

00583

③

lej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**PROPIEDADES EN CAMPO MEDIO DE
FLUIDOS, CRISTALES LIQUIDOS
Y MICROEMULSIONES.**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)**

P r e s e n t a :

MARIA EUGENIA H. COSTAS BASIN

México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE.

I. INTRODUCCIÓN.	... 1
II. TEORÍAS DE CAMPO MEDIO PARA SISTEMAS FLUIDOS.	... 3
II.1. Modelos en espacio discreto.	... 4
II.2. Modelos en espacio continuo.	... 8
II.3. Determinación de las propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes.	...12
II.3.1. Propiedades de bulto en el modelo de van der Waals.	...12
II.3.2. Propiedades de superficie.	...23
III. MODELOS PARA EL AGUA LÍQUIDA Y LOS CRISTALES LÍQUIDOS NEMÁTICOS.	...33
III.1. Las propiedades anómalas del agua líquida.	...40
III.2. Los diagramas de fase de un cristal líquido nemático.	...54
III.3. Conclusiones.	...70
IV. UN MODELO DE MICROEMULSIONES.	...72
IV.1. Modelos de microemulsiones.	...81
IV.2. Diagramas de fases y propiedades interfaciales de un modelo de microemulsiones.	...84
IV.3. Conclusiones.	...113
V. CONCLUSIONES GENERALES.	...114
VI. BIBLIOGRAFIA.	...116

RESUMEN.

Las teorías en campo medio han permitido el estudio de las propiedades de bulto y de las superficies asociadas en numerosos tipos de sistemas, así como de las características fundamentales de las transiciones que ocurren en ellas. En este trabajo se presenta la aplicación de modelos bajo la aproximación de campo medio a la determinación de las propiedades anómalas del agua líquida, de los cristales líquidos nemáticos y de las microemulsiones.

El modelo en campo medio que utilizamos para el estudio del agua líquida predice sus principales características anómalas: el máximo en la densidad, el mínimo en la compresibilidad isotérmica, el mínimo en el calor específico a presión constante y las tendencias correctas de estas propiedades con la presión y la temperatura. La concordancia cualitativa de estos cálculos con el experimento muestra que el volumen de exclusión y los parámetros de interacción intermolecular que caracterizan al modelo son determinantes en estas propiedades peculiares.

El mismo modelo aplicado al caso de un cristal líquido nemático muestra otra forma de obtener la transición nemático-isotrópico, considerando al sistema como una mezcla binaria no empacada en la que cada componente representa una orientación de las moléculas del nemático. Encontramos que la transición de primer orden puede recuperarse por medio de la aplicación de un campo externo al cristal líquido nemático, a través de un punto tricrítico o de un punto crítico terminal.

Con un modelo de malla en campo medio predecimos los diagramas de fases y las propiedades de intercara de un sistema que forma microemulsiones en distintas situaciones físicas. La predicción de las progresiones de fases y de las tensiones interfaciales concuerda cualitativamente con el experimento. Concluimos que el valor ultrabajo de la tensión interfacial que involucra a las microemulsiones se debe a la cercanía de puntos tricríticos a la línea de tres fases. Adicionalmente, presentamos el comportamiento de sistemas de este tipo que muestran fases ordenadas estables.

ABSTRACT.

Mean field models are used to study phase transitions and bulk and surface properties in a number of systems. We calculate the anomalous properties of liquid water, a nematic liquid crystal phase diagrams and the microemulsions properties.

Using a mixture mean field model the main characteristics of liquid water can be predicted: the density maximum, the compressibility minimum, the specific heat at constant pressure minimum, and the correct changes of these properties with temperature and pressure. The qualitative agreement with experiment shows that the anomalous properties of liquid water are determined, within this model, by the exclusion volume and the interaction parameters.

We used the same model to find the nematic-isotropic phase transition; the nematic liquid crystal is considered as a binary mixture in which each component represents a specific molecular orientation. We found that the first order phase transition can be recovered through a tricritical or a critical end point by applying an external field to the nematic phase

A mean field lattice model is used to predict the phase diagrams of a system that forms microemulsions in different physical situations. The calculated phase progressions and the interfacial properties qualitatively agree with the experimental data. We conclude that the ultra-low interfacial tensions we get are due to the presence of a tricritical point near the three phase line. We also discuss the phase diagrams for systems that show ordered phases.

I. INTRODUCCION.

La descripción de los fenómenos que ocurren al mezclar dos o más sustancias químicas inertes, tanto en las fases de bulto como en las fases superficiales asociadas, ha sido uno de los objetivos importantes de la mecánica estadística de fluidos: gracias al trabajo teórico y experimental en esta área se han podido dilucidar los fundamentos físicos que sustentan la variedad de comportamientos de las mezclas multicomponentes. El conocimiento de los diagramas de fases y de las propiedades de intercaras de sistemas en equilibrio ha permitido describir la física de diversos sistemas fisicoquímicos.

En este espíritu, este trabajo presenta la aplicación del conocimiento de las propiedades de las mezclas multicomponentes al estudio del comportamiento de sistemas diversos, mediante el uso de modelos bajo la aproximación de campo medio. Aún cuando esta aproximación ha demostrado ser útil en la descripción de la topología general de las propiedades de sistemas uniformes, no ha tenido tanto éxito en la determinación de las características de los sistemas inhomogéneos. A pesar de ello, ha probado ser una teoría sencilla que proporciona una gran cantidad de información que es utilizable al aplicar modelos más exactos.

Con el fin de facilitar el entendimiento del trabajo realizado, esta tesis ha sido organizada de forma que en el Capítulo II presentamos una introducción a las teorías generales en campo medio desarrolladas para abordar el estudio de las propiedades de sistemas, tanto en espacio discreto como continuo, junto con los resultados de algunas de ellas para mezclas multicomponentes y las intercaras asociadas a equilibrio de fases.

En este contexto, desarrollamos un modelo que describe las propiedades anómalas del agua líquida, y el comportamiento de fases de un cristal líquido nemático bajo la acción de un campo externo aplicado. La descripción de éste y de los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo III.

La diversidad de diagramas de fases que presentan los

modelos estudiados nos permitió extender nuestro análisis al estudio de sistemas ternarios formados por agua, aceite y un tensoactivo. A pesar de la complejidad de los diagramas de fases reportados experimentalmente para estos sistemas, en el Capítulo IV presentamos un modelo de malla que nos ha permitido reproducir algunos de los fenómenos que los caracterizan.

Aún cuando los sistemas físicos estudiados son esencialmente distintos y con propiedades características bien definidas, el trabajo que hemos desarrollado muestra que poseen un fundamento físico común que permite abordar su estudio bajo el mismo contexto, y que por tanto el tratamiento teórico de mezclas multicomponentes es una herramienta importante en la comprensión de una amplia variedad de sistemas fisicoquímicos.

II. TEORIAS DE CAMPO MEDIO PARA SISTEMAS FLUIDOS.

Una de las metas más importantes de la mecánica estadística de fluidos es el desarrollo de teorías que a partir de una descripción microscópica del sistema y de las fuerzas interatómicas o intermoleculares, permitan conocer cualitativa y cuantitativamente las propiedades de bulto y superficie de sistemas en equilibrio de fases. Con estas teorías se desea entender los factores que determinan las propiedades y estructuras de las distintas regiones de los diagramas de fases, así como de las transiciones de fase involucradas, la existencia de puntos críticos y las propiedades de las intercaras asociadas a las fases en coexistencia.

Las teorías hasta ahora desarrolladas para la predicción de las propiedades de bulto han sido más exitosas que las aplicadas a las intercaras: existen en la literatura extensas revisiones sobre las teorías de fluidos homogéneos (Rowlinson, 1971; Evans, 1979) y sobre las propiedades de superficie (Rowlinson y Widom, 1982; Robledo, 1984; Sullivan y Telo da Gamma, 1986; Dietrich, 1988; Evans, 1988) que proporcionan una visión amplia del estado del arte en estos temas.

A fines del siglo pasado y principios de éste, se desarrollaron teorías que describen el comportamiento de sistemas físicos aparentemente muy distintos: el problema de las propiedades de los fluidos estudiado por van der Waals, el estudio de sistemas magnéticos por Weiss y las características de las aleaciones binarias por Bragg y Williams. Fue muchos años después que estas teorías se reconocieron como una misma forma de atacar los problemas; ésta se conoce hoy en día como aproximación de campo medio. Existe un gran número de trabajos donde se utiliza esta aproximación para estudiar las propiedades de bulto y superficie de sistemas fisicoquímicos; los resultados obtenidos para las primeras han sido consistentes aún cuando la forma de alcanzar la aproximación haya sido distinta. Sin embargo, en el caso de las propiedades de las intercaras, la forma en que se utiliza la aproximación es determinante en los resultados que

produce. A pesar de ello, la información que se obtiene aplicando esta aproximación suele ser muy útil en la caracterización de los sistemas y en la búsqueda de teorías exactas que los describan.

II.1. Modelos en espacio discreto.

El estudio teórico de las transiciones de fase se ha realizado en muchos casos en modelos de malla aplicados a sistemas magnéticos; la equivalencia que existe entre la transición de fase de este tipo de sistemas y la transición de fase líquido-vapor de un fluido simple o la transición orden-desorden en aleaciones, hace que los modelos propuestos para los primeros se apliquen a los segundos con una traducción, en la mayoría de los casos simple, del lenguaje generado. Las propiedades observables de un sistema termodinámico se pueden conocer a partir de los métodos de la mecánica estadística proponiendo un potencial que describa a la energía de un arreglo de N partículas interactuantes colocadas en posiciones determinadas del sistema, y un potencial externo que actúe sobre el mismo. El problema básico de la mecánica estadística consiste en el cálculo de la suma que aparece en la función de partición de todos los estados posibles del sistema. Para sistemas en los que la energía puede representarse como un continuo, esta suma puede ser reemplazada por una integral, y para sistemas cuánticos por la traza de la matriz de densidad. Desafortunadamente, para cualquier sistema real de tamaño macroscópico, la evaluación de la función de partición suele ser muy complicada. Este problema puede resolverse (Baxter, 1982) reemplazando al sistema real por una idealización sencilla que conocemos como modelo: matemáticamente esto consiste en especificar los estados y el Hamiltoniano del sistema. Sin embargo, ya que este procedimiento requiere de una gran cantidad de información que no siempre está disponible, se puede realizar alguna aproximación para evaluar la suma sobre todos los estados.

Los métodos que se basan en aproximaciones se han utilizado

ampliamente, en especial antes de que existiera información exacta acerca de los modelos en dos dimensiones. En 1907 Pierre Weiss realizó el primer intento para describir en detalle las propiedades de un ferromagneto, postulando la existencia de un "campo interno grande". Con esta hipótesis, Weiss pudo reproducir las características físicas más importantes: la existencia de una temperatura de Curie y la forma de la curva de susceptibilidad magnética por arriba de esta temperatura. Sin embargo, no fue posible establecer la formulación estadística de esta teoría en términos de las interacciones atómicas, ya que el origen del "campo interno" no fue analizado en ese momento con detalle. En 1925 Ising intentó realizar esta formulación utilizando un potencial de interacción empírico. Heisenberg, en 1928, realizó el tratamiento cuántico de las fuerzas atómicas, y por tanto explicó con claridad el origen del "campo interno": demostró que, a primera aproximación, las interacciones atómicas son proporcionales al producto escalar de los operadores vectoriales de espín de los átomos.

En ambos modelos, en el de Ising y en el de Heisenberg, se establece que cualquier espín sobre una malla está sujeto a un campo interno producido por las interacciones con los espines que son sus primeros vecinos; el campo no es estacionario y fluctúa a medida que los espines vecinos cambian sus orientaciones. La teoría de Weiss corresponde a reemplazar este campo fluctuante por su valor medio. Esta aproximación se conoce como aproximación de orden cero y su principal característica es que no depende de la estructura detallada de la malla. Es de esperar que esta aproximación sea mejor a medida que aumenta el número de vecinos que interactúan con un espín dado, disminuyendo así la influencia de las fluctuaciones en el sistema.

En 1934 Bragg y Williams estudiaron las transiciones orden - desorden en aleaciones utilizando una aproximación en la que se incluye por primera vez el concepto de orden a largo alcance. En este modelo, la temperatura crítica o de Curie está caracterizada por la desaparición del orden a largo alcance, y se le asoció con la singularidad que se observa en el calor específico. Esta aproximación sencilla predice las principales características de

los resultados experimentales. Bethe, en 1935, introdujo una mejor aproximación (conocida como aproximación a primer orden) que toma en cuenta tanto el orden a largo alcance como el orden a corto alcance; sus resultados concuerdan mejor con el experimento.

Peirls en 1936 aplicó esta aproximación al modelo de Ising, y, de manera independiente, Guggenheim en 1935 a la teoría de soluciones regulares. El tratamiento exacto del modelo de Ising en dos dimensiones por Kramers y Wannier en 1941, junto con su solución completa en ausencia de campo magnético por Onsager en 1944, mostraron las limitaciones de las aproximaciones hasta entonces propuestas para predecir el comportamiento de los sistemas en las vecindades del punto crítico: mientras que estas aproximaciones sólo toman en cuenta uno o dos parámetros de orden, la solución del modelo exacto depende de un número infinito de ellos. La mejor manera de obtener información confiable de las propiedades termodinámicas de un modelo dado es por medio de aproximaciones sucesivas, lo que permite asegurar cuando convergen la tendencia de una propiedad particular y por tanto estimar el error cometido al detener el cálculo en alguna de las etapas. Desafortunadamente, el trabajo involucrado en estas aproximaciones aumenta rápidamente con el orden de la aproximación, y el proceso se detiene a las dos o tres etapas. Los desarrollos en serie se han trabajado también extensamente; cuando convergen hasta las vecindades de los puntos críticos pueden proporcionar información útil y confiable acerca del comportamiento del sistema. Una primera aproximación que permite estudiar a las mezclas fluidas supone que las moléculas están mezcladas al azar. Las conclusiones de esta suposición son matemáticamente idénticas a las obtenidas de la aproximación de campo medio en ferromagnetos cuando el número de coordinación de la malla es infinito; la teoría de Bragg y Williams produce resultados equivalentes para el problema de orden - desorden en el límite de alcance infinito.

El desarrollo de teorías analíticas aproximadas, como las que utilizan la aproximación de campo medio, no ha sido la única manera de analizar el comportamiento de sistemas termodinámicos;

los experimentos numéricos (simulaciones por computadora) han proporcionado información muy valiosa acerca de muchos sistemas. Sin embargo, la aproximación de campo medio es un método muy importante ya que ha sido la única forma de estudiar muchos problemas complicados; es un método de campo autoconsistente que ha sido el fundamento de casi todas las teorías de muchos cuerpos desarrolladas antes de 1970 y su sencillez le dá un lugar muy importante en la mecánica estadística.

La idea básica de este método consiste en fijar la posición de una partícula en el sistema (ya sea una partícula en un fluido o un espín en el caso de un magneto), y suponer que el papel de las partículas vecinas es formar un campo molecular promedio que actúa sobre la partícula de prueba (Chandler, 1987). Esta aproximación desprecia el efecto de las fluctuaciones que se extienden más allá de la escala de longitud asociada con las posiciones de sus primeros vecinos y por tanto es exitoso al reducir los problemas de muchos cuerpos en un problema de una partícula; el método incluye solo las fluctuaciones que ocurren en el volumen donde se encuentra la partícula de prueba.

La teoría no predice transiciones de fase a temperaturas distintas del cero en sistemas unidimensionales, excepto en el caso en que las interacciones moleculares sean de alcance infinito; en dos y tres dimensiones predice transiciones de fase a temperaturas mayores que la verdadera temperatura de transición. Las estimaciones de la temperatura crítica en dos y tres dimensiones puede mejorarse significativamente realizando aproximaciones de campo medio más sofisticadas como la aproximación de orden uno o de Bethe: por ejemplo, considerando las sumas de pares de partículas que son primeros vecinos; en este caso, el campo molecular que actúa sobre el par puede aproximarse como un campo promedio. Esta aproximación reduce el problema de muchos cuerpos a uno de dos partículas que toma en cuenta las fluctuaciones producidas sobre una y dos partículas pero desprecia aquellas que involucran a un número mayor de ellas. Sin embargo, el hecho de que la aproximación desprecie las fluctuaciones a escalas mayores que las asociadas con un número pequeño de partículas, produce exponentes críticos clásicos

incorrectos, independientes de la dimensionalidad. Sin embargo, la aproximación de campo medio proporciona valores precisos de las propiedades termodinámicas excepto en la cercanía de los puntos críticos, ya que desprecian las correlaciones entre los componentes del sistema. Cerca de la temperatura crítica, la correlaciones se vuelven de alcance infinito y todos los componentes se encuentran correlacionados unos con otros. Estas teorías son poco útiles para determinar el comportamiento cooperativo del sistema cerca del punto crítico. El cálculo de las propiedades de las intercaras asociadas a los sistemas en equilibrio, ha resultado más complicado. Hasta hace algunos años (Sullivan y Telo da Gamma, 1986) los métodos de campo medio habían sido los únicos aplicados al campo del fenómeno de mojado en intercaras fluidas en sistemas multicomponentes.

II.2. Modelos en espacio continuo.

El método de campo medio ha sido utilizado también en modelos en espacio continuo: en general, para fluidos simples se aproxima al potencial de interacción, como en algunos modelos de malla, por una suma de potenciales interatómicos por pares, ignorando así las interacciones de tres cuerpos que en muchos casos pueden ser importantes. El potencial por pares se puede modelar de muchas formas; una de las más comunes es el potencial 12-6 de Lennard-Jones, en el que los parámetros que representan a la magnitud de la atracción y el diámetro de la partícula se pueden ajustar para que el fluido se comporte como el fluido con que se compara. Los modelos que utilizan potenciales de interacción que no contienen una parte atractiva no exhiben transiciones líquido-gas. La ecuación de van der Waals presenta el mismo contenido que el método de campo medio aplicado a la transición de fase líquido-vapor. El resurgimiento en los últimos años de este modelo ha revelado que la variedad de comportamientos que predice se extiende a casi todos los tipos de mezclas binarias fluidas reales.

Dentro de la aproximación de campo medio, existen dos formalismos equivalentes para la determinación de los estados de equilibrio de un sistema no uniforme: la teoría de distribución de potencial (Widom, 1978, 1982) y el método de los funcionales de la densidad (Evans, 1979; Varea y Robledo, 1981). Ambos métodos utilizan la uniformidad de los potenciales químicos a través de la región inhomogénea.

El teorema de distribución de potencial es una expresión que relaciona a las actividades termodinámicas con las funciones de distribución de partículas, en particular los perfiles de densidad $\rho(\underline{r})$, considerando el promedio estadístico de la diferencia en energía configuracional que se obtiene cuando una partícula se añade en una posición determinada a un sistema que ya posee N partículas. Esta expresión contiene a $\rho(r)$, al potencial químico del fluido y a la temperatura absoluta. Para aplicar este teorema, se deben obtener expresiones explícitas para el perfil de densidad en función de las condiciones de los estados de equilibrio del fluido; así, primero se construye la forma de la función de probabilidad y posteriormente se extraen los perfiles específicos para ciertas condiciones a la frontera. Las expresiones de la función de probabilidad son no lineales y no locales en $\rho(\underline{r})$, por lo que ésta es en general una ecuación integral no lineal.

El método de los funcionales de la densidad supone la existencia de un funcional único (Evans, 1979) de los perfiles de densidad que representa a la energía libre del sistema no uniforme. Los perfiles de equilibrio son aquellos que minimizan a la energía libre bajo la restricción del número de partículas constante. Este formalismo (Varea y Robledo, 1986) es totalmente equivalente al teorema de distribución de potencial: la variación en el espacio de las densidades en los estados de equilibrio son aquellas que conservan la uniformidad de los potenciales químicos. En sistemas inhomogéneos los resultados obtenidos a partir del funcional de la densidad varían dependiendo de la forma en que se aplica la aproximación. Así, se puede utilizar un funcional de la densidad cuyas partes provengan de diferentes aproximaciones; como consecuencia la energía libre no retiene una

correspondencia simple con el Hamiltoniano original y aparece frecuentemente relacionada con potenciales de interacción menos realistas que los tradicionalmente asociados con la aproximación de campo medio. El funcional de la energía libre exacto, junto con las ecuaciones de Euler-Lagrange derivadas de él, son necesariamente no locales. Las expresiones no locales se transforman en expresiones locales bajo la incorporación de condiciones de variación lenta de la densidad en función de la posición. La aproximación termodinámica local es esencialmente una condición de variación lenta aplicada al término de energía libre que representa a las repulsiones intermoleculares. Dentro de esta aproximación, este término es el que corresponde al sistema uniforme sustituyendo ρ por $\rho(x)$. Cuando se combina con el término atractivo en campo medio no local se obtiene la forma usual de la teoría de campo medio de sistemas inhomogéneos.

Para formular el potencial intermolecular que permita separar las contribuciones de la parte repulsiva y la parte atractiva, de forma que las que se originen de las primeras sean locales y de las segundas no locales, debe tomarse en cuenta la escala de longitud que se utiliza (Robledo, 1986). La aproximación en campo medio en el límite de alcance infinito, es una manera natural de formular el funcional de la densidad correcto; cualquier otro camino al campo medio es incompatible con el término repulsivo local de la energía libre (Varea et al, 1980). Para un sistema unidimensional, con un potencial de interacción tipo Kac, $\phi(r) = -\alpha\gamma \exp(-\gamma|r|)$ en el límite $\gamma \rightarrow 0$ (alcance infinito), se obtienen las condiciones bajo las cuales la aproximación de campo medio, y por tanto el funcional de la densidad derivado de ella, son exactos. El espesor de la intercara fluido-fluido (Sullivan, 1979) es del orden de magnitud de la longitud de correlación, y ésta diverge en el límite de Kac. El potencial de Kac desacopla los efectos de las partes atractiva y repulsiva de las interacciones; para la escala de distancia en la que la atracción varía, la contribución repulsiva es la del sistema uniforme con densidad $\rho(x)$.

Una de las debilidades más importantes de la aproximación de campo medio es su carácter macroscópico: supone que la energía de

una partícula en el sistema depende de la distribución de las demás partículas en todo el volumen y no del carácter específico de sus vecinos. Pese a ello, este método es muy útil para determinar las propiedades de sistemas lejos del punto crítico.

II.3. Determinación de las propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes.

II.3.1. Propiedades de bulto en el modelo de van der Waals.

La determinación teórica de las propiedades de las fases en equilibrio en sistemas multicomponentes y de las intercaras asociadas a ellas, han sido estudiadas durante ya muchos años por obvias razones: la predicción de estas propiedades ha producido gran cantidad de conocimientos a nivel básico sobre las características de la interacción entre los componentes que forman una mezcla. Por otro lado, a nivel tecnológico la gama de aplicaciones es enorme: procesos de destilación, separación, cristalización, mojado, absorción, entre otros. Dentro de las teorías que se han producido con este objetivo, las mencionadas en la sección anterior forman un grupo importante debido a su sencillez y sorprendente capacidad de predicción.

Uno de los trabajos más importantes en el estudio de las propiedades de bulto de mezclas ha sido el de van Konynenburg y Scott (1970), quienes determinaron el equilibrio de fases que ocurre en mezclas binarias que obedecen a la ecuación de van der Waals. En este trabajo (para una descripción más detallada ver Scott y van Konynenburg, 1980) se estudia cualitativamente la variedad de comportamientos de equilibrio de fases en términos de los cambios de las propiedades termodinámicas en las vecindades del punto crítico. El análisis de los diagramas de fases se realiza en función de los parámetros ξ , que representa la diferencia de tamaños de los dos componentes de la mezcla, ζ , equivalente a la diferencia entre las temperaturas o presiones los puntos críticos de los componentes puros y Λ , relacionado directamente con el calor de mezclado a temperatura baja y composición de 1/2. Estos están definidos para la mezcla de van der Waals como

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

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

$$\Lambda = \left(\frac{a_{22}}{b_{22}^2} - \frac{2a_{12}}{b_{11}b_{22}} + \frac{a_{11}}{b_{11}^2} \right) \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right)$$

donde las a_{ij} son los parámetros de interacción atractiva entre las moléculas de la especie i y de la especie j y b_{ii} los volúmenes de exclusión de los dos componentes de la mezcla.

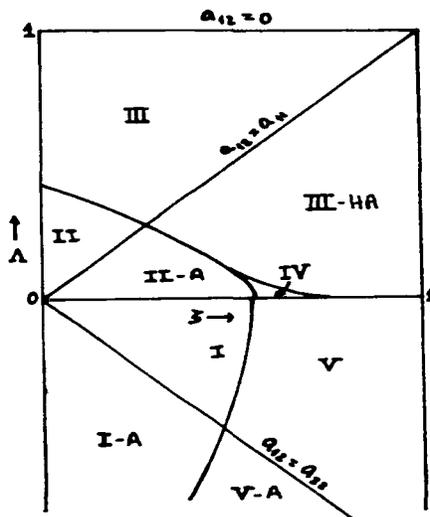


Figura II.1. Diagrama de fases global para mezclas binarias de radios iguales.

La figura II.1 muestra el diagrama de fases global para mezclas binarias de sustancias de radios iguales ($b_{11} = b_{22}$), en función de estos parámetros. En este diagrama se pueden observar cinco tipos principales de comportamiento de fases que se han clasificado de acuerdo con la existencia y posición de líneas de existencia y posición de puntos críticos líquido-gas y líquido-líquido de la mezcla. Dicho comportamiento se puede analizar mejor en la figura II. 2 donde se muestran las proyecciones presión - temperatura de estos diagramas de fases (Gubbins et al, 1983). Las líneas sólidas representan las curvas de presión de vapor de los componentes puros que terminan en los puntos críticos líquido - gas C; las líneas punteadas son puntos críticos líquido - gas (LG) ó líquido

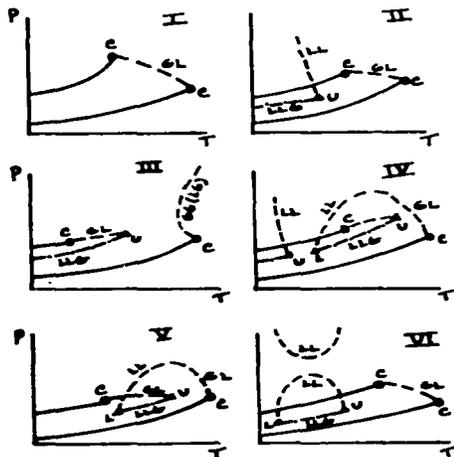


Figura II.2. Las seis clases de diagramas de fase P-T de mezclas binarias fluidas.

líquido (LL) de la mezcla; las líneas LLG son líneas de puntos triples líquido - líquido - gas. Estas líneas de puntos triples terminan en críticos terminales superiores U (por sus siglas en inglés UCEP) e inferiores L (por LCEP). Estos diagramas se describen brevemente a continuación:

Tipo I. Las mezclas que presentan calor de mezclado negativo y temperaturas críticas de sus componentes puros similares, muestran una sola línea de puntos críticos líquido-gas de la mezcla, que une de forma continua a los puntos críticos C de los componentes puros. El tipo I-A que se observa en la figura II. 1, muestra la existencia de una línea de azeótropos de la mezcla; los azeótropos son puntos de coexistencia líquido - gas que presentan la misma composición en las dos fases.

Tipo II. Cuando $\Lambda > 0$ y ζ es pequeña, las mezclas muestran una línea de puntos triples líquido-líquido-gas LLG, que termina en un punto crítico terminal superior U, y una línea de puntos críticos líquido-líquido que se extiende del U hasta presiones elevadas. Existe también una línea continua de puntos críticos de la mezcla que une los puntos críticos de los componentes puros. El tipo II-A muestra además una línea de azeótropos.

Tipo III. Para valores positivos del calor de mezclado en todo el intervalo de valores de ζ , los diagramas de fases muestran una línea continua de puntos críticos de la mezcla que une al punto crítico de uno de los componentes puros con el punto crítico terminal superior U de una línea de puntos triples. Del punto crítico del otro componente emerge una línea de puntos críticos líquido-gas o gas-gas (dependiendo del sistema) hasta presiones elevadas. El tipo III-HA muestra adicionalmente una línea de puntos heteroazeótropos, en los que se observan tres fases en coexistencia para los que la composición global del gas es mayor que la de los líquidos en equilibrio.

Tipo IV. La línea de puntos triples en este tipo de sistemas se encuentra dividida en dos partes, una que parte de temperatura

baja hasta un U, y otra que se encuentra delimitada por dos puntos críticos terminales, uno superior U y uno inferior L. Se observan tres líneas de puntos críticos de la mezcla: una que va desde el L hasta el crítico de uno de los componentes puros, otra que va del U de alta temperatura hasta el punto crítico del otro componente puro, y la última que parte del U de baja temperatura hasta presiones elevadas.

