

6
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

TENSION LINEAL

T E S I S

Que para obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a:

HIPOLITO LUCERO SANCHEZ

Asesor: M en C. María Eugenia Costas Basin

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1 9 8 8



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

Introducción.	1
Nomenclature.	v
Capítulo I:	
1.1 Generalidades del equilibrio entre fases.	1
1.2 Concepto de Tensión superficial.	5
1.3 Capilaridad.	21
1.4 Concepto de Tensión Lineal.	28
Capítulo II:	
2.1 Modelo de Gas de malla.	37
2.2 Metodología.	39
Capítulo III:	
Resultados	47
Capítulo IV:	
Conclusiones	54
Bibliografía.	59
Apéndice I. Transición de Gshn.	A-1

INTRODUCCION .

El presente trabajo tiene como objetivo principal definir la posibilidad de determinar lo que se conoce como tensión lineal de un fluido puro por medio del método experimental de elevación capilar con base en un modelo matemático.

La investigación involucrada en la consecución de tal objetivo tiene como base, la utilización del modelo de la Termodinámica estadística conocido como modelo de Gas de Malla.

Como tanto el concepto de tensión lineal como el modelo de Gas de Malla no tienen una amplia difusión en los programas de estudio de la carrera de Ingeniería Química, este trabajo comienza con una ligera introducción a estos fenómenos.

El primer capítulo se ha dividido en cuatro secciones.

En la primera se traen a la memoria algunas definiciones convenientes, dentro del marco de las generalidades del equilibrio de fases.

En la segunda sección se trata el concepto de tensión superficial (contacto entre dos fases), tanto en superficies planas como esféricas, buscando resaltar su interpretación como una energía de exceso con respecto a un sistema uniforme.

Complementando la sección anterior, en la tercera parte del capítulo se mencionan algunos métodos experimentales para medir la tensión superficial de un líquido puro ó mezclas.

Concluyendo el primer capítulo se aborda el concepto de tensión lineal (contacto de tres fases).

Por su parte, lo referente al modelo de Gas de Malla es plasmado en el capítulo dos, también dividido en dos partes; la primera donde se escribe acerca del modelo de Gas de Malla en sí mismo y, la segunda donde se asienta la traducción del modelo a la metodología del programa de computadora utilizado.

El tercer capítulo es el espacio donde se vierten los resultados obtenidos en el empleo del modelo aplicado al sistema en estudio. Tales resultados son subdivididos en dos grupos.

El primer grupo trata los resultados en torno de los perfiles de tensión lineal, tensión superficial líquido-vapor y tensión superficial pared sólida-fluido (líquido ó vapor). La segunda parte contiene los resultados concernientes a los perfiles de densidad (magnetización) obtenidos.

El capítulo cuarto y último, es la interpretación de los resultados obtenidos y la conclusión respecto al objetivo principal planteado líneas arriba.

Por la importancia que representan para este trabajo, los estudios de Cahn acerca de las transiciones de mojado y no mojado de superficies, se anexa al final de la presente obra un apéndice donde se aborda en general tales estudios.

Finalmente se incluye una lista de publicaciones bibliográficas y hemerográficas relacionadas de diferente grado con el tema aquí desarrollado.

Fundamentación del tema:

La descripción de sistemas físicos ó fisicoquímicos que presentan heterogeneidad, entre ellos los que se manifiestan como superficies, sufre a la fecha una transformación importante, pues es hasta recientemente que gran número de estas heterogeneidades son accesibles a los métodos de las ciencias exactas, en particular a aquellos de la mecánica estadística.

Paralelamente se ha desplegado una intensa actividad experimental, con innovaciones técnicas, que genera una corriente de información sobre la estructura y comportamiento de esos mismos sistemas. Así, en los últimos años de la década anterior y en los de esta, se ha generado la descripción adecuada de las regiones interfaciales fluido-sólido y fluido-fluido y el consecuente descubrimiento y corroboración experimental de las denominadas transiciones interfaciales ó de mojado.

Planteamiento del problema:

Un sistema de un componente puro confinado en un capilar, puede presentar la situación de equilibrio de tres fases: -- dos fluidos (un líquido y un vapor) y la pared sólida que -- forma el capilar. En este caso, podemos determinar las tensiones interfaciales de los pares de fases involucradas. En la región en que se encuentran las tres fases, se puede determinar una fuerza que mantiene al sistema en equilibrio mecánico; esta fuerza se denomina TENSION LINEAL. Así como la tensión superficial depende fuertemente de la temperatura del sistema, la tensión lineal también es una función de ella.

Objetivos:

Estudiar el comportamiento de la tensión lineal para un modelo de un fluido simple, y discutir la posibilidad de medir la tensión lineal por el método de elevación capilar.

Calcular los valores de las siguientes tensiones interfaciales: tensión superficial líq.-vap., tensión superficial líq.-pared sólida y tensión superficial vapor-pared sólida.

Hipótesis de trabajo:

La determinación de la tensión lineal no ha podido realizarse experimentalmente por el método de elevación capilar .

Si el análisis de un sistema de un componente en un punto de coexistencia de tres fases, dos fluidos y una pared sólida, permite conocer el valor de la tensión lineal, debemos sugerir la manera de que puede determinarse esta propiedad en el laboratorio.

Material y Métodos:

El cálculo de la tensión lineal, requiere al principio - del conocimiento del diagrama de fases del sistema monocomponente, para después analizar su comportamiento confinado en un capilar delgado. El cálculo se realiza con un modelo de - gas de malla en una computadora personal HP perteneciente al Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de - Química de la U.N.A.M.

NOMENCLATURA

A	Area.
Ad	Adsorción lineal.
\hat{a} , \hat{b} , \hat{c} .	Parámetros de interacción.
Cp	Calor específico.
F	Fuerza.
F	Energía libre de Helmholtz; Función ec. 2.17 .
G	Energía libre de Gibbs.
g	Aceleración de la gravedad; parámetro de interacción pared-fluido.
H	Entalpia; define función 2.16 .
h	altura.
i	identifica punto.
j	identifica punto.
K	constante de Boltzmann.
L	Longitud.
m	Magnetización.
N	Cantidad de partículas.
Na	Cantidad molecular.
n	Cantidad molar.
P	Presión.
Q	Calor.
R	Radio de curvatura.
r	Radio.
S	Entropia; Coeficiente de esparcimiento ec. 1.85 .
T	Temperatura.
U	Energía interna.
V	Volumen.
W	Trabajo; Potencial Gran Canónico (secc. 2.2) .
Wm	Peso.
w	Angulo sólido (fig. 1.6).
Z	Distancia; Cantidad de vecinos de una partícula.

α	Identifica fase; ángulo de contacto; parámetro de interacción entre partículas (secc. 2.2).
β	Identifica fase; ángulo de contacto; parámetro térmico (secc. 2.2).
Γ	Adsorción superficial.
γ	Identifica fase; ángulo de contacto.
η	Densidad entropica en la superficie.
θ	Angulo.
Λ	Adsorción relativa.
λ	Tensión lineal puntual.
μ	Potencial Químico; Exponente crítico (apéndice I).
ν	Identifica fase; Exponente crítico (apéndice I).
π	Número
ρ	Densidad molar; Densidad de partícula (secc. 2.2).
σ	Tensión superficial.
τ	Tensión lineal.
\varnothing	Densidad energética (secc. 1.2); ángulo (secc. 1.3).
Ω	Potencial Gran Canónico.

CAPITULO UNO.

1.1 GENERALIDADES DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.

En el mundo que habitamos, por lo general encontramos - objetos que son sólidos, líquidos ó gases, lo cual sugiere - una coexistencia entre tales estados de la materia (y otros estados materiales que existen, como por ejemplo, emulsiones cristalinas líquidas, etc,etc.).

Es sobre esos tres estados básicos donde la atención de los investigadores se ha centrado durante mucho tiempo -- y obviamente sobre los que existe más información --, por ello son los estados de la materia que auxilian a la descripción-fenomenológica aquí presentada.

Empezaremos por definir estos tres estados de la materia:

Sólido: Entendemos por sólido al conjunto de átomos ó moléculas que se encuentran en una malla periódica tridimensional, sin movimiento traslacional. Así un cuerpo sólido no adquiere la forma ó el volumen del recipiente que lo contiene.

Líquido: Es el conjunto de átomos ó moléculas cuya distancia intermolecular -- respecto al estado sólido --, es mayor y describen un movimiento traslacional al azar. Una sustancia líquida toma la forma del recipiente donde está contenida, pero no el volumen de él.

Gas; Cuando un conjunto de partículas esten muy alejadas - entre sí, y describen un movimiento traslacional de manera caótica y muy rápida, decimos que es un gas. Un gas - adopte tanto la forma como el volumen del recipiente que lo contiene.

En el año de 1869 T. Andrews presentó una serie de mediciones experimentales del dióxido de carbono, donde mostraba que era posible pasar de un estado vapor a un estado líquido

sin haber notado un cambio en la fase. Tal operación fué hecha por medio de cambios convenientes en el estado termodinámico del sistema; así, si el gas es calentado a volumen constante hasta alcanzar una temperatura algo superior a la temperatura crítica (T_c), para luego comprimirlo y entonces enfriarlo a la temperatura inicial, el estado alcanza de forma continua el estado líquido de la sustancia. Es por esto que suele asociarse la idea de clasificar tanto a los líquidos - como a los gases con el título de fluidos, ligeramente compresibles los primeros y altamente compresibles los segundos.

La coexistencia de los diferentes estados de la materia - en la naturaleza (en particular el sólido, líquido y gas.), es una coexistencia entre las distintas fases. Ejemplos de esa coexistencia es el contacto de una fase sólida con una fase líquida, el contacto de una fase sólida con una fase líquida y una gaseosa simultáneamente, etc, etc.

Por fase se debe entender una región uniforme, con una determinada composición química uniforme (si se trata de una mezcla ó compuesto), y propiedades físicas uniformes.

Es de interés de una parte de la Fisicoquímica el estudio de esos contactos entre fases, pero no dentro del contexto global de la naturaleza, sino, en pequeños confinamientos de ella, a los cuales conocemos como sistemas. El estudio del contacto entre dos ó más fases en un sistema determinado, suele llevarse a cabo en condiciones de equilibrio termodinámico, (esto no quiere decir, que no se realicen estudios en condiciones de no equilibrio; en este caso las propiedades del sistema varían con el tiempo y su investigación y estudio se complica).

En Termodinámica un sistema de dos ó más fases en equilibrio puede ejemplificarse así:

Fase α	Fase α : $V_{\alpha}, P_{\alpha}, T_{\alpha}, \mu_{i\alpha}, p_{i\alpha}, n_{i\alpha}$
Fase β	Fase β : $V_{\beta}, P_{\beta}, T_{\beta}, \mu_{i\beta}, p_{i\beta}, n_{i\beta}$
\vdots	\vdots
Fase ν	Fase ν : $V_{\nu}, P_{\nu}, T_{\nu}, \mu_{i\nu}, p_{i\nu}, n_{i\nu}$

Figura 1.1

Cada fase está caracterizada por su volumen V_i , presión - P_i , temperatura T_i , y por los potenciales químicos μ_{ij} , densidades ρ_{ij} , y cantidades molares n_{ij} de los componentes presentes.

Se cumple:

- i) Cuando están en contacto térmico, por la Ley Cero de la Termodinámica: $T_{\alpha} = T_{\beta} = \dots = T_{\nu}$.
- ii) Cada fase contiene diferentes cantidades de las especies presentes, pero $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} = \dots = \mu_{i\nu}$.
- iii) En cualquier punto del sistema, la presión es constante.

Si se toma el criterio de la entropía (por ser el principal concepto asociado a la Segunda Ley de la Termodinámica, pero la descripción es equivalente si utilizamos la energía Libre de Gibbs, energía Libre de Helmholtz, potencial Gran - Canónico, entre otras, que incluso son expresiones más usuales.), las diferentes clases de equilibrio con base en lo planteado líneas arriba llevan a lo siguiente:

-- Equilibrio Térmico:

$$dS = dQ_{\alpha}/T_{\alpha} + dQ_{\beta}/T_{\beta} + \dots + dQ_{\nu}/T_{\nu} = 0 \quad 1.1$$

-- Equilibrio Difusional:

$$dS = - \left[\frac{\sum \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha}}{T} + \frac{\sum \mu_{i\beta} dn_{i\beta}}{T} + \dots + \frac{\sum \mu_{i\nu} dn_{i\nu}}{T} \right] = 0 \quad 1.2$$

-- Equilibrio Mecánico:

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dP = 0 \quad 1.3$$

En un sistema en equilibrio donde coexisten dos ó más fases, la propia definición de fase, lleva con toda justeza a pensar en la existencia de una discontinuidad cuando pasamos de una fase con determinados valores de sus propiedades a - otra fase también con ciertos valores de sus propiedades.

Esto lleva a considerar -- por ejemplo en un sistema bi-nario, en estado de equilibrio --, que tal sistema está subdividido en tres regiones, dos de ellas identificadas como - fase y fase y una tercera región que se encuentra entre ambas fases; esta visualización trae consigo la definición - de interfase:

La interfase es una región localizada entre dos fases, - que tiene características específicas respecto de ellas, pero cuyas propiedades dependen de las fases que le dan origen.

1.2 CONCEPTO DE TENSION SUPERFICIAL.

(CONTACTO ENTRE DOS FASES)

Cuando dos fases se encuentran en contacto, siendo entre sí parcial ó totalmente inmiscibles, se observará la formación de una interfase que separa a ambas fases. Esta interfase no es otra cosa que una capa delgada, en donde se lleva a cabo una transferencia de masa y energía de una fase hacia la otra y viceversa; como ya se indicó, la interfase mostrará propiedades diferentes a ambas fases que la originarán.

En los diferentes tipos de equilibrio de dicho sistema, - la contribución al equilibrio mecánico no solo deberá contemplar la contribución de la presión hidrostática y del campo electromagnético terrestre, sino además las fuerzas asociadas a la TENSION SUPERFICIAL.

Bajo un marco de referencia puramente mecánico, un sistema estará en equilibrio cuando entre otras contribuciones a ese estado de equilibrio, presente un balance de fuerzas, - tal que se anulen entre sí. Teniendo lo anterior en mente, - se desarrolló el siguiente modelo.¹⁵

En la figura 1.2 se representa el contacto entre las fases I y II y la interfase i que las separa. En las fases I y II se ejercen fuerzas uniformes P' y P'' respectivamente, en la interfase existe una distribución de fuerzas no uniforme, sobre la distancia Z .

En la figura 1.3 se representa el contacto de la figura 1.2 a través de un modelo, en el cual se considera a la interfase de espesor Z como una membrana de espesor cero sujeta a una tensión σ equivalente a la distribución de fuerzas t , localizada en $Z - Z\sigma$. En las fases I y II se mantienen las fuerzas P' y P'' respectivamente.

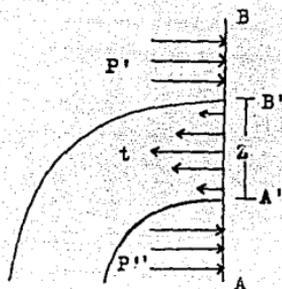


Figura 1.2

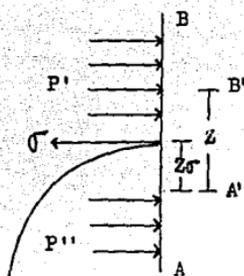


Figura 1.3

Así, la equivalencia entre los sistemas de fuerzas representados por ambos modelos, plantea la siguiente igualdad:

$$\sigma - P'' z_{\sigma} - P'(z - z_{\sigma}) = \int_0^z t \, dz \quad 1.4$$

Considérese ahora una burbuja esférica de radio R de cualquier gas inmersa en una interfase líquida. Obviamente -- entre ambas fases se formará una interfase, donde la tensión en la superficie de la misma tendería a colapsar la burbuja, a menos que dentro de la misma hubiese una presión interna -- que excediera a la presión externa por una cierta cantidad

P. Esa presión interna superior favorecería la realización de un trabajo de expansión de dicha burbuja gaseosa, hasta -- que se alcanzara un estado de equilibrio donde la presión interna iguale a la presión externa; en tal caso, debemos hablar de un equilibrio de fuerzas.

$$W = \text{Fuerza} \times \text{Distancia}$$

donde en el equilibrio:

$$W \text{ ext.} = W \text{ int.}$$

$$\Delta W = W \text{ ext.} - W \text{ int.} = 0$$

Como tal trabajo es contra ó por la presión atmosférica, se tiene que:

trabajo atmosférico = trabajo en la superficie

Basándose en la siguiente figura:

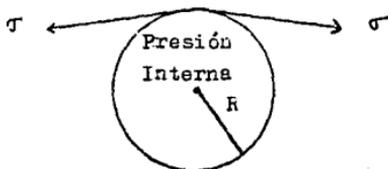


Figura 1.4

$$\Delta P \, dV = \sigma \, dA \quad 1.5$$

$$\Delta P = \sigma \, dA/dV \quad 1.6$$

como es una burbuja esférica:

$$dV = 4\pi R^2 dr \quad 1.7$$

$$dA = 8\pi R \, dr \quad 1.8$$

por lo tanto:

$$\frac{dA}{dV} = 2/R \quad 1.9$$

substituyendo 1.9 en 1.6 .

$$\Delta P = 2\sigma/R \quad 1.10$$

Si la figura de referencia no fuese esférica, esto es, -- sus radios de curvatura principales fueran diferentes, esta última expresión se transforma en:

$$\Delta P = \sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad 1.11$$

La ecuación marcada como 1.11 es conocida como ECUACION DE LAPLACE.

