



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMAS DE FASES DE MEZCLAS CON  
INTERACCION ORIENTACIONAL

EXAMENADO Y APROBADO  
POR EL COMITÉ DE EXAMINADORES

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C A  
P R E S E N T A I  
Y U R I H U E D A T A N A B E



MEXICO, D. F.

MARZO 1995

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).

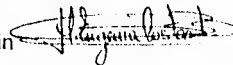
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Presidente M en C Silvia Pérez Casas  
Vocal Dra Ma Eugenia Costas Basin  
Secretario Dr. Luis A Vicente Hinestroza

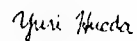
1er suplente Dr Carlos Amador Bedolla  
2do suplente. M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas

Sitio donde se desarrolló el tema:  
Departamento de Física y Química Teórica,  
División de Estudios de Posgrado,  
Facultad de Química,  
UNAM.

Asesora del tema: Dra. Ma. Eugenia Costas Basin



Sustentante: Yuri Hueda Tanabe



*Antes que nada quiero dedicar algunas líneas a las siguientes personas*

*Primero que nadie a mamá y papá. Mi gratitud y amor hacia ustedes va más allá de lo que pudiera expresarles con palabras. Es a ustedes a quienes dedico esta tesis con todo mi cariño.*

*A ti Mayra, mil gracias por darme la oportunidad de desarrollar este tema y por ser mi asesora, con todo lo que ello implica: sentarte conmigo para explicarme la teoría, resolver mis dudas o talachear con las ecuaciones; estar siempre pendiente de mis avances (o atrasos), y quitarme el miedo a la computadora. En pocas palabras, por tu paciencia, por tu tiempo y por tu interés. Otras mil gracias por ser no sólo mi asesora sino por echarme porras todo el tiempo e inspirarme confianza, y por intentar de mil maneras hacer desaparecer ese pavor que le tengo al examen profesional. En una palabra, por tu amistad.*

*A todos mis amigos de la Facultad, les quiero decir que me siento feliz por los momentos compartidos dentro y fuera de la misma, y por todo lo que aprendimos juntos (no sólo de química). Juntos fueron más llevaderos los momentos críticos y extremadamente divertidos muchas otras. Los mencionaría a uno por uno pero es tanto lo que tengo que agradecerles que no terminaría nunca. Conmigo pueden contar toda la vida, en las buenas y en las malas.*

*A los habitantes del cubiculario 106, incluyendo a Rodolfo (aunque sólo viene los viernes), gracias por hacer de él un lugar donde da gusto trabajar y, también de repente, echar relajo.*

*Aprovecho para darle las gracias a todas las personas, maestros y amigos (no necesariamente de la facultad), y familiares, que han participado en mi formación a lo largo de mi vida, en todos los aspectos, y que me han brindado su apoyo, su confianza y su cariño. Quiero mencionar en especial a mi hermana Yuki y a mis amigas Mireya, Cecelia y Martha.*

*Finalmente, mi agradecimiento para los miembros del jurado (incluyendo a los suplentes) por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo, así como por sus críticas y comentarios; y para Fundación UNAM por la ayuda económica que me brindó durante la realización del mismo.*

---

## CONTENIDO

<i>Introducción</i> .....	1
<i>Capítulo 1. Equilibrio de fases</i> .....	3
<i>Capítulo 2. Modelos</i> .....	9
<i>Capítulo 3. El modelo</i> .....	15
<i>Capítulo 4. Metodología</i> .....	22
<i>Capítulo 5. Resultados</i> .....	27
<i>Capítulo 6. Discusión y conclusiones</i> .....	46
<i>Bibliografía</i> .....	50
<i>Apéndice</i> .....	i

---

## INTRODUCCION

El estudio del comportamiento de fases de sistemas multicomponentes resulta mucho más complicado que el relativo a sustancias puras ya que la posibilidad de variar las proporciones de los componentes introduce un mayor número de grados de libertad. No obstante esta complejidad, es de gran importancia no sólo para cuestiones prácticas como el diseño de métodos de separación. El hecho de que se observen fenómenos que no se presentan en sustancias puras, así como la posibilidad de obtener información acerca de la naturaleza de las interacciones intermoleculares que permita una interpretación de las propiedades observadas macroscópicamente en términos de éstas, constituyen un gran atractivo a nivel de ciencia básica.

En la determinación experimental de diagramas de fases de mezclas de líquidos es común encontrar regiones de coexistencia con puntos críticos de solubilidad tanto inferiores como superiores. Sin embargo, cuando entre las moléculas de los componentes de la mezcla existen interacciones como puentes de hidrógeno se observan regiones cerradas de coexistencia con un punto de solubilidad superior y uno inferior. El hallazgo de este tipo de diagramas fue desconcertante y, para llegar a un entendimiento de la naturaleza del fenómeno, fue necesario desarrollar nuevos modelos capaces de reproducirlos. Es precisamente este tipo de regiones el que se esperaba encontrar en este trabajo mediante la utilización de un modelo de malla desarrollado por R. L. Scott en 1965. Aunque han pasado varios años desde entonces, éste no había sido estudiado con detalle.

El primer capítulo es un repaso muy general acerca de equilibrio y diagramas de fases. En particular se hace referencia a los tipos de diagramas que se han encontrado en el caso de mezclas líquidas, así como a las condiciones en las que se obtienen cada uno de ellos.

## *Introducción 2*

---

En el segundo capítulo se revisan brevemente algunos de los modelos que han sido utilizados para la descripción de mezclas de líquidos en especial aquéllos con los que se comparan los resultados de este trabajo. Entre las omisiones importantes se encuentra la teoría de grupo de renormalización, la cual, pese a su importancia, no se ha incluido por su complejidad.

La descripción de los aspectos principales del modelo que se empleó en este trabajo se da en el tercer capítulo. En seguida, en el capítulo cuarto, se explica la metodología para extraer del modelo información acerca del comportamiento de fases de diferentes sistemas.

En el capítulo cinco se exponen los resultados obtenidos para tres casos diferentes de interacción entre las moléculas de los componentes de las mezclas. Estos son muy interesantes ya que no sólo se encontraron regiones cerradas de inmiscibilidad sino una gran variedad de comportamientos de fases. La discusión acerca de ellos, y las conclusiones extraídas se presentan, por último, en el capítulo seis.

## EQUILIBRIO DE FASES

Una fase es una parte de un sistema físicamente distinguible, homogénea y mecánicamente separable del resto del sistema. Las transiciones o cambios de fase son procesos a través de los cuales un sistema pasa de un estado caracterizado como una fase a otro caracterizado como una fase distinta. Estos ocurren a temperatura y presión constantes y van acompañados de cambios súbitos en algunas propiedades como la densidad o la capacidad calorífica, así como de la absorción o liberación de una cantidad característica de energía conocida como calor latente.

La información del comportamiento de fases de un sistema, ya sea de uno o de varios componentes, está contenida en los diagramas de fases. En los diagramas de presión en función de la temperatura se puede apreciar en qué regiones es más estable una fase sobre las otras. Estas regiones están separadas por fronteras bien definidas donde coexisten dos fases.

Para un sistema de dos componentes en una fase, la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constantes debe cumplir

$$\begin{aligned}
 dG &= \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \\
 &= (n_1 + n_2)\mu_1 dx_1 + (n_1 + n_2)\mu_2 d(1 - x_1) \\
 &= (n_1 + n_2)(\mu_1 - \mu_2) dx_1 \\
 &= (n_1 + n_2)(\mu_2 - \mu_1) dx_2
 \end{aligned}$$

De la ecuación anterior se puede ver que una gráfica de  $G$  en función de  $x_2$  tiene una pendiente proporcional a  $\mu_2 - \mu_1$ . A las condiciones de temperatura y presión en que sólo una fase es estable, la gráfica es una curva continua como se muestra en la fig. 1.



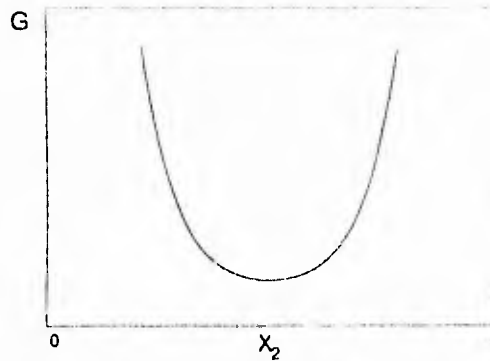


FIGURA 1 Energía libre de Gibbs en función de la composición.  
El mínimo representa una sola fase estable

Cuando hay dos fases A y B en equilibrio se tiene

$$\begin{aligned}\mu_1^A &= \mu_1^B \\ \mu_2^A &= \mu_2^B \\ \mu_1^A - \mu_2^A &= \mu_2^B - \mu_1^B\end{aligned}$$

y cada fase está representada por una curva. De la ecuación anterior se obtiene que cuando ambas están en equilibrio sus curvas tienen la misma pendiente, como se ve en la fig. 2. Si se traza la tangente común, se pueden determinar las composiciones de ambas fases en el equilibrio.

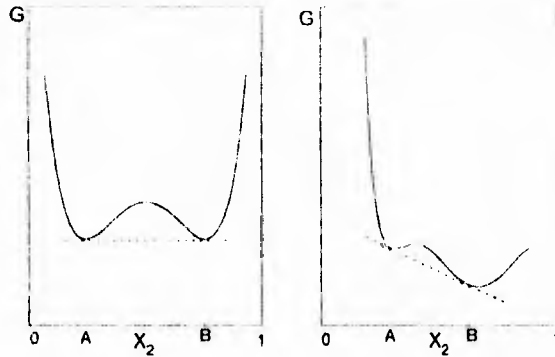


FIGURA 2 Energía libre de Gibbs en función de la composición. En ambas gráficas, A y B representan las composiciones del componente 2 en las fases en coexistencia

Sobre la curva de la fig 2 hay dos puntos de inflexión en donde

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right) = 0$$

A cierta temperatura estos dos puntos se vuelven uno solo y se cumple

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2} \right) = 0 \text{ y } \left( \frac{\partial^3 G}{\partial x_2^3} \right) = 0$$

A esta temperatura se le conoce como *temperatura crítica de mezclado*. En particular, cuando se trata de una mezcla de líquidos, se le llama *temperatura crítica de solubilidad*. Generalmente, una mezcla binaria de líquidos es completamente miscible en cualquier proporción por arriba de esta temperatura y se separa en dos fases por debajo de ella. Este

comportamiento se puede apreciar en el diagrama de temperatura contra composición de la fig 3, y el punto crítico correspondiente se conoce como *punto crítico de solubilidad superior*

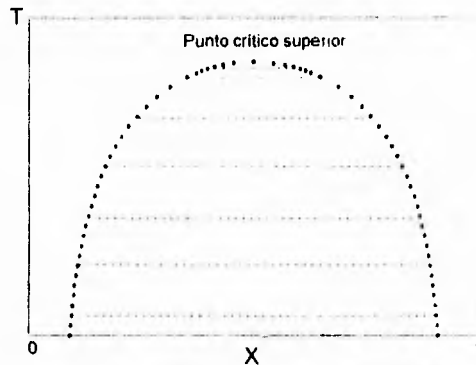


FIGURA 3 Diagrama T-x con un punto crítico de solubilidad superior

Existen sistemas en los cuales la tendencia anterior se invierte: los líquidos son completamente miscibles por debajo de la *temperatura crítica de solubilidad inferior* y se separan en dos fases a temperaturas superiores, como se ve en el diagrama de la fig. 4. Este comportamiento se observa cuando, a bajas temperaturas, las moléculas de ambos líquidos forman "complejos" debido a interacciones físicas como puentes de hidrógeno, favoreciendo la miscibilidad. A temperaturas mayores, el complejo se rompe ocasionando la separación de fases.

Algunas mezclas presentan tanto temperaturas críticas superiores como inferiores, dando como resultado regiones cerradas de inmiscibilidad, como la que se muestra en la fig 5. Por debajo de la temperatura crítica superior, las moléculas forman complejos como en el caso anterior, los cuales se rompen a temperaturas altas. Sin embargo, a temperaturas aún mayores, el movimiento térmico homogeniza la mezcla como en el primer caso.

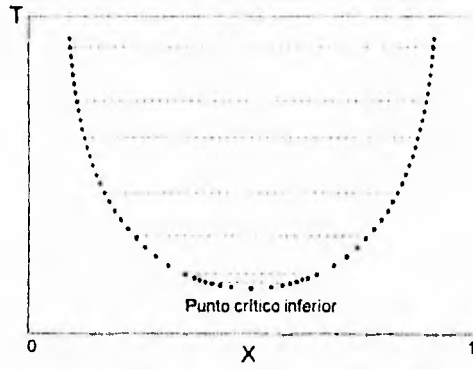


FIGURA 4 Diagrama T-x con un punto crítico de solubilidad inferior

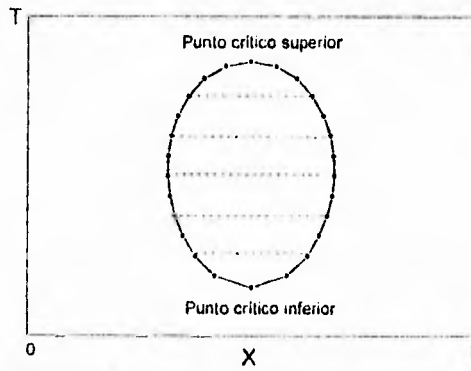


FIGURA 5 Diagrama T-x con un punto crítico de solubilidad superior y uno inferior

En los diagramas anteriores, los puntos sobre la curva representan transiciones de una fase a otra con cambios discontinuos en las primeras derivadas de  $G$  con respecto a  $T$  y  $P$ , es decir, el volumen y la entropía (y por consiguiente en  $H$ ,  $U$ , etc.) A estas transformaciones se les conoce como *transiciones de primer orden*. Por otro lado, los puntos correspondientes a las temperaturas críticas se llaman *puntos críticos*. En estos puntos, las primeras derivadas de  $G$  con respecto a  $T$  y  $P$  cambian de manera continua al pasar de una fase a otra. Sin embargo, en este caso son las segundas derivadas de  $G$  con respecto a  $T$  y  $P$  las que varían de modo discontinuo, es decir, las capacidades caloríficas y los coeficientes de compresibilidad isotérmica y dilatación térmica. Estas transformaciones se conocen como *transiciones de segundo orden*. (Berry, et al, 1980)

Aunque no existen restricciones termodinámicas de los signos y las magnitudes de la capacidad calorífica de exceso y del volumen de exceso en los puntos críticos, en general, la primera es negativa y el segundo positivo en el punto crítico superior, mientras que en el inferior ocurre lo contrario. Se ha observado que estos últimos se presentan en sistemas para los que la entropía de exceso es negativa y grande, mientras que el punto crítico superior aparece en sistemas en los que la entropía de exceso es de cualquier signo y pequeña. Si la capacidad calorífica de exceso negativa conserva su signo al aumentar la temperatura, entonces la entalpía de exceso y la entropía de exceso se vuelven positivas y se cumplen las condiciones para la existencia de un punto crítico superior.

