



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

87

Perez

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES DE MOJADO DE MEZCLAS
BINARIAS CONFINADAS EN UN
CAPILAR



EXAMEN DE PROFESIONALIDAD
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a:

JUAN CARLOS MARTINEZ PEREZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente Dr. Jesús Gracia Fadrique
Vocal Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña
Secretario Dra. María Eugenia Costas Basín

1er. suplente Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza
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,
U.N.A.M.

Asesor del tema Dra. María Eugenia Costas Basín



Sustentante Juan Carlos Martínez Pérez



Este trabajo lo dedico con todo cariño a mis Padres, por quasi-un-cuarto de siglo de confianza indiscriminada. ¡Gracias por todo el apoyo económico, logístico y moral!

A María Eugenia, por haber sido mi asesora y darme la oportunidad de realizar este trabajo. Por la paciencia que me has tenido y todo lo que me has enseñado, a pesar de que me resistía.

A los miembros del Jurado, por el tiempo que tan amablemente invirtieron durante la revisión de la presente tesis.

A mis hermanos, dos personas a quienes conozco como la palma de mi mano, aunque no por mucho tiempo. Francisco y Karl, por su carácter caótico. Enrique se volvió un desequilibrado. Susana es una miscela, microemulsiona y convulsiona de vez en cuando. Yuri usa mi bata y simula que es una macromolécula. Carla apenas empieza. Rubén, por intentar ser físico. A Chucho, por enseñarme a volar, aunque todavía no aterrizo. Toño conquistó al mundo un Sábado a la una de la madrugada y sabemos que volverá a intentarlo. Guillermo, que no nos habla desde que tiene chamba. A Mauricio se lo tragó la Tierra. Todos ellos, a quienes considero mis amigos y que me han hecho ver a la Soledad como una opción viable.

AL LECTOR ...

Uno de los objetivos que persigue el presente trabajo es servir al lector, en tanto que procure la idea de cómo abordar un problema de investigación. El trabajo en sí, no es completo y debe servir como base para futuras extensiones de lo aquí tratado, así como de sus generalizaciones. Explicar el fenómeno de mojado cuando se somete a un sistema en ciertas fronteras es el objetivo de esta tesis y se espera no haber dejado conceptos vagos por ahí.

Sólo nos resta recordar al lector un delicioso mito sobre el Dios egipcio Toth, que consideramos muy apropiado en este momento.

A Toth se le atribuye la invención del lenguaje escrito y es el paralelo griego de Prometeo.

En esta historia Toth discute con Amón, el Dios rey, su invención, quien le refuta con estas palabras:

Tu hallazgo fomentará la desidia en el ánimo de los que estudian, porque no usarán de su memoria, sino que se confiarán por entero a la apariencia externa de los caracteres escritos y se olvidarán de sí mismos. Lo que tú has descubierto no es una ayuda para la memoria, sino para la memorización, y lo que das a tus discípulos no es la verdad, sino un reflejo de ella. Serán oyentes de muchas cosas y no habrán aprendido nada; parecerán omniscientes, y por lo común ignorarán todo; será la suya una compañía tediosa porque revestirán la apariencia de hombres sabios sin serlo realmente.

Índice

| | | |
|------------------------------|---------------|-----------|
| Introducción | <i>página</i> | 1 |
| 1. Antecedentes | | 3 |
| 2. El modelo de Ising | | 11 |
| 3. Metodología | | 30 |
| 4. Resultados | | 38 |
| 5. Conclusiones | | 52 |
| Referencias | | 56 |

Introducción

A mediados de los años setenta, se realizaron predicciones sobre la existencia de transiciones termodinámicas confinadas a superficies, sin aparente discontinuidad en los parámetros que describen los volúmenes adyacentes. La transición interfacial prototipo es denominada "mojado", la cual corresponde al cambio estructural de una intercara entre dos fases que permite que el ángulo de contacto se desvanezca. Desde entonces se ha realizado un esfuerzo considerable por generalizar y restringir aquellas primeras predicciones. Sin embargo, la parte experimental no se ha podido compaginar con la teoría desarrollada puesto que los sistemas estudiados han resultado muy sensibles a las condiciones de los experimentos. Por lo tanto, el estudio de las propiedades de mojado se ha convertido en un área de investigación activa.