Así, el modelo mecánico mostraba con satisfacción, -- a nivel macroscópico --, el fenómeno de tensión superficial; sin embargo, a escala molecular era víctima de críticas, como la de Rayleigh-Poisson, que argumentaban, que la interfase líquido-gas no está bien definida, por lo tanto ¿ que radio se considera ?.

Esta controversia es resuelta dentro del marco de la Termodinámica, con el concepto adicional: SUPERFICIE DE TENSION, para lo cual se desarrolló el siguiente experimento.

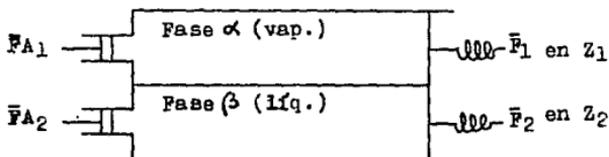


Figura 1.5

La figura 1.5 muestra esquemáticamente el equipo en el cual se basa el experimento. En una primera etapa se encuentra que:

$$\sum_{i=1}^2 \bar{F} A_i > \bar{F}_1 + \bar{F}_2 (= \bar{F}_p)$$

donde

$$\sum_{i=1}^2 (\bar{F} A_i / \bar{F}_p)^\alpha \propto \sigma$$

Esto es, la suma de las fuerzas de los pistones pequeños, con respecto a la fuerza del pistón principal ó grande, es mayor por una cantidad proporcional a la longitud de la línea de contacto de la superficie $\alpha\beta$ con el pistón principal. Tal constante de proporcionalidad es por definición la TENSION DE LA SUPERFICIE $\alpha\beta$ ($\sigma^{\alpha\beta}$),

En una segunda etapa se procede a inclinar el pistón principal -- por medio de aflojar ó tensar adicionalmente alguno de los resortes en él --, ajustando los pistones auxiliares (pequeños), de tal forma que el área de contacto líquido-sólido y el área de contacto gas-sólido sean constantes, -- entonces el trabajo W está dado por:

$$dW = -P dV + \sigma^{n\beta} dA \quad 1.12$$

Como el cambio de volumen en el sistema es distribuido en ambas fases, se encuentra que ese trabajo es independiente de la altura de la superficie de tensión. Así se establece -- que el cambio de altura en una superficie plana es indiferente para la descripción termodinámica del fenómeno de tensión superficial.

Termodinámicamente el proceso puede llevarse a cabo de dos maneras:

a) Adiabáticamente (Isoentrópicamente).

En este caso:

$$dU = -P (dV)_S + \sigma (dA)_S$$

$$-P = (\partial U / \partial V)_{S,A,n}$$

$$\sigma = (\partial U / \partial A)_{S,V,n}$$

b) Isotérmicamente.

Las expresiones obtenidas son :

$$dF = -P (dV)_T + \sigma (dA)_T$$

$$P = -(\partial F / \partial V)_{T,A,n}$$

$$\sigma = (\partial F / \partial A)_{T,V,n}$$

Recordando que U y F se relacionan por medio de la expresión

$$F = U - TS$$

$$dF = dW_{rev.}$$

Si adicionalmente se acepta la posibilidad de flujo inter no de calor e intercambio de materia entre las dos fases -- para cada componente i, el cambio de energía interna se ex-- presa como:

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \mu \cdot dn \quad 1.13$$

$$dF = - SdT - PdV + \sigma dA + \mu \cdot dn \quad 1.14$$

donde

$$\mu \cdot dn = \sum \mu_i dn_i$$

Como se sabe, en el equilibrio termodinámico T y μ son los mismos en las diferentes fases presentes, es decir, tie nen el mismo valor; si además la superficie es plana, la pre sión también es homogénea (a la misma altura) y por lo tan to $\sigma^{(3)}$ también es uniforme en la interfase.

Aunque la expresión matemática de este equilibrio en tér minos de la Energía Libre de Helmholtz (F) es correcta, es mucho más común encontrar en la literatura la expresión de - equilibrio en términos de otra propiedad, llamada " Poten--- cial Gran Canónico " (Ω), que está definido por:

$$\Omega = F - \mu \cdot n \quad 1.15$$

de esta manera

$$d\Omega = dF - \mu \cdot dn - n \cdot d\mu \quad 1.16$$

substituyendo 1.16 en la expresión de equilibrio 1.14

$$d\Omega = - SdT - PdV + \sigma dA - n \cdot d\mu \quad 1.17$$

por lo tanto:

$$P = - (\partial\Omega/\partial V)_{T,A,\mu}$$

$$\sigma = (\partial\Omega/\partial A)_{T,V,\mu}$$

Debe recordarse, que al hablar del equilibrio entre fases, se hace mención de una discontinuidad, discontinuidad que -- incluye el valor de ciertas propiedades, pero ¿ qué tan lejos de la interfase se deben medir esas propiedades ?.

Esto se responde con un criterio introducido por Gibbs, llamado " Superficie divisora ", la cual se define como:

" En cualquier punto r donde hay un gradiente de n_i (∇n_i), la normal al mismo es la dirección a lo largo de la cual ∇n_i es el valor máximo para cualquier componente i, así, se puede seleccionar una serie paralela de superficies que sean perpendiculares a esas normales y una de esas puede ser la superficie divisora, convenientemente cerca de la posición de la interfase." ¹⁷ Puntos lejanos a la superficie divisora tienen densidades de campos bien definidas.

Cuando la superficie divisora ha sido seleccionada, los volúmenes de las fases que la componen quedan fijos; esto es para el caso de un sistema binario, $V^\alpha + V^\beta = V$.

Entonces las densidades molar (ρ) y de energía (ϑ) son:

$$\begin{aligned} \rho_1^\alpha &= dn_1/V^\alpha & ; & & \rho_1^\beta &= dn_1/V^\beta \\ \vartheta^\alpha &= dU/V^\alpha & ; & & \vartheta^\beta &= dU/V^\beta \end{aligned}$$

donde dn_i y dU son cantidades sustanciales contenidas en un pequeño volumen (pero molecularmente grande) de la fase α ó β .

Entonces para cada fase:

$$\begin{aligned} n^\alpha &= \rho^\alpha V^\alpha & ; & & n^\beta &= \rho^\beta V^\beta \\ U^\alpha &= \vartheta^\alpha V^\alpha & ; & & U^\beta &= \vartheta^\beta V^\beta \end{aligned}$$

Sin embargo ocurre que:

$$\begin{aligned} n^\alpha + n^\beta &\neq n \\ U^\alpha + U^\beta &\neq U \end{aligned}$$

Esto hace necesario la introducción de un factor de ajuste en la expresión para el sistema global, quedando entonces como:

$$n^\alpha + n^\beta + n^s = n \qquad 1.18$$

$$U^\alpha + U^\beta + U^S = U \quad 1.19$$

donde tanto n^S como U^S pueden ser positivos ó negativos y se conocen como **CONTRIBUCIONES DE SUPERFICIE**.

Cuando en un sistema en equilibrio se selecciona la superficie tal que $n^S = 0$, la superficie se llama "superficie e-
quimolar", determinando a las restantes propiedades de superficie (U^S , F^S , etc.), siendo estas proporcionales al área A de la superficie, (en otros casos suele hacerse la selección de la superficie de manera que $\sum \mu_i n_i^S = \mu \cdot n = 0$).

Como ya se encontró, en un proceso reversible isotérmico cuya superficie es plana, tenemos:

$$F = -PV + \sigma A + \mu \cdot n$$

entonces para cada fase se tiene:

$$F^\alpha = -PV^\alpha + \mu \cdot n^\alpha \quad 1.20$$

$$F^\beta = -PV^\beta + \mu \cdot n^\beta \quad 1.21$$

Aplicando la misma lógica para la interfase, obtenemos la contribución de superficie a la Energía Libre de Helmholtz:

$$F^S = \sigma A + \mu \cdot n^S \quad 1.21$$

O bien si nos encontramos en la superficie divisora, es decir, donde $\mu \cdot n^S = 0$

$$\sigma = F^S/A \quad 1.23$$

$$\sigma = \Omega/A \quad 1.24$$

Si se retoma la expresión 1.14 para el sistema global

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \mu \cdot dn$$

se puede ver en esta última expresión que, cuando T , V , y n son constantes, el valor mínimo de F (Energía Libre de Helmholtz), esté asociado al valor mínimo de A , lo cual para un volumen fijo es una esfera. Entonces todo el desarrollo de la superficie plana es posible solo si hay un campo gravita-

considerando a la presión constante,

$$dF = -PdV + \sigma dA + Ad\sigma + \mu \cdot dn + n \cdot d\mu ; \quad 1.31$$

aplicando la expresión a la interfase:

$$dF^B = -PdV^B + \sigma dA + Ad\sigma + \mu \cdot dn^B + n^B \cdot d\mu \quad 1.32$$

Restando a esta última expresión, la contribución de la superficie a la Energía Libre de Helmholtz, tenemos:

$$0 = S^B dT + Ad\sigma + n^B \cdot d\mu , \quad 1.33$$

y dividiendo a la ec. 1.33 entre A, se llega a:

$$0 = (S^B/A)dT + d\sigma + (n^B/A) \cdot d\mu \quad 1.34$$

definiendo;

$$\Gamma = n^B/A$$

$$\gamma^B = S^B/A$$

la expresión 1.34 se reduce a:

$$d\sigma + \gamma dT + \Gamma \cdot d\mu = 0 \quad 1.35$$

conocida como ECUACION DE ADSORCION DE GIBBS.

Hasta aquí el tratamiento sólo ha contemplado el caso de una superficie plana. En el caso de las superficies no planas, más específicamente de la superficie esférica como la mejor representante de ellas, existe bastante similitud en la forma de abordar los conceptos, pero hay ciertas diferencias que es conveniente mostrar, por lo cual a continuación se abordará este caso particular de superficie no plana.

La selección de la superficie esférica se debe no sólo a la relativa facilidad matemática con que se desarrolla, respecto a otras superficies curvas (en parte porque sus dos radios de curvatura son iguales), sino por ser la única superficie curva (en gotas ó burbujas) que es estable en ausencia de un campo externo.

De manera semejante al caso de la superficie plana, en la superficie esférica también existe una superficie divisora - que va a definir tanto el volumen de las fases (en el caso binario V^α , V^β) como la superficie de contacto entre las fases.

Por analogía al caso de la superficie plana, las expresiones para dF y dU son:

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + C dR + \mu \cdot dn \quad 1.36$$

$$dF = -SdT - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \sigma dA + C dR + \mu \cdot dn \quad 1.37$$

donde:

$C dR$ es una corrección por curvatura de la superficie

Es claro que la integración de estas expresiones considerando la temperatura constante y en un punto fijo de la superficie, esto es, con $R = \text{constante}$, nos llevan a las expresiones ya conocidas:

$$F = -P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \sigma A + \mu \cdot n \quad 1.38$$

$$\Omega = F - \mu \cdot n = -P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \sigma A \quad 1.39$$

lo cual muestra que la selección arbitraria de la superficie divisora no tiene influencia en la Energía Libre de Helmholtz ni en el potencial Gran Canónico.

Considérese ahora la siguiente figura:

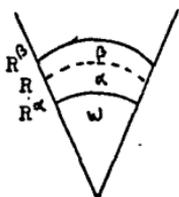


Fig. 1.6

Planteando el análisis con dos tipos de cambio:

- Cambios físicos ó aquellos que ocurren en el sistema, -- denotado por paréntesis redondos ().
 - Cambios matemáticos ó aquellos que sólo ocurren para el modelo matemático, denotado por paréntesis cuadrado [].
- Así el cambio en la Energía Libre de Helmholtz a T y n -- constantes es:

$$[dF] = -(P^\alpha - P^\beta)_{WR} dR + \sigma_{2WR} [dR] + C [dR] = 0, \quad 1.40$$

$$[dF] = [d\Omega] = -(P^\alpha - P^\beta)_{WR} dR + \sigma_{2WR} [dR] + WR^2 [d\sigma] = 0. \quad 1.41$$

Si dividimos la segunda expresión entre $WR^2 dR$, tenemos:

$$\Delta P = (P^\alpha - P^\beta) = \frac{2\sigma}{R} + \frac{d\sigma}{dR} \quad 1.42$$

substituyendo 1.42 en 1.37

$$C = WR^2 \left[\frac{d\sigma}{dR} \right], \quad 1.43$$

pero $WR^2 = A$ (ver figura 1.6), entonces:

$$C = A \left[\frac{d\sigma}{dR} \right]. \quad 1.44$$

Comparando la ecuación de Laplace (1.11), con esta última expresión, y tomando en cuenta que ambas son válidas en la superficie de tensión -- es decir, donde actúa σ --, se obtiene:

$$\left. \frac{d\sigma}{dR} \right|_{R=R_B} = 0,$$

lo cual es muestra de que $\sigma[R]$ está en un extremo (punto de inflexión donde la derivada toma el valor de cero). Substituyendo en el valor de C en la ec. 1.37 se tiene:

$$(dF)_T = -P^\alpha (dV^\alpha)_T - P^\beta (dV^\beta)_T + \sigma (dA)_T + A \left[\frac{d\sigma}{dR} \right] (dR)_T + \mu \cdot (dn)_T \quad 1.45$$

donde la energía libre de Helmholtz será para cada fase:

$$(dF^{\alpha})_T = -P^{\alpha}(dV^{\alpha})_T + \mu \cdot (dn^{\alpha})_T \quad 1.46$$

$$(dF^{\beta})_T = -P^{\beta}(dV^{\beta})_T + \mu \cdot (dn^{\beta})_T \quad 1.47$$

y la contribución de superficie se tendrá como:

$$(dF^{\beta})_T = \sigma (dA)_T + A \left[\frac{d\sigma}{dR} \right] (dR)_T + \mu \cdot (dn^{\beta})_T \quad 1.48$$

También se sabe que:

$$F^{\beta} = \sigma A + \mu \cdot n^{\beta};$$

diferenciando esta expresión manteniendo T constante:

$$(dF^{\beta})_T = \sigma (dA)_T + A (d\sigma)_T + \mu \cdot (dn^{\beta})_T + n^{\beta} \cdot (d\mu)_T \quad 1.49$$

e igualando 1.48 y 1.49 se obtiene

$$A (d\sigma)_T + n^{\beta} \cdot (d\mu)_T = A \left[\frac{d\sigma}{dR} \right] (dR)_T \quad 1.50$$

Dividiendo esta última expresión entre $(A dR)_T$, se tiene:

$$\left[\frac{d\sigma}{dR} \right] = \left(\frac{d\sigma}{dR} \right) + \Gamma \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial R} \right) \quad 1.51$$

entonces en la superficie de tensión $\left[\frac{d\sigma}{dR} \right] = 0$, donde $\sigma = \sigma_B$,

$$\Gamma_B = - \left(\partial \sigma_B / \partial \mu \right)_T \quad 1.52$$

Por el contrario, si la superficie es la divisora equimolar, donde $\sigma = \sigma_e$; $\Gamma = 0$ y

$$\left[\frac{d\sigma}{dR} \right]_{R=R_B} = \left(\partial \sigma_e / \partial R_e \right)_T \quad 1.53$$

A partir de la expresión 1.52 :

$$d\sigma_B = -\Gamma_B d\mu = -\Gamma_B dP^{\alpha} / \rho^{\alpha} = -\Gamma_B dP^{\alpha} / \rho^{\beta} \quad 1.54$$

si se considera que:

$$d\mu = -d\Gamma_s/\Gamma$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} + \left[\frac{d\sigma}{dR} \right]_{R=R_B} = 0,$$

de las ecuaciones 1.53 y 1.54 se tiene:

$$d(\Delta P) = \Delta \rho d\mu. \quad 1.55$$

Retomando la expresión 1.42 y la condición de que:

$$\frac{d\sigma_s}{dR} = 0 \quad R=R_B$$

$$d\sigma_s = -\frac{\Gamma_B}{\Delta \rho} d\left(\frac{2\sigma_s}{R}\right) \quad 1.56$$

para una superficie curva se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{\Gamma_B}{\Delta \rho} = \delta \left[1 + \frac{\delta}{R_B} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R_B^2} \right] \quad 1.57$$

donde:

$$\delta = z_e - z_B.$$

$z_e - z_B$ es la separación entre la superficie equimolar y la superficie de tensión.

Desarrollando la ecuación 1.56 e introduciendo 1.57, de la cual se omiten los dos últimos sumandos dentro del paréntesis, (lo que no resta mucha precisión);

$$d\sigma_s = -\frac{2\delta}{R_B} \left[d\sigma_s - \frac{\sigma_s}{R_B} dR_B \right]; \quad 1.58$$

integrando 1.58 de $R_B \rightarrow \infty$

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_\infty} = \frac{R_B}{R_B + 2\delta} = \left[1 - \frac{2\delta}{R_B} + \dots \right] \quad 1.59$$

y retomando a la expresión 1.42;

$$\left[\frac{d}{dR} \right] R^2 \sigma(R) = R^2 (P^\alpha - P^\beta)$$

la cual de manera integrada de R_s a una superficie arbitraria de radio R es:

$$\frac{\sigma[R]}{\sigma[R_s]} = 1 + \left[\frac{R - R_s}{R} \right]^2 \left[\frac{R_s + 2R}{3R_s} \right] \quad 1.60$$

donde $\sigma[R_s]$ es la tensión superficial mínima.