Los sistemas en la naturaleza que presentan regiones cerradas de inmiscibilidad tienen una característica en común: se puede identificar una interacción entre las moléculas de distinta especie del tipo orientacional, es decir, la interacción atractiva se establece en ciertas orientaciones de las moléculas. El ejemplo más claro de ellos es la existencia del puente de hidrógeno. Es este tipo de comportamiento el que ha sido estudiado tanto teórica como experimentalmente en forma extensa. A continuación se describen algunos modelos que han arrojado resultados interesantes sobre el fenómeno.

## MODELOS

De los tres estados de agregación que nos son más familiares, sólido, líquido y gas, el segundo es el más difícil de describir. Debido a que es un estado intermedio entre los otros dos, puede considerarse como un gas "medio ordenado" o como un sólido "medio desordenado". A partir de estos enfoques se han desarrollado dos clases de teorías para describir a los líquidos y sus mezclas. Las primeras consideran a los líquidos como gases muy densos y altamente no ideales, cuyas propiedades pueden ser descritas por ecuaciones de estado continuas para gases, como la de van der Waals. Las segundas, conocidas como teorías de malla, consideran a los líquidos como sólidos cristalinos, donde las moléculas no se mueven de manera totalmente caótica como en los gases sino que tienden a permanecer en posiciones más o menos fijas. Aún cuando en determinados periodos ha habido preferencia por uno de los tratamientos sobre el otro, no se ha dado la aceptación universal de uno de ellos. En ambas direcciones se han hecho avances significativos en la comprensión y descripción de las propiedades de este estado de agregación tan peculiar.

A continuación se revisan brevemente algunos de los modelos que han sido desarrollados para la descripción de mezclas binarias de líquidos, así como sus resultados más importantes. Cabe mencionar que aunque recientemente se han desarrollado teorías de naturaleza más complicada, como la de grupo de renormalización, cuyas contribuciones han sido muy importantes en este campo, no se describirán en el presente trabajo.

Uno de los primeros en intentar describir el comportamiento de mezclas de fluidos utilizando una ecuación para gases fue el propio van der Waals a principios de siglo. Otros investigadores que hicieron aportaciones significativas en esta dirección fueron van Laar, quien fuera discípulo de van

der Waals, y algunos años más tarde Hildebrand y Scatchard de manera separada

Scott y van Konynenburg (1980) presentaron uno de los trabajos más importantes de este tipo. Utilizaron la ecuación de van de Waals para determinar los diagramas de fases de una gran variedad de mezclas binarias fluidas. Con su modelo lograron obtener una descripción cualitativa de casi todas las clases de equilibrio gas-líquido, líquido-líquido y gas-gas conocidas, en función de los parámetros de interacción moleculares. El único tipo de equilibrio de fases que no pudieron predecir fue aquél que involucra los diagramas cerrados de inmiscibilidad líquido-líquido que presentan algunos sistemas como el de nicotina-agua.

El prototipo de los modelos de malla es el modelo de Ising que a pesar de que fue originalmente concebido como un modelo para sistemas magnéticos, puede ser reinterpretado para situaciones diferentes. Tal es el caso de fluidos puros, mezclas de fluidos y aleaciones. En particular, modelos de malla para el estudio de mezclas de fluidos involucran su transcripción a este modelo (Wheeler, 1977).

El modelo de Ising ha sido muy importante en el desarrollo de las teorías modernas sobre el fenómeno crítico y es el único modelo para el que existe solución exacta en más de una dimensión. Este consiste en un arreglo de espines localizados en los sitios de una malla regular, los cuales pueden tomar solamente uno de dos valores:  $+1$  ó  $-1$ .

La interpretación del modelo de Ising como un modelo para una mezcla binaria de líquidos es posible si se piensa en las celdas ocupadas por espines  $+1$  como ocupadas por moléculas de un líquido A, y las celdas ocupadas por espines  $-1$  como ocupadas por moléculas de un líquido B. Las moléculas son libres de moverse en toda la superficie (o volumen en el caso tridimensional), y las celdas sirven de sistema coordinado para determinar la energía potencial de una configuración dada. El potencial de interacción entre moléculas en la misma celda es infinitamente grande, entre moléculas en celdas adyacentes es  $-J$ , y nula en cualquier otra situación. Este tipo de

interacción corresponde a repulsiones de esfera dura y atracciones de corto alcance en la aproximación de campo medio

Dentro de los modelos de malla para mezclas binarias de fluidos, uno de los pioneros fue el propuesto por Barker y Fock (1953). En este modelo, las moléculas de dos componentes A y B se colocan en una malla de número de coordinación  $z$ . Cada molécula posee  $z$  puntos de contacto,  $(z-1)$  de los cuales son iguales y el restante diferente. La energía de interacción entre las moléculas depende de los puntos de contacto a través de los cuales interactúan. Estas pueden ser atractivas o repulsivas en mayor o menor grado, y debido a que cada molécula posee diferentes puntos de contacto las interacciones moleculares dependen de la orientación relativa de las moléculas.

En los primeros modelos de malla se suponía que la distribución de ambos tipos de moléculas era completamente aleatoria a pesar de que la energía de mezclado tenía un valor finito. Sin embargo, en situaciones reales dicha distribución es aproximadamente aleatoria sólo en los casos en los que la temperatura es muy elevada o cuando, a una temperatura dada, la energía de interacción entre las moléculas es prácticamente nula. Con base en estas observaciones, Guggenheim (1953) introdujo una mejor aproximación en donde la distribución de las moléculas ya no es aleatoria, sino que depende de las energías de interacción, las cuales inducen cierto grado de orientación entre las moléculas. En este tratamiento, conocido como *aproximación cuasi-química*, los diferentes tipos de pares de vecinos son vistos como especies gaseosas moleculares en equilibrio químico. Esta es una aproximación tipo campo medio que sólo considera interacciones específicas a primeros vecinos, y una interacción promedio con el resto del sistema.

Barker y Fock trabajaron su modelo bajo la aproximación que se acaba de describir. Estudiaron el comportamiento de fases de mezclas binarias con diferentes grados de interacción entre los puntos de contacto de las moléculas y encontraron regiones cerradas y simétricas de inmiscibilidad con puntos críticos de solución inferiores y superiores para ciertos valores de ellos.



Aunque el modelo no es una representación fiel de todos los sistemas en los que se observa el comportamiento anterior, al menos muestra una de las situaciones en las que puede ocurrir. Las regiones cerradas obtenidas, sin embargo, son algo estrechas en comparación con las obtenidas experimentalmente. Por otra parte, el modelo no representa el comportamiento real en la vecindad de los puntos críticos. Estudios posteriores han mostrado que el origen de estas limitaciones reside en la utilización de la aproximación cuasi-química. Resultados más acordes a los determinados experimentalmente se han obtenido utilizando aproximaciones de mayor orden (Wheeler, 1977).

El modelo de mallas decoradas, el cual puede transcribirse al modelo de Ising, se puede aplicar a varias situaciones, entre ellas las mezclas de líquidos no electrólitos. El modelo de malla decorada para describir mezclas binarias de fluidos fue introducido por Widom (1967) y más tarde fue extendido y analizado por Clark, Neece y Wheeler de manera independiente (Neece, 1967; Clark, 1968; Wheeler, 1972).

La malla decorada se construye añadiendo un segundo conjunto de celdas, celdas secundarias, a un conjunto de celdas primarias. Lo anterior se hace de modo que cada una de las celdas secundarias quede centrada en el punto medio de la unión de dos celdas primarias adyacentes. De manera análoga es posible construir mallas tridimensionales.

La malla es ocupada por moléculas de dos componentes A y B, las cuales son libres de moverse en toda la superficie o volumen. Las celdas sirven para determinar el potencial entre dos diferentes tipos de moléculas. Dos moléculas del tipo A contribuyen con energía  $+z$  si se encuentran en la misma celda primaria; con  $-z$  si están en celdas primarias adyacentes, y con cero de otra manera. Las moléculas B contribuyen con  $+z$  si están en la misma celda secundaria, y con cero de otra manera. La restricción de que no haya interacción entre moléculas del tipo B en celdas adyacentes es esencial para que el modelo corresponda exactamente con el modelo de Ising. Lo anterior tiene como desventaja que el componente B no puede sufrir

transiciones líquido vapor por sí mismo. Sin embargo, es lo suficientemente rico como para exhibir azeotropía crítica y temperaturas críticas de solución.

Una variación del modelo presentado arriba fue propuesta por Mermin (1971) y ha resultado muy útil en la descripción de mezclas de fluidos. La malla que se utiliza en este caso es una en la que se inserta una celda secundaria entre cada par de celdas primarias adyacentes. Sólo una molécula A ó B se sitúa en cada celda primaria o secundaria. También en este caso es posible construir mallas tridimensionales.

Con este modelo es posible modelar puntos críticos inferiores de solución así como regiones cerradas de inmiscibilidad en mezclas de líquidos. Cada molécula tiene «*n*» posibles orientaciones y la única interacción ocurre entre moléculas en celdas primaria-secundaria adyacentes. Las interacciones dependen sólo de la orientación de las moléculas en celdas secundarias, no de aquéllas en celdas primarias. Esto es una diferencia con respecto al modelo de Barker y Fock (1953) en el que se definen interacciones que dependen de ambas. Sin embargo, es ésta diferencia la que hace posible la transcripción exacta al modelo de Ising.

Las regiones cerradas encontradas con este modelo muestran un mayor grado de aproximación a los datos experimentales que aquéllas obtenidas por el modelo de Barker y Fock (1953). Además presentan exponentes no-clásicos tanto en las temperaturas críticas superiores como en las inferiores, a diferencia de los modelos de malla descritos con anterioridad. Por lo anterior, es evidente que la descripción de las mezclas binarias de fluidos que proporciona el modelo de malla decorada es mejor que la del modelo de Barker y Fock bajo la aproximación cuasi-química. No obstante, es de esperar que la solución exacta de este último supere a ambas. Desgraciadamente ésta no es fácil de obtener debido a la complejidad del modelo.

En años recientes, Jackson (1991) ha trabajado con un modelo que utiliza una extensión de la ecuación de van der Waals con un término de repulsión

de esfera dura mejorado y un término adicional para asociaciones moleculares. Este se ha aplicado al estudio del equilibrio de fases de mezclas binarias con moléculas del mismo tamaño. En él se consideran fuerzas de atracción tipo campo medio entre moléculas de la misma especie, y nulas entre moléculas de especies diferentes.

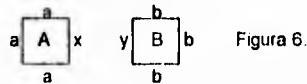
Jackson investigó el comportamiento de fases en sistemas con diferentes grados de asociación y encontró regiones cerradas y simétricas de inmiscibilidad líquido-líquido, muy parecidas a los obtenidos con el modelo de malla de Barker y Fock (1953) para parámetros de interacción similares. Por otro lado, se encontraron regiones de coexistencia por debajo de la curva cerrada análogas a aquellas encontradas por Wheeler y Andersen (1980), también con un modelo de malla.

La ventaja del enfoque continuo sobre el enfoque de malla es que puede emplearse para predecir equilibrio de fases a altas presiones, mientras que para los modelos de malla esto resulta muy complicado. No obstante, los modelos de malla son muy socorridos ya que, aunque su uso adecuado requiere familiaridad con los métodos de mecánica estadística, los cálculos resultan mucho más sencillos de realizar que en los modelos de ecuaciones continuas.

## EL MODELO

En este trabajo se estudió el comportamiento de fases de mezclas binarias de líquidos no-electrolitos con interacciones orientacionales. Para ello se trabajó con un modelo de malla basado principalmente en el modelo de Barker y Fock (1953) y las ideas de R. L. Scott (1992). Los cálculos se realizaron bajo la aproximación cuasi-química de Guggenheim (1952) la cual se describirá más adelante. Dicha aproximación no es fácil de utilizar en sistemas multicomponentes ya que contiene varios parámetros que gobiernan los distintos tipos de interacciones, y proporciona funciones de exceso con formas funcionales complejas.

En general, el modelo consiste en lo siguiente. Se colocan un número  $N_A$  de moléculas del líquido A y  $N_B$  moléculas del líquido B en una malla de número de coordinación  $z$  de manera que no queden sitios vacíos en ella. Cada molécula posee  $z$  superficies. Las moléculas de tipo A tienen superficies  $a$  y  $x$ , mientras que las moléculas de tipo B tienen superficies  $b$  y  $y$ . En este trabajo se estudiaron los casos  $z=4$  y  $z=6$  y para ambos se estableció que cada molécula presentara  $(z-1)$  lados  $a$  ó  $b$  y un lado  $x$  ó  $y$ . Así, por ejemplo, para  $z=4$  las moléculas A y B serían como muestra la fig. 6.



El número total de superficies  $a$  es  $N_a$  y el de  $b$  es  $N_b$ . Si  $N$  es el número total de moléculas, se tienen las siguientes relaciones entre los números totales de superficies  $a, b, x$  y  $y$ , y el número total de lados:

$$N_a = N_b = (z-1)N$$

$$N_x = N_y = N$$

Las energías de interacción entre las moléculas,  $v_{\alpha\beta}$  (donde  $\alpha, \beta = a, b, x, y$ ) dependen del tipo de superficies que estén en contacto. Si sólo se consideran interacciones a primeros vecinos, existen diez posibilidades diferentes:  $a-a, a-b, a-x, a-y, b-b, b-x, b-y, x-x, x-y, y-y$ . Cuando todas las  $v_{\alpha\beta}$

son equivalentes, la distribución de las moléculas en la malla es completamente aleatoria. Sin embargo, es posible manipular los valores de  $\xi_{\alpha\beta}$  de modo que unas sean atractivas y otras repulsivas, y de diferente magnitud. De esta manera, las moléculas adquieren preferentemente cierta orientación, dando lugar a un diagrama de fases característico.

Si  $N_{\alpha\beta}^*$  es el número de encuentros  $\alpha$ - $\beta$  en una distribución al azar, y  $N_{\alpha\beta}$  es el número de encuentros para una configuración regida por las interacciones, se puede escribir

$$N_{\alpha\beta} = N_{\alpha\beta}^* (1 - \xi_{\alpha\beta})$$

donde  $\xi_{\alpha\beta}$  es el coeficiente de desviación con respecto a la mezcla al azar. A su vez, las  $N_{\alpha\beta}$  están relacionadas entre sí a través de cuatro relaciones de conservación. Para condiciones a la frontera periódicas éstas son:

$$N_a = 2N_{aa} + N_{ax} + N_{ab} + N_{ay}$$

$$N_x = N_{ax} + 2N_{xx} + N_{bx} + N_{xy}$$

$$N_b = N_{ab} + N_{bx} + 2N_{bb} + N_{by}$$

$$N_y = N_{ay} + N_{xy} + N_{by} + 2N_{yy}$$

En general

$$N_{\alpha} = 2N_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha} N_{\alpha\beta}$$

En términos de los coeficientes de desviación  $\xi_{\alpha\beta}$ , las relaciones de conservación pueden reescribirse como

$$\begin{aligned} x_A \left[ (z-1)\xi_{aa} + \xi_{ax} \right] + (1-x_A) \left[ (z-1)\xi_{ab} + \xi_{ay} \right] &= 0 \\ x_A \left[ (z-1)\xi_{ax} + \xi_{xx} \right] + (1-x_A) \left[ (z-1)\xi_{bx} + \xi_{xy} \right] &= 0 \\ x_A \left[ (z-1)\xi_{ab} + \xi_{bx} \right] + (1-x_A) \left[ (z-1)\xi_{bb} + \xi_{by} \right] &= 0 \\ x_A \left[ (z-1)\xi_{ay} + \xi_{xy} \right] + (1-x_A) \left[ (z-1)\xi_{by} + \xi_{yy} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

donde  $X_A = N_A/N$  y  $(1 - X_A) = X_B$

Las relaciones de conservación pueden también expresarse en términos únicamente de las  $\xi_{\alpha\alpha}$  ( $\xi_{aa}$ ,  $\xi_{bb}$ ,  $\xi_{xx}$  y  $\xi_{yy}$ ) haciendo uso de la ecuación 2, la cual se presenta más adelante, para reducir el número de variables. Para ilustrar, a continuación se presenta solamente la primera relación de conservación seguida de sus primera y segunda derivadas con respecto a la composición, las cuales también serán requeridas para ciertos cálculos

Primera relación de conservación

$$x \left\{ (z-1) \xi_{aa} + [K_{ax}(1 + \xi_{aa})(1 + \xi_{xx})]^{1/2} - 1 \right\} + (1-x) \left\{ (z-1) [K_{ab}(1 + \xi_{aa})(1 + \xi_{bb})]^{1/2} - (z-1) + [K_{ay}(1 + \xi_{aa})(1 + \xi_{yy})]^{1/2} - 1 \right\} = 0$$

donde las  $K_{\alpha\beta}$  son las constantes definidas por la ecuación 2.