Es dentro de este contexto, que se realiza el presente trabajo. Se pretende estudiar el comportamiento de sistemas fluidos en contacto con sustratos sólidos. Para cumplir el objetivo nos serviremos de un modelo simple para describir a las fases fluidas, que pueden estar constituidas por un componente puro o ser una mezcla binaria. El modelo consiste de una aproximación en campo medio para modelos tipo Ising generalizados satisfaciendo ciertas condiciones. En esta etapa no se consideran tamaños diferentes para las especies en solución. El sustrato sólido interactúa únicamente con la capa de fluido más cercana.

Se requiere dar dos pasos para la comprensión de este fenómeno:

El primero consiste en la determinación de las funciones de distribución de probabilidad de la región inhomogénea (es decir la probabilidad de localizar a una partícula de cada especie química a una cierta distancia de la intercara, comunmente conocida con el término de perfil de densidades) y extraer de ella la tensión interfacial asociada (el precio en unidades de energía que el sistema debe aportar por el mero hecho de poseer la inhomogeneidad).

Aquí es donde se postulan dos hipótesis en nuestro trabajo. La primera consiste en suponer que las interacciones de corto alcance (primeros vecinos únicamente) bastan para describir al menos cualitativamente el comportamiento de mojado exhibido por los sistemas físicos. Segundo, suponemos que las propiedades de bulto del sistema en equilibrio determinan el comportamiento en la región interfacial (esto representa condiciones a la frontera que debe satisfacer el perfil de densidades).

El segundo paso consiste en lograr que el formalismo, junto con el modelo empleado para el fluido, permitan determinar las funciones y cantidades mencionadas no únicamente para estados termodinámicos individuales, sino para familias de ellos. De esta forma es posible observar las transformaciones que toman lugar en la región interfacial a medida que se modifican las condiciones externas del sistema completo.

El primer capítulo revisa conceptos fundamentales para la descripción del fenómeno de mojado como lo son los ángulos de contacto que describen al régimen de mojado. Se presenta el concepto de transición de mojado y sus características. También se explica de manera muy general el modelo de Cahn.

El capítulo dos describe el modelo que se emplea en este trabajo (el modelo de Ising generalizado de espín un medio y espín uno) para la descripción de las fases fluidas y como a partir de él se puede obtener una expresión para la tensión superficial a través de un potencial termodinámico. El capítulo tres describe la metodología seguida para obtener los resultados descritos en el capítulo cuatro. Es en este tercer capítulo donde explícitamente se presentan las relaciones que determinan el perfil de densidades y que al sustituir semejantes valores de los perfiles en las expresiones para la tensión del capítulo dos, ésta puede calcularse. Los capítulos dos y tres constituyen el primer paso hacia la comprensión del fenómeno de mojado descrito anteriormente. El segundo paso se introduce al final del capítulo tres cuando se describe la metodología para la construcción del diagrama de mojado.

El capítulo cuatro presenta los resultados obtenidos al llevar a cabo ambos pasos. Aquí se muestran y describen los diagramas de mojado para los sistemas tratados (un componente puro y una mezcla binaria), confinados en un capilar (es decir dos paredes) para una familia de parámetros de la pared. La discusión de los resultados y las conclusiones se presentan finalmente en el capítulo cinco.

1 Antecedentes

Existen actualmente una gran cantidad de procesos de interés práctico, en donde las propiedades de mojado del sistema son relevantes. Pensemos en el caso donde se quiere "dispersar" un líquido sobre una superficie sólida, digamos una pintura o un lubricante en sustratos simples o en medios porosos, fibras, etc. Más específicamente, la recuperación de petróleo requiere, en algunas circunstancias, de permear las rocas con agua, donde originalmente se encontraría dicha sustancia. A pesar de su importancia todos estos procesos son pobremente comprendidos. Algunas causas que contribuyen a esto son:

- a).- Los efectos interfaciales son sensibles a los contaminantes y a las condiciones de la superficie.
- b).- La interfase sólido-fluido es más difícil de trabajar que su contraparte sólido-vacío.