La dependencia de σ con respecto a la curvatura de la superficie esté relacionada por medio de la ecuación de Laplace con $\Delta P (P^\alpha - P^\beta)$. Si se introduce la condición de que el potencial químico del componente i para cada fase es el mismo ($\mu_R^\alpha = \mu_R^\beta$), entonces:

$$\mu_R^\alpha - \mu_\infty^\alpha = \mu_R^\beta - \mu_\infty^\beta,$$

por lo cual,

$$\int_{P_\infty}^{P^\alpha} V dP = \int_{P_\infty}^{P^\beta} V dP$$

donde V es el volumen molar.

Si adicionalmente se considera que β es un líquido incompresible y α un vapor que sigue la ecuación del gas ideal, la presión de vapor de α esté dada por:

$$N_B K T \ln(P^\alpha/P_\infty) = V^\beta (P^\alpha - P_\infty + 2\sigma/R), \quad 1.61$$

que puede escribirse como:

$$N_B K T \ln(P^\alpha/P_\infty) = 2\sigma V^\beta/R, \quad 1.62$$

conocida como ECUACION DE KELVIN para la presión de vapor de una gota líquida de radio R ; donde N_B es la cantidad de moléculas presentes y K la constante de Boltzmann.

La ecuación 1.62 se puede aplicar a una mezcla de varios componentes, transformándose en:

$$N_0 kT \ln (P_i / (P_i)_\infty) = 2\sigma V_i^0 / R \quad 1.63$$

Estas últimas ecuaciones fallan cuando las gotas contienen pocas moléculas en su interior, puesto que esta sería no uniforme.¹⁷

A continuación vemos algunos métodos para medir experimentalmente el valor de la tensión superficial.

1.3 CAPILARIDAD.

Considérese un tubo de vidrio de diámetro interno pequeño sumergido verticalmente en un líquido que moja las paredes del vidrio. El líquido dentro del capilar está en contacto permanente con la pared, y su superficie superior adopta una forma cóncava, tal como se ilustra en la figura 1.7.

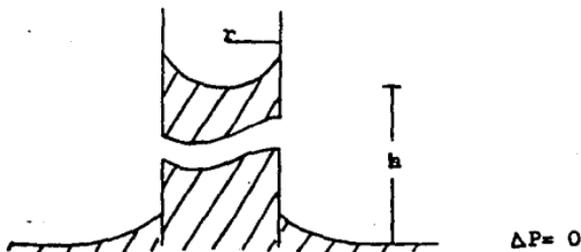


Figura 1.7

en donde

r es el radio del capilar, y

h la altura del punto de la superficie del líquido en el centro del capilar a la superficie plana del líquido fuera del capilar.

Recordando la ecuación de Laplace, la cual nos relaciona la caída de presión a través de una interfase, se tiene:

$$\Delta P = \sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad 1.11$$

Simultáneamente se sabe que la presión interna por debajo de la porción del contacto pared-líquido, es menor a aquella presión interna en la zona plana del líquido. Esta pérdida de equilibrio es balanceada por la elevación del líquido en el capilar, hasta que la diferencia de presión hidrostática sea suficiente para equilibrar la presión interna.

Si se toma como punto de referencia el nivel de la superficie plana, para definir en ese punto $\Delta P = 0$, entonces esa diferencia de presión hidrostática será:

$$\Delta P = \Delta \rho g h \quad 1.64$$

donde

$$\Delta \rho = \rho^1 - \rho g . \quad 1.65$$

A su vez, si se considera que el menisco formado en la parte superior del líquido dentro del capilar es semiesférico, la ecuación de Laplace se reduce a:

$$\Delta P = 2 \sigma / R$$

Puesto que una figura esférica tiene sus dos radios de curvatura iguales, a la vez, de la figura 1.7 sabemos que $R = r$, entonces:

$$\Delta P = 2 \sigma / r \quad 1.66$$

En un líquido a la misma altura, la presión hidrostática debe ser igual; por lo tanto se pueden igualar las dos expresiones para ΔP en el último punto del menisco y se obtiene:

$$2 \sigma / r = \Delta \rho g h \quad 1.67$$

y reagrupando términos:

$$\frac{2 \sigma}{\Delta \rho g} = r h = a^2 \quad 1.68$$

donde a es conocida como CONSTANTE DE CAPILARIDAD, (algunos autores la definen agrupando el dos que aparece en el término de la izquierda dentro de la constante a).

Sin embargo, existe la situación, donde al introducir el tubo de vidrio delgado en la fase líquida, éste no se eleva dentro del capilar, además el menisco formado en la superficie de la columna líquida no adopta una forma cóncava sino una figura convexa, tal como se ilustra en la figura 1.8 .

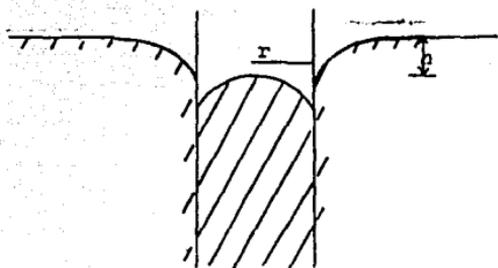


Figura 1.8

h = Altura (depresión) del nivel de la región plana -
de la superficie líquida al punto central del me-
nisco dentro del capilar.

r = radio del capilar.

Partiendo de estas dos situaciones diferentes entre sí, -
se puede llegar a un modelo que satisfaga ambos casos.
Esto se puede desarrollar auxiliándose de la siguiente-
figura (Aun se considera que el menisco formado es semiesfé-
rico y con eso todo lo que devenga de ello).

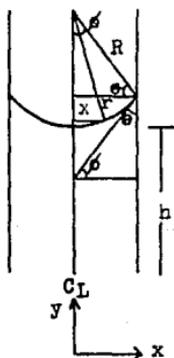


Fig. 1.9

r = radio del capilar

θ = ángulo con el cual el líquido moja la pared del sólido (la pared de vidrio).

h = altura de la superficie plana de la fase líquida al punto central del menisco.

R = radio de curvatura de la interfase

De la figura anterior se ve que $R = r \cos \theta$; así la expresión encontrada para el primer caso, toma la forma generalizada :

$$\Delta \rho g h = 2 \sigma \cos \theta / r \quad 1.69$$

ó bien :

$$\frac{2 \sigma}{\Delta \rho g} = \frac{r^2}{\cos \theta} \quad 1.70$$

Este enfoque es muy interesante, porque a partir de él se desarrollan toda una serie de métodos para la medición experimental de la tensión superficial, tal como precisamente es el método de elevación capilar.

El método de elevación capilar se considera el más preciso, porque las variables que involucra son fácilmente controladas en un experimento y porque la variable ángulo de contacto juega un papel importante. En esto el vidrio capilar presenta dos grandes ventajas que lo hacen ser utilizado con mucha frecuencia, y estas son:

- su gran transparencia.
- es mojado por una gran cantidad de líquidos.

Para su uso, el capilar debe estar muy limpio y debe introducirse de manera vertical, con la mayor precisión posible; su radio debe ser bien conocido y uniforme, de lo contrario la sección circular podría variar significativamente.

Otros métodos utilizados en la medición de la tensión superficial son los siguientes:

-- METODO DE LA BURBUJA DE MAXIMA PRESION.

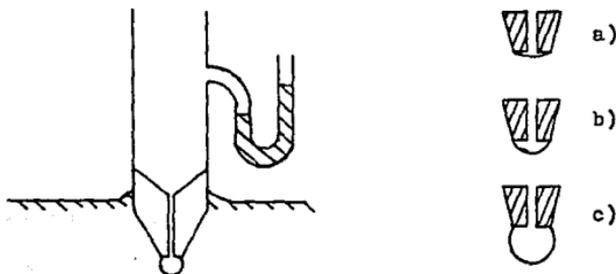


Figura 1.10

El procedimiento es el siguiente: se induce lentamente la formación de burbujas de un gas inerte en el líquido en cuestión por medio de un tubo por abajo de la superficie. En la secuencia de figuras (a), (b) y (c) se nota que la burbuja, durante su crecimiento, siempre es una sección de una esfera y su radio es mínimo justamente cuando es semiesférica y en ese momento es igual al del tubo. Entonces si el radio es mínimo la caída de presión es máxima y por medio de la ecuación de Laplace aplicada a una superficie esférica se calcula .

-- METODO DE LA GOTA PENDIENTE.

Este es un método de buena precisión y quizá el más conveniente para mediciones de tensión superficial en interfases líquido-líquido ó líquido-gas, en un laboratorio. El procedimiento se ilustra a continuación, (figura 1.11).

A partir de las gotas del líquido en el extremo del tubo, se permite que caigan una a una hacia un recipiente, hasta que exista una cantidad suficiente reunida; así se pesa y --

por el número de gotas vertidas se puede conocer el peso promedio de cada gota. Finalmente usando la siguiente expresión

$$W_m = 2 \pi r \sigma \quad 1.71$$

puede calcularse la tensión superficial

La ecuación 1.71 es conocida como Ley de Tate, en honor a Tate quien desarrolló el método en el año de 1864.

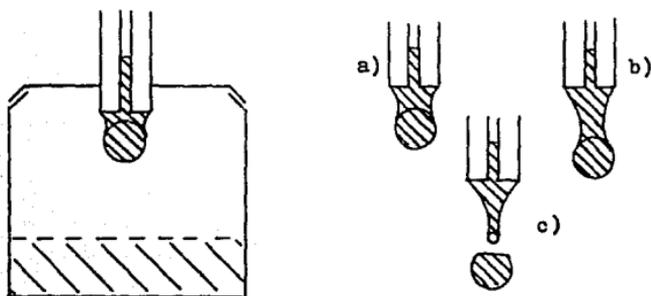


Figura 1.11

METODO DEL ANILLO (ó TENSIOMETRO DE duNOUY).

Involucra la determinación de una fuerza para separar un anillo ó circuito de cable de la superficie de un líquido.

METODO DE DESLIZAMIENTO DE WILHELMY.

Un plato delgado, con una pequeña tapa de vidrio ó una pieza de platino, sopesa el menisco formado (ver fig. 1.12), el plato suspendido es parcialmente sumergido y con su peso seco y cuando está sumergido se determina la tensión superficial por medio de la expresión siguiente:

$$\sigma \cos \theta = \frac{W_{\text{tot.}} - (W_{\text{plato}} - b)}{\text{Per.}}$$

donde

P_{er} = perímetro del menisco

b = factor de corrección por flotación de la parte sumergida

W_m = peso (total ó del plato)

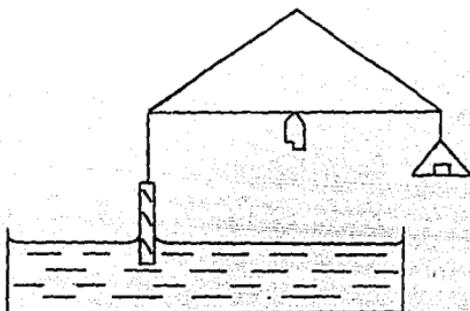


Figura 1.12

1.4 CONCEPTO DE TENSION LINEAL. (CONTACTO ENTRE TRES FASES)

En la sección anterior se introdujo el término ángulo de contacto, también llamado ángulo de mojado. En la sección correspondiente al contacto de dos fases este término no fue mencionado, por el hecho que su ángulo de contacto tiene un valor constante (de π), por lo que era suficiente indicar la altura (ó radio de la superficie esférica) para localizar el contacto.

En un sistema donde entran en contacto tres fases esto no es suficiente. Considérese el siguiente esquema, representando un contacto de tres fases.

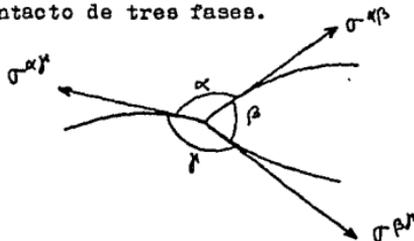


Figura 1.13

Si tomamos como punto de referencia el punto donde confluyen las tres fases α , β y γ , las componentes tangenciales de la fuerza en cada interfase -- en el punto de referencia --, forman un sistema coordenado donde los ejes son $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta\gamma}$ y $\sigma_{\alpha\gamma}$, los cuales son la tensión superficial del contacto -- que le dá origen, esto es, $\sigma_{\alpha\beta}$ es la tensión superficial del contacto entre las fases α y β , $\sigma_{\beta\gamma}$ la tensión superficial del contacto entre las fases β y γ y finalmente $\sigma_{\alpha\gamma}$ es la -- tensión superficial del contacto entre las fases α y γ .

En este sistema de tres ejes coordenados cada dos ejes -- forman un ángulo entre ellos, tal que:

$\sigma_{\alpha\beta}$ con $\sigma_{\alpha\gamma}$ forman el ángulo α

$\sigma_{\alpha\beta}$ con $\sigma_{\beta\gamma}$ forman el ángulo β

$\sigma_{\alpha\gamma}$ con $\sigma_{\beta\gamma}$ forman el ángulo γ

Si además se considera al punto de referencia (donde se unen las tres fases), como el punto al origen de un círculo tal como se ve en la representación (sobre el plano X Y) - siguiente:

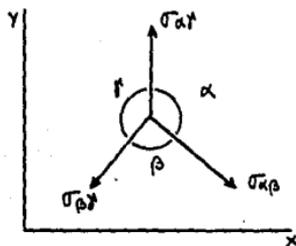


Figura 1.14(a)

De esta figura se encuentra facilmente que:

$$\alpha + \beta + \gamma = 2 \quad 1.73$$

Notese que de la expresion anterior, al menos dos de los ángulos α , β y γ son diferentes de 90° .

Como se sabe, en el equilibrio mecánico la suma de las -- fuerzas involucradas debe ser cero, es decir, la suma de los componentes tangenciales de tales fuerzas debe ser cero; -- entonces de la figura 1.14(a) se puede encontrar también -- que:

$$\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \cos \beta + \sigma_{\alpha\gamma} \cos \alpha = 0 \quad 1.74$$

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \beta + \sigma_{\beta\gamma} + \sigma_{\alpha\gamma} \cos \gamma = 0 \quad 1.75$$

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \alpha + \sigma_{\beta\gamma} \cos \gamma + \sigma_{\alpha\gamma} = 0 \quad 1.76$$

Las cuales se pueden representar gráficamente así como se hace en la figura 1.14(b).

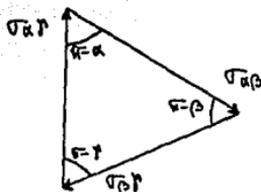


Figura 1.14(b)

Las ecuaciones 1.74, 1.75 y 1.76 determinan relaciones de tensiones, y solo dos son linealmente independientes, en virtud de la relación dada por la ecuación 1.73.

Estas relaciones también pueden ser expresadas como:

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\beta\gamma}} = \frac{\sin \gamma}{\sin \alpha} \quad 1.77$$

$$\text{ó bien:} \quad \cos \beta = \frac{(\sigma_{\alpha\gamma})^2 - (\sigma_{\alpha\beta})^2 - (\sigma_{\beta\gamma})^2}{2 \sigma_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\gamma}} \quad 1.78$$

así respectivamente para los otros ángulos.

Como podrá verse, las expresiones anteriores no son otra cosa que la aplicación de la ley de los cosenos y los senos al triángulo anterior (fig. 1.14(b)). Este triángulo es conocido como TRIANGULO DE NEUMANN y es la representación vectorial de las fuerzas de tensión (tensión superficial por unidad de longitud), que se ejercen en cualquier punto de la línea de contacto de tres fases; tal triángulo expresa que - en el equilibrio se debe garantizar que:

$$\sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\beta\gamma} \quad \text{ó} \quad 1.79$$

$$\sigma_{\beta\gamma} < \sigma_{\alpha\gamma} + \sigma_{\alpha\beta} \quad \text{ó} \quad 1.80$$

$$\sigma_{\alpha\gamma} < \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} \quad 1.81$$

Es decir, la tensión superficial mayor - en el sistema -, debe ser menor a la suma de las dos tensiones menores restantes.

Si en un caso específico, la fase δ es una fase no defor-

mable (por ejemplo un sólido), el ángulo θ toma el valor - constante de π , provocando que sólo exista un ángulo de con- tacto independiente, y así solo se tenga una relación de ten- siones independiente, siendo ésta:

$$\sigma_{pr} = \sigma_{ap} + \sigma_{ap} \cos \kappa \quad 1.82$$

que es la ECUACION DE YOUNG para el contacto de tres fases.

Sin embargo, contrariamente a lo planteado por las desi- gualdades de Neumann, existen muchos sistemas bien definidos donde no se cumple ninguna de esas desigualdades, alcanzando se más bien una igualdad:

$$\sigma_{ap} = \sigma_{ap} + \sigma_{pr} \quad 1.83$$

En este caso, el triángulo de Neumann se transforma en -- una línea recta, donde en el estado de equilibrio, una de -- las tres fases se extiende en la interfase de las otras dos (la de mayor tensión superficial sobre las otras dos meno--- res).

