



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO

57  
2ED

FACULTAD DE QUIMICA

ECUACION DE ESTADO DE UNA  
MEZCLA MICELAR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

RUBEN DAVID ZARATE REYES



MEXICO, D. F.

1996

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:**

**PRESIDENTE  
VOCAL  
SECRETARIO  
1er SUPLENTE  
2do SUPLENTE**

**Dr. ALBERTO ROBLEDO NIETO  
Dr. AUSTER VALDERRAMA CANO  
Dra. CARMEN VAREA GILABERT  
Dr. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN  
Dra. MARIA EUGENIA COSTAS BASIN**

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
INSTITUTO DE FISICA, U. N. A. M.**

**ASESORA:  
Dra. Carmen Varea Gilabert**

**SUSTENTANTE:  
Rubén David Zárate Reyes**

**Agradezco a la Dra. Carmen Varea la paciente dirección de este trabajo.**

**A la memoria de Víctor Manuel Zárate Reyes.**

## ÍNDICE

Capítulo 1	1
Capítulo 2	3
Capítulo 3	31
Capítulo 4	35
Comentarios y conclusiones	48
Bibliografía	50

## **CAPÍTULO I : INTRODUCCIÓN**

Las discontinuidades en el comportamiento y propiedades físicas que se presentan cuando un sistema sufre una transición de fase, han llamado la atención de los científicos por muchos años. En particular, existe gran interés por el estudio de fenómenos asociados con los puntos críticos, tales como el de el equilibrio líquido-vapor o el de el ferromagnetismo (*punto de Curie*). Muy pronto se reconoció que las discontinuidades estaban asociadas con las interacciones existentes entre los constituyentes microscópicos de los sistemas. Sin embargo; pareció por mucho tiempo, imposible, tratar de hacer un estudio detallado mediante la mecánica estadística. Durante las últimas décadas del siglo *XIX* y las primeras del siglo *XX*, se dieron explicaciones fenomenológicas que parecían dar cuenta de las discontinuidades y generaban una visión detallada de las mismas. La era moderna del estudio de las transiciones de fase, empieza en 1944, cuando *Onsager* logra desarrollar el cálculo mecano-estadístico exacto para un modelo simple de átomos con interacciones, el *modelo de Ising* bidimensional. La solución que presentó demostraba que las teorías "clásicas" previas no eran confiables en sus predicciones cuantitativas, lo que generó un gran estímulo para explorar el verdadero comportamiento de los sistemas cerca de las discontinuidades y los puntos críticos.

Esta tesis está dedicada al estudio del diagrama de fases de sistemas micelares (microemulsiones). Estos sistemas son de naturaleza multicomponen-

te, están tipificados por la mezcla agua-jabón-aceite y se caracterizan por su capacidad para generar agregados microscópicos; propiedad que le confiere al sistema global características especiales, entre las que destaca el poseer un diagrama de fases rico, pero más bien complicado. Presentaremos las propiedades y características más importantes de las microemulsiones y sus diagramas de fases, además de hacer una revisión del modelo de Ising y de algunas de las distintas aproximaciones y soluciones que se han obtenido. El modelo de Ising es una de las formas más sencillas de abordar el problema de las transiciones de fase, además de ser uno de los modelos más trabajados por dar resultados que reproducen bastantes características de los sistemas reales, y nuestro trabajo emplea una generalización de este modelo. Damos también una pequeña revisión de los modelos que se han utilizado en el estudio de las microemulsiones para pasar al desarrollo de nuestro trabajo, que en esencia, consiste en un modelo para una mezcla micelar unidimensional.



## **CAPÍTULO II : ANTECEDENTES**

### **2.1 Microemulsiones**

El estudio de la microestructura y diagramas de fases de las microemulsiones y soluciones de surfactantes ha ocupado un lugar especial en la Fisicoquímica. El término microemulsión fue utilizado por primera vez por *T. P. Hoar* y *J. H. Schulman* en 1943, para designar a las fases termodinámicamente estables, de sistemas compuestos por dos solventes inmiscibles (de los que el agua y el aceite son prototipos), y un surfactante, y que son claras, isotrópicas y poco viscosas; además de que las fracciones volumétricas de los solventes forman la mayor parte del sistema. Las microestructuras que las constituyen tienen dimensiones lineales del orden de 100 Å, cerca de 100 veces más pequeñas que aquellas correspondientes a las de las emulsiones.

La microestructura global de este tipo de sistemas es de especial interés debido a la formación de dominios por parte de los solventes inmiscibles, generando una estructura, cuyas unidades son los dominios, y en cuyas interfases se localizan las moléculas de surfactante.

El diagrama de fases de un sistema surfactante-agua, puede ser muy complicado, si la concentración del primero no es muy pequeña, ya que se podrá observar la aparición de fases tipo cristal líquido liotrópico, de origen micelar. Para observar la aparición de micelas, que son los agregados formados por autoasociación del surfactante, la temperatura ha de ser mayor a una temperatura crítica (de micelización), y la concentración del surfactante deberá rebasar un valor crítico (concentración micelar crítica).

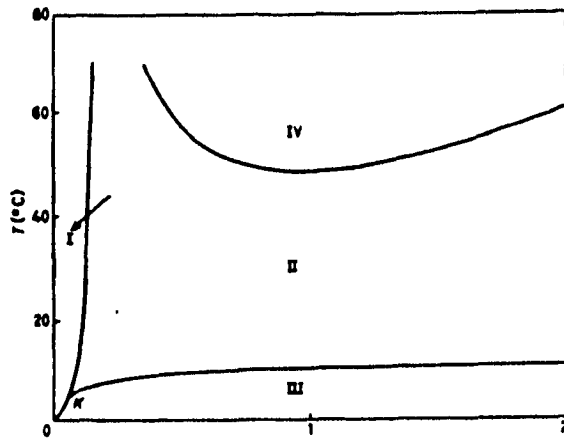


Figura 1. Diagrama de fases de la solución de un surfactante.

La figura 1 muestra el diagrama de fases de una solución de surfactante, en la región de baja concentración. La zona I representa la solución de monómeros del surfactante, la zona II representa una solución isotrópica de micelas esféricas, la zona III representa cristales del surfactante en equilibrio con monómeros del mismo y en la zona IV se representa el equilibrio entre dos fases micelares distintas. Entre las fases tipo cristal líquido mejor caracterizadas, se encuentran la fase lamelar; que se compone de bicapas de las moléculas del surfactante, en las cuales las cadenas hidrofóbicas se orientan hacia el interior de la bicapa, quedando las cabezas polares en contacto con el agua, que ocupa los pequeños espacios entre bicapa y bicapa; la fase hexagonal; en la que las micelas tienen forma de cilindros alargados, que se empaquetan hexagonalmente; y la fase cúbica; en la que se tiene empaquetamiento de micelas en un arreglo cúbico, formando una fase bicontinua (figura 2).

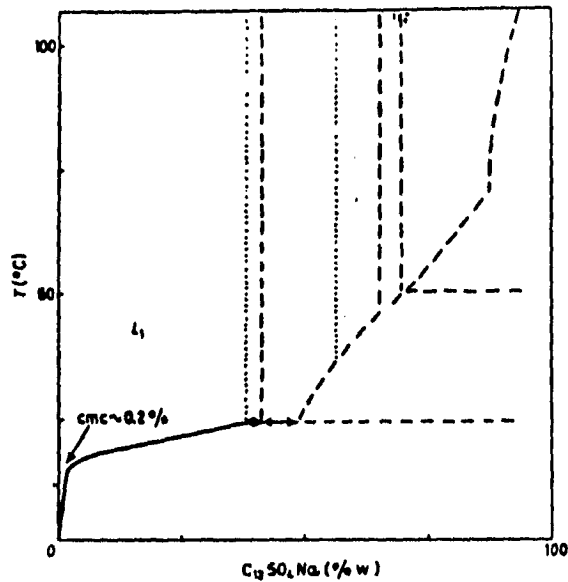


Figura 2. Diagrama de fases para el sistema dodecilsulfato de sodio-agua.

El problema de en qué fase se encuentra un sistema dado depende de la naturaleza de las moléculas del surfactante, de las interacciones entre los agregados, de la temperatura y de la concentración del surfactante, sin embargo; cada tipo de empaquetamiento está restringido a ciertos intervalos de concentración. Así, una solución micelar isotrópica se convertirá a la fase cúbica cuando la fracción volumétrica de surfactante alcance el 50 %, configuración en la que puede permanecer sólo hasta antes que la fracción volumétrica del surfactante alcance el 74 %, composición en la cual adopta el empaquetamiento hexagonal, que puede mantener hasta que la fracción volumétrica del surfactante sea del 91 %, punto desde el cual sólo la fase lamelar puede existir.

Las microemulsiones presentan, además, propiedades especiales con las que se pueden caracterizar:

1) Curvatura de la película interfacial de surfactante. Además de la presencia de microestructuras tipo gotitas (de agua en aceite o de aceite en agua, englobados en surfactante), se presenta una microestructura de dominios interconectados, cuando las fases volumétricas de agua y aceite son muy parecidas. La película interfacial de surfactante presentará una curvatura espontánea hacia el agua, si la cabeza polar es muy abultada; o hacia el aceite, si la cola hidrofóbica es la parte más abultada.

2) Progresiones de fase de Winsor. Para los sistemas compuestos por cantidades iguales de agua y aceite, con una pequeña cantidad de surfactante, es posible observar, mediante la adición progresiva de un electrolito o de un cosurfactante (generalmente un alcohol de cadena corta), las progresiones de fase microemulsión + aceite en exceso, agua en exceso + microemulsión + aceite en exceso, microemulsión + agua en exceso; debido al cambio en la curvatura espontánea de la película interfacial.

3) Tensiones interfaciales ultrabajas. La existencia de microemulsiones requiere de tensiones interfaciales muy bajas, cuyos valores comúnmente son menores a  $10^{-2}$  dinas/cm.

4) Comportamiento crítico anómalo. En los diagramas  $T$  vs composición se presentan puntos críticos inferiores y curvas de inmiscibilidad cerradas y asimétricas.

## 2.2 Modelo de Ising

En algunos metales como el *Fe* y el *Ni*, una fracción finita de los espines de los átomos se polariza en la misma dirección de manera espontánea, dando lugar a un campo magnético macroscópico. A este fenómeno se le llama

ferromagnetismo. Esto sucede siempre y cuando la temperatura sea menor a una temperatura característica del material, conocida como temperatura de Curie. Por encima de la temperatura de Curie, los espines estarán orientados aleatoriamente, de tal manera que el campo magnético desaparecerá. Cuando nos aproximamos a la temperatura de Curie, el calor específico tiende a infinito. El modelo de Ising simula la estructura de un ferromagneto. Su característica más importante, es el hecho de que el modelo bidimensional da lugar a un tratamiento exacto en mecánica estadística. Es el único ejemplo no trivial de una transición de fase que se puede resolver con rigor matemático.

