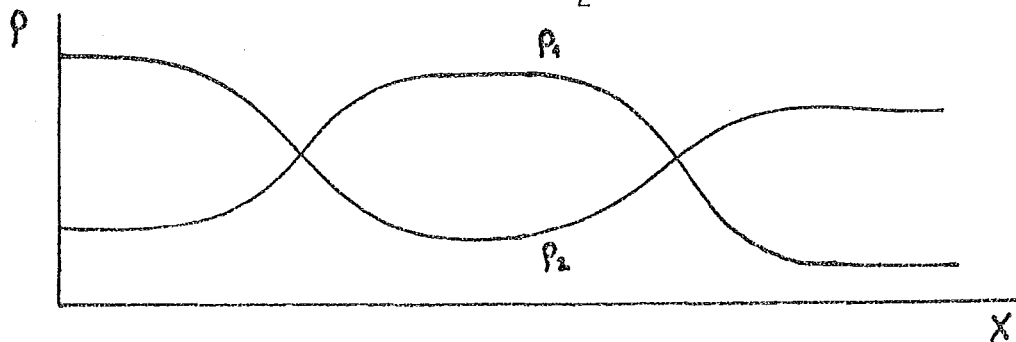


Figura 48. Perfil de densidad para la intercara L_2V como combinación de los perfiles L_1V y L_1L_2 .

presenta el fenómeno de mojado total.

Por otro lado al cumplirse la desigualdad en (100b) el perfil de densidad L_2V es un perfil sencillo, es decir no existe una película de L_1 que moje a esta intercara. En este caso las desigualdades dihedrales de Cahn (ver capítulo III) se satisfacen y hay la posibilidad de tener las tres fases en contacto ; experimentalmente se ha observado la formación de una gota de la fase L_1 en la intercara L_2V . El sistema presenta mojado parcial. Para las mezclas estudiadas se graficaron las tensiones interfaciales correspondientes a los perfiles sencillos L_1V , L_2V y L_1L_2 así como σ^+ respecto al cociente de la temperatura reducida del punto triple y la temperatura del UCEP , tal que $T = T_r / T_{UCEP}$. Las gráficas se presentan en la figura 49 .

En ella se observa que para las dos mezclas la curva marcada σ^+ cruza a la correspondiente a σ_{L_2V} ; la temperatura a la que esto ocurre la llamaremos T_M . A temperaturas menores a T_M se cumple la desigualdad en (100b) por lo que la mezcla presenta mojado parcial; en el intervalo de temperaturas $T_M < T < T_{UCEP}$ se satisface la desigualdad en (100a) y la mezcla presenta mojado total, es decir una película de L_1 moja completamente a la intercara L_2V .

A la temperatura T_M ocurre una transición de mojado parcial a mojado total; en nuestro caso la transición que se observa a T_M es de primer orden, ya que existe un cambio discontinuo en la tensión interfacial; es decir, a temperaturas menores a T_M la intercara L_2V presenta la estructura correspondiente a mojado parcial por lo que la curva correcta es la marcada L_2V y en el intervalo $T_M < T < T_{UCEP}$ presentará la estructura que determina el fenómeno de mojado total por lo que la curva correcta será la marcada σ^+ . A la temperatura de transición las dos estructuras son igualmente posibles; coexisten en regiones separadas por un contorno que presenta tensión lineal y calor latente positivos.

Comparando las gráficas para las dos mezclas (figuras 49a y 49b) se observa que para mezclas que presentan una mayor

diferencia en los puntos críticos de los componentes puros el intervalo de temperaturas a las que el sistema presenta mojado total es mayor; la temperatura de transición para la mezcla con parámetros $\xi = 0.1$ y $\Lambda = 0.5$ es aproximadamente de 0.82978, mientras que para la mezcla con $\xi = 0.4$ y $\Lambda = 0.5$ es de 0.5920 .

Para temperaturas cercanas al valor T_{UCEP} no fue posible calcular las tensiones interfaciales de los puntos triples, aunque el error que se comete en la determinación de las condiciones de coexistencia de fases es muy pequeño, éste provoca que el método autoconsistente para calcular los perfiles de densidad no converja. La dificultad del cálculo en la cercanía de un punto crítico estriba en que la longitud de correlación diverge en ese punto.

Los cálculos realizados para las dos mezclas estudiadas correspondientes al tipo III-HA de la clasificación de van Konyenburg y Scott⁽⁵⁾ nos ha permitido analizar en forma cualitativa⁽²⁴⁾ las propiedades de mojado para mezclas con valores positivos de Λ . La figura 50 muestra las mezclas que se analizaron de esta forma, en el espacio (ξ, Λ) .

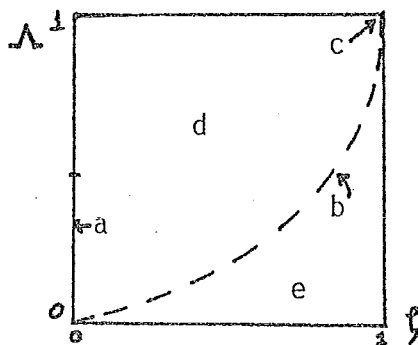


Figura 50. Espacio de interacción (ξ, Λ) para la mezcla de van der Waals con Λ positiva.

Para las mezclas señaladas en este diagrama se observan las siguientes propiedades de mojado:

(a) El comportamiento de las tensiones interfaciales de las intercaras presentes en coexistencia de tres fases para mezclas con $\xi = 0.0$ y $0 < \Lambda < 0.43$ se muestra en la figura 51. En ella se observa

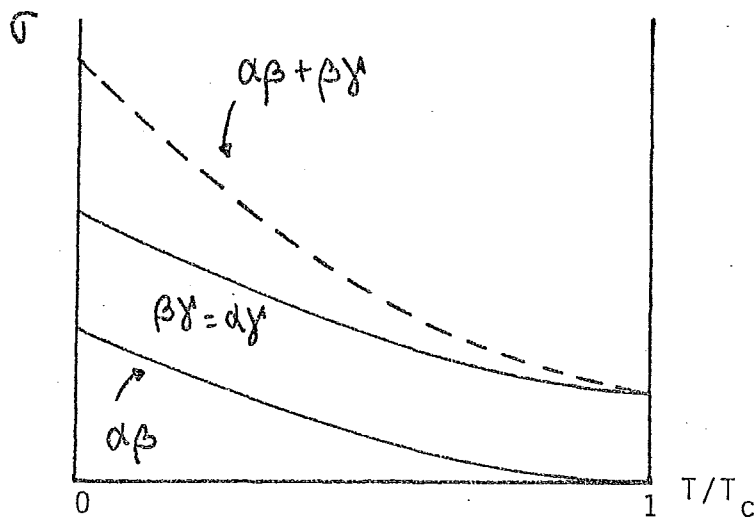


Figura 51. Tensiones interfaciales para mezclas con $\xi = 0.0$ y $0 < \lambda < 0.43$

que para las intercaras $\beta\gamma$ y $\alpha\gamma$ la tensión interfacial es la misma en todo el intervalo de temperaturas $0 < T < T_c$, donde T_c es la temperatura del punto crítico terminal, en el cual desaparece la intercara $\alpha\beta$. La suma $\alpha\beta + \beta\gamma$ es por tanto mayor que la tensión interfacial para la intercara $\alpha\gamma$ y ello significa que el sistema presenta régimen de mojado parcial en todo el intervalo de temperatura.

(b) Para la llamada media geométrica, en la que se cumple $\alpha_{12} = (\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2}$ se observa el comportamiento mostrado en la figura 52. La intercara $\alpha\gamma$ tiene sólo una posible estructura, que es la combinación

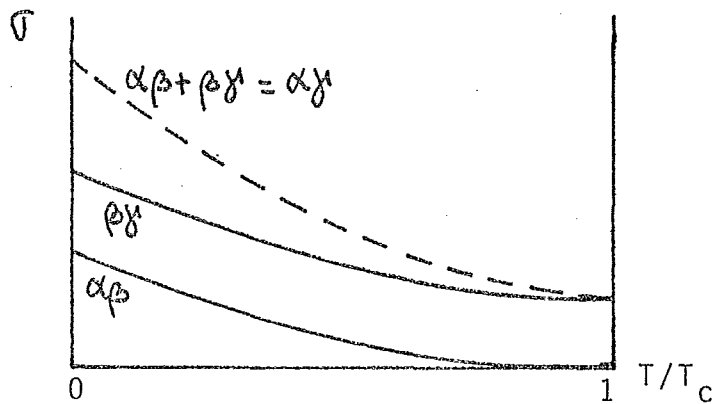


Figura 52. Tensiones interfaciales para mezclas con $\alpha_{12} = (\alpha_{11}\alpha_{22})^{1/2}$.

de los perfiles correspondientes a las intercara $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$. El sistema presenta mojado perfecto para toda $T < T_c$. Esto ha sido probado también por Sullivan⁽²⁵⁾.

(c) Para estos sistemas el equilibrio de fases ocurre con segregación o inmiscibilidad total de los componentes. Esto significa que $\alpha_{12} \rightarrow \infty$ es decir $\xi = 1$ y $\Lambda = 1$. Los otros dos parámetros o su cociente α_{12}/α_{11} permanece indeterminado. Este sistema es equivalente al modelo de Sullivan para la intercara fluido-sólido, en el cual α_{12} se identifica con la interacción fluido-pared ϵ y α_{11} con la interacción de partículas de un componente α . A bajas temperaturas existen dos estructuras (Figura 53) para la intercara $\alpha\gamma$,

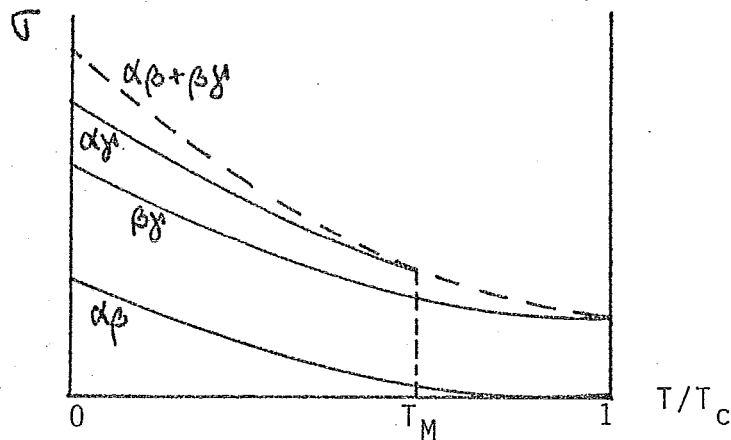


Figura 53. Tensiones interfaciales para las mezclas con $\xi = 1$ y $\Lambda = 1$.

la que presenta una película siempre con mayor tensión interfacial. Las dos tensiones se unen tangencialmente a la temperatura de transición $T_M \leq T_c$; para temperaturas mayores a T_M solo se presenta mojado total. La transición es en este caso de segundo orden.

(d) La figura 54 presenta el comportamiento para mezclas en la región del espacio (ξ, Λ) delimitada por las mezclas simétricas y las mezclas de media geométrica, es decir $\xi^2 + (\Lambda - 1)^2 < 1$ y $\Lambda < 1$. Las mezclas estudiadas en este trabajo pertenecen a este tipo. Para ellas, como ya se ha dicho, existen dos estructuras distintas para la intercara $\alpha\gamma$ para $T < T_c$. A bajas temperaturas la mayor tensión

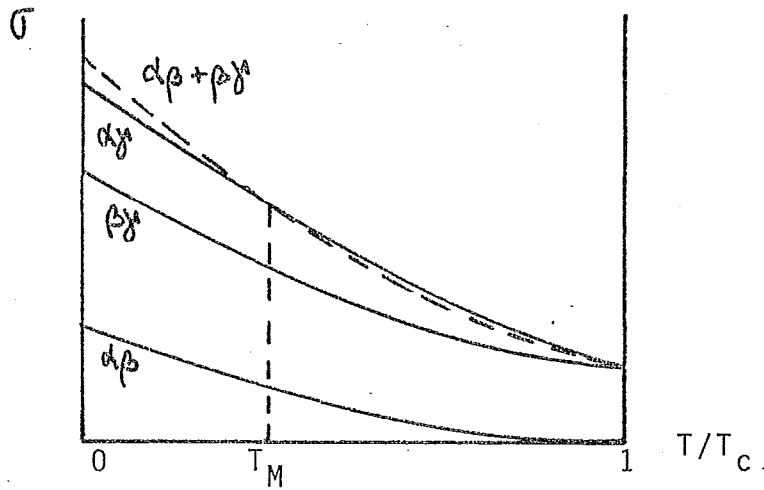


Figura 54. Tensiones interfaciales para las mezclas en la región d de la figura 50.

corresponde a la película y a temperaturas cercanas a T_c la situación se invierte y la película se convierte en el estado de equilibrio. La transición de mojado parcial a perfecto a T_M es de primer orden, existe un calor latente y las dos estructuras pueden coexistir a T_M en regiones separadas por contornos que presentan una tensión lineal positiva.

(e) Para las mezclas en esta región del espacio (ξ, Δ) se presenta el comportamiento de las tensiones interfaciales en la figura 55. Se observa que para toda $T < T_c$ la película presenta la menor de las ten-

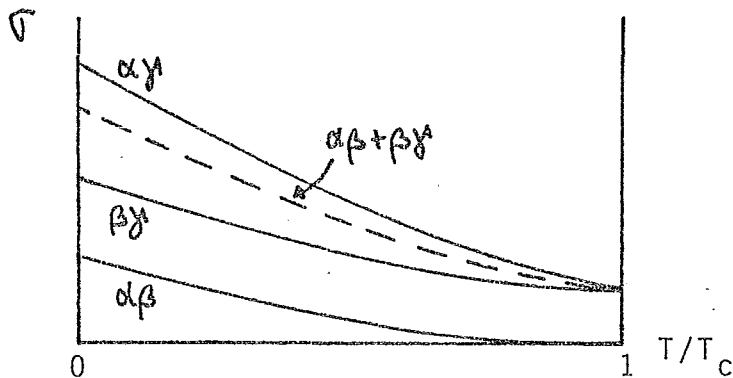


Figura 55. Tensiones interfaciales para mezclas en la región e de la figura 50.

siones interfaciales, y por tanto este es el estado de equilibrio. En todo el intervalo de temperaturas el sistema presenta mojado perfecto.