Tipo V. En este caso, desaparece la línea de puntos triples de temperaturas bajas, y se observa el mismo comportamiento que las mezclas de tipo IV. El diagrama tipo V-A muestra adicionalmente una línea de puntos azeótropos.

En esta misma figura se muestra un sexto tipo de diagrama de fases que no predice la ecuación de van der Waals (no aparece en el diagrama de fases global de la figura II.1): se encuentra una línea continua de puntos críticos líquido-líquido que une a los puntos críticos terminales de la línea de tres fases. Este tipo de diagrama produce lo que se conoce como domos cerrados de inmiscibilidad, comportamiento que se ha observado principalmente en mezclas acuosas (Gubbins et al, 1983). Los diagramas de fases I al VI representan a la mayoría de las mezclas binarias fluidas reales que se conocen en la naturaleza.

Furman, et al (1977) estudiaron el diagrama de fases global para una mezcla ternaria totalmente empacada. El modelo definido sobre una malla, puede analizarse como una aproximación de campo medio al magneto de Ising de espín 1 con el tipo más general de interacciones a primeros vecinos. El trabajo se restringió al estudio de fases uniformes excluyendo la posible presencia de fases antiferromagnéticas. El modelo de mezcla ternaria es equivalente a la mezcla binaria de van der Waals no empacada, en el caso particular en el que el volumen de empacamiento denso es independiente de la composición y el parámetro de interacción es una función cuadrática de la misma (Furman y Griffiths, 1978).

Consideremos primero el caso de una mezcla ternaria, para después enfocar el análisis al caso de una mezcla binaria de van der Waals. Para una mezcla ternaria la energía libre de Gibbs

molar puede escribirse como una función de los parámetros de energía fenomenológicos a , b y c , y de la composición de los tres componentes de la mezcla. Como la energía libre, y por tanto las propiedades del sistema no se ven alteradas si los valores de los parámetros de energía de interacción se multiplican por el mismo factor, es conveniente definir a la temperatura como $RT=(|a|+|b|+|c|)$, cumpliéndose la relación $|\hat{a}|+|\hat{b}|+|\hat{c}|=1$. Entonces, los diferentes comportamientos de las mezclas se clasifican en función de los parámetros \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} normalizados a la unidad; los diagramas de fases se representan usualmente en el espacio de actividades termodinámicas (o potenciales químicos) o en el espacio de composiciones.

La figura II. 3a muestra las características más importantes del diagrama global del sistema de tres componentes, para todas las combinaciones posibles de los parámetros \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} . La figura II.3b muestra la representación baricéntrica: para un punto M en el interior del triángulo, los valores de \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} quedan determinados por la magnitud de las perpendiculares de ese punto a los lados del triángulo. Esta representación es equivalente a la que se utiliza en los diagramas de fases de las mezclas ternarias en función de la composición del sistema. En las regiones delimitadas por los distintos valores de los parámetros \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} (P, Q, R y S en la figura II.3a), se localizan los diferentes comportamientos que muestran las mezclas ternarias empacadas. De los ocho triángulos de la figura, cuatro de ellos repiten su topología por razones de simetría: por ejemplo, las mezclas con $\hat{a}<0$, $\hat{b}>0$ y $\hat{c}>0$ son equivalentes a las que se encuentran en las regiones $\hat{a}>0$, $\hat{b}<0$ y $\hat{c}>0$ y $\hat{a}>0$, $\hat{b}>0$ y $\hat{c}<0$, ya que este cambio de signo en los parámetros es equivalente a intercambiar un componente por otro, pero el diagrama de fases conserva la misma forma (para una descripción más detallada véase el artículo original de Furman et al (1977) o Talanquer et al (1989a)).

Con el objeto de distinguir entre los distintos comportamientos de las mezclas ternarias, Furman et al (1977) introdujeron una notación especial: A^n significa un punto de coexistencia de n fases uniformes; B es un punto crítico donde

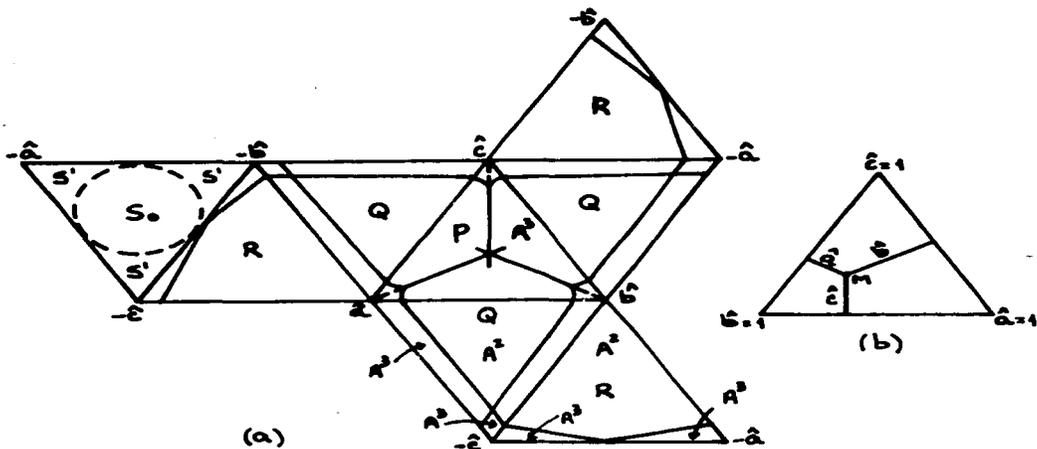


Figura II.3. (a) Proyección del diagrama de fases global sobre los ocho triángulos de energía.
 (b) Representación baricéntrica.

dos fases se convierten en una fase uniforme; C un punto tricrítico, es decir las condiciones a las que tres fases coalescen en una sola fase; D es un punto crítico múltiple (de cuatro fases a una fase). La notación incluye condiciones especiales en los diagramas de fases: por ejemplo, BA^2 es un punto de tres fases que se ha generado cuando dos de las fases de un A^4 se hacen críticas; CA es un punto de dos fases generado cuando tres de las cuatro fases coalescen por medio de un punto tricrítico C; B^2 es un punto de dos fases logrado cuando en un estado de cuatro fases, éstas coalescen por pares. El comportamiento de las mezclas para los distintos valores de los

parámetros, se puede resumir de la siguiente manera:

Triángulo P: El triángulo determinado por los tres parámetros de energía positivos se conoce como triángulo principal. Para todos los valores de los parámetros de energía en este triángulo se pueden encontrar condiciones de coexistencia de tres fases A^3 . Las líneas sólidas en el triángulo P de la figura II.3a representan líneas de puntos tricríticos C. Para valores de cualquiera de los tres parámetros cercanos a la unidad se encuentra una zona de coexistencia de cuatro fases en un intervalo finito de temperaturas, comenzando en un BA^2 a temperaturas bajas y terminando en un B^2 a temperaturas altas. La figura II. 4 muestra la porción simétrica $\hat{a}=\hat{b}$ del triángulo P:

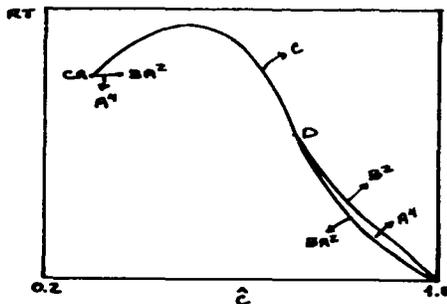


Figura II.4. Porción simétrica $a=b$ del triángulo P de energía.

se observan regiones de cuatro fases en función de la temperatura. En todo el espacio, se encuentran puntos triples delimitados, en un intervalo de valores de \hat{c} , por una línea de puntos tricríticos C. Cuando \hat{c} es pequeña se observa una línea de cuatro fases A^4 que va desde un punto crítico CA hasta un punto crítico BA^2 . Para valores de \hat{c} cercanos a la unidad, se encuentra

una región de coexistencia de cuatro fases delimitada a temperaturas altas por una línea de puntos B^2 y a temperaturas bajas por una línea de BA^2 . Esta región empieza en un punto multicrítico D.

Triángulos Q: En la mayor porción del triángulo Q se observan sólo equilibrios de dos fases que terminan en un punto crítico B^2 . En las regiones adyacentes a dos lados del triángulo, existe un solo punto triple para cada terna de valores de los parámetros, que aparece y desaparece a través de un BA. Cuando uno de los parámetros presenta un valor cercano a la unidad, el sistema presenta dos puntos triples a la misma temperatura.

Triángulos R: En esta región se pueden distinguir dos tipos de comportamientos. Uno de ellos en la zona central del triángulo que solo presenta una región de coexistencia de dos fases A^2 , delimitada a temperaturas altas por puntos críticos B; el otro corresponde a las regiones cercanas a los lados del triángulo, en las que se observa una línea de puntos triples acotada por dos críticos terminales BA a altas y bajas temperaturas.

Triángulo S: En esta región, solo en las zonas S' cercanas a los vértices y limitadas por la circunferencia que se observa en la figura, es posible encontrar una región de dos fases en coexistencia delimitada por una línea de puntos críticos B. Sobre la circunferencia, la temperatura máxima de estos puntos críticos se encuentra a $T=0$, y en la región S_0 propia del círculo la energía libre es siempre convexa y no hay separación de fases uniformes.

Como ya se mencionó anteriormente, Furman y Griffiths (1978) examinaron el diagrama de fases global para la mezcla binaria de van der Waals en el caso particular en que el volumen de empacamiento es independiente de la composición y el parámetro de interacción es una función cuadrática de la composición. Bajo estas condiciones, los diagramas de fases globales son sorprendentemente similares a los de la mezcla ternaria empacada, y las diferencias principales se pueden explicar por el hecho de

que la mezcla binaria de van der Waals presenta una simetría menor que el modelo de tres componentes, y una singularidad mayor en el caso de empacamiento denso. Los resultados para la mezcla binaria concuerdan con los de van Konynenburg y Scott para el caso en que el volumen de empacamiento es constante, con dos excepciones: la existencia de una región de cuatro fases que no había sido identificada anteriormente, y algunas diferencias en los diagramas de fases en las vecindades de los puntos tricríticos de la mezcla.

La equivalencia con los parámetros definidos por van Konynenburg y Scott (1980) con los parámetros de energía del modelo de la mezcla binaria es $\zeta = (\hat{a}-\hat{b})/(\hat{a}+\hat{b})$ y $\Lambda = \hat{c}/(\hat{a}+\hat{b})$, cuando \hat{a} y \hat{b} son no negativas (El caso $\hat{a}<0$ para una sustancia pura de van der Waals no tiene significado físico). El diagrama de fases global es simétrico bajo el intercambio de \hat{a} con \hat{b} , y la sección tridimensional $\hat{a}=\hat{b}$ es una sección simétrica.

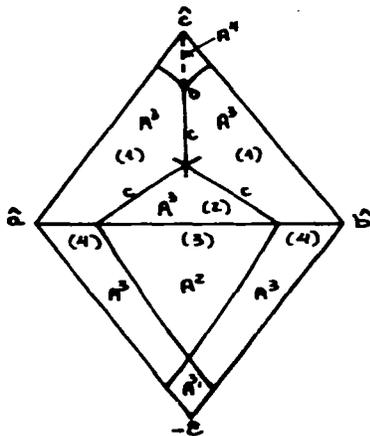


Figura II.5. Proyección del diagrama de fases global de la mezcla binaria sobre los triángulos de energía de interés físico.

La figura II. 5 muestra algunas de las principales características del diagrama de fases global del modelo de van der Waals sobre los dos triángulos de energía de interés físico. Las líneas sólidas de los dos triángulos representan, como en el caso de la mezcla ternaria, líneas de puntos tricríticos C. Tres de estas líneas se cruzan en un único punto multicrítico D, a diferencia de la mezcla ternaria que presenta tres de estos puntos multicríticos. La línea punteada en la parte superior del triángulo principal representa mezclas que muestran una línea de A^4 en un intervalo finito de temperaturas, comenzando en un BA^2 a temperaturas bajas y terminando en un B^2 a temperaturas altas. Las regiones A^3 son regiones de coexistencia de tres fases que se encuentran desde temperatura cero y que terminan en un punto crítico BA. El triángulo inferior, con \hat{c} negativa, presenta una menor riqueza de comportamiento de fases uniformes. En la región A^2 , se encuentran solo equilibrios de dos fases que terminan en un punto crítico B. Las regiones A^3 presentan un solo punto triple para cada terna de valores de los parámetros, que aparece y desaparece como un BA. La zona A^3 , presenta dos puntos triples a la misma temperatura. Cuando se hace la comparación de esta descripción con los resultados de van Konynenburg y Scott (1980), se observa que, ignorando la existencia de puntos azeótropos, los diagramas tipo III y IV corresponden a la región (1) y el tipo II a la región (2) del triángulo principal de la figura II.5; el tipo I a la región (3) y el tipo V a la región (4) del triángulo Q de la misma figura.

El diagrama de Furman et al (1977) junto con el trabajo de Scott y van Konynenburg (1980), permiten la caracterización de la riqueza de comportamiento de fases uniformes de sistemas de varios componentes. La caracterización del comportamiento de fases antiferromagnéticas asociadas con el primer modelo, cuando se hace explícita la posibilidad de ordenamiento en submallas, fue estudiado ampliamente por Talanquer et al (1989b). Para este caso, el diagrama de fases global puede clasificarse en ochenta y cuatro regiones en las que se observa la coexistencia de fases ordenadas en submallas y la presencia de puntos multicríticos adicionales.

II.3.2. Propiedades de superficie.

El conocimiento experimental y mecánico-estadístico de las propiedades y transiciones de bulto es considerable tanto en su amplitud como en su fundamentación. El reconocimiento de la importancia de las propiedades de la superficie que separa a dos fases en coexistencia, y el descubrimiento reciente por Cahn (1977) y Ebner-Saam (1977) de la ocurrencia de transiciones termodinámicas inherentes a las superficies, despertó un gran interés por parte de los investigadores. Las razones son varias: a nivel experimental, la caracterización de las propiedades y transiciones que ocurren en las superficies impulsó la búsqueda de mejores técnicas para la observación de las regiones interfaciales entre fluidos o entre fluidos y sólidos. El análisis teórico, proveniente de primeros principios, no resulta ser una extensión trivial de la mecánica estadística de sistemas homogéneos o uniformes espacialmente. Por último, las aplicaciones tecnológicas derivadas del comportamiento de las superficies, comprenden procesos de separación de minerales, recuperación de hidrocarburos, dispersión y emulsificación de materiales, etcétera.

Cuando se coloca una pequeña gota de líquido en contacto con una superficie sólida plana, pueden distinguirse dos tipos diferentes de estados de equilibrio (figura II.6): el que se conoce como mojado parcial (a) y (b), que está caracterizado por un valor del ángulo de contacto θ finito, o el régimen de mojado total o perfecto (c), con un ángulo de contacto nulo (de Gennes, 1985). En el caso de mojado parcial, la porción de la gota en contacto con la superficie sólida está delimitada por una línea de contacto, normal al plano, que en el caso de gotas esféricas es un círculo. Existen tres fases en contacto sobre la línea: la fase sólida (s), el líquido (l) y el correspondiente vapor de equilibrio (v). Cada intercara tiene una cierta energía libre por unidad de área γ_{sl} , γ_{sv} y γ_{lv} , también llamadas tensiones interfaciales. Estos parámetros describen adecuadamente el contenido energético de las intercaras aún lejos de la línea de contacto. En la vecindad de ésta, la estructura es mucho más

compleja y depende del conocimiento detallado del sistema. Sin embargo es posible relacionar a las tensiones interfaciales con el ángulo de contacto θ sin conocer dicha estructura.

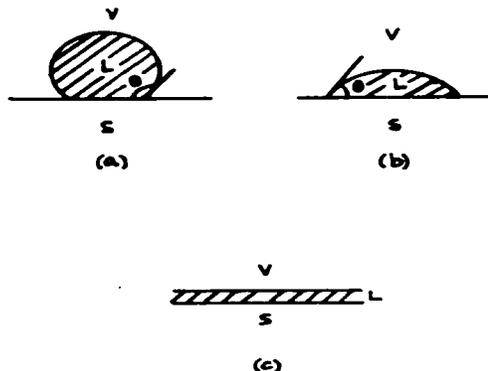


Figura II.6. Una gota de líquido sobre una superficie sólida horizontal: (a) y (b) corresponden a mojado parcial, (c) a mojado perfecto.

En equilibrio, la energía debe ser estacionaria con respecto a un cambio dx en la posición de la línea. En este desplazamiento las energías de las fases de bulto no se ven afectadas, ya que la presión es la misma en el líquido y en el vapor; la línea de contacto simplemente se desplaza pero las áreas de las intercara por unidad de longitud de la línea aumentan en dx para la intercara sólido-vapor, $-dx$ para la intercara sólido-líquido y $-\cos\theta dx$ para la líquido-vapor. Por tanto, se cumple la condición

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos \theta = 0.$$

Esta ecuación muestra que el ángulo de contacto está definido completamente en términos de parámetros termodinámicos; las mediciones de los valores de θ proporcionan cierta información acerca de las energías interfaciales. Usualmente, la tensión

interfacial líquido-vapor se puede conocer con facilidad. Para las otras dos tensiones interfaciales la diferencia $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ es la cantidad relevante en los experimentos que involucran líquidos.

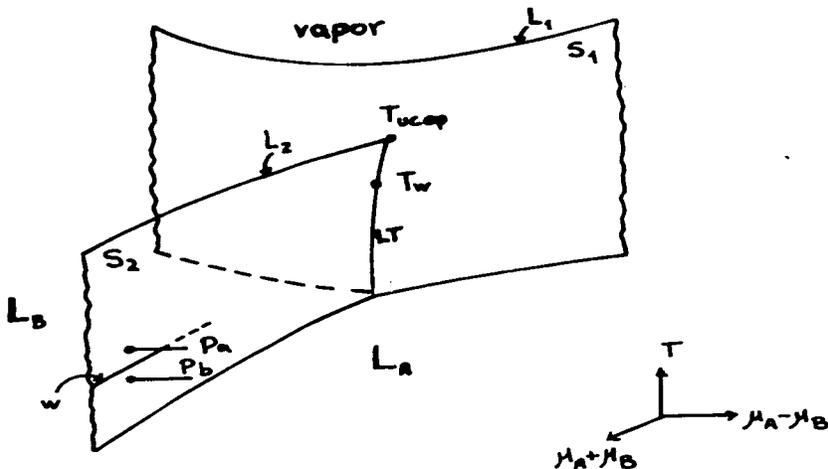


Figura II.7. Diagrama de fases esquemático de una mezcla binaria en el espacio temperatura - potenciales químicos de los componentes A y B.

En general, las transiciones de primer orden que ocurren en las fases de bulto de mezclas binarias pueden producir el fenómeno de mojado. La figura II. 7 (Dietrich, 1989) muestra el diagrama de fases de una caso especial de una mezcla binaria en el espacio de temperatura y los dos potenciales químicos μ_A y μ_B de los componentes que forman la mezcla. S_1 y S_2 son superficies de transiciones de primer orden que separan al vapor de la fase líquida rica en componente A (L_A) y rica en componente B (L_B) respectivamente. Estas superficies están delimitadas por las líneas L_1 y L_2 que representan transiciones de segundo orden (puntos críticos) y la línea en que se intersectan representa una

línea de estados de tres fases, LT. La intersección entre esta línea y L_2 es un punto crítico terminal superior.

Cuando el sistema se lleva hacia S_2 a lo largo de la trayectoria p_a perpendicular a la superficie S_2 disminuyendo la diferencia $\mu_A - \mu_B$, se puede formar una película delgada de L_B en la intercara pared- L_A . Si el espesor de la película diverge al acercarse a S_2 se presenta régimen de mojado perfecto y la intercara se moja al alcanzar S_2 donde la película de L_B es termodinámicamente estable. Si se sigue otra trayectoria, por ejemplo p_b a menor temperatura, el espesor puede disminuir y la intercara se mantiene en régimen de no mojado. Por tanto, la superficie S_2 puede dividirse en dos regiones, una de mojado perfecto y otra de no mojado representada en la figura por la línea W, que muestra la transición de mojado. El fenómeno de mojado crítico se presenta cuando en la transición el espesor de la película crece continuamente hasta tomar un valor infinito, mientras que si existe un cambio discontinuo a un valor infinito la transición de mojado es de primer orden. Esta discontinuidad se extiende a la región de una fase de la fase que moja formando una línea de premojado. Sobre la línea LT de tres fases, se observa también una transición de mojado a la temperatura T_W ; esta transición es generalmente de primer orden.

La determinación teórica y experimental de las propiedades de mojado en presencia de una fase sólida se complica debido a la determinación y control de la estructura del sistema en las cercanías de la pared; el fenómeno de mojado depende no solo de las interacciones entre las moléculas de los dos distintos componentes, sino también de las interacciones de éstos con el sustrato sólido; además, cerca de la pared el potencial del sustrato produce un valor de la presión local muy elevado de forma que se observan oscilaciones en la densidad del fluido. Además, la intercara fluido-sólido representa una situación fuera de equilibrio ya que los átomos que forman al sustrato tienden a disolverse en el fluido.

Por fortuna, las mezclas binarias ofrecen la oportunidad de estudiar el fenómeno de mojado en estados que involucran solo fases fluidas, es decir, los estados de coexistencia de tres

fases como los representados por la línea LT en la figura II. 7. El fenómeno de mojado interfacial depende solo de las interacciones entre las moléculas A y B que constituyen la mezcla, quienes también determinan las propiedades de las fases de bulto en coexistencia. En la figura II. 8 se muestran las posibles estructuras espaciales para estos sistemas en función de la temperatura: por debajo de T_w , la temperatura de la transición de mojado, el líquido más denso L_B , forma una gota que queda suspendida en la intercara $v-L_A$. En este caso el sistema se encuentra en régimen de mojado parcial, ya que el ángulo de contacto definido por esta geometría tiene un valor finito distinto de cero. A temperatura mayor que T_w el ángulo de contacto es cero, y el espesor de la capa permanece finito hasta que el sistema alcanza el punto crítico correspondiente.

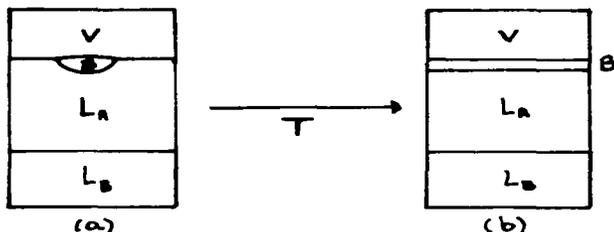


Figura II.8. Mojado interfacial de un sistema cerrado con gravedad por abajo (a) y por arriba (b) de la temperatura de transición de mojado.

Debido a la existencia de la transición de mojado, la intercara vapor-líquido se convierte en dos intercaras, una vapor-líquido y otra líquido-líquido, que exhiben ambas ondas capilares (Dietrich, 1989). La localización de la transición de mojado de primer orden y la línea de premojado se ven afectadas por estas ondas adicionales. Sin embargo, como los fluidos están gobernados por fuerzas de van der Waals de largo alcance, las transiciones de mojado continuas no dependen de estas ondas capilares. Esto permite que el fenómeno de mojado interfacial

pueda ser tratado con teorías de campo medio (Dietrich, 1988).

La figura II. 9 muestra los diferentes tipos de mojado siguiendo la función $\rho_s(\mu, T)$, la densidad de exceso en la intercara, a lo largo de diferentes trayectorias siguiendo la notación de Pandit et al (1982).

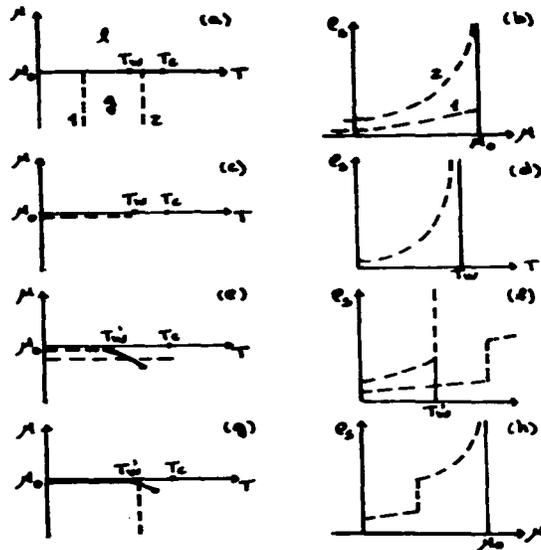


Figura II.9. Diagramas de potencial químico y densidad superficial en función de la temperatura a lo largo de diferentes trayectorias en el diagrama de fases.

En la figura (a) la línea de coexistencia líquido-gas se alcanza a lo largo de dos trayectorias diferentes, desde el lado del gas.

En ambos casos la densidad aumenta, pero permanece finita para $T < T_w$ (trayectoria (1), mojado parcial) y diverge para $T > T_w$ (trayectoria (2), mojado perfecto); este comportamiento se observa con mayor claridad en la figura (b), donde se observa que en el caso de mojado parcial, la densidad de exceso en la superficie toma un valor finito, mientras que para mojado perfecto tiende a infinito. Consideremos ahora las trayectorias (c) y (e) sobre la línea de coexistencia de fases; si $\rho_s(\mu_0, T)$ diverge suavemente a medida que T se acerca a la temperatura de mojado como en la figura (d), la transición es de segundo orden (o mojado crítico), y si $\rho_s(\mu_0, T)$ cambia de un valor finito a un valor macroscópico, es una transición de mojado de primer orden (figura (f)). Este salto infinito en ρ_s en condiciones de coexistencia de fases a T_w , se obtiene de forma continua en la región de una fase (de la figura (e) a la (h)). El lugar geométrico de estos cambios se conoce como línea de premojado. A lo largo de esta línea, la magnitud de los cambios diverge cuando la temperatura se acerca a T_w , que es el punto donde la línea de premojado se une a la curva de coexistencia de fases, y la magnitud de los cambios se anula cuando el sistema se acerca a un punto crítico en el que termina la línea de premojado. Una vez que el sistema ha cruzado la línea de premojado, se observa de nuevo el régimen de mojado perfecto (figuras (g) y (h)) al tocar la línea de coexistencia de fases.

La determinación experimental del fenómeno de mojado ha probado ser complicado. Aún cuando existen ya a la fecha varias determinaciones de las propiedades de mojado en mezclas binarias (Moldover y Cahn, 1980; Schmidt y Moldover, 1983; Trejo et al, 1989) todavía constituyen una pequeña parte de los posibles comportamientos; solo se han encontrado sistemas que presentan transiciones de mojado de primer orden o que conservan el régimen de mojado parcial o perfecto hasta la temperatura crítica y no se ha podido determinar la línea de premojado (Schmidt y Moldover, 1986).

Los modelos pioneros aplicados al fenómeno de mojado, se propusieron para estudiar la intercara sólido-fluido. La primera teoría fenomenológica fue propuesta por Cahn (1977) en la década

pasada. El modelo se simplifica describiendo a la intercara líquido-sólido con una teoría continua, donde la densidad $\rho(z)$ varía suavemente en función de la distancia del fluido al sólido. Las variaciones de $\rho(z)$ ocurren a distancias comparables con la longitud de correlación que es mayor que la distancia intermolecular en las cercanías del punto crítico. Una suposición importante es que las fuerzas entre el líquido y el sólido son de corto alcance y se describen con una energía adicional a la de la superficie sólida. El modelo utiliza la aproximación de campo medio, bajo el contexto de la formulación de gradiente cuadrado.

La descripción teórica posterior del fenómeno de mojado en un sustrato sólido se ha producido a partir de dos observaciones: el mojado está controlado por la competencia entre el potencial del sustrato y la interacción entre las moléculas del fluido, y es un fenómeno crítico. Los modelos que se basan en la primera observación son modelos de gas de malla o teorías de funcionales de la densidad donde el potencial del sustrato actúa sobre las partículas cercanas a la superficie. En los modelos que consideran al mojado como un fenómeno crítico, se escribe un potencial de intercara efectivo y se estudia el comportamiento de la superficie en términos de una teoría continua tipo Landau (Binder, 1983; Nakanishi y Fisher, 1982).

Hace algunos años, la teoría de campo medio era prácticamente la única herramienta que se utilizó para resolver el problema de mojado. La inhomogeneidad inducida por el sustrato hace que la obtención de resultados analíticos sea muy complicada aún dentro de esta aproximación. Los resultados numéricos se dificultan al aumentar el número de parámetros de interacción y los grados de libertad considerados en el sistema. Existen varias revisiones en que se discuten este tipo de modelos con interacciones a corto alcance (Navascués, 1979; Rowlinson y Widom, 1982; de Gennes, 1985; Sullivan y Telo da Gama, 1986).