Considerando todo esto se entiende que ciertos experimentos básicos se han realizado de manera satisfactoria sólo recientemente y que existen limitantes en los métodos experimentales (considérense aquellos que emplean haces de electrones).

¡ Empecemos pues a definir el problema !

Ángulos de contacto

Cuando colocamos una gota sobre una superficie, ésta sólo puede encontrarse en uno de dos posibles regímenes cuando alcanza el estado de equilibrio, el de mojado parcial o el de mojado total (ver figura 1.1), quedando definido de acuerdo al ángulo que forma un plano tangente a la interfase fluida con respecto al sustrato sólido.

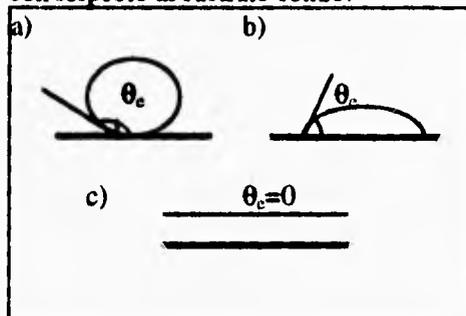


fig. 1.1 Se muestra una gota en equilibrio sobre una superficie horizontal. a) y b) corresponden a mojado parcial, y la tendencia hacia el mojado es más fuerte en b) que en a). c) corresponde a mojado total.

Antecedentes

En el régimen de mojado parcial, la porción del sistema que se encuentra mojada siempre está delimitada por una "línea de contacto (L)" (ver figura 1.2.a), pues en ella se localizan coexistiendo tres fases, el líquido, el sólido y el correspondiente vapor en equilibrio. A cada interfase se le atribuye cierta energía libre por unidad de área (llamémosle γ_{SL} , γ_{VS} , γ_{LV} para la sólido-líquido, vapor-sólido, líquido-vapor respectivamente). Estos parámetros describen adecuadamente el contenido de energía para las regiones (interfaciales) lejanas a la línea de contacto (L). La región cercana a "L" es muy complicada y depende de la estructura detallada del sistema. Sin embargo, es posible relacionar los valores de los ángulos de contacto con las energías libres de la región lejana a "L" sin necesidad de conocer lo relativo a la región de la línea de contacto (L); ésto se debe a los trabajos de Thomas Young (referencia 1). La idea básica de este trabajo consiste en notar que en el estado de equilibrio la energía debe ser estacionaria respecto a cualquier variación en la posición de la línea de contacto (L). Bajo semejante cambio, las energías de bulbo quedan inalteradas, la energía de "L" tampoco se modifica pues sólo se traslada (si "L" es plana) y las áreas de las interfases en la región lejana se incrementan en un dx (para S/V), $-dx$ (para S/L) y $\cos\theta dx$ (para L/V) (ver figura 1.2.b) y la condición se reduce a:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{VS} - \gamma_{LV} \cos\theta = 0$$

1.1

La ecuación anterior nos muestra que el ángulo de contacto queda completamente definido en términos de parámetros termodinámicos.

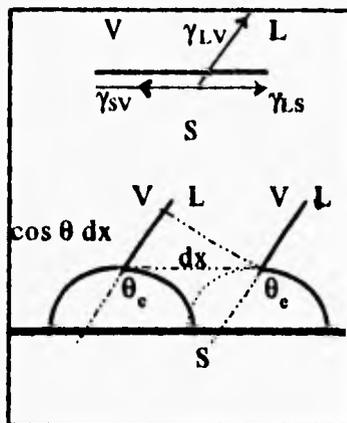


fig. 1.2 Al trasladar la línea triple un dx la energía queda inalterada, lo cual nos lleva a la ecuación de Young.

Tomemos un caso de la ecuación anterior (ecuación 1.1) donde:

$$\gamma_{VS} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}$$

Es decir, cuando θ es igual a cero en la ecuación 1.1 y de acuerdo a lo señalado en la sección anterior, corresponde a un régimen de mojado total; esto representa una situación un tanto inusual, pues en realidad $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ jamás podría ser menor que γ_{VS} en condiciones de equilibrio termodinámico. De ser posible, esto significaría que la energía atribuida a la interfase sólido-vapor en equilibrio podría aminorarse al intercalar una película líquida de grosor macroscópico (con energía $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$). Así, la interfase en equilibrio vapor-sólido implicaría tal película y su energía γ_{VS} sería igual a $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$; encontrándonos entonces en un régimen de mojado total.