En el modelo de Ising, el sistema considerado es un arreglo de  $N$  puntos fijos llamados sitios de malla, que forman una malla periódica  $n$ -dimensional ( $n=1,2,3$ ). A cada sitio de malla se le asocia una variable de espín  $s_i$  ( $i=1,\dots,N$ ), que es un número con valor  $+1$  o  $-1$ . No hay más variables. Si  $s_i = +1$ , decimos que el  $i$ ésimo sitio tiene su espín hacia arriba, y si  $s_i = -1$  decimos que tiene su espín hacia abajo. El conjunto de los números  $\{s_i\}$  especifica completamente una configuración del sistema. La energía del sistema en la configuración especificada por el conjunto  $\{s_i\}$  se define como

$$E\{s_i\} = - \sum_{\langle ij \rangle} \varepsilon_{ij} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i \quad (1)$$

donde  $\langle ij \rangle$  denota una pareja de espines que son primeros vecinos entre sí. Físicamente,  $\langle ij \rangle$  y  $\langle ji \rangle$  son la misma pareja, por lo que en la suma sólo hay  $\gamma N/2$  términos; donde  $\gamma$  es el número de primeros vecinos de todos los sitios. La energía de interacción  $\varepsilon_{ij}$  y el campo magnético externo  $H$  son constantes conocidas. La geometría de la malla tiene presencia en el problema a través de

$\gamma$  y  $\varepsilon_{ij}$ . Por simplicidad consideramos el caso de interacciones isotrópicas, esto es, todas las  $\varepsilon_{ij}$  serán iguales a un número determinado,  $\varepsilon$ . De esta forma, la energía será

$$E\{s_i\} = -\varepsilon \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i \quad (2)$$

El caso  $\varepsilon > 0$  corresponde al ferromagnetismo, y el caso  $\varepsilon < 0$  a el anti-ferromagnetismo. La función de partición es

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \exp(-\beta E\{s_i\}) \quad (3)$$

donde cada  $s_i$  puede tomar los valores  $\pm 1$  de forma independiente.

Este problema (caso unidimensional) fué originalmente propuesto por Lenz y resuelto por uno de sus estudiantes; Ising, en su tesis doctoral (1925). Dado que el modelo revelaba la inexistencia de transición de fase, fué olvidado pronto y retomado hasta los 1930's por *Bragg* y *Williams* (1934, 1935), *Bethe* (1935) y *Peierls* (1936), como modelo para una aleación binaria.

El modelo bidimensional fué resuelto, por primera vez, de manera exacta, por Lars Onsager (1944). Encontró que había una transición de fase, caracterizada en este caso por un calor específico que divergía logarítmicamente.

### 2.2.1 Ausencia de magnetización espontánea (modelo unidimensional)

Cuando todos los espines están alineados, la energía está en el mínimo absoluto y la entropía es cero. Si creamos una frontera que separe a 2 dominios, invirtiendo todos los espines a partir del sitio donde queremos la frontera, como se muestra en la figura,



Figura 3. Frontera separando 2 dominios.

la energía se incrementará por  $2\varepsilon$ , pero la entropía se incrementará, a su vez, por  $k \ln(N-1)$  ya que tenemos  $N-1$  formas de colocar la frontera. Así, el cambio de energía libre de Helmholtz asociado con la creación de 2 dominios (1 frontera) es

$$\Delta A = 2\varepsilon - kT \ln(N-1) \quad (4)$$

Para  $T > 0$  y  $N \rightarrow \infty$ , la separación del sistema en 2 dominios disminuye la energía libre de Helmholtz. Por lo tanto se crearán más dominios hasta que los espines estén orientados aleatoriamente. De aquí que no pueda haber magnetización espontánea en modelos unidimensionales a  $T > 0$ .

En un modelo antiferromagnético, donde  $\varepsilon < 0$ , el análogo de la magnetización espontánea es una magnetización alternada, en la que cada espín se encuentra entre dos espines con orientación contraria a la suya. En los modelos unidimensionales para antiferromagnetos no puede presentarse dicha magnetización alternada a  $T > 0$ . Para ver esto, podemos dividir mentalmente la malla antiferromagnética en dos submallas interpenetradas; una ocupada por

espines orientados en una de las direcciones, y la otra ocupada por espines orientados en la dirección opuesta. Pedir que exista magnetización alternada en la malla antiferromagnética equivale a pedir que cada submalla presente magnetización espontánea. Esto no sucede a  $T > 0$ , ya que el argumento expuesto para la malla ferromagnética, puede aplicarse a cada submalla por separado. Esto quiere decir, según nuestra discusión, que a  $T > 0$ , el modelo de Ising unidimensional no exhibe transición de fase. Sin embargo; en el cero absoluto sí se pueden presentar transiciones de fase en sistemas unidimensionales, que de hecho, pueden visualizarse en el laboratorio.

Peierls fué el primero en demostrar (1936) que el modelo bidimensional presentaría magnetización espontánea por debajo de una temperatura finita.

### 2.3 Aproximación de Bragg-Williams

En el modelo de Ising, la energía de la malla en una configuración determinada no depende de la distribución de espines sobre los sitios de malla, sino, exclusivamente de los números  $N_+$  y  $N_{++}$ , que representan el número de sitios ocupados por espines orientados hacia arriba y el número de parejas de espines, primeros vecinos entre sí, orientados hacia arriba, respectivamente. Se dice que el número  $\frac{N_+}{N}$  es una medida del orden a largo alcance en la malla, y que  $N_{++}/(\gamma N/2)$  es una medida del orden a corto alcance.

Definiendo los parámetros de orden a largo y corto alcance,  $L$  y  $\sigma$  respectivamente



$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{1}{2}(L+1) \quad (-1 \leq L \leq +1) \quad (5)$$

$$\frac{N_{\uparrow\uparrow}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \frac{1}{2}(\sigma+1) \quad (-1 \leq \sigma \leq +1)$$

podemos probar que

$$\sum_{(ij)} s_i s_j = \frac{1}{2} \gamma N (2\sigma - 2L + 1) \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^N s_i = NL$$

Así, el parámetro de orden a largo alcance promedio es la magnetización por partícula. La energía por espín es

$$\frac{1}{N} E(L, \sigma) = -\frac{1}{2} \epsilon \gamma (2\sigma - 2L + 1) - HL \quad (7)$$

La aproximación de Bragg-Williams consiste en considerar que "no hay orden a corto alcance aparte del que es consecuencia del orden a largo alcance". Más precisamente, la aproximación consiste en hacer  $N_{\uparrow\uparrow} / (\frac{1}{2}\gamma N) \approx (N_{\uparrow}/N)^2$  o

$$\sigma \approx \frac{1}{2}(L+1)^2 - 1 \quad (8)$$

Según esta aproximación, la energía es

$$\frac{1}{N}E(L) \approx -\frac{1}{2}\epsilon\gamma L^2 - HL \quad (9)$$

A partir de la ecuación (9), la expresión para la función de partición es

$$Q(H, T) = \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\beta N \left(\frac{1}{2}\epsilon\gamma L^2 + HL\right)\right) \quad (10)$$

La suma se extiende sobre todos los conjuntos  $\{s_i\}$ , pero el sumando depende sólo de  $L$ . Por lo tanto necesitamos el número de conjuntos  $\{s_i\}$  que tienen la misma  $L$ . De acuerdo con la ecuación (5),  $N_+$  determina a  $L$ . El número que buscamos es el número de formas de escoger  $N_+$  cosas de entre  $N$ , es decir,

$$\frac{N!}{N_+!(N-N_+)!}. \text{ Así}$$

$$Q(H, T) = \sum_{L=0}^{+1} \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}N(1+L)\right]!\left[\frac{1}{2}N(1-L)\right]!} \exp\left(\beta N \left(\frac{1}{2}\epsilon\gamma L^2 + HL\right)\right) \quad (11)$$

Conforme  $N \rightarrow \infty$ , el logaritmo de  $Q$  se hace igual al logaritmo del mayor término de la suma. Utilizando la aproximación de Stirling, encontramos

$$\frac{1}{N} \ln Q(H, T) = \beta \left( \frac{1}{2} \epsilon \gamma \bar{L}^2 + H \bar{L} \right) - \frac{1+\bar{L}}{2} \ln \frac{1+\bar{L}}{2} - \frac{1-\bar{L}}{2} \ln \frac{1-\bar{L}}{2} \quad (12)$$

donde  $\bar{L}$  es el valor de  $L$  que maximiza el sumando de la ecuación (11).

Podemos ver que  $\bar{L}$  es la raíz de la ecuación

$$\ln \frac{1+\bar{L}}{1-\bar{L}} = 2\beta H + 2\beta \epsilon \gamma \bar{L} \quad (13)$$

que es equivalente a

$$\bar{L} = \tanh \left( \frac{H}{kT} + \frac{\gamma \epsilon \bar{L}}{kT} \right) \quad (14)$$

Considerando el caso en que el campo magnético externo es cero ( $H = 0$ )

$$\bar{L} = \tanh \left( \frac{\gamma \epsilon \bar{L}}{kT} \right) \quad (15)$$

que puede resolverse gráficamente, como se ilustra (figura 4)

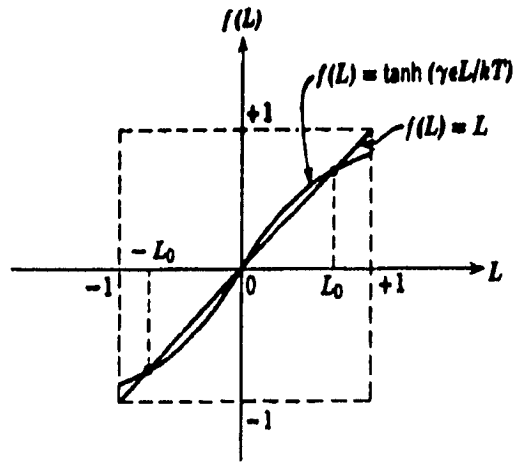


Figura 4. Solución gráfica de la ecuación 15.