La determinación de las propiedades de mojado de un sistema que contiene una fase sólida, ha sido estudiado detalladamente (Sullivan, 1979). Tarazona et al (1983), utilizaron un modelo simple del funcional de la energía libre con el que muestran que la transición de mojado parcial a perfecto puede ser de primer o

segundo orden. Dentro de este modelo, el orden de la transición de mojado depende de la parte atractiva del potencial intermolecular escogido. Dentro de las teorías de campo medio aplicados al fenómeno de mojado en intercaras fluidas, los trabajos de Nakanishi y Fisher (1982), Costas, Varea y Robledo (1983), y Dietrich, (1989), han permitido la visualización del diagrama global de mojado para mezclas multicomponentes, que contiene información acerca del mojado crítico y del orden de la transición de mojado.

Costas et al (1983) determinaron el diagrama de fases global para la transición de mojado a partir de un modelo en campo medio de la mezcla binaria de van der Waals (Varea et al, 1980). En este trabajo se obtienen dos conjuntos de perfiles de densidad para cada una de las tres posibles intercaras de un estado de tres fases en ausencia de gravedad. Una de ellas es siempre la combinación de los perfiles de las otras dos intercaras que satisface las condiciones a la frontera de interés; esta solución describe el régimen de mojado perfecto. La otra solución corresponde al mojado parcial. La figura II.10 muestra los tipos

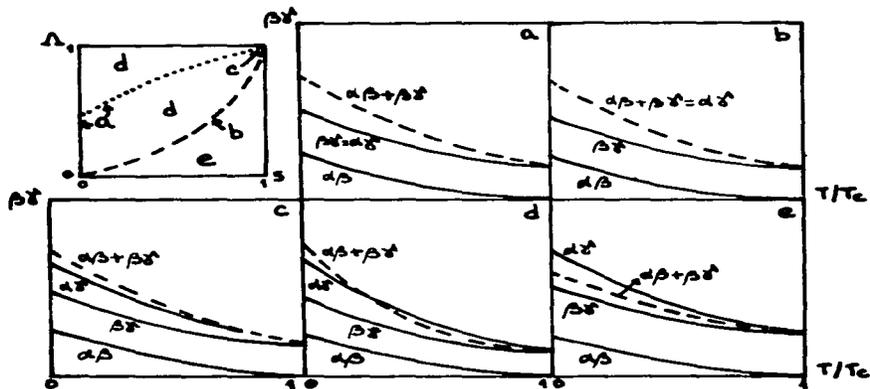


Figura II.10. Diagramas de tensiones interfaciales para la mezcla binaria de van der Waals.

de mojado encontrados para diferentes mezclas en el espacio de interacciones Λ vs ζ analizados a través de las gráficas de la tensión interfacial de los estados de tres fases α , β y γ . Las líneas sólidas representan a la tensión interfacial de la intercara ij (con $i, j = \alpha, \beta, \gamma$) y las líneas punteadas a la suma de las tensiones interfaciales más bajas que determina el régimen de mojado. En la figura (a) se muestra el caso de mezclas que presentan mojado parcial en todo el intervalo de temperaturas. Las mezclas (b) presentan mojado perfecto a toda T ya que la suma de las dos tensiones interfaciales más bajas es igual a la tensión interfacial de la intercara $\alpha\gamma$. En el caso (c) las mezclas presentan una transición de segundo orden de mojado parcial a mojado perfecto, a diferencia de (d) que presenta una transición de primer orden. Las mezclas en el espacio de interacciones (e) muestran mojado perfecto hasta la temperatura crítica.

Los modelos en campo medio han proporcionado una gran cantidad de información acerca de las propiedades de las intercara asociadas a sistemas en equilibrio. En este trabajo se determinan las propiedades de intercara de sistemas que forman fases de microemulsión.

III. MODELOS PARA EL AGUA LIQUIDA Y PARA LOS CRISTALES LIQUIDOS NEMATICOS.

El formalismo de los funcionales de la densidad ha sido uno de los métodos recientes más exitosos para el estudio de la estructura y termodinámica de sistemas no uniformes, en especial de intercaras fluido-fluido en sistemas puros y multicomponentes, y de fenómenos como la solidificación, la nucleación y la descomposición espinodal (Evans, 1979, 1988). En este formalismo se aplica un principio variacional para el potencial gran canónico que permite determinar la densidad de equilibrio ó la función de distribución de una partícula del sistema en estudio. Robledo y Varea (1981) desarrollaron un formalismo en el que se considera una expresión para el funcional del potencial gran canónico $\Omega[f_N]$, donde f_N es una densidad de probabilidad en el espacio fase de N partículas, del que se puede obtener, bajo una variación, la fórmula de la teoría de distribución de potencial (Widom, 1978). Esta es una expresión que relaciona a la actividad termodinámica del sistema con la densidad de equilibrio.

La característica más importante de la expresión para el funcional del potencial gran canónico, o de manera equivalente, de la energía libre de Helmholtz $\mathcal{F}[\rho]$, es su carácter no lineal y no local. Ambas propiedades son relevantes en la descripción de las no uniformidades presentes en intercaras fluido-fluido lejos del punto crítico. El funcional de la energía libre de Helmholtz, se puede escribir como el promedio

$$\mathcal{F}[f_N] = \text{tr} \left(f_N [H_N + \beta^{-1} \ln f_N] \right) .$$

donde tr es la traza clásica

$$\text{tr} = (h^{3N} N!)^{-1} \int_{\mathbf{v}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{x}^N,$$

β es el inverso de la temperatura y la integral se realiza en el volumen del espacio fase a energía y número de partículas constante para el caso del conjunto canónico. El Hamiltoniano H_N del sistema es

$$H_N = K_N + W_N = K_N + U_N + V_N,$$
 en la que K_N es la energía cinética y W_N es el término de interacción, que se puede dividir en dos términos: U_N , la interacción entre las partículas, y V_N , el campo externo.

Para la densidad de probabilidad de equilibrio, el funcional cumple la condición

$$f_N^{eq} = Q_N^{-1} \exp(-\beta H_N),$$

donde Q_N es la función de partición calculada como $\text{tr}[\exp(-\beta H_N)]$. La energía libre de Helmholtz de equilibrio es

$$\mathcal{F}[f_N^{eq}] = -\beta^{-1} \ln Q_N,$$

cumpliéndose que $\mathcal{F}[f_N] > \mathcal{F}[f_N^{eq}]$. La densidad de probabilidad es un funcional único de la función de distribución de una partícula,

$$\rho(\mathbf{x}) = \text{tr} \left[f_N \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right],$$

por lo que $\mathcal{F}[f_N]$ es un funcional único de $\rho(\mathbf{x})$.

Para un sistema con una energía interacción U_N dada, la densidad de probabilidad f_N es la densidad de equilibrio para un potencial externo V_N . Entonces

$$f_N = (\Lambda^N Z_N)^{-1} \exp[-\beta(K_N + U_N + V_N)],$$

donde Λ es la longitud de onda de de Broglie y Z_N es la integral de configuración

$$Z_N = \int d\mathbf{x}^N \exp[-\beta(U_N + V_N)].$$

El funcional de la energía libre de Helmholtz, se puede escribir entonces como

$$\mathcal{F}[\rho] = \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \left[v(\mathbf{x}) - v'(\mathbf{x}) \right] - \beta^{-1} \ln \left(\frac{\Lambda^N Z_N}{N!} \right) \quad (\text{III.1})$$

y por tanto, $\rho(\mathbf{x})$ es

$$\rho(\mathbf{x}) = N Z_N^{-1} \int dx^{N-1} \exp \left[-\beta(U_N + V'_N) \right]. \quad (\text{III.2})$$

Se puede demostrar (Robledo y Varea, 1980) que un principio variacional sobre el funcional del potencial gran canónico coincide con la teoría de distribución de potencial al concluir que la distribución de una partícula de equilibrio es la que asegura la uniformidad del potencial químico en el fluido no uniforme.

Las expresiones, derivadas a partir del formalismo de los funcionales de la densidad o de la teoría de distribución de potencial para un gas de malla lineal formado por partículas en forma de barra rígida, se han particularizado para un potencial de interacción específico, el potencial de Kac, de donde se obtienen las ecuaciones para la mezcla binaria uniforme de van der Waals (la deducción detallada para este caso se encuentra en Varea, et al, 1980) Valderrama y Robledo, 1980). En el límite de Kac de alcance infinito, el funcional de la energía libre es exacto. También se ha obtenido un par de ecuaciones integrales para los perfiles de densidad de la mezcla binaria, que describe a la intercara que separa a dos fases en coexistencia.

Para una mezcla binaria uniforme de barras rígidas, la energía libre de Helmholtz se puede escribir como (Varea, et al, 1980)

$$\beta \rho^{-1} f = \ln \frac{\rho}{1 - \sigma(x)\rho} - \beta a(x) \rho - 1 + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + \beta \rho^{-1} f^0(\beta) \quad (\text{III.3})$$

en la que $\rho = \rho_1 + \rho_2$ es la densidad total, $x = \rho_1 / \rho$ la composición y

$$a(x) = \alpha_{11}x^2 + 2\alpha_{12}x(1-x) + \alpha_{22}(1-x)^2,$$

$$\sigma(x) = \sigma_1x + \sigma_2(1-x) \quad .$$

donde las α_{ij} son los parámetros de interacción entre partículas de tipo i y j , y σ_1 y σ_2 los volúmenes de exclusión de las partículas tipo 1 y 2, respectivamente. De esta expresión, se puede obtener la densidad de potencial gran canónico ($\omega=f-\mu N$), dada por

$$\beta\omega = -\rho \ln(1-\sigma(x)\rho) - \sum_i \rho_i \ln(1-\rho_i) + \beta \sum_{i,j} \alpha_{ij}\rho_i\rho_j - \sum_i \mu_i\rho_i \quad \dots \text{(III.4)}$$

Los perfiles de densidad para los diferentes pares posibles de fases fluidas en coexistencia, están determinados por las ecuaciones integrales

$$\begin{aligned} M_1^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - \alpha_{11} \int \exp(-|x-x'|) \rho_1(x') dx' - \\ - \alpha_{12} \int \exp(-|x-x'|) \rho_2(x') dx' = \mu_1 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} M_2^h[\rho_1(x), \rho_2(x)] - \alpha_{12} \int \exp(-|x-x'|) \rho_1(x') dx' - \\ - \alpha_{22} \int \exp(-|x-x'|) \rho_2(x') dx' = \mu_2 \quad . \end{aligned}$$

en la que M_1^h y M_2^h son los potenciales químicos de barra rígida de los componentes 1 y 2 de la mezcla, definidos por

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

y

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

Los valores de las densidades a lo largo del perfil, nos permiten conocer la energía libre, o la densidad de potencial gran canónico para el sistema no uniforme. Bajo este contexto, la tensión superficial no es más que el costo de energía que tiene que pagar el sistema para crear a la intercara: la tensión superficial es la energía de exceso entre el estado uniforme y el estado no uniforme. De este modo, conociendo las condiciones a las que el sistema presenta equilibrio de fases y calculando los perfiles de densidad correspondientes, el cálculo de la tensión superficial es directo.

Las expresiones que utilizamos para la determinación de las propiedades de bulto y superficie de las mezclas fluidas, están escritas en función de variables reducidas (densidades, potenciales químicos, temperatura y presión) por medio de la definición de condiciones críticas de van der Waals (van Konynenburg y Scott, 1980). Para calcular las condiciones de estabilidad y coexistencia de fases, así como el valor de la tensión interfacial, utilizamos los métodos numéricos descritos en detalle por Costas (1983). La determinación de la coexistencia de fases requiere del conocimiento del límite de estabilidad de las fases, es decir de la curva espinodal, dada por la condición

$$d^2 f(\beta, \rho_1, \rho_2) = (\partial \mu_1 / \partial \rho_1) (d\rho_1)^2 + 2(\partial \mu_1 / \partial \rho_2) d\rho_1 d\rho_2 + (\partial \mu_2 / \partial \rho_2) (d\rho_2)^2 = 0,$$

que es función de los parámetros de interacción y los volúmenes de exclusión a través de las expresiones para los potenciales químicos. Para un conjunto dado de estos parámetros y a una temperatura fija (β fija), los valores de las parejas (ρ_1, ρ_2) que cumplen con la condición anterior se determinan utilizando un método de Newton-Raphson de una variable.

Las condiciones de coexistencia de α fases para un sistema de k componentes, se determina resolviendo el sistema de ecuaciones que proporciona el equilibrio termodinámico a

temperatura constante:

$$\begin{aligned}
 p(\beta, \rho_1)^1 &= p(\beta, \rho_1)^2 = \dots = p(\beta, \rho_1)^\alpha, \\
 \mu_1(\beta, \rho_1)^1 &= \mu_1(\beta, \rho_1)^2 = \dots = \mu_1(\beta, \rho_1)^\alpha, \\
 \mu_2(\beta, \rho_1)^1 &= \mu_2(\beta, \rho_1)^2 = \dots = \mu_2(\beta, \rho_1)^\alpha, \\
 &\vdots \\
 \mu_k(\beta, \rho_1)^1 &= \mu_k(\beta, \rho_1)^2 = \dots = \mu_k(\beta, \rho_1)^\alpha.
 \end{aligned}$$

en la que los superíndices indican la fase y ρ_1 la densidad del componente 1 con $i=1,2,\dots,k$. La presión está dada por la ecuación de van der Waals, que se obtiene derivando la densidad de potencial gran canónico con respecto a la densidad:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\rho}{1 - \sigma\rho} - \sum_{i,j=1}^k \alpha_{ij} \rho_i \rho_j \quad \dots \text{(III.5)}$$

en la que $\rho = \sum \rho_i$, la densidad total de la mezcla. Esta metodología es equivalente a encontrar las condiciones de mínimo sobre la densidad de potencial gran canónico, e identificar los diferentes estados, caracterizados por su densidad, que presentan el mismo valor de la energía.

Para determinar el valor de la tensión interfacial se propone una forma inicial del perfil de densidades, que para el caso de un sistema definido en una malla es una función escalón, con las condiciones a la frontera de equilibrio de fases. Se realiza un método numérico autoconsistente hasta obtener la solución de los perfiles de densidad; con ellos, se calcula la densidad de potencial gran canónico (ecuación III.4) para el sistema no uniforme (sustituyendo ρ por $\rho(x)$) y se le resta su valor en las fases uniformes. Esta energía de exceso es la tensión interfacial.

Con esta metodología hemos reproducido los diagramas de fases de la mezcla binaria de van der Waals calculados por van Konynenburg y Scott (1979) y se han determinado las propiedades de mojado de sistemas en coexistencia de fases (Costas et al,

1983). En este trabajo mostramos la aplicación de los diagramas de fase de las mezclas multicomponentes al cálculo de las propiedades anómalas del agua líquida, y de los diagramas de fases de un cristal líquido nemático.

III.1. LAS PROPIEDADES ANOMALAS DEL AGUA LIQUIDA.

Una de las características más importantes del planeta Tierra, y ausente en los planetas vecinos, es la extensa hidrósfera. El agua es el medio disolvente, de transporte, participante y catalizador en casi todas las reacciones químicas que ocurren en el medio ambiente. Es una condición necesaria para la vida y representa una fuente indispensable para el ser humano. Sin embargo, es una sustancia extremadamente compleja. Los enlaces de hidrógeno presentes entre las moléculas de agua tienen un efecto importante sobre casi todas las propiedades físicas del agua líquida, propiedades muy peculiares comparadas con aquellas de la mayoría de los líquidos conocidos en la naturaleza. El estudio de las propiedades anómalas del agua, ha sido realizado por años por investigadores de una gran variedad de áreas en el mundo entero (Franks, 1973-1982). Las propiedades anómalas más conocidas del agua líquida se muestran en la figura III.1 (Kell, 1972). Estas propiedades son:

- El volumen molar del agua líquida como función de la temperatura a presión constante presenta un mínimo (por tanto, la densidad presenta un máximo) a 3.98°C (1 atm) , justo arriba de la temperatura de congelación y un máximo (un mínimo para la densidad) a una temperatura menor que la del máximo para ciertos valores de la presión constante (Kell, 1967). Para presiones mayores, el mínimo en el volumen molar se observa a mayor temperatura.
- La compresibilidad isotérmica como función de la temperatura exhibe un mínimo a 46.5°C a presión atmosférica (Kell, 1970).
- La capacidad calorífica molar del agua líquida tiene un valor anormalmente grande, y la capacidad calorífica a presión constante presenta un mínimo a temperaturas por arriba de la temperatura del máximo de densidad en contraposición con la capacidad calorífica a volumen constante que disminuye monótonamente con la temperatura (Stimson, 1955).

La explicación física de las diferencias entre el agua líquida y otros fluidos se basa en el hecho de que las moléculas de agua pueden formar puentes de hidrógeno: el puente de

hidrógeno es una interacción atractiva fuerte que puede tener un efecto significativo en la estructura y las propiedades termodinámicas de un fluido. De hecho, una molécula de agua puede formar enlaces de hidrógeno con otras cuatro moléculas de agua, dando como resultado una estructura de red tetragonal en el

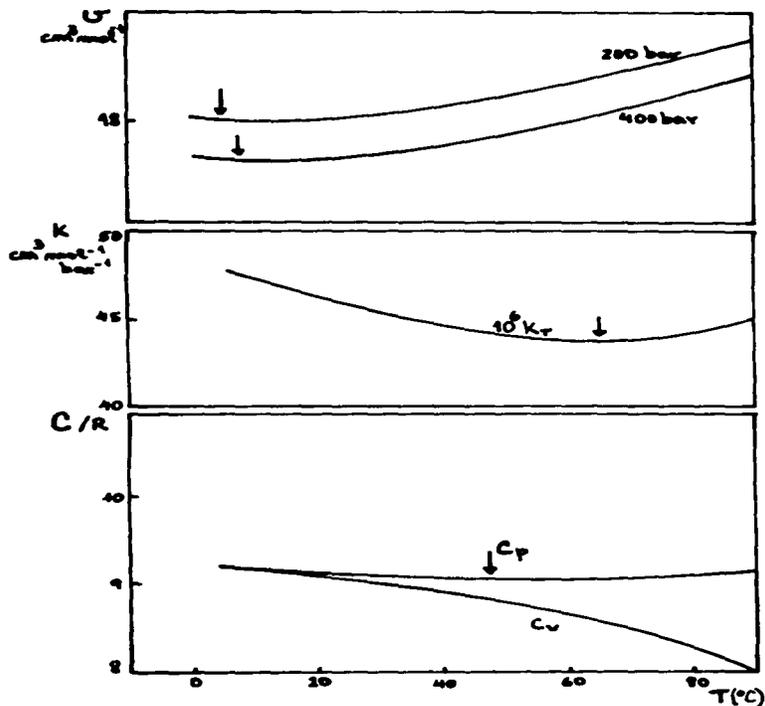


Figura III.1. Propiedades anómalas experimentales del agua líquida. Las flechas indican la posición del mínimo en cada propiedad.

líquido. La estructura del hielo se conserva a temperaturas por encima de la temperatura de fusión, produciendo que la densidad del agua líquida aumente hasta un valor máximo. A temperaturas mayores la densidad disminuye monótonamente como lo hacen los demás fluidos. La compresibilidad isotérmica presenta un mínimo a 46.5°C ; no es claro que esta temperatura tenga un significado profundo sobre las propiedades del agua. Existen otras propiedades del agua líquida que presentan valores extremos a otras temperaturas. Por ejemplo, la velocidad del sonido en agua líquida presenta un máximo a 74°C , mientras que la compresibilidad isoentrópica presenta un mínimo a 64°C . La existencia de estas temperaturas está relacionada con el máximo en densidad, pero no es obvio que haya una temperatura única arriba de la cual el agua es un líquido normal y por debajo de la cual presente un comportamiento peculiar.

La existencia de una interacción como el puente de hidrógeno ha sido utilizado ampliamente en diversos modelos (Jhon y Eyring, 1976; Ben-Naim, 1972), que pueden clasificarse en dos grandes grupos: los modelos intersticiales de mezcla (Némethy y Scheraga, 1962; Bell y Lavis, 1970), y los modelos continuos o de enlace de hidrógeno distorsionado (Bernal y Fowler, 1933; Angell, 1971). Los primeros suponen que el agua es una mezcla de dos componentes, un componente tipo hielo, y un líquido normal con una densidad comparativamente menor. Estas teorías han podido predecir las propiedades anómalas del agua pero la validez de las aproximaciones que utilizan ha sido puesto en duda. El otro tipo de modelos se basan en la idea de que el agua forma una red que se encuentra más o menos completamente enlazada por puentes de hidrógeno, y la temperatura tiene el efecto de distorsionar los enlaces, no de romperlos.

Se han utilizado otro tipo de aproximaciones para describir estas propiedades. Una de ellas es la teoría de cúmulos de fluidos con enlaces de hidrógeno (Dahl y Andersen, 1983), en la que el potencial intermolecular puede separarse en un potencial de referencia y cuatro contribuciones debidas a los cuatro enlaces de hidrógeno sobre la molécula. El modelo describe la mayor parte de las anomalías del agua líquida, tales como el

máximo en la densidad, el mínimo en la compresibilidad y un valor alto del calor específico. Stanley y Teixeira (1980) han utilizado una teoría de percolación para predecir la dependencia de la compresibilidad isotérmica, el calor específico a presión constante, el calor específico a volumen constante y la expansividad isotérmica para el agua sobreenfriada con la temperatura y la presión.

En este trabajo presentamos un modelo muy sencillo (Sánchez et al, 1987), que permite predecir cualitativamente las propiedades anómalas del agua líquida. En este modelo consideramos al agua líquida como una mezcla de dos componentes en la aproximación de campo medio descrita en la sección anterior, en la que uno de los componentes representa a las moléculas que pueden formar puentes de hidrógeno, y el otro componente a aquellas que no lo pueden formar. En este modelo, las moléculas enlazadas por medio de puentes de hidrógeno ocupan un volumen mayor que aquellas no enlazadas, debido a la estructura abierta generada por la coordinación tetragonal del agua. En este caso, hacemos uso del conocimiento de los diagramas de fases de mezclas binarias cuyos componentes no presentan igual tamaño; esto es equivalente a considerar al parámetro de volumen de exclusión de la ecuación de van der Waals dependiente de la composición de la mezcla.

La densidad de potencial gran canónico incluye en este caso al volumen exclusión en función de la composición del sistema. En este caso la ecuación III.4 se puede escribir como

$$\beta\omega = -\rho \ln(1-\sigma(x)\rho) - \sum_i \rho_i \ln(1-\rho_i) + \beta \sum_{i,j} \alpha_{ij} \rho_i \rho_j - \sum_i \mu_i \rho_i$$

donde $\rho = \sum \rho_i$, es la densidad total del sistema, α_{ij} son los parámetros de interacción entre las especies i y j , μ_i son los potenciales químicos, β es el inverso de la temperatura y $\sigma(x)$ queda definido por

$$\sigma(x) = \sigma_{11}(1-x)^2 + 2\sigma_{12}x(1-x) + \sigma_{22}x^2,$$

en la que σ_{ij} es el volumen de exclusión del par ij con $x = \rho_2/\rho$, la composición del componente que forma enlaces de hidrógeno en la mezcla. Los potenciales químicos de los componentes están dados por

$$\beta\mu_1 = \ln \left(\frac{\rho_1}{(1-\sigma(x)\rho)} \right) + \frac{\rho}{(1-\sigma(x)\rho)} \frac{d(\sigma(x)\rho)}{d\rho_1} - 2\beta(\alpha_{11}\rho_1 + \alpha_{12}\rho_2)$$

$$\beta\mu_2 = \ln \left(\frac{\rho_2}{(1-\sigma(x)\rho)} \right) + \frac{\rho}{(1-\sigma(x)\rho)} \frac{d(\sigma(x)\rho)}{d\rho_2} - 2\beta(\alpha_{12}\rho_1 + \alpha_{22}\rho_2)$$

... (III.6)

donde las derivadas del producto $(\sigma(x)\rho)$ son funciones de los volúmenes de exclusión σ_{ij} (Sánchez, 1986):

$$d(\sigma(x)\rho)/d\rho_1 = \sigma_{11}x + 2\sigma_{11}x(1-x) + 2\sigma_{12}(1-x)^2 - \sigma_{22}(1-x)^2$$

y

$$d(\sigma(x)\rho)/d\rho_2 = \sigma_{22}(1-x) + 2\sigma_{22}x(1-x) + 2\sigma_{12}x - \sigma_{11}x.$$

Para identificar a la mezcla como el agua líquida, se buscan aquellos estados de una fase líquida rica en uno de los componentes con la restricción $\beta\mu_1 = \beta\mu_2$ (ya que los dos componentes de la mezcla representan a un solo líquido, el agua) a presión constante; requerimos en este caso que el componente mayoritario ($\rho_2 > \rho_1$) en el sistema sea aquel que forma los puentes de hidrógeno (que aquí llamaremos 2). Para diferentes temperaturas, se buscan las condiciones a las que el líquido que hemos etiquetado como L_2 es estable. La densidad del agua líquida será entonces simplemente la suma de las densidades de la fase líquida de los dos componentes de la mezcla, $\rho = \rho_1 + \rho_2$.

Calculamos también otras propiedades de este líquido, como son la compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T = -\rho \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial p} \right)_\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_\beta.$$

en la que la presión termodinámica dada por la ecuación III.5 contiene también al volumen de exclusión, de la forma

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\rho}{1 - \sigma(x)\rho} - \left(\alpha_{11}\rho_1^2 + 2\alpha_{12}\rho_1\rho_2 + \alpha_{22}\rho_2^2 \right) ;$$

y la variación de la densidad con la presión a temperatura constante es

$$\left(\frac{d\rho}{dp} \right)_{\beta} = \left\{ \left(\frac{dp}{dx} \right)_{\rho} \left(\frac{(d\mu_2/d\rho) - (d\mu_1 - d\rho)}{(d\mu_1/dx) - (d\mu_2/dx)} \right) + \left(\frac{dp}{d\rho} \right)_{x} \right\}^{-1} .$$

en la que las derivadas de los potenciales químicos se calculan a partir de la ecuaciones III.6.

El calor específico a volumen constante (o densidad constante)

$$C_{\rho} = - \beta^2 \left(\frac{\partial u}{\partial \beta} \right)_{\rho} .$$

donde la densidad de energía interna $u = -(\alpha_{11}\rho_1^2 + 2\alpha_{12}\rho_1\rho_2 + \alpha_{22}\rho_2^2)$, es la energía de una mezcla de van der Waals. La derivada que aparece en esta ecuación se puede calcular como

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \beta} \right)_{\rho} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{\rho} \left(\frac{\partial x}{\partial \beta} \right)_{\rho} .$$

en la que la derivada $(dx/d\beta)_{\rho}$ se puede obtener a partir de la definición de los potenciales químicos (ecuación III.6).

El calor específico a presión constante es

$$C_p = - \beta^2 \left(\frac{\partial u}{\partial \beta} \right)_p = C_{\rho} + \frac{8 \alpha^2 T}{27 \kappa_T \rho} .$$

en la que α es la expansividad térmica, definida como

$$\alpha = \frac{\beta^2}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \beta} \right)_p$$

Para modelar al agua líquida, fijamos los valores del parámetro de interacción α_{22} y del volumen de exclusión σ_{22} , que caracterizan al componente que forma puentes de hidrógeno mayoritariamente, de manera que sean mayores que aquellos para el componente que no los forma. Ya que modelamos al agua líquida como una mezcla binaria, la forma de los diagramas de fases que presentan estas últimas limita la elección de parámetros a aquellos que representen una mezcla que muestre un líquido estable con $\rho_2 > \rho_1$ bajo la restricción $\beta\mu_1 = \beta\mu_2$. Después de analizar los comportamientos de fases para diferentes mezclas, escogimos los valores específicos

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = 1, \quad \alpha_{22} = 1.345 \quad \text{y} \quad \sigma_{11} = \sigma_{12} = 1, \quad \sigma_{22} = 1.27 .$$

La figura III.2 muestra las propiedades del agua líquida calculadas con este modelo (densidad, compresibilidad isotérmica, y calor específico a densidad y presión constantes) como una función de la temperatura reducida a presión reducida constante. La densidad muestra un valor mínimo y un valor máximo en completa concordancia cualitativa con los datos experimentales (Kell, 1972); la compresibilidad isotérmica muestra un mínimo a un valor de temperatura mayor que la del máximo de densidad. Además, predecimos un máximo en esta propiedad tal como lo hacen Stanley y Teixeira (1980) con su modelo de percolación para temperaturas muy bajas (agua sobreenfriada), para la que no existen datos experimentales confiables.

El calor específico a densidad constante y a presión constante presenta las mismas características cualitativas que el agua real para temperaturas mayores que la del máximo en densidad. El calor específico a densidad constante disminuye monótonamente con la temperatura, y el calor específico a presión constante muestra un mínimo a temperaturas más altas que el máximo en densidad.