La Transición de Mojado

Una interfase líquido-vapor (L/V), en la vecindad de un sólido (S) puede exhibir ya sea un ángulo de contacto finito en el equilibrio (régimen de mojado parcial) o un ángulo de contacto estrictamente nulo en el equilibrio (régimen de mojado total). Puede existir una temperatura T_w en la cual el sistema cambie de un régimen al otro. Ésta se denomina la temperatura de transición de mojado.

Cabe mencionar en este momento algunas características importantes de los sistemas S/L/V. Cuando uno trabaja experimentalmente con estos sistemas se ha visto que para modificar las energías libres γ_{ij} , se requiere trabajar en un intervalo amplio de temperaturas mientras que para mantener el equilibrio L/V se necesitan altas presiones. Así, no resultan muy convenientes para corroborar las predicciones hechas teóricamente y se ha optado por sustituirlos por sistemas sólido-líquido A-líquido B (S/L_A/L_B donde A y B representan dos fases en coexistencia de una mezcla binaria con una temperatura crítica de cosolución T_c) o L_A/L_B/V, donde las variaciones de temperatura tienen efectos espectaculares sobre las energías libres interfaciales.

Un experimento de la naturaleza anterior fue realizado por Heady y Cahn (1972, referencia 2), sustituyendo al sólido por un vapor en equilibrio y con dos fases líquidas, una de ellas rica en un hidrocarburo (L_A) y la otra rica en el compuesto fluorado del hidrocarburo (L_B). Este sistema presenta una temperatura crítica de cosolución T_c por debajo de la cual se puede observar la coexistencia de dos fases. Originalmente, el experimento se había diseñado para estudiar la aparición de la región de coexistencia de las fases líquidas partiendo de un vapor por medio de un enfriamiento súbito, esperando observar la nucleación de una de las fases en la otra. Sin embargo, los autores reportaron que en la superficie libre (la interfase del vapor y el líquido) no se presentaban

semejantes barreras de nucleación, debido a la formación de gotas de L_A en la superficie libre. Los autores concluyeron que en el intervalo de temperaturas estudiado, siempre estaba presente una película de L_A cerca de la superficie.

Otra observación importante fué que el valor experimental de la energía libre interfacial γ_{LV} tiende a cero a medida que se acerca al punto crítico y se ha reportado (referencia 3) que lo hace proporcionalmente a $(T_c - T)^{1.3}$, mientras que la diferencia $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ también tiende a cero al acercarse al crítico (ambas fases se vuelven similares por lo que les corresponden energías libres similares) pero lo hacen proporcionalmente a $(T_c - T)^{0.8}$. Resulta claro que al aplicar la ecuación 1.1, el valor del coseno del ángulo de contacto varía como

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SV}}{\gamma_{LV}} \propto \frac{1}{(T_c - T)^{0.5}}, \quad 1.2$$

por lo tanto, puede alcanzar el valor de 1 (y el ángulo de contacto vale cero, lo que significa un régimen de mojado total donde antes no lo había) a una temperatura inferior a la crítica (pensemos que si el valor de la constante de proporcionalidad fuera uno, la temperatura de transición sería simplemente $T_c - 1$), presentándose así la transición de mojado. Lo anterior constituyó una fuerte evidencia de que el fenómeno de mojado está asociado a las condiciones críticas del sistema y muy en particular a la temperatura crítica de bulbo del mismo.

El Modelo de Cahn.