Las principales características de la solución son

$$\bar{L} = 0 \quad \left( \frac{\gamma\epsilon}{kT} < 1 \right) \quad \bar{L} = \{L_0, 0, -L_0\} \quad \left( \frac{\gamma\epsilon}{kT} > 1 \right) \quad (16)$$

En el segundo caso, la raíz  $\bar{L} = 0$  se rechaza, ya que al sustituirla en la ecuación (12), se encuentra que corresponde a un mínimo. Si  $\epsilon > 0$ , existe una temperatura crítica  $T_c$  dada por

$$T_c = \frac{\gamma\epsilon}{k} \quad (17)$$

tal que

$$\bar{L} = 0 \quad (T > T_c) \quad \text{y} \quad \bar{L} = \pm L_0 \quad (T < T_c) \quad (18)$$

donde  $L_0$  es la raíz de la ecuación (15). Ya que  $\bar{L}$  es la magnetización por partícula, de inmediato vemos que para  $T < T_c$  el sistema se comporta como un ferromagneto, y cuando  $T > T_c$  la magnetización se hace cero.  $T_c$  es la temperatura de Curie del sistema. La degeneración  $\bar{L} = \pm L_0$  surge del hecho de que en ausencia de campo magnético externo, no hay distinción entre "arriba" y "abajo".

En general,  $L_0$  se debe calcular numéricamente, pero cerca de  $T = 0$  y  $T = T_c$  se puede obtener la siguiente aproximación:

$$L_0 \approx 1 - 2 \exp\left(-2 \frac{T_c}{T}\right) \quad \left(\frac{T_c}{T} \ll 1\right) \quad (19)$$

$$L_0 \approx \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \quad \left(0 < 1 - \frac{T}{T_c} \ll 1\right)$$

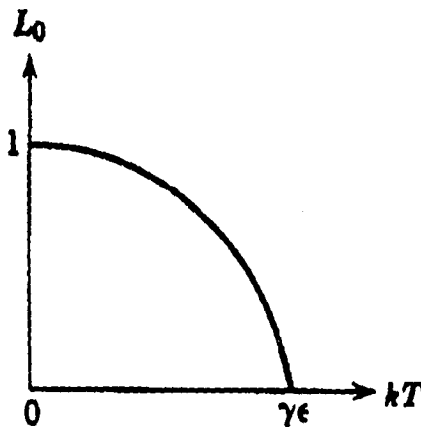


Figura 5. Magnetización espontánea (por espín) según Bragg-Williams.

Así, la expresión para el calor específico está dada por

$$\frac{1}{Nk}C(0,T) = 0 \quad (T > T_c) \quad \text{y} \quad \frac{1}{Nk}C(0,T) = -\frac{\epsilon\gamma}{2} \frac{dI_0^2}{dT} \quad (T < T_c) \quad (20)$$

Utilizando la ecuación (19) encontramos

$$\frac{1}{Nk}C(0,T_c) = \frac{3}{2} \quad (21)$$

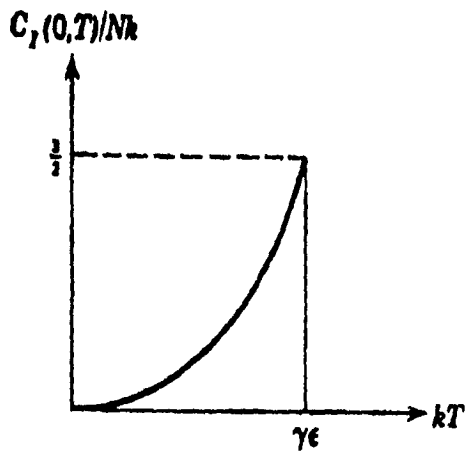


Figura 6. Calor específico según Bragg-Williams.

Por encima de la temperatura crítica el calor específico se hace cero. Esto es una consecuencia del hecho de que, para esta aproximación, en esta región, desaparecen tanto el orden a largo alcance como el orden a corto alcance.

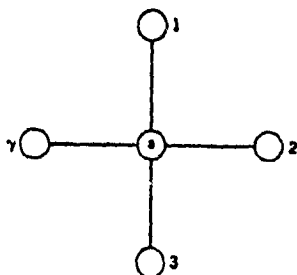
La aproximación de Bragg-Williams es un ejemplo de un tipo más general de aproximaciones, conocidas como teoría de campo medio.

## 2.4 Aproximación de Bethe–Peierls

La aproximación de Bethe–Peierls es una mejora sobre la aproximación de Bragg–Williams, ya que considera la existencia de un orden específico a corto alcance.

En la aproximación de Bragg–Williams, la suposición  $\frac{N_{++}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \left(\frac{N_{+}}{N}\right)^2$  ignora la posibilidad de correlación local entre espines. La aproximación de Bethe–Peierls reemplaza esta suposición por una mejor. Hace lo siguiente. Tratamos de encontrar una relación entre  $N_{++}$  y  $N_{+}$  más precisa, poniendo nuestra atención en una submalla; compuesta por un sitio y sus  $\gamma$  primeros vecinos. Ahora, pensaremos en la submalla como inmersa en el resto de la malla, y asumimos que el resto de la malla tiene una influencia en la submalla expresable a través de un parámetro simple.

Consideraremos sólo el caso en que el campo magnético externo es cero ( $H = 0$ ). Para empezar, consideremos una submalla de cualquier sitio, cuyo estado de espín denotaremos por  $s$ , junto con sus  $\gamma$  vecinos



*Figura 7. Una submalla y sus  $\gamma$  primeros vecinos.*

Sea  $P(s,n)$  la probabilidad de que  $n$  de los  $\gamma$  primeros vecinos tengan el espín orientado hacia arriba, mientras que el centro tiene un estado de espín  $s$ . Si  $s = +1$ , entonces  $P(s,n)$  se refiere a las configuraciones de la submalla en las que hay  $n$  parejas  $(++)$  y  $\gamma - n$  parejas  $(+-)$ . Si  $s = -1$ , entonces  $P(s,n)$  se refiere a las configuraciones en las que hay  $n$  parejas  $(+-)$  y  $\gamma - n$  parejas  $(--)$ . Para un  $n$  dado hay  $\binom{\gamma}{n}$  modos de decidir cuáles de los  $\gamma$  vecinos son los  $n$  espines en cuestión. De esta manera, asumimos que

$$P(+1,n) = \frac{1}{q} \binom{\gamma}{n} \exp(\beta\epsilon(2n - \gamma)) z^n \quad (22)$$

$$P(-1,n) = \frac{1}{q} \binom{\gamma}{n} \exp(\beta\epsilon(\gamma - 2n)) z^n \quad (23)$$

donde  $q$  es un factor de normalización y  $z$  representa el efecto del resto de la malla. Para determinar  $q$ , requerimos que

$$\sum_{n=0}^{\gamma} [P(+1,n) + P(-1,n)] = 1 \quad (24)$$

esto nos lleva a

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{n} \left[ (z \exp(2\beta\epsilon))^n \exp(-\beta\epsilon\gamma) + (z \exp(-2\beta\epsilon))^n \exp(\beta\epsilon\gamma) \right] \\ &= (\exp(\beta\epsilon) + z \exp(-\beta\epsilon))^\gamma + (z \exp(\beta\epsilon) + \exp(-\beta\epsilon))^\gamma \end{aligned} \quad (25)$$



Del significado de  $P(+1, n)$ , se sigue que

$$\frac{1+L}{2} \equiv \frac{N_s}{N} = \sum_{n=0}^{\gamma} P(+1, n) = \frac{1}{q} [\exp(\beta\varepsilon) + z \exp(-\beta\varepsilon)]^{\gamma} \quad (26)$$

$$\frac{1+\sigma}{2} \equiv \frac{N_{\uparrow}}{\frac{1}{2}\gamma N} = \frac{1}{\gamma} \sum_{n=0}^{\gamma} n P(+1, n) = \frac{z}{q} \exp(\beta\varepsilon) [\exp(-\beta\varepsilon) + z \exp(\beta\varepsilon)]^{\gamma-1} \quad (27)$$

Estas ecuaciones expresan a  $L$  y  $\sigma$  en términos de una sola variable,  $z$ . Dado que la energía en el modelo de Ising depende de  $L$  y  $\sigma$ , tenemos una expresión para la energía en términos de una sola variable,  $z$ ; si asumimos que las ecuaciones (26) y (27) se cumplen en toda la malla. Entonces utilizaríamos la expresión de la energía para construir la función de partición. Esto completa el argumento presentado en la aproximación de Bethe–Peierls.

De hecho, no es necesario calcular la función de partición para obtener la magnetización. El interpretar como probabilidades a las ecuaciones (22) y (23), implica las siguientes interpretaciones

$$\sum_{n=0}^{\gamma} P(+1, n) = \textit{probabilidad de encontrar a el espin central orientado hacia arriba}$$

$$\frac{1}{\gamma} \sum_{n=0}^{\gamma} n [P(+1, n) + P(-1, n)] = \textit{probabilidad de encontrar un espin orientado hacia arriba entre los vecinos}$$

Ya que estas probabilidades no están condicionadas a el conocimiento de algo más, deben ser iguales entre sí, para que la interpretación sea consistente, por lo que requerimos que

$$\sum_{n=0}^{\gamma} P(+1, n) = \frac{1}{\gamma} \sum_{n=0}^{\gamma} n [P(+1, n) + P(-1, n)] \quad (28)$$

Esta condición determina a  $z$ . Usando las ecuaciones (22) y (23), encontramos

$$\begin{aligned} [\exp(-\beta\varepsilon) + z \exp(\beta\varepsilon)]^{\gamma} &= \frac{z}{\gamma} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ [\exp(-\beta\varepsilon) + z \exp(\beta\varepsilon)]^{\gamma} + [\exp(\beta\varepsilon) + z \exp(-\beta\varepsilon)]^{\gamma} \right\} \\ &= z \left\{ [\exp(-\beta\varepsilon) + z \exp(\beta\varepsilon)]^{\gamma-1} \exp(\beta\varepsilon) + [\exp(\beta\varepsilon) + z \exp(-\beta\varepsilon)]^{\gamma-1} \exp(-\beta\varepsilon) \right\} \\ \text{o } z &= \left[ \frac{1 + z \exp(2\beta\varepsilon)}{z + \exp(2\beta\varepsilon)} \right]^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (29)$$

Resolviendo para  $z$ , podemos obtener  $\bar{L}$  y  $\bar{\sigma}$  a partir de las ecuaciones (26) y (27):

$$\bar{L} = \frac{z^x - 1}{z^x + 1} \quad (30)$$

$$x \equiv \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$\bar{\sigma} = \frac{2z^2}{[1 + z \exp(-2\beta\varepsilon)][1 + z^x]} - 1 \quad (31)$$

La energía interna de la malla de Ising, en ausencia de campo magnético externo es

$$\frac{1}{N}U(0, T) = -\frac{1}{2}\epsilon\gamma(2\bar{\sigma} - 2\bar{L} + 1) \quad (32)$$

Ahora sólo hay que resolver la ecuación (29). Notemos que

- a)  $z = 1$  es siempre solución de la ecuación (29);
- b) si  $z$  es solución, entonces también  $1/z$  lo es;
- c) intercambiar  $z$  y  $1/z$  es intercambiar  $\bar{L}$  y  $-\bar{L}$ ;
- d)  $z = 1$  corresponde a  $\bar{L} = 0$ ;  $z = \infty$  corresponde a  $\bar{L} = 1$ .