La igualdad 1.83 es conocida como REGLA DE ANTONOV, la - cual no es una regla general, pero tiene un importante inter- valo de validez en sistemas reales.

En un sistema en estudio, la tendencia hacia un comporta- miento u otro -- siguiendo la regla de Antonov ó la desigual- dad de Neumann --, vendrá determinada por un cierto valor -- del potencial de transición M^* de la gráfica M^* Vs $\sigma_{ap} - (\sigma_{ap} + \sigma_{pr})$ de acuerdo a los estudios de Cahn (ver anexo I).

Si existen sistemas que adoptan una igualdad en vez de se- guir la desigualdad de Neumann, puede pensarse en la posibili- dad de la existencia de sistemas donde la desigualdad se - invierta, esto es, que la tensión superficial mayor sea ma- yor a la suma de las dos tensiones superficiales menores, ó sea:

$$\sigma_{ap} > \sigma_{ap} + \sigma_{pr} \quad 1.84$$

Si bien tal desigualdad, como evento matemático es posible, ¿ que tanto lo es en la realidad ? . Para avanzar en este sentido, es importante primero definir lo que se llama " Coeficiente de esparcimiento ó distribución ", dado por:

$$S^{\beta, \alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma} - (\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}) \quad 1.85$$

$S^{\beta, \alpha\gamma}$ es el coeficiente de esparcimiento de la fase β en la interfase $\alpha\gamma$. Este coeficiente representa el exceso de energía libre por unidad de área de una interfase $\alpha\gamma$ KC cubierta, sobre la energía libre por unidad de área de una interfase $\alpha\gamma$ cubierta por una capa de la fase β . Esto es, --- existe la tendencia de β a cubrir la interfase $\alpha\gamma$ en la configuración de equilibrio de las tres fases.

En el caso de que $S^{\beta, \alpha\gamma}$ sea positiva, la interfase $\alpha\gamma$ se cubrirá a sí misma con una capa de la fase β , para disminuir la energía libre del sistema; la energía libre en el contacto directo $\alpha\gamma$ ($\sigma_{\alpha\gamma}$) es mayor que la de los contactos $\alpha\beta$ y $\beta\gamma$ por unidad de área ($\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma}$), lo cual no es real.

Segun Rowlinson y Widom¹⁷, el hecho de que en la literatura existan valores reportados para esta posibilidad de contacto se debe a errores de medición en los experimentos, ó bien a que las tensiones superficiales empleadas no son las del estado de equilibrio de mutua saturación total, por lo tanto el valor de $S^{\beta, \alpha\gamma}$ no es el del estado de equilibrio.

Retomemos ahora, el caso del equilibrio de tres fases --- cuando se satisface la condición del triángulo de Neumann, --- es decir, las desigualdades 1.79, 1.80 y 1.81 .

En tal situación las tres fases coinciden en una línea. ---

Esta línea es la intersección de las superficies interfaciales ($\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\alpha\gamma$); entonces la línea tiene una localización arbitraria, determinada por la localización de las interfaces, no así los ángulos entre ellas, pues éstos depen-

den de las magnitudes de las tensiones superficiales y deben satisfacer las relaciones entre los ángulos del triángulo de Neumann (figura 1.15).

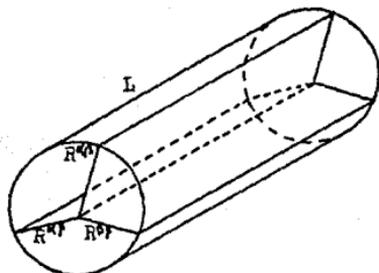


Figura 1.15

En esta figura las paredes del cilindro no son superficies físicas; son únicamente fronteras matemáticas externas de la región del fluido que está bajo consideración. El eje del cilindro es paralelo a la línea de tres fases. En la figura 1.15, L es la longitud del cilindro y $R^{\alpha\beta}$, $R^{\beta\gamma}$, $R^{\alpha\gamma}$ son -- las longitudes de las intersecciones de las tres superficies divisorias con las bases del cilindro.

Si V^α , V^β , V^γ son los volúmenes de cada fase en la muestra cilíndrica, tal que:

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^\gamma \quad 1.86$$

Si U^α , S^α , n^α son la Energía, Entropía y cantidad molar de los diferentes constituyentes en el volumen V^α de la fase α y de manera semejante para las fases restantes tendremos:

$$U^\beta, S^\beta, n^\beta \text{ para la fase } \beta$$

$$U^\gamma, S^\gamma, n^\gamma \text{ para la fase } \gamma$$

también de manera semejante a la sección B de este capítulo: $U^{\alpha\beta}$, $S^{\alpha\beta}$ y $n^{\alpha\beta}$ son la energía de exceso, la entropía de exceso y la cantidad molar de exceso de los diferentes componentes en la interfase $\alpha\beta$. Tales propiedades hipotéticamente se consideran constantes a lo largo de la interfase, hasta la línea de tres fases; de manera igual para las otras dos interfases se tiene:

$$U^{\beta\gamma}, S^{\beta\gamma}, n^{\beta\gamma} \text{ para la interfase } \beta\gamma$$

$$U^{\alpha\gamma}, S^{\alpha\gamma}, n^{\alpha\gamma} \text{ en la interfase } \alpha\gamma$$

De manera análoga tendremos cantidades de exceso lineal: U^l , S^l y n^l en la línea de tres fases.

Entonces agrupando todas esas contribuciones se tiene:

$$U^l = U - (U^\alpha + U^\beta + U^\gamma) - (U^{\alpha\beta} + U^{\beta\gamma} + U^{\alpha\gamma}) \quad 1.87$$

$$S^l = S - (S^\alpha + S^\beta + S^\gamma) - (S^{\alpha\beta} + S^{\beta\gamma} + S^{\alpha\gamma}) \quad 1.88$$

$$n^l = n - (n^\alpha + n^\beta + n^\gamma) - (n^{\alpha\beta} + n^{\beta\gamma} + n^{\alpha\gamma}) \quad 1.89$$

donde U , S y n son la propiedad total en cuestión en el sistema.

Esas propiedades de exceso lineal dependen solamente de las propiedades del fluido en la región de transición microscópica en donde las tres fases se juntan, y consecuentemente de la localización de la línea de tres fases (o sea, cuando $R^{\alpha\beta}$, $R^{\beta\gamma}$, $R^{\alpha\gamma}$ y L son de dimensiones macroscópicas las propiedades de exceso lineal son independientes de los R^{ij} y proporcionales a L).

Las diferentes contribuciones al potencial Gran Canónico (Ω), son:

$$\Omega = -PV^\alpha; \quad \Omega = -PV^\beta; \quad \Omega = -PV^\gamma \quad 1.90$$

$$\Omega^{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta} L; \quad \Omega^{\beta\gamma} = \sigma_{\beta\gamma} R^{\beta\gamma} L; \quad \Omega^{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma} R^{\alpha\gamma} L \quad 1.91$$

por lo tanto, el potencial Gran Canónico lineal de exceso es

$$\Omega^1 = \Omega - (-PV^\alpha - PV^\beta - PV^\gamma) - (\sigma_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} R^{\beta\gamma} + \sigma_{\alpha\gamma} R^{\alpha\gamma}) L \quad 1.92$$

$$= \Omega + PV - (\sigma_{\alpha\beta} R^{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} R^{\beta\gamma} + \sigma_{\alpha\gamma} R^{\alpha\gamma}) L \quad 1.93$$

$$= \mathcal{Z} L \quad 1.94$$

donde \mathcal{Z} es conocida como TENSION LINEAL.

Así mismo:

$$\mathcal{Z} L = \Omega^1 = U^1 - TS^1 - \mu \cdot n^1 ; \quad 1.95$$

como se podrá notar, tanto U^1 , S^1 y n^1 individualmente dependen de las superficies divisorias, no así el potencial Gran Canónico (Ω), por lo cual la tensión lineal \mathcal{Z} (de manera semejante a la tensión superficial) no depende de tal selección; por lo tanto, para un sistema macroscópico en equilibrio se tendrá que:

$$\Delta \mathcal{Z} = 0 . \quad 1.96$$

Por otro lado, por analogía se conoce (al caso de la tensión superficial) que

$$dF^1 = -S^1 dT + \mu \cdot dn^1 + \mathcal{Z} dL , \quad 1.97$$

$$-dU^1 + T dS^1 + \mu \cdot dn^1 + \mathcal{Z} dL = 0 . \quad 1.98$$

Si se supone que la región de contacto está en el límite macroscópico, entonces la línea de tres fases puede ser considerada como lineal, y se desprecian los términos de curvatura; entonces diferenciando la expresión 1.95 tenemos:

$$\mathcal{Z} dL + L d\mathcal{Z} + T dS^1 + S^1 dT + \mu \cdot dn^1 + d\mu \cdot n^1 = dU^1 . \quad 1.99$$

Substituyendo 1.98 en 1.99 se tiene:

$$L d\mathcal{Z} = -S^1 dT - n^1 \cdot d\mu \quad 1.100$$

Si se define el término:

$$Ad_1 = n^1_1 / L$$

como adsorción lineal y además se ve a S^1 como un componente

de n^l y a T como su componente correspondiente de μ (esto para lograr una expresión de la misma forma), se tiene que:

$$d\mathcal{F} = - Ad \cdot d\mu \quad 1.101$$

que se conoce como ECUACION FUNDAMENTAL DE ADSORCION LINEAL.

Si se recuerda que $n^l \cdot d\mu = \sum n^l_i d\mu_i$ (producto interior de dos vectores), la última expresión se puede escribir --- como:

$$d\mathcal{F} = - \sum_{i \neq j, k} \Lambda_{i(j, k)} d\mu_i \quad 1.102$$

donde $\Lambda_{i(j, k)}$ esté definida como la adsorción relativa, tal que $\Lambda_{i(j, k)} = \Lambda_i$, en la línea del contacto de las tres fases (es decir, $\Lambda_j = \Lambda_k = 0$).

Debe recordarse que el valor de la tensión superficial -- debe ser necesariamente positivo, puesto que si fuera negativo, la interfase entre las fases que le dan origen tendería espontáneamente a dispersarse y aumentar su área, continuando así hasta contrarrestar su valor macroscópico negativo; - si las dos fases estuvieran dispersas molecularmente una en la otra, se produce una fase sencilla y no una interfase. -- Esto no se aplica para la tensión lineal -- que puede tener un valor positivo ó negativo --, porque la línea de contacto no puede dispersarse para aumentar su longitud sin, simultáneamente, cambiar el valor de las áreas de las superficies - interfaciales, incrementando la energía libre del sistema -- completo.

CAPITULO DOS.

2.1 MODELO DE GAS DE MALLA.

En la Termodinámica Estadística, este modelo se clasifica entre aquellos que únicamente retienen el esquema general de las propiedades reales de un sistema.

El modelo es bastante sencillo, y de manera sustancial -- consiste en lo siguiente:

Consideremos la figura 2.1 como un plano bidimensional de una red cristalina ordenada, donde existen N sitios, algunos de los cuales, \bar{N} , están ocupados por partículas; los lugares no ocupados son $N - \bar{N}$ sitios.

En cada lugar vacante solo puede ser colocada una y solo una partícula, pero una partícula no necesariamente ocupa un solo lugar.

Dos sitios contiguos en la red pueden estar ocupados por partículas iguales ó diferentes, existiendo entre ellas una fuerza atractiva ó repulsiva. Tal fuerza interactiva es de magnitud W_f , donde esta magnitud es de una intensidad tal -- que dos partículas lejanas no tienen interacción.

El modelo de Gas de Malla puede simular entonces, las siguientes situaciones reales:

- a) La fuerza repulsiva entre moléculas está representada por la restricción de que un mismo lugar no pueda ser ocupado por dos partículas.
- b) La fuerza atractiva entre moléculas está simulada por la atracción entre partículas vecinas, cuya magnitud es cero en el caso de partículas separadas por más de un espacio.
- c) Los cambios de densidad están simulados por cambios en la cantidad de sitios vacíos en la red. Así una gran cantidad de lugares vacantes representa un gas y una gran cantidad de sitios ocupados a un líquido.

- d) El diferente tamaño entre las moléculas de especies diferentes, se representa con la asignación de más de un sitio a una de ellas.

La principal diferencia ó limitación que este modelo tiene con los sistemas reales, es que en los últimos la separación entre las moléculas es un espacio continuo de cierta -- distancia y en el modelo, es un espacio discreto determinado por la estructura y espacio muerto de la malla.

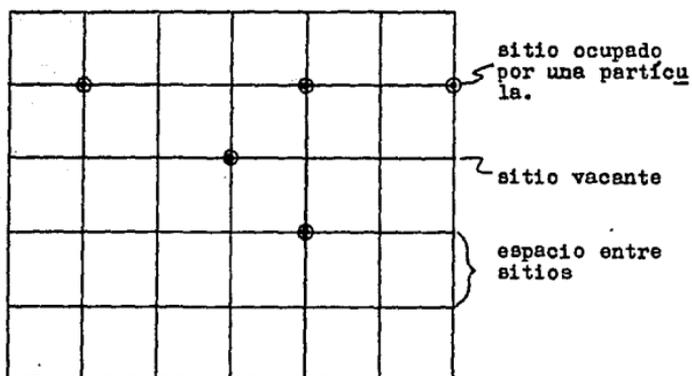


Figura 2.1 Malla cristalina ordenada

2.2 METODOLOGIA.

El modelo de Griffiths⁷ ha sido ampliamente utilizado para predecir el comportamiento global de fases de una mezcla ternaria completamente empacada ó su equivalente, una mezcla binaria en el que los espacios vacíos representan al tercer componente. Este modelo de malla puede pensarse como una aproximación en campo medio al ferromagneto de Ising espin 1 con interacciones a primeros vecinos⁷.

La energía libre del sistema en este modelo, está dada -- por:

$$G = N \left[\hat{a} yz + \hat{b} xz + \hat{c} xy + RT (x \ln x + y \ln y + z \ln z) \right] \quad 2.1$$

donde

\hat{a} , \hat{b} , \hat{c} son los parámetros de interacción entre las partículas, al tiempo que x , y , z son las densidades de partículas de cada componente, tal que:

$$x = \rho_1 ; \quad y = \rho_2 ; \quad z = (1 - \rho_1 - \rho_2)$$

siendo esta última la densidad de espacios vacíos para la mezcla binaria.

Esta expresión de la energía libre, es equivalente a la densidad de potencial Gran Canónico, el cual es:

$$W = G - \mu N$$

entonces

$$\beta W = \rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + (1 - \rho_1 - \rho_2) - (\alpha_{11} \rho_1^2 + 2 \alpha_{12} \rho_1 \rho_2 + \alpha_{22} \rho_2^2) - \beta \mu_1 \rho_1 - \beta \mu_2 \rho_2 . \quad 2.2$$

En esta última expresión:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \hat{b} \\ \alpha_{22} &= \hat{a} \\ \alpha_{12} &= \hat{a} + \hat{b} - \hat{c} \\ \beta &= 1/kT \\ \rho_1 &= \mu_e - \mu_c - b \\ \rho_2 &= \mu_b - \mu_c - a \end{aligned}$$

En el caso particular aquí desarrollado, el sistema esta formado por componente; así la expresión para la densidad de potencial Gran Canónico es:

$$\beta w = \rho \ln \rho + (1 - \rho) \ln(1 - \rho) - \beta \alpha \rho^2 - \beta \mu \rho \quad 2.3$$

La aplicación de la ecuación 2.2 al modelo de Gas de Malla, es la aplicación de dicha expresión a cada partícula en la red. Para ayudar a visualizar esto, considérese la siguiente figura:

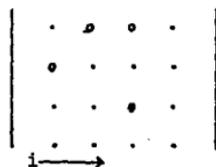


Figura 2.2

Si identificamos con la letra i un sitio cualquiera y arbitrario en la malla, donde el sistema en este punto presenta una densidad ρ_i , el potencial Gran Canónico en el punto i estará dado por la ecuación 2.3 y este será:

$$\beta w_i = \rho_i \ln \rho_i + (1 - \rho_i) \ln(1 - \rho_i) - \beta \alpha \rho_i^2 - \beta \mu_i \rho_i \quad 2.4$$

Es claro ahora, que el potencial energético del sistema -

completo es la suma del potencial energético en todos los puntos, esto es :

$$\beta W = \sum_i (\ell_i \ln \ell_i + (1-\ell_i) \ln(1-\ell_i) - \beta \kappa \ell_i^2 - \beta \mu_i \ell_i) \quad 2.5$$

La función de densidad de potencial Gran Canónico tiene un valor mínimo en el equilibrio, por lo tanto se cumple que

$$\left[\frac{\partial \beta W_i}{\partial \ell_j} \right]_{T,P} = 0 \quad \text{donde } i \neq j$$

Obteniendo la derivada de la ecuación 2.4 se tiene

$$0 = \ell_j (1/\ell_j) + \ln \ell_j - \frac{(1-\ell_j)}{1-\ell_j} - \ln(1-\ell_j) - 2\beta \kappa \ell_j - \beta \mu_j$$

reacomodando

$$\beta \mu_j = \ln \frac{\ell_j}{1-\ell_j} - 2\beta \kappa \ell_j \quad 2.6$$

esta última expresión representa el potencial químico del componente por sitio en la malla.