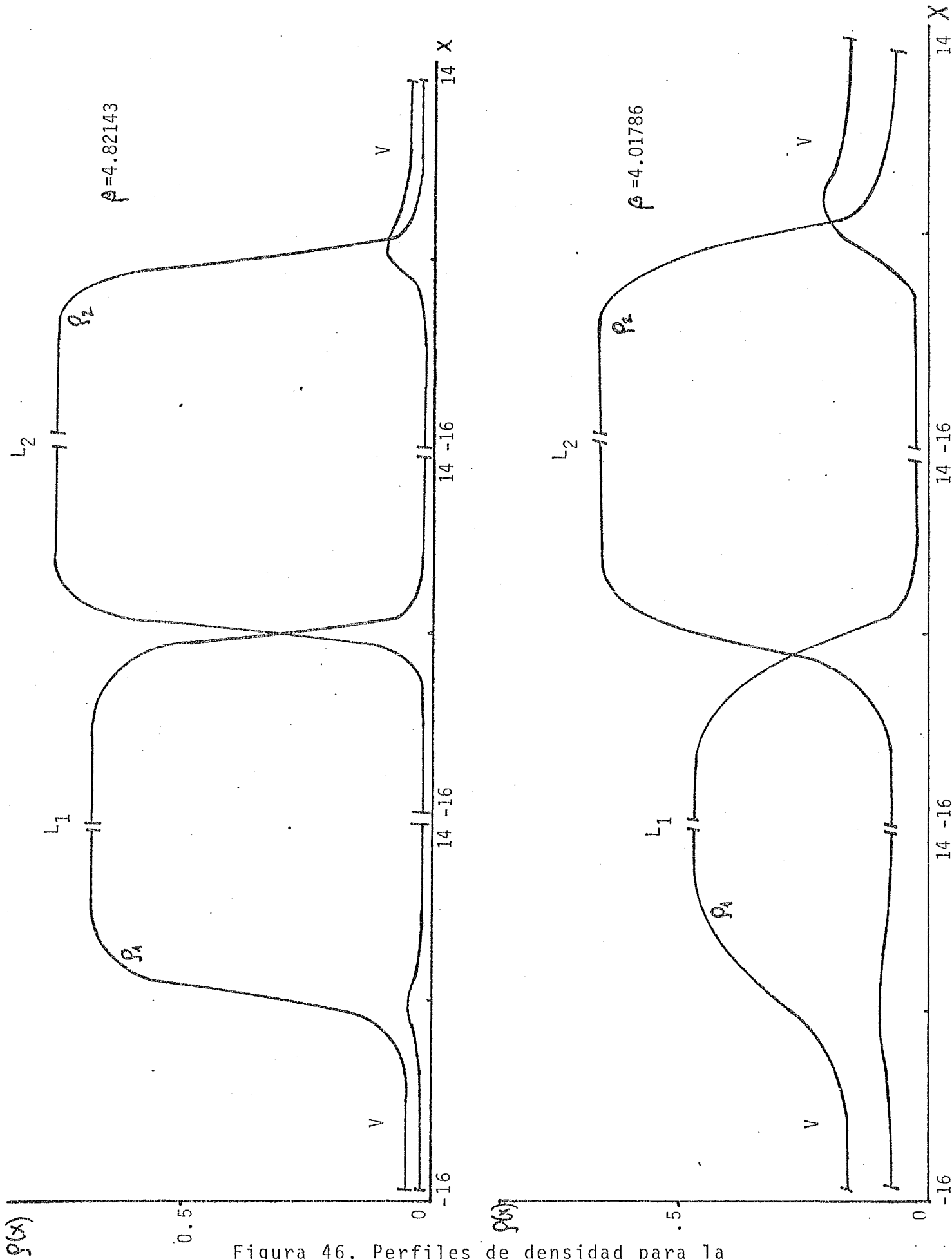


Figura 46. Perfiles de densidad para la mezcla con $\beta = 0.1$ y $\Lambda = 0.5$

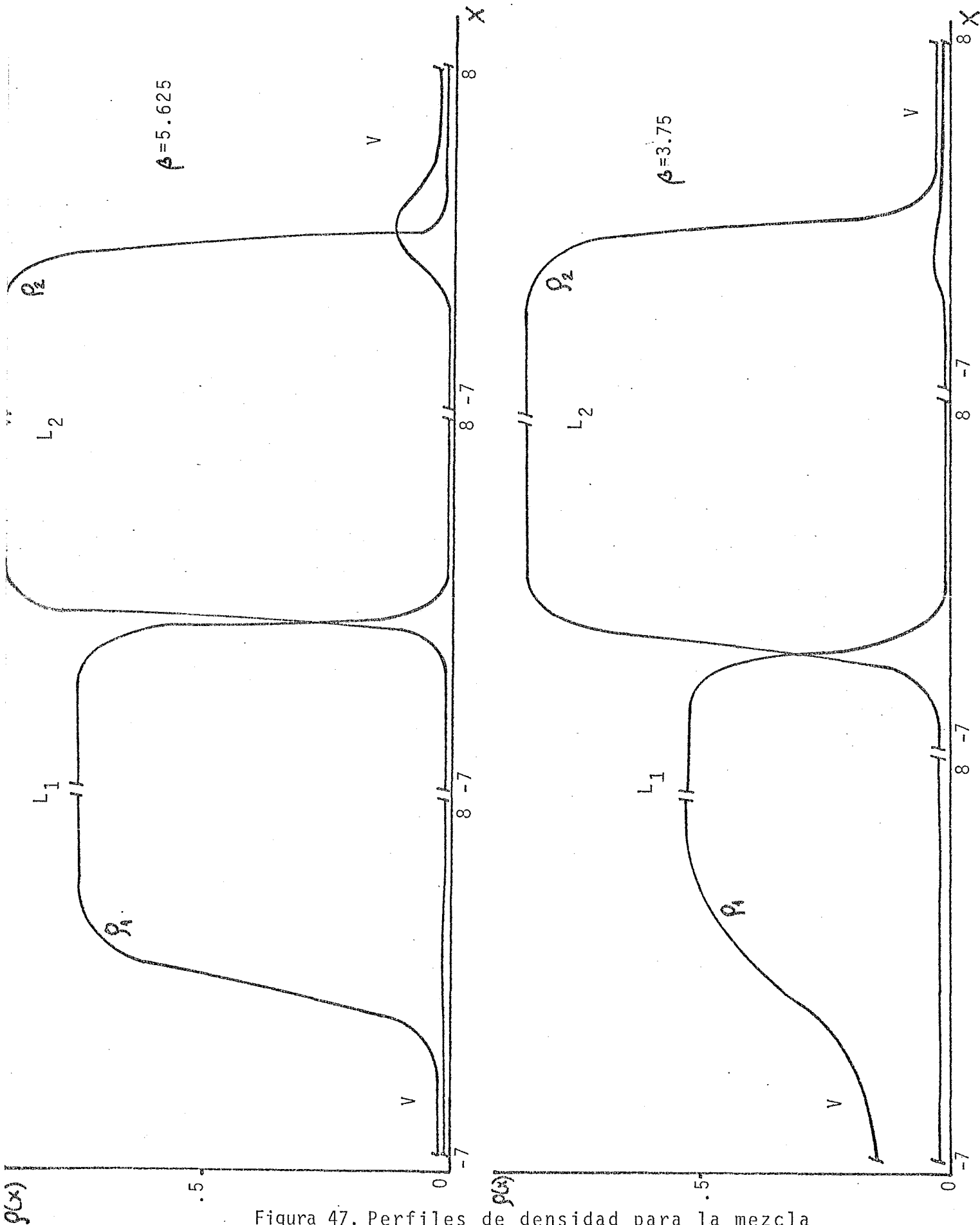


Figura 47. Perfiles de densidad para la mezcla con $\xi = 0.4$ y $\lambda = 0.5$

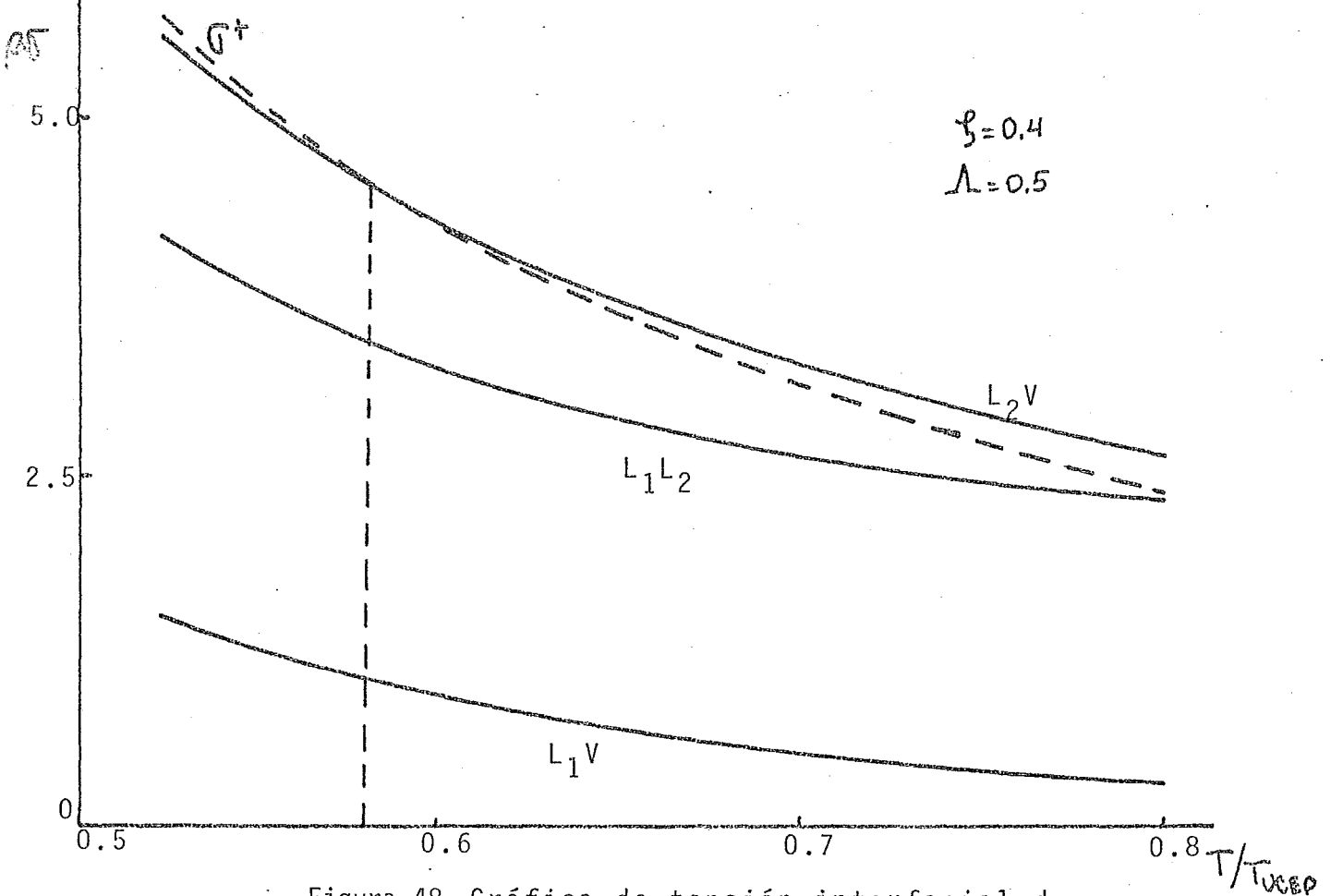
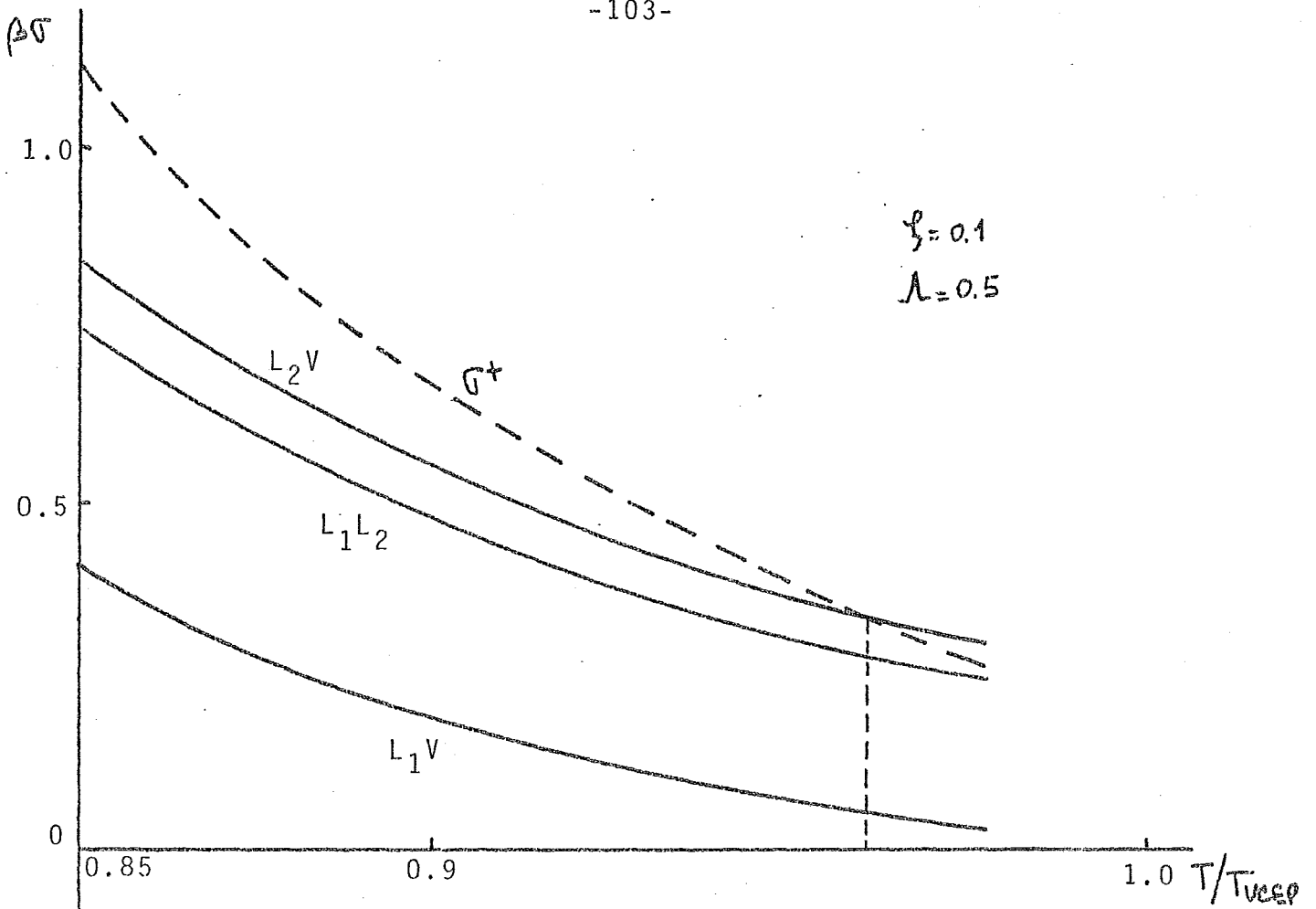


Figura 48. Gráfica de tensión interfacial de las mezclas estudiadas.

VII. CONCLUSIONES.

El formalismo⁽³⁾ descrito en el capítulo II de esta tesis, permite calcular de forma directa las propiedades de bulbo y de intercara de la mezcla binaria de van der Waals. Aún cuando la determinación de las condiciones de coexistencia de dos y tres fases por medio de los programas de computadora descritos implica un trabajo laborioso, la metodología desarrollada resulta una forma sencilla de determinar los diagramas de fases de cualesquiera de las mezclas caracterizadas por los parámetros α y β de la clasificación de van Konynenburg y Scott⁽⁵⁾. El estudio de las mezclas escogidas proporciona un camino para determinar el comportamiento de otras mezclas.

Las condiciones de coexistencia de tres fases, así como la temperatura del punto crítico terminal superior que presentan las mezclas estudiadas, se calcularon con una buena precisión dentro del error que significa utilizar métodos numéricos en estos cálculos.

Las tensiones de intercara calculadas para las mezclas nos permitieron determinar las propiedades de mojado de las mismas; se observó que para las mezclas de este tipo existe una transición del régimen de mojado parcial a mojado total, la cual es de primer orden. La temperatura de transición varía al aumentar la diferencia entre los puntos críticos de los componentes puros a un valor de entalpía de mezclado constante; es decir, el intervalo de temperaturas a las cuales la mezcla presenta régimen de mojado total es mayor cuando β crece, ya que la temperatura de transición de mojado disminuye.

El estudio cuantitativo de las mezclas de este tipo, nos permitió realizar un análisis cualitativo de mezclas con valores positivos de λ . Observamos que para mezclas con $0 \leq \lambda \leq 0.43$ el sistema presenta régimen de mojado parcial para todo el intervalo de temperaturas.

Las mezclas correspondientes a la llamada media geométrica, una de las intercaras tiene solo una estructura posible, que es la combinación de las otras dos intercaras; el sistema presenta mojado perfecto en todo el intervalo de temperaturas.

Cuando el parámetro ξ es mayor que el correspondiente a la media geométrica, la mezcla presenta en el intervalo $0 < T < T_c$ mojado perfecto.

Para comprobar estos resultados cualitativos, los cálculos para estas mezclas se están realizando actualmente. Igualmente interesante será el estudiar las propiedades de mojado de mezclas con valores de $\Lambda \geq 0$ y con la presencia de más de un punto crítico terminal.

Podemos afirmar entonces, que poseemos la metodología necesaria para enfrentar problemas de flúidos no uniformes tales como las propiedades de mojado estudiadas en este trabajo.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Widom B. J.Chem.Phys. 62, (4), 1332, (1975).
- (2) Cahn J.W. J.Chem.Phys. 66, (8), 3667, (1977).
- (3) Varea C., Valderrama A., Robledo A. J.Chem.Phys. 73, (12), 6265, (1980).
- (4) Padday J.F. Wetting, Spreading and Adhesion. Academic Press. London, (1978).
- (5) van Konynenburg P.H., Scott R.L. Philosophical Transactions of The Royal Society of London, 298, 495, (1980).
- (6) De Boer. Physica, 73, 1, (1974).
- (7) Widom B. J.Phys.Chem. 86, (6), 869, (1982).
- (8) Robledo A. J.Chem.Phys. 72, (3), 1701, (1980).
- (9) Kac M., Uhlenbeck G., Hemmer P.C. J.Math.Phys. 4, 216, (1963).
- (10) Cahn J., Hilliard J. J.Chem.Phys. 28, (2), 258, (1958).
- (11) Widom B. U.Landman Ed. Statistical mechanics and Statistical methods in theory and applications. Plenum. N.Y. p33.(1977).
- (12) Evans R. Advances in Physics. 28, (2), 143, (1979).
- (13) Robledo A.,Varea C. J.Stat.Phys. 26, (3), 513, (1981).
- (14) Widom B. Phys.Rev.Letters. 34, (16), 999, (1975).
- (15) Sullivan D.E. Phys.Rev.B 20, (10), 3991, (1979).
- (16) Sullivan D.E. J.Chem.Phys. 74, (4), 2604, (1981).
- (17) Peierls R. Phys.Rev.B 18, (4), 2013, (1978).
- (18) Dash J.G. Phys.Rev.B 15, (6), 3136, (1977).
- (19) Moldover M.R., Cahn J.W. Science 207, (7), 1075, (1980).
- (20) Teletzke G.F., Scriyen L.E., Davis H.T. J.Chem.Phys. 77, (11), 5794, (1982).
- (21) Teletzke G.F., Scriyen L.E., Davis H.T. (por publicarse Feb.1983).