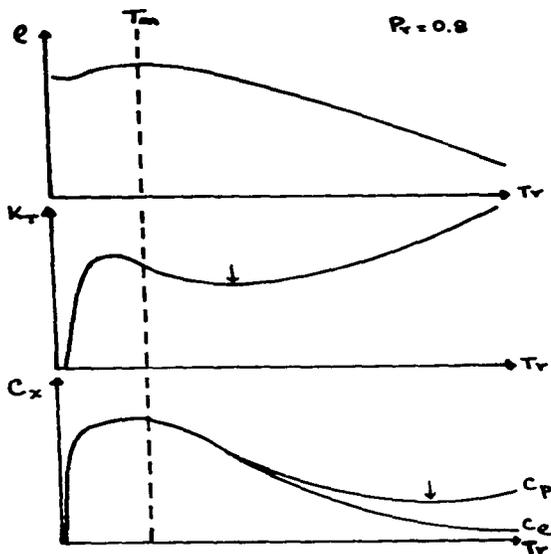


Figura III.2. Propiedades anómalas del agua calculadas con el modelo descrito. T_m es la temperatura del máximo en la densidad. Las flechas indican los valores extremos en las propiedades.

En la figura III.3 se muestra la variación de las densidades ρ_1 y ρ_2 de cada uno de los componentes que forman la mezcla (a $p_r=0.8$). En ella se observa que la densidad del componente que forma puentes de hidrógeno disminuye a medida que aumentamos la temperatura pasando por un valor máximo a temperatura bajas. La densidad del componente que no forma puentes de hidrógeno, aumenta hasta un valor prácticamente constante a temperaturas

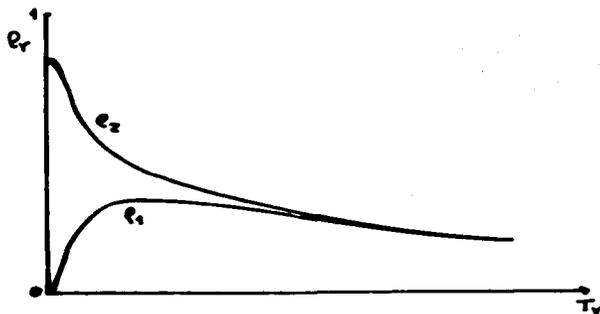


Figura III.3. Variación de ρ_1 y ρ_2 con la temperatura reducida.

altas. Las dos densidades se igualan cuando T es grande; ello significa que cuando la temperatura aumenta, el número de puentes de hidrógeno disminuye, lo que concuerda con la física que muestra el agua líquida.

La figura III.4 muestra a la densidad en función de la temperatura reducida para varios valores de la presión reducida. Existen valores de la presión para los cuales se observa el máximo en la densidad; la temperatura a la cual ocurre este valor extremo disminuye a medida que aumenta la presión. A presiones intermedias, el agua presenta además un mínimo en la densidad; ambos comportamientos, que se observan experimentalmente, no han sido descritos simultáneamente por otros modelos de mezcla (Bell, 1969). Para valores muy bajos de la presión la densidad no presenta valores extremos.

Analizamos la influencia de los parámetros de interacción y del volumen de exclusión sobre la densidad del líquido. Con σ_{22} fijo, calculamos las curvas de densidad contra temperatura reducida para varios valores de α_{22} (figura III.5a); en ella observamos que el máximo en la densidad está presente sólo para algunos valores de α_{22} . Si este parámetro aumenta o disminuye el

valor extremo desaparece; la variación de este parámetro implica

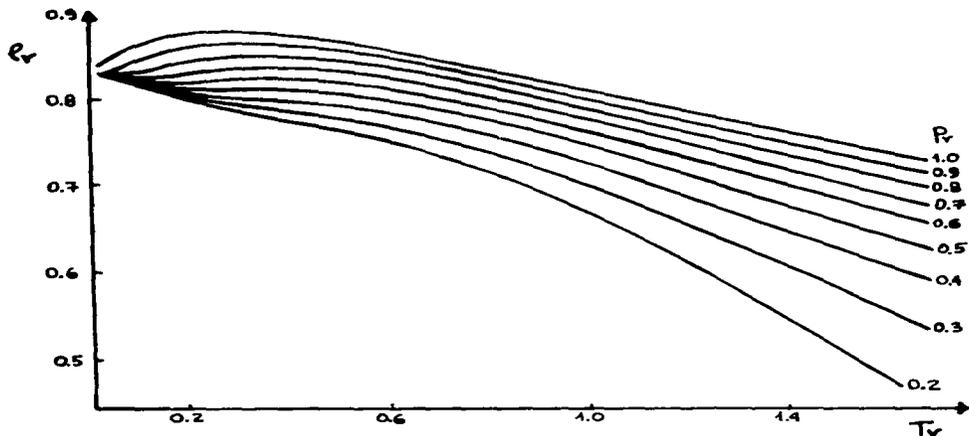


Figura III.4. Densidad reducida en función de la temperatura reducida para varios valores de la presión reducida.

que la naturaleza de la mezcla que se utiliza para modelar al agua líquida cambia. Para valores de los parámetros distintos al intervalo mencionado, el líquido rico en el componente que forma los puentes de hidrógeno es metaestable frente al líquido rico en el otro componente.

Posteriormente, se determinaron las curvas de densidad contra temperatura reducida para varios valores del volumen de exclusión σ_{22} (Figura III.5b), manteniendo α_{22} constante. En este caso encontramos que existe un valor de σ_{22} a partir del cual la densidad presenta un máximo. La identificación de un solo parámetro determinante en el modelo que produce este tipo de

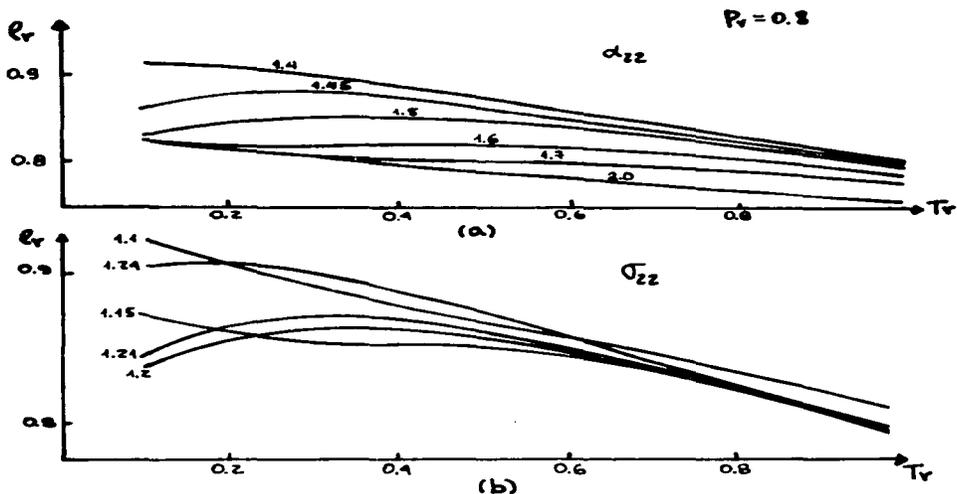


Figura III.5. Densidad reducida en función de la temperatura reducida (a) para varios valores de α_{22} , (b) para varios valores de σ_{22} .

comportamiento no es clara: para este enfoque ambos fenómenos, la magnitud de la interacción entre las moléculas que forman puente de hidrógeno y el volumen de exclusión provocado por esta atracción, producen los cambios observados en las propiedades del líquido. Es necesaria una combinación de los dos efectos para encontrar este tipo de anomalías en las propiedades de un líquido.

La figura III.6 muestra la dependencia de la compresibilidad isotérmica con la temperatura reducida para varios valores de la presión reducida. Al aumentar la presión, el valor mínimo de la compresibilidad se hace más pronunciado. A presiones muy bajas, no se observan valores extremos en función de la temperatura. Sin embargo, a medida que disminuye la presión, aparece el máximo a

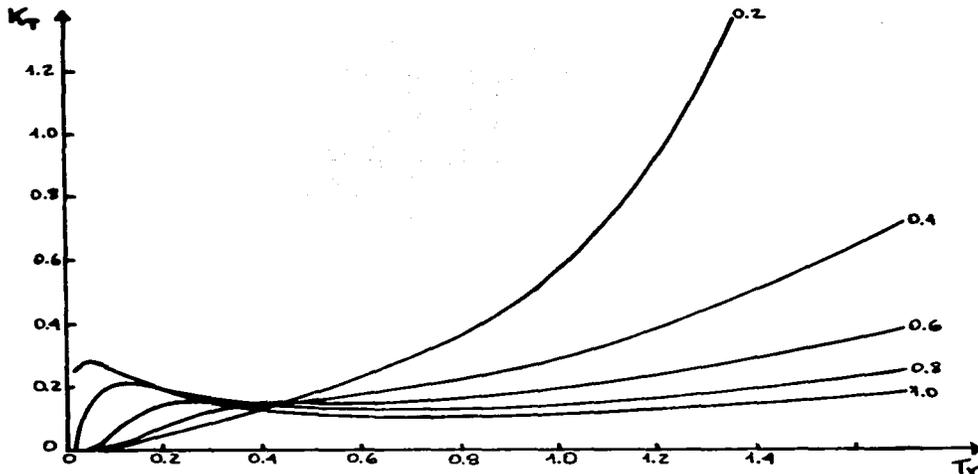


Figura III.6. Dependencia de la compresibilidad isotérmica con la temperatura para varios valores de presión reducida.

temperaturas bajas, que corresponde al comportamiento del agua sobreenfriada. No existen datos experimentales a varias presiones con los que se puedan comparar estos resultados.

Las figuras III.7 y III.8 muestran la dependencia del calor específico a presión constante y a densidad constante con la temperatura para varios valores de la presión respectivamente. El calor específico a presión constante muestra el valor mínimo reportado experimentalmente; para valores altos de presión, el mínimo se hace más pronunciado. El calor específico a volumen constante no se ve afectado sustancialmente al variar el valor de la presión; se observa que esta propiedad disminuye monótonamente como se observa en el experimento. Desgraciadamente no existen datos reportados en la literatura a presiones extremas con las que comparar cualitativamente estos resultados.

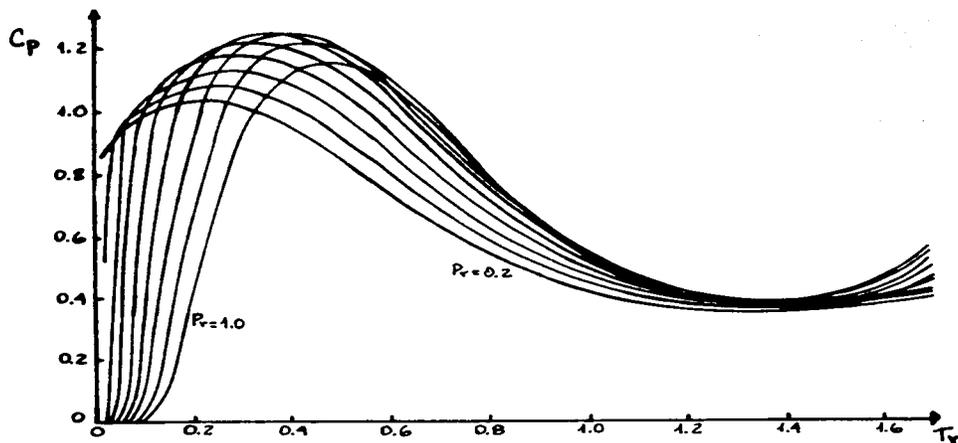


Figura III.7. Dependencia del calor específico a presión constante con la temperatura reducida para varios valores de presión reducida.

La concordancia cualitativa de los resultados de este modelo con los datos experimentales y las tendencias correctas encontradas con la presión, nos indican que el comportamiento anómalo del agua depende principalmente de dos factores: la atracción exacerbada de las moléculas debido a la presencia de puentes de hidrógeno y su alto grado de direccionalidad que resulta en un aumento del volumen de exclusión. La variación de estas propiedades con la presión nos muestra que el número de puentes de hidrógeno en el líquido se ve desfavorecido por una disminución en el valor de la presión.

Aún cuando el modelo propuesto es muy sencillo, se aprovechan las propiedades de las mezclas binarias para encontrar una de ellas que describa las anomalías del agua líquida. Hay que

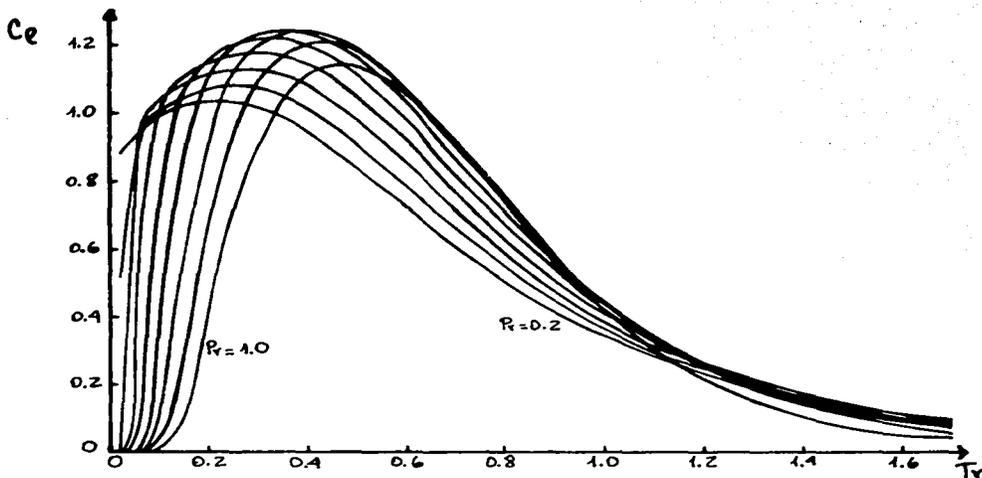


Figura III.8. Dependencia del calor específico a densidad constante con la temperatura reducida para varios valores de presión reducida.

hacer notar que este modelo reproduce la mayoría de las propiedades anómalas que presenta el agua líquida y concluimos que el efecto del volumen de exclusión y de los parámetros de interacción molecular son determinantes en la aparición de estas peculiaridades.

III.2. LOS DIAGRAMAS DE FASES DE UN CRISTAL LIQUIDO NEMATICO.

Aún cuando los cristales líquidos fueron descubiertos por el botánico austriaco Reinitzer en 1888, el interés científico sobre el tema renació hace poco más de veinte años debido a que sus aplicaciones han revolucionado el desarrollo de los dispositivos ópticos utilizados en la industria electrónica, y a que muchos de ellos son biológicamente activos en la gran mayoría de los organismos vivos incluyendo al ser humano.

Ciertos materiales orgánicos no muestran una sola transición de fase sólido-líquido, sino una cascada de transiciones que involucran nuevas fases; las propiedades mecánicas y de simetría de estas fases son intermedias entre las del líquido y las del sólido. El nombre apropiado que se les dá es el de mesofases.

En el sólido cristalino los componentes (moléculas o grupos de moléculas) se encuentran colocados regularmente. Sus centros de masa se localizan en una malla periódica tridimensional. En el líquido, los centros de masa no se encuentran ordenados de esta manera. Estos dos estados difieren obviamente en sus propiedades mecánicas; el líquido fluye con facilidad. A nivel más fundamental, un cristal se distingue de un líquido por su patrón de difracción de rayos X, mostrando picos de Bragg característicos de la malla.

Las mesofases pueden obtenerse imponiendo orden espacial en una o dos dimensiones más que en tres dimensiones, tal como sucede en la naturaleza. La figura III.9 muestra un esquema de las distintas mesofases que se obtienen al calentar un sólido (a) o enfriar un líquido isotrópico (e). El vector n representa en la figura la dirección preferencial de las moléculas en cada fase. En el caso más práctico, encontramos orden espacial en una sola dirección; el sistema se ve como un conjunto de capas líquidas bidimensionales empacadas unas con otras en un espacio bien definido. Las fases correspondientes se llaman esmécticas, (b) y (c). También se pueden obtener introduciendo grados de libertad distintos de la localización de los centros de masa. Para moléculas no esféricas, la orientación de la molécula es el candidato más natural. Las transiciones orientacionales pueden

ocurrir en un cristal, en un líquido y aún en una fase esméctica; ciertos líquidos orgánicos muestran una fase a bajas temperaturas en la que las moléculas se alinean preferentemente a lo largo de una dirección. Estos líquidos anisotrópicos se conocen como nemáticos, (d), fases desordenadas espacialmente pero ordenadas orientacionalmente. A temperaturas altas sufren una transición a una fase líquida isotrópica (de Gennes, 1974; Chandrasekhar, 1977).

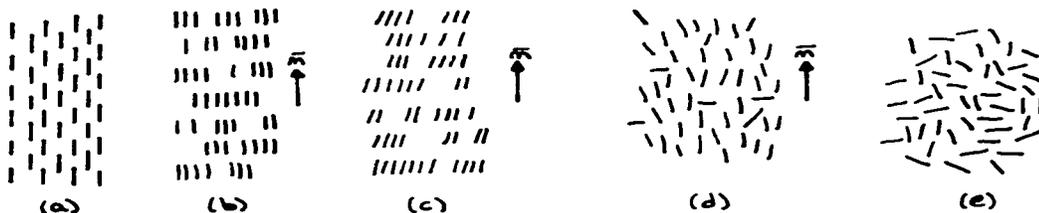


Figura III.9. Representación esquemática de las distintas mesofases: (a) sólido, (b) y (c) esmécticas, (d) nemático, (e) líquido isotrópico.

Estos tipos de cristal líquido se encuentran sólo cuando las moléculas o unidades estructurales que los constituyen son fuertemente elongados. Las transiciones de fase para este tipo de moléculas son inducidas por un cambio en la temperatura, de aquí que se les conozca como cristales líquidos termotrópicos.

Existen compuestos para los que el efecto de la temperatura es difícil de controlar, ya que produce la destrucción de la estructura molecular original. El parámetro natural que puede ajustarse para inducir una transición de fase es la concentración del compuesto en un disolvente apropiado. Estos sistemas se conocen por esta razón como cristales líquidos liotrópicos. Los compuestos anfifílicos pueden presentar mesofases en presencia de un disolvente selectivo (agua en el caso de jabones) o como una

fase pura.

El cristal líquido nemático presenta un alto grado de orden orientacional, pero no de orden traslacional; difiere del líquido isotrópico en que las moléculas se orientan espontáneamente con sus ejes aproximadamente paralelos. La fase nemática es ópticamente uniaxial y fuertemente birrefringente. La mesofase presenta una alta fluidez debido a la facilidad con que las moléculas "resbalan" manteniendo su paralelismo.

Existe una mesofase bien reconocida adicional llamada colestérica, que es una variación del cristal líquido nemático, excepto que las moléculas que lo forman son ópticamente activas. Como una consecuencia la estructura presenta un eje helicoidal de amplitud infinita; esto le confiere a esta fase propiedades ópticas únicas, tales como la reflexión selectiva de luz polarizada circularmente y un poder rotatorio mucho mayor que el de una sustancia ópticamente activa común.

Los cristales líquidos esmécticos presentan estructuras estratificadas con una gran variedad de arreglos moleculares en cada estrato. Las interacciones entre capas son débiles en comparación con las fuerzas laterales entre moléculas, y como consecuencia éstas pueden deslizarse una sobre otra con relativa facilidad.

La energía necesaria para deformar un cristal líquido es tan pequeña que cualquier perturbación causada por ejemplo por una partícula de polvo, una inhomogeneidad superficial o un campo magnético o eléctrico externo, puede distorsionar su estructura profundamente. Por tanto, cuando un cristal líquido se examina al microscopio con polarizador, raramente se observan las estructuras de equilibrio mencionadas. En lugar de esto, generalmente se obtienen patrones ópticos muy complejos.

Para estudiar cualquier transformación de fase, y en especial aquellas que ocurren en las mesofases, es útil definir un parámetro de orden, que es una cantidad que cambia de valor al pasar de una fase a otra y que puede utilizarse para detectar la transición. En muchos casos la elección del parámetro de orden es muy sencilla, tal como la magnetización en un sistema magnético o la anisotropía en alguna propiedad tensorial para la transición

nemático-isotrópico. Desde el punto de vista molecular, la descripción de una transición de fase debe basarse en las modificaciones que se producen en la función de distribución molecular; es natural entonces, introducir los parámetros de orden en la función de distribución. Por tanto, si la distribución depende de las posiciones y orientaciones de las moléculas, los parámetros de orden serán de posición, orientación y combinados. Estos parámetros cambian en función de la variable que produce el cambio de fase, y si se escogen apropiadamente se anulan cuando la transición ocurre a fases más simétricas. Los parámetros de orden más característicos e importantes para los cristales líquidos son los orientacionales (Gelbart, 1982).

El estado de alineación de un sistema de barras en una fase puede describirse por medio de una función de distribución $f(\theta, \phi)d\Omega$, que proporciona la probabilidad de encontrar barras en un ángulo sólido pequeño $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ alrededor de la dirección (θ, ϕ) . El parámetro de orden que caracteriza a un sistema de barras cilíndricas está definido por $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$. En el caso en que la función de distribución presente un pico en $\theta=0$ y $\theta=\pi$, $S=1$ y representa una alineación paralela; si $\theta=\pi/2$, $S=-1/2$ que implica orientación paralela; cuando la distribución es al azar, $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ y $S=0$. El valor del parámetro de orden permite diferenciar las distintas fases de un sistema de barras rígidas.

En la transición de orden nemático-isotrópico el parámetro de orden orientacional cambia discontinuamente. La fase esméctica que posee orden espacial, requiere parámetros de orden adicionales. La mayoría de las transiciones de mesofases son de primer orden débiles ya que la entalpía de la transición, ΔH , y la relación del cambio de volumen molar entre el volumen molar, $\Delta V/V$, son muy pequeños en comparación con los observados en el punto de fusión, y consecuentemente se detectan efectos pretransicionales como reminiscencia del segundo orden en la región de la transición.

La diferencia principal entre un cristal líquido y la fase isotrópica de la cual proviene estriba en el orden orientacional a largo alcance que presenta. Esta es la diferencia que cualquier teoría molecular debe explicar primero. El desarrollo de estas

teorías debe comenzar con la formulación del potencial intermolecular y la identificación de aquellas características que son responsables de la transición cristal líquido - líquido isotrópico; las expresiones para las propiedades de equilibrio del sistema dependen esencialmente de la forma del potencial por pares.

La formulación del potencial intermolecular para atacar el problema de los cristales líquidos debe contener claramente su dependencia con la orientación de las moléculas. La repulsión a corto alcance es una consecuencia del traslape de las nubes electrónicas y por tanto varía con la distancia aproximadamente como $\exp(-r/r')$, donde r' es una distancia del orden del tamaño molecular. Esta energía de interacción no es aditiva por pares, debido a que la presencia de una tercera partícula modifica la interacción entre un par de ellas. La energía de interacción a largo alcance puede expresarse en función de distintas contribuciones: un término electrostático, los términos de inducción y dispersión, el término de resonancia, el magnético y el que aparece por la interacción magnética de los espines. En general estas tres últimas contribuciones son débiles y no se toman en cuenta.

Las teorías estadísticas de líquidos consideran a las moléculas generalmente como esferas que interaccionan por medio de fuerzas centrales; los resultados para fluidos constituidos por moléculas no esféricas son escasos. Sin embargo, existen algunas aproximaciones interesantes (Gelbart, 1982). Una de ellas es suponer que cada molécula es perfectamente rígida y con simetría axial, como un elipsoide o mancuerna. Para describir estadísticamente un líquido de tales moléculas, se necesitan funciones de distribución para las orientaciones relativas de los ejes de dos o más moléculas en cualquier configuración espacial, lo cual es un problema geométrico mucho más complicado que el que implica una función de distribución radial para átomos esféricos. Lo mejor que se ha intentado ha sido escribir las integrales ara cúmulos pequeños para unos cuantos coeficientes viriales, y evaluarlos suponiendo fuerzas intermoleculares suaves. Ninguno de estos cálculos es aplicable al conjunto de densidades de un

líquido, pero existe evidencia de que la anisotropía molecular tiene el efecto de ensanchar la función de distribución espacial como si cada molécula fuera una gran esfera suave.

El fenómeno de las mesofases es semejante al orden magnético; aun así, las interacciones cuánticas entre moléculas adyacentes cuya forma y estructura es compleja, no pueden representarse por una ecuación tan simple como el Hamiltoniano de espines de Heisenberg. No hay duda de que cualquiera de los métodos aproximados que han sido desarrollados a la fecha pueden dar una buena descripción cualitativa del fenómeno de ordenamiento. Hasta que se conozcan los parámetros de las fuerzas intermoleculares, la mejor manera de tratar a los cristales líquidos es bajo la aproximación de campo medio que nos dice que siempre existe un orden a corto alcance en las orientaciones moleculares, y que el orden a largo alcance aparece por debajo de una temperatura crítica y aumenta al seguir disminuyendo la temperatura. Esto se observa tal cual para muchos líquidos nemáticos. Por supuesto, la definición de orden a largo alcance es una dificultad formal. Fenomenológicamente, es fácil suponer que las moléculas se encuentran alineadas paralelamente a un vector director cuya orientación se prescribe de antemano y después definir un parámetro de orden en términos del ángulo que forma cada molécula con el vector. El problema es que el director usualmente varía en dirección de manera continua en un intervalo grande de distancias en el líquido, y por tanto debe definirse un parámetro de orden local en una aproximación continua. La isotropía estadística del arreglo de las moléculas en un líquido nemático permite al director doblarse y torcerse continuamente en distancias macroscópicas, con líneas de discontinuidad ocasionales impuestas por la topología global del sistema.

Una aproximación que ha probado ser muy útil en desarrollar una teoría del orden orientacional a largo alcance espontáneo, y por tanto las propiedades de la fase nemática, es la teoría de Maier-Saupe, análoga a la aproximación de campo molecular de Weiss (de Gennes, 1974). En esta teoría se propone una función de distribución que depende de los ángulos de Euler definidos para un sistema de barras rígidas. El potencial termodinámico contiene

tres contribuciones: la energía libre del líquido isotrópico, una parte entrópica y la contribución debida a las interacciones intermoleculares presentes. Este último término contiene fuerzas de interacción de van der Waals independientes de la temperatura, y se escribe en función del parámetro de orden orientacional de la mesofase.

Para un fluido de barras rígidas sin interacción, Onsager demostró (Chandrasekhar, 1977) que a densidades bajas las barras pueden presentar todas las posibles orientaciones y por tanto es un fluido isotrópico; a medida que la densidad aumenta, el fluido sufre una transición a una fase anisotrópica más ordenada que tiene simetría uniaxial. En este modelo, la energía libre contiene un término de exclusión de volumen debido a los efectos estéricos que presentan las barras rígidas; a diferencia de la teoría de Maier-Saupe, no contiene una contribución debida a las interacciones intermoleculares.

La transición de fase nemático-isotrópico es una transición de primer orden (Gray, 1962). La teoría de campo medio indica que la transición puede transformarse en una transición de fase de segundo orden ordinaria, o en una transición tricrítica, (Keyes, 1978), aplicando campos externos (Frieser, 1970; Alben, 1973; Chen et al, 1984). Aparentemente, los campos que se requieren deben ser muy grandes para llevar a cabo experimentos con los materiales disponibles hoy en día. Se ha encontrado que si las moléculas prefieren alinearse en la dirección transversal al campo aplicado, existe un campo crítico por arriba del cual la transición de fase nemático-isotrópico es de segundo orden (Fan y Stephen, 1970). Cuando se aplica un campo magnético o eléctrico a un cristal líquido nemático, se observa una fase uniaxial si las moléculas prefieren ordenarse en la dirección paralela al campo. El efecto inicial del campo es el de elevar la temperatura de la transición. En este caso, para un campo muy grande, no se observa transición alguna. Si las moléculas prefieren alinearse en la dirección transversal al campo (lo cual se logra más fácilmente con un campo eléctrico que con un campo magnético), la transición de fase puede convertirse en una de segundo orden y el estado estable es una fase biaxial (Fan y Stephen, 1970; Alben, 1973).

En este trabajo, utilizamos una teoría de campo medio para describir el diagrama de fases de un cristal líquido nemático en presencia de un campo externo. Consideramos a la fase nemática como una mezcla multicomponente, en la que cada componente representa una orientación de la molécula en el espacio. El caso más simple corresponde a una fase nemática cuyas moléculas solo pueden presentar dos orientaciones. Esta fase equivale entonces a una mezcla fluida binaria con un solo potencial químico independiente. Al añadir un tercer componente, se pueden observar las características de una transición nemático-isotrópico, en el caso en el que el cristal líquido se encuentre bajo un campo magnético externo. De esta forma, el comportamiento de una fase nemática cuyas moléculas muestran tres posibles orientaciones se modela a través de una mezcla de tres componentes intercambiables con dos potenciales químicos independientes, uno de los cuales representa al campo externo.