Ahora considérese un sistema — ilustrado en la figura 2.3 —, representando la interacción entre dos puntos de la malla

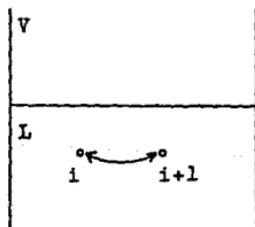


Figura 2.3

La densidad de potencial Gran Canónico es:

$$\beta W = \sum_{i=1}^{i+1} \ell_i \ln \ell_i + (1-\ell_i) \ln(1-\ell_i) - \beta \kappa \ell_i \ell_{i+1} - \beta \mu_i \ell_i \quad 2.7$$

y el potencial químico en ese sitio es:

$$\beta \mu_1 = \ln(\ell_1/(1-\ell_1)) - \beta \alpha (\ell_1 + \ell_{i+1}) \quad 2.8$$

En el desarrollo del presente trabajo se asignó el valor de 1. al parámetro de interacción α , lo cual físicamente representa que todas las partículas interactúan de manera idéntica, -- es decir, todas se "ven" igual --, entonces 2.8 se reduce a:

$$\beta \mu_1 = \ln(\ell_1/(1-\ell_1)) - \beta (\ell_1 + \ell_{i+1}) ; \quad 2.9$$

reacomodando la expresión, tenemos

$$\ln \ell_1/(1-\ell_1) = \beta \mu_1 + \beta (\ell_1 + \ell_{i+1}) \quad 2.10$$

$$\ell_1 = (1-\ell_1) \exp(\beta \mu_1 + \beta (\ell_1 + \ell_{i+1})) \quad 2.11$$

La expresión 2.11 da la forma de construir el perfil de densidad del sistema en los diferentes puntos i de la malla. Es de notar que tal ecuación no es una función explícita para ℓ_1 , sino que esta aparece en ambos lados de la ecuación, así que para su solución es necesario introducir valores iniciales para ℓ_1 , acercándonos de manera iterativa al valor de ℓ_1 .

Este modelo puede transcribirse al caso de un sistema magnético. Si se define a ℓ_1 como la probabilidad de encontrar una partícula en el sitio i , entonces esta será equivalente en el magneto a tener un espín apuntando en una dirección ó en la otra. Así $\ell = p \uparrow$, $(1-\ell) = p \downarrow$, donde p es la probabilidad de encontrar un espín en esta dirección. La magnetización es entonces la diferencia entre el número de espines en una dirección, menos el número de espines en la otra, es decir:

$$m = p \uparrow - p \downarrow$$

$$\text{Si definimos: } \ell = (1 + m) / 2, \text{ entonces} \quad 2.12$$

$$1 - \rho = (1 - m)/2 \quad 2.13$$

La introducción de estas equivalencias, simplifica ampliamente el uso del modelo. Siguiendo en la ecuación 2.8,

$$\beta \mu_1 = \ln((m+1)/(1-m)) - \beta \alpha (m+1) \quad 2.14$$

$$\mu_1 = \ln((m+1)/(1-m)) - \beta \alpha m - \beta \alpha \quad 2.15$$

Definiendo:

$$\beta H = \beta \mu_1 + \beta \alpha, \text{ como el campo magnético, se tiene que: } \beta H = \ln((m+1)/(1-m)) - \beta \alpha m \quad 2.16$$

En el estado de equilibrio termodinámico para el magneto, $H = 0$, entonces:

$$0 = \ln((m+1)/(1-m)) - \beta \alpha m$$

$$\ln \frac{m+1}{1-m} = \beta \alpha m$$

Definiendo la función F como:

$$F = \beta \alpha m \quad 2.17$$

$$\frac{m+1}{1-m} = \exp F$$

despejando m,

$$m = \frac{e^F - 1}{e^F + 1} \quad 2.18$$

Esta última expresión es mucho más sencilla que la expresión 2.11 y es útil en la misma medida que asocia el perfil de densidades como el de magnetización. Así mismo, la ecuación 2.3 para la densidad de potencial Gran Canónico se transforma en:

$$\beta W = \frac{1+m}{2} \ln((1+m)/2) + \frac{1-m}{2} \ln((1-m)/2) - Z \beta m^2 \quad 2.19$$

donde Z es el número de vecinos de una partícula.

Retomando la representación esquemática del sistema:

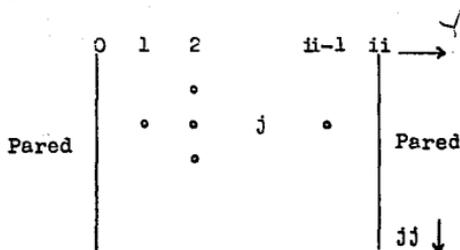


Figura : 2.4

i representa la localización de un sitio en una columna y j en un renglón.

Se distinguen dos tipos de interacción que sufre una partícula, porque de acuerdo a su posición hay dos tipos de sitios:

- Aquellos rodeados totalmente por otras partículas.
- Aquellos localizados al lado de la pared.

-- Interacciones en el bulto:

Localizados en la región $2 \leq i \leq ii-2$; $1 \leq j \leq jj$

$$F = \beta \alpha m = \beta \alpha (m_{i+1,j} + m_{i-1,j} + m_{i,j+1} + m_{i,j-1} + 2m_{i,j})$$

2.20

Es fácil identificar que esta ecuación representa un sistema tridimensional, donde una partícula tiene como vecinas a una partícula arriba, una abajo, una a la izquierda, otra a la derecha, una atrás y otra adelante.

-- Interacciones en la pared:

Se encuentra en la región $i=1, i=ii-1$; $1 \leq j \leq jj$

$$F = \beta \alpha m = \beta \alpha (m_{i,j-1} + m_{i,j+1} + 2m_{i,j}) + \beta \alpha m_{i+1,j}$$

2.21

Esto es, cuando una partícula interactúa con la pared también interactúa con cuatro partículas -- arriba y abajo, adelante y atrás --, que también interactúan con la pared, y -- además con una partícula que se encuentra en el bulto; la siguiente figura representa este caso.

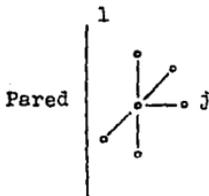


Figura 2.5

De manera análoga a lo mostrado líneas arriba, la expresión 2.18 adopta la forma:

$$m_{i,j} = \frac{e^F - 1}{e^F + 1} \quad 2.22$$

La representación gas-líquido es llevada a cabo por medio del cambio en los valores de densidad (ó magnetización) en las regiones $j < jj/2$ para el gas y $j > jj/2$ para el líquido.

Una vez que se tiene construido el perfil y con ello la densidad de potencial Gran Canónico en cada punto, se procede a evaluar los valores de las propiedades de superficie: tensión superficial líquido-vapor σ_{LV} , la tensión superficial líquido-pared σ_{LP} , la tensión superficial vapor-pared σ_{VP} y la tensión lineal \mathcal{L} .

Como se recordara, la tensión superficial y la tensión lineal pueden interpretarse como energía de exceso con respecto a un sistema homogéneo, es decir donde existe solo una fase uniforme.

$$\begin{aligned} \beta^{\mathcal{L}} &= \beta W(\text{sistema no uniforme}) - \beta W(\text{sistema uniforme}) \\ &= \sigma_{LV} + \sigma_{LP} + \sigma_{VP} + \mathcal{L} \end{aligned} \quad 2.23$$

donde

$$W \text{ (sistema uniforme)} = N(W_{i,j})$$

N = número total de puntos ó sitios en la malla.

Es muy importante hacer énfasis en el hecho siguiente: El modelo de gas de malla tiene entre los sitios vecinos espacios discretos y no continuos como en la realidad. Esto - equivale a la necesidad de un perfil de densidades infinito en el modelo de campo medio y la forma fácil de representar un perfil infinito es construir un perfil cerrado, lo cual - es realizado en el programa de cómputo.

Finalmente, al conocer los valores de las tensiones interfaciales entre el vapor y la pared sólida, entre el líquido y la pared sólida y la tensión entre la fase líquida y el vapor, se puede conocer la tensión lineal, tal como se lee en el listado del programa.

```

1      REM "CALCULO DE TENSION LINEAL; 02.B7"
10     DIM M(50,100),Mm(50,100)
11     P=.9
20     B=.3
30     G=0
40     Ii=20
50     Jj=20
51     Sss=1.E-12
60     FOR I=1 TO Ii+1
70     FOR J=0 TO Jj
80     M(I,J)=.9
90     NEXT J
100    M(I,Jj+1)=-.9
110    NEXT I
111    FOR I=1 TO Ii+1
112    M(I,Jj)=0
113    NEXT I
114    !***** PERFIL
120    FOR I=2 TO Ii
130    FOR J=1 TO Jj
140    F=2*B*(M(I+1,J)+M(I-1,J)+M(I,J+1)+M(I,J-1))+2*M(I,J)
150    F=EXP(F)
160    Mm(I,J)=(F-1)/(F+1)
170    NEXT J
180    NEXT I
190    FOR J=1 TO Jj
200    F=2*B*G*(2*M(1,J)+M(1,J+1)+M(1,J-1))+2*B*M(2,J)
210    F=EXP(F)
220    Mm(1,J)=(F-1)/(F+1)
230    Mm(Ii+1,J)=Mm(Ii-1,J)
240    NEXT J
250    FOR I=1 TO Ii+1
260    Mm(I,Jj+1)=-Mm(I,Jj-1)
270    NEXT I
280    FOR I=1 TO Ii+1
290    FOR J=1 TO Jj+1
300    Er=ABS(Mm(I,J)-M(I,J))
301    PRINT I,J,Er,Mm(I,J)
310    IF Er>Sss THEN 340
320    NEXT J
330    NEXT I
331    GOTO 400
340    FOR I=1 TO Ii+1
350    FOR J=1 TO Jj+1
360    M(I,J)=P*Mm(I,J)+(1-P)*M(I,J)
370    NEXT J

```

```

360 NEXT I
381 FOR I=1 TO Ii+1
382 M(1,0)=M(I,2)
383 NEXT I
390 GOTO 120
400 PRINT "CONVERGENCIA LISTA"
403 Iii=2*Ii-1
404 Jjj=2*Jj-1
410 FOR J=1 TO Jj
420 FOR L=1 TO Ii-1
430 M(Ii+L,J)=M(Ii-L,J)
440 NEXT L
450 NEXT J
460 FOR I=1 TO Iii
480 FOR L=1 TO Jj-1
490 M(I,Jj+L)=-M(I,Jj-L)
500 NEXT L
510 NEXT I
520 FOR I=1 TO Iii
530 FOR L=1 TO Jjj-1
540 M(I,Jjj+L)=M(I,Jjj-L)
550 NEXT L
560 NEXT I
561 !***** ENERGIA UNIFORME
563 R=(1+M(Ii,1))/2
564 S=(1-M(Ii,1))/2
565 F=R*LOG(R)+S*LOG(S)
566 F=F-B*(3*M(Ii,1)*M(Ii,1))
567 F=F*Iii*(2*Jjj-2)
568 !***** ENERGIA NO UNIFORME
570 Ff=0
571 FOR J=1 TO 2*Jjj-2
572 FOR I=2 TO Iii-1
574 R=(1+M(I,J))/2
575 S=(1-M(I,J))/2
576 Ff=Ff+R*LOG(R)+S*LOG(S)
577 Ff=Ff-B*(M(I,J)*M(I,J+1)+M(I,J)*M(I+1,J)+M(I,J)*M(I,J))
578 NEXT I
580 R=(1+M(1,Jjj))/2
581 S=(1-M(1,Jjj))/2
582 Ff=Ff-B*(2*G*M(1,Jjj)*M(1,Jjj)+M(1,Jjj)*M(2,Jjj))+R*LOG(R)+S*LOG(S)
584 R=(1+M(Iii,Jjj))/2
585 S=(1-M(Iii,Jjj))/2
586 Ff=Ff-B*(2*G*M(Iii,Jjj)*M(Iii,Jjj))+R*LOG(R)+S*LOG(S)

```

```

590 NEXT J
591 !***** TENSION SUPERFICIAL PARED-LIQUIDO
592 Twl=0
593 FOR I=2 TO Iii-1
594 R1=(1+M(I,1))/2
595 S1=(1-M(I,1))/2
596 M1=M(I+1,1)
597 MO=M(I,1)
598 Twl=R1*LOG(R1)+S1*LOG(S1)+Twl
599 Twl=Twl-B*(MO*M1+2*MO*MO)
600 NEXT I
601 I=1
602 R1=(1+M(I,1))/2
603 S1=(1-M(I,1))/2
604 Twl=Twl-B*(2*G*M(1,1)*M(1,1)+M(1,1)*M(2,1))+R1*LOG(R1)+S1*LOG(S1)
605 I=Iii
606 R1=(1+M(I,1))/2
607 S1=(1-M(I,1))/2
608 Twl=Twl-B*(2*G*M(Iii,1)*M(Iii,1))+R1*LOG(R1)+S1*LOG(S1)
609 Twl=Twl*(2*Jjj-2)-F
611 Twl=Twl/2
612 PRINT Twl
613 !***** TENSION SUPERFICIAL PARED-VAPOR
614 Twv=0
615 FOR I=2 TO Iii-1
616 R1=(1+M(I,Jjj))/2
617 S1=(1-M(I,Jjj))/2
618 M1=M(I+1,Jjj)
619 MO=M(I,Jjj)
620 Twv=R1*LOG(R1)+S1*LOG(S1)+Twv
621 Twv=Twv-B*(MO*M1+2*MO*MO)
622 NEXT I
623 I=1
624 R=(1+M(I,Jjj))/2
625 S=(1-M(I,Jjj))/2
626 Twv=Twv-B*(2*G*M(1,Jjj)*M(1,Jjj)+M(1,Jjj)*M(2,Jjj))+R*LOG(R)+S*LOG(S)
627 I=Iii
628 R=(1+M(I,Jjj))/2
629 S=(1-M(I,Jjj))/2
630 Twv=Twv-B*(2*G*M(Iii,Jjj)*M(Iii,Jjj))+R*LOG(R)+S*LOG(S)
631 Twv=Twv*(2*Jjj-2)-F
632 Twv=Twv/2
633 PRINT Twv
634 !***** TENSION SUPERFICIAL LIQUIDO-VAPOR
635 Tlv=0
636 FOR J=1 TO 2*Jjj-2

```

```
637 R=(M(Ii,J)+1)/2
638 S=(1-M(Ii,J))/2
639 Tlv=R*LOG(R)+S*LOG(S)+Tlv
640 Tlv=Tlv-B*(M(Ii,J)*M(Ii,J+1)+2*M(Ii,J)*M(Ii,J))
641 NEXT J
642 Tlv=Tlv*Iii-F
643 PRINT Tlv
644 !***** TENSION LINEAL
645 Tl=Ff-F-Tw1-Twv-Tlv
646 PRINT Tw1,Twv,Tlv,Tl
647 PAUSE
648 PRINTER IS 701
649 PRINT "BETA",B,"G",G
650 PRINT "MAGNETIZACION",M(1,1),M(20,1)
651 PRINT "TENSION PARED-LIQUIDO",Tw1
652 PRINT "TENSION PARED-VAPOR ",Twv
653 PRINT "TENSION LIQUIDO-VAPOR",Tlv
654 PRINT "TENSION LINEAL ",Tl
655 PRINTER IS 1
656 END
```

CAPITULO TRES.

En el programa de computadora presentado en la sección anterior, se tienen como variables la energía de interacción pared sólida-fluido g , proveniente de la ecuación 2.21 y la temperatura, relacionada con ρ por medio de la siguiente expresión:

$$\rho = (27/8)/T_r \quad 3.1$$

donde T_r es la temperatura reducida. ($T_r = T/T_c$).

Los cálculos se desarrollan fijando en primer lugar el valor de g , para luego varios valores de ρ , produciendo dos tipos de resultados.

- Aquellos relacionados al comportamiento de la tensión lineal y las diferentes tensiones superficiales involucradas en el sistema,
- Los referentes al perfil de densidades (por medio de la magnetización),

los cuales se exponen a continuación.

- A) Comportamiento de la tensión lineal, tensión superficial líquido-vapor, tensión superficial pared sólida-vapor y tensión superficial pared sólida-líquido.

El primer cálculo es un caso especial, desarrollado a manera de muestra; en él no se tuvo un líquido puro en un equilibrio de tres fases, sino en un equilibrio bifásico (líquido-vapor), con el unico objetivo de observar la conducta de la tensión superficial líquido-vapor (σ_{lv}) involucrada, al variar la temperatura. Lo que se encontró fué que efectivamente, a medida que la temperatura aumenta la σ_{lv} disminuye, tendiendo a cero cuando se alcanza la temperatura crítica y desaparecer la distinción entre las fases.

Los cálculos siguientes ya corresponden al caso de interés, es decir, observar el comportamiento de la tensión lineal en el contacto de tres fases líquido-vapor-pared sólida -

(sustrato) de un fluido puro confinado en un capilar.