- (22) Nakanishi H., Fisher M. Phys.Rev.Letters. 49, (21), 1565, (1982).
- (23) Telo da Gamma M.M., Evans R. (por publicarse en Molecular Physics, 1983).
- (24) Costas M.E., Varea C., Robledo A. (por publicarse 1983).
- (25) Sullivan D.E. J.Chem.Phys. 77, 2632, (1982).

APENDICE I.

Programa de computadora ESPINODAL.

PROGRAMA ESPINODAL

DIMENSION X(8,10),T(5,10)

DIMENSION RRRR(8,10),X2(8,10)

DIMENSION RRRR1(8,10),RRRR2(8,10),RRR1(8,10)

DIMENSION RRRR3(8,10),RRR21(8,10),RRR12(8,10),RRR22(8,10),RRR13(8,10)

DIMENSION R(2),RR(2),RRS(4),TR(5)

DIMENSION RRRR23(8,10),RRR14(8,10),RRR24(8,10)

DIMENSION X1P(8,10)

(COMMON/CONST/PI,ATGLPS,PIPS,WDTE

COMMON/R11,S1,S2,A11,A12,A22,BETA

R11(R1,R2,BETA,S1,S2,A11,A12)=(1./BETA)*(ALOG(R1/(1.-S1*R1-S2*R2)

1)+(0.14*R2)*S1/(1.-S1*R1-S2*R2))-2.*(A11*R1+A12*R2)

/R1P(R1,R2,BETA,S1,S2,A22,A12)=(1./BETA)*(ALOG(R2/(1.-S1*R1-S2*R2)

1)+(0.14*R2)*S2/(1.-S1*R1-S2*R2))-2.*(A12*R1+A22*R2)

R(1,R2,BETA,S1,S2,A11,A12,A22)=(R11*R2)/(1.-S1*R1-S2*R2)-BETA*(R11

2+R1*R1+R2.*A12=R1121/22*R2*R2)

R11(5,1)=PI,1100

IF(PIAT,5,1)GO TO 241

S11(5,1)=S1,R2,A11,A12,A22

GO TO 250

241 R11(5,1)=VKN0,VKN1,VKN2

R11(5,1)=R1,A11

S2=A11*(1.-VKN0)/(1.-VKN1)

A12=R11*(R2*R2+(VKN0-1.))/(S1*S1+(1.-VKN2))

B=R11/(S1*S1+1.)/2/(R2*S2)

A12=S2*(2*(1.-VKN0)+1)/2.

25. R11(5,1)=PI,ATGLPS,PIPS

IF(PIAT,5,1)GO TO 261

R11(5,1)=PIPS

R11(5,1)=T(1),I=1,10,10

26. R11(5,1)=PI,1100

GO TO 27.

261 R11(5,1)=PI,ATGLPS,PIPS

27. R11(5,1)=R1,R2

```

3000  DO 270 K=1, N1+1
4000  IF(IT=0, A, 1)T=(Z)*E(4)E(1)+(K-1)
6000  W(1)=(Z2, S2)/(C1+A1)*E(2)
7000  K=1(C(5,7))
8000  W(1)=E(2)T3(K), S1, C2, A11, A12, A22, A1A
9000  W(1)=(A,7)*E(1)S, A101, A10LKH
10000  W(K)=(S2+S1)/(S1+S2)
20000  W(K)=(C22/(S2+S2))+(A11/(S1+S1)))/((A11/(S1+S1))+(A22/(S2+S2)))
30000  W(K)=(A11/(C1+S1))+2, +(C12/(S1+S2))+(A22/(S2+S2)))/((A11/(S1+S1)
40000  W(1)=E(5,5)W(K), W(K), (W(K)
50000  E(1)=1/(C1*(N+1)+1)
60000  E(2)=1/(C2*(N+1)+1)
70000  W(1)=(5, A1), C(1), B(1), B(2), B(2)
80000  W(1)=E(6,17)
90000  J=1
10000  E=1
11000  I=1
20000  U=1
30000  E=1
40000  N=1
50000  J=1
60000  DO 300 I=1, 2
70000  W(1)=E(1)
80000  DO 300 N=1, N1
90000  E(1)=E(N)
100000  (E(1)SR1)E(1), E(2), E(3), E(4), E(5), E(6)
110000  T(E, E)E(1)E(1)E(1)
120000  T(E, E, 1)E(1)E(1)E(1)
130000  DO 350 I=1, 10
140000  E(1)=E(S(I))
150000  E(1)=E(10, 10, E(1), S1, S2, A11, A12)E(1)E(1)
160000  E(1)=E(10, 10, E(1), S1, S2, A12)E(1)E(1)
170000  E(1)=E(10, 10, E(1), S1, S2, A11, A12, A22)
180000  Y(1)=E(1)/E(1)E(1)
190000  E(1)SR1(I)=E(S(I))
200000  E(1)SR2(I)=1)
30000  Y(1)=Y(1)

```

```

72000 IF (A,LT,1.000,OR,BP,GT,10.0) GO TO 125
73000 F05F(JJ)=BP
74000 X1F(JJ)=X11
75000 JJ=JJ+1
76000 125 F010T(N)=P0*SF1(N)+P0*SF2(N)
77000 I=I+1
78000 IF (I,GT,1.000,OR,GI,GT,1) GO TO 320
79000 IF (C,LT,1.000,OR,GT,1) GO TO 330
80000 IF (D,LT,1.000,OR,LT,1) GO TO 340
81000 F014(L)=P
82000 F012(L)=P
83000 L=L+1
84000 WRITE(6,150)R01,R0,A,R,BP,X11
85000 GO TO 150
86000 320 IF (A,GT,2.000,OR,BP,GT,20.0) GO TO 150
87000 F011(LL)=A
88000 F0121(LL)=A
89000 LL=LL+1
90000 WRITE(6,150)R01,R0,A,R,BP,X11
91000 GO TO 150
92000 330 F012(N)=A
93000 F0122(N)=A
94000 NN=NN+1
95000 WRITE(6,150)R01,R0,A,R,BP,X11
96000 GO TO 150
97000 340 F0123(N)=A
98000 F0123(N)=A
99000 NN=NN+1
100000 900 WRITE(6,150)R01,R0,A,R,BP,X11
101000 150 GO TO 100
102000 GO TO 90
103000 120 DO 130 I=1,NP
104000 F02=0.5(I)
105000 F02=0.5(I,P02,R012,S1,S2,A11,A12)*PETA
106000 F02=0.5(I,P02,R012,S1,S2,A22,A12)*PETA
107000 II=F02,P02,R012,S1,S2,A11,A12,A22
108000 X11=P0/(C+1+P02)
109000 F03SF1(N)=X0
110000 F03SF2(N)=P25(I)
111000 X1(N)=X11

```

```

112000 IF (P.L1,1,2,PR,2,GT,10,0)GO TO 275
113000 PRT(JJ)=99
114000 X1P(JJ)=X11
115000 JJ=JJ+1
116000 275 FCTGT(S)=P(S)+1(C)+P(S)P2(S)
117000 A=44
118000 IF (A.GT,1,AND,P.GT,1)GO TO 550
119000 IF (A.LT,1,AND,P.GT,1)GO TO 340
120000 IF (A.LT,1,AND,P.LT,1)GO TO 370
121000 PRT4(L)=A
122000 PRT4(L)=P
123000 L=L+1
124000 WRITE(6,13)P0,P02,A,P,PR,X11
125000 GO TO 120
126000 350 IF (P.GT,20,1,AND,P.GT,20,0)GO TO 180
127000 PRT4(L)=A
128000 PRT4(L)=P
129000 LL=LL+1
130000 PRT(6,13)P0,P02,A,P,PR,X11
131000 GO TO 120
132000 360 PRT2(NS)=A
133000 PRT2(NS)=P
134000 M=44
135000 WRITE(6,13)P0,P02,A,P,PR,X11
136000 GO TO 120
137000 370 PRT3(S)=A
138000 PRT3(S)=P
139000 P=44
140000 990 WRITE(6,17)P0,P02,A,P,PR,X11
141000 150 CONTINUE
142000 GO TO 120
143000 160 IF (C,10,1)PRT(6,20)P0
144000 IF (C,10,2)PRT(6,21)P0
145000 170 CONTINUE
146000 180 CONTINUE
147000 FC=SC(1)=1./S1
148000 FC=SC(2)=1./S2
149000 P=44
150000 IF (P.L1,1)GO TO 100

```

```
WRITE(6,700)
700 FORMAT(30(/),10X,"LA GRAFICA DE POT VS RQ2 NO SE PUEDE REALIZAR")
      GO TO 80
701 IF(IES.FR.)GO TO 510
      WRITE(6,290)(ROESP1(J),ROESP2(J),J=1,N)
702 FORMAT(4(5X,F10.5))
703 WRITE(6,400)
704 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE POT VS RQ2")
      CALL CARTE(1,ROESP2,ROESP1,1)
705 IF(LL.NF.1)GO TO 601
      WRITE(6,701)
706 FORMAT(30(/),10X,"LA GRAFICA PRIMER CUADRANTE DE POTENCIAL QUINICO
1, MU1>0, MU2>0, NO SE PUEDE REALIZAR")
      GO TO 801
601 IF(IES.FR.)GO TO 510
      WRITE(6,290)(RMU11(J),RMU21(J),J=1,LL)
707 FORMAT(4(5X,F14.7))
708 WRITE(6,411)
709 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE PRIMER CUADRANTE DE RETAMU1 VS RETAMU
12; MU1>0, MU2>0")
      CALL CARTE(LL,RMU21,RMU11,1)
811 IF(NN.NF.1)GO TO 602
      WRITE(6,702)
712 FORMAT(30(/),10X,"LA GRAFICA SEGUNDO CUADRANTE DE POTENCIAL QUINICO
10, MU1<0, MU2>0, NO SE PUEDE REALIZAR")
      GO TO 812
602 IF(IES.FR.)GO TO 520
      WRITE(6,290)(RMU12(J),RMU22(J),J=1,NN)
713 WRITE(6,402)
714 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE SEGUNDO CUADRANTE DE RETAMU1 VS RETA
12; RETAMU1<0, RETAMU2>0")
      CALL CARTE(NN,RMU22,RMU12,1)
802 IF(NN.NF.1)GO TO 603
      WRITE(6,703)
703 FORMAT(30(/),10X,"LA GRAFICA TERCER CUADRANTE DE POTENCIAL QUINICO
1, MU1<0, MU2<0, NO SE PUEDE REALIZAR")
      GO TO 813
603 IF(IES.FR.)GO TO 530
      WRITE(6,290)(RMU13(J),RMU22(J),J=1,NN)
715 WRITE(6,413)
```

```
001 403 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE TERCER CUADRANTE DE BETAMU1 VS BETAMU
002 12;BETAMU1<0,BETAMU2<0")
003 CALL CARTE(C0,PMU23,PMU13,1)
004 503 IF(L,DE,1)GO TO 604
005 WRITE(6,704)
006 704 FORMAT(10(/),10X,"LA GRAFICA DE CUARTO CUADRANTE DE POTENCIAL QUIM
007 TICO,PMU1>0,PMU2<0,NO SE PUEDE REALIZAR")
008 GO TO 304
009 604 IF(JE,DE,1)GO TO 540
010 WRITE(6,290)(PMU14(J),PMU24(J),J=1,L)
011 540 WRITE(6,404)
012 404 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE CUARTO CUADRANTE DE BETAMU1 VS BETAMU
013 12;BETAMU1>0,BETAMU2<0")
014 CALL CARTE(L,PMU24,PMU14,1)
015 804 IF(JJ,DE,1)GO TO 605
016 WRITE(6,705)
017 705 FORMAT(10(/),10X,"LA GRAFICA DE PRESION NO SE PUEDE REALIZAR")
018 GO TO 305
019 605 WRITE(6,405)
020 405 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE PRESION VS FRACCION MOL")
021 CALL CARTE(JJ,REPE,X1P,1)
022 805 IF(A,DE,1)GO TO 606
023 WRITE(6,706)
024 706 FORMAT(10(/),10X,"LA GRAFICA DE DENSIDAD TOTAL NO SE PUEDE REALIZA
025 15")
026 GO TO 306
027 606 WRITE(6,406)
028 406 FORMAT(1H1,/,10X,"GRAFICA DE DENSIDAD TOTAL (R01+R02) VS. FRACCION
029 11CL")
030 CALL CARTE(Y,PGTOT,X1,1)
031 806 CONTINUE
032 230 CONTINUE
033 10 FORMAT(9F10.5)
034 15 FORMAT(2F10.5,I3)
035 20 FORMAT(1,X,"EFECTIVA BINARIA DE VAN DER WAALS",/,10X,"DATOS:",/,15X
036 1,"M1E1/T10=",F10.5,15X,"SIGMA1=",F10.5,5X,"SIGMA2=",F10.5,/,15X,"
037 2ALFA1=",F10.5,5X,"ALFA12=",F10.5,5X,"ALFA22=",F10.5,5X,"BETA=",F10
038 3.5)
```

```

000      30  FORMAT(1F15)
010      40  FORMAT(1,X,"TOLERANCIAS EN BRICES DE CURVA ESPINODAL, PRESION Y PO
020      11ENCIAL, ORDENCOG:11 *+-",14,2X,14,2X,14)
030      50  FORMAT(1,X,"PARAMETROS DE SCOTT Y VAN KONYAENSBERG:",/,20X,"CSI=",F1
040      10.5,/,20X,"DZETA=",F10.5,/,20X,"LAMBDA=",F10.5)
050      60  FORMAT(10X,"NUMERO DE PHOTOS EN LA MALLA DE R01=",15,5X,"PASO=",F10
060      10.5,/,1,X,"NUMERO DE PUNTOS EN LA MALLA DE R02=",15,5X,"PASO=",F10
070      2.5)
080      70  FORMAT(1F1)
090      120  FORMAT(3(1/,17X,"RHO1",15X,"RHO2",15X,"MU1",17X,"MU2",20X,"P",20X,
100      1"X")
110      130  FORMAT(7,12X,F10.5,9X,F10.5,7X,E14.7,3(6X,E14.7))
120      200  FORMAT(7,12X,F10.5,5X,"NO HAY RAICES")
130      210  FORMAT(7,14X,F10.5,5X,"NO HAY RAICES")
140      STOP
150      END
160      SUBROUTINE ESPINO(R0,NC,NR,RES,ADIF)
170      DIMENSION RES(4),P(2)
180      COMMON/PARAM/S1,S2,A11,A12,A22,BETA
190      COMMON/SPIN/R,ATOLFS,IES
200      F11(R1,R2,BETA,S1,S2,A11)=(1./(1.-S1*R1-S2*R2))*((1.-S2*R2)/R1+S1+
210      1*((1.-S2-S1)*R2)/(1.-S1*R1-S2*R2))-2.*BETA*A11
220      F22(R1,R2,BETA,S1,S2,A22)=(1./(1.-S1*R1-S2*R2))*((1.-S1*R1)/R2+S2+
230      1*((1.+(S2-S1)*R1)/(1.-S1*R1-S2*R2))-2.*BETA*A22
240      F12(R1,R2,BETA,S1,S2,A12)=(S1+S2-S1*S1*R1-S2*S2*R2)/((1.-S1*R1-S2*
250      1R2)*(1.-S1*R1-S2*R2))-2.*BETA*A12
260      IF(IES.EQ.1)WRITE(6,21)R0
270      NRG=0
280      NFE=1
290      IF(NC.EQ.1)GO TO 31
300      NRG=N(1)
310      GO TO 20
320      IF(NC.EQ.2)GO TO 31
330      NRG=N(2)
340      IF(NC.EQ.3)GO TO 31
350      NRG=N(3)
360      IF(NC.EQ.4)GO TO 31
370      NRG=N(4)
380      F=F11(R0,R0,BETA,S1,S2,A11)
390      F=F22(R0,R0,BETA,S1,S2,A22)
400      F=F12(R0,R0,BETA,S1,S2,A12)
410      IF(IES.EQ.1)WRITE(6,5)A,3,C
420      GO TO 4