La solución de la ecuación (29) se puede encontrar gráficamente, como en la figura.

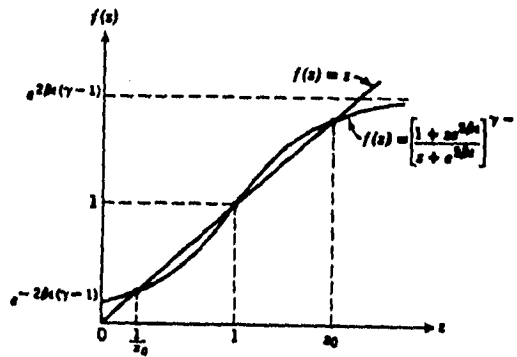


Figura 8. Solución gráfica de la ecuación 29.

La pendiente de la ecuación (29) en  $z = 1$  es

$$m = \frac{[\gamma - 1][\exp(4\beta\epsilon) - 1]}{[1 + \exp(2\beta\epsilon)]^2} \quad (33)$$

Si  $m < 1$ , la solución, única, es  $z = 1$ . Si  $m > 1$ , hay 3 soluciones:  $z = 1$ ,  $z_0$  y  $1/z_0$ , de las que  $z = 1$  es descartada por comparación con la solución en la aproximación de Bragg-Williams. La solución  $1/z_0$  no lleva a algo nuevo, pues simplemente cambia los espines de orientación.

Definamos la temperatura crítica  $T_c$  por

$$\frac{[\gamma - 1]\exp(4\epsilon/kT_c)}{[1 + \exp(2\epsilon/kT_c)]^2} = 1 \quad (34)$$

que nos lleva a

$$T_c = \frac{2\epsilon}{k \ln[\gamma/(\gamma - 2)]} \quad (35)$$

Para  $T > T_c$  tenemos

$$z = 1 \quad \bar{L} = 0 \quad \bar{\sigma} = \frac{1}{2[1 + \exp(-2\beta\epsilon)]} \quad (36)$$

Para  $T < T_c$  tenemos

$$z > 1 \quad \bar{L} > 0 \quad (37)$$

En este caso tenemos magnetización espontánea. Se puede mostrar que el calor específico es

$$\frac{1}{Nk} C(0, T) = \frac{1}{Nk} \frac{d}{dT} U(0, T) = -\frac{\epsilon \gamma}{Nk} \left( \frac{d\bar{\sigma}}{dT} - \frac{d\bar{L}}{dT} \right) \quad (38)$$

el cual no se hace cero, en contraposición al resultado obtenido con la aproximación de Bragg-Williams, para  $T > T_c$

$$\frac{1}{Nk} C(0, T) = \frac{2\gamma\epsilon^2}{(kT)^2} \frac{\exp(2\epsilon/kT)}{[1 + \exp(2\epsilon/kT)]^2} \quad (T > T_c) \quad (39)$$

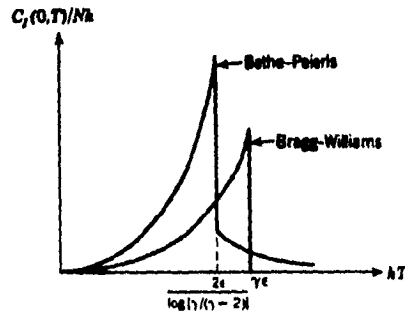


Figura 9. Calores específicos de Bragg-Williams y Bethe-Peierls.

## 2.5 Solución de Kramers-Wannier a el modelo de Ising unidimensional

El modelo de Ising unidimensional es una cadena de  $N$  espines, cada espín interactúa sólo con sus dos primeros vecinos y con un campo magnético

externo. La energía para la configuración especificada por  $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$  está dada por

$$E = -\epsilon \sum_{k=1}^N s_k s_{k+1} - H \sum_{k=1}^N s_k \quad (40)$$

Si imponemos la condición a la frontera periódica

$$s_{N+1} = s_1 \quad (41)$$

podemos escribir la función de partición

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \exp \left\{ \beta \sum_{k=1}^N \epsilon s_k s_{k+1} + H s_k \right\} \quad (42)$$

en la que cada  $s_k$  puede tomar los valores  $\pm 1$  independientemente.

Además, la función de partición puede ser expresada en términos de matrices. Reescribiendo (42)

$$Q(H, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \exp \left\{ \beta \sum \left[ \epsilon s_k s_{k+1} + \frac{1}{2} H (s_k + s_{k+1}) \right] \right\} \quad (43)$$

Ahora, definiendo a la matriz de  $2 \times 2$   $\mathbf{P}$  de tal forma que

$$\langle s | \mathbf{P} | s' \rangle = e^{\beta[\epsilon s s' + \frac{1}{2} H (s + s')]} \quad (44)$$

donde  $s$  y  $s'$  pueden tomar independientemente los valores  $\pm 1$ . Los elementos de matriz estarán dados por

$$\begin{aligned} \langle +1 | \mathbf{P} | +1 \rangle &= e^{\beta(\epsilon + H)} \\ \langle -1 | \mathbf{P} | -1 \rangle &= e^{\beta(\epsilon - H)} \\ \langle +1 | \mathbf{P} | -1 \rangle &= \langle -1 | \mathbf{P} | +1 \rangle = e^{-\beta\epsilon} \end{aligned} \quad (45)$$

por lo que podemos reescribir a la función de partición como

$$\begin{aligned}
Q(H, T) &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \langle s_1 | \mathbf{P} | s_2 \rangle \langle s_2 | \mathbf{P} | s_3 \rangle \cdots \langle s_N | \mathbf{P} | s_1 \rangle \\
&= \sum_{s_1} \langle s_1 | \mathbf{P}^N | s_1 \rangle = \text{Tr} \mathbf{P}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (46)
\end{aligned}$$

Calculando los eigenvalores  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , encontramos que están dados por

$$\lambda_{1,2} = e^{\beta \epsilon} \left[ \cosh(\beta H) \pm \sqrt{\text{senh}^2(\beta H) + e^{-4\beta \epsilon}} \right] \quad (47)$$

y nos damos cuenta de que  $\lambda_1 > \lambda_2$ . Además, a medida que  $N \rightarrow \infty$ , sólo el mayor de los eigenvalores,  $\lambda_1$ , tiene importancia, ya que

$$\frac{1}{N} \ln Q(H, T) = \ln \lambda_1 + \ln \left[ 1 + \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \ln \lambda_1 \quad (48)$$

Así, podemos encontrar que la energía libre de Helmholtz es

$$\frac{1}{N} A(H, T) = -\epsilon - kT \ln \left[ \cosh(\beta H) + \sqrt{\text{senh}^2(\beta H) + e^{-4\beta \epsilon}} \right] \quad (49)$$

y la magnetización por espín es

$$\frac{1}{N} M(H, T) = \frac{\text{senh}(\beta H)}{\sqrt{\text{senh}^2(\beta H) + e^{-4\beta \epsilon}}} \quad (50)$$

que es cero para  $T > 0$  cuando  $H = 0$ , como esperaríamos.

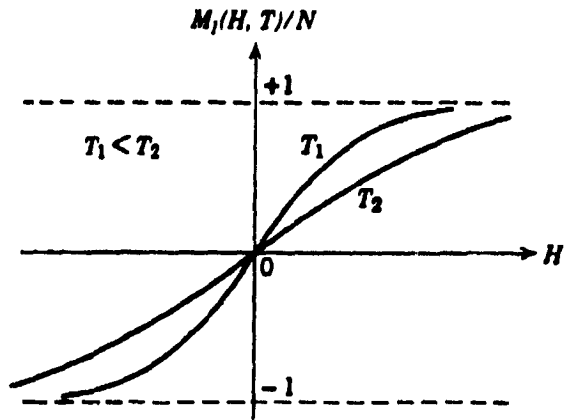
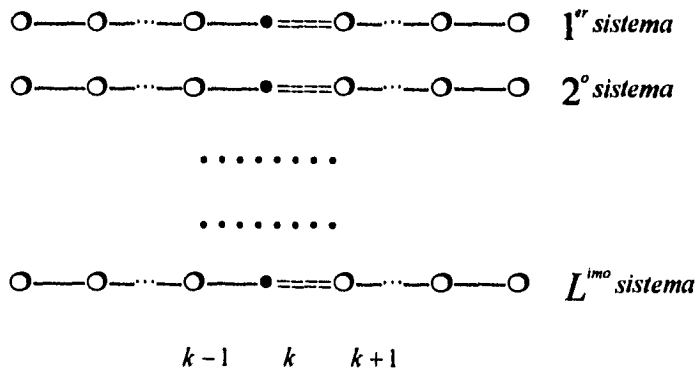


Figura 10. Magnetización para el modelo de Ising unidimensional.

### 2.6 Solución de Kikuchi para el modelo de Ising unidimensional

La aproximación se hace sobre la entropía de un sistema que presenta transición de fase de orden-desorden (para el caso unidimensional, el resultado es exacto). Nuestro sistema será una malla lineal constituida por  $M$  sitios de malla, y consideraremos un conjunto de  $L$  de estos sistemas.





Los  $L$   $k$ -ésimos sitios de malla conformarán el conjunto del  $k$ -ésimo sitio de malla, así como el conjunto del  $k$ -ésimo enlace estará formado por los  $L$  enlaces marcados.

La probabilidad de aparición de un enlace con cada configuración la denotaremos por  $y_i$ :

<i>Enlace</i>	<i>Probabilidad</i>	$\beta_i$	$\epsilon_i$
$\oplus \text{---} \oplus$	$y_1$	1	$-\epsilon$
$\oplus \text{---} \ominus$	$y_2$	2	$+\epsilon$
$\ominus \text{---} \oplus$			
$\ominus \text{---} \ominus$	$y_3$	1	$-\epsilon$

$\beta_i$ : configuraciones con la misma probabilidad.

$\epsilon_i$ : energía por enlace.