El modelo de mezcla multicomponente que utilizamos para describir las propiedades del cristal líquido nemático, es el descrito en la primera sección de este capítulo para la mezcla binaria de van der Waals, (Varea et al, 1980). La densidad de potencial gran canónico en este caso, ecuación III.4, se escribe como

$$\beta\omega = -\rho \ln(1-\rho) - \sum_i \rho_i \ln(1-\rho_i) + \beta \sum_{i,j} \alpha_{ij} \rho_i \rho_j - \sum_i \mu_i \rho_i$$

donde los parámetros tienen el mismo significado de la ecuación III.4. Este potencial termodinámico es esencialmente el mismo que describe la teoría de Maier-Saupe, con la diferencia de que el que utilizamos contiene el término de exclusión de volumen.

Es conveniente definir un parámetro de anisotropía, $\Lambda = 1 - \alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$, donde α_{\perp} es el parámetro de interacción entre especies diferentes (o moléculas que presentan distinta orientación) y α_{\parallel} el parámetro entre especies similares (o moléculas que tienen la misma orientación en el espacio). Los diámetros moleculares de las diferentes especies se consideran iguales, ya que representan a un cristal líquido nemático de un solo componente. El parámetro Λ es equivalente al calor de mezclado de una mezcla binaria

simétrica (van Konynenburg y Scott, 1979) de radios iguales.

La descripción del diagrama de fases que involucra a los cristales líquidos nemáticos, puede hacerse analizando las propiedades de la mezcla multicomponente y posteriormente traduciéndolo para el cristal líquido nemático. La figura III.10a muestra una progresión de diagramas presión-temperatura para una mezcla binaria no empacada en función del parámetro Λ . Siguiendo

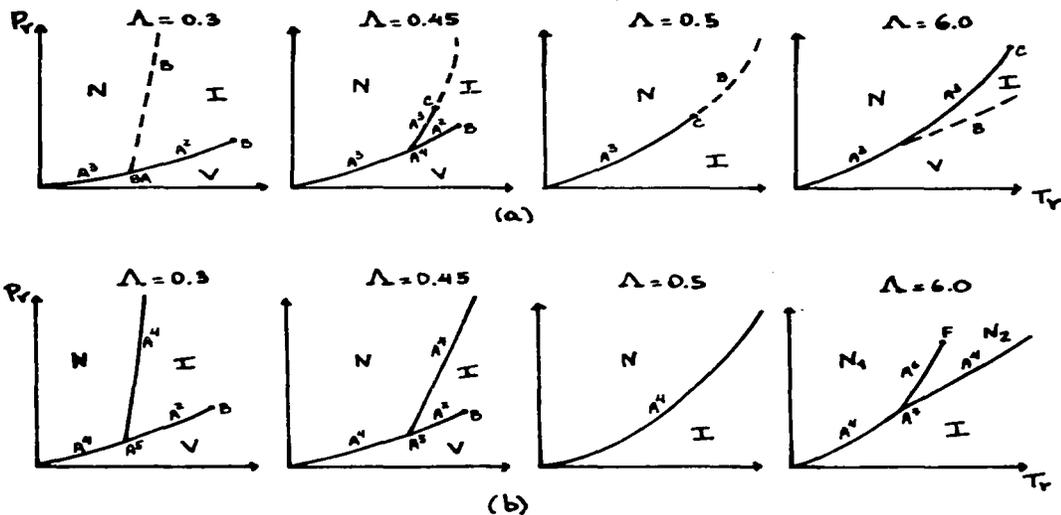


Figura III.10. Progresión de diagramas presión - temperatura para un cristal líquido nemático (a) con dos orientaciones y (b) con tres orientaciones. Las líneas sólidas representan transiciones de primer orden; las punteadas, de segundo orden.

la notación de Furman et al (1977), para $\Lambda = 0.3$ observamos una línea de puntos de tres fases A^3 que se convierte en una de dos fases A^2 a través de un punto crítico BA; de éste emerge una línea de puntos críticos B. La línea de puntos triples a temperaturas bajas la podemos interpretar en el caso del nemático como una línea de dos fases: dos de los líquidos en coexistencia con el vapor son equivalentes, ya que los componentes en la mezcla son intercambiables. Esto implica que uno de los líquidos presenta una composición mayoritaria de moléculas en una dirección, y el otro líquido preferentemente en la otra; sin embargo, como las dos orientaciones son equivalentes, los dos líquidos representan al mismo cristal líquido nemático. La transición entre el nemático y el líquido isotrópico es en este caso de segundo orden.

Si aumentamos el parámetro Λ a 0.45, valor que corresponde a una mezcla simétrica en la región escudo (van Konynenburg y Scott, 1979), el sistema presenta un punto de coexistencia de cuatro fases: tres líquidos y un vapor. En el caso del nemático, este punto de cuatro fases se convierte en un punto de tres fases, ya que dos de los líquidos representan de nuevo al mismo nemático. La línea de tres fases a temperaturas mayores que el punto cuádruple termina en un punto tricrítico, de donde emerge una línea de transiciones de segundo orden. Para esta mezcla, encontramos una transición de fase de primer orden entre el nemático y el líquido isotrópico. Para $\Lambda=0.5$ observamos una línea de tres fases, o de puntos dobles en el nemático, que termina en un punto tricrítico C y la transición sigue siendo de primer orden abajo de la temperatura crítica y de segundo orden por arriba de ella. Cuando el parámetro de anisotropía aumenta a valores muy grandes ($\Lambda=6.0$), la línea de tres fases A^3 se observa hasta temperaturas altas; ello implica que la transición de fase nemático - líquido isotrópico es de primer orden hasta un punto tricrítico C a presiones altas. Adicionalmente se observa una línea de transiciones de segundo orden entre dos fases isotrópicas de distinta densidad.

Los diagramas de fases de sistemas de tres componentes presentan un comportamiento más complejo; en el lenguaje del

crystal líquido nemático equivale a un sistema cuyas moléculas pueden presentar tres orientaciones. En la figura III.10b se muestra la progresión presión-temperatura para una mezcla de tres componentes en la que $\beta\mu_1 = \beta\mu_2 = \beta\mu_3$ para varios valores del parámetro de anisotropía. En ella observamos que para $A=0.3$, la mezcla presenta un punto de cinco fases (que se traduce en un punto de tres fases para el nemático, ya que tres de las fases representan a la misma mesofase), y que las transiciones de fase son de primer orden hasta el límite de empacamiento. A medida que el parámetro A aumenta, la línea de coexistencia entre las dos fases isotrópicas se reduce y el punto de cinco fases desaparece a través de un A^3B . A $A=0.5$ el sistema presenta una transición de fase nemático - isotrópico de primer orden en todo el intervalo de temperatura de nuevo hasta el límite de empacamiento. Para valores muy altos de $A=6.0$ encontramos un punto de coexistencia de siete fases en la mezcla ternaria: corresponde a dos nemáticos cuyas moléculas presentan diferente orientación preferencial que les confieren propiedades distintas. La transición de fase entre estos dos cristales líquidos nemáticos es de primer orden. Experimentalmente no se ha encontrado un sistema que muestre dos fases nemáticas en coexistencia para una sustancia pura.

Si comparamos las dos progresiones de la figura III.10, observamos que al añadir un tercer componente a la mezcla, o aumentar una orientación en el cristal líquido nemático, las transiciones de segundo orden se convierten en transiciones de primer orden para los mismos parámetros de anisotropía. Ya que tenemos un grado de libertad adicional, las mezclas presentan puntos de coexistencia de mayor orden: un punto de cuatro fases se convierte en uno de cinco fases. Cuando $A=6.0$, la transformación de segundo a primer orden produce la existencia de puntos de equilibrio entre dos fases nemáticas con diferente orientación preferencial.

La figura III.11 muestra los diagramas de fase densidad global - temperatura para (a) la mezcla de dos componentes y (b) para la mezcla ternaria para los diferentes valores del parámetro de anisotropía. En ellos observamos las fases que se encuentran

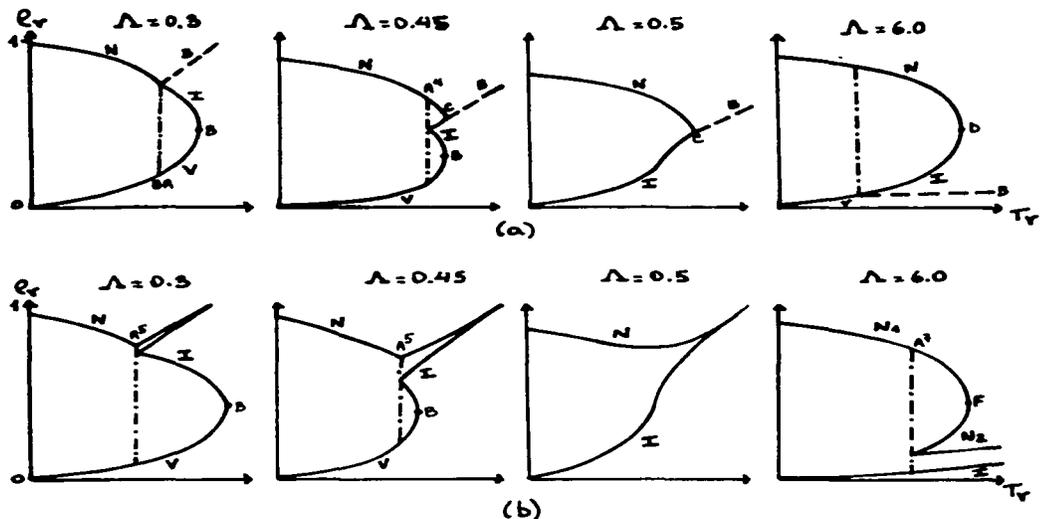


Figura III.11. Diagramas de fase densidad reducida - temperatura reducida para un cristal líquido nemático (a) con dos orientaciones y (b) con tres orientaciones.

en coexistencia en función de la temperatura y el tipo de transiciones de fase encontradas. Las líneas sólidas representan en estos diagramas las densidades de las fases estables; la coexistencia de ellas se observa trazando líneas a temperatura constante. Las líneas punteadas representan transiciones de segundo orden. Al comparar estos diagramas observamos que al añadir un tercer componente, los diagramas de fase conservan esencialmente la misma forma. Sin embargo, las transiciones de segundo orden en el caso de la mezcla binaria se convierten en transiciones de primer orden en la mezcla ternaria a los mismos

valores de Λ . Las transiciones de primer orden en (b) se extienden hasta el límite de empacamiento de la mezcla. Para el valor de $\Lambda=6.0$, la transición de segundo orden entre las dos fases isotrópicas se convierte en una transición de fase de primer orden nemático-isotrópico. La adición de un tercer componente produce la transformación del orden en las transiciones de fase nemático-isotrópico observadas.

Cuando añadimos un tercer componente a la mezcla binaria, tenemos otro potencial químico independiente que puede representar a un campo aplicado al cristal líquido nemático o a la composición de este tercer componente. Para analizar la primera situación, es decir, el efecto de un campo externo sobre un nemático, en la figura III.12 mostramos el diagrama $\beta\mu_1 = \beta\mu_2$ vs $\beta\mu_3$ para $\Lambda=0.5$ a temperatura constante, en la que consideramos a $\beta\mu_3 - \beta\mu_1$ como el potencial externo aplicado; la línea recta

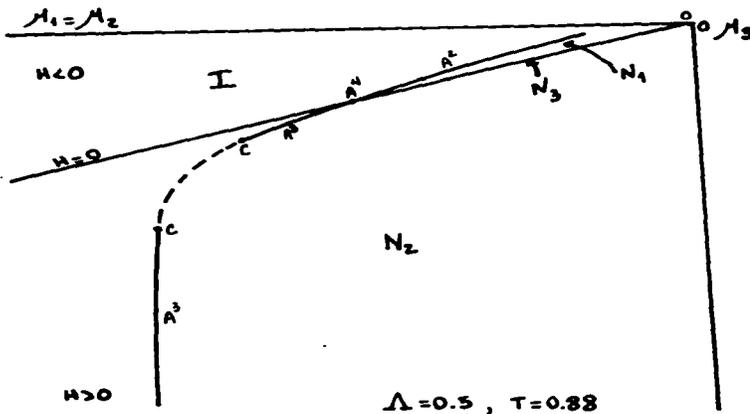


Figura III.12. Transición de fase nemático-isotrópico con un campo externo para $\Lambda=0.5$.

representa al campo externo cero. Esta línea divide al espacio en dos regiones: una de ellas representa al campo externo en una dirección (valores positivos), y la otra al campo externo en la dirección opuesta (valores negativos). La línea de campo cero divide a la región de estabilidad de la fase nemática en dos: para valores positivos, las moléculas que forman al nemático presentan una dirección preferencial (N_1 , fase uniaxial) y para valores negativos, presentan dos direcciones preferenciales (N_2 , fase biaxial). Sobre la línea de campo cero, las tres orientaciones de las moléculas son igualmente probables (N_3).

La transición de fase entre el nemático uniaxial y la fase isotrópica es de primer orden; a campos negativos, la transición de fase entre el nemático biaxial y el líquido isotrópico se transforma de primer a segundo orden a través de un punto tricrítico. La transición de primer orden se vuelve a recuperar a

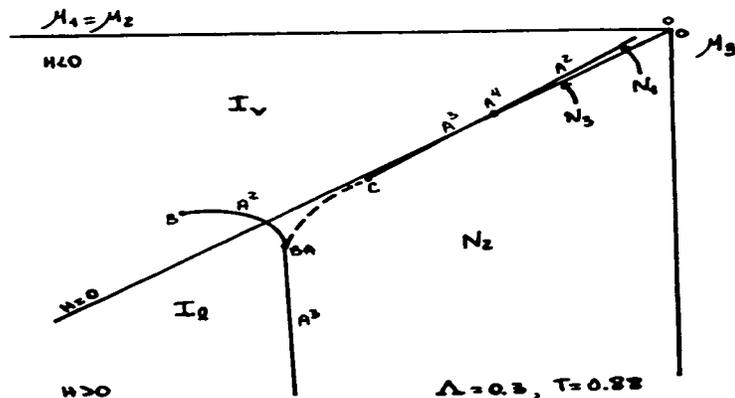


Figura III.13. Transición de fase nemático-isotrópico con un campo externo para $\Lambda=0.3$.

campos negativos más intensos a través de otro punto tricrítico. La transición entre el nemático de tres direcciones y el líquido isotrópico es de primer orden a través de un punto de coexistencia de tres fases. La línea de coexistencia nemático biaxial-isotrópico termina en un punto de dos fases de la mezcla binaria con $\mu_3 \rightarrow -\infty$.

Para $\Lambda=0.3$, (figura III.13) se observa un comportamiento similar. En este caso, la transición de fase nemático biaxial-isotrópico recupera su carácter de primer orden a través de un punto crítico terminal; como consecuencia se observan dos fases isotrópicas: una de alta densidad que llamamos líquido (I_1) y una de baja densidad que llamamos vapor (I_v) y una línea de transición entre estas dos fases de primer orden. La transición de fase nemático biaxial-vapor es de segundo orden, mientras que la transición del mismo nemático al líquido es de primer orden.

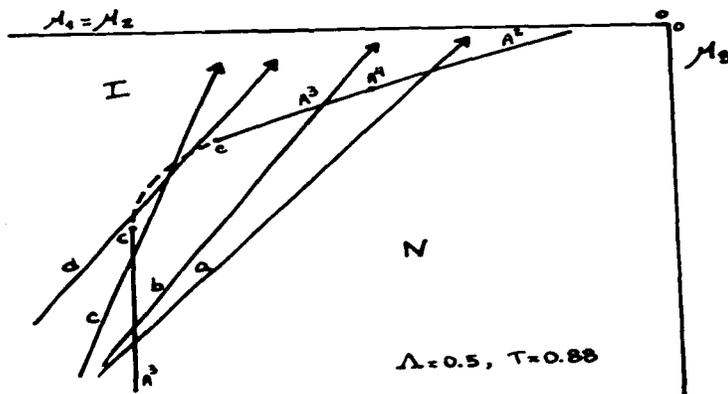


Figura III.14. Efecto de un tercer componente sobre las propiedades del diagrama de fases para $\Lambda=0.5$.

El cálculo en campo medio de los diagramas de fase de mezclas binarias de cristales líquidos nemáticos realizado por Chen y Deutch (1984), muestra transiciones de fase reentrantes: a una composición fija de la mezcla, se observan dos temperaturas de transición nemático-isotrópico. En la figura III.14 mostramos el diagrama de potenciales químicos $\beta\mu_1 = \beta\mu_2$ vs $\beta\mu_3$ para la mezcla ternaria con $A=0.5$ y temperatura constante. La composición del tercer componente queda representada en este caso por el valor del potencial químico $\beta\mu_3$. Cuando $\beta\mu_3 \rightarrow -\infty$, la composición del tercer componente es cero, por tanto la mezcla ternaria se reduce a una mezcla binaria. Si aumentamos el valor de este potencial químico, aumenta la composición del tercer componente en la mezcla; puede encontrarse un número infinito de trayectorias de composición para la mezcla ternaria no empacada, cambiando en cada caso el valor de la presión. Existen algunas que reproducen la transición reentrante nemático isotrópico, con las dos transiciones de primer orden (a) pasando por un punto de dos fases o (b) de tres fases. Existen otras trayectorias, (c), para las que una de las transiciones es de segundo orden y otras, (d), para las que las dos transiciones de fase nemático-isotrópico son de segundo orden.

El modelo de la mezcla binaria y ternaria nos ha permitido describir las características esenciales de un cristal líquido nemático al predecir el orden de la transición con el líquido isotrópico y el efecto de un campo externo sobre sus propiedades.

III.3. CONCLUSIONES.

El conocimiento de los diagramas de fases de las mezclas multicomponentes calculados utilizando el modelo de mezcla en espacio continuo descrito en este capítulo, nos ha abierto la posibilidad de describir sistemas tan distintos como el agua líquida y los cristales líquidos nemáticos. Aún cuando el uso de modelos de mezcla para determinar las propiedades del agua y de los cristales líquidos no es nueva, el modelo que hemos utilizado ha resultado muy versátil a pesar de su sencillez.

El cálculo de las propiedades del agua líquida nos muestra que el modelo reproduce cualitativamente las principales anomalías que presenta en su comportamiento. La predicción del máximo en la densidad como función de la temperatura, del mínimo de la compresibilidad isotérmica y del calor específico a presión constante, así como las tendencias de estas propiedades con la presión, concuerdan cualitativamente con los datos experimentales reportados en la literatura. El análisis de estas propiedades nos permite concluir que el parámetro de interacción que involucra a los puentes de hidrógeno, y el tamaño exacerbado de las moléculas debido a la presencia de esta interacción, son los parámetros físicos responsables de las anomalías en el comportamiento del agua líquida. A diferencia de la mayoría de las teorías aplicadas al estudio de estas propiedades anómalas, este modelo reproduce cualitativamente para el mismo conjunto de parámetros que lo definen las principales características del agua líquida.

Este mismo modelo aplicado al caso de un cristal líquido nemático, en el que se ha reducido el número de posibles orientaciones de las moléculas, nos ha permitido encontrar otra forma de obtener la transición de fase nemático - isotrópico. Los diagramas de fases determinados nos indican la posibilidad de encontrar transiciones de fase de primer y segundo orden, y cuando se aplica un campo externo, de obtener la transformación de un tipo de transición a la otra por medio de un punto crítico ordinario o de un punto tricrítico dependiendo del valor del parámetro de anisotropía. Este resultado concuerda con los trabajos de Keyes (1978) y Alben (1970). El modelo nos permite

predecir la existencia de transiciones de primer orden entre una fase uniaxial y la fase isotrópica, y transiciones de segundo orden entre la fase biaxial y la isotrópica. Por otro lado, el modelo reproduce la transición de fase reentrante nemático-isotrópico calculada por Chen y Deutch (1984), considerando que el potencial químico independiente adicional representa a la composición del tercer componente de la mezcla ternaria no empacada. Encontramos que las transiciones nemático-isotrópico reentrantes pueden ser de primer o de segundo orden, dependiendo de la trayectoria en composición que se siga en la mezcla ternaria.

Aún cuando este modelo en campo medio no contiene en ninguno de los dos casos, para el agua líquida y para el cristal líquido nemático, interacciones intermoleculares orientacionales, reproduce cualitativamente con éxito las principales características de estas dos clases de sistemas. La traducción del comportamiento de las mezclas multicomponentes ha probado una vez más una herramienta muy útil en el estudio de diversos sistemas fisicoquímicos.

IV. UN MODELO DE MICROEMULSIONES.

Las microemulsiones son fases termodinámicamente estables formadas de mezclas multicomponentes de disolventes inmiscibles y especies anfifílicas. Estos sistemas son de especial interés ya que sus componentes mayoritarios, el agua y el aceite, se mezclan con la adición de tensoactivos formando dominios separados por regiones interfaciales. Las interacciones entre el agua y el aceite se ven optimizadas por la presencia del tensoactivo, formado por moléculas que contienen un grupo polar (soluble en agua) y una parte no polar (soluble en aceite), que se localiza preferentemente en estas regiones interfaciales. El estudio de las microemulsiones es muy importante ya que sus aplicaciones son variadas: se utilizan para modelar membranas celulares en sistemas biológicos, en recuperación terciaria de petróleo, en las industrias de detergentes y cosméticos, en procesos de catálisis química y almacenamiento de energía solar, entre muchas otras (de Gennes, 1982; Overbeek, 1984; Langevin, 1986; Langevin, 1988; Robledo, 1988).

En la mayoría de las mezclas de agua, aceite y tensoactivo (usaremos las siglas W para el agua, O para el aceite y S para el tensoactivo por sus iniciales en inglés) se observa que la energía interfacial ó tensión interfacial alcanza un valor constante y distinto de cero en función de la concentración de tensoactivo; después de un cierto valor, el tensoactivo ya no alcanza la intercara y prefiere colocarse en una de las fases de bulto en forma de micelas. Cuando el sistema presenta tensiones interfaciales bajas, se pueden obtener emulsiones de gotas de aceite en agua (o/w) ó de gotas de agua en aceite (w/o): las gotas son del orden de 10 μm , son metaestables y coalescen lentamente.

Las regiones de agua y aceite forman arreglos periódicos basados en lamelas, barras ó geometrias más complejas. Para algunos tensoactivos, las capas interfaciales no forman arreglos regulares, sino que están distribuidos al azar. A bajas concentraciones de aceite (o de agua) esto ocurre en la forma de

micelas hinchadas . A concentraciones intermedias las formas son más complejas: son microestructuras globulares o interpenetrantes, usualmente llamadas estructuras bicontinuas. En todos estos casos el sistema es un fluido transparente de baja viscosidad. Estas propiedades son consecuencia del tamaño de las regiones de agua o aceite (100Å). Una de las características más importantes que distingue a las microemulsiones de las emulsiones es que en las primeras existe la posibilidad de solubilización espontánea del agua en aceite o del aceite en agua por medio del tensoactivo.

Las microemulsiones no fueron reconocidas como un caso especial de dispersiones coloidales hasta 1943 con el trabajo de Schulman; su nombre data de sólo treinta años atrás. Sin embargo, es claro que las microemulsiones se conocen desde hace mucho tiempo: las amas de casa australianas han utilizado por años una microemulsión constituida por agua, aceite de eucalipto, jabón en escamas y alcohol de madera (metanol destilado de la madera) para lavar la lana. No es hasta 1970 que el campo de investigación en microemulsiones se tornó importante, cuando se descubrió que éstas pueden mejorar la recuperación de aceites de petróleo.

En la mayoría de los casos, uno de los líquidos inmiscibles que constituyen a la microemulsión es agua, que puede contener sales disueltas (generalmente cloruro de sodio). También existen microemulsiones no acuosas formadas por líquidos no polares. El otro líquido es de carácter no polar y se conoce generalmente como aceite: son usualmente hidrocarburos (heptano a hexadecano, ciclohexano, benceno o tolueno). El tensoactivo es generalmente un sulfonato de petróleo, aunque por la dificultad que representa su purificación, se utiliza comunmente el dodecil sulfonato de sodio. La formación espontánea de una microemulsión con una disminución de la energía libre puede esperarse si la tensión interfacial es tan baja que la energía libre restante de la intercara puede compensarse por la dispersión de entropía de las gotas en el medio. Los tensoactivos disminuyen la tensión interfacial, pero en la mayoría de los casos la concentración micelar crítica o el límite de solubilidad se alcanza antes de que la tensión interfacial se anule. La adición de un segundo

tensoactivo de una naturaleza completamente diferente disminuye la tensión interfacial aún más y se pueden alcanzar valores muy pequeños. Fuera de equilibrio, la tensión interfacial puede alcanzar valores negativos: en este caso, la intercaras crecería absorbiendo tensoactivos hasta que su concentración disminuyera lo suficiente para alcanzar de nuevo valores positivos. A este segundo tensoactivo se le conoce como cotensoactivo y generalmente es un alcohol desde propanol hasta heptanol.

Las mezclas de aceite-agua-tensoactivo muestran equilibrios de fases muy complejos: son frecuentes las fases de cristal líquido y no siempre es obvia la distinción entre las diferentes fases de microemulsiones. Las microemulsiones son ópticamente transparentes, isotrópicas, de baja tensión interfacial y viscosidad, y presentan intercaras bien definidas entre agua y aceite a escala microscópica. Esta última característica es la más difícil de comprobar experimentalmente, y es la mayor fuente de controversias en la literatura.

En 1954, Winsor propuso una forma muy simple de representar los diagramas de fase aceite-agua-tensoactivo, utilizando la representación triangular usual para las mezclas ternarias convencionales. En este esquema, se considera que el agua y el aceite son completamente inmiscibles. Ello implica que las líneas de unión de la región de dos y tres fases tienen un punto en común: el vértice del agua o el del aceite. Por otro lado, la mezcla de tensoactivo y cotensoactivo se considera como un solo componente. Para una mezcla de cantidades iguales de agua y aceite, en la que el tensoactivo se encuentra disuelto tanto en el agua como en el aceite, se pueden obtener distintos tipos de equilibrios de fases que se muestran en la figura IV.1:

- (a) una microemulsión aceite en agua (o/w) en equilibrio con aceite (o): región Winsor I (WI);
- (b) una microemulsión en equilibrio con dos fases, aceite (o) y agua (w); es un punto triple estable del sistema: región Winsor III (WIII);
- (c) una microemulsión (w/o) en equilibrio con agua (w): región Winsor II (WII).

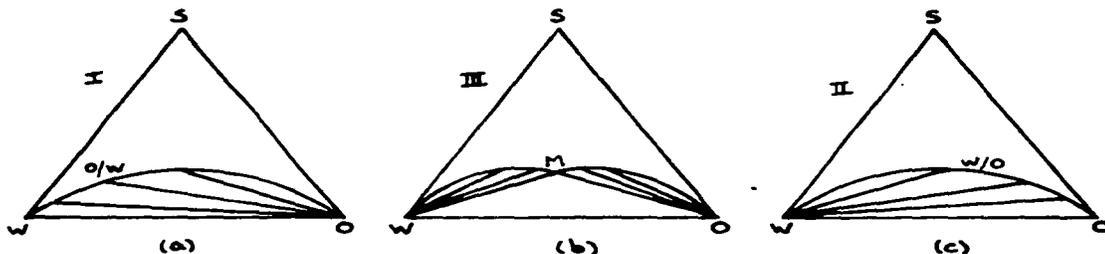


Figura IV.1. Diagramas de fases de un sistema agua - aceite - tensoactivo. Se muestra la coexistencia de las fases (a) aceite - microemulsión aceite en agua, (b) aceite - agua - microemulsión M y (c) agua - microemulsión agua en aceite.

La evolución del diagrama (a) al diagrama (c) refleja la solubilización del tensoactivo del agua al aceite. A esta evolución se le conoce como progresión de Winsor. Los diagramas tipo (a) corresponden al tensoactivo solubilizado en agua y el tipo (c) al tensoactivo solubilizado en aceite. Esta progresión puede obtenerse de distintas formas: para tensoactivos iónicos, la adición de sal o de un alcohol disminuye el efecto hidrofílico y la solubilidad del tensoactivo cambia. Para tensoactivos no iónicos, un aumento en la temperatura juega el mismo papel.