```



```

0000 30 F=F11(R0, R0, BETA, S1, S2, A11)
0100 F=F22(R0, R0, BETA, S1, S2, A22)
0200 (=F12(R0, R0, BETA, S1, S2, A12)
0300 IF(IER, NR, 1)WRITE(6, 5)A, B, C
0400 40 IF(FLAG, EQ, 1)GO TO 70
0500 F11F=A*F-C*C
0600 50 IF(IE, ER, 5)GO TO 50
0700 F10=F10+H(1)
0800 IF(S1+R10+S2+R0, GE, 1.)RETURN
0900 GO TO 60
1000 50 F10=F10+H(2)
1100 IF(IES, RE, 7)WRITE(6, 7)R10
1200 IF(S1+R0+S2+R0, GE, 1.)RETURN
1300 60 IFLAG=1
1400 GO TO 20
1500 70 F5UP=A*F-C*C
1600 80 IFLAG=1
1700 IF(IER, NR, 1)WRITE(6, 6)HINF, HSUP
1800 IF(HINF+HSUP, LT, 0.)GO TO 160
1900 X2=F10
2000 HINF=HSUP
2100 GO TO 90
2200 160 X7=F10
2300 IF(NE, EQ, 1)GO TO 100
2400 X1=F16-F(1)
2500 GO TO 110
2600 110 X1=F16-F(2)
2700 110 XA=(X1+X2)/2.
2800 IF(IER, NR, 1)WRITE(6, 8)X1, X2, XA
2900 IF(NE, EQ, 1)GO TO 120
3000 F=F11(X0, R0, BETA, S1, S2, A11)
3100 F=F22(X0, R0, BETA, S1, S2, A22)
3200 (=F12(X0, R0, BETA, S1, S2, A12)
3300 IF(IER, NR, 1)WRITE(6, 5)A, B, C
3400 GO TO 130
3500 120 F=F11(R0, X0, BETA, S1, S2, A11)
3600 F=F22(R0, X0, BETA, S1, S2, A22)
3700 (=F12(R0, X0, BETA, S1, S2, A12)

```



```

20 FORMAT(2H1,014,5)
21 FORMAT(2Y)
22 FORMAT(1H1)
23 FORMAT(15X,"I",12Y,"I",12X,"I",12Y,"I",12X,"I",12Y,"I")
24 FORMAT(15X,210,3,5(3X,14,3))
25 FORMAT(1H4,14X,25(1,4))
30 FORM=1(1H4,14Y,25(1))
WRITE(6,22)
CALL MINAX(T,TE,TF,I)
DO 1 K=1,5
DO 2 J=1,I
2 Y(I(J))=Y(J)
CALL MINAX(XPL,XMIN,XMAX,I)
XPLD(K)=XMIN
KK=K+N
1 YPLC(KK)=XMAX
KK=2,*N
CALL MINAX(XPLD,XMIN,XMAX,KN)
DO 3 K=1,5
DO 3 J=1,I
3 JG(K,J)=50.*(1.-(Y(J)-XMIN)/(XMAX-XMIN))+1.5
DO 4 K=1,51
2 I(1)=IS(1)
DO 5 J=2,51
1 I(J)=IS(2)
DO 6 II=1,I
DO 7 III=1,I
IF(IG(II,III)-K)7,8,7
8 JJ=64.+(I(III)-I(II))/(I(II)-I(III))+1.5
I(JJ)=IS(1I+2)
7 CONTINUE
37 WRITE(6,35)(L(KK),KK=1,65)
DO 6 KK=1,65
I(KK)=IS(2)
6 CONTINUE
IF(6-51)17,18,17
17 SJ=(K+6)/5.
JK=SJ
IF(I(1)-SJ)9,1,9

```

```
886000 10 SJ=Z-AY-(K+1)*(X+AY-X*TV)/5
887000 WRITE(6,20)SI
888000 9 WRITE(6,21)
889000 IF(K-50)4,16,4
890000 14 DO 11 J=1,55
891000 91 L(J)=TS(1)
892000 WRITE(6,25)
893000 18 WRITE(6,27)XFIN
894000 4 CONTINUE
895000 WRITE(6,23)
896000 DO 12 J=1,6
897000 12 A(J)=T0+(J-1)*(TF-T0)/5
898000 WRITE(6,26)(A(J),J=1,6)
899000 WRITE(6,22)
900000 RETURN
910000 END
920000 SUBROUTINE TMAX(V,VMIN,VMAX,N)
930000 DIMENSION V(250)
940000 VMAX=V(1)
950000 VMIN=V(1)
960000 DO 1 I=2,N
970000 IF(V(I)-VMAX)2,2,3
980000 3 VMAX=V(I)
990000 GO TO 1
100000 2 IF(V(I)-VMIN)1,1,4
110000 4 VMIN=V(I)
120000 1 CONTINUE
130000 RETURN
140000 END
```

Programa de computadora MEZCLAS.

```
100  *RESET  FREE
200  FILE   1(KIND=1,BLOCKSIZE=420,MAXRECSIZE=14,TITLE="L1V.")
300  FILE   2(KIND=1,BLOCKSIZE=420,MAXRECSIZE=14,TITLE="L2V.")
400  FILE   3(KIND=1,BLOCKSIZE=420,MAXRECSIZE=14,TITLE="L1L2.")
500  REAL  MUMAX(2),MUMIN(2),MUP,MU,MUFIX
600  DIMENSION  RO(2,2),RON(2,2),X(2,2),ROT(2),BOME(2)
700  COMMON/PARAM/S1,S2,A11,A12,A22,BETA
800  READ(5,/)S1,S2,A11,A12,A22
900  READ(5,/)TR
100  READ(5,/)MMU,MPRE,NITER
110  READ(5,/)MUMAX(1),MUMAX(2),MUMIN(1),MUMIN(2)
120  READ(5,/)IFIX,NP,IES
130  READ(5,/)RO(1,1),RO(2,1)
140  READ(5,/)RO(1,2),RO(2,2)
150  READ(5,/)MU1,DELMU
160  READ(5,/)IEQ
170  WRITE(6,30)
180  WRITE(6,40)S1,A11,S2,A22,A12
190  AVKON=(S2-S1)/(S1+S2)
200  BVKON=((A22/(S2*S2))-A11/(S1*S1))/((A11/(S1*S1))+A22/(S2*S2))
210  CVKON=((A11/(S1*S1))-2.*(A12/(S1*S2))+A22/(S2*S2))/((A11/(S1*S1)
220  1)+A22/(S2*S2))
230  WRITE(6,50)AVKON,BVKON,CVKON
240  BETA=(27.*S1)/(8.*A11*TR)
250  WRITE(6,60)TR,BETA
260  WRITE(6,70)MMU,MPRE,MUMAX(1),MUMIN(1),MUMAX(2),MUMIN(2),IES
270  IF(IFIX.EQ.3)GO TO 80
280  WRITE(6,90)IFIX,NP,RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
290  GO TO 100
300  80  WRITE(6,110)RO(1,1),RO(1,2),RO(2,1),RO(2,2),RO(3,1),RO(3,2)
310  100  WRITE(6,120)MUP,DELMU
320  IF(IEQ.EQ.1)GO TO 95
330  IF(IEQ.EQ.1)GO TO 955
340  IF(IEQ.EQ.2)GO TO 94
350  WRITE(3,112)NP
```

```
28500      GO TO 950
28600      955 WRITE(1,1112)NP
28700      GO TO 950
28800      940 WRITE(2,1112)NP
28900      1112 FORMAT(I5)
29000      950 FF=(#DYAX(IFIX)-#UMIN(IFIX))/(NF-1)
30000      WRITE(6,130)MF,IFIX
31000      IF(IES.EQ.2)WRITE(6,129)
32000      TOLMU=10**(-NMF)
33000      DO 140 I=1,NP
34000      #MIFIX=#UMIN(IFIX)+(I-1)*MF
35000      #TOLPE=10**(-NPRE)
36000      MU=#MU
37000      DO 150 NC=1,NITER
38000      IF(NC.GT.1)GO TO 160
39000      IF(IFIX.EQ.1)GO TO 170
40000      CALL DELPRE(MU,MUFIX,RO,RON,DP1,P1,P2,IES,TOLMU)
41000      IF(IES.EQ.2)GO TO 171
42000      WRITE(6,180)MU,MUFIX,P1,P2,DP1
43000      WRITE(6,190)RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
44000      WRITE(6,390)RON(1,1),RON(2,1),RON(1,2),RON(2,2)
45000      171 GO TO 160
46000      170 CALL DELPRE(MUFIX,MU,RO,RON,DP1,P1,P2,IES,TOLMU)
47000      IF(IES.EQ.2)GO TO 172
48000      WRITE(6,180)MUFIX,MU,P1,P2,DP1
49000      WRITE(6,190)RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
50000      WRITE(6,390)RON(1,1),RON(2,1),RON(1,2),RON(2,2)
51000      172 CONTINUE
52000      160 MI=#MU+DELMI
53000      IF(IFIX.EQ.1)GO TO 200
54000      CALL DELPRE(MU,MUFIX,RO,RON,DP2,P1,P2,IES,TOLMU)
55000      IF(IES.EQ.2)GO TO 173
56000      WRITE(6,180)MU,MUFIX,P1,P2,DP2
57000      WRITE(6,190)RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
58000      WRITE(6,390)RON(1,1),RON(2,1),RON(1,2),RON(2,2)
59000      173 GO TO 210
60000      200 CALL DELPRE(MUFIX,MU,RO,RON,DP2,P1,P2,IES,TOLMU)
61000      IF(IES.EQ.2)GO TO 174
```

```

62000 WRITE(6,180)MUFIX,MU,P1,P2,DP2
63000 WRITE(6,190)RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
64000 WRITE(6,390)RON(1,1),RON(2,1),RON(1,2),RON(2,2)
65000 174 CONTINUE
66000 210 CS=DP1+DP2
67000 IF(CS.LT.0.0)GO TO 220
68000 D1=ABS(DP1)
69000 D2=ABS(DP2)
70000 IF(D2.GT.D1) GO TO 230
71000 DP1=DP2
72000 GO TO 240
73000 230 DELMU=-DELMU
74000 ML=MU*DELMU
75000 240 DO 250 K=1,2
76000 DO 250 J=1,2
77000 250 RC(J,K)=RON(J,K)
78000 150 CONTINUE
79000 220 AMU2=MU
80000 AMU1=MU-DELMU
81000 310 ML=(AMU1+AMU2)/2.
82000 IF(IFIX.EQ.1)GO TO 260
83000 CALL DELPRE(MU,MUFIX,RO,RON,DP,P1,P2,IES,TCLMU)
84000 IF(IES.EQ.2)GO TO 175
85000 WRITE(6,180)MUFIX,MU,P1,P2,DP
86000 WRITE(6,190)RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
87000 WRITE(6,390)RON(1,1),RON(2,1),RON(1,2),RON(2,2)
88000 175 GO TO 270
89000 260 CALL DELPRE(MUFIX,MU,RO,RON,DP,P1,P2,IES,TOLMU)
90000 IF(IES.EQ.2)GO TO 176
91000 WRITE(6,180)MUFIX,MU,P1,P2,DP
92000 WRITE(6,190)RO(1,1),RO(2,1),RO(1,2),RO(2,2)
93000 WRITE(6,390)RON(1,1),RON(2,1),RON(1,2),RON(2,2)
94000 176 CONTINUE
95000 270 IF(ABS(IP).LT.TCLPE)GO TO 280
96000 CS=DP*DP2
97000 IF(CS.LT.0.0)GO TO 290
98000 DP2=DP
99000 AMU2=MU
100000 DO 300 K=1,2
101000 DO 300 J=1,2

```

```

02000 300 FC(J,K)=PCN(J,K)
03000 GO TO 310
04000 290 IF1=DF
05000 AM1=MU
06000 DO 320 K=1,2
07000 DO 320 J=1,2
08000 320 FC(J,K)=PCN(J,K)
09000 321 CONTINUE
10000 GO TO 310
11000 280 DO 370 IF=1,2
12000 ROT(IF)=PCN(1,IF)+PCN(2,IF)
13000 X(1,IF)=PCN(1,IF)/ROT(IF)
14000 370 X(2,IF)=PCN(2,IF)/ROT(IF)
15000 FF=(27.*S1*S1)*(P1+P2)/(2.*A11)
16000 IF(ROT(1).GT.ROT(2))GO TO 371
17000 RFASC=ROT(2)
18000 RFENC=ROT(1)
19000 XFASC=X(2,2)
20000 XFENC=X(2,1)
21000 GO TO 377
22000 371 RFASC=ROT(1)
23000 RFENC=ROT(2)
24000 XFASC=X(2,1)
25000 XFENC=X(2,2)
26000 372 DELTA=1./(1.-(S1*(1.-XFASC)+S2*XFASC)*RFASC)-1./(1.-(S1*(1.-XFENC)
27000 2)+S2*XFENC)*RFENC)-2.*BETA*((A11*(1.-XFASC)*(1.-XFASC)+2.*A12*XFAS
28000 2*(1.-XFASC)+A22*XFASC*XFASC)*RFASC-(A11*(1.-XFENC)*(1.-XFENC)+2
29000 3A12*(1.-XFENC)+XFENC*A22*XFENC*XFENC)*RFENC)
30000 IF(ICS.(0,2))GO TO 179
31000 WRITE(6,373)DELTA
32000 373 FORMAT(2(/),11X,"DELTA=",7X,214.7)
33000 179 IF(IFS.(0,2))GO TO 361
34000 WRITE(6,371)X(1,1),X(2,1),X(1,2),X(2,2),PR,TR
35000 WRITE(6,372)PCN(1,1),PCN(2,1),PCN(1,2),PCN(2,2)
36000 WRITE(6,373)P1,P2,DP
37000 IF(IFIX.PR.1)GO TO 341
38000 WRITE(6,351)MU,MUFIN
39000 GO TO 361

```



```

0000 340 WRITE(6,367)MUFIX,MU
0100      GO TO 360
0200 361 IF(IFIX.EQ.1)GO TO 362
0300      WRITE(6,367)
0400      DO 401 IF=1,2
0410      FCME(IF)=- (RON(1,IF)+RON(2,IF))*ALGG(1.-S1*RON(1,IF)-S2*RON(2,IF)
0420      1)-BETA*(A11*RON(1,IF)*RON(1,IF)+2.*A12*RON(1,IF)*RON(2,IF)+A22*RO
0430      2N(2,IF)*RON(2,IF))-LON(1,IF)*(1.-ALOG(RON(1,IF)))-RON(2,IF)*(1.-A
0440      3LOG(RON(2,IF)))-MU*RON(1,IF)-MUFIX*RON(2,IF)
0500      IF(IFIX.EQ.2)WRITE(6,395)X(2,IF),PR,RON(1,IF),RON(2,IF),MU,MUFIX,
0600      1DF,DELTAH,BOYE(IF)
0700 401 CONTINUE
0710      IF(IEQ.EQ.1)GO TO 360
0720      IF(JEQ.EQ.1)GO TO 910
0730      IF(IEQ.EQ.2)GO TO 920
0740      WRITE(3,1111)MU,MUFIX
0750      GO TO 360
0760 910 WRITE(1,1111)MU,MUFIX
0770      GO TO 360
0780 920 WRITE(2,1111)MU,MUFIX
0790 1111 FORMAT(2E14.7)
0800      GO TO 360
0900 362 WRITE(6,367)
1000      DO 402 IF=1,2
1010      FCME(IF)=- (RON(1,IF)+RON(2,IF))*ALOG(1.-S1*RON(1,IF)-S2*RON(2,IF)
1020      1)-BETA*(A11*RON(1,IF)*RON(1,IF)+2.*A12*RON(1,IF)*RON(2,IF)+A22*RO
1030      2N(2,IF)*RON(2,IF))-RON(1,IF)*(1.-ALOG(RON(1,IF)))-RON(2,IF)*(1.-A
1040      3LOG(RON(2,IF)))-MUFIX*RON(1,IF)-MU*RON(2,IF)
1050      WRITE(6,395)X(2,IF),PR,RON(1,IF),RON(2,IF),MUFIX,MU,DP,DELTAH,BOY
1100      1E(IF)
1200 402 CONTINUE
1210      IF(IEQ.EQ.1)GO TO 360
1220      IF(JEQ.EQ.1)GO TO 930
1230      IF(IEQ.EQ.2)GO TO 940
1240      WRITE(3,1111)MUFIX,AD
1250      GO TO 360
1260 930 WRITE(1,1111)MUFIX,MU
1270      GO TO 360
1280 940 WRITE(2,1111)MUFIX,AD