Asumimos que las configuraciones  $(+-)$  y  $(-+)$  tienen la misma probabilidad de aparición debido a su simetría. Las  $y_i$ 's están normalizadas

$$\sum_{i=1}^3 \beta_i y_i = 1 \quad (51)$$

Diremos que la distribución de espín correcta se presenta si en nuestro conjunto del  $k$ -ésimo enlace tenemos  $y_1 L$  enlaces  $(++)$ ,  $y_2 L$  enlaces  $(+-)$ ,  $y_2 L$  enlaces  $(-+)$  y  $y_3 L$  enlaces  $(--)$ . Así, la probabilidad de que el espín del  $i$ -ésimo sitio de malla presente orientación hacia arriba es

$$x_i(+)=x_1=y_1+y_2 \quad (52)$$

y la probabilidad de que presente orientación hacia abajo es

$$x_i(-)=x_2=y_2+y_3 \quad (53)$$

Al igual que para los enlaces, diremos que la distribución de espín correcta se presenta si en nuestro conjunto del  $k$ -ésimo sitio de malla,  $x_1L$  sitios tienen orientación hacia arriba y  $x_2L$  sitios tienen orientación hacia abajo. Ahora procederemos a llenar nuestra malla lineal, empezando por un extremo:



En la figura asumimos que todos los enlaces a la izquierda de  $R$  cumplen con la distribución correcta y queremos saber cuantas formas tenemos de colocar el espín  $C$  de modo que el enlace  $R-C$  cumpla con la distribución correcta. Como el sitio de malla  $R$  cumple con la distribución correcta, en nuestro conjunto de sistemas tendremos;  $x_1L$  sitios de malla con espín orientado hacia arriba y  $x_2L$  sitios de malla con espín orientado hacia abajo. De entre los  $x_1L$  sitios habrá  $y_1L$  de ellos en los que el espín  $C$  estará orientado hacia arriba y los  $y_2L$  restantes presentarán espín orientado hacia abajo, así; habrá  $y_1L$  enlaces con la configuración  $(++)$  y  $y_2L$  enlaces con la configuración  $(+-)$ . En este proceso, el número de formas de colocar  $x_1L$  espines en  $C$  es

$$g_1 = (x_1L)! / [(y_1L)!(y_2L)!] \quad (54)$$

De entre los  $x_2L$  sitios de malla  $R$  con espín orientado hacia abajo, habrá  $y_2L$  de ellos para los que el espín  $C$  estará orientado hacia arriba y  $y_3L$  para los cuales el espín  $C$  estará orientado hacia abajo. Podemos hacer esta selección de

$$g_2 = (x_2L)! / [(y_2L)!(y_3L)!] \quad (55)$$

formas. De esta manera, el número  $G_L$  de posibles formas de colocar el espín  $C$ , tal que cumpla con la distribución correcta, es

$$G_L = g_1 g_2 = \frac{\prod_{i=1}^2 (x_i L)!}{\prod_{i=1}^3 [(y_i L)!]^{\beta_i}} \quad (56)$$

Ya que el número de formas de llenar cualquier sitio de malla es  $G_L$ , el número requerido para llenar la malla completa (constituída por  $M$  sitios) es  $(G_L)^M$ , para el conjunto. Para un sistema, debemos tomar la raíz  $L$ -sima, y aplicando la aproximación de Stirling y la condición (51) tenemos, para un sistema (malla lineal):

$$\begin{aligned} S &= k \ln G = k(M/L) \ln G_L \\ &= k(M/L) \left[ \sum_{i=1}^2 x_i L \ln(x_i L) - \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i L \ln(y_i L) \right] \\ &= kM \left[ \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i - \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \ln y_i \right] \quad (57) \end{aligned}$$

A partir de esta expresión podemos calcular la energía libre, cuyo mínimo nos da el estado de equilibrio.

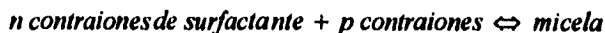
## **CAPÍTULO III : MODELOS PARA MICROEMULSIONES**

### **3.1 Termodinámica clásica**

La termodinámica clásica adoptó dos puntos de vista para el estudio del fenómeno de la micelización. El primero de ellos es puramente fenomenológico, no considera la formación de micelas, sino que ve a las soluciones micelares como un caso desviado del comportamiento ideal, que puede ser descrito adecuadamente si se encuentran coeficientes de actividad apropiados. Este tratamiento es esencialmente exacto, sin embargo; tan sólo proporciona algunas relaciones entre las propiedades del sistema y no es capaz de hacer alguna predicción, por lo que no ha adquirido mayor importancia. El segundo punto de vista sí considera la formación de micelas y propone dos modelos para realizar el tratamiento del problema:

#### **-1) Ley de acción de masas.**

Uno de los modelos considera a la micelización como una reacción química de agregación, caracterizada por una constante de equilibrio  $K$ , de acuerdo a la ley de acción de masas:



$$K_e = \frac{a_m}{a_s^p a_c^n} \quad (a = \text{actividad})$$

Este modelo presenta las siguientes desventajas:

-Tal como se plantea el equilibrio, no se permite la polidispersidad en el número de agregación micelar, o cambios de  $n$  y/o  $p$  en función de la temperatura y presión.

-Es difícil de aplicar a micelas multicomponentes.

-La distinción entre contraiones libres y enlazados a la micela es artificial, no está basada en el experimento.

-Para aplicar la teoría efectivamente, han de usarse concentraciones y no actividades.

Las primeras dos desventajas se libran planteando equilibrios múltiples sofisticados, sin embargo; no se tiene solución a cómo estimar experimentalmente o calcular teóricamente coeficientes de actividad para micelas, ni como distinguir entre los dos tipos de contraiones.

## -2) Separación de fases.

El otro modelo con que se aborda el problema de la micelización considera a las micelas como fase separada. Este modelo es más fácil de aplicar, ya que pierden importancia tanto la polidispersidad como el comportamiento de  $n$  y  $p$  en función de la temperatura y presión. Se puede aplicar a micelas multicomponentes y sugiere que el equilibrio monómero-micela se da de una forma parecida al equilibrio entre un líquido con su vapor. Con el modelo se pueden interpretar variaciones en la turbidez y en las propiedades coligativas; que llevan a la interpretación de otros datos experimentales. Al ser usado en unión con postulados de base experimental o teórica, este modelo puede guiar a la predicción de propiedades de las soluciones.

### 3.2 Mecánica Estadística

Por su parte, la mecánica estadística también ha contribuido al estudio y comprensión de los sistemas micelares y microemulsiones, y en este campo se han desarrollado diversos modelos, entre los cuales destacan los siguientes:

#### -Modelo de Wheeler-Widom (1968).

El modelo representa una mezcla tricomponente, está definido sobre una malla regular, en la que se resumen las características esenciales de un sistema compuesto por agua, aceite y surfactante. Es isomorfo con el modelo de Ising spin  $1/2$  sobre de la misma malla. El modelo está compuesto por moléculas bifuncionales  $AA$  ( $O-O$ ),  $BB$  ( $\bullet-\bullet$ ) y  $AB$  ( $O-\bullet$ ); y se construye confinando a las moléculas en los enlaces de la malla, permitiendo encuentros únicamente entre extremos del mismo tipo ( $A-A$  o  $B-B$ ) ya que extremos distintos se repelen, y llenando cada enlace con una sola molécula. Dado que cada punto de la malla puede identificarse como  $A$  o  $B$ , se verifica la equivalencia con el modelo de Ising. Con este modelo se pueden generar curvas de Inmiscibilidad con puntos críticos superiores.

#### -Modelo de Robledo (1987)

Se basa en el modelo anterior, sin embargo; se permiten todos los encuentros posibles, y se les asigna una energía finita, además de establecerse la diferencia en orientación de las moléculas en los enlaces. El modelo genera diagramas de fases ricos, y además, cuando se trabaja en campo medio, reproduce curvas de inmiscibilidad cerradas (*Huckaby y Shinmi*, 1990)

**-Modelo de Robledo, Martínez-Mekler y Varea (1991)**

En este modelo, similar a los anteriores, se plantea una malla ocupada por agregados de agua o de jabón (micelas). Es también equivalente al modelo de Ising spin 1/2 y genera diagramas de fases más ricos que sus antecesores, ya que puede generar curvas de inmiscibilidad cerradas y asimétricas.

**-Modelo de Talmon-Prager (1978)**

En este modelo se genera una red de poliedros (poliedros de Voronoi), de forma aleatoria. De forma aleatoria, también, se escogen  $N$  puntos, asignando cada punto a un poliedro, escogiendo para cada poliedro el punto que más cercano le sea, y finalmente se escogen  $N_0$  puntos al azar. Así cada poliedro representa una celda, los  $N_0$  representarán celdas llenas de agua y los  $N - N_0$  restantes, celdas llenas de aceite (o viceversa), generando una "geometría de dos fluidos" aleatoria, llenando el espacio entre las celdas con el surfactante. En este modelo se le da importancia a los efectos entrópicos, a la contribución a la energía por la curvatura de la película interfacial y a la atracción de van der Waals entre capas similares. Predice, principalmente, tensiones interfaciales muy bajas; además de otras características esenciales de las microemulsiones.

**-Modelo de De Gennes (1982)**

Se basa en el modelo anterior, sin embargo; considera una malla cúbica, y además le adjudica importancia a la flexibilidad de la película interfacial, y a las fluctuaciones de la interfase flexible, considera efectos estéricos, los efectos de las interacciones de largo alcance, y los efectos entrópicos debidos a la interfase flexible. Predice equilibrio entre microemulsiones y fases lamelares.



## CAPÍTULO IV : DESARROLLO

Vamos a considerar una mezcla de agua, aceite y jabón localizada en una malla lineal con  $N$  puntos de malla. Consideraremos además, que las moléculas son bifuncionales, es decir, tienen dos extremos que pueden ser catalogados como polares o como no polares. Así, el agua tiene dos extremos polares, el aceite tiene dos extremos no polares y el jabón tiene un extremo polar y un extremo no polar.

Haremos nuestro estudio a través del potencial gran canónico:

$$I = E - TS - \mu N$$

por lo que necesitamos encontrar expresiones para la energía y la entropía dadas para una configuración cualquiera. Para ello necesitamos designar de alguna forma los distintos tipos de enlace que se pueden dar en la malla (todos los encuentros están permitidos) y las energías de interacción correspondientes a cada uno de ellos.

Designaremos primero a las distintas fracciones que dan la composición de la mezcla:

$$x: \text{fracción de moléculas de agua; } x = \frac{N_x}{N}$$

$$y: \text{fracción de moléculas de aceite; } y = \frac{N_y}{N}$$

$$u: \text{fracción de moléculas de jabón orientadas a la derecha; } u = \frac{N_u}{N}$$

$$v: \text{fracción de moléculas de jabón orientadas a la izquierda; } v = \frac{N_v}{N}$$

con  $x + y + u + v = 1$ . Las moléculas de jabón orientadas a la derecha tienen su extremo polar enlazado a la derecha, las moléculas de jabón orientadas a la izquierda, tienen su extremo polar enlazado a la izquierda.