Primera derivada de la primera relación de conservación

$$\xi_{aa} \left\{ x(z-1) + [x t_{ax} + (1-x)(z-1)t_{ab} + (1-x)t_{ay}] (2v_a^2)^{-1} \right\} + \xi_{bb} \left\{ (1-x)(z-1) K_{ab} v_a^2 (2t_{ab})^{-1} + \xi_{xx} [x K_{ax} v_a^2 (2t_{bx})^{-1}] + \xi_{yy} [(1-x) K_{ay} v_a^2 (2t_{ay})^{-1}] + [t_{ax} - (z-1)t_{ab} - t_{ay}] v_a^2 + (z-1)v_a \right\} = 0$$

donde,  $t_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}^{1/2} (1 + \xi_{\beta\beta})$  y  $v_{\alpha} = (1 + \xi_{\alpha\alpha})$

Segunda derivada de la primera relación de conservación

$$\begin{aligned} & \xi''_{aa} \left\{ x(z-1) + \frac{1}{2} [xt_{ax} + (1-x)(z-1)t_{ab} + (1-x)t_{ay}] a^{-1} \right\} \\ & + \xi''_{bb} \left\{ \frac{1}{2} (1-x)(z-1)r_a K_{ab} q_{ab} \right\} + \xi''_{xx} \left\{ \frac{1}{2} x r_a K_{ax} q_{ax} \right\} + \xi''_{yy} \left\{ \frac{1}{2} (1-x) r_a K_{ay} q_{ay} \right\} \\ & + \xi'_{aa} \left\{ 2(z-1) - \frac{1}{4} \xi'_{aa} [xt_{ax} + (1-x)(z-1)t_{ab} + (1-x)t_{ay}] a^{-3} \cdot [xK_{ax} q_{ax} \xi'_{xx} \cdot \right. \\ & \quad \left. + (1-x)(z-1)K_{ab} q_{ab} \xi'_{bb} + (1-x)K_{ay} q_{ay} \xi'_{yy}] r_a^{-1} + [t_{ax} (z-1)t_{ab} - t_{ay}] r_a^{-1} \right\} \\ & - \xi'_{bb} \left\{ (z-1)K_{ab} q_{ab} r_a + \frac{1}{4} (1-x)(z-1)K_{ab}^2 q_{ab}^3 r_a \xi'_{bb} \right\} + \\ & + \xi'_{xx} \left\{ K_{ax} q_{ax} r_a - \frac{1}{4} x K_{ax}^2 q_{ax}^3 r_a \xi'_{xx} \right\} - \xi'_{yy} \left\{ K_{ay} q_{ay} r_a + \frac{1}{4} x K_{ay}^2 q_{ay}^3 r_a \xi'_{yy} \right\} = 0 \end{aligned}$$

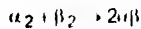
donde,  $q_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta}^{-1}$  y  $r_\alpha = v_\alpha^b$

Los coeficientes de desviación  $\xi_{\alpha\alpha}$  dependen de la composición, por lo que

$$\xi'_{\alpha\alpha} = \left( \frac{\partial \xi_{\alpha\alpha}}{\partial x} \right) \quad \text{y} \quad \xi''_{\alpha\alpha} = \left( \frac{\partial^2 \xi_{\alpha\alpha}}{\partial x^2} \right)$$

#### APROXIMACION CUASI-QUIMICA DE GUGGENHEIM

Como ya se mencionó, en esta aproximación los diferentes tipos de pares de vecinos son vistos como especies gaseosas moleculares en equilibrio químico. Así, para una mezcla preparada completamente al azar se puede escribir la "reacción"



a la que se puede asociar una constante de equilibrio de la forma

$$K_{\alpha\beta} = \frac{N_{\alpha\beta}^2}{N_{\alpha\alpha}N_{\beta\beta}} \frac{(1 + \xi_{\alpha\alpha})^2}{(1 + \xi_{\alpha\alpha})(1 + \xi_{\beta\beta})} \quad (2)$$

$$= \text{Cexp} \left[ \frac{-2\varepsilon_{\alpha\beta} - \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_{\beta\beta}}{kT} \right]$$

Si tomamos el estado de referencia  $\varepsilon_{\alpha\alpha} = \varepsilon_{\beta\beta} = 0$ , entonces las constantes de equilibrio para la reacción quedan en función únicamente de los parámetros de interacción cruzados, es decir

$$K_{\alpha\beta} = \text{exp} \left[ \frac{-2\varepsilon_{\alpha\beta}}{kT} \right]$$

La energía libre del modelo de mezcla binaria descrito es

$$\left( \frac{A}{kT} \right) = -\ln(N_{\alpha\beta}!) + \sum_{\alpha} \ln(N_{\alpha}!) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[ \ln(N_{\alpha\beta}!) + N_{\alpha\beta} (\varepsilon_{\alpha\beta}/kT) \right]$$

que en función de los coeficientes de desviación  $\xi_{\alpha\beta}$  bajo la aproximación cuasi-química es

$$\left( \frac{A}{NkT} \right) = x \ln x + (1-x) \ln(1-x) +$$

$$+ z \sum_{\alpha} \sum_{\beta} x_{\alpha} x_{\beta} (1 + \xi_{\alpha\beta}) \left[ \ln(1 + \xi_{\alpha\beta}) + (\varepsilon_{\alpha\beta}/kT) \right]$$

Expresada de otra manera,

$$\left( \frac{A}{NkT} \right) = x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + \frac{1}{z} \left[ ax^2 + b(1-x)^2 + cx(1-x) \right] \quad (3)$$



donde

$$a = (z-1)^2 (1 + \xi_{aa}) \ln(1 + \xi_{aa}) + (1 + \xi_{xx}) \ln(1 + \xi_{xx}) + \\ + (z-1) [K_{ax} (1 + \xi_{aa}) (1 + \xi_{xx})]^{1/2} \ln[(1 + \xi_{aa}) (1 + \xi_{xx})]$$

$$b = (z-1)^2 (1 + \xi_{bb}) \ln(1 + \xi_{bb}) + (1 + \xi_{yy}) \ln(1 + \xi_{yy}) + \\ + (z-1) [K_{by} (1 + \xi_{bb}) (1 + \xi_{yy})]^{1/2} \ln[(1 + \xi_{bb}) (1 + \xi_{yy})]$$

$$c = (z-1)^2 [K_{ab} (1 + \xi_{aa}) (1 + \xi_{bb})]^{1/2} \ln[(1 + \xi_{aa}) (1 + \xi_{bb})] + \\ + (z-1) [K_{ay} (1 + \xi_{aa}) (1 + \xi_{yy})]^{1/2} \ln[(1 + \xi_{aa}) (1 + \xi_{yy})] + \\ + (z-1) [K_{bx} (1 + \xi_{bb}) (1 + \xi_{xx})]^{1/2} \ln[(1 + \xi_{bb}) (1 + \xi_{xx})] + \\ + [K_{xy} (1 + \xi_{xx}) (1 + \xi_{yy})]^{1/2} \ln[(1 + \xi_{xx}) (1 + \xi_{yy})]$$

Asimismo, las expresiones para la primera y segunda derivadas de la energía con respecto a la composición son:

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{A}{NkT} \right) = \ln x - \ln(1-x) + \frac{1}{z} [a'x^2 + b'(1-x)^2 + c'x(1-x) + 2ax - 2b(1-x) + c(1-2x)]$$

(4)

donde  $a'$ ,  $b'$  y  $c'$  son las derivadas con respecto a  $x$  de  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respectivamente

La segunda derivada es

$$\frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{A}{NkT} \right) = \frac{1}{x} - \frac{1}{1-x} + \frac{1}{z} [a''x^2 + b''(1-x)^2 + c''x(1-x) + \\ + 4a'x - 4b'(1-x) + 2c'(1-2x) + 2a - 2b - 2c]$$

(5)

donde  $a''$ ,  $b''$  y  $c''$  son las segundas derivadas con respecto a  $x$  de  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respectivamente

Los valores de las energías de interacción  $v_{\alpha\beta}$  pueden expresarse en función de las constantes  $K_{\alpha\beta}$ . Los puntos críticos corresponden a situaciones en las que las segunda y tercera derivadas de la energía con respecto a la composición son nulas. Los puntos de coexistencia se calculan considerando que los potenciales químicos de cada componente en las fases en coexistencia sean iguales.

En la siguiente sección se describe de manera detallada el procedimiento para la obtención del comportamiento de fases de mezclas binarias a partir de este modelo.

## METODOLOGIA

El modelo permite manejar los siguientes parámetros: la composición, el número de coordinación de la malla, la temperatura y el tipo de mezcla, los dos últimos a través de los parámetros  $\theta$  y  $r$ , respectivamente, los cuales se definen a continuación:

$$r = \frac{\ln K_{xy}}{\ln K_{ab}} \quad \theta = \frac{1}{\ln K_{ab}} = \frac{kT}{2z\epsilon_{ab}}$$

Un valor específico de  $r$  determina sólo la razón entre las dos constantes, pero una vez que se fija un valor para  $\theta$ , los valores de  $K_{xy}$  y  $K_{ab}$  quedan definidos. Los valores para las constantes restantes quedarán definidos de manera diferente según el caso que se esté estudiando, es decir, dependiendo de los valores de las energías de interacción  $\epsilon_{ij}$ .

El análisis de la gráfica de la energía con respecto a la composición, así como su primera y segunda derivadas, proporciona información sobre el comportamiento de fases de la mezcla en cuestión a las condiciones dadas.

Para construir un diagrama de fases es necesario conocer en qué condiciones se tiene un sola fase y en cuáles otras, coexistencia de dos o más fases. Para ello es conveniente encontrar primero los puntos críticos. Como se mencionó en la introducción, los puntos críticos ocurren cuando tanto la segunda como la tercera derivadas de la energía con respecto a la composición son iguales a cero. Por esta razón, antes de explicar cómo se hallan los puntos críticos y las zonas de coexistencia se describe el procedimiento para calcular la energía y sus derivadas.

**Cálculo de la energía:**

1) Se fijan valores para  $r$ ,  $\theta$  y  $z$ . Al darle valores a  $r$  y  $\theta$  quedan determinados los valores de  $K_{ab}$  y  $K_{xy}$ . Los valores de las constantes restantes se fijan arbitrariamente.

2) Una vez que han sido establecidos los valores de todas las constantes, se resuelve el sistema de las cuatro relaciones de conservación (ec. 1) mediante un método iterativo para hallar los valores de los cuatro coeficientes de desviación,  $\xi_{\alpha\alpha}$ , correspondientes a dichos valores

3) Con los valores de los coeficientes de desviación calculados, y los valores de  $r$  y  $\theta$  se calcula la energía (ec. 3) en el intervalo completo de composición, es decir, de 0 a 1

**Cálculo de la primera derivada de la energía con respecto a la composición:**

1) Se dan valores a  $r$ ,  $\theta$  y  $z$ , y se calculan los valores de los coeficientes de desviación de la manera descrita.

2) Con los valores de las  $\xi_{\alpha\alpha}$  se resuelve el sistema de las cuatro ecuaciones de las derivadas de las relaciones de conservación para hallar los valores de las  $\xi_{\alpha\alpha}'$  (derivadas de los coeficientes de desviación con respecto a la composición). Para ello se usa el mismo procedimiento iterativo que en el caso de las  $\xi_{\alpha\alpha}$

3) Una vez que se tienen los valores tanto de los coeficientes de desviación como de sus primeras derivadas se calcula la primera derivada de la energía (ec.4) con respecto a la composición a la composición dada

**Cálculo de la segunda derivada de la energía con respecto a la composición:**

Se sigue el mismo procedimiento que para calcular la primera derivada, sólo que en este caso se tiene que resolver además el sistema de las cuatro segundas derivadas de las relaciones de conservación para obtener los valores de  $\xi_{\alpha\alpha}$ .

**Puntos críticos:**

Para encontrar los puntos críticos es necesario hallar los puntos en los que la segunda derivada de la energía con respecto a la composición es cero. Para ello se fija una composición y se calcula la segunda derivada de la energía por el procedimiento descrito. Hecho esto, se verifica si tal condición ocurre para el valor de  $\theta$  dado. Si no es así, se chequea el signo de la segunda derivada y se le da un incremento a  $\theta$ . La segunda derivada se calcula nuevamente y se verifica si hubo un cambio de signo. Si esto no ocurre, se le da un nuevo incremento a  $\theta$  y se repite el cálculo. Esto se hace hasta que se observa un cambio de signo en la segunda derivada. Cuando esto ocurre, se toma el valor de  $\theta$  anterior y se le da un incremento más pequeño. Esto permite irse acercando cada vez más a la situación en la que la segunda derivada de la energía es cero.

El hecho de que la segunda derivada de la energía sea nula no es condición suficiente para asegurar que el punto donde esto ocurre es crítico. Para ello habría que calcular también las tercera y cuarta derivadas de la energía. Sin embargo, por todo el trabajo algebraico y computacional que esto implica se recurre a otra manera de verificar si los puntos en cuestión son críticos o no. Este consiste en un análisis del comportamiento de la energía a diferentes valores de  $\theta$  por arriba y por debajo del punto en el que la segunda derivada se anula. En la sección anterior se describió como la forma de la curva proporciona información sobre la presencia de una sola fase o coexistencia de fases. Si el punto representa la transición de una situación a otra, es crítico; mientras que si no se observa un cambio en el comportamiento de la

energía al cruzarlo, no lo es. El análisis descrito sirve asimismo para determinar si los puntos identificados como críticos son superiores o inferiores.

Lo anterior se puede hacer para un intervalo de  $r$  lo que equivale a encontrar los puntos críticos para mezclas con diferentes grados de interacción. Para ciertos valores de  $r$  pueden encontrarse no uno sino dos puntos críticos a diferentes valores de  $\theta$ . Cuando esto sucede, mediante el análisis de la energía debe determinarse si la región de coexistencia se encuentra comprendida entre los dos puntos críticos o, por arriba del punto superior y por debajo del inferior.