```

```

53000 360 DEL MU=ABS(DEL MU)
54000      MU(=MU)
55000      IC 400 K=1,2
56000      DO 400 J=1,2
57000 400 FC(J,K)=RON(J,K)
58000 140 CONTINUE
58200      IF(IEQ,EO,.)GO TO 111
58500      LOCK (IEQ)
58600 111 CONTINUE
59000      10 FORMAT(8F10.8)
60000      20 FORMAT(10I5)
61000      30 ICFMAT(10X,'DIAGRAMA DE FASES PARA LA MEZCLA PINARIA DE VAN DER W
62000      1/LS',2(/),38X,'DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA',2(/),35X,'DIVISION
63000      21 ESTUDIOS DE POSGRADO',2(/),42X,'FACULTAD DE QUIMICA. UNAN',2(/)
64000      355X,'OCTUBRE 1981',3(/))
65000      40 FORMAT(14X,'PARAMETROS DE LA MEZCLA:',2(/),35X,'SIGMA 1=',F9.5,5X
66000      1'ALFA 11=',F9.5,2(/),35X,'SIGMA 2=',F9.5,5X,'ALFA 22=',F9.5,2(/),
67000      2 46X,'ALFA 12=',F9.5,3(/))
68000      50 FORMAT(10X,'PARAMETROS DE SCOTT Y VAN KONYENBURG:',2(/),47X,'CSI
69000      1  =',F9.5,2(/),47X,'DZETA =',F9.5,2(/),47X,'LAMBDA=',F9.5,3(/))
70000      60 FORMAT(10X,'TEMPERATURAREDUcida(T/TC)=' ,F10.8,5X,"BETA(1/KT)=",F1
71000      1.5,3(/))
72000      70 FORMAT(10X,'PARAMETROS DEL CALCULO:',2(/),33X,'TOLERANCIAS',2(/),
73000      13X,'EQT.QUIMICO 1L**-(',I3,')',PRESION 1L**(-',I3,')',2(/),33X,'RE
74000      2ION DE BUSQUEDA.',F10.5,'LE.MU1.GE',F10.5,2(/),52X,F10.5,'LE.MU2.
75000      3E.',F10.5,2(/),33X,'OPCION DE ESCRITURA(0=CORTA,1=LARGA,2=TABLA)=
76000      4,12,2(/))
77000      90 FORMAT(10X,'SE RECORRE MU',J2,5X,'NUMERO DE PUNTOS',J4,2(/),14X,'
78000      1/ALCES INICIALES PARA LA DENSIDAD',2(/),46X,'REGION 1:R01=',F9.5,
79000      2X,'R02=',F9.5,2(/),46X,'REGION 2:R01=',F9.5,5X,'R02=',F9.5,2(/))
80000      110 FORMAT(10X,'TRES FASES. VALORES INICIALES PARA LA DENSIDAD',56X,'
81000      1 REGION 1:R01=',F9.5,5X,'R02=',F9.5,2(/),56X,'REGION 2:R01=',F9.5,5
82000      2,'R02=',F9.5,2(/),56X,'REGION 3:R01=',F9.5,5X,'R02=',F9.5,2(/))
83000      120 FORMAT(10X,"VALOR INICIAL DE POTENCIAL QUIMICO=",F10.5,5X,"INTERV
84000      1LC=",F10.8,5(/))
85000      130 FORMAT(10X,'PASC=',I14,7,5X,'MU(',I2,')F1J0')
86000      180 ICFMAT(10X,'MU1=',1PE14.7,2X,'MU2=',1PE14.7,2X,'P1=',1PE14.7,2X,'
87000      12=',1PE14.7,2X,'DELTA(PRESION)=' ,1PE14.7)
88000      322 FORMAT(10X,'DENSIDADES DE EQUILIBRIO.',2(/),29X,'FASE1:R01=',F9.5
89000      1' R02=',F9.5,2(/),29X,'FASE2:R01=',F9.5,' R02=',F9.5)

```

```

0000 330 FORMAT(10X,'PRESIONES DE EQUILIBRIO.',2(/),29X,'FASE1:P=',1PE14.7,
1000 15X,'FASE2.P=1',1PE14.7,2(/),40X,'DELTA(PRESION)=' ,1PE14.7)
2000 350 FORMAT(10X,'POTENCIALES QUIMICOS DE EQUILIBRIO.',2(/),29X,'MU1=' ,
3000 1PE14.7,5X,'MU2=' ,1PE14.7)
4000 190 FORMAT(10X,'DENSIDADES:',/,21X,'(INICIALES) FASE1:RO1=' ,F9.5,' RO2
5000 1=' ,F9.5,5X,'FASE2:RO1=' ,F9.5,' RO2=' ,F9.5)
6000 390 FORMAT(21X,'(FINALES)FASE1:RO1=' ,F9.5,' RO2=' ,F9.5,5X,'FASE2:RO1='
7000 1 ,F9.5,' RO2=' ,F9.5)
8000 380 FORMAT(2(/),10X,'FRACCIONES MOL DE EQUILIBRIO.',2(/),29X,'FASE1:X1
9000 1=' ,F9.5,' X2=' ,F9.5,2(/),29X,'FASE2:X1=' ,F9.5,' X2=' ,F9.5,/,10X,'P
0000 2PRESION REDUCIDA DE EQUILIBRIO=' ,1PE14.7,2(/),10X,'TEMPERATURA REDU
1000 3CIDA DE EQUILIBRIO=' ,F14.7)
2000 129 FORMAT(5(/),7X,"X2",13X,"PP",10X,"RO1",9X,"RO2",12X,"MU1",14X,"MU2
3000 1",12X,"DELTAP",9X,"DELTAH",9X,"BOMEGA")
4000 395 FORMAT(2(/),2X,F10.8,2X,E14.7,2(2X,F10.8),4(2X,E14.7),2X,E14.7)
6000 367 FORMAT(5(/))
7000 STOP
8000 END
9000 SUBROUTINE DELPRE (AMU1,AMU2,RO1,RO,DPRE,F1,P2,IES,TOL)
0000 COMMON/FAKAM/S1,S2,A11,A12,A22,BETA
1000 DIMENSION RO1(2,2),RO(2,2)
2000 F(R1,P2,S1,S2,A11,A12,A22,BETA)=(F1+F2)/(BETA*(1.-S1*R1-S2*R2))- (A
3000 111*R1*R1+2.*A12*R1*R2+A22*R2*R2)
4000 IF(IES.EQ.1)WRITE(6,10)AMU1,AMU2,RO1(1,1),RO1(2,1),RO1(1,2),RO1(2,
5000 1 2)
6000 F1=RO1(1,1)
7000 F2=RO1(2,1)
8000 CALL POTQUI(AMU1,AMU2,F1,R2,R11,R12,TOL,50,IES)
9000 IF(IES.EQ.1)WRITE(6,20)AMU1,AMU2,R1,R2,R11,R12
0000 F1=RO1(1,2)
1000 F2=RO1(2,2)
2000 CALL POTQUI(AMU1,AMU2,F1,R2,R21,R22,TOL,50,IES)
3000 IF(IES.EQ.1)WRITE(6,30)AMU1,AMU2,R1,R2,R21,R22
4000 F1=F(R11,R12,S1,S2,A11,A12,A22,BETA)
5000 F2=F(R21,R22,S1,S2,A11,A12,A22,BETA)
6000 DPRE=F1-P2
7000 IF(IES.EQ.1)WRITE(6,40)F1,F2,DPRE
8000 R(1,1)=R11

```

```

0000      FC(2,1)=P12
0100      FC(1,2)=R21
0200      FC(2,2)=R22
0300      IF(IES.F9.1)WRITE(6,50)RO(1,1),FO(2,1),PO(1,2),RO(2,2)
0400      10 FORMAT(11Y,S(1*)), ' SUBROUTINA DELFRE ',S(1*),/,10X,' DATOS INICIAL
0500      11S: MU1=',E14.7,' MU2=',F14.7,/,26X,' FASE1.R1=',F9.5,' R2=',F9.5,
0600      27,26X,' FASE2.R1=',F9.5,' R2=',F9.5)
0700      20 FORMAT(10Y,' FASE1:MU1=',E14.7,' MU2=',E14.7,' INICIAL.R1=',F9.5,' R
0800      12=',F9.5,/,15X,' SALIDA POTQUI.R1=',F9.5,' R2=',F9.5)
0900      30 FORMAT(11Y,' FASE2:MU1=',E14.7,' MU2=',E14.7,' INICIAL.P1=',F9.5,' R
1000      12=',F9.5,/,15X,' SALIDA POTQUI.R1=',F9.5,' R2=',F9.5)
1100      40 FORMAT(10Y,' PRESION(FASE1)=',E14.7,5X,' PRESION(FASE2)=',E14.7,5X,'
1200      1DELTA(PRESION)=',F14.7)
1300      50 FORMAT(10X,' DENSIDADES ENCONTRADAS EN POTQUI:',/,25X,' FASE1.R01=',
1400      1F9.5,5X,' R02=',F9.5,/,25X,' FASE2.R01=',F9.5,5X,' R02=',F9.5)
1500      RETURN
1600      END
1700      SUBROUTINE POTQUI(AMU1,AMU2,RO11,RO21,RO1,RO2,TOL,NUMAX,IES)
1800      COMMON/PARAM/ S1,S2,A11,A12,A22,BETA
1900      F1(S1,S2,A11,A12,RO1,RO2,AMU1,BETA)=(1.-S1*RO1-S2*RO2)*ALOG(RO1/
2000      1 (1.-S1*RO1-S2*RO2))+(FO1+PO2)*S1-(BETA*2.*(A11*RO1+A12*RO2)+AMU1)
2100      2 *(1.-S1*RO1-S2*RO2)
2200      F11(S1,S2,A11,A12,RO1,RO2,AMU1,BETA)=(1.-S2*RO2)/RO1-S1*ALOG(RO1/(
2300      1 1.-S1*RO1-S2*RO2))+4.*BETA*S1*A11*RO1+2.*BETA*(S1*A12+S2*A11)*RO2+
2400      2 S1-2.*BETA*A11+S1*AMU1
2500      F12(S1,S2,A11,A12,RO1,RO2,AMU1,BETA)=2.*BETA*(S2*A11+S1*A12)*RO1-
2600      1 S2*ALOG(RO1/(1.-S1*RO1-S2*RO2))+4.*BETA*S2*A12*RO2+S1+S2-2.*BETA*
2700      2 A12+S2*AMU1
2800      F2(S1,S2,A12,A22,RO1,RO2,AMU2,BETA)=(1.-S1*RO1-S2*RO2)*ALOG(RO2/(
2900      1 1.-S1*RO1-S2*RO2))+(FO1+PO2)*S2-(BETA*2.*(A12*RO1+A22*RO2)+AMU2)*
3000      2 (1.-S1*RO1-S2*RO2)
3100      F22(S1,S2,A12,A22,RO1,RO2,AMU2,BETA)=(1.-S1*RO1)/RO2-S2*ALOG(RO2/
3200      1 (1.-S1*RO1-S2*RO2))+2.*BETA*(S2*A12+S1*A22)*RO1+4.*BETA*S2*A22*
3300      2 RO2+S2-2.*BETA*A22+S2*AMU2
3400      F21(S1,S2,A12,A22,RO1,RO2,AMU2,BETA)=2.*BETA*(S1*A22+S2*A12)*RO2-
3500      1 S1*ALOG(RO2/(1.-S1*RO1-S2*RO2))+4.*BETA*S1*A12*RO1+S1+S2-2.*BETA*
3600      2 A12+S1*AMU2
3700      DO 13 J=1,NUMAX

```

```
END      DET1=F12(S1,S2,A11,A12,R011,R021,AMU1,BETA)*F2(S1,S2,A12,A22,R011,
000      1 R021,AMU2,BETA)-F22(S1,S2,A12,A22,R011,R021,AMU2,BETA)*F1(S1,S2,
000      2A11,A12,R011,R021,AMU1,BETA)
000      DET2=F21(S1,S2,A12,A22,R011,R021,AMU2,BETA)*F1(S1,S2,A11,A12,R011,
000      1R021,AMU1,BETA)-F11(S1,S2,A11,A12,R011,R021,AMU1,BETA)*F2(S1,S2,A1
000      22,A22,R011,R021,AMU2,BETA)
000      DET=F11(S1,S2,A11,A12,R011,R021,AMU1,BETA)*F22(S1,S2,A12,A22,R011,
000      1R021,AMU2,BETA)-F12(S1,S2,A11,A12,R011,R021,AMU1,BETA)*F21(S1,S2,
000      2A12,A22,R011,R021,AMU2,BETA)
000      F01=DET1/DET
000      F02=DET2/DET
000      F01=R011+DET1
000      F02=R021+DET2
000      F1=F1(S1,S2,A11,A12,R01,R02,AMU1,BETA)
000      F2=F2(S1,S2,A12,A22,R01,R02,AMU2,BETA)
000      IF(IES.EQ.1)*WRITE(6,20)J,DET1,H1,R01,DET2,H2,R02
000      IF(ABS(DELRO1).LE.TOL.AND.ABS(DELRO2).LE.TOL)GO TO 30
000      F011=F01
000      F021=F02
000  10  CONTINUE
000      WRITE(6,40)MUFAX,DET1,DET2,R01,R02
000      RETURN
000  30  IF(IES.EQ.1)*WRITE(6,50)AMU1,AMU2,R01,R02
000      RETURN
000  20  FORMAT(10X,'ITERACION',I3,/,19X,'DELRO1=',F10.7,5X,'H1=',F10.7,10X
000      1,'R01=',F10.7,/,19X,'DELRO2=',F10.7,5X,'H2=',F10.7,10X,'R02=',F10.
000      27,2(/))
000  40  FORMAT(10X,"NO CONVERGE EN",I3,"ITERACIONES",/,40X,"DELPOI=",F10.7
000      1,5X,'DELRO2=',F10.7,/,10X,'ULTIMAS APROXIMACIONES',/,15X,'R01=',F1
000      20.7,10X,'R02=',F10.7)
000  50  FORMAT(10X,'PARA MU1=',F10.7,' Y MU2=',F10.7,/,10X,'LAS DENSIDADES
000      1 SON: R01=',F10.7,' R02=',F10.7,5(/))
000      END
```

Programa de computadora TRIPLE

```

100      48851  FFFB
300      DIMENSION MU11(100),MU12(100),MU21(100),MU22(100)
500      DIMENSION MU31(100),MU32(100)
700      DIMENSION SOL1(3),SOL2(3)
900      REAL MU11,MU12,MU21,MU22,MU31,MU32
1100     READ(1,155)NP
1210     66  FORMAT(3X,(2)
1300     DO 10 J=1,NP
1500     10  READ(1,156) MU11(J),MU12(J)
1565     67  FORMAT(5X,2(5X,F14.7))
1700     SUM1=0.0
1900     SUM2=0.0
2000     SUM12=0.0
2100     SUMC1=0.0
2300     DO 20 J=1,NP
2500     SUM1=SUM1+MU11(J)
2700     SUM2=SUM2+MU12(J)
2900     SUMC1=SUMC1+MU11(J)+MU12(J)
3100     20  SUM12=SUM12+MU11(J)*MU12(J)
3300     YP=SUM1/NP
3500     YF=SUM2/NP
3700     SXC=(SUMC1-SUM1*(SUM1/NP))/(NP-1.)
3900     SYF=(SUM12-SUM1*(SUM2/NP))/(NP-1.)
4100     B1=SXY/SXC
4300     A1=YP-B1*YF
4400     WRITE(6,44)
4450     44  FORMAT(3(/))
4500     WRITE(6,47)A1,B1
4700     READ(2,155)NP
4750     WRITE(6,44)
4900     DO 30 J=1,NP
5100     30  READ(2,156) MU21(J),MU32(J)
5300     SUM1=0.0
5500     SUM2=0.0
5700     SUM12=0.0