Los diagramas de fase de sistemas reales son mucho más complicados: la inmiscibilidad de agua y aceite no es completa, generalmente exhiben fases de cristal líquido, las mezclas de tensoactivo y cotensoactivo no pueden considerarse como un solo componente y existen sistemas para los que se observan domos cerrados de inmiscibilidad. El triángulo que representa al punto triple no toca al eje agua-aceite y las líneas de unión no parten de los vértices del agua y del aceite puros. Como consecuencia, se observan puntos críticos de pliegue de los puntos dobles en las cercanías de los puntos triples, que se traducen en la desaparición de la coexistencia de tres fases en un punto crítico

terminal (figura II.2). Aún cuando en este caso las fases de aceite y de agua presentan una mayor cantidad de los tres componentes de la mezcla que en el caso de la figura II.1, en este trabajo se llamará aceite a la fase mayoritaria en este componente, agua a la fase rica en agua y microemulsión a la fase rica en tensoactivo. Los trabajos de Kahlweit et al (1983, 1984, 1985, 1986), muestran la gran variedad de diagramas de fases de sistemas que contienen tensoactivos iónicos, no iónicos y el efecto de la adición de un electrolito. Knickerbocker et al (1979) realizaron un estudio sistemático de diferentes mezclas de alcoholes monohídricos, que representan una clase de anfifilos, hidrocarburos y agua salada, mostrando la gran variedad de progresiones de fases que se pueden obtener en estos sistemas.

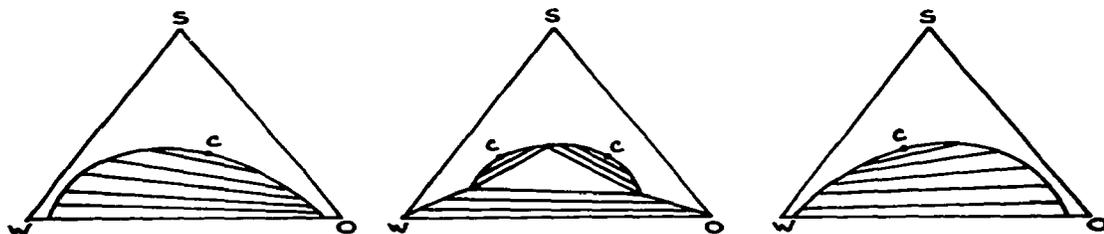


Figura IV.2. Diagrama de fases de un sistema real. Las fases agua y aceite no tocan los vértices del triángulo y se observan puntos críticos de pliegue.

Entre los sistemas que presentan diagramas de fases especiales (Bennett et al, 1982) se encuentran aquellos formados por agua con sal, un hidrocarburo, un alcohol y un alquil aril sulfonato puro (tensoactivo) en los que se observan progresiones de tres a cuatro fases (dos de ellas microemulsiones) a tres fases en función de la temperatura y la salinidad del sistema (figura IV.3). Las cuatro fases en coexistencia son una fase transparente rica en agua salada, una fase transparente rica en aceite, y dos microemulsiones ricas en tensoactivo en la que la superior dispersa una mayor cantidad de luz que la inferior. A

medida que la temperatura aumenta, la fase superior crece a expensas de la fase inferior hasta que el sistema presenta solo tres fases. La microemulsión superior dispersa una mayor cantidad de luz en todo el intervalo de coexistencia de cuatro fases, lo que indica que las dos microemulsiones presentan una composición sustancialmente diferente.

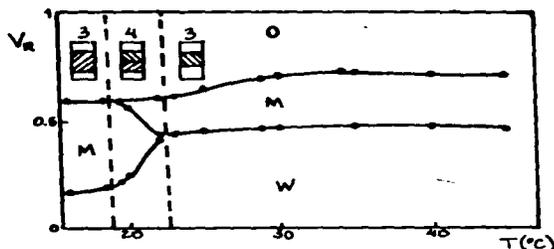


Figura IV.3. Variación del volumen relativo de la región de cuatro fases con la temperatura.

Tomado de Bennett et al (1982).

Las microemulsiones requieren que la tensión interfacial entre el agua y el aceite sea muy baja, usualmente por debajo de las 10^{-2} dinas/cm. Existen dos situaciones conocidas en las que la tensión interfacial es tan baja: una de ellas es la que se presenta en equilibrios de fases que contengan a una microemulsión, y otra a aquella que corresponde al equilibrio de fases en las vecindades del punto crítico. En el primer caso, la intercara tiene un espesor pequeño y está compuesta por una película única de tensoactivo. La tensión interfacial está dominada por la presencia de esta capa y es finita aun cuando la concentración de agua o aceite sea muy baja. En el segundo caso, cuando las dos fases se hacen idénticas, el espesor de la intercara diverge como la longitud de correlación del bulto. Las tensiones interfaciales que se presentan en los puntos triples de aceite-microemulsión-agua se deben a estos dos efectos.

La información experimental acerca del comportamiento de las tensiones interfaciales de las microemulsiones es escasa debido a

la dificultad que implica la medición de estos valores tan pequeños. La medición de las tensiones interfaciales por el método de gota pendiente (Kunieda y Shinoda, 1982) para el sistema $C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_3OH/H_2O/C_{14}H_{30}$, se muestra en la figura IV.4(a). En la región de tres fases, la regla de Antonoff se cumple aproximadamente: γ_{ow} , la tensión interfacial entre el agua y el aceite, ligeramente mayor que $\gamma_{oh} + \gamma_{wm}$, la suma de las tensiones de las intercaras entre el aceite y la microemulsión, y entre el agua y la microemulsión. De hecho se pueden observar lentes aplanados de tensoactivo entre el agua y el aceite. Shinoda (1983) establece que la tensión interfacial entre estas fases disminuye en tanto más pequeña es la diferencia entre los puntos críticos terminales, cuando la cadena hidrocarbonada del tensoactivo crece o cuando la cadena hidrocarbonada del aceite disminuye.

Pouchelon et al (1980, 1981) determinaron las tensiones interfaciales para la mezcla tolueno (47%)/ agua con cloruro de sodio (47%)/ dodecil sulfato de sodio (2%)/ butanol (4%) con la técnica de dispersión de luz (figura IV.4(b)). La secuencia de equilibrios de fases (progresión de Winsor) se produjo cambiando la salinidad S del agua (porcentaje de NaCl en peso en el agua): para $S < 5.4$ se obtuvo una microemulsión O/W en equilibrio con aceite (Winsor I). para $S > 7.4$ una microemulsión W/O en coexistencia con aceite (Winsor II), y para $5.4 < S < 7.4$ un equilibrio de tres fases microemulsión intermedia, agua y aceite (Winsor III). El aspecto de las curvas de tensión interfacial es cualitativamente el mismo que el de el tipo de sistemas que son modelos para la recuperación de petróleo. Las tensiones interfaciales son más bajas en la región Winsor III, y el punto donde las dos tensiones interfaciales de las microemulsiones se hacen iguales se conoce como punto óptimo.

Para este sistema, la cantidad de tensoactivo presente en la microemulsión o en las fases de exceso es muy pequeña y cercana a la concentración micelar crítica (10^{-5} en peso) y no se observa la presencia de gotas: la formación de gotas comienza a alrededor de la concentración micelar crítica. Como en los sistemas micelares simples, las tensiones en las regiones WI y WII son

independientes de la concentración de gotas. Por analogía puede concluirse que las tensiones tan bajas son resultado de la presión superficial alta de la capa de tensoactivo en la intercara. Aunque la fase intermedia de microemulsión en la región VIII no es soluble, las tensiones tan bajas también pueden ser el resultado de la presencia de una capa de tensoactivo.

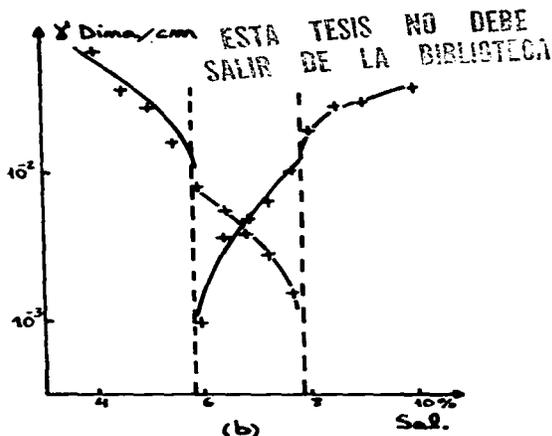
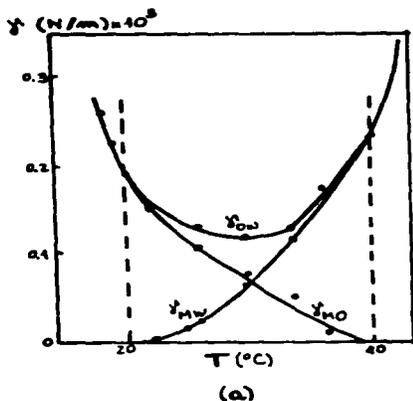


Figura IV.4. Tensiones interfaciales para el sistema (a) $C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_3OH/H_2O/C_{14}H_{30}$ (Kuneda et al, 1982) y (b) agua/dodecano/octilbencen sulfonato de sodio/pentanol (Belloq et al, 1982).

Las tensiones interfaciales para el sistema agua (2 % NaCl)/dodecano/octilbencensulfonato de sodio/pentanol a lo largo de la línea de tres fases (figura IV.4b), fueron determinadas por la técnica del tensiómetro de rotación (Belloq et al, 1982). Se encuentra que la tensión interfacial γ_{OW} es prácticamente igual a la más grande de las tensiones γ_{WH} y γ_{OH} . A medida que la composición de la fase intermedia alcanza a uno de los puntos críticos (microemulsión rica en agua), la tensión γ_{WH} se vuelve ultrabaja, mientras que la tensión γ_{OH} tiene un valor bajo (del orden de 10^{-2} dinas/cm²) muy cercana a γ_{OW} . De la misma forma,

cuando la composición alcanza la del otro punto crítico, es la tensión γ_{OM} la que toma valores muy pequeños, mientras que las otras dos tensiones se vuelven semejantes. Las tensiones ultrabajas se alcanzan en las vecindades de los puntos críticos terminales; lejos de los puntos críticos todas las tensiones son del orden de 10^{-2} dinas/cm. Es importante hacer notar que el punto donde se intersecan las tensiones γ_{OM} y γ_{WM} no ocurre para la microemulsión que contiene cantidades iguales de aceite y agua, sino para una microemulsión rica en agua. Este punto corresponde a la microemulsión con mayor cantidad de tensoactivo.

IV.1. MODELOS DE MICROEMULSIONES.

El primer modelo fenomenológico para microemulsiones desordenadas fue propuesto por Talmon y Prager (1978), quienes consideraron una subdivisión del espacio en poliedros al azar (conocidos como poliedros de Voronoi), que se suponen llenos con aceite o agua de acuerdo a una probabilidad proporcional a la fracción volumétrica de cada componente; el tensoactivo forma una monocapa en la intercara entre las celdas de aceite y agua. El modelo contiene a la energía de la capa de tensoactivo, pero no toma en cuenta la energía de la curvatura de la misma. Sin embargo, aunque el modelo carece de las características importantes que describen a las microemulsiones, es muy valioso ya que ha sido un punto de partida para la formulación de mejores teorías fenomenológicas.

Una de ellas fue propuesta por de Gennes y Taupin (1982); este modelo simplifica al anterior ya que considera la división del espacio en una malla cúbica, cuyas celdas son llenadas al azar por aceite o agua de acuerdo con sus fracciones volumétricas. Este modelo no predice la existencia de puntos triples del sistema, pero sí una región de dos fases que involucra el equilibrio entre dos microemulsiones.

Existe una gran variedad de modelos de malla para mezclas multicomponentes que han sido utilizados para calcular las propiedades de las microemulsiones y sus intercaras. Sin embargo, muchos de los modelos fenomenológicos pierden de vista las características esenciales de la fase bicontinua: ésta es una fase distinta a la fase fluida desordenada ordinaria y existe una frontera que las separa. También se presentan regiones macroscópicas identificables de aceite y agua en la fase bicontinua, mientras que los componentes se mezclan a escala microscópica en la fase desordenada.

Schick y Shih (1986) han propuesto un modelo de espín 1 en campo medio que reproduce las características de la fase bicontinua. El modelo considera que el tensoactivo induce una atracción competitiva entre las moléculas de distinto tipo a una distancia igual al tamaño del tensoactivo, además de las

interacciones atractivas a corto alcance usuales entre las moléculas de la misma clase. Con este modelo se reproduce el diagrama de fases, así como la tensión interfacial entre el agua y el aceite en función de la composición de tensoactivo. Para concentraciones altas de tensoactivo, se obtiene una fase en la que un gran número de paredes de tensoactivo separan distintas regiones de agua y aceite: esta es la fase bicontinua. Posteriormente, ellos mismos (1987), aplicaron un modelo de mezcla de tres componentes equivalente al modelo de Furman et al (1977), descrito en la sección II.3.1. de este trabajo. El cálculo en campo medio consiste en la determinación de los puntos triples y las tensiones interfaciales de las mezclas en el triángulo principal de energía con el parámetro c constante. La variación de los otros dos parámetros a y b se puede interpretar experimentalmente como la variación de la concentración de sal agregada al sistema. El diagrama de tensiones interfaciales que se obtiene en este trabajo, es semejante los obtenidos experimentalmente.

Carneiro y Schick (1988) aplicaron este modelo a un sistema que contiene tensoactivos no iónicos, reemplazando la interacción altamente orientable del puente de hidrógeno entre el agua y el tensoactivo por una interacción efectiva isotrópica dependiente de la temperatura; con este modelo se obtiene la progresión de coexistencia de fases de Winsor. En este trabajo se concluye que el valor bajo de la tensión interfacial se debe a la proximidad de un punto tricrítico a la línea de equilibrio de tres fases.

El modelo que utilizamos en la descripción de las propiedades de superficie de las microemulsiones, tiene su origen en el modelo de Wheeler y Widom (1968) para un sistema de tres componentes definido sobre una malla que abstrae las características esenciales de un sistema compuesto de agua, aceite y tensoactivo, y es isomórfico al modelo de espín $1/2$ en la misma malla. Aún cuando el modelo proporciona una buena descripción de las fases de bulto y de las intercaras de una microemulsión, no es capaz de describir coexistencias de tres fases y puntos críticos terminales. Cuando se escribe la extensión de este modelo (Varea y Robledo, 1986) a un sistema de

seis componentes sobre una malla de tres especies bifuncionales AA (que representa al agua), BB (representando al aceite) y ab (como el tensoactivo, en el que a es la parte polar de la molécula y b la parte no polar de la misma), en la aproximación de campo medio, mapea a las características del modelo de mezcla ternaria de Furman et al. (1977).

IV.2. DIAGRAMAS DE FASES Y PROPIEDADES INTERFACIALES DE UN MODELO DE MICROEMULSIONES.

Robledo (1986, 1988) estableció una generalización del modelo de Wheeler-Widom en la que existen diez diferentes tipos de encuentros entre los extremos de las moléculas bifuncionales AA, BB y ab. Los valores de las energías de interacción asociadas se denotan por ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , ϵ_{BB} , ϵ_{aa} , ϵ_{ab} , ϵ_{bb} , ϵ_{Aa} , ϵ_{Ab} , ϵ_{aB} y ϵ_{bB} , donde $\epsilon < 0$ representa una interacción atractiva. Estos parámetros caracterizan a la mezcla ternaria, y su variación puede interpretarse físicamente para describir algunos de los fenómenos detectados en el comportamiento de las microemulsiones. Este modelo, no exacto ya que considera a los extremos de las moléculas de tensoactivo independientes unos de otros, establece la función de partición gran canónica para una malla formada por dos submallas como

$$\Xi = \sum \Omega Q_{11}^{N_{11}} Q_{22}^{N_{22}} Q_{12}^{N_{12}} Q_{13}^{N_{13}} Q_{23}^{N_{23}} Q_{33}^{N_{33}} \xi_{AA}^{N_{AA}} \xi_{BB}^{N_{BB}},$$

en la que la suma se realiza sobre todas las configuraciones posibles, Ω es el número de distintas formas de colocar N_{AA} , N_{BB} y N_{ab} moléculas en una de las submallas, las N_{ij} son el número de sitios de la submalla que son primeros vecinos, ξ_{ij} son cocientes de actividades y, con $\beta=1/kT$,

$$Q_{11} = 4 \exp(-\beta\epsilon_{AA}) ,$$

$$Q_{22} = 4 \exp(-\beta\epsilon_{BB}) ,$$

$$Q_{12} = 4 \exp(-\beta\epsilon_{AB}) ,$$

$$Q_{13} = 2 \exp(-\beta\epsilon_{Aa}) + 2 \exp(-\beta\epsilon_{Ab})$$

$$Q_{23} = 2 \exp(-\beta\epsilon_{aB}) + 2 \exp(-\beta\epsilon_{bB})$$

y

$$Q_{33} = \exp(-\beta \epsilon_{aa}) + 2 \exp(-\beta \epsilon_{ab}) + \exp(-\beta \epsilon_{bb}).$$

Tomando en cuenta las restricciones para el número total de moléculas y enlaces, es decir

$$2N_{11} + N_{12} + N_{13} = qN_{AA} ,$$

$$N_{12} + 2N_{22} + N_{23} = qN_{BB} ,$$

$$N_{13} + N_{23} + 2N_{33} = qN_{ab} ,$$

y

$$N_{AA} + N_{BB} + N_{ab} = N ,$$

donde q es el número de coordinación de la malla, la función de partición gran canónica se puede escribir como

$$\Xi = Q_{33}^{1/2qN} \int \Omega \xi_{12}^{N_{12}} \xi_{13}^{N_{13}} \xi_{23}^{N_{23}} \lambda_1^{N_{AA}} \lambda_2^{N_{BB}} ,$$

en la que

$$\xi_{12} = \exp(-\beta \Delta_{AB}) = \exp(-2\beta c)$$

$$\xi_{13} = \exp(-\beta \Delta_{Aa})(1 + \exp(-\beta \delta_{13})) / D^{1/2} = \exp(-2\beta b)$$

y

$$\xi_{23} = \exp(-\beta \Delta_{Bb})(1 + \exp(-\beta \delta_{23})) / D^{1/2} = \exp(-2\beta a) .$$

a , b y c corresponden a los parámetros de energía definidos en el modelo de Furman et al. (1977), para la mezcla ternaria empacada; además

$$\lambda_1 = \left[\frac{4 \exp(\beta d_{Aa})}{D} \right]^{1/2q} \zeta_{AA} ,$$

$$\lambda_2 = \left[\frac{4 \exp(\beta d_{Bb})}{D} \right]^{1/2q} \zeta_{BB} .$$

donde

$$D = 1 + \exp(-\beta d_{ab}) + 2 \exp(-\beta(\Delta_{ab} + d_{ab}/2)),$$

$$\Delta_{AB} = \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2,$$

$$\Delta_{Aa} = \epsilon_{Aa} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{aa})/2,$$

$$\Delta_{Bb} = \epsilon_{Bb} - (\epsilon_{BB} + \epsilon_{bb})/2,$$

$$\Delta_{ab} = \epsilon_{ab} - (\epsilon_{aa} + \epsilon_{bb})/2,$$

$$\delta_{13} = \epsilon_{Ab} - \epsilon_{Aa},$$

$$\delta_{23} = \epsilon_{AB} - \epsilon_{bB}, \quad \dots \text{ (IV.1)}$$

$$d_{ab} = \epsilon_{bb} - \epsilon_{aa},$$

$$d_{Aa} = \epsilon_{AA} - \epsilon_{aa},$$

$$d_{Bb} = \epsilon_{BB} - \epsilon_{bb}.$$

El valor y signo de estos parámetros definen el comportamiento del sistema: el parámetro Δ_{AB} , por ejemplo, nos indica el grado de inmiscibilidad del agua y el aceite: si es positivo y grande las moléculas de agua y aceite prefieren a las de su mismo tipo y por tanto, la inmiscibilidad es completa. De esta forma se puede analizar el significado físico de cada uno de estos parámetros. El modelo contiene a la expresión de la energía libre del sistema y por tanto, a la densidad de potencial gran canónico equivalente a la expresión III.4:

$$\begin{aligned} \beta\omega = & \rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + (1-\rho_1-\rho_2) \ln (1-\rho_1-\rho_2) \\ & - q\beta (b\rho_1^2 + a\rho_2^2 + (\hat{a}+\hat{b}-\hat{c})\rho_1\rho_2) - \beta\mu_1\rho_1 - \beta\mu_2\rho_2; \end{aligned} \quad \dots \text{ (IV.2)}$$

q es el número de coordinación de la malla y ρ_i es la densidad de partículas del componente i. La mezcla puede visualizarse como una mezcla binaria con sitios vacíos o como una mezcla ternaria

empacada, en la que la densidad del tercer componente es $(1-\rho_1-\rho_2)$ y los parámetros de energía de interacción que definen a la mezcla son función de la temperatura. Los estados de coexistencia de fases se pueden encontrar estableciendo las condiciones de mínimo sobre la densidad de potencial gran canónico (ecuación IV.2); la coexistencia de fases se determina imponiendo las condiciones de igualdad de presiones, temperaturas y potenciales químicos de los distintos estados. Los potenciales químicos asociados a los componentes de la mezcla, son

$$\mu_1 = \ln \frac{\rho_1}{1-\rho_1-\rho_2} - q \beta [2b\rho_1 + (\hat{a}+\hat{b}-\hat{c})\rho_2]$$

y

$$\mu_2 = \ln \frac{\rho_2}{1-\rho_1-\rho_2} - q \beta [2a\rho_2 + (\hat{a}+\hat{b}-\hat{c})\rho_1]$$

A partir de los datos para la coexistencia de fases, podemos calcular los perfiles de densidad en la malla definida y la tensión interfacial de todas las posibles intercaras presentes en condiciones de equilibrio como se mencionó en el capítulo III.

El conocimiento de los diagramas de fases y de las propiedades de intercara de sistemas binarios y ternarios nos han permitido analizar el comportamiento de las microemulsiones en función de las variables apropiadas a los distintos fenómenos que deseamos estudiar: los diferentes tipos de interacción entre los tres componentes, la salinidad del sistema y la temperatura, entre otros.

Cuando se agrega un electrolito a un sistema formado por aceite, agua y un tensoactivo, los iones disociados producen que el tensoactivo abandone la fase acuosa para colocarse en la intercara o en la fase orgánica. Así, la interacción agua-parte polar del tensoactivo, ϵ_{Aa} , debe cambiar. Una forma de lograr este efecto, es variar el parámetro Δ_{Aa} (cambiando también Δ_{Bb} o manteniéndolo fijo) a temperatura constante; el efecto de la salinidad también aparece variando la temperatura, ya que los parámetros de energía que definen a la mezcla ternaria son

combinaciones de las relaciones (IV.1) y a su vez son función de la misma. Realizamos el cálculo de los diagramas de fases reproduciendo este efecto físico a través de estas condiciones.

Con el objeto de reproducir la progresión de fases de Winsor simétrica (figura IV.1) obtenida con la variación de la salinidad del sistema, fijamos los parámetros (IV.1) de forma que el agua y el aceite fueran prácticamente inmiscibles, $\Delta_{AB} = 0.9$, y el efecto de la salinidad quedará representado por la variación proporcional y simétrica de las cantidades Δ_{Aa} y Δ_{Bb} . Así, si analizamos estos parámetros en función de las energías de interacción ϵ_{ij} , observamos que la interacción agua-agua, agua-parte polar del tensoactivo y aceite-parte no polar del

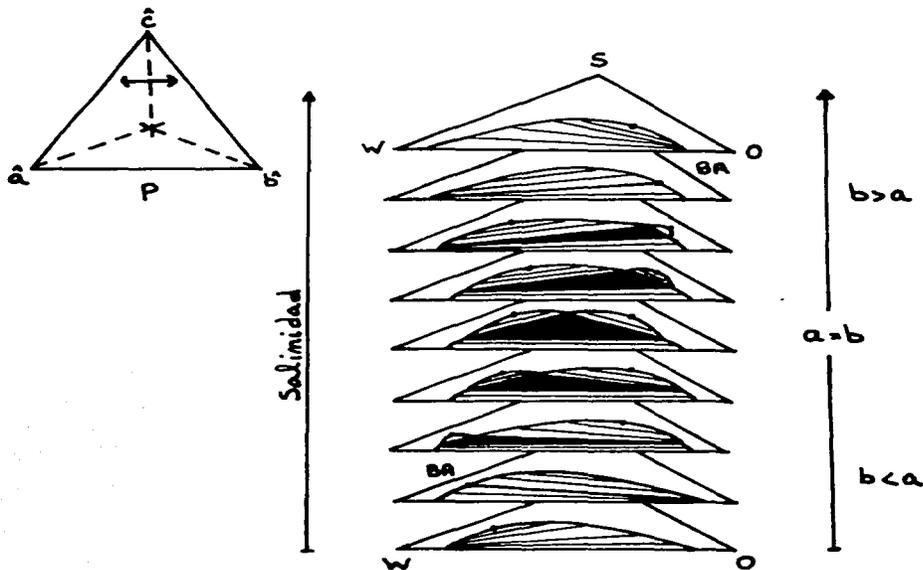


Figura IV.5. Progresión de diagramas de fase en función de la salinidad, para la trayectoria mostrada en el triángulo de energía a la izquierda de la figura.

tensoactivo varían proporcionalmente. Para simplificar el problema, tomamos a todos los demás parámetros iguales a cero.

El cálculo de los estados de equilibrio del sistema equivale en este caso a la determinación isotérmica del diagrama de fases de una mezcla ternaria cuya trayectoria se muestra en el triángulo principal (P) de la figura IV.5: \hat{c} es positiva y constante, mientras que \hat{a} y \hat{b} son positivos pero varían proporcionalmente de forma que se cumple $|\hat{a}|+|\hat{b}|+|\hat{c}|=1$. En esta trayectoria, el sistema presenta una línea de puntos triples que está acotada a un extremo y otro de la misma por puntos críticos terminales (BA).

En la misma figura IV.5, se muestran algunos de los puntos triples obtenidos; los extremos de los triángulos representan a los componentes agua (W), aceite (O) y tensoactivo (S) puros. La composición de las fases en coexistencia se calculó considerando que en cada enlace de la malla pueden encontrarse k moléculas de agua, k de aceite o una sola molécula de tensoactivo. Por tanto,

$$x_i = \frac{k \rho_i}{1 + (k-1)\rho_w + (k-1)\rho_o}, \quad i = W, O,$$

para las composiciones de agua y aceite, y la composición del tensoactivo es $x_s=1-x_w-x_o$. Las fases en equilibrio que se encuentran son una fase que contiene mayoritariamente al componente orgánico (que llamaremos simplemente aceite), una fase acuosa (agua) y una fase con mayor cantidad de tensoactivo que las anteriores (microemulsión).

Si analizamos el conjunto de diagramas en esta figura, en la dirección en que aumenta la salinidad del sistema (\hat{b} o Δ_{Aa} aumenta), observamos que el sistema presenta un punto crítico BA microemulsión-agua de donde parte una línea de puntos triples aceite-microemulsión-agua que termina en otro punto crítico BA en este caso microemulsión-aceite. Cuando $\hat{a}=\hat{b}$, es decir $\Delta_{Aa} = \Delta_{Bb}$, el punto triple es simétrico, es decir, existe la misma cantidad de agua y aceite en la fase de microemulsión. Cuando, a partir de este punto, la salinidad aumenta o disminuye, los puntos triples pierden la simetría y la microemulsión presenta una mayor

cantidad de agua o de aceite. Debido a la cercanía de los dos puntos críticos terminales, debemos esperar que las tensiones interfaciales de las posibles intercaras presenten un valor muy bajo en comparación con la tensión interfacial del sistema agua-aceite puro.

La figura IV.6 muestra la variación de las tensiones interfaciales aceite-agua γ_{OW} , aceite-microemulsión γ_{OM} y agua-microemulsión γ_{WM} ; la forma de la gráfica concuerda cualitativamente con los datos obtenidos experimentalmente (figura IV.4). Las curvas son simétricas debido al tipo de mezcla que calculamos. En esta misma figura se muestran las propiedades de mojado del sistema (Costas et al, 1983): la suma de las dos tensiones interfaciales más bajas $\gamma_{OM} + \gamma_{WM}$ resulta ser menor que la tensión interfacial agua-aceite γ_{OW} . Por tanto, la

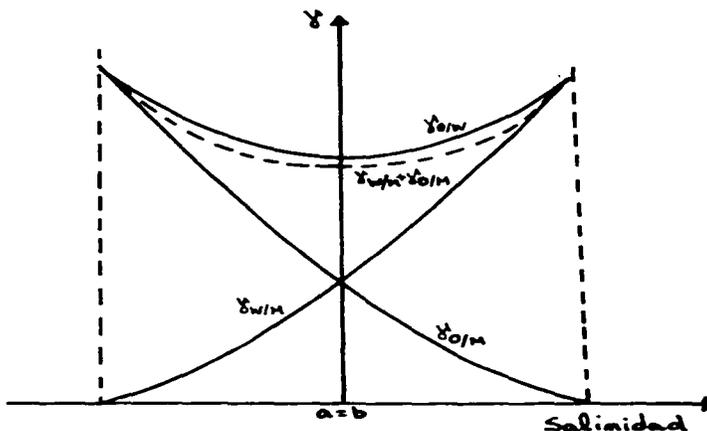


Figura II.6. Gráfica de tensiones interfaciales en función de la salinidad para la mezcla de la figura IV.5.

microemulsión moja a la intercara aceite-agua en todo el intervalo de variación de salinidad; ello significa que la microemulsión se encontrará siempre colocada entre el aceite y el agua.