Estos cálculos inician para un valor de $g = -.5$, donde el signo negativo indica que se trata de una energía interactiva entre la pared sólida (sustrato) y los fluidos (líquido-vapor) de tipo repulsiva. En la gráfica correspondiente se advierte que a medida que β disminuye, el valor de la tensión lineal -- negativa en un principio --, va aumentando hasta alcanzar el valor de cero en la β crítica (o sea a la temperatura crítica). En este mismo punto, las tensiones superficiales líquido-vapor y sustrato-fluido también son cero pero como originalmente son positivas disminuyen conforme β disminuye.

Es importante remarcar que la tensión superficial sustrato-líquido y sustrato-vapor son siempre iguales, porque se eligió un valor de la energía de interacción líquido-vapor de uno, lo que significa que la interacción entre las partículas de la fase líquida y la interacción entre una partícula de la fase líquida y una partícula de la fase vapor son iguales. El porqué de esta elección no solo es por simplicidad, sino el resaltar el efecto en la tensión lineal por la interacción del sustrato.

Cuando g vale cero, ó sea sin efecto de interacción entre las partículas de las fases fluidas con la pared sólida, la conducta de la gráfica no es muy diferente, es decir, a medida que β disminuye la tensión lineal aumenta y las tensiones superficiales involucradas (ó sea, sustrato-vapor, sustrato-líquido y líquido-vapor) disminuyen hasta desaparecer en la β crítica. No obstante, hay una diferencia muy notoria entre ambos cálculos. Mientras que a un mismo valor de β , el valor de la tensión superficial líquido-vapor para g de $-.5$ y g de 0 es el mismo, para la tensión superficial sustrato-vapor (que es igual a la del sustrato-líquido) es menor para $g=0$ con respecto del valor a $g = -.5$.

Esta tendencia se repite para valores de $g = .5, 1.0$ y 1.2 . En otras palabras, el valor de la tensión superficial líquido-vapor disminuye cuando aumenta la temperatura pero a una misma β siempre tiene el mismo valor, independientemente del valor de g , lo cual no podía ser de otra forma, porque g actúa sobre la partícula del fluido contigua a la pared y el ancho de la malla -- representando el ancho del capilar -- es lo suficientemente grande como para que esta influencia no sea transmitida hacia el seno de los fluido (bulto).

Por su parte, la tensión superficial sustrato-fluido sigue disminuyendo conforme β disminuye y sigue a una misma β tomando valores menores conforme g va aumentando. Este efecto actúa sobre la tensión lineal -- la cual sigue siendo negativa y consecuentemente aumenta cuando β disminuye --, provocando que a betas pequeñas y a un mismo valor de β , el valor de la tensión lineal sea menos negativo para una g mayor, aunque este cambio no es tan grande como en la tensión superficial sustrato-fluido.

Para $g = 1.25$, los valores de la tensión superficial sustrato-fluido es cero para todos los valores de β , así el valor de la tensión lineal solo es resultado de la tensión superficial líquido-vapor, la cual se hace cero en la β crítica. A este valor de g le llamamos g_c (g crítica).

En $g = 1.26$, la tensión superficial fluido-pared sólida es negativa y ahora en la medida que β crece, esta tensión es más negativa.

A $g = 1.3$ la tensión lineal y la tensión superficial sustrato-fluido son muy semejantes, siendo la primera mayor a la segunda a betas grandes y a betas pequeñas la situación se invierte, provocando un punto de cruce cerca de $\beta = 0.3$.

Este punto de intersección aparece nuevamente a $g = 1.35$, pero como la tensión superficial sustrato-fluido continúa -

disminuyendo a β constante, conforme g aumenta; este punto es alrededor de $\beta = 3.5$. A este valor de g también se advierte que a temperaturas cercanas a la crítica, el valor de la tensión lineal es cero ligeramente antes de ese punto, y crece haciéndose positiva para luego disminuir y volver a -- ser cero después de ese punto crítico; en ese punto crítico la tensión superficial líquido-vapor es cero, pero la tensión superficial sustrato-fluido no se anula.

Los cálculos a los restantes valores de g ($g = 1.5, 1.75$ y 2.0), presentan la misma característica general de $g = 1.35$, pero más acentuada. O sea, la tensión superficial pared sólida-fluido tiende a valores más negativos a g mayores y en su dependencia con β , tiende a aumentar cuando β disminuye; pero en la medida que g crece, el valor de β al cual esta tensión se hace cero es menor, esto es, se aleja del -- punto crítico hacia valores de β más pequeños.

No es el caso de la tensión superficial líquido-vapor que en el punto de β crítica toma el valor de cero (porque ya no existe interfase líquido-vapor).

La característica más importante se encuentra a betas cercanas al punto crítico, pues se ratifica que la tensión lineal toma valores positivos, donde su primer raíz (donde es cero por primera vez) se encuentra a β mayores cuando g crece elevándose hasta un valor máximo -- que también es mayor a g mayor --, para luego caer, primero relativamente rapido y -- lentamente después hasta volver a ser cero a una β que tiende a ser menor si g es mayor .

B) Resultados en torno al perfil de densidades (magnetización).

En el programa de computadora usado, las densidades, tanto de la fase vapor como de la fase líquida no se calculan -- de forma directa, sino por medio de las magnetizaciones m_f y

$m \downarrow$, tal como se expresa en las ecuaciones 2.12 y 2.13 de la sección precedente. El objetivo de estos cálculos es el de - observar los cambios sufridos por la densidad en la fase vapor ($m \uparrow$) y la densidad en la fase líquida ($m \downarrow$), cuando van cambiando los valores de β a una g fija y ver como en el punto crítico estas son iguales, al desaparecer la distinción - entre fases. Por esto es indistinto graficar ρ Vs. $1/\beta$ ó - m Vs. $1/\beta$ tal como aquí se hizo. (recuerdese que ρ es una - densidad de partículas en un volumen, no una densidad métrica).

En los perfiles de magnetización obtenidos, se advierte - lo siguiente:

Cuando $g = - 0.5$, el perfil de magnetización (densidad) - correspondiente a la fase vapor, es simétrico al de la fase líquida (lo cual es valido para todos los valores de g); - para el valor de $\beta = 10$ (valor máximo para toda g) inician con una m de casi la mitad del valor generalizado para los - restantes valores de g . El perfil para la fase vapor descien - de (en el caso del líquido crece) muy lentamente para β -- grandes, pero a pequeñas betas la variación es muy rápida - llegando al valor de $1/\beta$ crítica (aproximadamente 6.05), don - de ambos perfiles se encuentran con un valor de magnetiza-- ción de cero. El signo (-) en la magnetización de la fase líquida solo indica que el spin esté orientado en sentido -- opuesto al de la fase vapor.

Para $g = 0$, la magnetización en ambas fases se inicia con 1.0 para $\beta = 10$, lo cual se repite para los otros valores de g , pero la región donde la magnetización disminuye (ó aumenta) con la disminución de β es mayor, provocando un efecto de curvar los perfiles; luego la variación de los perfiles -- vuelve a ser rápida hasta volverse a encontrar a $m = 0$ en el punto crítico.

El efecto de curvamiento de los perfiles es mucho más evidente para $g = 1.0$; se puede decir que el perfil del vapor es cóncavo hacia abajo mientras que el perfil del líquido es cóncavo hacia arriba, así la región de rápido descenso (ó ascenso) empieza hasta β aproximadamente igual a 0.4, no obstante ambos perfiles se encuentran en $1/\beta = 6.05$, correspondiente a la temperatura crítica, en el extremo de un segmento de apariencia semi-recto iniciado en $1/\beta$ aproximadamente igual a 5.0 .

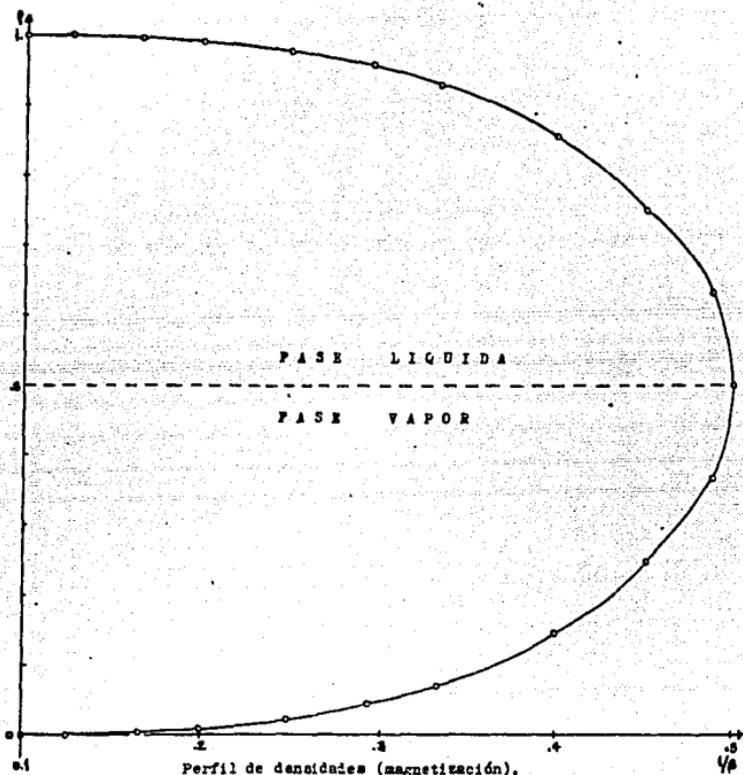
Ya cuando se alcanza el valor de $g_c = 1.25$, los perfiles de magnetización son los clásicos, es decir, una trayectoria curva que va del punto último donde la magnetización es la unidad, hasta el punto crítico donde toma el valor de cero. obviamente la región de lenta variación de la magnetización con β ha aumentado, hasta casi el valor de $1/\beta = 3$.

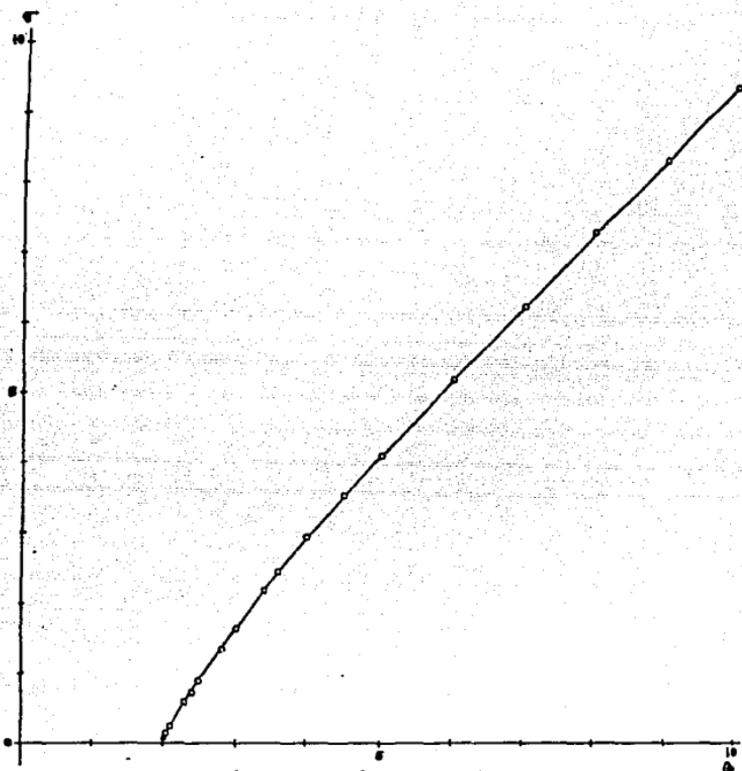
Así al tomar g el valor de 1.5, la región de lenta variación de la magnetización con respecto de β ha crecido un poco más, aproximadamente a $1/\beta = 3.5$, y el efecto de los perfiles curvos se mantiene, quizá solo mostrando una apariencia un poco "achatada" en valores muy cercanos al punto donde la magnetización es cero -- lo cual es sinónimo de una variación muy rápida en el valor de la magnetización con pequeños cambios de β cerca del punto crítico --. Sin embargo, hay una diferencia muy fuerte en este cálculo con respecto a los anteriores. El valor de $1/\beta$ al cual ambos perfiles, se encuentran es aproximadamente igual a 6.45, lo cual representa un desplazamiento del punto crítico hacia temperaturas mayores (en los cálculos para $g = 1.75$ y 2.0 esto aún es más evidente).

Esta aparente contradicción obliga a aclarar que en el sistema de equilibrio de tres fases de un componente puro -- dentro de un capilar existen dos puntos críticos. Uno es el punto crítico de bulbo y el cual es constante en todos los cálculos

los, lo que es demostrado con el hecho de que la tensión superficial líquido-vapor desaparece siempre a un valor aproximado de $\beta = 0.165$ (correspondiente a $1/\beta = 6.05$) y el punto crítico de la superficie asociado a la magnetización, la tensión lineal y las tensiones superficiales sustrato-fluido, el cual realmente se desplaza a valores mayores de $1/\beta$ cuando g aumenta, después de haber sido superado el valor de $g = 1.25$. Este valor de $g = 1.25$ es el último valor de g al cual ambos puntos críticos tienen el mismo valor, por esta razón a $g = 1.25$ la identificamos como g crítica.

El desplazamiento de los puntos críticos de superficie en sistemas capilares ha venido siendo estudiado por Tarazona y Navascues (21), trabajo en el que se apoya esta observación.





Variación de la Tensión superficial con la temperatura
(caso especial).

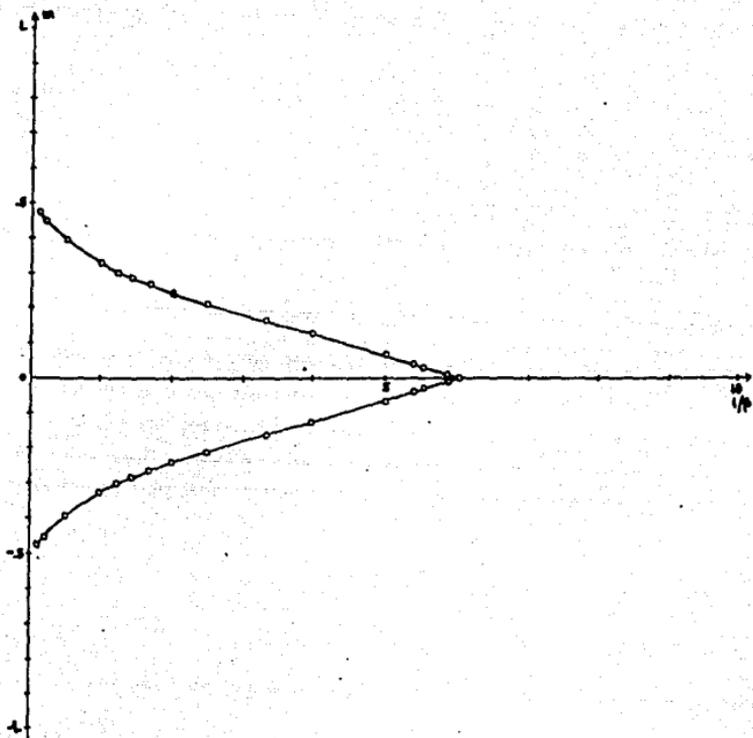
Notación para los perfiles de tensiones:

o Tensión superficial líquido-vapor.

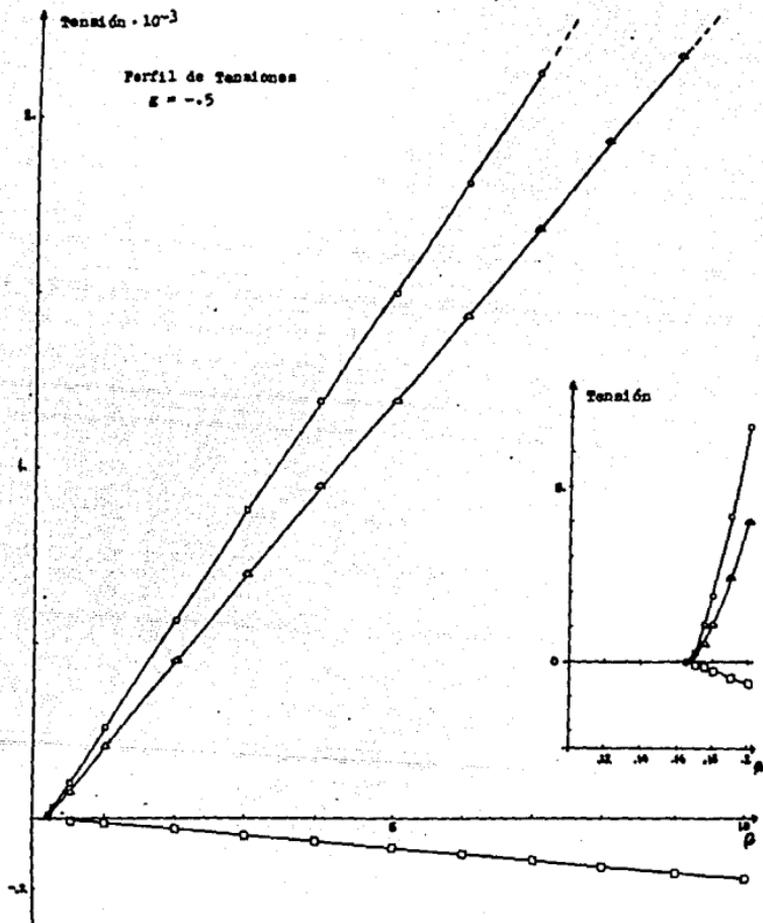
△ Tensión superficial sustrato-fluido.