```

```

5900      SUMC1=0.0
6100      DO 25 J=1, NP
6300      SUM1=SUM1+MU21(J)
6500      SUM2=SUM2+MU22(J)
6700      SUMC1=SUMC1+MU21(J)*MU21(J)
6900      25  SUM12=SUM12+MU21(J)*MU22(J)
7100      XE=SUM1/NP
7300      YE=SUM2/NP
7500      SXC=(SUMC1-SUM1*SUM1/NP)/(NP-1.)
7700      SYX=(SUM12-SUM1*SUM2/NP)/(NP-1.)
7900      F2=SXY/SXC
8100      L2=YB-B2*XB
8200      WRITE(6,44)
8300      WRITE(6,67)A2,B2
8500      READ(3,155) NP
8550      WRITE(6,44)
8570      125  READ(3,156) MU31(K),MU32(K)
9100      SUM1=0.0
9300      SUM2=0.0
9500      SUM12=0.0
9700      SUMC1=0.0
9900      DO 50 J=1, NP
10100     SUM1=SUM1+MU31(J)
10300     SUM2=SUM2+MU32(J)
10500     SUMC1=SUMC1+MU31(J)*MU31(J)
10700     50  SUM12=SUM12+MU31(J)*MU32(J)
10900     XB=SUM1/NP
11100     YB=SUM2/NP
11300     SXC=(SUMC1-SUM1*SUM1/NP)/(NP-1.)
11500     SYX=(SUM12-SUM1*SUM2/NP)/(NP-1.)
11700     F3=SYX/SXC
11900     L3=YB-B3*XB
12100     WRITE(6,44)
12150     WRITE(6,67)A3,B3
12300     SOL1(1)=(A2-B1)/(B1-B2)
12500     SOL2(1)=A1+B1+SOL1(1)
12700     SOL1(2)=(A3-B2)/(B2-B3)
12900     SOL2(2)=A2+B2+SOL1(2)

```

```
13400 SOL1(3)=(A1-A3)/(C3-B1)
13500 SOL2(3)=A5+A7+SOL1(3)
13650 WRITE(7,8)SOL1(1),SOL1(2),SOL1(3)
13750 WRITE(7,8)SOL2(1),SOL2(2),SOL2(3)
13850 88 FORMAT(5X,3E14.7)
13950 AMU1=(SOL1(1)+SOL1(2)+SOL1(3))/3.
14050 AMU2=(SOL2(1)+SOL2(2)+SOL2(3))/3.
14150 D11=ABS(AMU1-SOL1(1))
14250 D12=ABS(AMU1-SOL1(2))
14350 D13=ABS(AMU1-SOL1(3))
14450 D21=ABS(AMU2-SOL2(1))
14550 D22=ABS(AMU2-SOL2(2))
14650 D23=ABS(AMU2-SOL2(3))
14750 WRITE(7,6)
14850 60 FORMAT(5(1))
14950 WRITE(6,7)AMU1,AMU2
15050 WRITE(6,5)
15150 WRITE(6,55)D11,D12,D13,D21,D22,D23
15250 55 FORMAT(5X,3(5X,3E14.7),/,5X,3(5X,3E14.7))
15350 155 FORMAT(I2)
15450 156 FORMAT(2E14.7)
15550 END
```


Programa de computadora SIGMA.

```

100  $RESET FREE
200  $SET LINEINFO
300      DIMENSION TSHD(50),ERS(50)
400      DIMENSION AL(2,2),RR(2,900),ROME(900),FF(2,900),AT(2,900)
500      DIMENSION RO(2,2),LA(2),L(2),AM(2,2),X(900),INT(2),F(5)
600      DIMENSION RA1(900),RA2(900),RP1(900),RP2(900)
700      DIMENSION R(900,2),RA(200,2)
800      DIMENSION Y(900),R1(900),R2(900),RN1(900),RN2(900)
900      DIMENSION ER1(900),ER2(900),SUME(900),RNT(900)
000      REAL LAMDA1,LAMDA2,I1,I2,II1,II2
100      REAL M11,M12,M21,M22,LA,L,INT
200      RM11(S1,S2,R1,R2)=(1./sqrt(1.-S1*R1-S2*R2))*((1.-S2*R2)/(R1+S1*(1.+(S1-
300      1S2)*R2)/(1.-S1*R1-S2*R2))
400      RM22(S1,S2,R1,R2)=(1./sqrt(1.-S1*R1-S2*R2))*((1.-S1*R1)/(R2+S2*(1.+(S2-
500      1S1)*R1)/(1.-S1*R1-S2*R2))
600      RM12(S1,S2,R1,R2)=(1./sqrt(1.-S1*R1-S2*R2))*(S2+S1*((1.+(R2-S1)*R1)/(1
700      1.-S1*R1-S2*R2)))
800      RM21(S1,S2,R1,R2)=(1./sqrt(1.-S1*R1-S2*R2))*(S1+S2*((1.+(R1-S2)*R2)/(1
900      1.-S1*R1-S2*R2)))
000      READ(5,/)S1,S2,A11,A12,A22
100      AVKON=(S2-S1)/(S1+S2)
200      BVKON=((A22/(S2*S2))-(A11/(S1*S1)))/((A11/(S1*S1))+(A22/(S2*S2)))
300      CVKON=((A11/(S1*S1))-2*(A12/(S1*S2))+(A22/(S2*S2)))/((A11/(S1*S1)
400      1)+(A22/(S2*S2)))
500      READ(5,/)IES,NB,NIT
600      15 FORMAT(5I5)
700      READ(5,/)CIN,FP
800      1070 READ(5,/)TR
900      BETA=(27.*S1/(8.*A11*TR))
000      READ(5,/)RO(1,1),RO(1,5),RO(2,1),RO(2,5)
100      READ(5,/)AMU1,AMU2
200      WRITE(6,31)
300      31 FORMAT(1H1)
400      WRITE(6,16)
500      16 FORMAT(/,20X,"PERFIL DE DENSIDAD PARA LA REZCLA DE VAN DER HAALS")

```

```
6600 WRITE(6,30)S1,S2,A11,A12,A22,TR,BETA
6700 WRITE(6,32)
6800 WRITE(6,5000)AVKONJ,BVKUN,CVKON
6900 5000 FORMAT(10X,'PARAMETROS DE SCOTT Y VAN KONYNENBURG:',2X/,47X,'CSI
7000 1 =',F9.5,2(/),47X,'ZETA =',F9.5,2(/),47X,'LAMBDA =',F9.5,3(/))
7100 WRITE(6,5001)
7200 5001 FORMAT(3(/))
7300 WRITE(6,40)R0(1,1),R0(1,2),R0(2,1),R0(2,2),AMU1,AMU2
7400 WRITE(6,1122)NP
7500 1122 FORMAT(/,10X,"NUMERO DE PUNTOS",2X,I5)
7600 3010 DO 60 I=1,2
7700 A=R0(I,1)
7800 B=R0(I,2)
7900 43 M11=BM11(S1,S2,A,B)/BEIA
8000 M12=BM12(S1,S2,A,B)/BEIA
8100 M21=BM21(S1,S2,A,B)/BEIA
8200 M22=BM22(S1,S2,A,B)/BEIA
8300 D=(R0(1,1)+R0(1,2))/(1-S1*R0(1,1)-S2*R0(1,2))-BETA*(A11*R0(1,1)*R
8400 0(1,1)+2.*A12*R0(1,1)*R0(1,2)+A22*R0(1,2)*R0(1,2))
8500 44 AA=M11*M22-M12*M21
8600 BB=2.*(A22*M11+A11*M22-A12*(M12+M21))
8700 CC=4.*(A11*A22-A12*A12)
8800 65 DIS=BB*BB-4.*AA*CC
8900 800 IF(DIS.GT.0.0)GO TO 70
9000 WRITE(6,80)DIS
9100 STOP
9200 70 LA(1)=1.+((-RR+SQRT(DIS))/2.*AA)
9300 LA(2)=1.+((-RR-SQRT(DIS))/2.*AA)
9400 810 ICOMP=0
9500 DO 90 J=1,2
9600 IF(LA(J).GT.0.0)GO TO 90
9700 ICOMP=ICOMP+1
9800 LA(J)=0.0
9900 90 CONTINUE
10000 IF(ICOMP.EQ.0)GO TO 100
10100 IF(ICOMP.EQ.1)GO TO 91
10200 WRITE(6,110)
10300 STOP
```

```
7400 91 IF(LA(1).EQ.0.0)GO TO 75
7500     IF(LA(2).EQ.0.0)GO TO 76
7600 95 IF(IES.EQ.7)GO TO 46
7700     WRITE(6,115)IA(1)
7800 46 L(I)=SQRT(LA(2))
7900     GO TO 60
8000 96 IF(IES.EQ.1)GO TO 47
8100     WRITE(6,115)IA(2)
8200 47 L(I)=SQRT(LA(1))
8300     GO TO 60
8400 100 DO 120 J=1,2
8500 120 LA(J)=SQRT(LA(I))
8600 820 IF(LA(1).GT.LA(2))GO TO 130
8700     L(I)=LA(1)
8800     GO TO 60
8900 130 L(I)=LA(2)
9000 60 CONTINUE
9100     WRITE(6,150)(L(I),I=1,2)
9200 48 AM(1,1)=-((RO(1,1)-RO(2,1))/(L(1)+L(2)))*I(2)
9300     AM(1,2)=-((RO(1,2)-RO(2,2))/(L(1)+L(2)))*I(2)
9400     AM(2,1)=-((RO(1,1)-RO(2,1))/(L(1)+L(2)))*I(1)
9500     AM(2,2)=-((RO(1,2)-RO(2,2))/(L(1)+L(2)))*I(1)
9600     WRITE(6,165)AM(1,1),AM(1,2),AM(2,1),AM(2,2)
9700 79 X1=CIN/L(1)
9800     X2=CIN/L(2)
9900 81 DELX1=X1/NP
1000     DELX2=X2/NP
1100 3030 WRITE(6,2021)X1,X2
1200 2021 FORMAT(2(/),10Y,"LOS VALORES DE X1 Y X2 SON",5X,F10.2," X",F10.5)
1300     DO 2020 J=1,NP
1400 2020 X(J)=-X1+(J-1)*DELX1
1500     X(NP+1)=0.0
1600     DO 2041 I=NP+2,2+NP+1
1700 2041 X(J)=X(J-1)+DELX2
1800     MM=C*J+1
1900 2040 DO 171 J=1,MM
2000     DO 180 I=1,2
2100     IF(X(J).LT.0.0)GO TO 190
```

```

200 R(J,I)=R0(2,T)+AM(2,T)*EXP(-L(2)*X(J))
300 INT(I)=R0(2,T)*(2.-EXP(-X(J)))+AM(2,I)*EXP(-L(2)*X(J))/(1.+L(2))+A
400 IM(2,T)*(EXP(-L(2)*X(J))-EXP(-X(J)))/(1.-L(2))+R0(1,T)*EXP(-X(J))+A
500 2M(1,T)*EXP(-X(J))/(1.+L(1))
600 GO TO 180
700 190 R(J,I)=R0(1,T)+AM(1,T)*EXP(L(1)*X(J))
800 INT(I)=R0(1,T)*(2.-EXP(X(J)))+AM(1,I)*EXP(L(1)*X(J))/(1.+L(1))+AM(
900 11,T)*(EXP(X(J))-EXP(L(1)*X(J)))/(L(1)-1)+R0(2,I)*EXP(X(J))+AM(2,I
000 21)*EXP(X(J))/(1.+L(2))
100 130 CONTINUE
200 FX1=AMU1+BETA*(A11*INT(1)+A12*INT(2))-S1*(R(J,1)+R(J,2))/(1.-S1*(R(
300 1J,1)-S2*R(J,2))
400 FX2=AMU2+BETA*(A12*INT(1)+A22*INT(2))-S2*(R(J,1)+R(J,2))/(1.-S1*(R(
500 1J,1)-S2*R(J,2))
600 DEN=1.+S1*EXP(FX1)+S2*EXP(FX2)
700 RA(J,1)=EXP(FX1)/DEN
800 RA(J,2)=EXP(FX2)/DEN
900 171 CONTINUE
000 DO 220 J=1,M
100 RP1(J)=R(J,1)
200 RP2(J)=R(J,2)
300 RA1(J)=RA(J,1)
400 220 RA2(J)=RA(J,2)
500 IF (IES.EQ.1) GO TO 221
600 CALL CARTE(M,RA1,X,1)
700 CALL CARTE(M,RA2,X,1)
800 CALL CARTE(M,RP1,X,1)
900 CALL CARTE(M,RP2,X,1)
000 221 DO 1100 I=1,M
100 R1(I)=FP*RA1(I)+(1.-FP)*RP1(I)
200 1100 R2(J)=FP*RA2(J)+(1.-FP)*RP2(J)
300 1110 AH(1,1)=(R1(1)-R0(1,1))*EXP(-L(1)*X(1))
400 AH(1,2)=(R2(1)-R0(1,2))*EXP(-L(1)*X(1))
500 AM(2,1)=(R1(M)-R0(2,1))*EXP(L(2)*X(M))
600 AM(2,2)=(R2(M)-R0(2,2))*EXP(L(2)*X(M))
700 AL(1,1)=A11
800 AL(1,2)=A12
900 AL(2,1)=A12

```

```

000      AL(2,2)=A22
100      RR1=RO(1,1)
200      RR2=RO(1,2)
300      ROMUJ=- (RR1+RR2)*ALOG(1.-S1*RR1-S2*RR2)-RR1*(1.-ALOG(RR1))-RR2*(1.
400      1-ALOG(RR2))-BETA*(A11*RR1*RR1+2.*A12*RR1*RR2+A22*RR2*RR2)-AMU1*RR1
500      2-AMU2*RR2
600      CON=0.0
700      DO 1130 I=1,2
800      DO 1130 J=1,2
900      CON=CON+AL(I,J)*(2.*(RU(1,I)*RO(1,J)+RO(2,I)*RO(2,J))-2.*(RO(2,I)*
000      1RO(1,J)+RO(1,I)*RO(2,J))*EXP(-X2)*EXP(-Y1))
100      1130 CONTINUE
200      CON=CON*BETA/4.
300      3070 DO 1140 N=1,NIT
400      1145 DO 1150 I=1,MM
500      SI1=0.0
600      SI2=0.0
700      SD1=0.0
800      SD2=0.0
900      XC=X(J)
000      ARG1=ABS(XC-X(1))
100      ARGM=ABS(XC-X(NP+1))
200      ARGF=ABS(XC-X(MM))
300      AI11=R1(J)*EXP(-ARG1)
400      AI12=R2(J)*EXP(-ARG1)
500      AIM1=R1(J)*EXP(-ARGM)
600      AIM2=R2(J)*EXP(-ARGM)
700      AIF1=R1(J)*EXP(-ARGF)
800      AIF2=R2(J)*EXP(-ARGF)
900      SI1=SI1+AI11*DELY1/3.+AIM1*DELY1/3.
000      SI2=SI2+AI12*DELY1/3.+AIM2*DELY1/3.
100      SD2=SD2+AIM2*DELY2/3.+AIF2*DELY2/3.
200      SD1=SD1+AIM1*DELY2/3.+AIF1*DELY2/3.
300      DO 1101 K=2,NP,2
400      XP=X(K)
500      ARG=ABS(XC-XP)

```

```

8600      AI1=R1(K)*EXP(-ARG)
8700      AI2=R2(K)*EXP(-ARG)
8800      SI1=SI1+AI1*nELX1*4./3*
8900  1101  SI2=SI2+AI2*nELX1*4./3*
9000      DO 1102 K=3, NP, 2
9100      XP=X(K)
9200      ARG=ABS(XC-XP)
9300      AI1=R1(K)*EXP(-ARG)
9400      AI2=R2(K)*EXP(-ARG)
9500      SI1=SI1+AI1*nELX1*2./3*
9600  1102  SI2=SI2+AI2*nELX1*2./3*
9700      DO 1103 K=NP+2, MM, 2
9800      XP=X(K)
9900      ARG=ABS(XC-XP)
20000     AI1=R1(K)*EXP(-ARG)
20100     AI2=R2(K)*EXP(-ARG)
20200     SD1=SD1+AI1*nELX2*4./3*
20300  1103  SD2=SD2+AI2*nELX2*4./3*
20400     DO 1104 K=NP+3, MM, 2
20500     XP=X(K)
20600     ARG=ABS(XC-XP)
20700     AI1=R1(K)*EXP(-ARG)
20800     AI2=R2(K)*EXP(-ARG)
20900     SD1=SD1+AI1*nELX2*2./3*
21000  1104  SD2=SD2+AI2*nELX2*2./3*
21100     F(1)=SI1+SD1
21200     F(2)=SI2+SD2
21300     FF(1,J)=F(1)
21400     FF(2,J)=F(2)
21500     RR(1,J)=R1(J)
21600     RR(2,J)=R2(J)
21700     BOME(J)=-((RR(1,J)+RR(2,J))*ALOG(1.-S1*RR(1,J)-S2*RR(2,J))-BETA*(
21800     11*RR(1,J)*RR(1,J)+2.*A12*RR(1,J)*RR(2,J)+L22*RR(2,J)*RR(2,J))-RA(
21900     2,J)*(1.-ALOG(RR(1,J)))*RR(2,J)*(1.-ALOG(RR(2,J)))-AMU1*RR(1,J)-A
22000     32*RR(2,J)
22100  1150  BOME(J)=BOME(J)-ROMUN
22200     STI=0.0
22300     STD=0.0
22310     STRI=0.0