El análisis de las curvas de energía permite también determinar la existencia de otros puntos característicos del sistema, tales como puntos de tres fases, y otros estados críticos de la mezcla. Esta forma de trabajo implica recordar siempre que en coexistencia de fases, el potencial químico de cada especie (que es la derivada de la energía libre con respecto a la composición) es el mismo en todas las fases.

#### **Cálculo de las composiciones de las fases en coexistencia:**

Una vez calculados los puntos críticos, los puntos triples y los puntos críticos dobles no es problema saber en qué condiciones hay coexistencia.

Para sistemas que poseen puntos críticos superiores se calculan los valores de la energía en todo el intervalo de composición a diferentes valores de  $\theta$  por debajo del punto en cuestión. Para cada cálculo, aquellos puntos para los que la primera derivada de la energía es cero corresponden a las composiciones de las fases en equilibrio. Si el punto crítico es inferior, se hace lo mismo pero en un intervalo de  $\theta$  por encima de él.

Si el análisis de las curvas de energía revelara la existencia de puntos triples, las composiciones de las fases en equilibrio serían aquellas correspondientes

a los puntos sobre la curva de energía con primera derivada nula, si la curva es simétrica, o de igual pendiente, si no lo es

Por otro lado, si llegaran a encontrarse regiones dobles de coexistencia, no se buscarían puntos para los cuales la primera derivada de la energía fuera nula pero sí aquéllos que puedan ser unidos por una pendiente común, lo cual, como en los casos anteriores significa que tengan el mismo potencial químico. En estos casos habría dos pares de puntos que cumplirían tal condición y corresponderían a las composiciones de dos pares de fases en coexistencia

## RESULTADOS

Los diagramas de fases que se obtienen con este modelo dependen de un número grande de parámetros que caracterizan a la mezcla bajo estudio. Con la definición de los parámetros  $r$  y  $\theta$  se pueden determinar los valores de  $K_{ab}$  y  $K_{xy}$ . Los valores de las  $K_{ij}$  restantes que participan en la expresión de la energía libre se fijan arbitrariamente.

Ya que uno de los objetos del trabajo es determinar las propiedades de mezclas cuyos componentes presentan interacciones preferenciales, se fijó  $K_{ab} < 1$  (repulsión entre los lados a y b) y  $K_{xy} > 1$  (atracción entre los lados x y y) de manera que  $r$  y  $\theta$  son positivos. En el presente trabajo se calcularon los diagramas de fases para tres casos diferentes, los cuales se describen a continuación. En cada uno de ellos se compararon los resultados para  $z=4$  y  $z=6$ .

### CASO I:

$$r_{ab} > 0 \Rightarrow K_{ab} < 1$$

$$r_{ay} = r_{bx} = r_{xy} < 0 \Rightarrow K_{ay} = K_{bx} = K_{xy} > 1$$

$$r_{ax} = r_{by} = 0 \Rightarrow K_{ax} = K_{by} = 1$$

Las interacciones a-y, b-x, x-y son atractivas, las a-b, repulsivas, y las dos restantes, nulas.

### CASO II:

$$r_{ab} > 0 \Rightarrow K_{ab} < 1$$

$$r_{xy} < 0 \Rightarrow K_{xy} > 1$$

$$r_{ax} = r_{ay} = r_{bx} = r_{by} = 0 \Rightarrow K_{ax} = K_{ay} = K_{bx} = K_{by} = 1$$



Sólo hay una interacción atractiva y una repulsiva (x-y y a-b, respectivamente) Todas las demás son nulas

**CASO III :**

$$\epsilon_{ab} = \epsilon_{ay} = \epsilon_{bx} > 0 \Rightarrow K_{ab} = K_{ay} = K_{bx} < 1$$

$$\epsilon_{xy} < 0 \Rightarrow K_{xy} > 1$$

$$\epsilon_{ax} = \epsilon_{by} = 0 \Rightarrow K_{ax} = K_{by} = 1$$

La única interacción atractiva es entre el lado x de las moléculas tipo A y el lado y de las moléculas tipo B. Las interacciones a-b, a-y y b-x son repulsivas, mientras que las dos restantes, a-x y b-y, son nulas como en el primer caso.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los casos, así como comparaciones entre ellos, para  $z=4$  y  $z=6$ . Es de hacer notar que los diagramas  $\theta-r$  que se calcularon corresponden a una infinidad de mezclas, cuya combinación de parámetros  $K_{ab}$  y  $K_{xy}$  proporcionan un valor determinado de  $r$ , es decir, cada valor de  $r$  representa un tipo de mezcla.

**CASO I:**

Los diagramas  $\theta-r$  para  $z=4$  y  $z=6$  se muestran en la figura 7. En ambos casos, todos los puntos sobre la curva representan puntos donde la segunda derivada de la energía con respecto a la composición es igual a cero

En la fig 8 se muestran ambos en la misma escala para permitir una comparación entre ellos. Lo que se puede ver es que para  $z=6$ , los puntos se encuentran en un intervalo mucho más amplio tanto de  $r$  como de  $\theta$

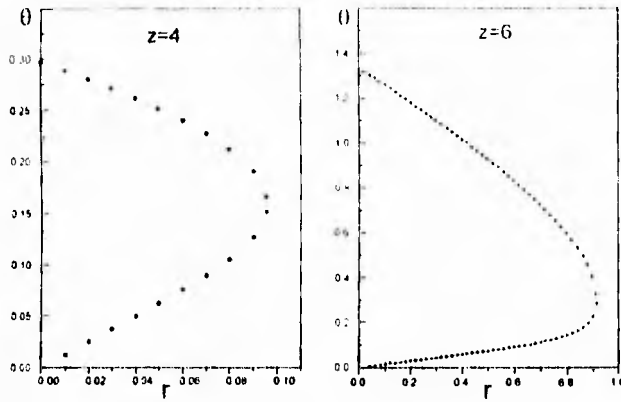


FIGURA 7. Diagramas  $\theta$ - $r$  para el caso I con  $z=4$  y  $z=6$

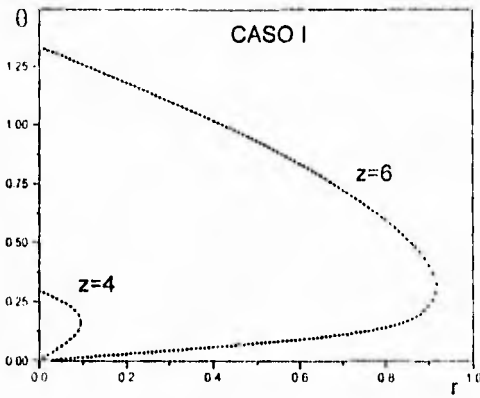


FIGURA 8. Comparación de diagramas  $\theta$ - $r$  para el Caso I con  $z=4$  y  $z=6$

Mediante un análisis del comportamiento de la curva de la energía con respecto a la composición a diferentes valores de  $\theta$  por arriba y por debajo de estos puntos, se llegó a la conclusión de que todos ellos representan puntos críticos de solución. Para ilustrar lo anterior, en la fig 9 se presenta una secuencia de curvas de energía a diferentes valores de  $\theta$  para  $r=0.8$  con  $z=6$ .

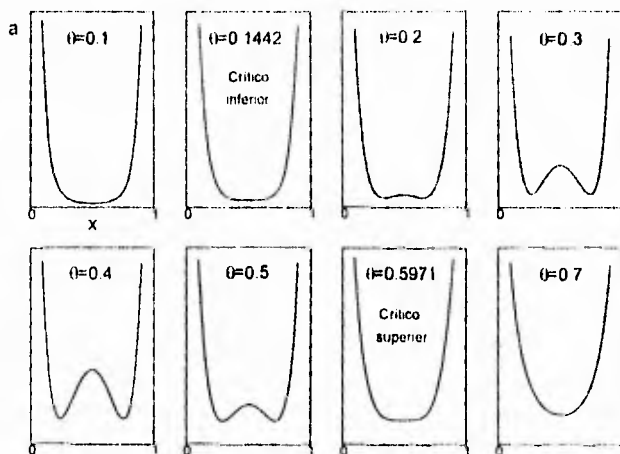


FIGURA 9. Secuencia de energía para el Caso I con  $r=0.8$  y  $z=6$

Por el comportamiento de la energía se puede ver que en el intervalo comprendido entre  $\theta=0.144$  y  $\theta=0.597$  coexisten dos fases, mientras que para cualquier otro valor de  $\theta$  se tiene una sola fase. Cada uno de los puntos que corresponden a los valores de  $\theta$  mencionados marcan una transición de una situación a otra. De ahí que sean identificados como puntos críticos. Cualitativamente, el mismo comportamiento se observa para cualquier valor de  $r$  en el intervalo en el que se encuentran puntos con las características ya descritas, tanto para  $z=4$  como para  $z=6$ .

Como se puede ver en las gráficas de la fig 7, para cada sistema particular, caracterizado por un valor de  $r$ , existen dos puntos críticos de solución, uno superior y uno inferior, a diferentes temperaturas. A medida que se incrementa el valor de  $r$ , la diferencia de temperaturas entre ambos disminuye. Finalmente, a un valor determinado de  $r$  ( $r=0.0955$  para  $z=4$  y  $r=0.92$  para  $z=6$ ) los dos puntos se vuelven uno solo y se les conoce como *puntos críticos dobles (double critical points)*. Más allá de estos valores ya no se encuentran más puntos críticos. Ningún sistema caracterizado por valores mayores de  $r$  presenta regiones de coexistencia, son homogéneos a cualquier temperatura.

Es importante resaltar que la zona de coexistencia se encuentra comprendida entre los dos puntos críticos pues existía otra posibilidad. Experimentalmente se han encontrado sistemas con dos puntos críticos que presentan la situación inversa, es decir, zonas de coexistencia por debajo del punto crítico inferior y por arriba del superior, y una sola fase en la zona comprendida entre ellos. En este trabajo no se encontraron diagramas de este tipo.

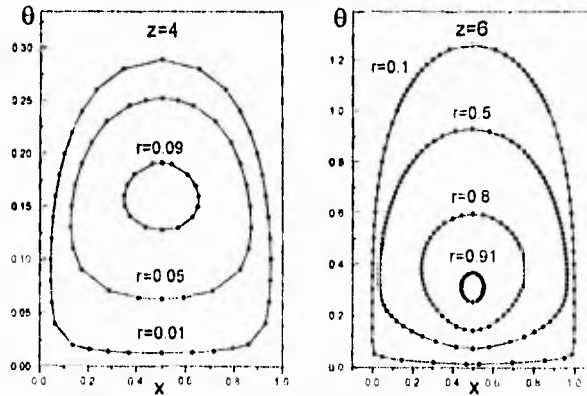


FIGURA 10 Diagramas  $\theta$ - $x$  para el caso I con  $z=4$  y  $z=6$

En la figura anterior, fig. 10, se muestran los diagramas de fases  $\theta$ - $x$  para algunos sistemas, tanto para  $z=4$  como para  $z=6$ . Como se puede apreciar, las regiones de coexistencia son curvas cerradas que se vuelven más pequeñas a medida que  $r$  aumenta. Para el caso  $z=6$ , estas regiones son más anchas en composición y temperatura, resultado que podía anticiparse a partir de la gráfica de la figura 8.

#### CASO II:

En este caso, para  $z=4$  el diagrama  $\theta$ - $r$  es semejante al del caso I. Para  $z=6$ , sin embargo, se observa una mayor variedad de comportamiento de fases. Los diagramas correspondientes se muestran en la fig. 11.

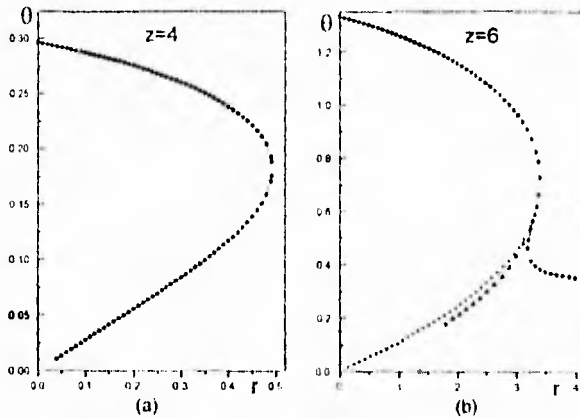


FIGURA 11 Diagramas  $\theta$ - $r$  para el Caso II con  $z=4$  y  $z=6$

En la fig. 12 se presentan los diagramas para  $z=4$  y  $z=6$  en la misma escala. Al igual que en el caso I, el diagrama correspondiente al mayor número de coordinación abarca un intervalo mucho más amplio de  $r$  y  $\theta$ .

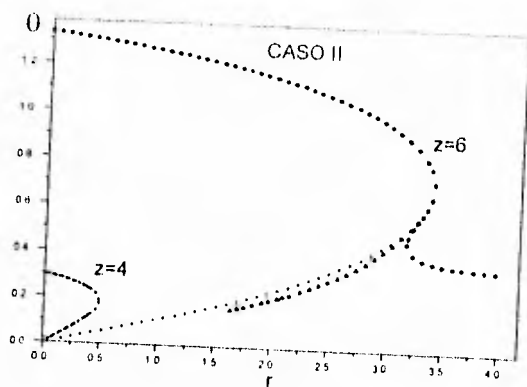


FIGURA 12. Diagramas  $\theta$ - $r$  para el Caso II con  $z=4$  y  $z=6$

Para  $z=4$  se muestran dos diagramas de fases. Estos aparecen en la fig. 13. La descripción de ellos es análoga a la que se hizo para los diagramas del caso I.

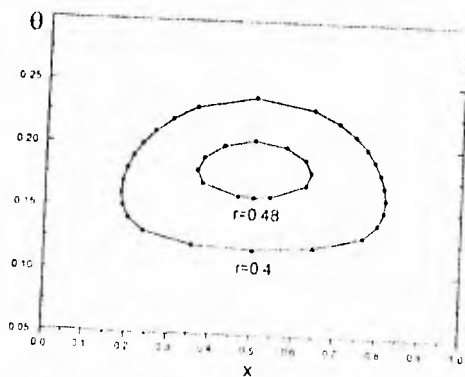


FIGURA 13. Diagramas  $\theta$ - $x$  para el Caso II con  $z=4$

Como se puede apreciar en el diagrama  $\theta$ - $r$  para  $z=6$  de la fig. 11(b) además de la línea de puntos críticos (•••) se encontraron una línea de puntos triples (•••), una línea doble de puntos críticos (••••) y un punto especial (*critical double point*). Aunque, sin las líneas adicionales el diagrama pudiera parecer equivalente a los anteriores, esto no es así. Se encontró que los puntos sobre la línea (•••), aunque corresponden a situaciones en las que la segunda derivada de la energía con respecto a la composición es nula, no son puntos críticos como sucedía en los diagramas de las figs. 7 y 11(a). En realidad, éstos corresponden a la curva espinodal de los sistemas. Entonces de  $r=0$  a  $r=3.28$  los sistemas presentan sólo un punto crítico. Al analizar la curva de la energía se encontró que la coexistencia se encuentra por debajo de este punto y los diagramas de fases son domos como el que se muestra para  $r=0.5$  en la fig. 14.