Los resultados obtenidos concuerdan con los presentados por Shick (1987), quien obtiene la progresión de puntos triples y las propiedades de intercara en función de la salinidad del sistema, utilizando su modelo descrito anteriormente en este trabajo (Shick y Shih, 1986).

Para probar que el efecto de salinidad depende sólo de la variación de la interacción agua-parte polar del tensoactivo, calculamos el diagrama de fases isotérmico ($\beta=2$) de una mezcla con los parámetros $\Delta_{Bb}=0.1$, $\delta_{13}=10.0$, $\delta_{23}=5.0$, $d_{ab}=1.0$, $\Delta_{ab}=0.5$ constantes, en función del parámetro Δ_{Aa} . Esta mezcla corresponde a una ternaria cuya trayectoria en los triángulos de energía se presenta en la figura IV.7. A valores de Δ_{Aa} bajos, la trayectoria inicia en el triángulo de energía Q ($b<0$), donde podemos encontrar estados uniformes y fases ordenadas de tensoactivo en la fase acuosa (Talanquer et al, 1989). Cuando Δ_{Aa} es mayor, la trayectoria cruza al triángulo principal P, región donde se puede localizar la línea de puntos triples equivalente a la progresión de fases de Winsor. La progresión de puntos triples que se obtiene en este caso es similar a la que muestra la figura IV.5; sin embargo, la línea de puntos triples a partir del valor medio de salinidad, $a=b$, alcanza más rápido el punto crítico terminal en un extremo que en el otro.

Esto puede observarse con mayor facilidad en el diagrama de tensiones interfaciales de la misma figura IV.7, ya que el comportamiento no es simétrico; el punto donde las tensiones interfaciales aceite-microemulsión y agua-microemulsión se hacen iguales ocurre a valores de Δ_{Aa} pequeños. La tensión interfacial de las intercara formadas con la microemulsión incrementa rápidamente con este parámetro. El efecto observado implica que el tensoactivo abandona la fase acuosa y se coloca preferentemente en la intercara microemulsión-aceite, cuya tensión interfacial disminuye rápidamente. En este caso también, la suma de tensiones $\gamma_{OH} + \gamma_{WH}$ es menor que la tensión γ_{OW} , lo

que implica que la microemulsión siempre moja a la intercara aceite-agua. La tensión interfacial aceite-agua en presencia de una cantidad muy pequeña de jabón, son un orden de magnitud mayor que las tensiones de las intercara que involucran a las microemulsiones.

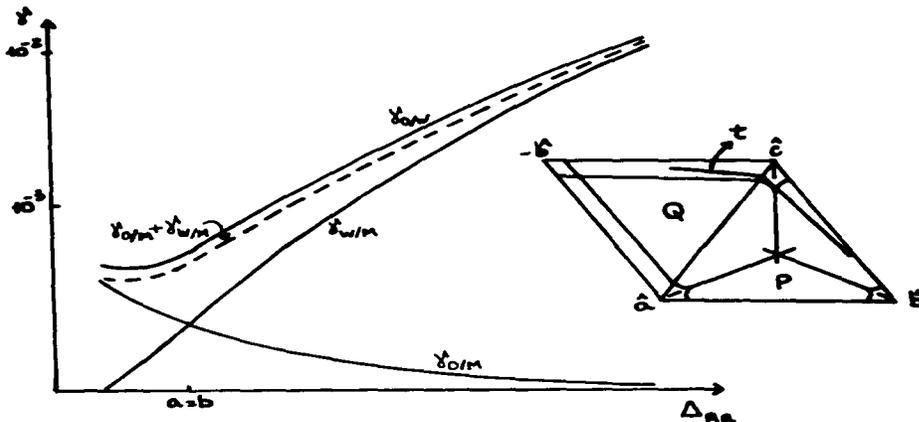


Figura IV.7. Diagrama de tensiones interfaciales en función del parámetro Δ_{Aa} y trayectoria en el triángulo de energía.

El comportamiento de los sistemas que forman microemulsiones se ha estudiado experimentalmente, en muchos casos, en función de la temperatura. Para valores fijos de las relaciones entre las c_{ij} contenidas en el modelo que utilizamos, podemos aplicar la dependencia explícita con la temperatura de los parámetros de energía a, b y c (ecuaciones IV.1), con el objeto de determinar los posibles diagramas de fases de diferentes mezclas ternarias. Aquí presentamos el análisis de varias trayectorias en el espacio de los parámetros de energía y la forma de los diagramas de fases que reproducen.

La trayectoria en función de la temperatura que producen los parámetros $\Delta_{AB}=0.9$, $\Delta_{Aa}=-0.1$, $\Delta_{Bb}=0.1$, $\delta_{13}=10.0$, con los demás

valores iguales a cero, se presenta en la figura IV.8. En ella observamos que a bajas temperaturas la trayectoria inicia en el triángulo Q (con $\hat{\alpha} < 0$) y a temperaturas mayores cruza al triángulo principal de energía P. Físicamente, estos parámetros corresponden a mezclas binarias asociadas que presentan domos de inmiscibilidad con uno o dos puntos críticos terminales. En la misma figura IV.8 se muestran los diagramas de fases asociados a las tres mezclas binarias; las mezclas aceite-tensoactivo y aceite-agua presentan domos de inmiscibilidad simples con un punto crítico de solubilidad superior. La temperatura crítica de solubilidad superior de la mezcla agua-aceite es mucho mayor que la correspondiente a la mezcla aceite-tensoactivo. La mezcla

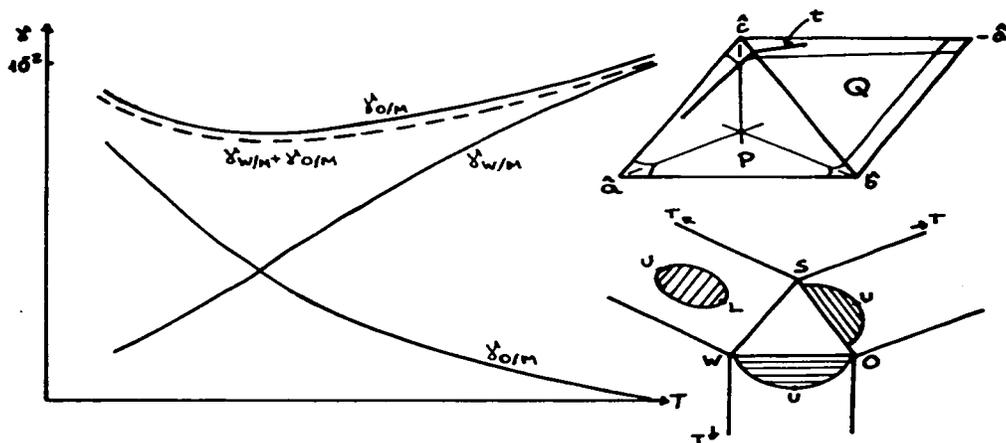


Figura IV.8. Tensiones interfaciales en función de la temperatura para la mezcla ternaria de la trayectoria que se muestra.

agua-tensoactivo presenta un domo de inmiscibilidad cerrado con un punto crítico de solubilidad superior colocado a una temperatura muy alta. El comportamiento cualitativo de estas tres

mezclas binarias es equivalente al reportado por Kahlweit et al (1986) para un sistema agua-aceite-tensoactivo no iónico.

El comportamiento del sistema ternario es similar al de los casos anteriores (figura IV.5). Encontramos una línea de puntos triples acotada por dos puntos críticos terminales BA que reproduce de nuevo la progresión de fases de Winsor. La figura IV.8 muestra el diagrama de tensiones interfaciales para esta mezcla, y su comportamiento es el reportado experimentalmente para microemulsiones; los valores de la tensión interfacial para el sistema con microemulsiones es del orden de cien veces menor que el valor de la tensión para el sistema aceite-agua puro. Los resultados obtenidos para este sistema son equivalentes a los presentados por Carneiro y Shick (1988), quienes reemplazan la interacción de puente de hidrógeno entre el agua y el tensoactivo iónico por una interacción efectiva isotrópica y dependiente de la temperatura, que produce el comportamiento de un tensoactivo no iónico.

Existen sistemas reales de cinco componentes que presentan coexistencia de cuatro fases, dos de ellas microemulsiones de distinta composición (Bennett et al, 1982); algunos modelos han podido predecir la posible coexistencia de dos microemulsiones (de Gennes, 1982). En la equivalencia del modelo para microemulsiones que hemos utilizado con el modelo de Furman et al, (1977), podemos encontrar valores de los parámetros que definen una mezcla que presenta coexistencia de cuatro fases. La figura IV.9 muestra, para una mezcla con $\Delta_{Aa} = 0.0835698$, $\Delta_{Bb} = 0.1$, $\delta_{13} = 10.0$, la trayectoria en los parámetros \hat{a} , \hat{b} y \hat{c} en función de la temperatura que produce la progresión de tres a cuatro a tres fases; en este caso existe un sólo valor de temperatura a la cual cuatro fases se encuentran en coexistencia. Dos de estas fases son microemulsiones, una rica en agua y otra rica en aceite.

En la misma figura presentamos el diagrama ternario de composiciones, donde observamos que a bajas temperaturas (β alta), el sistema presenta puntos triples agua - microemulsión - aceite hasta temperatura cero. A $\beta = 21.09375$, el sistema presenta un punto de cuatro fases, que desaparece al aumentar la temperatura. La línea de puntos triples posterior al punto

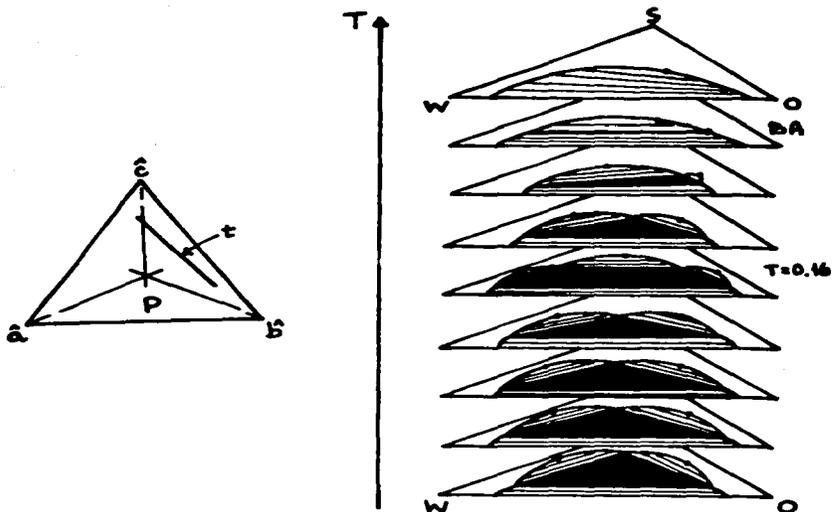


Figura IV.9. Diagrama de fases para una mezcla que presenta un punto de cuatro fases, dos de ellas microemulsiones de distinta composición.

cuádruple, desaparece en un punto crítico terminal BA. Para comparar con los resultados obtenidos experimentalmente (Bennett et al, 1982) se graficó la composición de aceite en cada una de las fases para esta progresión, y se encontró que el diagrama es similar al reportado que contenía baja cantidad de sal que se muestra en la figura IV.10.

Calculamos las tensiones de todas las posibles intercaras presentes, que mostramos en la figura IV.11. Para la intercara entre la microemulsión rica en agua (WM) y la microemulsión rica en aceite (OM) existe un solo valor de tensión interfacial, ya que el punto de cuatro fases es único. A temperaturas menores que la temperatura del punto cuádruple, los puntos triples

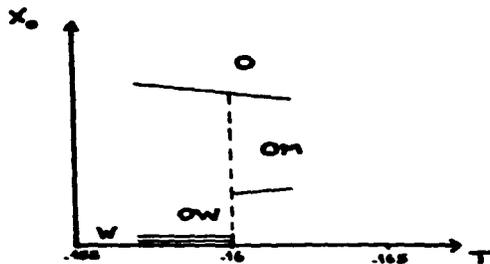


Figura IV.10. Composición del aceite (x_o) vs temperatura para una mezcla que presenta dos microemulsiones en coexistencia.

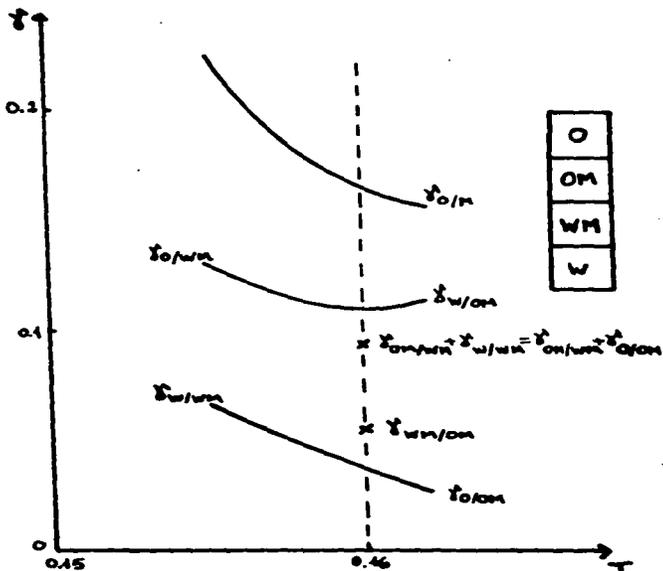


Figura IV.11. Tensiones interfaciales para un sistema que presenta coexistencia de dos microemulsiones.

corresponden al agua - aceite - microemulsión rica en agua; a temperaturas mayores, la microemulsión observada es la rica en aceite. En este caso encontramos que las dos microemulsiones se colocan, en el punto de cuatro fases, entre el agua y el aceite, con la microemulsión rica en aceite formando una intercara con el aceite, y la microemulsión rica en agua formando una intercara con el agua; para los puntos triples, tanto a temperaturas bajas como a temperaturas altas, la microemulsión moja a la intercara entre el agua y el aceite.

El análisis de los diagramas de fases que produce este modelo, se puede extender para mezclas que en ciertas condiciones presentan una línea de cuatro fases y la posibilidad de fases ordenadas. Para simplificar la búsqueda de estos diagramas, escribimos la ecuación que define al parámetro de energía b de la forma

$$\exp(-\beta b) = \frac{\exp(-\beta\Delta) (\exp(-\beta\delta) + \exp(\beta\delta))}{D_{ab}^{1/2}}$$

en la que

$$\Delta = (\epsilon_{Aa} + \epsilon_{Ab} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{ab})/2$$

$$\delta = -(\epsilon_{Aa} - \epsilon_{Ab})/2 \quad y$$

$$D_{ab} = 2 + \exp(-\beta(\epsilon_{aa} - \epsilon_{ab})) + \exp(-\beta(\epsilon_{bb} - \epsilon_{ab})).$$

Δ mide la diferencia entre la interacción agua-tensoactivo y la interacción agua-agua y tensoactivo-tensoactivo (fijamos los valores $\epsilon_{ab} = \epsilon_{aa} = \epsilon_{bb}$, es decir, los extremos de la molécula de tensoactivo interaccionan de la misma forma). Si Δ es positivo, las moléculas del mismo tipo presentan una mayor energía de atracción que las moléculas de distinta clase. δ es una medida de la diferencia en energía de interacción entre el agua y los dos extremos de la molécula de tensoactivo. Si $\delta > 0$, la interacción entre el agua y la parte polar del tensoactivo es mayor que su

diferente clase que se pueden encontrar en los cuatro triángulos de energía P, R, S y Q. En las áreas que delimitan estas líneas podemos encontrar coexistencia de fases uniformes y fases ordenadas. La descripción detallada de este diagrama se puede encontrar en el artículo de Talanquer et al (1989).

Aquí determinamos varias trayectorias en este espacio, que se presentan en la figura IV.12 y en la representación de los triángulos de energía en la figura IV.13. Las trayectorias se definen (figura IV.12) para los casos 1, 2, 3 y 6 en función del parámetro \hat{c} , ya que $\hat{a}=\hat{b}$; para las trayectorias 4 y 5 se grafica en función de \hat{b} , ya que $\hat{a}=\hat{c}$. En la gráfica de los triángulos de energía (figura IV.13) se muestra la variación de la temperatura para ejemplificar la existencia de máximos y mínimos en las trayectorias de la figura IV.12. La trayectoria (1) produce un diagrama de fases en el que se observa una línea de puntos cuádruples. Este sistema se estudia en detalle, tanto en sus propiedades de bulto como en sus propiedades de intercara. Para las demás trayectorias, se muestra el diagrama de fases cualitativo temperatura-composición de las mezclas binarias asociadas agua - tensoactivo W/S, aceite - tensoactivo O/S y aceite - agua O/W, y la progresión de diagramas de fases en el triángulo de composiciones de la mezcla ternaria en función de la temperatura. Para estas trayectorias, existen ciertos valores de la temperatura a los que el sistema presenta fases cristalinas ordenadas; el cálculo en malla se realiza considerando que el sistema presenta una estructura cúbica simple dividida en dos submallas. Las fases ordenadas presentes se identifican observando la composición de agua, aceite y tensoactivo en cada una de las submallas. En la descripción de los diagramas de fase se detallará la estructura de las fases ordenadas observadas.

En los diagramas que presentaremos a continuación, las líneas continuas significan transiciones de fase de primer orden (o coexistencia de fases). Las regiones sombreadas indican las regiones de metaestabilidad o inestabilidad del sistema; así, un triángulo sombreado implica que cualquier sistema que se prepara a una composición dentro del triángulo evolucionará al estado de tres fases. Las líneas discontinuas implican transiciones de fase

equilibrio de dos fases. Los dos puntos criticos son del tipo

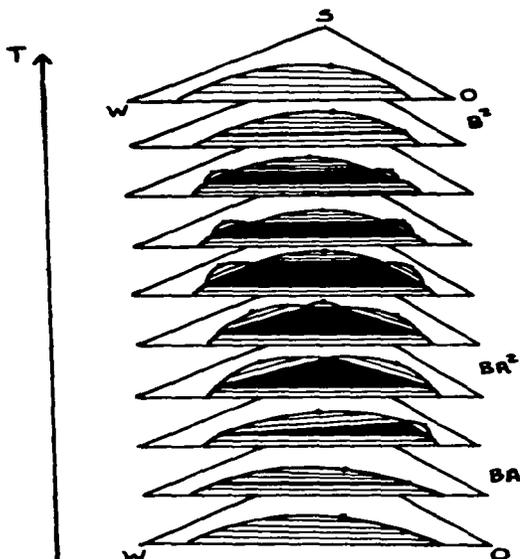


Figura IV.14. Progresión de diagramas de fases para una mezcla que presenta una línea de cuatro fases.

agua - microemulsión rica en agua y aceite - microemulsión rica en aceite. A temperaturas bajas, la línea de cuatro fases termina en un BA^2 , es decir, se hacen críticas las dos micromulsiones; a partir de este punto crítico, se observa una línea de tres fases que termina en un BA del tipo microemulsión - aceite. Esta progresión se observa también en el diagrama IV.15 donde se presenta la variación de la composición de aceite de las

diferentes fases en función de la temperatura, que es equivalente al reportado experimentalmente por Bennett et al (1982).

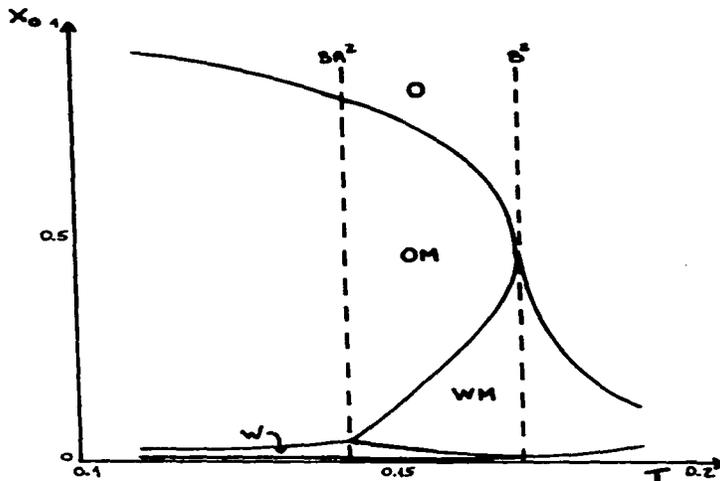


Figura IV.15. Composición de aceite vs temperatura para una mezcla que presenta una línea de cuatro fases.

En la figura IV.16 se muestra el diagrama de tensiones interfaciales para este sistema. A temperaturas altas tres tensiones se hacen iguales y a temperaturas bajas, sólo dos de ellas se vuelven iguales. En la región de cuatro fases, podemos observar entonces seis intercaras: agua-aceite (OW), agua-microemulsión orgánica (W-OM), aceite-microemulsión acuosa (O-WM), aceite-microemulsión orgánica (O-MO), agua-microemulsión acuosa (W-WM), microemulsión acuosa-microemulsión orgánica (WM-OM). Como la mezcla es simétrica, se tiene que $\gamma_{W-OM} = \gamma_{O-WM}$ y $\gamma_{O-OM} = \gamma_{W-WM}$. Para analizar las propiedades de mojado de este sistema, nos conviene etiquetar a las tensiones de la forma: $\gamma_1 = \gamma_{OW}$, $\gamma_2 = \gamma_{W-OM} = \gamma_{O-WM}$, $\gamma_3 = \gamma_{O-OM} = \gamma_{W-WM}$ y $\gamma_4 = \gamma_{OM-WM}$. Si

realizamos la suma de las tensiones $\gamma_3 + \gamma_4$ observamos que ésta es menor que la tensión γ_2 ; esto significa que, en cualquier arreglo posible, la microemulsión orgánica moja siempre a la intercara microemulsión acuosa-aceite, y que la microemulsión acuosa moja siempre a la intercara microemulsión orgánica-agua. Para el caso de la intercara agua-aceite, se cumple que $\gamma_1 > \gamma_2 + \gamma_4$, es decir, la microemulsión acuosa o la microemulsión orgánica siempre moja a la intercara agua-aceite. Completando el esquema, podemos decir que las dos microemulsiones se encuentran mojando a la intercara agua-aceite; además la microemulsión acuosa se coloca entre el agua y la microemulsión orgánica, y la microemulsión orgánica entre la acuosa y el aceite.

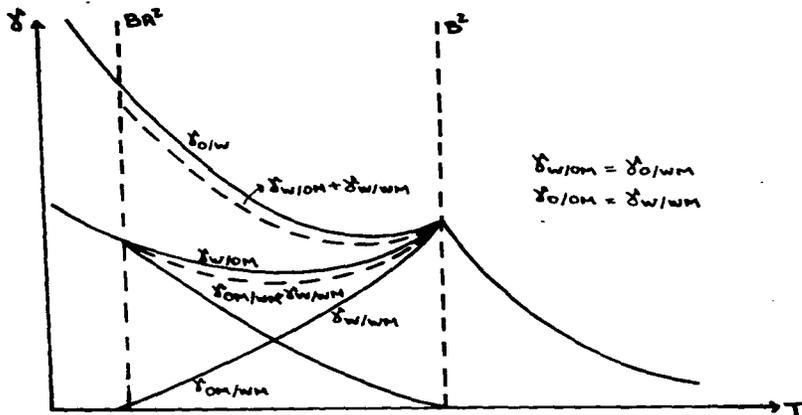


Figura IV.16. Tensiones interfaciales y análisis de las propiedades de mojado para la mezcla descrita en la Figura IV.12.

Trayectoria 2. Esta trayectoria, que corresponde a los valores de los parámetros $\Delta = 3.05$, $\delta = 4$ y $c = 1$, con $\hat{a} = \hat{b}$, es la etiquetada 2 en la figura IV.12 y IV.13. Esta mezcla ejemplifica a un sistema en el que el agua y el aceite son muy poco miscibles, y

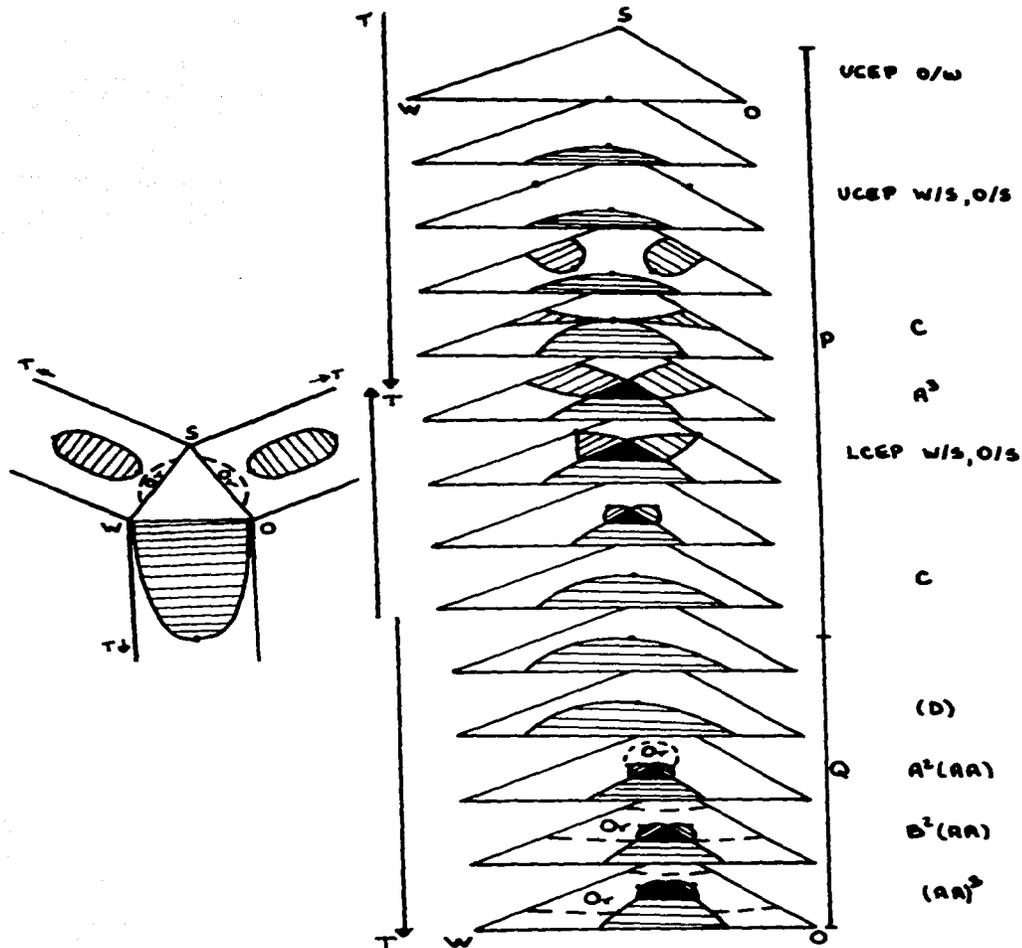


Figura IV.17. Progresión de diagramas de fases en composición para la mezcla de la trayectoria (2). Se muestran los diagramas cualitativos de las mezclas binarias asociadas.

en el que las interacciones agua-agua y tensoactivo-tensoactivo son en promedio mayores que la interacción agua-tensoactivo. A temperaturas altas, la trayectoria inicia en el triángulo P, cruza dos veces una línea de puntos tricríticos C presentando un mínimo y un máximo, cambia al triángulo R donde cruza dos líneas de puntos críticos, (D) y $(B^2)(AA)$ para terminar en la región de coexistencia de tres fases cristalinas $(AA)^3$.

La figura IV.17 muestra la progresión de diagramas de fases con temperatura. A la izquierda de la progresión, mostramos el esquema cualitativo de la mezclas binarias asociadas a la ternaria. Dos de ellas, las mezclas agua-tensoactivo y aceite-tensoactivo, presentan domos de inmiscibilidad cerrados; como la trayectoria se desplaza a lo largo de las mezclas simétricas $\hat{a}=\hat{b}$, el punto crítico superior y el punto crítico inferior ocurren a la misma temperatura para las dos mezclas. La mezcla aceite-agua presenta un domo de inmiscibilidad simple con un punto crítico de miscibilidad superior. Si analizamos el comportamiento de la mezcla ternaria, observamos que a baja temperatura el sistema presenta una región de estabilidad de fases ordenadas (Or) y una línea de puntos triples entre fases ordenadas $(AA)^3$. Una de estas tres fases presenta en una submalla la misma composición de agua y aceite con una cantidad muy pequeña de tensoactivo. La otra submalla contiene mayoritariamente a las moléculas de tensoactivo. La segunda fase en coexistencia es una en la que una submalla presenta mayoritariamente aceite, y la otra submalla composiciones iguales de aceite y tensoactivo. La tercera fase es equivalente a ésta última intercambiando a las moléculas de aceite por moléculas de agua. A medida que aumenta la temperatura, la línea de tres fases desaparece en un punto crítico $B^2(AA)$ para dar una línea de puntos triples entre dos fases uniformes y una fase ordenada; a su vez, esta línea termina en un punto crítico (D), después del cual ya no encontramos fases ordenadas estables. A temperaturas mayores encontramos puntos de dos fases uniformes, donde la trayectoria cambia de triángulo hasta que toca un punto tricrítico C, de donde emerge una línea de puntos triples de fases uniformes. Dos de los domos que corresponden a los triples

tocan los extremos del triángulo a la temperatura de los puntos críticos inferiores de las mezclas binarias W/S y O/S. Los puntos triples permanecen hasta la temperatura que corresponde a otro punto tricrítico C; si aumentamos la temperatura observamos solo puntos dobles en el sistema: se alcanza la temperatura de los puntos críticos superiores de las mezclas W/S y O/S, posteriormente el punto crítico de la mezcla O/W y finalmente, a temperaturas muy altas, el sistema no presenta coexistencia de fases.