Las ideas principales tras las cuales se erigieron las primeras teorías acerca del fenómeno de mojado son las siguientes:

- a).- La primera simplificación consiste en describir la interfase sólido-líquido mediante una Teoría Continua, donde la densidad $\rho(z)$ varía suavemente como función de la distancia a la superficie sólida, lo cual es adecuado para temperaturas cercanas a la temperatura crítica.
- b).- Otra simplificación es considerar que las fuerzas de interacción sólido-líquido son de corto alcance y pueden ser descritas simplemente agregando un parámetro energético evaluado en la superficie sólida (γ_1). También se puede incluir así un segundo parámetro que represente una cierta reducción de las interacciones líquido-líquido cerca de la superficie (γ_2), pues una molécula de líquido al lado de la superficie sólida no comparte el mismo número de vecinos que los que tendría si estuviera en el bulbo. También es necesario añadir un término a la energía libre debido a la distorsión inducida por la pared en el perfil de densidad $\rho(z)$ lejos de la pared (γ_d).

Así, la energía libre interfacial queda descrita, por ejemplo, por

$$\gamma_{Tot} = \gamma_c(\rho_s) + \gamma_d(\rho) \quad 1.3$$

$$\gamma_c(\rho_s) = cte - \gamma_1 \rho_s + \frac{1}{2} \gamma_2 \rho_s^2$$

donde ρ_s es la densidad evaluada en la superficie.

c).- Se puede tratar estadísticamente al fluido bajo la aproximación de campo medio, donde debe determinarse la forma específica del funcional que representa la contribución por distorsión del perfil de densidad (γ_d). Comunmente, se calcula la energía interfacial atribuida a la distorsión del perfil de densidad (γ_d) como la integral sobre la distancia al sustrato sólido (z), donde el integrando depende de la variación de la densidad con respecto a la distancia y de un parámetro termodinámico (que puede ser la diferencia del potencial gran canónico - $\omega(\rho)$, que a su vez depende de la densidad - y la presión). Así,

$$\gamma_d = \int dz \left[f \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}, \omega(\rho) - P \right) \right] \quad 1.4$$

(ver referencia 4).

Este modelo predice el perfil de densidades ($\rho(z)$) por medio de la minimización del funcional atribuido a la energía libre (γ_{Tot} , ver ecuaciones 1.3 y 1.4). Se pueden calcular las densidades evaluadas en la superficie sólida S (ρ_s) a partir del funcional de $\gamma_d(\rho)$ y se debe escribir este último como dependiente de las densidades de equilibrio (ρ_{eq}) y el valor de la densidad evaluada en la superficie sólida S ($\gamma_d(\rho_s, \rho_{eq})$). Por ejemplo $\gamma_{sv} = \gamma_d(\rho_v, \rho_s) + \gamma_c(\rho_s)$, etc. En realidad lo que se busca es resolver el problema del cálculo de variaciones planteado por la ecuación 1.3, al substituir en ella a la ecuación 1.4, donde el perfil de densidad no es otra cosa que la solución de la ecuación diferencial asociada a la integral del funcional y cuyas soluciones son estacionarias para dicha integral. Durante este proceso la integral de la ecuación 1.4 se transforma en

$$\gamma_d(\rho_{eq}, \rho_s) = \int_{\rho_{eq}}^{\rho_s} g(\omega(\rho) - P) d\rho \quad 1.5$$

donde ρ_{eq} es el valor de la densidad que el sistema tiene en el equilibrio y ρ_s el valor de la densidad evaluada en la superficie sólida S.

Recordando que la energía libre atribuida a la interfase (γ_{Tot}) es la suma de dos términos independientes, entonces, si se tiene información mecánica estadística sobre la naturaleza de $\omega(\rho)$ se puede calcular la derivada de las dos contribuciones de γ_{Tot} (v.gr.: γ_d' y γ_c' respecto a ρ); cuando su suma sea cero se ha obtenido un punto estacionario (el procedimiento se ilustra en la figura 1.3).