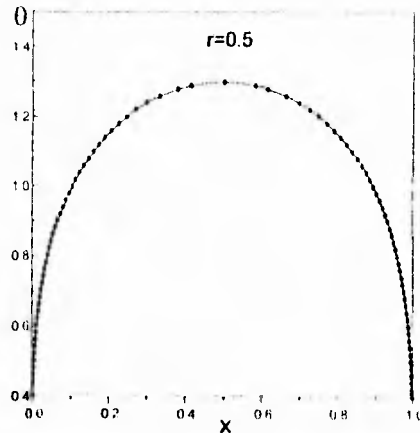


FIGURA 14. Diagrama  $\theta$ - $x$  para el Caso II con  $r=0.5$

La fig 15 es una secuencia de curvas de energía para diferentes valores de  $\theta$  para  $r=0.5$

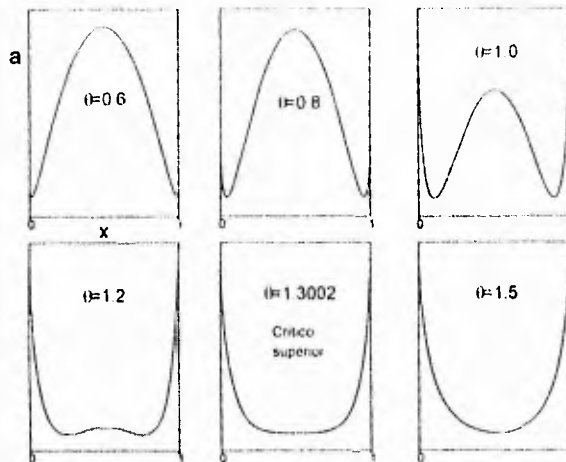


FIGURA 15. Secuencia de energía para el Caso II con  $r=0.5$  y  $z=6$

Sin embargo, no todos los diagramas en el intervalo de  $r=0.0$  a  $r=3.28$  son domos como el mostrado. Esto ocurre solamente hasta  $r=1.5$  porque a partir de este valor, como se puede ver en el diagrama  $\theta-r$ , comienza la línea de puntos triples, la cual se extiende hasta  $r=3.28$ . Estos puntos se encuentran cada vez a valores mayores de  $\theta$  a medida que aumenta  $r$  pero siempre menores que los correspondientes a los puntos críticos. Por debajo de los puntos triples hay dos regiones separadas de coexistencia, entre el punto triple y el punto crítico, una sola. Los diagramas que se obtienen son como el que se muestra en la fig 16 para  $r=3.16$ .



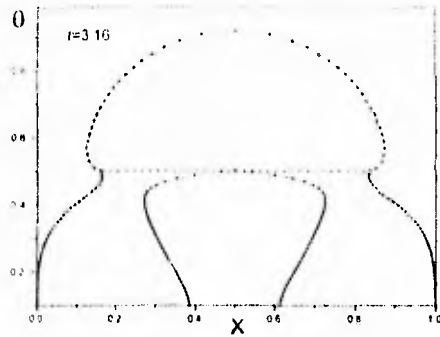


FIGURA 16 Diagramas  $\theta-x$  para el Caso II con  $r=3.16$  y  $z=6$

En la fig 17 se muestra una secuencia de curvas de energía para el diagrama anterior:

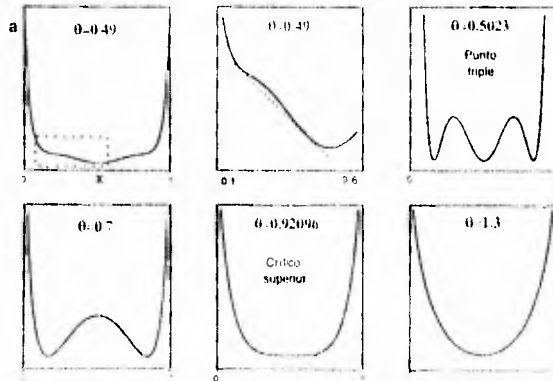


FIGURA 17 Secuencia de energía para el caso II con  $r=3.16$  y  $z=6$   
 La segunda gráfica superior es una ampliación del segmento de curva comprendido en el recuadro pequeño de la primera gráfica

Nuevamente, no todos los diagramas entre  $r=1.5$  y  $r=3.28$  son como el anterior. Los sistemas que comprende el intervalo entre  $r=3.1896$  y  $r=3.28$  presentan un comportamiento muy particular. En este intervalo, el cual se muestra amplificado en la fig. 18, además de las líneas de puntos críticos y puntos triples se observa una línea adicional, la línea doble de puntos críticos. Para una  $r$  dada, un punto sobre esta línea representa en realidad dos puntos críticos a la misma  $\theta$  pero a diferentes composiciones. Para sistemas que presentan este tipo de puntos existe una región doble de coexistencia que termina en un punto de la línea doble del diagrama  $\theta-r$ . En el diagrama de  $\theta-x$  esto se ve como dos regiones separadas de coexistencia que terminan en cada uno de los dos puntos críticos que conforman el punto sobre la línea doble.

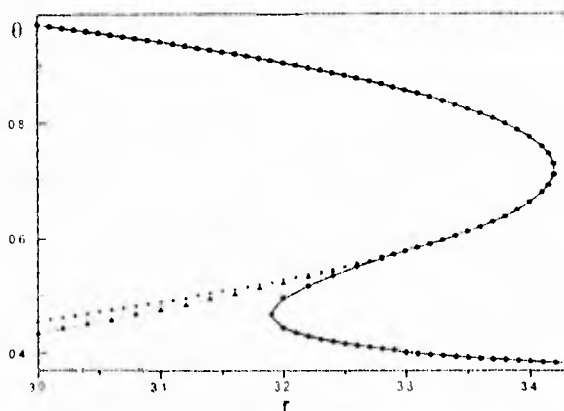


FIGURA 18 Ampliación del diagrama  $\theta-r$  para el Caso II con  $z=6$

Como se puede apreciar en el diagrama  $\theta-r$ , entre  $r=3.1858$  y  $r=3.28$ , para cada  $r$  existen dos puntos sobre la línea doble a diferentes valores de  $\theta$ , pero ambos por debajo del punto triple. Los sistemas que comprende este intervalo de  $r$  presentan no una sino dos regiones dobles, cada una de las cuales termina en un punto de la línea doble. Al investigar el

comportamiento de la energía se encontró que hay coexistencia por debajo del punto de la línea doble a menor  $\theta$ , y por arriba del punto a mayor  $\theta$ . Las dos regiones dobles están separadas por una región de una sola fase. Sin embargo, existe un punto en el que las dos regiones dobles se tocan. Este punto se encuentra en  $r=3.18958$  y  $\theta=0.4667$  y es precisamente el punto especial (*critical double point*). En la fig. 19 se muestra una progresión de diagramas desde la  $r$  correspondiente al punto crítico especial hasta  $r=3.2$ .

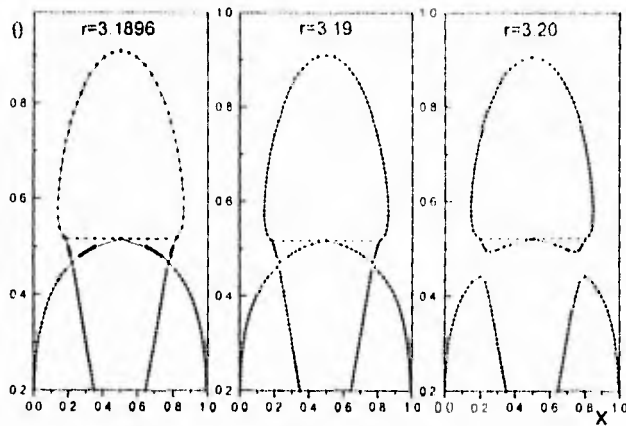


FIGURA 19. Diagramas  $\theta$ - $x$  para el Caso II con  $z=6$

En el primer diagrama de esta figura se puede apreciar como están unidas las dos regiones dobles a través del punto crítico especial. A una  $\theta$  ligeramente mayor se encuentra el punto triple y a otra  $\theta$ , aún mayor, el punto crítico. En los dos diagramas siguientes ya se han separado las dos regiones dobles por lo que aparecen dos puntos pertenecientes a la línea doble seguidos a mayores valores de  $\theta$  por el punto triple y el punto crítico.

Para el tercer diagrama de la serie anterior se muestra una secuencia de curvas de energía diferentes valores de  $\theta$  en la fig. 20

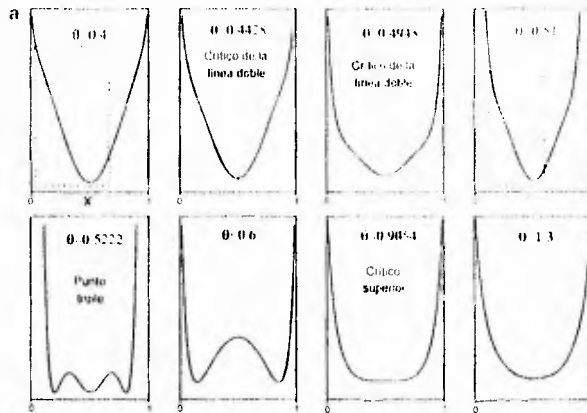


FIGURA 20 Secuencia de energía para el caso II con  $r=3.2$  y  $z=6$ . Ampliaciones de los segmentos de curva comprendidos en los recuadros pequeños de las primera y cuarta gráficas se verían similares a la segunda gráfica de la fig. 17.

A partir de  $r=3.28$  surge un nuevo comportamiento de fases. Para este valor de  $r$  y  $\theta=0.5649$ , el punto triple y el punto a mayor  $\theta$  sobre la línea doble coinciden con el primer punto crítico inferior que aparece en el diagrama  $\theta$ - $r$  de izquierda a derecha. El diagrama correspondiente es el primero de la figura 21. Para este valor de  $r$ , donde todos los puntos mencionados se vuelven uno solo la parte inferior de la región cerrada se ve prácticamente plana. A valores mayores de  $r$ , pero menores que  $r=3.419$  existe sólo un punto perteneciente a la línea doble, un punto crítico inferior y uno superior. En este intervalo se observan dos regiones de coexistencia separadas que terminan en el punto de la línea doble y, por encima de ellas, una región cerrada acotada por los puntos críticos de solución inferior y superior. A medida que el valor de  $r$  se aproxima a  $r=3.419$ , el cual corresponde al punto crítico doble, se observan dos efectos. Por un lado, el valor de  $\theta$  al que aparece el punto sobre la línea doble disminuye, y por el otro, la región cerrada se va haciendo cada vez más pequeña.

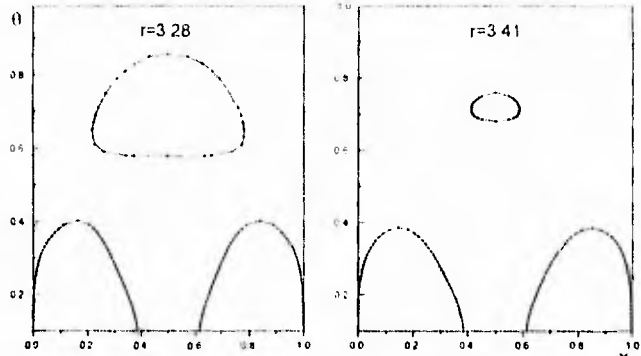


FIGURA 21 Diagramas  $\theta$ - $x$  para el Caso II con  $z=6$

En la fig 22 se muestra una sucesión de curvas de energía para el segundo de los diagramas:

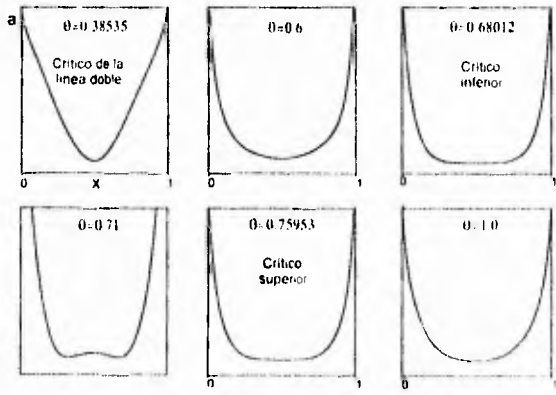


FIGURA 22. Secuencia de energía para el caso II con  $r=3.41$  y  $z=6$

En  $r=3.419$  los dos puntos críticos se vuelven uno solo, conformando así el punto crítico doble, por lo que la región cerrada desaparece. A partir de este valor, en el diagrama de  $\theta-r$  ya sólo aparece la línea doble de puntos críticos. Por lo tanto para cualquier sistema que quede descrito por un valor mayor de  $r$ , el diagrama de fases consiste únicamente en la región doble de coexistencia como el que se muestra en la fig. 23

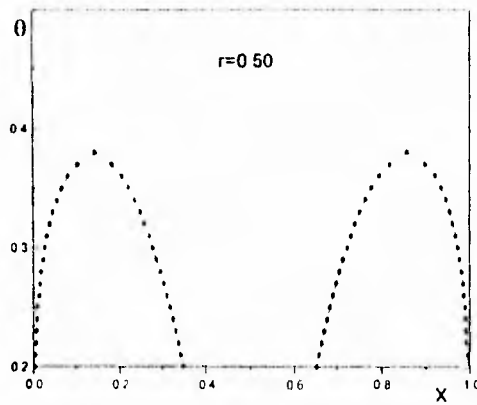


FIGURA 20 Diagrama  $\theta-x$  para el Caso II con  $z=6$

### CASO III:

En este caso no se observan nuevos comportamientos con respecto a los descritos hasta este momento. La novedad es que ahora, tanto para  $z=4$  como para  $z=6$  se encuentra el mismo comportamiento que para el caso II con  $z=6$ . Los diagramas  $\theta-r$  se muestran en la fig. 24, y en la misma escala en la fig. 25.

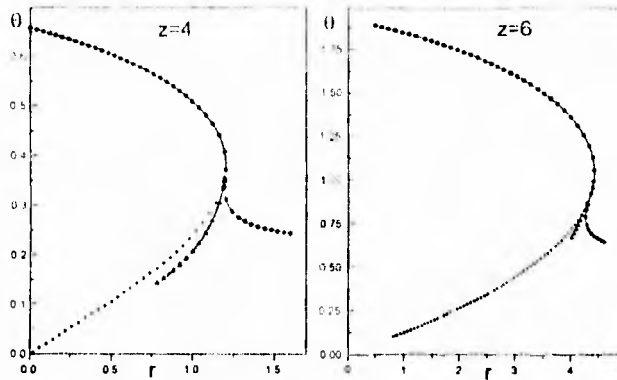


FIGURA 24 Diagramas  $\theta$ - $r$  para el Caso III con  $z=4$  y  $z=6$

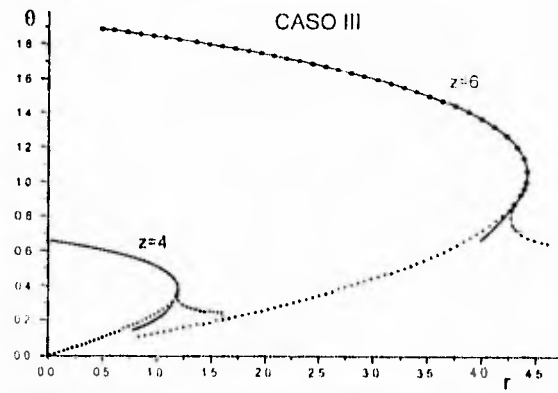


FIGURA 25 Comparación de diagramas  $\theta$ - $r$  para el caso III con  $z=4$  y  $z=6$

Como en los dos casos anteriores, para  $z=6$ , el diagrama es mucho más amplio tanto en  $r$  como en  $\theta$ .