A los enlaces los vamos a designar de la siguiente manera: supongamos que en el sitio  $i$  tenemos una molécula de agua y que en el sitio  $i+1$  tenemos una molécula de aceite, entonces la fracción de enlaces de este tipo estará representada por  $b_{xy}$ , de tal forma que los enlaces siempre se considerarán a la derecha, formados por el extremo derecho de la molécula en el sitio  $i$  y el extremo izquierdo de la molécula en el sitio  $i+1$ . Así, el conjunto de todos los posibles enlaces generados al permitir todos los posibles encuentros es:

$$\{b_{xx}, b_{xy}, b_{xu}, b_{xv}, b_{yx}, b_{yy}, b_{yu}, b_{yv}, b_{ux}, b_{uy}, b_{uu}, b_{uv}, b_{vx}, b_{vy}, b_{vu}, b_{vv}\}$$

Además, estas fracciones cumplen con las siguientes reglas de suma:

$$b_{xx} + b_{xy} + b_{xu} + b_{xv} = x$$

$$b_{xx} + b_{yx} + b_{ux} + b_{vx} = x$$

$$b_{yx} + b_{yy} + b_{yu} + b_{yv} = y$$

$$b_{xy} + b_{yy} + b_{uy} + b_{vy} = y$$

$$b_{ux} + b_{uy} + b_{uu} + b_{uv} = u$$

$$b_{xu} + b_{yu} + b_{uu} + b_{vu} = u$$

$$b_{vx} + b_{vy} + b_{vu} + b_{vv} = v$$

$$b_{xv} + b_{yv} + b_{uv} + b_{vv} = v$$

$$b_{xx} + b_{xy} + b_{xu} + b_{xv} + b_{yx} + b_{yy} + b_{yu} + b_{yv} + b_{ux} + b_{uy} + b_{uu} + b_{uv} + b_{vx} + b_{vy} + b_{vu} + b_{vv} = 1$$

Por la simetría del problema encontramos las siguientes igualdades

$$u = v$$

$$b_{xy} = b_{yx}$$

$$b_{xu} = b_{ux}$$

$$b_{xv} = b_{vx}$$

$$b_{yu} = b_{uy}$$

$$b_{yv} = b_{vy}$$

$$b_{uv} = b_{vu}$$

El hecho de que la suma de las fracciones de moléculas sea la unidad (la malla está llena) y de que se presenten las reglas de suma anteriores nos permite ver que no todas las variables serán independientes, y que podemos escoger las que sí lo serán. Nuestro conjunto de variables independientes es:

$$\{x, y, b_{xx}, b_{xu}, b_{xv}, b_{uu}, b_{uv}, b_{vu}\}$$

por lo que la dependencia de las variables restantes queda expresada de la manera siguiente

$$u = v = \frac{1-x-y}{2}$$

$$b_{xy} = x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}$$

$$b_{yx} = x - b_{xx} - b_{ux} - b_{vx}$$

$$b_{yu} = \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu}$$

$$b_{yv} = \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu}$$

$$b_{vy} = \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu}$$

$$b_{yy} = \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu}$$

$$b_{yy} = 2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xu} + 2b_{xv} + 2b_{uv} + b_{vv} + b_{vv}$$

Ahora necesitamos representar las distintas energías de interacción asociadas a cada enlace. Para ello designaremos los extremos polares del agua como extremos tipo *A*, los extremos no polares del aceite como extremos tipo *B*, el extremo polar del jabón como extremo tipo *a* y el extremo no polar del jabón como extremo tipo *b*. El conjunto de todas las posibles interacciones asociadas con los enlaces es

$$\{ \epsilon_{AA}, \epsilon_{AB}, \epsilon_{Aa}, \epsilon_{Ab}, \epsilon_{BA}, \epsilon_{BB}, \epsilon_{Ba}, \epsilon_{Bb}, \epsilon_{aA}, \epsilon_{aB}, \epsilon_{aa}, \epsilon_{ab}, \epsilon_{bA}, \epsilon_{bB}, \epsilon_{ba}, \epsilon_{bb} \}$$

Nuevamente, por simetría, encontramos que se cumplen las siguientes igualdades:

$$\epsilon_{AB} = \epsilon_{BA}$$

$$\epsilon_{Aa} = \epsilon_{aA}$$

$$\epsilon_{Ab} = \epsilon_{bA}$$

$$\epsilon_{Ba} = \epsilon_{aB}$$

$$\epsilon_{Bb} = \epsilon_{bB}$$

$$\epsilon_{ab} = \epsilon_{ba}$$

De esta forma, podemos ahora escribir la siguiente expresión para la energía, en función de las variables independientes que elegimos

$$E = N \left[ \epsilon_{AA} b_{xx} + 2\epsilon_{AB} (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) + 2\epsilon_{Aa} b_{xu} + 2\epsilon_{Ab} b_{xv} + \epsilon_{BB} (2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xu} + 2b_{xv} + 2b_{uv} + b_{vv} + b_{vv}) + 2\epsilon_{Ba} \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uv} - b_{vu} \right) + 2\epsilon_{Bb} \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} \right) \right]$$

$$-b_{uu}) + \varepsilon_{aa} b_{vv} + 2\varepsilon_{ab} b_{uv} + \varepsilon_{bb} b_{uv}]$$

Ahora bien, la entropía está dada por la relación de Boltzmann  $S = k \ln \Omega$ , y siguiendo el tratamiento que de ésta hace *Kikuchi*, damos a continuación nuestra expresión para  $\ln \Omega$ , en la que hemos hecho, además, uso de la aproximación de Stirling:

$$\begin{aligned} \ln \Omega = & N \left[ x \ln x - x + y \ln y - y + (1-x-y) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} \right) - (1-x-y) - b_{xx} \ln b_{xx} + b_{xx} - \right. \\ & (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) \ln (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) + (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) - b_{xu} \ln b_{xu} + b_{xu} + b_{xv} \\ & - b_{xv} \ln b_{xv} - (x - b_{xx} - b_{xv} - b_{xu}) \ln (x - b_{xx} - b_{xv} - b_{xu}) + (x - b_{xx} - b_{xv} - b_{xu}) - (2y - 1 + \\ & b_{xx} + 2b_{xv} + 2b_{xu} + 2b_{uu} + b_{vv} + b_{uv}) \ln (2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xv} + 2b_{xu} + 2b_{uu} + b_{vv} + b_{uv}) + \\ & (2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xv} + 2b_{xu} + 2b_{uu} + b_{vv} + b_{uv}) - b_{xv} \ln b_{xv} + b_{xv} - b_{uu} \ln b_{uu} + b_{uu} - b_{uv} \ln b_{uv} \\ & - \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu} \right) \\ & - \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{uu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{uu} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{uu} \right) \\ & - \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uu} - b_{vv} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uu} - b_{vv} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uu} - b_{vv} \right) \\ & - \left. \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu} \right) \right] \\ & + b_{uv} - b_{xu} \ln b_{xu} + b_{xv} - b_{xv} \ln b_{xv} + b_{vu} - b_{vu} \ln b_{vu} + b_{uu} - b_{uu} \ln b_{uu} + b_{uu} \end{aligned}$$

Ahora que tenemos las expresiones para la energía y la entropía en función de nuestras variables independientes, podemos dar la expresión completa de el potencial gran canónico de nuestro sistema:

$$I = N \left\{ \varepsilon_{AA} b_{xx} + 2\varepsilon_{AB} (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) + 2\varepsilon_{Aa} b_{xu} + \varepsilon_{Ab} b_{xv} + \varepsilon_{BB} (2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xv} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& 2b_{xu} + 2b_{uu} + b_{vu} + b_{uv}) + 2\varepsilon_{Ba} \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu} \right) + \varepsilon_{aa} b_{vu} + 2\varepsilon_{ab} b_{uu} + \varepsilon_{bb} b_{uv} + \\
& 2\varepsilon_{Bb} \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu} \right) - (\mu_x - \mu_j)x - (\mu_y - \mu_j)y - \mu_j - kT[x \ln x - x + y \ln y \\
& - y + (1-x-y) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} \right) - (1-x-y) - b_{xx} \ln b_{xx} + b_{xx} - (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) \ln(x - \\
& b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) + (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) - b_{xu} \ln b_{xu} + b_{xu} - b_{xv} \ln b_{xv} + b_{xv} - (x - b_{xx} - b_{xu} - \\
& b_{xv}) \ln(x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) + (x - b_{xx} - b_{xu} - b_{xv}) - (2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xv} + 2b_{xu} + 2b_{uu} + b_{vu} \\
& + b_{uv}) \ln(2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xv} + 2b_{xu} + 2b_{uu} + b_{vu} + b_{uv}) + (2y - 1 + b_{xx} + 2b_{xv} + 2b_{xu} + 2b_{uu} \\
& + b_{vu} + b_{uv}) - \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{uu} - b_{vu} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} \\
& - b_{uv} - b_{vu} \right) - \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} \\
& - b_{uv} - b_{vu} \right) - b_{xv} \ln b_{xv} + b_{xv} - \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu} \right) + \\
& \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xv} - b_{uv} - b_{vu} \right) - b_{uv} \ln b_{uv} + b_{uv} - b_{vu} \ln b_{vu} + b_{vu} - b_{xu} \ln b_{xu} + b_{xu} - \left( \frac{1-x-y}{2} \\
& - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu} \right) \ln \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu} \right) + \left( \frac{1-x-y}{2} - b_{xu} - b_{vu} - b_{uu} \right) - b_{vu} \ln b_{vu} + \\
& b_{vu} - b_{uu} \ln b_{uu} + b_{uu} \}
\end{aligned}$$

en donde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ , y  $\mu_j$  son el potencial químico del agua, el potencial químico del aceite y el potencial químico del jabón, respectivamente. Nuestro trabajo consistirá en obtener el mapa de fases a temperatura cero para la mezcla tricomponente en la malla lineal, considerando que el sistema puede formar 6 fases distintas, cuyas composiciones serán:

Sistema 1: Agua pura.

Sistema 2: Aceite puro.

Sistema 3: Jabón puro.

Sistema 4: Jabón  $\left(\frac{2}{3}\right)$ , aceite  $\left(\frac{1}{3}\right)$ .

Sistema 5: Jabón  $\left(\frac{2}{3}\right)$ , agua  $\left(\frac{1}{3}\right)$ .

Sistema 6: Jabón  $\left(\frac{1}{2}\right)$ , agua  $\left(\frac{1}{4}\right)$ , aceite  $\left(\frac{1}{4}\right)$ .