Trayectoria 3. Cuando variamos el parámetro $\Delta=3.105$, es decir aumentamos la interacción entre moléculas del mismo tipo, con $\delta=4$ y $c=1$, la trayectoria conserva la misma forma que la anterior, excepto que atraviesa la línea de cuatro fases (A^4) del triángulo

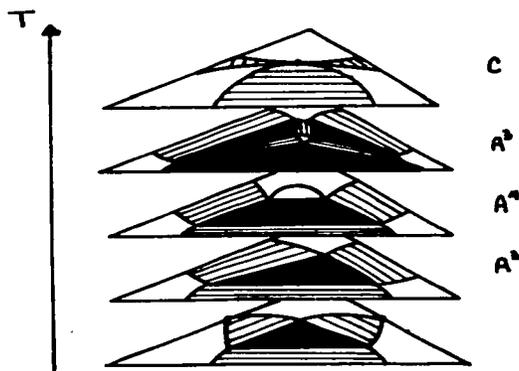


Figura IV.18. Sección de la progresión de diagramas de fases para una mezcla que presenta un punto de coexistencia de cuatro fases.

P (figura IV.12). La trayectoria en los triángulos de energía es la misma que la de la trayectoria (1) (figura IV.13). La progresión de diagramas de fase en este caso es igual a la anterior, pero con la presencia de un punto cuádruple. En la figura IV.18 se muestra la diferencia: en la región entre la línea de puntos tricríticos C y la línea de A^4 , encontramos tres puntos triples a una misma temperatura; estos triples se convierten en un punto de cuatro fases (que existe a una sola temperatura) y que desaparece en un punto triple simétrico al disminuir la temperatura.

Trayectoria 4. Con $\Delta=3.3$, $\delta=4$ y $a=c=1$, obtenemos la trayectoria número 4 de la figura IV.12. La trayectoria inicia en el triángulo P; a medida que disminuye la temperatura, el sistema pasa por un punto tricrítico C, de donde emerge una línea de puntos triples A^3 que termina en un punto crítico BA. Posteriormente cambia al triángulo Q, donde se observan fases ordenadas hasta temperatura cero, pasando por un punto crítico (B)A. La figura IV.13 muestra la trayectoria sobre $\hat{a}=\hat{c}$ en los triángulos de energía.

El comportamiento de las mezclas binarias asociadas así como la progresión de diagramas de fases para la mezcla ternaria se muestra en la figura IV.19; la mezcla binaria agua tensoactivo presenta un domo de inmiscibilidad cerrado y una región de estabilidad de una fase ordenada a baja temperatura. Las mezclas aceite - tensoactivo y aceite - agua presentan domos de inmiscibilidad simple. A baja temperatura la mezcla ternaria presenta, en el triángulo Q, una fase ordenada estable en cuya estructura se observa una submalla ocupada preferentemente por moléculas de agua y la otra submalla por moléculas de tensoactivo.

Esta fase ordenada se encuentra en coexistencia con una fase uniforme rica en aceite. Después de pasar por un punto crítico (B)A, desaparece la fase ordenada y al cambiar al triángulo P, se observa sólo equilibrios entre fases uniformes. Encontramos un punto crítico BA que corresponde a la temperatura del punto crítico inferior de la mezcla binaria O/S y posteriormente una

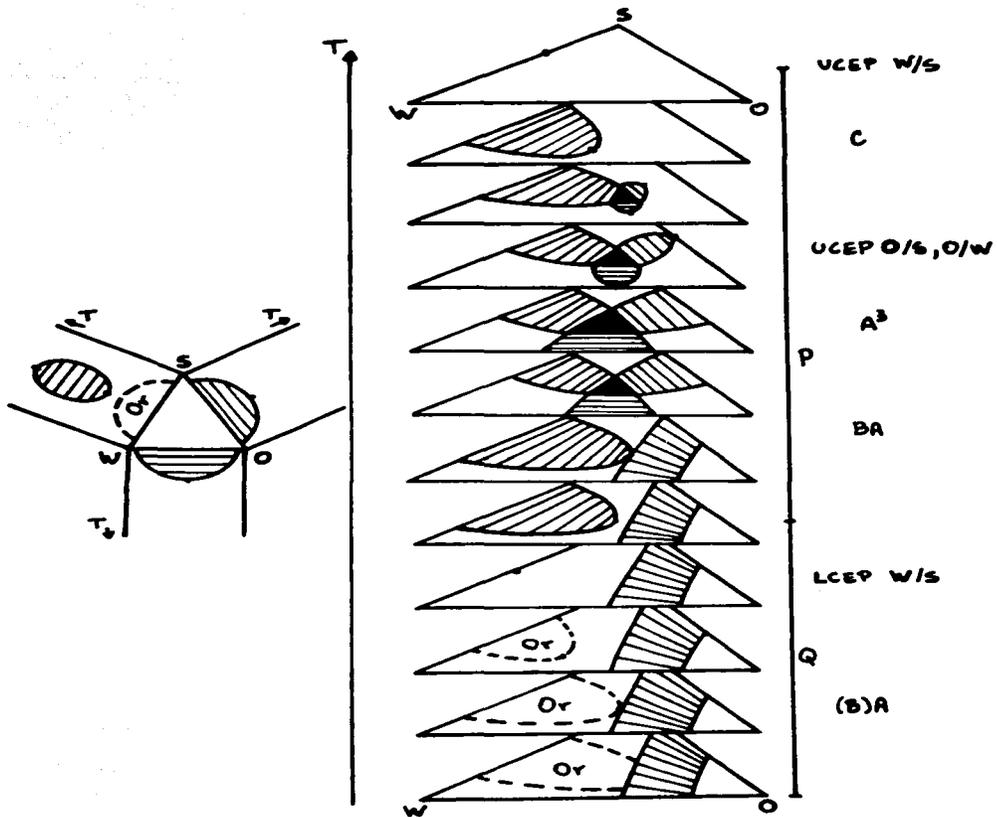


Figura IV.19. Pogración de diagramas de fases en composición para la mezcla de la trayectoria (4).

línea de puntos triples hasta el punto tricrítico C, por arriba de la temperatura de los puntos críticos superiores de las mezclas binarias W/S y O/W. A temperaturas más altas, el sistema solo presenta puntos de dos fases y posteriormente solubilidad completa. Este diagrama presenta características similares al presentado por Kahlweit et al (1986) para un sistema que contiene un tensoactivo no iónico.

Trayectoria 5. Si cambiamos el valor de los parámetros $a=c=3$, los pares aceite-agua y aceite-tensoactivo son aún más inmiscibles que en el sistema anterior, observamos que la trayectoria (figura IV.12) se modifica: el sistema no atraviesa la línea de puntos tricríticos C, sino que atraviesa dos veces la línea de puntos críticos BA; la trayectoria en los triángulos de energía está sobrepuesta a la trayectoria (4). La progresión de diagramas de fases correspondiente se presenta en la figura IV.20.

Las mezclas binarias asociadas, en este caso, presentan el comportamiento mostrado en la misma figura. Las mezclas S/O y O/W presentan domos de inmiscibilidad simples con un punto crítico superior. La mezcla W/S presenta un domo de inmiscibilidad cerrado y una región de estabilidad de fases ordenadas. La mezcla ternaria presenta, a bajas temperaturas, coexistencia de una fase uniforme y una fase ordenada; la fase cristalina tiene la misma estructura que en el caso anterior. La fase ordenada desaparece cuando la trayectoria cambia al triángulo P, después de presentar un punto crítico (B)A. En el triángulo principal, la mezcla presenta una línea de puntos dobles que evoluciona a partir de la temperatura del crítico inferior de la mezcla W/S, y termina en una línea de puntos triples en un punto crítico BA. La coexistencia de tres fases termina en otro punto BA de la misma especie, y a temperaturas altas pasa por el crítico superior de las mezclas binarias W/O y O/S, posteriormente por el crítico superior de la mezcla W/S hasta que se vuelve completamente miscible.

Trayectoria 6. Cuando el parámetro c se vuelve negativo, $c=-0.5$, la mezcla agua-aceite presenta miscibilidad completa. Con $\Delta=3.5$ y

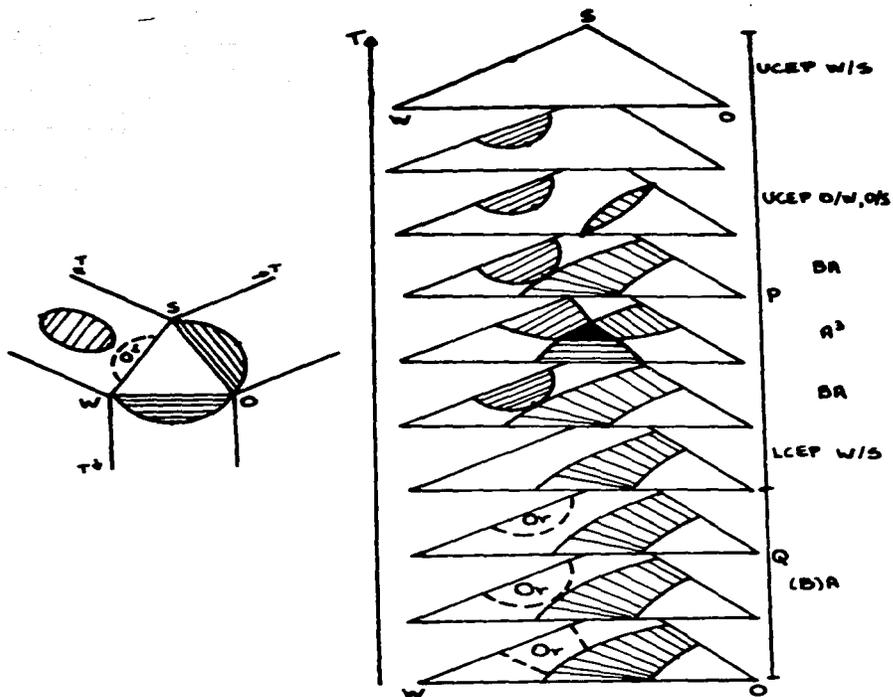


Figura IV.20. Progresión de diagramas de fases en composición para la mezcla (5).

$\delta=4$, la trayectoria que se obtiene es la marcada con 6 en la figura IV.12 y IV.13. Esta trayectoria se obtiene en los triángulos S y Q de la mezcla ternaria; a temperaturas bajas, inicia en la región de coexistencia de tres fases ordenadas $(AA)^3$, y por los puntos críticos $(BB)(AA)$ y $((D))$, para después cambiar de triángulo al Q, donde se obtienen puntos de equilibrio fase ordenada-uniforme A(AA) que terminan en un punto crítico

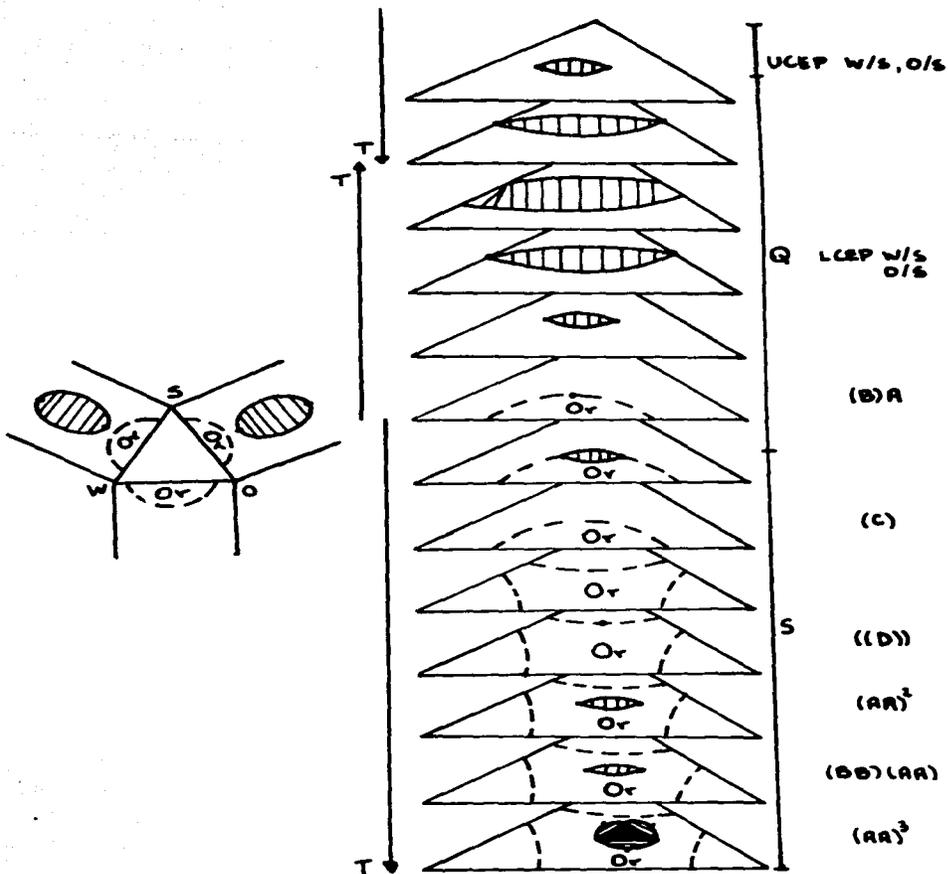


Figura IV.21. Diagramas de fases en composición para la mezcla de la trayectoria (6).

(B)A. La trayectoria muestra un máximo y un mínimo dentro del triángulo Q.

En la figura IV.21, se observa el comportamiento de las mezclas binarias asociadas. En este caso, las mezclas W/S y O/S son iguales: presentan un domo de inmiscibilidad cerrado y una región de estabilidad de fases ordenadas. La mezcla agua-aceite presenta una región de fases ordenadas. La mezcla ternaria muestra, desde temperatura cero, una línea de coexistencia de tres fases ordenadas: una de las fases cristalinas contiene preferentemente en una submalla moléculas de tensoactivo, y en la otra cantidades iguales de agua y aceite. La segunda fase ordenada en coexistencia presenta una submalla ocupada preferentemente por un número mayor de moléculas de agua que de tensoactivo, y la otra submalla ocupada por un número mayor de moléculas de tensoactivo que de aceite. La tercera fase en coexistencia es equivalente a la última descrita intercambiando agua por aceite. Esta línea de puntos triples termina en un punto crítico (BB)(AA) para dar una línea de coexistencia de dos fases ordenadas, que desaparece en un ((D)). Posteriormente, aparece un punto tricrítico (C) de donde emerge otra línea de puntos triples que termina ahora en un (B)A ya en el triángulo Q. La coexistencia de fases uniformes se conserva a temperaturas mayores que los puntos críticos inferiores y superiores de las binarias W/S y O/S hasta miscibilidad total a temperaturas muy altas.

IV.3. CONCLUSIONES.

Con un modelo de malla para una mezcla ternaria bajo la aproximación de campo medio, hemos analizado el comportamiento de un sistema formado por agua, aceite y tensoactivo en diferentes situaciones. El modelo reproduce cualitativamente la dependencia de los diagramas de fases y de las propiedades de superficie con la salinidad y la temperatura; la variedad de comportamientos encontrados nos ha permitido comparar con algunos resultados experimentales encontrados en la literatura.

El modelo permite predecir la progresión de fases de Winsor, lograda por medio de la variación de la interacción entre el agua y la cabeza polar del tensoactivo, lo que resulta equivalente a la adición de sal a un sistema de este tipo. El efecto de la temperatura sobre los parámetros de interacción produce el mismo comportamiento. La predicción de las tensiones interfaciales concuerda con los escasos resultados experimentales reportados en la literatura; el valor tan bajo de la tensión interfacial de las microemulsiones se debe, en este modelo, a la cercanía de puntos tricríticos a la línea de tres fases de la mezcla ternaria.

Dada la equivalencia del modelo con el formulado para una mezcla ternaria, podemos predecir la existencia de dos microemulsiones de distinta composición y propiedades en condiciones de coexistencia de cuatro fases, reportados experimentalmente para un sistema de cinco componentes.

El análisis posterior de diferentes situaciones físicas nos indica la riqueza de los diagramas de fases que pueden calcularse a partir del modelo; la existencia de domos de inmiscibilidad cerrados en las mezclas binarias asociadas a la ternaria y de fases ordenadas, nos permite realizar una comparación más detallada con el experimento, ya que los sistemas que contienen tensoactivos presentan en la realidad diagramas de fases muy complejos. Aún cuando el modelo es sencillo, la cantidad de información que contiene permite enriquecer la descripción de los sistemas que contienen moléculas anfifílicas.

V. CONCLUSIONES GENERALES.

Los modelos bajo la aproximación de campo medio ha sido una de las formas más utilizadas para el estudio de una amplia variedad de sistemas fisicoquímicos. Los resultados que han producido ha permitido conocer con un alto grado de confiabilidad el comportamiento global de las fases de bulto y ha proporcionado información valiosa acerca de las propiedades de las intercaras asociadas a las fases en coexistencia de diversos sistemas.

En este trabajo, se han aplicado dos modelos en campo medio para mezclas multicomponentes al estudio de las propiedades del agua líquida, los cristales líquidos nemáticos y las microemulsiones. En los dos primeros casos, mostramos la versatilidad del modelo al determinar las características más importantes del comportamiento anómalo del agua líquida y de los diagramas de fases de un cristal líquido nemático. La concordancia cualitativa de nuestros resultados con los reportados experimentalmente es sorprendente. En el caso del agua líquida, el efecto de los parámetros de interacción y del volumen de exclusión produce el comportamiento anómalo de la mayoría de sus propiedades para un mismo conjunto de parámetros que definen al modelo. La mayoría de los modelos que han sido utilizados no han podido reproducir al mismo tiempo estas propiedades.

Por otro lado, la determinación de los diagramas de fases de un cristal líquido nemático con este modelo, que contiene algunas de las características de la teoría de Maier-Saupe para cristales líquidos, nos ha permitido obtener la transición de fase nemático-isotrópico, caracterizar el orden de la transición en función del número de orientaciones consideradas en el modelo y del parámetro de anisotropía, la transformación de primer a segundo orden bajo la acción de un campo externo y la transición de fase reentrante. Todas estas propiedades, determinadas bajo el contexto de las mezclas multicomponentes, muestran que aún cuando el modelo no considera las interacciones orientacionales de las moléculas que forman al cristal líquido nemático, reproduce cualitativamente varias de las características encontradas experimental y teóricamente por medio de modelos más complicados.

El modelo de malla aplicado al estudio de las microemulsiones, ha mostrado la gran variedad de comportamientos que predice. La determinación de las propiedades de bulto de este tipo de sistemas, nos ha permitido construir las progresiones de fase que se obtienen cuando un sistema formado por agua, aceite y tensoactivo se ve afectado por la adición de un electrolito o una variación de la temperatura del sistema. En este caso, también hemos podido reproducir las propiedades de las intercaras asociadas a las fases en coexistencia, obteniendo cualitativamente el mismo comportamiento observado experimentalmente. En nuestro modelo, el valor tan bajo de la tensión interfacial se obtiene debido a la cercanía de la línea de tres fases a los puntos tricríticos de la mezcla.

Cuando analizamos los diagramas de fases globales para sistemas de este tipo en diferentes situaciones físicas, observamos la existencia adicional de fases ordenadas que enriquecen el comportamiento de los mismos. La predicción cualitativa de los datos experimentales reportados se vuelve sencilla en la medida en que los parámetros asociados al modelo pueden describir las características físicas más importantes de las mezclas que contienen sustancias tensoactivas.

VI. BIBLIOGRAFIA.

- Alben R., Phys. Rev. Lett., 30, 778, (1973).
- Alben R. J. Chem. Phys., 59, 4299, (1973).
- Angell C A., J. Phys. Chem., 75, 3698, (1971)
- Baxter R.J., "Exactly Solved Models in Statistical Mechanics", Academic Press, N.Y., (1982).
- Bell G.M., J. Math. Phys., 10, 1753, (1969).
- Bell G.M., Lavis D.A., J. Phys. A3, 427, (1970).
- Bellocq A.M., Bourbon D., Lemanceau B., Fourche G., J. Coll. Int. Sci. 89, 427, (1982).
- Ben-Naim A. en "Water, a Comprehensive Treatise", F. Franks Ed. Vol. 1, Cap. 11, p. 413, Plenum, New York (1972).
- Bennett K., Davis H.T., Scriven L.E., J. Phys. Chem., 86, 3917, (1982).
- Bernal J.D., Fowler R.H., J. Chem. Phys., 78, 1962, (1933).
- Binder K., en "Phase Transitions and Critical Phenomena", editado por C. Domb y J. Lebowitz (Academic Press, London), Vol. 8, (1983).
- Cahn J.W., J. Chem. Phys., 66, 3667, (1977).
- Carneiro G.M. and Shick M., en prensa (1988).
- Chandler D., "Introduction to Statistical Mechanics", Oxford University Press, N.Y. (1987).
- Chandrasekhar S. "Liquid Crystals", Cambridge University Press. Cambridge (1977).
- Chen Z. and Deutch J.M., J. Chem. Phys., 80, 2151, (1984).
- Costas M.E. "Propiedades de mojado de la mezcla binaria de van der Waals", Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM. (1983).
- Costas M.E., Varea C., Robledo A., Phys. Rev. Lett., 51, 2394, (1983).
- Dahl L.W., Andersen H.C., J. Chem. Phys, 78, 1962, (1983).
- Dahl L.W., Andersen H.C., J. Chem. Phys, 78, 1980, (1983).
- de Gennes P.G., "The Physics of Liquid Crystals", Oxford University Press, London (1974).
- de Gennes P.G., Rev. Modern Physics 57, 827, (1985).
- de Gennes P.G. and Taupin C. , J. Phys. Chem., 86, 2294,

(1982).

- Dietrich S., "Wetting Phenomena", en "Phase Transitions and Critical Phenomena", editado por C. Domb y J. Lebowitz (Academic Press, London), Vol. 12, (1988).
- Dietrich S., preimpreso (1989).
- Ebner C., Saam W.F., Phys. Rev. Lett, 38, 1486. (1977).
- Evans R., Adv. in Physics, 28, 143, (1979).
- Evans R., Course of Lectures at Les Houches School on "Liquids at Interfaces". (1988).
- Fan C. and Stephen M.J., Phys. Rev. Lett., 25, 500, (1970).
- Franks F. ed. "Water, a Comprehensive Treatise", Plenum , New York, Vols. 1-7. (1973-1982).
- Frieser M.J., Phys. Rev. Lett. 24, 1041, (1970).
- Furman D., Dattagupta S. y Griffiths R. Phys.Rev. B15, 441, (1977).
- Furman D. y Griffiths R. Phys.Rev. A 17, 1139, (1978).
- Gelbart W.M., J. Phys. Chem., 86 , 4298, (1982).
- Gray G. Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals. Academic Press, London, (1962).
- Gubbins K.E., Shing K.S., Street W.B., J. Phys. Chem, 87 , 4573 (1983).
- Jhon M.S., Eyring H., Annu. Rev. Phys. Chem., 27, 45 (1976).
- Kahlweit M., Lessner E., Strey R., J Phys. Chem., 87, 5032, (1983).
- Kahlweit M., Lessner E., Strey R., J. Phys. Chem., 88, 1937, (1984).
- Kahlweit M., Strey R., Haase D., J. Phys. Chem., 89, 163, (1985).
- Kahlweit M., Strey R., Firman P., J. Phys Chem., 90, 671, (1986).
- Kell G.S., J. Chem. Eng. Data, 12 , 66, (1967).
- Kell G.S., J. Chem. Eng. Data, 15 , 119, (1970).
- Kell G.S., en "Water, a Comprehensive Treatise". F. Franks Ed. Vol. 1, Cap. 10, p. 1753, Plenum, New York, (1972).
- Keyes P.H., Phys. Lett. 67A, 132, (1978).
- Kirckerbocker B.M., Pesheck C.V., Scriven L.E., Davis H.T., J. Phys. Chem., 83, 1984, (1979).

- Kunieda H., Shinoda K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1777 (1982).
- Langevin D., Microemulsions and liquid crystals, in Advances in liquid crystals, G.H. Brown Ed. Academic Press, N.Y. (1986).
- Langevin D., Accounts in Chemical Research, 21, 255, (1988).
- Moldover M.R., Cahn J.W., J. Chem. Phys, 207, 7, 1073, (1980).
- Nakanishi H., Fisher M.E., Phys. Rev. Lett., 49, 1565 (1982).
- Navascués G., Rep. Prog. Phys., 42, 1131, (1979).
- Némethy G., Scheraga H.A., J. Chem. Phys., 36, 3401 (1962).
- Overbeek J.T.G., de Bruyn P.L. and Verhoeckx F. Surfactants. Th.F. Tadros Ed. Academic Press (1984).
- Pandit R.M., Shick M., Wortis M., Phys. Rev. B26, 5112 (1982)
- Pouchelon A., Meunier J., Langevin D., Cazabat A.M., Le Journal de Physique Lettres, 41, L-239, (1980).
- Pouchelon A., Chatenay D., Maunier J., Langevin D. J. Coll. Int. Sci. 82, 418 (1981)
- Robledo A., "Las transiciones Interfaciales", Ciencia (Academia de la Investigación Científica), 35, 125, (1984).
- Robledo A. Europhysics Lett. 1, 303, (1986).
- Robledo A., Statistical Mechanics for Micellar Solutions and Microemulsions. World Scientific Pub. Co. Singapore (1988).
- Robledo A. y Varea C., J. Stat. Phys. 26, 513, (1981).
- Robledo A., Faraday Transactions II, J. Chem. Soc., 1841, (1986).
- Rowlinson J.S., Widom B., "Molecular Theory of Capillarity", (Clarendon, Oxford), (1982).
- Sanchez G., "Propiedades Termodinámicas de fluidos con puentes de hidrógeno", Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (1986).
- Sánchez G., Costas M.E., Varea C., J. Chem. Phys., 86, 2966, (1987).
- Schmidt J.W., Moldover M.R., J. Chem. Phys., 79, 379, (1983).
- Schmidt J.W., Moldover M.R., J. Chem. Phys, 84, 4563, (1986).
- Scott R.L., van Konynenburg P.H., Discudd. Faraday Soc., 49, 87, (1970).
- Shick M. and Shih W., Phys. Rev B34, 1797, (1986).
- Shick M. and Shih W., Phys. Rev. Lett., 59, 1205, (1987).
- Special Issue: Liquid Crystals. Physics Today May (1982).

- Stanley H.E., Telxeira J., J. Chem. Phys., 73, 3404. (1980).
- Stimson H.F., Am. J. Phys., 23, 614, (1955)
- Sullivan D.E., Phys. Rev. B20, 3991, (1979).
- Sullivan D.E., Telo da Gama M.M., en "Fluid Interfacial Phenomena", editado por C.A. Croxton (Wiley, N.Y.), (1986).
- Talanquer V., Varea C., Robledo A. "Sublattice Ordered Phases of the Griffiths' three component model", Aceptado en Phys. Rev. B. (1989a).
- Talanquer V., Varea C., Robledo A. "Global Phase diagram for binary alloys with one magnetic component", Aceptado en Phys. Rev. B. (1989b).
- Talmon Y., and Prager S., J. Chem. Phys., 69, 2984, (1978).
- Tarazona P., Telo da Gama M.M., Evans R., Molecular Physics, 49, 283 (1983).
- Trejo L.M., Gracia J., Varea C., Robledo A., en prensa en Europhysics Lett., (1989).
- van Konynenburg P.H., Scott R.L. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 298, 495, (1980).
- Varea C., Valderrama A. and Robledo A., J. Chem. Phys., 73, 6265, (1980).
- Varea C. and Robledo A., Phys. Rev. A33, 2760, (1986).
- Wheeler J.C. and Widom B., J. Am. Chem. Soc.
- Widom B., J. Stat. Phys., 19, 563, (1978).
- Widom B., J. Phys. Chem., 86, 869, (1982).