Para  $z=4$ , los puntos triples comienzan a ser evidentes desde  $r=0.8$ . El punto especial está en  $r=1.1905$  y  $\theta=0.3375$ . La línea doble de puntos críticos y la de puntos triples coinciden con la de puntos críticos en  $r=1.193$ . Los dos puntos críticos, el superior y el inferior, se vuelven uno solo para conformar el punto crítico doble en  $r=1.201$  y  $\theta=0.382$ . En la fig. 26 se presenta una sucesión de diagramas de fases para este caso. La descripción de ellos es similar a la que se dio para los del caso II con  $z=6$ .

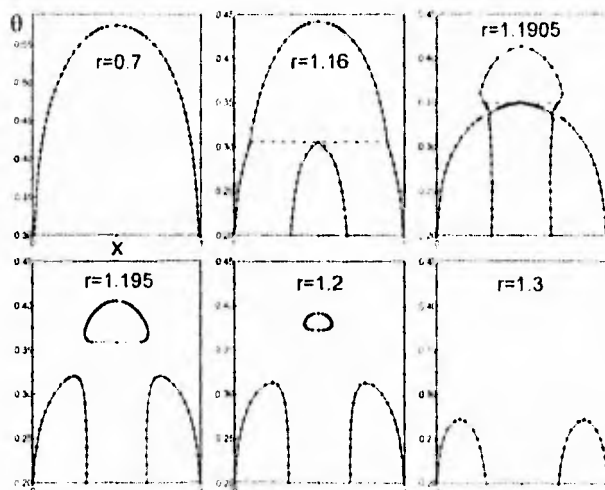


FIGURA 26. Secuencia de diagramas para el Caso III con  $z=4$

De la misma manera, para  $z=6$ , se encuentran puntos triples a partir de  $r=4.0$ . El punto  $r=4.31$  y  $\theta=0.7839$  corresponde al punto especial. Las líneas de puntos triples, puntos críticos dobles y puntos críticos coinciden en  $r=4.31$  y, finalmente, los dos puntos críticos se vuelven uno solo en  $r=4.43$  y  $\theta=1.04$ .



Para este caso ya no se muestra una sucesión de diagramas pues cualitativamente son muy parecidos a los mostrados para  $z=4$

Por último, las figs. 27 y 28 consisten en comparaciones de los tres diferentes casos para el mismo número de coordinación. La primera es para  $z=4$  y la segunda para  $z=6$ . En estas gráficas es muy claro el carácter intermedio del caso II, tanto en la amplitud del diagrama como en las características que presenta. Con respecto a lo primero, es evidente que la amplitud del diagrama del caso II es intermedia entre aquéllas de los otros dos casos. Con respecto a lo segundo, puede verse que para  $z=4$ , el comportamiento de fases del caso II es análogo al del caso I, mientras que para  $z=6$ , lo es al del caso III. En ambas figuras puede apreciarse que el caso II es un caso límite del caso I ya que en  $r=0$  ambos coinciden

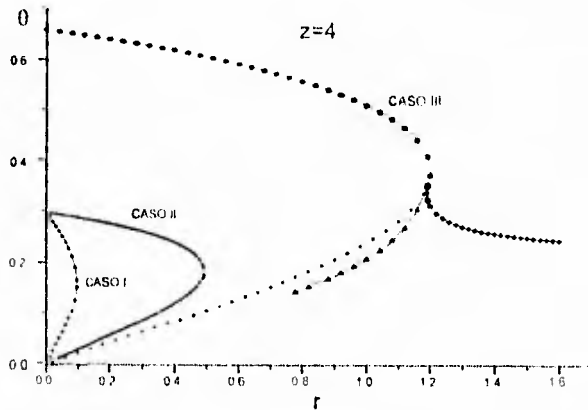


FIGURA 27 Comparación de los tres casos para  $z=4$

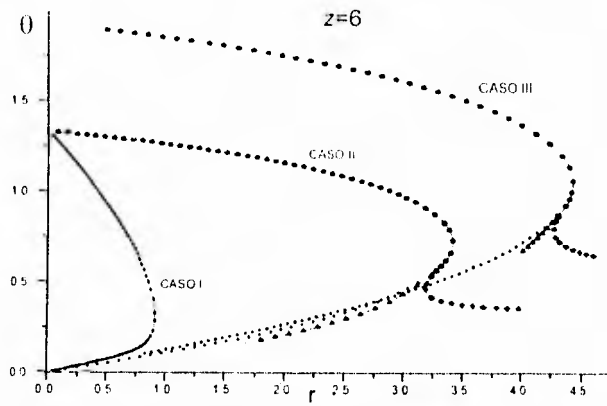


FIGURA 28 Comparación de los tres casos para  $z=6$

## DISCUSION Y CONCLUSIONES

A pesar de que el álgebra a desarrollar y los cálculos computacionales pueden resultar bastante tediosos, los resultados presentados en la sección anterior muestran que el modelo utilizado bajo la aproximación cuasi-química puede describir comportamientos de fases muy variados, los cuales dependen de las condiciones que se establezcan para las interacciones entre los componentes de la mezcla.

En el caso I, las interacciones atractivas predominan sobre las repulsivas, sólo los encuentros de tipo a-b son repulsivos, mientras que los atractivos pueden ser de tipo a-y, b-x y x-y. Esta combinación da lugar a regiones cerradas de inmiscibilidad, como las que se encuentran para ciertos sistemas en donde hay formación de puentes de hidrógeno. A temperaturas elevadas, la mezcla es completamente aleatoria, por lo que se observa una miscibilidad total de ambos componentes. Al descender la temperatura, las interacciones repulsivas se vuelven más importantes y el sistema se segrega en dos fases. Sin embargo, a temperaturas muy bajas, la interacción atractiva vuelve a ser importante, de manera que la miscibilidad entre los componentes es de nuevo completa. El hecho de que las regiones cerradas de inmiscibilidad existan en un intervalo más amplio de temperatura y para un mayor número de mezclas cuando  $z=6$  parece indicar que el efecto de aumentar el valor de  $z$  es equivalente a aumentar las interacciones repulsivas entre los lados de moléculas diferentes. Los diagramas cerrados que se muestran son simétricos debido a la elección que se hizo para los valores de las energías de interacción.

El caso II representa una situación física diferente. El balance entre las interacciones atractivas y repulsivas da lugar a un comportamiento de fases más rico: puntos de coexistencia de tres fases, regiones dobles de coexistencia y un punto crítico especial. En este caso sólo las interacciones de tipo x-y son atractivas y dado que las moléculas sólo poseen un lado x ó y, la interacción global atractiva difícilmente supera la repulsiva, debido a tres diferentes tipos de

encuentros a-b, a-y y b-x. Este hecho produce separación de fases, incluyendo una línea doble de puntos críticos y otra de puntos triples en el diagrama  $\theta$ - $r$ . En cierto intervalo de este diagrama se observan regiones cerradas de inmiscibilidad y dos regiones dobles de coexistencia separadas por una región de miscibilidad. Para este caso la dependencia del comportamiento de fases con respecto al número de coordinación es análoga al caso anterior.

El caso III es, como ya se mencionó, un caso intermedio entre los otros dos. Para  $z=4$ , el comportamiento de fases es similar al caso I, mientras que para  $z=6$ , lo es al caso II. Este caso representa mezclas en las cuales sólo hay un tipo de interacción atractiva x-y, y una repulsiva, a-b. Dado que cada molécula posee  $z-1$  lados a ó b y un solo lado x ó y, las interacciones repulsivas predominan sobre las atractivas, aunque en menor medida que en el caso anterior. Con  $z=6$ , la interacción global repulsiva es muy grande, dando como resultado un comportamiento equivalente al del caso II. En cambio, para  $z=4$  las interacciones repulsivas no superan tan fácilmente a las atractivas, por lo que los diagramas de fases son similares al del caso I. Cabe mencionar que los diagramas cerrados que predice el modelo son más aplanados en la vecindad del punto crítico inferior que en la del superior, en concordancia con resultados experimentales (Francis, 1963).

En el artículo de Barker y Fock (1953), la aproximación cuasi-química es utilizada con un modelo muy similar al de este trabajo. Para  $z=4$  y  $z=6$  se obtienen cualitativamente los mismos resultados. De hecho, calcularon los diagramas de fases para dos casos que son completamente equivalentes a los casos I y II. Aunque las escalas en los diagramas de  $\theta$ - $r$  difieren en ambos trabajos, probablemente por un factor adicional de 4 que ellos consideran en la definición de las constantes de equilibrio, la evolución de los diagramas cerrados en ambos casos es exactamente la misma. El hecho de que no obtengan las características adicionales encontradas aquí puede deberse a que únicamente buscaron puntos de coexistencia bajo la condición de igualdad de temperaturas, presiones y potenciales químicos sin tratar de encontrar puntos en los cuales la segunda derivada de la energía con respecto a la composición fuera nula, ni

analizar la dependencia de la energía con respecto a la composición para cada  $r$  y  $0$

Algunos modelos de mallas decoradas también mencionan la obtención de diagramas cerrados de coexistencia (Wheeler, 1978). En ellos se ha modificado el modelo de Barker y Fock mediante la introducción de dos clases de moléculas, una de las cuales obedece el modelo de B-F con  $z=6$ , y la otra con un valor de  $z$  enorme (5000). Aunque esto es extraño fue necesario para relacionarlo con el modelo de Ising. Tampoco en este caso se reportan características adicionales a las regiones cerradas.

En un artículo más reciente (Jackson, 1991) se reportan cálculos de equilibrio de fases para mezclas binarias con fuerzas de atracción tipo campo medio entre moléculas de la misma especie, y nulas entre moléculas de diferentes especies. El modelo una ecuación de van der Waals "aumentada" y los diagramas que se obtienen dependen de un parámetro de asociación que simula las interacciones orientacionales entre las moléculas. Los casos II, con  $z=4$  y  $z=6$ , y III, con  $z=6$  reproduce resultados similares a los reportados por Jackson. Para valores pequeños del parámetro de asociación se observa una región de coexistencia de dos fases, a valores mayores se encuentran puntos triples y dos regiones dobles de coexistencia; y para valores muy grandes, se obtienen regiones cerradas de inmiscibilidad. Los fundamentos físicos de este modelo son muy similares a los de este trabajo: la forma de los diagramas de fase depende de la magnitud del parámetro de atracción, el cual es equivalente al parámetro de asociación de Jackson. Además, el aumento en el número de coordinación aumenta, como en nuestro caso, la importancia de las interacciones repulsivas, dando lugar a regiones de coexistencia en un mayor intervalo de  $u$  y para un mayor número de mezclas.

Los resultados también pueden compararse con el modelo de Talanquer (1992) que aunque es bastante diferente, arroja resultados muy similares. Este es un modelo para soluciones regulares de mezclas ternarias en donde tiene lugar una reacción del tipo  $X+Y=Z$ . Los diagramas de fases son calculados buscando la

intersección de la superficie del equilibrio químico y el conjunto de coexistencia de fases para todos los valores posibles de los parámetros energéticos. La energía libre de Gibbs y la entropía de la reacción química son los principales parámetros que determinan la diferencia entre esta mezcla y una donde no ocurre una reacción química. En nuestro modelo se definió una constante de equilibrio para cada "reacción" del tipo  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha\beta$ . De esta manera, y debido a que ambos modelos constan de un número de parámetros energéticos a ser fijados, no sorprende que existan coincidencias en los resultados obtenidos para ciertos valores de ellos: regiones cerradas, puntos triples, puntos críticos especiales.

Es importante señalar que el modelo en que se basó este trabajo, a pesar de haber sido propuesto ya hace varios años, no fue estudiado con detalle sino hasta ahora. Las características del comportamiento de fases que se encontraron ya han sido obtenidas por otros modelos y aproximaciones. No obstante, siempre es útil como una base para soluciones más exactas o modelos más sofisticados.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

**BIBLIOGRAFIA**

- Andersen G.R., Wheeler J.C., *J Chem Phys.* **69**, 2082 (1978)
- Andersen G.R., Wheeler J.C., *J Chem Phys.* **73**, 5778 (1980)
- Barker J.A., Fock W., *Faraday Discussion*, **15**, 188 (1953)
- Berry R.S., Rice S.A., Ross J., "Physical Chemistry. Part 2", John Wiley & Sons (1980).
- Francis A.W., "Liquid-liquid equilibrium", John Wiley N.Y. (1963).
- Guggenheim E.A., *Proc. Roy. Soc. A* **148**, 304 (1935)
- Guggenheim E.A., "Mixtures", Oxford University Press (1952)
- Jackson G., *Mol. Phys.*, **72**, 1365 (1991).
- Mermin N.D., *Phys. Rev. Lett.* **26**, 169 (1971).
- Neece G., *J. Chem. Phys.*, **47**, 4112 (1967).
- Scott R.L., comunicación personal (1992).
- Talanquer V.A., *J. Chem. Phys.*, **96**, 5408 (1992).
- van Konynenburg P.H., Scott R.L., *Phil. Trans. R. Soc. A*, **298**, 495 (1980)
- Wheeler J.C., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 411 (1977)
- Wheeler J.C., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **76**, 308 (1972)
- Wheeler J.C., *J. Chem. Phys.* **69**, 2082 (1978)
- Widom B., *J. Chem. Phys.*, **46**, 3324 (1967).