```

```

320      STRD=0.0
400      DO 8886 K=1,MM
500      AI=0.0
600      XC=X(K)
700      DO 8887 I=1,2
800      DO 8887 I=1,2
900      AI=AI-AL(I,J)*(2.*EXP(-X1)*(RR(I,K)*RO(I,J)+RR(J,K)*RO(I,I))*EXP(-
000      1*XC)+2.*EXP(-X2)*(RR(I,K)*RO(2,J)+RR(J,K)*RO(2,I))*EXP(-X3)-4.*RR(I,
100      2K)*RR(J,K)+2.*RR(I,K)*FF(J,K))
200      8887 CONTINUE
300      AT(K)=AI
400      8886 CONTINUE
500      STI=STI+(AT(1)+AT(NP+1))*DELX1/3.
600      STD=STD+(AT(NP+1)+AT(MM))*DELX2/3.
700      DO 6666 J=2, NP, 2
800      6666 STI=STI+AT(J)*DELX1*4./3.
900      DO 6664 K=NP+2, MM, 2
000      6664 STD=STD+AT(K)*DELX2*4./3.
100      DO 6663 J=3, NP, 2
200      6663 STI=STI+AT(J)*DELX1*2./3.
300      DO 6667 K=NP+3, MM, 2
400      6667 STD=STD+AT(K)*DELX2*2./3.
700      ST=(STI+STD)*BETA/4.
705      STBI=STBI+(BOME(1)+BOME(NP+1))*DELX1/3.
710      STRD=STRD+(BOME(NP+1)+BOME(MM))*DELX2/3.
715      DO 5555 J=2, NP, 2
720      5555 STBI=STBI+BOME(J)*DELX1*4./3.
725      DO 5556 J=NP+2, MM, 2
730      5556 STRD=STRD+BOME(J)*DELX2*4./3.
735      DO 5557 J=3, NP, 2
740      5557 STBI=STBI+BOME(J)*DELX1*2./3.
745      DO 5558 J=NP+3, MM, 2
750      5558 STRD=STRD+BOME(J)*DELX2*2./3.
755      TSUP(N)=ST+STBI+STRD+CUH
800      IF(N.EQ.1)GO TO 1183
900      ERS(N)=ARS(TSUP(N)-TSUP(N-1))/TSUP(N)
000      ERS(N)=ERS(N)*100.
100      SS1=0.0
200      SS2=0.0

```

```

25300      SUM1=0.0
25400      SUM2=0.0
25500      DO 9010 K=1,MM
25600          SS1=SS1+R1(K)
25700          SS2=SS2+R2(K)
25800          E1=ABS(RN1(K)-P1(K))
25900          E2=ABS(RN2(K)-P2(K))
26000          SUM1=SUM1+E1
26100 9010  SUM2=SUM2+E2
26200          ER1(N)=SUM1/SS1
26300          ER2(N)=SUM2/SS2
26400          SUME(N)=ER1(N)+ER2(N)
26500 1183  IF(IES.EQ.1)GO TO 1370
26600          NN=1
26700          WRITE(6,1350)NN,N
26800 1350  FORMAT(1H1,3(/),10X,"PERFIL PARA EL COMPONENTE ",I5," EN LA ITERAC
26900      ION",2X,I3)
27000          WRITE(6,1360)(P1(J),X(J),J=1,MM)
27100 1360  FORMAT(3(/),6(5X,F10.5))
27200          CALL CARTE(MM,R1,X,1)
27300          NN=2
27400          WRITE(6,1350)NN,N
27500          WRITE(6,1360)(P2(J),X(J),J=1,MM)
27600          CALL CARTE(MM,R2,X,1)
27700          WRITE(6,1142)TSUP(N)
27800 1142  FORMAT(2(/),10X,"VALOR DE LA TENSION SUPERFICIAL",5X,E14.7)
27850          IF(N.EQ.1)GO TO 1370
27900          WRITE(6,1380)N,ER1(N),ER2(N),SUME(N),ERR(L)
28000 1380  FORMAT(2(/),10X,"LOS ERRORES EN LA ITERACION",I5,"SUMA",/,10X,"CO
28100      MPONENTE 1",5X,F10.7,/,/,10X,"COMPONENTE 2",5X,F10.7,/,/,10X,"SUMA PAR
28200      2 LOS DOS COMPONENTES",2X,F10.7,/,10X,"ERROR EN LA TENSION SUPERFI
28300      CIAL",5X,E14.7)
28400 1370  CONTINUE
28500          DO 1410 J=1,MM
28600              XC=X(J)
28700          DO 1170 I=1,2
28800              F(I)=F(I,J)+EXP(-XC)*RU(1,I)*EXP(-Y1)+AM(1,I)*EXP(-Y1+L(1))*X1
28900              1/(1+L(1))+EXP(XC)*RU(2,I)*EXP(-X2)+AM(2,I)*EXP(-Y1+L(2))*X2/
29000              21.+L(2))

```



```

100 1170 CONTINUE
200     FX1=AMU1+R*ETA*(A11*F(1)+A12*F(2))-S1*(R1(J)+R2(J))/(12-S1*R1(J)-S2
300     1*R2(J))
400     FX2=AMU2+R*ETA*(A12*F(1)+A22*F(2))-S2*(R1(J)+R2(J))/(12-S1*R1(J)-S2
500     1*R2(J))
600     DEN=1.+S1*EXP(FX1)+S2*EXP(FX2)
700     RN1(J)=EXP(FX1)/DEN
800     RN2(J)=EXP(FX2)/DEN
900     R1(J)=FP*RN1(J)+(1.-FP)*R1(J)
000     R2(J)=FP*RN2(J)+(1.-FP)*R2(J)
020 1410 CONTINUE
100     AM(1,1)=(R1(1)-R0(1,1))*EXP(-L(1)*X(1))
200     AM(1,2)=(R2(1)-R0(1,2))*EXP(-L(1)*X(1))
300     AM(2,1)=(R1(MM)-R0(2,1))*EXP(L(2)*X(MM))
400     AM(2,2)=(R2(MM)-R0(2,2))*EXP(L(2)*X(MM))
500 1140 CONTINUE
600     N=N+1
700     32 FORMAT(3(/))
800     WRITE(6,921)(J,ER1(J),ER2(J),SUME(J),TSUP(J),ERS(J);J=1,N)
900 921 FORMAT(3(/),10X,"ERRORS EN LA ITERACION",15,/,10X,"COMP1",5X,F10.
000 17,10X,"COMP2",5X,F10.7,10X,"SUMA DE ERRORES",5X,F10.7,10X,"TENSION
100 20N DE INTERCARA",5X,F14.7,10X,"ERROR EN TENSION",5X,F14.7)
200 902 WRITE(6,922)
300 922 FORMAT(1H1,5X,"PERFIL PARA EL PRIMER COMPONENTE")
400     WRITE(6,542)(R1(J),X(J);J=1,MM)
500     CALL CARTE(MM,R1,X,1)
600     WRITE(6,923)
700 923 FORMAT(1H1,5X,"PERFIL PARA EL SEGUNDO COMPONENTE")
800     WRITE(6,542)(R2(J),X(J);J=1,MM)
900 542 FORMAT(3(/),5X,3(F10.8,3X,F10.5,7X))
000     CALL CARTE(MM,R2,X,1)
100     DO 911 J=1,MM
200 911 ROT(J)=R1(J)+R2(J)
300     WRITE(6,912)
400 912 FORMAT(1H1,5X,"PERFIL DE DENSIDAD TOTAL")
500     WRITE(6,542)(ROT(J),X(J);J=1,MM)
600     CALL CARTE(MM,ROT,X,1)
700     STOP

```

```

2800      10 FORMAT(3F10.5)
2900      30 FORMAT(2(/),10X,"PARAMETROS DE LA MEZCLA:",/,33X,"SIGMA1=",F10.5,2
3000      1X,"SIGMA2=",F10.5,/,33X,"ALFA11=",F10.5,"ALFA12=",F10.5,"ALFA22=",
3100      1F10.5,/,20X,"T/TIC=",F10.5,5X,"BETA=",F10.5)
3200      40 FORMAT(10X,"CONDICIONES DE EQUILIBRIO:",2(/),35X,"FASE(1);RO1=",F1
3300      10.8,5X,"RO2=",F10.8,/,35X,"FASE(2);RO1=",F10.8,5X,"RO2=",F10.8,/,3
3400      25X,"MU1=",F10.6,5X,"MU2=",F10.6)
3500      80 FORMAT(10X,"DISCRIMINANTE=",E14.7,"ALTO")
3600      110 FORMAT(10X,"RAICES COMPLEJAS ALTO")
3700      115 FORMAT(10X,"UNA RAIZ ES COMPLEJA",E14.7)
3800      150 FORMAT(/,10X,"LAMDA LIM=",E14.7,5X,"LAMDA VAP=",E14.7)
3900      165 FORMAT(2(/),10X,"AMP11=",E14.7,5X,"AMP12=",E14.7,5X,"AMP21=",E14.7
4000      1,5X,"AMP22=",E14.7)
4100      1000 FORMAT(10X,"AMPLITUDES PARA EL DECAIMIENTO A LOS VALORES UNIFORMES
4200      1",/,20X,"FASE 1:",/,25X,"A(1,1)=",E14.7,5X,"A(1,2)=",E14.7,/,20X,"
4300      2FASE 2:",/,25X,"A(2,1)=",E14.7,5X,"A(2,2)=",E14.7)
4400      ENN
4500      SUBROUTINE CARTE(I,X,T,N)
4600      DIMENSION XPI(900),XPL(900),IG(4,900)
4700      DIMENSION X(900),T(1)
4800      DIMENSION L(101),A(6),IS(6)
4900      DATA IS/' ',' ','*','+', '-','0'/
5000      999  FORMAT(13A6)
5100      20  FORMAT(1H+,E14.5)
5200      21  FORMAT(2X)
5300      22  FORMAT(1H1)
5400      23  FORMAT(15X,5(I,T           ),'T')
5500      24  FORMAT(6(10X,E10.3))
5600      25  FORMAT(1H+,14X,101('.'))
5700      30  FORMAT(1H+,14X,101A1)
5800      WRITE(6,22)
5900      CALL MINAX(T,T0,TF,I)
6000      WRITE(6,31)I,I
6100      31  FORMAT(2I5)
6200      DO 1 K=1,N
6300      DO 2 J=1,I
6400      2  XPL(J)=X(J)
6500      CALL MINAX(XPL,XMIN,XMAX,I)
6600      XPL0(K)=XMIN

```

```
36700      KK=K+N
36800      1 XPLD(KK)=XMAX
36900      KK=2.*N
37000      CALL DIMAX(XOLD, XMIN, XMAX, KK)
37100      DO 3 K=1, N
37200      DO 3 J=1, I
37300      3 TG(K, J)=50.*(1.-(X(J)-XMIN)/(XMAX-XMIN))+1.5
37400      DO 4 K=1, 51
37500      L(I)=IS(1)
37600      DO 5 J=2, 101
37700      5 L(J)=IS(2)
37800      DO 6 II=1, N
37900      DO 7 III=1, I
38000      IF(IG(II, III)-K) 7, 8, 7
38100      8 SJ=100.*(III-1)/(I-1)+1.5
38200      IJ=SJ
38300      I(JJ)=IS(II+2)
38400      7 CONTINUE
38500      WRITE(6, 30) (L(KK), KK=1, 101)
38600      DO 6 KK=1, 101
38700      L(KK)=IS(2)
38800      6 CONTINUE
38900      IF(K=51) 17, 18, 17
39000      17 SJ=(K+4)/5.
39100      JK=SJ
39200      IF(JK=5J) 9, 10, 9
39300      10 SJ=XMAX-(K-1)*(XMAX-XMIN)/50.
39400      WRITE(6, 20) SJ
39500      9 WRITE(6, 21)
39600      IF(K=50) 4, 14, 4
39700      14 DO 11 J=1, 101
39800      11 L(J)=IS(1)
39900      WRITE(6, 25)
40000      18 WRITE(6, 20) XMIN
40100      4 CONTINUE
40200      WRITE(6, 23)
40300      DO 12 J=1, 6
40400      12 A(J)=T0+(J-1)*(TF-T0)/5.
40500      WRITE(6, 24) (A(J), J=1, 6)
```

```
40600      WRITE(6,41)(I=2,IS(J),J=5,6)
40700 41    FORMAT(5X,'CLAVE',/,5X2'X(',I1,'):',A1,1Y
40800      1      'X(',I1,'):',A1,1X
40900      2      'X(',I1,'):',A1,1X
41000      3      'X(',I1,'):',A1,1X
41100      RETURN
41200      END
41300      SUBROUTINE NTMAX(V,VMIN,VMAX,N)
41400      DIMENSION V(1000)
41500      VMAX=V(1)
41600      VMIN=V(1)
41700      DO 1 I=2,N
41800      IF(V(I)=VMAX)2,2,3
41900      3 VMAX=V(I)
42000      GO TO 1
42100      2 IF(VMIN=V(I))1,1,4
42200      4 VMIN=V(I)
42300      1 CONTINUE
42400      RETURN
42500      END
```

APENDICE II.

TABLA I: Puntos triples para la mezcla con parámetros
 $\xi = 0.0$, $\zeta = 0.1$, $\lambda = 0.5$

$T_r = 0.50$	p_1	p_2	$\rho\rho$	ρ/μ_1	ρ/μ_2	ΔH
L_1V :	0.817418	0.001744	0.035785	-5.009846	-6.270849	-6.4087
	0.007340	0.002027				
L_2V :	0.001358	0.857469	0.035785	-5.009842	-6.270878	-7.9674
	0.007340	0.002027				
L_1L_2 :	0.817418	0.001744	0.035786	-5.009846	-6.270878	-1.5547
	0.001358	0.857469				
$T_r = 0.70$						
L_1V :	0.688268	0.018157	0.299199	-3.475801	-4.277929	-3.7910
	0.046964	0.019520				
L_2V :	0.012882	0.769620	0.299198	-3.475758	-4.278043	-4.9972
	0.046966	0.019518				
L_1L_2 :	0.688273	0.018155	0.299199	-3.475798	-4.278042	-1.2061
	0.012882	0.769621				
$T_r = 0.725$						
L_1V :	0.664779	0.022895	0.364290	-3.350556	-4.110414	-3.4776
	0.056778	0.024434				
L_2V :	0.015858	0.755484	0.364290	-3.350556	-4.110417	-4.6689
	0.056774	0.024433				
L_1L_2 :	0.664778	0.022895	0.364290	-3.350556	-4.110417	-1.1914
	0.015858	0.755484				

$T_r = 0.750$

$L_1 V$: 0.638101	0.028776	0.439526	-3.234907	-3.954121	-3.1503
	0.068613	0.030503				
$L_2 V$: 0.019331	0.740350	0.439526	-3.234874	-3.954195	-4.3364
	0.068616	0.030500				
$L_1 L_2$: 0.638106	0.028773	0.439525	-3.234904	-3.954194	-1.1860
	0.019330	0.740351				

$T_r = 0.775$

$L_1 V$: 0.607020	0.036193	0.526217	-3.127860	-3.807969	-2.7990
	0.083263	0.038129				
$L_2 V$: 0.023360	0.724108	0.526217	-3.127861	-3.807678	-3.9930
	0.083263	0.038129				
$L_1 L_2$: 0.607019	0.036193	0.526214	-3.127861	-3.807969	-1.1939
	0.023359	0.724108				

$T_r = 0.80$

$L_1 V$: 0.569211	0.045877	0.626271	-3.028536	-3.670360	-2.4047
	0.102263	0.048068				
$L_2 V$: 0.028008	0.706650	0.626271	-3.028538	-3.670356	-3.6273
	0.102262	0.048068				
$L_1 L_2$: 0.569209	0.045877	0.626264	-3.028538	-3.670357	-1.2225
	0.028008	0.706647				

$T_r = 0.81$

$L_1 V$: 0.551203	0.050685	0.670636	-2.990789	-3.617374	-2.2269
	0.111768	0.053003				
$L_2 V$: 0.030054	0.699310	0.670639	-2.990772	-3.617399	-3.4701
	0.111772	0.053001				
$L_1 L_2$: 0.551209	0.050681	0.670639	-2.990786	-3.617399	-1.2432
	0.030053	0.699311				