Además, queremos visualizar las "pseudotransiciones" de fase, siguiendo la composición del sistema, manteniendo la diferencia  $\mu_x - \mu_j$  constante y variando la diferencia  $\mu_y - \mu_j$ , y viceversa, a temperatura constante. Para generar el mapa de fases, necesitamos saber en que región del plano  $\mu_y - \mu_j$  vs  $\mu_x - \mu_j$  es más estable cada una de las fases. Para ello, será indispensable adjudicar algún valor numérico a las distintas interacciones, y realizar el mapa a temperatura cero. Decidimos hacer todas las interacciones de la misma magnitud, siendo negativas las interacciones atractivas y positivas las interacciones repulsivas. Para visualizar las "pseudotransiciones" de fase tendremos que calcular la composición de equilibrio del sistema en cada región del plano  $\mu_y - \mu_j$  vs  $\mu_x - \mu_j$ , a temperatura constante. Enseguida se muestran los valores de las interacciones consideradas.

$$\epsilon_{AA} = -1$$

$$\epsilon_{AB} = 1$$

$$\epsilon_{Aa} = -1$$

$$\epsilon_{Ab} = 1$$

$$\epsilon_{BB} = -1$$

$$\epsilon_{Ba} = 1$$

$$\epsilon_{Bb} = -1$$

$$\epsilon_{aa} = 0$$

$$\epsilon_{ab} = 0$$

$$\epsilon_{bb} = 0$$

Como se ve, hemos hecho cero las distintas interacciones que presentan las moléculas de jabón entre sí, esto para dar mayor importancia a las interacciones agua-aceite, agua-jabón y aceite-jabón (además de las interacciones agua-agua y aceite-aceite), las cuales consideramos como principales causantes del comportamiento del sistema. Con esta información, el potencial gran canónico queda dado para cada fase:

$$\text{Sistema 1: } I = N \left[ -1 - (\mu_x - \mu_j) - \mu_j \right]$$

$$\text{Sistema 2: } I = N \left[ -1 - (\mu_y - \mu_j) - \mu_j \right]$$

$$\text{Sistema 3: } I = -N\mu_j$$

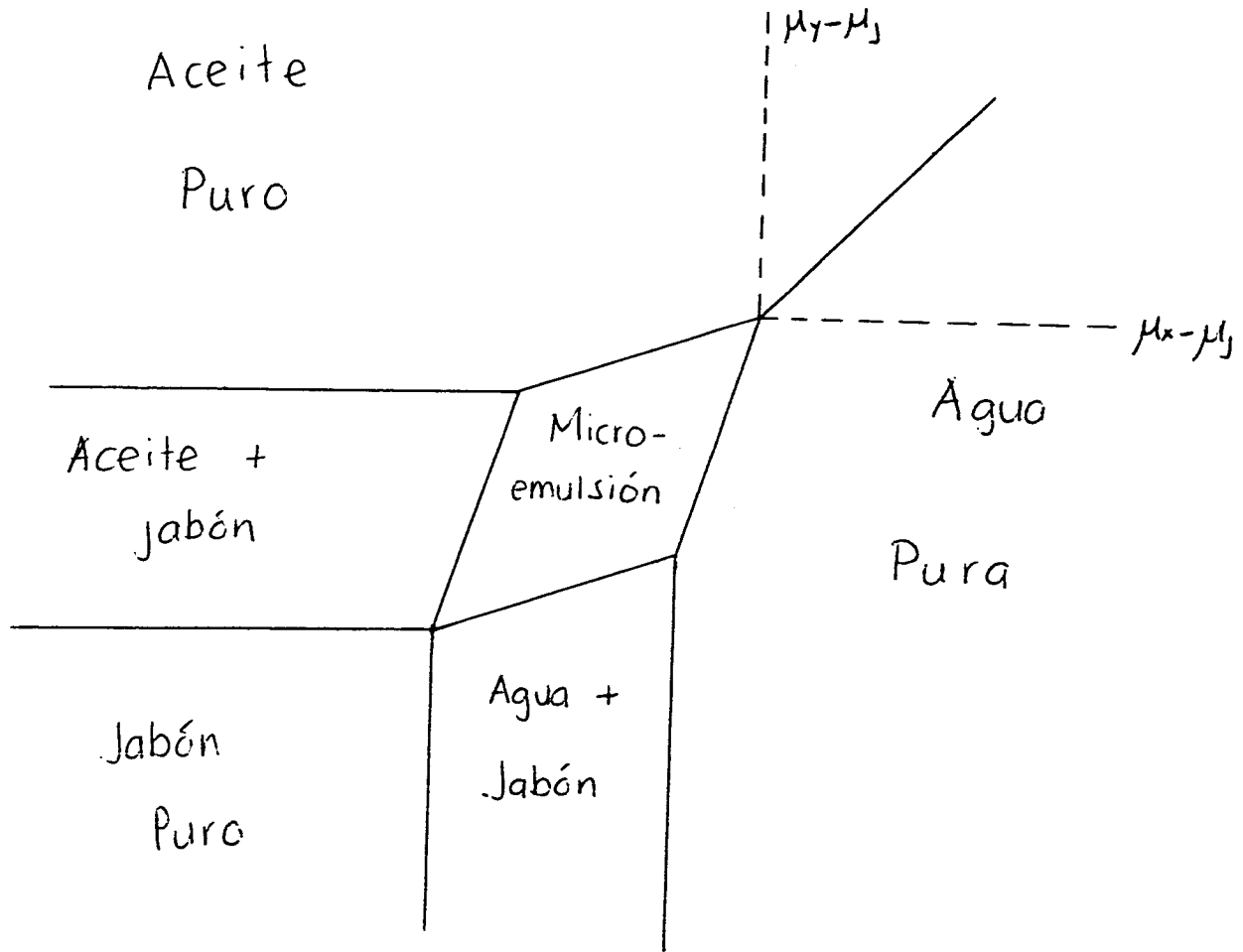
$$\text{Sistema 4: } I = N \left[ -\frac{2}{3} - \frac{\mu_y - \mu_j}{3} - \mu_j \right]$$

$$\text{Sistema 5: } I = N \left[ -\frac{2}{3} - \frac{\mu_x - \mu_j}{3} - \mu_j \right]$$

$$\text{Sistema 6: } I = N \left[ -1 - \frac{\mu_x - \mu_j}{4} - \frac{\mu_y - \mu_j}{4} - \mu_j \right]$$

Con estas ecuaciones es posible generar el mapa de fases, que se muestra a continuación.





Para calcular la composición de equilibrio en un punto dado del plano  $\mu_y - \mu_j$  vs  $\mu_x - \mu_j$ , recordamos que  $I = I(x, y, b_{xx}, b_{xy}, b_{yy}, b_{uu}, b_{uv}, b_{vu})$ , a temperatura constante, y que en el equilibrio, las derivadas parciales de  $I$  con respecto a las variables de las que es función, son cero. Así, podemos plantear un sistema de ecuaciones simultáneas, cuya resolución nos dará la composición de equilibrio para cada punto del plano  $\mu_y - \mu_j$  vs  $\mu_x - \mu_j$ . Nuestro sistema de ecuaciones es:

$$1) \frac{\partial I}{\partial x} = N \left[ 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{Ba} - \varepsilon_{Bb} - (\mu_x - \mu_j) - kT \ln \frac{b_{yy} b_{yy} x}{(b_{xy})^2 u} \right] = 0$$

$$2) \frac{\partial I}{\partial y} = N \left[ 2\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{Ba} - \varepsilon_{Bb} - (\mu_y - \mu_j) - kT \ln \frac{b_{yy} b_{yy} y}{(b_{yy})^2 u} \right] = 0$$

$$3) \frac{\partial I}{\partial b_{xx}} = N \left[ \varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB} - kT \ln \frac{(b_{yy})^2}{b_{xx} b_{yy}} \right] = 0$$

$$4) \frac{\partial I}{\partial b_{xu}} = N \left[ 2\varepsilon_{Aa} - 2\varepsilon_{AB} + 2\varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{Ba} - kT \ln \frac{(b_{yy})^2 (b_{yy})^2}{(b_{yy})^2 (b_{xu})^2} \right] = 0$$

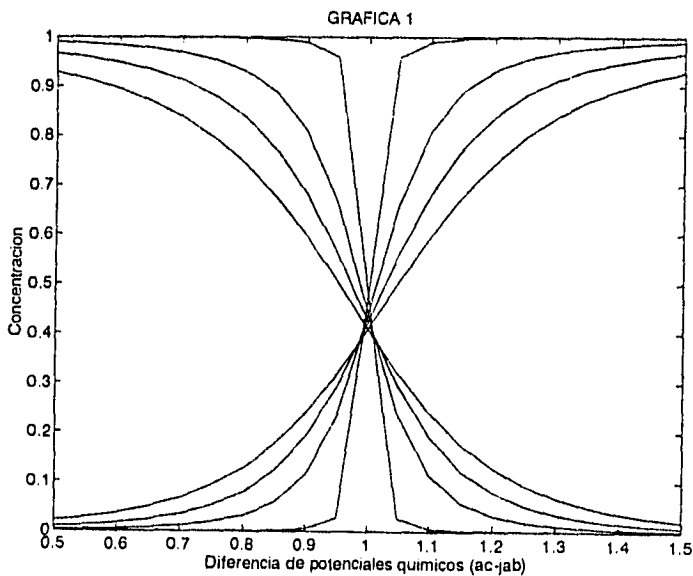
$$5) \frac{\partial I}{\partial b_{yv}} = N \left[ 2\varepsilon_{Ab} - 2\varepsilon_{AB} + 2\varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{Bb} - kT \ln \frac{(b_{yy})^2 (b_{yy})^2}{(b_{yy})^2 (b_{yv})^2} \right] = 0$$