**TESIS SIN PAGINACION**

**COMPLETA LA INFORMACION**



A continuación se presenta el programa global que incluye subrutinas de cálculo de los coeficientes de desviación y la energía libre, así como de sus primera y segunda derivadas con respecto a la composición. A partir de este programa se pueden construir programas específicos para el cálculo de puntos críticos, puntos triples y coexistencia, extrayendo únicamente las subrutinas que se requieran en cada caso.

c PROGRAMA GLOBAL.

```
implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 kab,kax,kay,kbx,kby,kxy
dimension f(4),fa(4),fb(4),fx(4),fy(4)
```

```
c open(unit=7,file='a.dat',status='unknown')
c open(unit=8,file='aa.dat',status='unknown')
c open(unit=9,file='aaa.dat',status='unknown')
niter=1000000
p=5
err=1 e-6
erra=1 e-6
z=6.
```

c Definición del caso particular de interés

```
c kay=kbx=kxy>1.
```

```
c kab<1.
```

```
c kax=kby=1.
```

```
kax=1.
```

```
kby=kax
```

c Asignación de valores a los parámetros r y teta.

```
rrr=1.22
```

```
teta=29
```

c Definición de las constantes de equilibrio según el caso definido arriba.

```
kab=exp(-1/teta)
```

```
kxy=exp(rrr/teta)
```

```
kay=kxy
```

```
kbx=kxy
```

```
qab=dsqrt(kab)
```

```
qxy=dsqrt(kxy)
```

```
qax=kax
```

```
qby=kax
```

```
qay=qxy
```

```
qbx=qxy
```

c concentración

```
x=0.5
```

```

c cálculo de las xis (coeficientes de desviación)
  call xis(z,x,xa,xb,xx,xy,qab,qax,qay,qbx,qby,qxy,niter,err)
  write(6,*)xa,xb,xx,xy

c cálculo de las xisp (primeras derivadas de los coeficientes de desviación)
  call xisp(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xyp,kax,kab,kxy,x,niter,err,p)
c   write(6,*)xap,xbp,xyp

c cálculo de las xispp (segundas derivadas de los coeficientes de
desviación).
  call xispp(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xyp,xapp,xbpp,xxpp,xypp,
1   kax,kab,kxy,x,f,fa,fb,fx,fy,niter,err,p)
c   write(6,*)xapp,xbpp,xxpp,xypp

c cálculo de la energía libre y sus primera y segunda derivadas
  call frees(z,xa,xb,xx,xy,x,kax,kab,kxy,aa)
  call freep(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xyp,x,kax,kab,kxy,aap)
  call freepp(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xyp,xapp,xbpp,xxpp,xypp,
1   x,kax,kab,kxy,aapp)

c   write(7,66)x,aa
c   write(8,66)x,aap
c   write(9,66)x,aapp
66  format(2(3x,f14.6))
c   write(6,*)x,aa
c   write(6,*)x,aap
   write(6,*)x,aapp
end

c SUBROUTINA de cálculo de las xis
subroutine xis(z,x,xa,xb,xx,xy,qab,qax,qay,qbx,qby,qxy,niter,err)
implicit real*8 (a-h,o-z)
xa=1.
xb=1.
xx=1.
xy=1.
231 continue
c relaciones de conservación
t1=(z-1)*x*xa+x*qax*xx+(z-1)*(1-x)*qab*xb+(1-x)*qay*xy
xxa=z/t1
t2=(z-1)*(1-x)*xb+(z-1)*x*qab*xxa+x*qbx*xx+(1-x)*qby*xy
xxb=z/t2
t3=x*xx+(z-1)*x*qax*xxa+(z-1)*(1-x)*qbx*xxb+(1-x)*qxy*xy
xxx=z/t3

```

```
t4=(1-x)*xy+(z-1)*x*qay*xxa+x*qxy*xxx+(z-1)*(1-x)*qby*xxb
xxy=z/t4
```

```
nn=nn+1
if(nn gt niter)then
write(6,88)
88 format(3x,'no converge!!!!!!!')
stop
else
endif
xa=xxa
xb=xxb
xx=xxx
xy=xyy
if(nn eq 1)then
a1=xa
a2=xb
a3=xx
a4=xy
go to 231
else
d1=abs(a1-xa)
d2=abs(a2-xb)
d3=abs(a3-xx)
d4=abs(a4-xy)
if(d1.lt.err.and.d2.lt.err.and.d3.lt.err.and.d4.lt.err)go to 232
a1=xa
a2=xb
a3=xx
a4=xy
go to 231
endif
232 xa=xxa*xxa-1.
xb=xxb*xxb-1.
xx=xxx*xxx-1.
xy=xyy*xyy-1.
return
end
```

c SUBROUTINA de cálculo de las xisp.  
subroutine xisp(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xxp,xyp,kax,kab,kxy,x,niter,  
1 err,p)  
implicit real\*8 (a-h,o-z)  
real\*8 kab,kax,kay,kbx,kby,kxy

```

dimension a(4 4)
dimension f(4),fa(4),fb(4),fx(4) fy(4)
xap= 1
xbp= 1
xyp= 1
xyp= 1

```

nn=1  
25 continue

```

va=1 +xa
vb=1 +xb
vx=1 +xx
vy=1 +xy
kby=kax
kay=kxy
kby=kxy

```

c

```

tax=dsqrt(kax*vx)
lab=dsqrt(kab*vb)
lay=dsqrt(kay*vy)

```

c derivadas de las relaciones de conservación

```

c11=(z-1.)*x+(x*tax+(z-1.)*(1-x)*tab+(1-x)*lay)/(2*dsqrt(va))
c12=((z-1.)*(1-x)*dsqrt(va)*kab)/(2.*tab)
c13=(x*dsqrt(va)*kax)/(2.*tax)
c14=((1-x)*dsqrt(va)*kay)/(2.*lay)
b1=(z-1.)*va+dsqrt(va)*(tax*(z-1.)*tab-lay)
f(1)=c11*xap+c12*xbp+c13*xyp+c14*xyp+b1
fa(1)=c11
fb(1)=c12
fx(1)=c13
fy(1)=c14

```

c

```

lab=dsqrt(kab*va)
lby=dsqrt(kby*vy)
lby=dsqrt(kby*vy)
c21=((z-1.)*x*dsqrt(vb)*kab)/(2.*tab)
c22=(z-1.)*(1-x)+((z-1.)*x*tab+x*lbx+(1-x)*lby)/(2*dsqrt(vb))
c23=(x*dsqrt(vb)*kby)/(2.*lby)
c24=((1-x)*dsqrt(vb)*kax)/(2.*tax)
b2=(z-1.)*vb+dsqrt(vb)*((z-1.)*tab+tbx-lby)
f(2)=c21*xap+c22*xbp+c23*xyp+c24*xyp+b2
fa(2)=c21
fb(2)=c22

```

```

fx(2)=c23
fy(2)=c24
C
tax=dsqrt(kax*va)
ltx=dsqrt(kbx*vb)
txy=dsqrt(kxy*vy)
c31=((z-1.)*x*dsqrt(vx)*kax)/(2.*tax)
c32=((z-1.)*(1.-x)*dsqrt(vx)*kbx)/(2.*ltx)
c33=x+((z-1.)*x*tax+(z-1.)*(1.-x)*ltx+(1.-x)*txy)/(2.*dsqrt(vx))
c34=((1.-x)*dsqrt(vx)*kxy)/(2.*txy)
b3=vx+dsqrt(vx)*((z-1.)*tax-(z-1.)*ltx-txy)
f(3)=c31*xap+c32*xbp+c33*xxp+c34*xyp+b3
fa(3)=c31
fb(3)=c32
fx(3)=c33
fy(3)=c34
C
tay=dsqrt(kay*va)
lty=dsqrt(kby*vb)
txy=dsqrt(kxy*vx)
c41=((z-1.)*x*dsqrt(vy)*kay)/(2.*tay)
c42=((z-1.)*(1.-x)*dsqrt(vy)*kby)/(2.*lty)
c43=(x*dsqrt(vy)*kxy)/(2.*txy)
c44=(1.-x)+((z-1.)*x*tay+x*txy+(z-1.)*(1.-x)*lty)/(2.*dsqrt(vy))
b4=-vy+dsqrt(vy)*((z-1.)*tay+txy-(z-1.)*lty)
f(4)=c41*xap+c42*xbp+c43*xxp+c44*xyp+b4
fa(4)=c41
fb(4)=c42
fx(4)=c43
fy(4)=c44
C
call raiz(a,f,fa,fb,fx,fy,dela,delb,delx,dely)
ta=xap+p*dela
tb=xbp+p*delb
tx=xxp+p*delx
ty=xyp+p*dely
w1=abs(f(1))
w2=abs(f(2))
w3=abs(f(3))
w4=abs(f(4))
if(w1.lt.err and w1.lt.err.and w3.lt.err and w4.lt.err)go to 60
xap=ta
xbp=tb
xxp=tx
xyp=ty

```

```

nn=nn+1
if(nn gt niter)go to 60
go to 25
60 continue
xap=ta
xbp=tb
xpp=tx
ypp=ty
return
end

c SUBROUTINA de cálculo de las xispp
subroutine xispp(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xpp,xyp,xapp,xbpp,xppp,xypp
1 ,kax,kab,kxy,x,f,fa,fb,fx,fy,niter,err,p)
implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 kab,kax,kay,kbx,kby,kxy
dimension a(4,4)
dimension f(4),fa(4),fb(4),fx(4),fy(4)
xapp=1.
xbpp=1.
xppp=1.
xypp=1.

nn=1
35 continue
va=1.+xa
vb=1.+xb
vx=1.+xx
vy=1.+xy
kby=kax
kay=kxy
kbx=kxy

c
tax=dsqrt(kax*vx)
tab=dsqrt(kab*vb)
tay=dsqrt(kay*vy)
qax=1./tax
qab=1./tab
qay=1./tay
ra=dsqrt(va)
raa=ra**3

c segundas derivadas de las relaciones de conservación
c11=(z-1)*x+(x*tax+(z-1.)*(1-x)*tab+(1-x)*tay)/(2.*ra)

```

```

c12=((z-1 )*(1-x)*ra*kab*qab)/2
c13=(x*ra*kax*qax)/2
c14=((1-x)*ra*kay*qay)/2
bap=2 *(z-1 ).xap*(x*tax+(z-1 )*(1-x)*tab+(1-x)*tay)/(4 *raa)
1 +(2.*tax-2 *(z-1 )*tab-2 *tay+x*kax*xp*qax/2
1 +(z-1 )*(1-x)*qab*kab*xbp/2
1 +(1-x)*qay*kay*xyp/2 )/(2 *ra)
bbp=kab*(-(z-1 )*ra*qab/2
1 +(z-1 )*(1-x)*xap*qab/(4 *ra)
1 -(z-1 )*(1-x)*ra*(qab**3)*kab*xbp/4.
1 -(z-1 )*ra*qab/2 )
bxp=kax*(ra*qax/2.
1 +x*xap*qax/(4.*ra)
1 -x*ra*(qax**3)*kax*xp/4.
1 +ra*qax/2 )
byp=kay*(-ra*qay/2
1 +(1-x)*xap*qay/(4.*ra)
1 -(1-x)*ra*(qay**3)*kay*xyp/4.
1 -ra*qay/2 )
b1=xap*bap+xbp*bbp+xxp*bxp+ryp*byp
f(1)=c11*xapp+c12*xbpp+c13*xxpp+c14*xypp+b1
fa(1)=c11
fb(1)=c12
fx(1)=c13
fy(1)=c14

```

c

```

lab=dsqrt(kab*va)
tbx=dsqrt(kbx*vx)
tby=dsqrt(kby*vy)
qab=1./tab
qbx=1./tbx
qby=1./tby

c21=((z-1 )*x*dsqrt(vb)*kab)/(2 *lab)
c22=(z-1 )*(1-x)+((z-1.)*x*tab+x*lbx+(1-x)*tby)/(2 *dsqrt(vb))
c23=(x*dsqrt(vb)*kbx)/(2 *tbx)
c24=((1-x)*dsqrt(vb)*kby)/(2 *tby)
bap=kab*((z-1 )*dsqrt(vb)*qab/2
1 +(z-1.)*x*xbp*qab/(4 *dsqrt(vb))
1 -(z-1 )*x*dsqrt(vb)*(qab**3)*kab*xap/4.
1 +(z-1 )*dsqrt(vb)*qab/2 )
bbp=-2 *(z-1.)-xbp*((z-1.)*x*lab+x*tbx+(1-x)*lby)/(4 *dsqrt(vb)
1 **3)+(2 *(z-1.)*tab+2.*lbx-2 *tby+(z-1 )*x*kab*xap*qab/2
1 +x*qbx*kbx*xp/2 +(1-x)*qby*kby*xyp/2 )/(2 *dsqrt(vb))

```

```

bxp=kbx*(dsqrt(vb)*qbx/2
1+x*xbp*qbx/(4.*dsqrt(vb))
1-x*dsqrt(vb)*(qbx**3)*kbx*xyp/4
1+dsqrt(vb)*qbx/2.)
byp=ky*(-dsqrt(vb)*qby/2
1+(1-x)*xbp*qby/(4.*dsqrt(vb))
1-(1-x)*dsqrt(vb)*(qby**3)*kby*xyp/4
1-dsqrt(vb)*qby/2.)
b2=xap*bap+xbp*bbp+xxp*bxp+xyy*byp
f(2)=c21*xapp+c22*xbpp+c23*xxpp+c24*xypp+b2
fa(2)=c21
fb(2)=c22
fx(2)=c23
fy(2)=c24

```

c

```

tax=dsqrt(kax*va)
tbx=dsqrt(kbx*vb)
txy=dsqrt(kxy*vy)
qax=1./tax
qbx=1./tbx
qxy=1./txy
c31=((z-1.)^x*dsqrt(vx)*kax)/(2.*tax)
c32=((z-1.)^(1-x)*dsqrt(vx)*kbx)/(2.*tbx)
c33=x+((z-1.)^x*tax+(z-1.)^(1-x)*tbx+(1-x)*txy)/(2.*dsqrt(vx))
c34=((1-x)*dsqrt(vx)*kxy)/(2.*txy)
bap=kax*((z-1.)^dsqrt(vx)*qax/2
1+(z-1.)^x*xxp*qax/(4.*dsqrt(vx))
1-(z-1.)^x*dsqrt(vx)*(qax**3)*kax*xap/4.
1+(z-1.)^dsqrt(vx)*qax/2.)
bbp=kbx*(-(z-1.)^dsqrt(vx)*qbx/2.
1+(z-1.)^(1-x)*xxp*qbx/(4.*dsqrt(vx))
1-(z-1.)^(1-x)*dsqrt(vx)*(qbx**3)*kbx*xbp/4.
1-(z-1.)^dsqrt(vx)*qbx/2.)
bxp=2.-xxp*((z-1.)^x*tax+(z-1.)^(1-x)*tbx+(1-x)*txy)
1/(4.*dsqrt(vx)**3)
1+(2.*(z-1.)^tax-2.*(z-1.)^tbx-2.*txy+(z-1.)^x*kax*xap*qax/2
1+(z-1.)^(1-x)*qbx*kbx*xbp/2+(1-x)*qxy*kxy*xyy/2.)/(2.*
1 dsqrt(vx))
byp=kxy*(-dsqrt(vx)*qxy/2
1+(1-x)*xxp*qxy/(4.*dsqrt(vx))
1-(1-x)*dsqrt(vx)*(qxy**3)*kxy*xyy/4
1-dsqrt(vx)*qxy/2.)
b3=xap*bap+xbp*bbp+xxp*bxp+xyy*byp
f(3)=c31*xapp+c32*xbpp+c33*xxpp+c34*xypp+b3