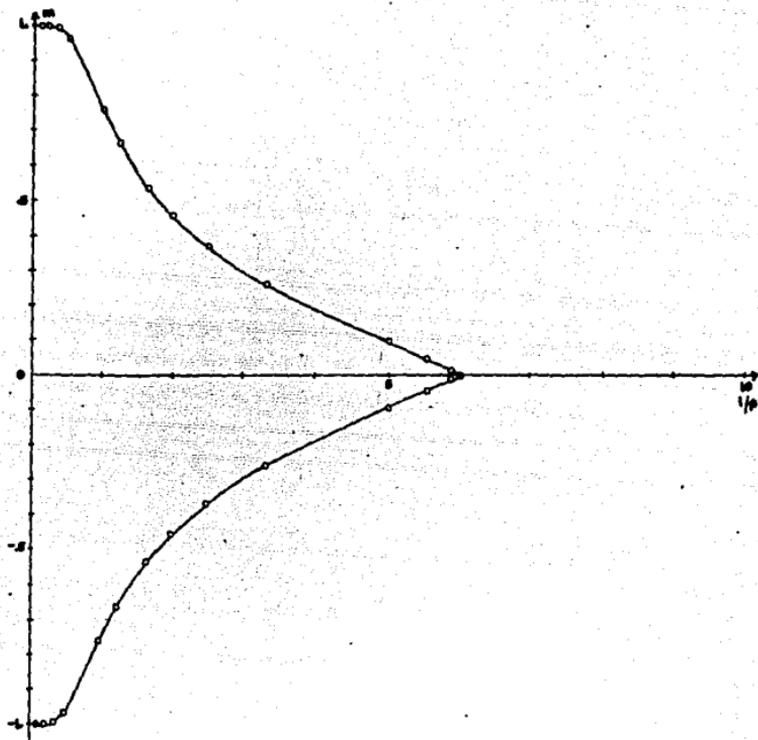
□ Tensión lineal.

• Punto de concurrencia (debido a la escala).

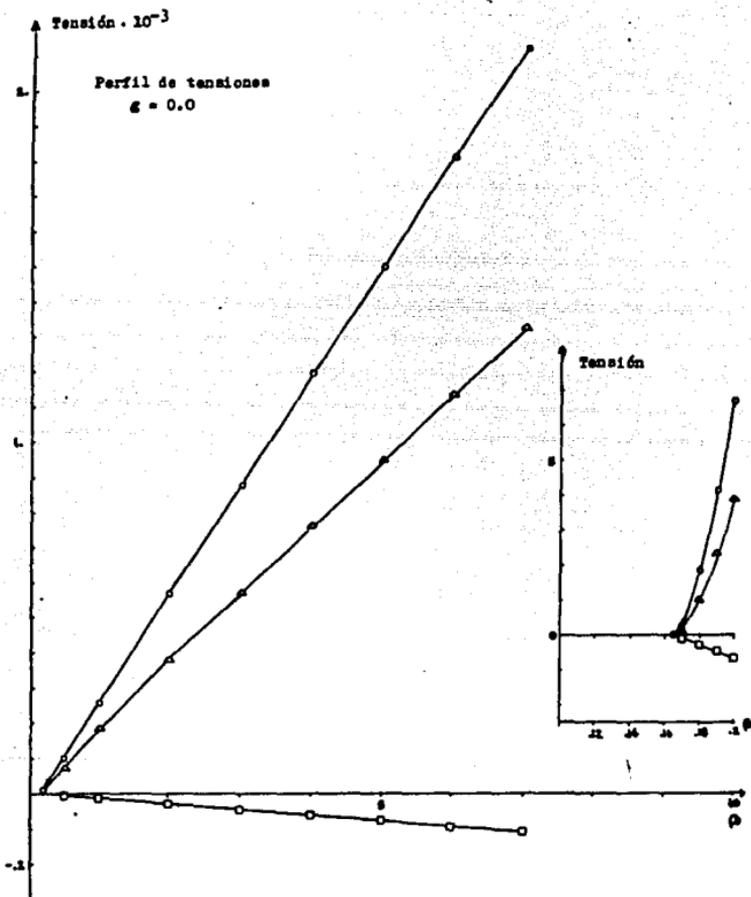


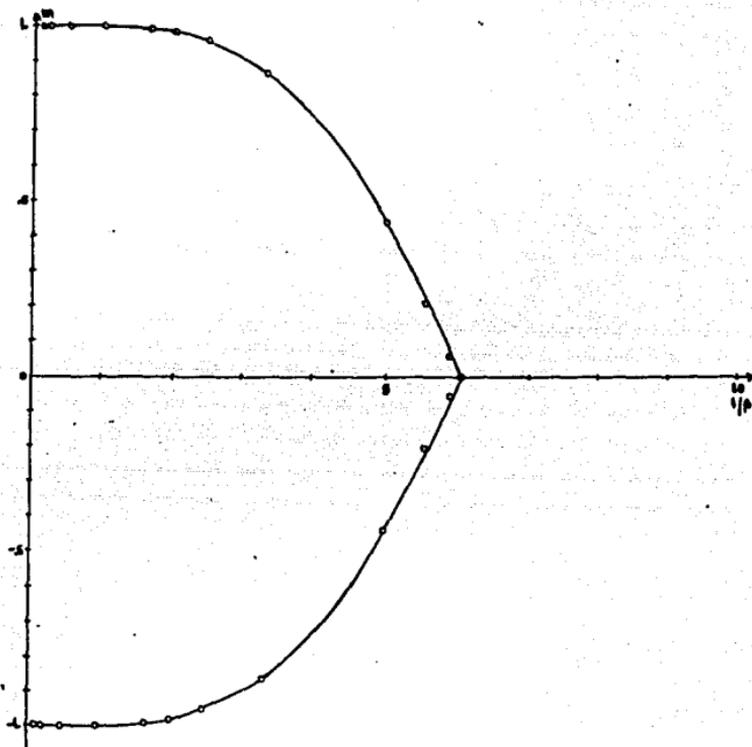
Perfil de magnetización $g = -0.5$



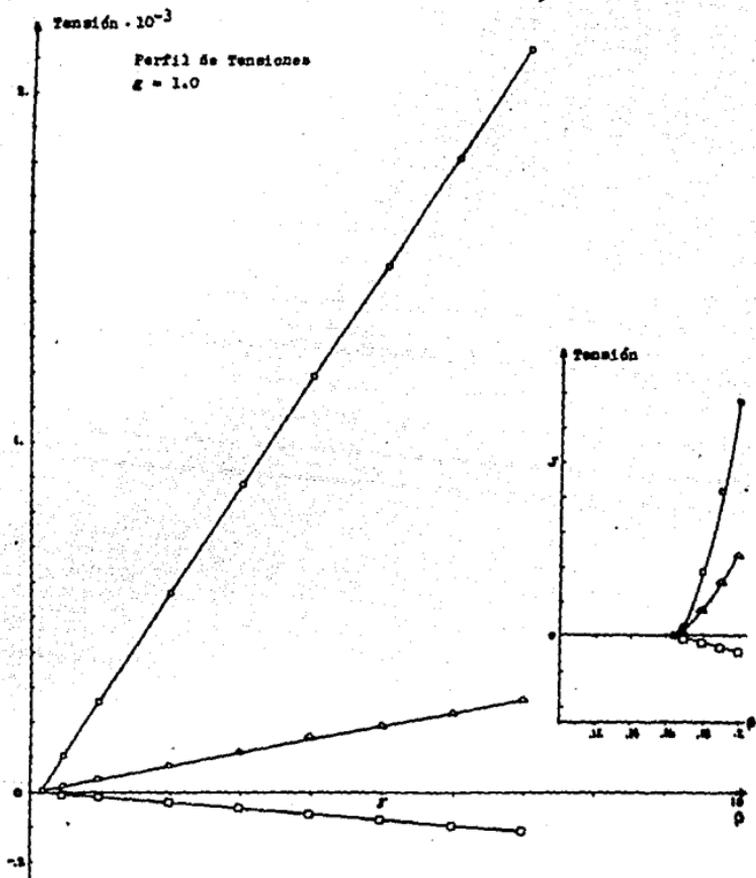


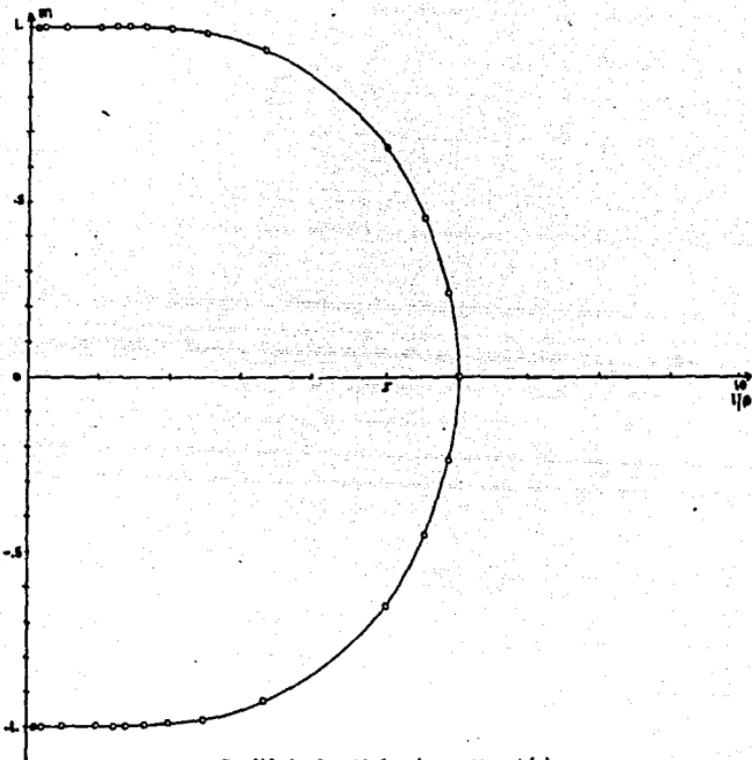
Perfil de densidades (magnetización)
 $g = 0.0$



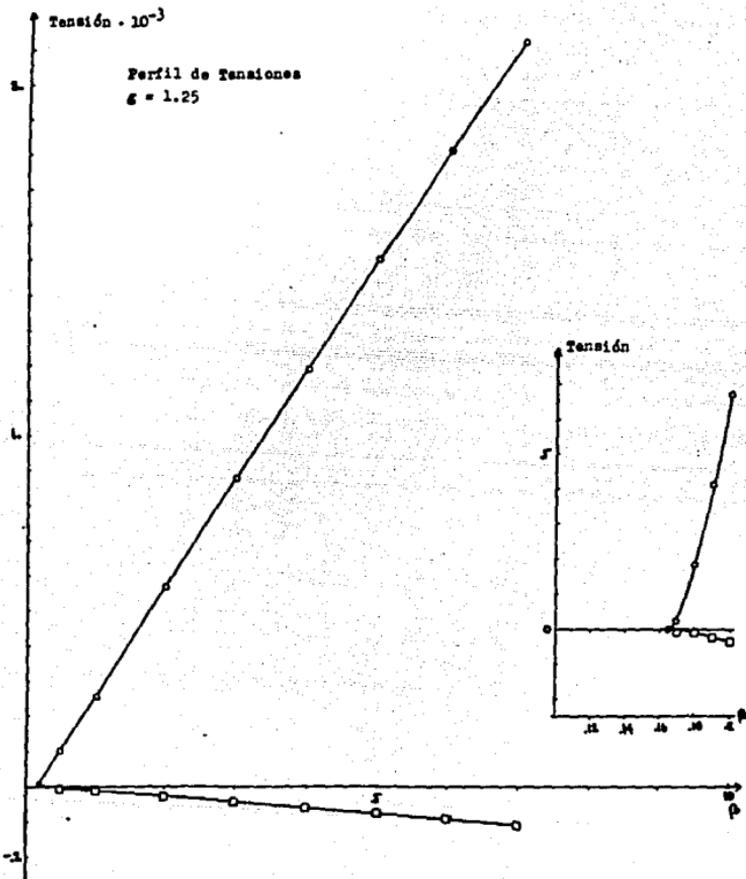


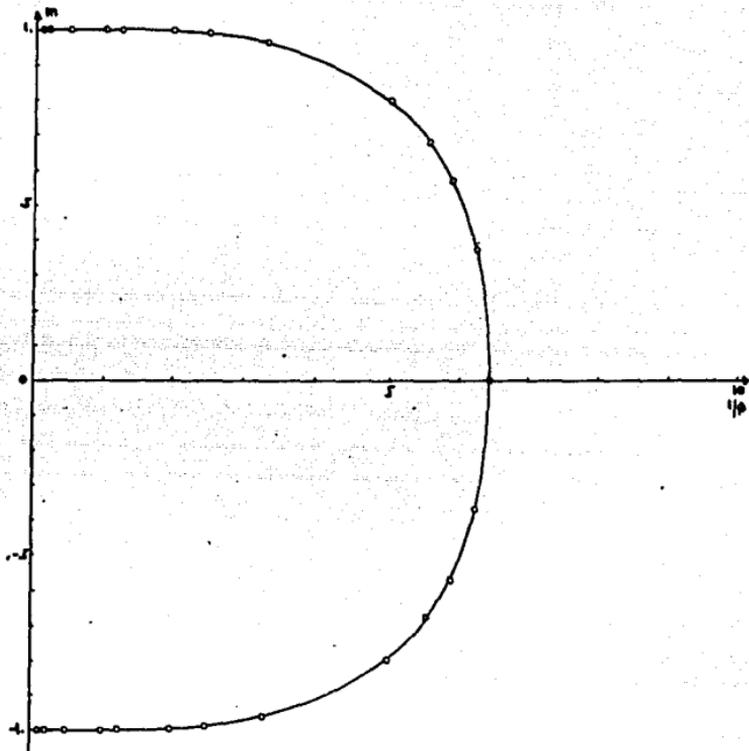
Perfil de densidades (magnetización)
g = 1.0





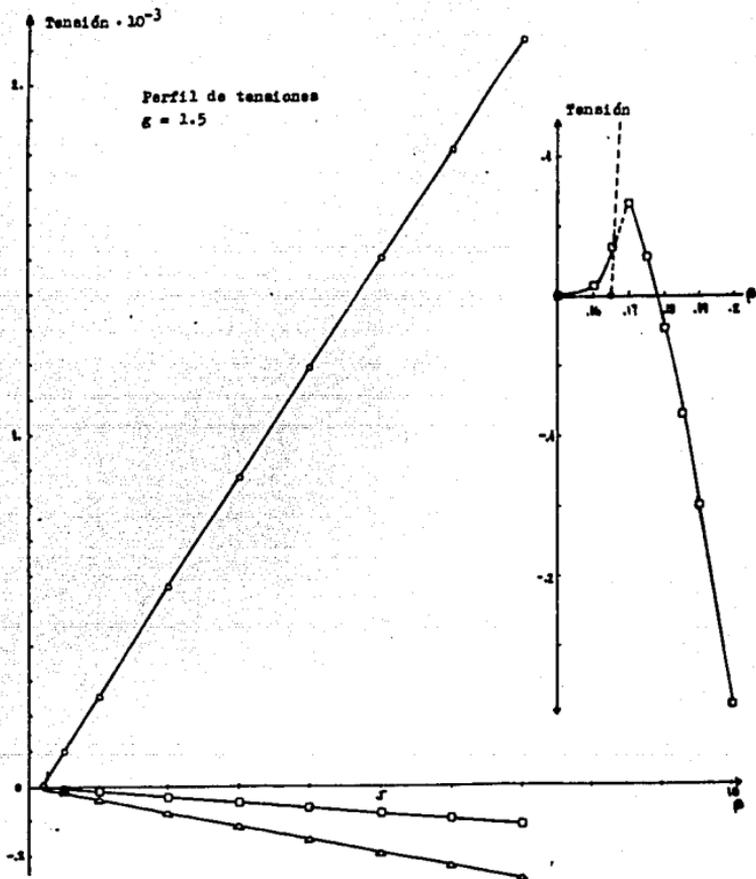
Perfil de densidades (magnetización)
 $g = 1.25$





Perfil de densidades (magnetización)

$g = 1.5$



CAPITULO CUATRO.