$T_r=0.82$

L_1V	: 0.530721	0.056256	0.717826	-2.954102	-3.565495	-2.0308
	0.122959	0.058726				
L_2V	: 0.032207	0.691771	0.717826	-2.954106	-3.565486	-3.3031
	0.122958	0.058727				
L_1L_2	: 0.530719	0.056257	0.717828	-2.954102	-3.565486	-1.2722
	0.032207	0.691770				

$T_r= 0.829$

L_1V	: 0.509238	0.062182	0.763075	-2.921945	-3.519499	-1.8312
	0.135163	0.064824				
L_2V	: 0.034238	0.684822	0.763075	-2.921926	-3.519540	-3.1401
	0.135169	0.064820				
L_1L_2	: 0.509255	0.062175	0.763076	-2.921940	-3.519539	-1.3088
	0.034237	0.684823				

$T_r=0.83$

L_1V	: 0.506634	0.062889	0.768250	-2.918421	-3.514497	-1.8074
	0.136680	0.065562				
L_2V	: 0.034467	0.684042	0.768249	-2.918430	-3.514481	-3.1211
	0.133667	0.065563				
L_1L_2	: 0.506627	0.062902	0.768250	-2.918423	-3.514481	-1.3137
	0.034468	0.684042				

$T_r=0.831$

L_1V	: 0.503915	0.063661	0.773554	-2.914905	-3.509296	-1.7826
	0.138265	0.066348				
L_2V	: 0.034702	0.683258	0.773554	-2.914848	-3.509413	-3.1015
	0.138285	0.066337				
L_1L_2	: 0.503968	0.063640	0.773553	-2.914891	-3.509411	-1.3187
	0.034699	0.683261				

$T_r=0.84$

L_1V	: 0.476661	0.071184	0.822471	-2.883687	-3.464215	-1.5377
	0.154729	0.074111				
L_2V	: 0.036827	0.676154	0.822471	-2.883686	-3.464215	-2.9236
	0.154730	0.074111				
L_1L_2	: 0.476660	0.071184	0.822469	-2.883687	-3.464214	-1.3759
	0.036827	0.676154				

$T_r=0.85$

L_1V	: 0.434579	0.082488	0.881469	-2.849807	-3.414431	-1.1691
	0.182432	0.085841				
L_2V	: 0.039267	0.668175	0.881469	-2.849807	-3.414432	-2.6515
	0.182432	0.085841				
L_1L_2	: 0.434579	0.082488	0.881470	-2.849807	-3.414432	-1.4823
	0.039267	0.668175				

$T_r=0.851$

L_1V	: 0.429059	0.083912	0.887704	-2.846460	-3.409464	-1.1213
	0.186325	0.087288				
L_2V	: 0.039514	0.667377	0.887701	-2.846460	-3.409462	-2.6192
	0.186325	0.087288				
L_1L_2	: 0.429058	0.083912	0.887701	-2.846460	-3.409463	-1.4979
	0.039514	0.667377				

$T_r=0.858$

L_1V	: 0.370101	0.097461	0.933750	-2.823140	-3.374570	-0.6079
	0.233350	0.100957				
L_2V	: 0.041244	0.661838	0.933749	-2.823139	-3.374572	-2.2925
	0.233356	0.100958				
L_1L_2	: 0.370121	0.097457	0.933750	-2.823139	-3.374570	-1.6846
	0.041244	0.661838				

$T_r=0.859$

L_1V	: 0.353075	0.100538	0.940803	-2.819803	-3.369545	-0.4574
	0.249159	0.103683				
L_2V	: 0.041489	0.661061	0.940802	-2.819804	-3.369545	-2.2031
	0.249129	0.103680				
L_1L_2	: 0.353196	0.100521	0.940817	-2.819798	-3.369541	-1.7451
	0.041490	0.661061				

$T_r=0.8595$

L_1V	: 0.340988	0.102403	0.944405	-2.818127	-3.367020	-0.3497
	0.261029	0.105098				
L_2V	: 0.041612	0.660675	0.944409	-2.818125	-3.367019	-2.1401
	0.261097	0.105104				
L_1L_2	: 0.341001	0.102401	0.944407	-2.818126	-3.367019	-1.7906
	0.041612	0.660675				

$T_r=0.8596$

L_1V	: 0.337963	0.102822	0.945133	-2.817791	-3.366514	-0.3229
	0.264035	0.105373				
L_2V	: 0.041636	0.660598	0.945132	-2.817791	-3.366514	-2.1252
	0.264036	0.105373				
L_1L_2	: 0.337966	0.102822	0.945133	-2.817791	-3.366514	-1.8022
	0.041636	0.660598				

$T_r=0.8597$

L_1V	: 0.334657	0.103258	0.945858	-2.817455	-3.366016	-0.2935
	0.267355	0.105637				
L_2V	: 0.041661	0.660522	0.945858	-2.817457	-3.366008	-2.1090
	0.267264	0.105633				
L_1L_2	: 0.334509	0.103275	0.945857	-2.817457	-3.366009	-1.8156
	0.041661	0.660522				

TABLA II: Puntos triples de la mezcla con parámetros
 $\xi = 0.0$, $\zeta = 0.4$, $\lambda = 0.5$

$T_r = 0.50$	P_1	P_2	βP	$\beta \mu_1$	$\beta \mu_2$	ΔH
$L_1 V$:	0.819451	0.000041	0.027796	-5.010233	-13.05372	-6.4324
	0.007248	0.000002				
$L_2 V$:	0.000018	0.931882	0.027796	-5.010237	-13.05372	-15.5790
	0.007248	0.000002				
$L_1 L_2$:	0.819451	0.000041	0.027794	-5.010233	-13.05372	-9.1465
	0.000018	0.931882				
$T_r = 0.60$						
$L_1 V$:	0.770212	0.000270	0.086975	-4.099759	-10.61369	-5.1059
	0.019923	0.000028				
$L_2 V$:	0.000117	0.916921	0.086975	-4.099758	-10.61371	-12.8103
	0.019923	0.000028				
$L_1 L_2$:	0.770212	0.000270	0.086976	-4.099759	-10.61371	-7.7044
	0.000117	0.916921				
$T_r = 0.625$						
$L_1 V$:	0.756679	0.000393	0.109695	-3.923035	-10.12912	-4.8184
	0.024352	0.000047				
$L_2 V$:	0.000170	0.913086	0.109695	-3.923035	-10.12912	-12.2401
	0.024532	0.000047				
$L_1 L_2$:	0.756679	0.000393	0.109695	-3.923035	-10.12912	-7.4217
	0.000170	0.913086				

$T_r = 0.65$

L_1V	: 0.742555	0.000555	0.136132	-3.761775	-9.682861	-4.5429
	0.029813	0.000076				
L_2V	: 0.000239	0.909208	0.136132	-3.761775	-9.682860	-11.7064
	0.029818	0.000076				
L_1L_2	: 0.742555	0.000555	0.136131	-3.761775	-9.682860	-7.1635
	0.000239	0.909208				

$T_r = 0.675$

L_1V	: 0.727772	0.000764	0.166538	-3.614184	-9.270569	-4.2772
	0.035838	0.000118				
L_2V	: 0.000328	0.905284	0.166538	-3.614184	-9.270568	-11.2046
	0.035838	0.000118				
L_1L_2	: 0.727772	0.000764	0.166539	-3.614184	-9.270568	-6.9273
	0.000328	0.905284				

$T_r = 0.70$

L_1V	: 0.712253	0.001029	0.201156	-3.478733	-8.888462	-4.0192
	0.042661	0.000178				
L_2V	: 0.000439	0.901311	0.201157	-3.478729	-8.888502	-10.7307
	0.042661	0.000178				
L_1L_2	: 0.712253	0.001029	0.201157	-3.478733	-8.888502	-6.7114
	0.000439	0.901311				

$T_r = 0.75$

L_1V	: 0.678616	0.001754	0.283955	-3.239182	-8.202606	-3.5189
	0.059053	0.000379				
L_2V	: 0.000741	0.893206	0.283955	-3.239182	-8.202607	-9.8528
	0.059053	0.000379				
L_1L_2	: 0.678616	0.001754	0.283955	-3.239182	-8.202608	-6.3339
	0.000741	0.893206				

$T_r=0.775$

L_1V	: 0.660246	0.002231	0.332577	-3.132977	-7.893568	-3.2726
	0.068841	0.000537				
L_2V	: 0.000938	0.889070	0.332577	-3.132977	-7.893571	-9.4428
	0.068841	0.000537				
L_1L_2	: 0.660246	0.002231	0.332577	-3.132977	-7.893571	-6.1702
	0.000938	0.889070				

$T_r=0.80$

L_1V	: 0.640619	0.002793	0.386294	-3.034646	-7.604222	-3.0260
	0.079889	0.000746				
L_2V	: 0.001170	0.884873	0.386294	-3.034646	-7.604219	-9.0483
	0.079889	0.000746				
L_1L_2	: 0.640619	0.002793	0.386296	-3.034646	-7.604218	-6.0223
	0.001170	0.884873				

$T_r=0.825$

L_1V	: 0.619505	0.003445	0.445311	-2.943451	-7.332698	-2.7768
	0.092405	0.001023				
L_2V	: 0.001439	0.880614	0.445311	-2.943451	-7.332692	-8.6667
	0.092405	0.001023				
L_1L_2	: 0.619505	0.003445	0.445312	-2.943450	-7.332691	-5.8898
	0.001439	0.880614				

$T_r=0.85$

L_1V	: 0.596591	0.004190	0.509825	-2.858746	-7.077351	-2.5217
	0.106677	0.001386				
L_2V	: 0.001747	0.876291	0.509825	-2.858745	-7.077353	-8.2950
	0.106677	0.001386				
L_1L_2	: 0.596591	0.004190	0.509824	-2.858746	-7.077353	-5.7732
	0.001747	0.876291				

$T_r=0.90$

L_1V	: 0.543335	0.005944	0.656105	-2.706617	-6.609589	-1.9752
	0.142416	0.002473				
L_2V	: 0.002491	0.867447	0.656105	-2.706616	-6.609610	-7.5676
	0.142416	0.002473				
L_1L_2	: 0.543335	0.005944	0.656105	-2.706616	-6.609610	-5.5923
	0.002491	0.867447				

$T_r=0.91$

L_1V	: 0.531039	0.006329	0.688222	-2.678698	-6.522237	-1.8561
	0.151155	0.002769				
L_2V	: 0.002661	0.865647	0.688222	-2.678698	-6.522258	-7.4221
	0.151155	0.002769				
L_1L_2	: 0.531039	0.006329	0.688222	-2.678698	-6.522258	-5.5660
	0.002661	0.865647				

$T_r=0.92$

L_1V	: 0.517985	0.006721	0.721320	-2.651552	-6.436779	-1.7317
	0.160630	0.003100				
L_2V	: 0.002838	0.863836	0.721320	-2.651552	-6.436806	-7.2756
	0.160630	0.003100				
L_1L_2	: 0.517985	0.006721	0.721320	-2.651552	-6.436806	-5.5438
	0.002838	0.863836				

$T_r=0.93$

L_1V	: 0.504024	0.007116	0.755410	-2.625155	-6.353155	-1.6009
	0.170988	0.003471				
L_2V	: 0.003022	0.862014	0.755410	-2.625155	-6.353189	-7.1273
	0.170988	0.003471				
L_1L_2	: 0.504024	0.007115	0.755410	-2.625155	-6.353189	-5.5263
	0.003022	0.862014				

$T_r=0.94$

L_1V	: 0.488944	0.007508	0.790503	-2.599484	-6.271343	-1.4617
	0.182437	0.003888				
L_2V	: 0.003214	0.860181	0.790503	-2.599484	-6.271346	-6.9762
	0.182438	0.003888				
L_1L_2	: 0.488944	0.007508	0.790503	-2.599484	-6.271346	-5.5144
	0.003214	0.860181				

$T_r=0.95$

L_1V	: 0.472432	0.007891	0.826609	-2.574518	-6.191217	-1.3114
	0.195292	0.004362				
L_2V	: 0.003413	0.858338	0.826609	-2.574518	-6.191217	-6.8210
	0.195292	0.004362				
L_1L_2	: 0.472432	0.007891	0.826609	-2.574518	-6.191217	-5.5095
	0.003413	0.858338				

$T_r=0.96$

L_1V	: 0.453978	0.008252	0.863741	-2.550236	-6.112738	-1.1454
	0.210057	0.004905				
L_2V	: 0.003619	0.856485	0.863741	-2.550236	-6.112745	-6.6592
	0.210057	0.004905				
L_1L_2	: 0.453978	0.008252	0.863741	-2.550236	-6.112745	-5.5137
	0.003619	0.856485				

$T_r=0.97$

L_1V	: 0.432656	0.008670	0.901907	-2.526618	-6.035876	-0.9554
	0.227656	0.005542				
L_2V	: 0.003833	0.854621	0.901907	-2.526618	-6.035876	-6.4867
	0.227655	0.005542				
L_1L_2	: 0.432656	0.008570	0.901907	-2.516618	-6.035876	-5.5312
	0.003833	0.854621				

$T_r=0.973$

L_1V	: 0.425449	0.008652	0.913561	-2.519659	-6.013120	-0.8915
	0.233740	0.005756				
L_2V	: 0.003898	0.854060	0.913561	-2.519659	-6.013120	-6.4318
	0.233740	0.005756				
L_1L_2	: 0.425449	0.008652	0.913561	-2.519659	-6.013120	-5.5402
	0.003898	0.854060				

$T_r=0.974$

L_1V	: 0.422938	0.008677	0.917466	-2.517352	-6.005564	-0.8692
	0.235877	0.005831				
L_2V	: 0.003920	0.853873	0.917466	-2.517352	-6.005565	-6.4130
	0.235877	0.005831				
L_1L_2	: 0.422938	0.008677	0.917466	-2.517352	-6.005565	-5.5437
	0.003920	0.853873				

$T_r=0.975$

L_1V	: 0.420363	0.008701	0.921381	-2.515052	-5.998026	-0.8464
	0.238074	0.005907				
L_2V	: 0.003942	0.853685	0.921381	-2.515052	-5.998026	-6.3940
	0.238074	0.005907				
L_1L_2	: 0.420363	0.008701	0.921381	-2.515052	-5.998026	-5.5475
	0.003942	0.853685				

TABLA III: Tensiones interfaciales de las intercaras presentes en puntos triples.

a) Mezcla con parámetros $\xi=0.0$, $\zeta=0.1$, $\Lambda=0.5$. $T_{UCEP} \approx 0.8597$

T_r	$T=T_r/T_{UCEP}$	σ_{L1V}	σ_{L2V}	σ_{L1L2}	σ^+
0.500	0.5815	1.4308	2.1580	2.0277	3.4585
0.700	0.8142	0.4772	0.8943	0.8736	1.3508
0.725	0.8433	0.3782	0.7760	0.7178	1.0960
0.750	0.8724	0.2940	0.6735	0.6065	0.9591
0.775	0.9014	0.2117	0.5650	0.5068	0.7180
0.800	0.9305	0.1349	0.4546	0.3989	0.5338
0.810	0.9422	0.1095	0.4102	0.3584	0.4678
0.820	0.9538	0.0827	0.3729	0.3182	0.4009
0.829	0.9643	0.0593	0.3405	0.2845	0.3438
0.830	0.9654	0.0568	0.3379	0.2808	0.3376
0.831	0.9661	0.0542	0.3334	0.2772	0.3313
0.840	0.9770	0.0317	0.3023	0.2452	0.2769

b) Mezcla con parámetros $\xi=0.0$, $\zeta=0.4$, $\Lambda=0.5$. $T_{UCEP} \approx 0.975$

T_r	$T=T_r/T_{UCEP}$	σ_{L1V}	σ_{L2V}	σ_{L1L2}	σ^+
0.500	0.5128	1.4758	5.5963	4.1892	5.6650
0.600	0.6154	0.9210	4.0950	3.1460	4.0870
0.625	0.9538	0.8098	3.9774	3.0651	3.8749
0.650	0.6666	0.7088	3.6257	2.8307	3.5396
0.675	0.6923	0.6159	3.3988	2.7356	3.3515
0.700	0.7179	0.5429	3.2145	2.6208	3.1637
0.750	0.7692	0.4058	2.8900	2.3589	2.7647
0.775	0.7948	0.3377	2.7189	2.2418	2.5795
0.800	0.8205	0.2538	2.5552	2.1327	2.3866
0.850	0.8718	0.1552	2.2569	1.9055	2.0608
0.900	0.9230	0.0658	1.9588	1.7389	1.8047