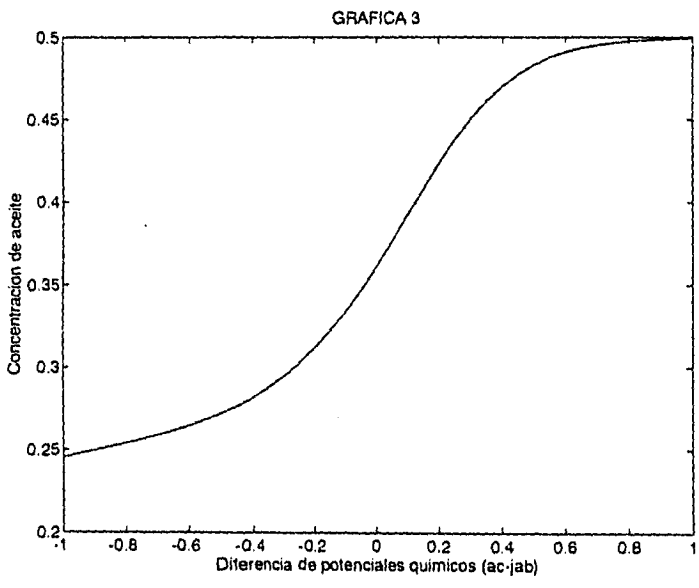
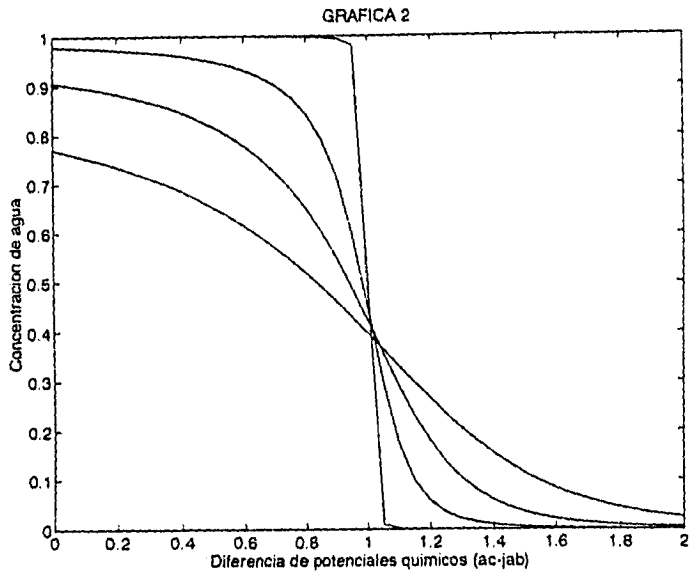
$$6) \frac{\partial I}{\partial b_{uu}} = N \left[ 2\varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{Ba} - 2\varepsilon_{Bb} + 2\varepsilon_{ab} - kT \ln \frac{(b_{yy})^2 (b_{yy})^2}{(b_{yy})^2 (b_{uu})^2} \right] = 0$$

$$7) \frac{\partial I}{\partial b_{uv}} = N \left[ \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{Bb} + \varepsilon_{bb} - kT \ln \frac{(b_{yv})^2}{b_{uv}b_{yy}} \right] = 0$$

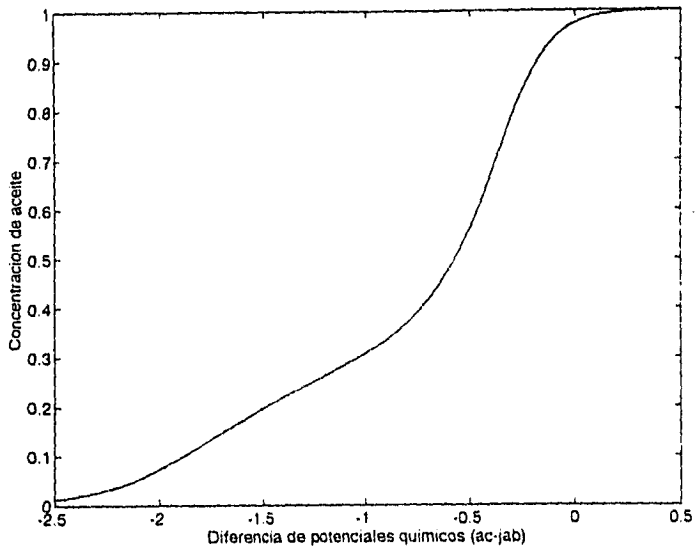
$$8) \frac{\partial I}{\partial b_{vu}} = N \left[ \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{Ba} + \varepsilon_{aa} - kT \ln \frac{(b_{yu})^2}{b_{vu}b_{yy}} \right] = 0$$

Para resolver el sistema de ecuaciones, utilizamos un programa que aplica el método de Newton-Raphson para sistemas de ecuaciones simultáneas. Para obtener la composición de equilibrio se escogía una temperatura (que se mantenía constante) y se fijaba una de las diferencias  $\mu_y - \mu_j$  o  $\mu_x - \mu_j$ , haciendo variar a la otra. Así, graficando la composición de agua o de aceite vs  $\mu_x - \mu_j$  (o  $\mu_y - \mu_j$ ) es posible visualizar las pseudotransiciones de fase (para temperaturas mayores a cero) y contrastar los resultados con el mapa de fases a temperatura cero. A continuación se muestran algunos ejemplos.

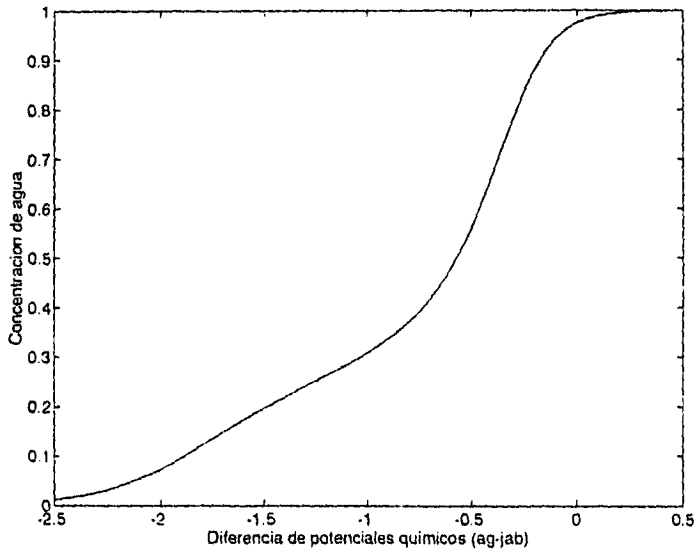




GRAFICA 4



GRAFICA 5



## Comentarios y conclusiones

Hemos encontrado las regiones en el plano  $\mu_y - \mu_j$  vs  $\mu_x - \mu_j$ , en las que cada fase es la más estable, y se presentan las líneas y los puntos en los que coexisten las distintas fases.

Debido a la simetría que presenta nuestro problema, el mapa de fases que hemos obtenido presenta transiciones de fase análogas entre sistemas ricos en agua y sistemas ricos en aceite. Específicamente; podemos observar, por ejemplo, la transición aceite puro  $\longrightarrow$  aceite + jabón  $\longrightarrow$  jabón puro; análoga a la transición agua pura  $\longrightarrow$  agua + jabón  $\longrightarrow$  jabón puro, así como la transición aceite puro  $\longrightarrow$  microemulsión  $\longrightarrow$  agua + jabón, análoga a la transición agua pura  $\longrightarrow$  microemulsión  $\longrightarrow$  aceite + jabón.

Respecto a las gráficas donde visualizamos las pseudotransiciones de fase, observamos las siguientes características: existe una clara simetría entre moléculas de agua y de aceite, el efecto de la temperatura hace que las pseudotransiciones sean cada vez menos claras, se pueden contrastar las pseudotransiciones encontradas con el mapa de fases y observarse las pseudotransiciones "análogas" de las que se hablaba más arriba. En la gráfica 1, nos movemos a lo largo de la línea  $\mu_y - \mu_j = 2 - (\mu_x - \mu_j)$ , partiendo de una composición de aceite puro y llegando a una composición de agua pura, poniéndose de manifiesto la simetría de la que hablábamos. Las distintas curvas corresponden a temperaturas diferentes. En la gráfica 2 se hace notorio el efecto de la temperatura en la "claridad" con la que se observan las pseudotransiciones. La curva menos suave corresponde a la menor

temperatura, y las curvas más suaves corresponden a temperaturas cada vez mayores. En la gráfica 3 nos movemos a lo largo de la recta  $\mu_y - \mu_j = \mu_x - \mu_j$ , y notamos que la información que nos da representa suficientemente bien a la proporcionada por el mapa de fases. En las gráficas 4 y 5 lo que vemos son las transiciones análogas entre sistemas ricos en agua y sistemas ricos en aceite. Además, podemos observar dos pseudotransiciones de fase seguidas.

En conclusión, podemos decir que nos convencimos de la ausencia de transiciones de fase a  $T > 0$  para sistemas unidimensionales, y que de hecho, logramos observar que la temperatura es un factor primordial para que se lleven a cabo las pseudotransiciones de fase en la malla unidimensional.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## BIBLIOGRAFÍA

- Bethe, H. A., Proc. Roy. Soc., A, vol 150, 552-575, (1935).
- Bragg, W. L., and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A, vol 145, 699-730, (1934).
- Bragg, W. L., and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A, vol 151, 540-566, (1936).
- Callen, Herbert B., Thermodynamics and an introduction to Thermo-statistics, John Wiley and Sons, 2nd edition, 1987.
- Carnahan, Brice, H. A. Luther and James O. Wilkes, Applied Numerical Methods, John Wiley and Sons, New York, 1969.
- Costas Basín, María Eugenia, Propiedades en campo medio de flúidos, cristales líquidos y microemulsiones, Tesis de Doctorado, UNAM, 1989.
- Chandler, David, Introduction to Modern Statistical Mechanics, Oxford University Press, New York, 1987.
- Degiorgio, V., and M. Corti, editors, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". Course XC, "Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions", North-Holland, Italy, 1985.
- Domb, C., and M. S. Green, editors, Phase Transitions and Critical Phenomena, Volume 1: Exact Results, Academic Press, London, 1972.
- Figueroa Gerstenmaier, Susana, Modelos de malla para soluciones micelares bajo la condición de equilibrio químico, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1991.



- Hill, Terrell L., Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications, Dover Publications Inc., Dover Republication, New York, 1987.
- Huang, Kerson, Statistical Mechanics, John Wiley and Sons, 2nd edition, 1987.
- Huckaby, Dale A., and Masato Shinmi, Journal of Statistical Physics, 60, 3-4, 347-361, (1990).
- Kikuchi, R., Phys. Rev., 81, 988-1003, (1951).
- Kramers, H. A., and G. H. Wannier, Phys. Rev., 60, 252-262, (1941).
- Landau, L. D., and E. M. Lifshitz, Course of Theoretical Physics, Volume 5: Statistical Physics, Part 1, Pergamon Press, 3rd edition, Great Britain, 1993.
- Landsberg, Peter T., Thermodynamics and Statistical Mechanics, Dover Publications Inc., Dover Republication, New York, 1990.
- Robledo, Alberto, Europhysics Letters, 1, (6), 303-312, (1986).
- Robledo, Alberto, Phys. Rev., A, 36, (8), 4067-4071, (1987).
- Robledo, Alberto, Statistical Mechanics for Micellar Solutions and Microemulsions, World Scientific Pub. Co., Singapore, 1988.
- Robledo, A., G. Martínez-Mekler and C. Varea, Europhys. Lett., 16, (4), 405-410, (1991).
- Smith, W. Allen, Análisis Numérico, Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1988.
- Stanley, H. Eugene, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford, 1971.

- Talanquer Artigas, Vicente Augusto, Estados ordenados en el diagrama de fases global de sistemas con 3 componentes, Tesis de Maestría, UNAM, 1987.

- Wannier, Gregory H., Statistical Physics, Dover Publications Inc., Dover Republication, New York, 1987.

- Wheeler, J. C., and B. Widom, J. Chem. Soc., 90, (12), 3064-3071, (1968).

- Wyn-Jones, E., and J. Gormally, editors, Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Volume 26: Aggregation Processes in Solution, Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands, 1983.