```



```

fa(3)=c31
fb(3)=c32
fx(3)=c33
fy(3)=c34
c
tay=dsqrt(kay*va)
tby=dsqrt(kby*vb)
txy=dsqrt(kxy*vx)
qay=1./tay
qby=1./tby
qxy=1./txy
c41=((z-1.)^x*dsqrt(vy)*kay)/(2.*tay)
c42=((z-1.)^(1-x)*dsqrt(vy)*kby)/(2.*tby)
c43=(x*dsqrt(vy)*kxy)/(2.*txy)
c44=(1.-x)+((z-1.)^x*tay+x*txy+(z-1.)^(1-x)*tby)/(2.*dsqrt(vy))
bap=kay*((z-1.)^dsqrt(vy)*qay/2
1+(z-1.)^x*xyp*qay/(4.*dsqrt(vy))
1-(z-1.)^x*dsqrt(vy)*(qay**3)*kay*xap/4.
1+(z-1.)^dsqrt(vy)*qay/2.)
bbp=kby*((z-1.)^dsqrt(vy)*qby/2
1+(z-1.)^(1-x)*xyp*qby/(4.*dsqrt(vy))
1-(z-1.)^(1-x)*dsqrt(vy)*(qby**3)*kby*xbp/4.
1-(z-1.)^dsqrt(vy)*qby/2.)
bap=kxy*(dsqrt(vy)*qxy/2.
1+x*xyp*qxy/(4.*dsqrt(vy))
1-x*dsqrt(vy)*(qxy**3)*kxy*xxp/4.
1+dsqrt(vy)*qxy/2.)
byp=-2.-xyp*((z-1.)^x*tay+x*txy+(z-1.)^(1-x)*tby)/(4.*dsqrt(vy)
1**3)+(2.*(z-1.)^tay+2.*txy-2.*(z-1.)^tby+(z-1.)^x*kay*xap*qay/2
1+x*qxy*kxy*xxp/2+(z-1.)^(1-x)*qby*kby*xbp/2.)/(2.*dsqrt(vy))
b4=xap*bap+xbp*bbp+xxp*bxp+xypp*byp
f(4)=c41*xapp+c42*xbpp+c43*xxpp+c44*xypp+b4
fa(4)=c41
fb(4)=c42
fx(4)=c43
fy(4)=c44

call raiz(a.f,fa,fb,fx,fy,dela,delb,dely)

ta=xapp+p*dela
tb=xbpp+p*delb
tx=xxpp+p*delx
ty=xypp+p*dely
w1=abs(f(1))
w2=abs(f(2))

```

```

w3=abs(f(3))
w4=abs(f(4))
if(w1 lt err and w1 lt err and w3 lt err and w4 lt err)go to 70
xapp=ta
xbpp=tb
xxpp=tx
xypp=ty
nn=nn+1
if(nn gt niter)go to 70
go to 35
70 continue
xapp=ta
xbpp=tb
xxpp=tx
xypp=ty
return
end

```

c SUBROUTINA de cálculo de frees (energía libre).

```

subroutine frees(z,xa,xb,xx,xy,x,kax,kab,kxy,fe)
implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 kab,kax,kay,kbx,kby,kxy
kby=kax
kay=kxy
kbx=kxy
va=1.+xa
vb=1.+xb
vx=1.+xx
vy=1.+xy

tab=sqrt(kab*va*vb)
tax=sqrt(kax*va*vx)
tay=sqrt(kay*va*vy)
tbx=sqrt(kbx*vb*vx)
tby=sqrt(kby*vb*vy)
txy=sqrt(kxy*vx*vy)

s1=((z-1.)**2)*va*log(va)+(z-1.)*tax*log(va*vx)+vx*log(vx)
s2=((z-1.)**2)*tab*log(va*vb)+(z-1.)*tay*log(va*vy)
1+(z-1.)*tbx*log(vb*vx)+txy*log(vx*vy)
s3=((z-1.)**2)*vb*log(vb)+(z-1.)*tby*log(vb*vy)+vy*log(vy)

```

c ecuación de la energía libre.

```

fe=x*log(x)+(1-x)*log(1-x)+x*x*s1/8+x*(1-x)*s2/8+
1-(1-x)*(1-x)*s3/8
return
end

```

c SUBROUTINA de cálculo de freep (primera derivada de la energía libre)

```

subroutine freep(z, xa, xb, xx, xy, xap, xbp, xyp, x, kax, kab, kxy, aap)
implicit real*8 (a-h, o-z)
real*8 kab, kax, kay, kbx, kby, kxy
kby=kax
kay=kxy
kbx=kxy
va=1.+xa
vb=1.+xb
vx=1.+xx
vy=1.+xy

tab=sqrt(kab*va*vb)
tax=sqrt(kax*va*vx)
tay=sqrt(kay*va*vy)
tbx=sqrt(kbx*vb*vx)
tby=sqrt(kby*vb*vy)
txy=sqrt(kxy*vx*vy)

qab=1./tab
qax=1./tax
qay=1./tay
qbx=1./tbx
qby=1./tby
qxy=1./txy

s1=((z-1.)**2)*va*dlog(va)+(z-1.)*tax*dlog(va*vx)+vx*dlog(vx)
s2=((z-1.)**2)*tab*dlog(va*vb)+(z-1.)*tay*dlog(va*vy)
1+(z-1.)*tbx*dlog(vb*vx)+txy*dlog(vx*vy)
s3=((z-1.)**2)*vb*dlog(vb)+(z-1.)*tby*dlog(vb*vy)+vy*dlog(vy)

ss1=((z-1.)**2)*xap*dlog(va)+((z-1.)**2)*xap*(xap*vx+xbp*va)*qax*
1-((z-1.)*kax*dlog(va*vx)/2+(z-1.)*kax)+xyp*dlog(vx)+xyp
sa1=((z-1.)**2)*(xap*vb+xbp*va)*(qab*kab*dlog(va*vb)/2+tab/
1/(va*vb))
sa2=(z-1.)*(xap*vy+xyp*va)*(qay*kay*dlog(va*vy)/2+tay/(va*vy))
sa3=(z-1.)*(xyp*vb+xbp*vx)*(qbx*kbx*dlog(vx*vb)/2+tbx/(vx*vb))
sa4=(xyp*vy+xyp*vx)*(qxy*kxy*dlog(vx*vy)/2+txy/(vx*vy))
ss2=sa1+sa2+sa3+sa4

```

```

ss3=((z-1)**2)*xbp*dlog(vb)+((z-1)**2)*xpp+(xbp*vy+xyp*vb)*qby*
1 ((z-1)*kby*dlog(vb*vy)/2 +(z-1)*kby)+xyp*dlog(vy)+xyp

```

c ecuación de la primera derivada de la energía libre

```

aap=dlog(x)-dlog(1-x)+2*x*s1/8 +(1-2*x)*s2/8 -2*(1-x)*s3/8
1 +x*x*ss1/8 +x*(1-x)*ss2/8 +(1-x)*(1-x)*ss3/8
return
end

```

c SUBROUTINA de cálculo de freepp (segunda derivada de la energía libre)

```

subroutine freepp(z,xa,xb,xx,xy,xap,xbp,xpp,xyp,

```

```

1 xapp,xhpp,xxpp,xypp,x,kax,kab,kxy,aapp)

```

```

implicit real*8 (a-h,o-z)

```

```

real*8 kab,kax,kay,kbx,kby,kxy

```

```

kby=kax

```

```

kay=kxy

```

```

kbx=kxy

```

```

va=1.+xa

```

```

vb=1.+xb

```

```

vx=1.+xx

```

```

vy=1.+xy

```

```

tab=dsqrt(kab*va*vb)

```

```

tax=dsqrt(kax*va*vx)

```

```

tay=dsqrt(kay*va*vy)

```

```

tbx=dsqrt(kbx*vb*vx)

```

```

tby=dsqrt(kby*vb*vy)

```

```

txy=dsqrt(kxy*vx*vy)

```

```

dax=xpp*va+xap*vx

```

```

dab=xbp*va+xap*vb

```

```

day=xyp*va+xap*vy

```

```

dbx=xbp*vx+xpp*vb

```

```

dby=xbp*vy+xyp*vb

```

```

dxy=xpp*vy+xyp*vx

```

```

pab=xhpp*va+2.*xap*xbp+xapp*vb

```

```

pax=xxpp*va+2.*xap*xpp+xapp*vx

```

```

pay=xypp*va+2.*xap*xyp+xapp*vy

```

```

pbx=xxpp*vb+2.*xbp*xpp+xbpp*vx

```

```

pby=xypp*vb+2.*xbp*xyp+xbpp*vy

```

```

pxy=xypp*vx+2.*xpp*xyp+xxpp*vy

```

```

s1=((z-1)**2)*va*dlog(va)+(z-1)*tax*dlog(va*vx)+vx*dlog(vx)

```

```

s2=((z-1)**2)*tab*dlog(va*vb)+(z-1)*tay*dlog(va*vy)

```

```

1 +(z-1)*tbx*dlog(vb*vx)+txy*dlog(vx*vy)
s3=(z-1)**2*vb*dlog(vb)+(z-1)*tby*dlog(vb*vy)+vy*dlog(vy)

s1p=((z-1)**2)*xap*(dlog(va)+1)+xpp*(dlog(vx)+1)
1 +dax*((z-1)*kax*dlog(va*vx)/2+(z-1)*kax)/tax
s2p=dab*((z-1)**2)*kab*dlog(va*vb)/2+(z-1)**2*kab)/tab
1 +day*((z-1)*kay*dlog(va*vy)/2+(z-1)*kay)/tay
1 +dbx*((z-1)*kbx*dlog(vb*vx)/2+(z-1)*kbx)/tbx
1 +dxy*(kxy*dlog(vx*vy)/2+kxy)/txy
s3p=((z-1)**2)*xbp*(dlog(vb)+1)+xyp*(dlog(vy)+1)
1 +dby*((z-1)*kby*dlog(vb*vy)/2+(z-1)*kby)/tby

s1pp=((z-1)**2)*xapp*(dlog(va)+1)+(z-1)**2)*xap*xap/va
1 +xpp*(dlog(vx)+1)+xpp*xpp/vx
1 +((z-1)*kax*dlog(va*vx)/2+(z-1)*kax)*
1 (pax/tax*(kax*dax*dax)/(2*(tax**3)))
1 +((z-1)*kax*dax*dax)/(2*tax*va*vx)
s2pp=((z-1)**2)*kab*dlog(va*vb)/2+(z-1)**2)*kab*
1 (pab/tab*(kab*dab*dab)/(2*(tab**3)))
1 +((z-1)**2)*kab*dab*dab)/(2*tab*va*vb)
1 +((z-1)*kay*dlog(va*vy)/2+(z-1)*kay)*
1 (pay/tay*(kay*day*day)/(2*(tay**3)))
1 +((z-1)*kay*day*day)/(2*tay*va*vy)
1 +((z-1)*kbx*dlog(vb*vx)/2+(z-1)*kbx)*
1 (pbx/tbx*(kbx*dbx*dbx)/(2*(tbx**3)))
1 +((z-1)*kbx*dbx*dbx)/(2*tbx*vb*vx)
1 +(kxy*dlog(vx*vy)/2+kxy)*
1 (pxy/txy*(kxy*dxy*dxy)/(2*(txy**3)))
1 +(kxy*dxy*dxy)/(2*txy*vx*vy)
s3pp=((z-1)**2)*xbpp*(dlog(vb)+1)+(z-1)**2)*xpp*xpp/vb
1 +xyp*(dlog(vy)+1)+xyp*xyp/vy
1 +((z-1)*kby*dlog(vb*vy)/2+(z-1)*kby)*
1 (pby/tby*(kby*dby*dby)/(2*(tby**3)))
1 +((z-1)*kby*dby*dby)/(2*tby*vb*vy)
c Ecuación de la segunda derivada de la energía libre.
aapp=1/x+1/(1-x)+(s1-s2+s3)/4+x*s1p/2+(1-2*x)*s2p/4
1 -(1-x)*s3p/2+x*x*s1pp/8+x*(1-x)*s2pp/8
1 +(1-x)*(1-x)*s3pp/8

return
end

c SUBROUTINA para la resolución de sistema de ecuaciones
subroutine raiz(a,f,fa,fb,fx,fy,dola,delb,dely,dely)
implicit real*8 (a-h,o-z)

```

```

dimension a(4,4),indx(4)
dimension f(4),fa(4),fb(4),fx(4),fy(4)
np=4

do 15 j=1,np
a(j,1)=fa(j)
a(j,2)=fb(j)
a(j,3)=fx(j)
a(j,4)=fy(j)
15 continue
call deter(a,np,np,indx,d)
do 1 j=1,np
d=d*a(j,j)
1 continue
dj=d

do 25 j=1,np
a(j,1)=-f(j)
a(j,2)=fb(j)
a(j,3)=fx(j)
a(j,4)=fy(j)
25 continue
call deter(a,np,np,indx,d)
do 2 j=1,np
d=d*a(j,j)
2 continue
da=d
c

do 35 j=1,np
a(j,1)=fa(j)
a(j,2)=-f(j)
a(j,3)=fx(j)
a(j,4)=fy(j)
35 continue
call deter(a,np,np,indx,d)
do 3 j=1,np
d=d*a(j,j)
3 continue
db=d
c

do 55 j=1,np
a(j,1)=fa(j)
a(j,2)=fb(j)
a(j,3)=-f(j)
a(j,4)=fy(j)

```

```

55 continue
call deter(a,np,np,indx,d)
do 4 j=1,np
d=d*a(j,j)
4 continue
dx=d
c
do 65 j=1,np
a(j,1)=fa(j)
a(j,2)=fb(j)
a(j,3)=fx(j)
a(j,4)=-fj)
65 continue
call deter(a,np,np,indx,d)
do 5 j=1,np
d=d*a(j,j)
5 continue
dy=d
c
dela=da/dj
delb=db/dj
delx=dx/dj
dely=dy/dj
return
end

```

c SUBROUTINA de cálculo de determinantes.

```

SUBROUTINE DETER(A,N,NP,INDX,D)
implicit real*8 (a-h,o-z)
PARAMETER (NMAX=100,TINY=1.0E-20)
DIMENSION A(NP,NP),INDX(N),VV(NMAX)
D=1.
DO 12 I=1,N
AAMAX=0.
DO 11 J=1,N
IF (DABS(A(I,J)).GT.AAMAX) AAMAX=DABS(A(I,J))
11 CONTINUE
IF (AAMAX.EQ.0.) PAUSE 'Singular matrix.'
VV(I)=1./AAMAX
12 CONTINUE
DO 19 J=1,N
IF (J.GT.1) THEN
DO 14 I=1,J-1
SUM=A(I,J)

```

```

        IF (I GT 1) THEN
            DO 13 P=1,I-1
                SUM=SUM-A(I,P)*A(P,J)
13         CONTINUE
            A(I,J)=SUM
        ENDIF
14     CONTINUE
    ENDIF
    AAMAX=0
    DO 16 I=J,N
        SUM=A(I,J)
        IF (J.GT.1) THEN
            DO 15 P=1,J-1
                SUM=SUM A(I,P)*A(P,J)
15         CONTINUE
            A(I,J)=SUM
        ENDIF
        DUM=VV(I)*DABS(SUM)
        IF (DUM.GE AAMAX) THEN
            IMAX=I
            AAMAX=DUM
        ENDIF
16     CONTINUE
        IF (J.NE IMAX) THEN
            DO 17 P=1,N
                DUM=A(IMAX,P)
                A(IMAX,P)=A(J,P)
                A(J,P)=DUM
17         CONTINUE
            D=-D
            VV(IMAX)=VV(J)
        ENDIF
        INDX(J)=IMAX
        IF (J.NE N) THEN
            IF (A(J,J) EQ 0) A(J,J)=TINY
            DUM=1/A(J,J)
            DO 18 I=J+1,N
                A(I,J)=A(I,J)*DUM
18         CONTINUE
        ENDIF
19     CONTINUE
    IF (A(N,N).EQ 0.) A(N,N)=TINY
    RETURN
END

```



THE UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY

1200 S. ZEEB ROAD, ANN ARBOR, MICHIGAN 48106-1000

UNIVERSITY MICROFILMS  
SERIALS ACQUISITION  
300 N. ZEEB ROAD  
ANN ARBOR, MICHIGAN 48106-1500  
PH: 734/763-1000