A escala microscópica, el sistema donde concurren las superficies de las fases líquida y vapor de un componente puro y la superficie sólida de la pared de un capilar que lo contiene, se vería así:

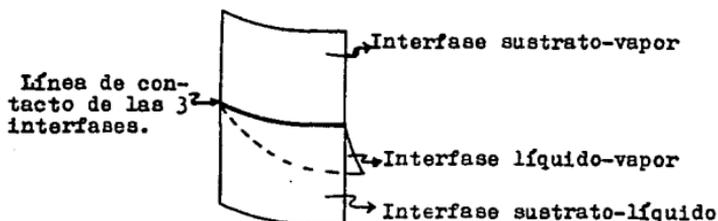


Figura 4.1

Tomando un punto del corte anterior, tal que esté localizado sobre la línea de intersección de las tres interfaces y representando las fuerzas — debidas a las diferentes tensiones superficiales y lineal —, a las que está sujeto, se tiene:

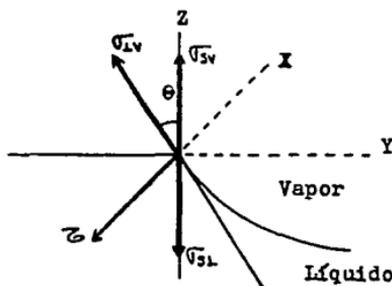


Figura 4.2

La fuerza σ_{LV} puede ser descompuesta en dos contribuciones, tal que:

$$\sqrt{I_{IV}(z)} = \sqrt{I_{IV}} \cos \theta \quad 4.1$$

$$\sqrt{I_{IV}(y)} = \sqrt{I_{IV}} \sin \theta \quad 4.2$$

A partir de las proyecciones anteriores, el diagrama de fuerzas se transforma en:

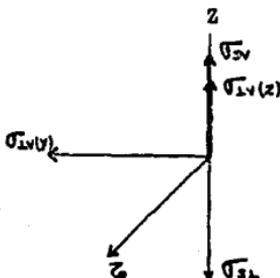


Figura 4.3

Procediendo con un cambio de coordenadas rectangulares a coordenadas cilíndricas, tomando como eje de simetría al eje Z, obtenemos:

$$X = r \cos \phi \quad Y = r \sin \phi \quad Z = Z$$

entonces:

$$\sqrt{I_{IV}(r)} = \frac{\sqrt{I_{IV}(y)}}{\sin \phi} \quad 4.3$$

por su parte;

$$Z(r) = \frac{Z(x)}{\cos \phi} \quad 4.4$$

Con todo lo anterior, tenemos dos sistemas de fuerzas:

En (Z)

$$\sqrt{I_{IV}} - \sqrt{I_{IV}} + \sqrt{I_{IV}} \cos \theta = 0 \quad 4.5$$

En (r)

$$\sigma_{lv}(r) - z(r) = 0 \quad 4.6$$

igualando 4.5 con 4.6

$$\sigma_{3v} - \sigma_{3l} + \sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{lv}(r) - z(r)$$

pero σ_{3v} y σ_{3l} son iguales, así:

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{lv}(r) - z(r) \quad 4.7$$

por otro lado, se sabe que:

$$\frac{2 \sigma_{lv} \cos \theta}{r} = \Delta \rho g h$$

entonces se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta \rho g h &= \frac{2}{r} (\sigma_{lv}(r) - z(r)) \\ &= \frac{2 \sigma_{lv}(r)}{r} - \frac{2 z(r)}{r} \end{aligned} \quad 4.8$$

pero, en la medida que T tiende a la temperatura crítica, la tensión superficial líquido-vapor tiende a cero, esto es:

$$\begin{aligned} \sigma_{lv} \rightarrow 0 \\ T \rightarrow T_c \end{aligned} ; \Delta \rho g h = - \frac{2}{r} z(r) \quad 4.9$$

definiendo a $z(r) = \lambda/r$, como la tensión lineal en el punto de concurrencia de las fuerzas, la expresión 4.9 se transforma en:

$$\Delta \rho g h = - \frac{2 \lambda(r)}{r^2} \quad 4.10$$

Con la ecuación 4.10 se pueden interpretar los resultados obtenidos.

PRIMERA CONCLUSION:

A partir de los resultados logrados se ve que es posible tener un valor de tensión lineal cuando ya la tensión superficial líquido-vapor ha desaparecido, puesto que la temperatura crítica de superficie se desplaza hacia valores mayores de temperatura, cuando g supera el valor de g crítica.

Entonces a medida que el estado termodinámico del sistema se aproxima a la condición de temperatura crítica de bulto, el papel relevante en la expresión de capilaridad dada por la ecuación 4.8 lo empieza a jugar la tensión lineal, -- puesto que σ_{lv} tiende a cero --, y entonces la elevación de un fluido dentro de un tubo capilar estará determinada principalmente por el valor de esa tensión lineal.

Más aun, en esas mismas ecuaciones 4.8 y 4.9 es notable -- que en la medida que un capilar tiene un radio interior más pequeño, el término $\zeta(r)/r$ tiende a ser mayor y el efecto de elevación capilar debido a la tensión lineal, se verá incrementado.

Cuando en los cálculos desarrollados se procede a dar un mayor valor a la energía de interacción pared sólida-fluido, se provoca que el efecto interactivo actúe sobre partículas de los fluidos, localizadas hacia el seno del fluido (bulto), es decir, la reducción de la zona de partículas en el bulto de los fluidos que no sienten el efecto de la interacción -- pared sólida-fluido; esto reproduce el efecto de la reducción del diámetro del tubo capilar.

SEGUNDA CONCLUSION:

De los resultados obtenidos con el modelo de Gas de Malla para un sistema de un fluido puro (un solo componente), -- confinado en un tubo capilar donde se provoca un contacto de tres fases; líquido-vapor- pared sólida (del capilar), se observa que la medición de la tensión lineal de tal sistema -- puede ser determinada experimentalmente por el método de --

elevación capilar a condición de que este tubo capilar sea -
lo suficientemente pequeño (es decir, de radio lo suficiente-
mente pequeño) como para magnificar la tensión lineal sobre-
la tensión superficial líquido-vapor, cuando el sistema se -
encuentra suficientemente cerca de su temperatura crítica de
bulto.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 1) Adamson, Arthur W.
Physical Chemistry of Surfaces.
New York, U.S.A.
John Wiley, 1960
- 2) Berry, R.; Rice, A. Stuart and Ross, J.
Physical Chemistry
New York, U.S.A.
John Wiley, 1980
- 3) Costas Basín, María Eugénia
Propiedades de mojado de la mezcla binaria de
Van der Waals.
Tesis de grado, Maestría en Ciencias Químicas (Físico---
química).
México, D.F.
Fac. de Química UNAM, 1983
- 4) Costas, M.E.; Varea, Carmen; and Robledo, Alberto.
'Global phase diagram for the wetting transitions....'
Physical Review Letters 51 (26), 2394 (1983)
- 5) Churaev, N.V.; Starov, V.M.; and Derjaguin, B.V.
'The shape of the transition zone between a thin....'
J. Colloid Interface Sci. 89 (1), 16 (1982)
- 6) Churaev, N.V.; and Starov, V.M.
'Deformations of fluid particles in the contact....'
J. Colloid Interface Sci. 103 (2), 301 (1985)
- 7) Furman, D.; Dattagupta, S. and Griffiths, R.
'Global phase diagram for a three-component model.'
Physical Review B. 15 (1), 441 (1977)

- 8) Kerins, John. and Widom, B.
'The line of contact of three fluid phases.'
J. Chem. Phys. 77 (4), 2061 (1982)
- 9) Leiber, S. and Peletti, L.
'Possible observation of surface and special'
Phys. Rev. B. 29 (3), 1253 (1984)
- 10) Nakanishi, H. and Fisher, M.E.
'Multicritical of wetting, prewetting, and'
Phys. Rev. Lett. 49 (21), 1565 (1982)
- 11) Nakanishi, H. and Fisher, M.E.
'Critical point shifts in films.'
J. Chem Phys. 78 (6), 3279 (1983)
- 12) Platikanov, D.; Nedyalkov, M. and Scheludko, A.
'Line tension of Newton black film I.'
J. Colloid Interface Sci. 75 (2), 612 (1980)
- 13) Platikanov, D.; Nedyalkov, M. and Nasteva, V.
'Line tension of Newton black film II.'
J. Colloid Interface Sci. 75 (2), 620 (1980)
- 14) Pohl, D.W. and Goldberg, W.I.
'Wetting transition in lutidine-water mixtures.'
Phys. Rev. Lett. 48 (16), 1111 (1982)
- 15) Prigogine, I.; Defay, R. and Bellemans, A.
Surface Tension and Adsorption.
London U.K.
Longmans, 1966

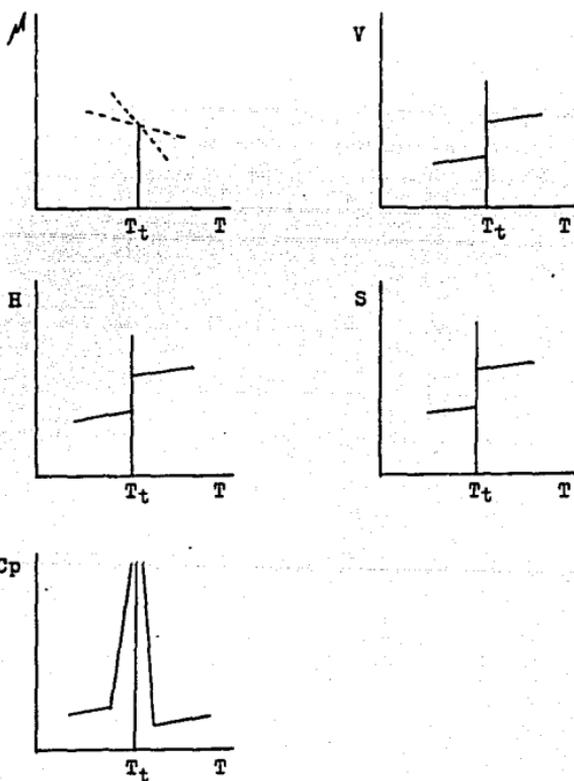
- 16) Pujedo, P.R. and Scriven, L.E.
'Sessile lenticular configurations:'
J. Colloid Interface Sci. 40 (1), 82 (1972)
- 17) Rowlinson, J.S. and Widom, B.
Molecular Theory of Capillarity
Oxford, U.K.
Clarendon Press, 1982
- 18) Rowlinson, J.S.
'The Thermodynamics of a liquid lens.'
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 79, 77 (1983)
- 19) Scheludko, A.; Chakarov, V. and Toshev, B.
'Water condensation on hexadecane and linear tension.'
J. Colloid Interface Sci. 82 (1), 83 (1981)
- 20) Tarazona, P.; Telo da Gama, M.M. and Robert, M.
'Equilibrium structure of liquid wetting layers.'
J. Chem. Phys. 86 (3), 1521 (1987)
- 21) Tarazona, Pedro.
(Comunicación personal.)
- 22) van Konynenburg, P.H. and Scott, R.L.
'Critical lines and phase equilibria in binary....'
Philosophical Transactions of the Royal Society of
London. 298, 495 (1980)
- 23) Vignes-Adler, M. and Brenner, H.
'A micromechanical derivation of the differential...'
J. Colloid Interface Sci. 103 (1), 11 (1985)

A P E N D I C E .

TRANSICION DE CAHN

Desde el punto de vista de la Termodinámica, cuando se dice que un sistema presenta una transición de fase de primer orden, se debe entender que la derivada del potencial químico con respecto a la temperatura es discontinua.

Esto provoca que otras propiedades del sistema presenten la siguiente característica:



La existencia de la transición de primer orden, lleva a pensar en la existencia de transiciones de segundo orden.

Efectivamente, ese orden de transición también ocurre, y en ese caso, la derivada del potencial químico es continua - pero las derivadas de las otras propiedades (V , H , S , C_p) son discontinuas.

En otras palabras, cuando un sistema presenta una transición de primer orden, su primera derivada es discontinua y - presenta una transición de segundo orden si la derivada no - continua es la segunda (en V , H , S , C_p).

Análogamente, una interfase puede estar compuesta por dig tintas superficies faciales con transiciones de primer orden entre ellas, lo cual ocurre cuando, para una serie de valores dados en las propiedades termodinámicas, una interfase - tiene dos estructuras alternativas de igual tensión. Estas - estructuras difieren a nivel microscópico en el perfil de -- composición y en su adsorción macroscópica, donde la propiedad que gobierna es la tensión superficial.

De igual manera que en el equilibrio de fases, éstas gradualmente van siendo semejantes hasta que en el punto crítico son idénticas. En el equilibrio de superficies entre fases se tienen puntos críticos donde la interfase desaparece, y estos puntos críticos son puntos límite de las transiciones de primer orden.

Estas transiciones de primer orden en interfases y los -- puntos críticos asociados con ellas pueden ser descritas en el marco de la teoría generalizada de Van der Waals.

Imaginando la densidad de energía libre de exceso $-G$ como una función de las densidades a valores apropiados de μ_1 , y pensando en una partícula que se mueve de un punto cualquiera hacia otro de igual altura de potencial en la superficie G , tal como se ve en la figura A.1 .

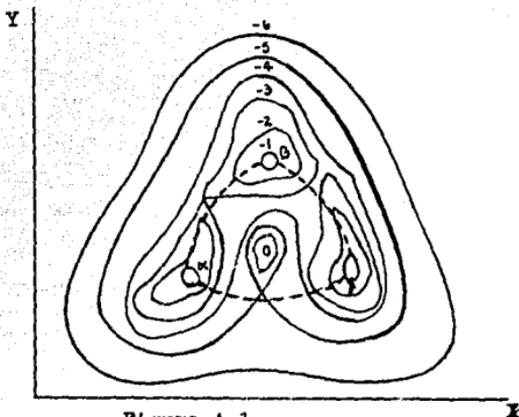


Figura A.1

Es posible tener dos trayectorias distintas, localmente - ambas de mínima energía y de manera global una es de menor - acción con una estructura interfacial estable y otra con un poco más de energía y una estructura metaestable. Pero si - esas dos distintas trayectorias son de igual energía, ambas describen diferentes estructuras interfaciales pero igualmente estables, pudiendo ellas coexistir.

La variación de algun parámetro termodinámico puede hacer que esas dos trayectorias de igual energía se muevan simultáneamente de forma muy cercana, hasta finalmente alcanzar un punto crítico donde ellas coincidan, siendo ese un punto crítico de transición.

La transición de Cahn es el caso particular de la transición de mojado a no mojado de una interfase α/β por una fase β -- ó incipiente fase β , si β no es estable en bulto --, entonces es la transición entre dos estructuras alternativas de la interfase α/β .

Retomando la figura A.1 e imaginando que la altura del pico β es ligeramente menor que los picos α y γ , existiendo una trayectoria que pasa muy cerca del pico β y otra que no lo hace, pudiendo ocurrir que a cierto estado termodinámico una trayectoria es de menor acción y a otro estado termodinámico sea de menor energía la otra trayectoria.

Cahn consideró la proximidad de un punto crítico del equilibrio de fases β (ó $\alpha\beta$) y lo referenció a la transición de no mojado a mojado de una interfase $\alpha\gamma$ por una fase (bulto) ó incipiente fase como punto crítico de mojado.

Cuando uno se acerca al punto crítico, la $\sigma_{\beta\gamma}$ se desvanece proporcionalmente a $|T^c - T|^\mu$, donde T^c es esa temperatura crítica medida y μ el exponente del punto crítico para la tensión superficial, con un valor universal de 1.26.

En la figura A.2 se ve como $\sigma_{\beta\gamma}$ se desvanece en el origen, con una potencia de μ menor que uno de $|T^c - T|$.

En la misma figura se grafica $\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\alpha\beta}$, donde $\sigma_{\alpha\beta}$ es la tensión superficial de equilibrio en la interfase $\alpha\beta$, mientras que $\sigma_{\alpha\gamma}$ es la tensión superficial en la interfase $\alpha\gamma$ cuando no es mojada por la fase β , es decir, cuando su trayectoria en la figura A.1 va directamente de α a γ sin pasar por β , por lo que puede ser ó no la trayectoria de menor energía, entonces puede ser ó no la $\sigma_{\alpha\gamma}$ de equilibrio.

Si se considera que la diferencia $\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\alpha\beta}$ se desvanece proporcionalmente a un campo conjugado a la composición, la que a su vez se desvanece proporcionalmente a $|T^c - T|^\nu$. Si se toma la primera potencia de $|T^c - T|$ -- tal como se ve en la figura A.2 --, $\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\alpha\beta}$ desaparece menos rápido que $\sigma_{\beta\gamma}$ cuando nos acercamos al punto crítico y se incrementa menos rápido que $\sigma_{\beta\gamma}$ cuando se aleja del punto crítico, por lo tanto, se efectúa un cruce (en el punto P de la figura A.2).

En esta figura A.2 se ve que una localización arriba de

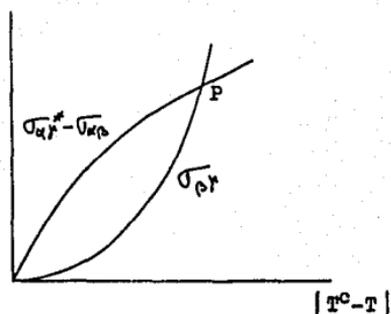


Figura A.2

ese punto P, asocia que $\sigma_{\alpha\beta}^* - \sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\beta\gamma}$ y $\sigma_{\alpha\beta}^*$ de la interfase normal $\alpha\beta$, no cubierta es menor que la tensión de la interfase $\alpha\beta$ cubierta por β , y la relación de tensiones será de acuerdo al triángulo de Neumann.

Si la localización es más cercana al punto crítico $\sigma_{\alpha\beta}^* - \sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\beta\gamma}$ y entonces la tensión $\sigma_{\alpha\beta}^*$ de la interfase $\alpha\beta$ no cubierta es mayor que la tensión de la interfase $\alpha\beta$ cubierta por β y la relación de las tensiones superficiales será de acuerdo a la regla de Antonow.

Entonces el punto de cruce P es un punto de transición de Cahn.