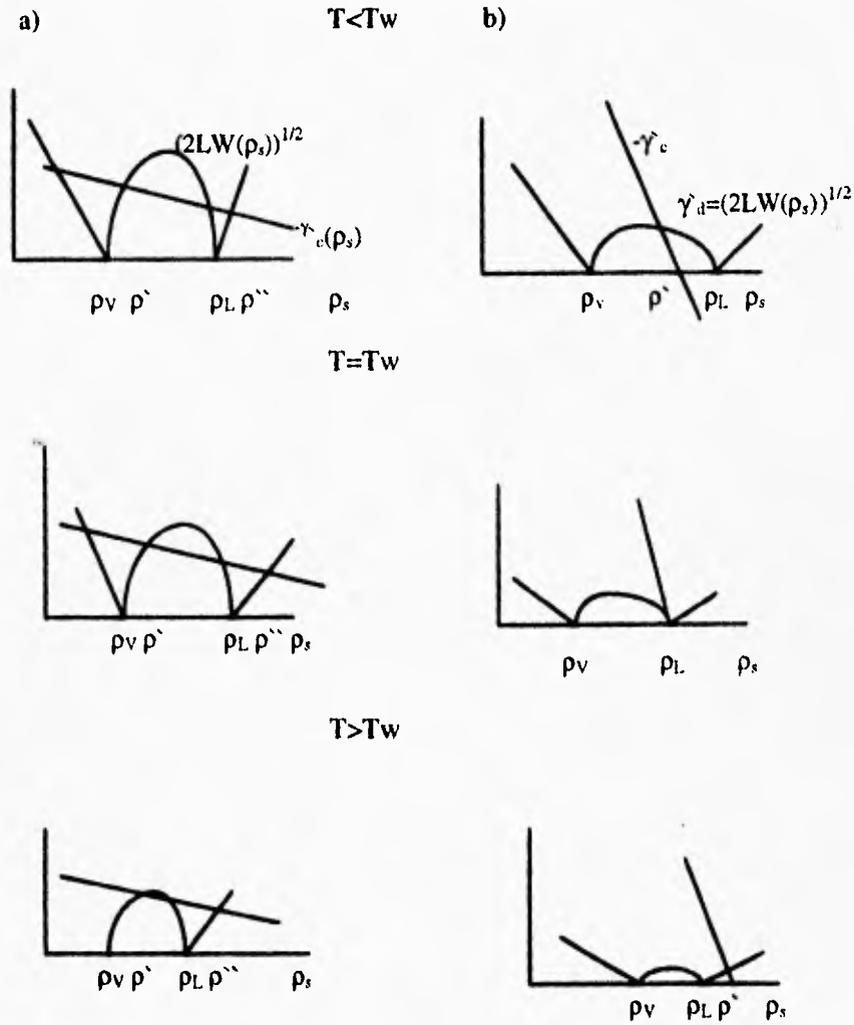


fig. 1.3 Graficamos la derivada de γ_{tot} en dos partes, la derivada de γ_d (implícitamente se supone que se escogió la forma para el funcional; $g(\omega(\rho)-P)$) y la derivada de $-\gamma_c$. Cuando ambas curvas se intersecan tendremos un punto estacionario para γ_{tot} . a) Cuando γ_2 es pequeño es posible encontrar cuatro intersecciones, dos de ellas mínimos y dos máximos (estables ρ^* , ρ_s e inestables ρ^* respectivamente, lo anterior dado por la pendiente de la curva que corresponde a la segunda derivada). b) Cuando γ_2 es grande tan sólo se puede encontrar una intersección. Para sendos casos se muestra la evolución respecto a cambios de temperatura.

En general, para γ_2 pequeñas (ver figura 1.3), se pueden obtener dos ρ_s 's como soluciones estables que difieren en su valor (una corresponde a una superficie seca próxima al valor de la densidad del vapor en equilibrio, y la otra a la superficie mojada próxima al valor de la densidad del líquido en equilibrio); al aumentar la temperatura, se alcanza un régimen donde la solución asociada a una de las ρ_s 's, digamos aquella similar a la del vapor (líquido) puede aminorarse introduciendo una película macroscópica con densidad del líquido (vapor). Como los valores de la densidad del fluido en la pared se modifican de manera discontinua entonces hablamos de una transición de primer orden. Para facilitar la comprensión de este fenómeno pensemos en términos de las energías libres γ_{SL} , γ_{VS} , γ_{LV} y supongamos que tienen el comportamiento mostrado en la figura 1.4, donde se muestra que a partir de cierta temperatura T_w la energía libre asociada a la interfase γ_{VS} comienza a ser igual a la suma de las energías libres $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ asociadas a una película de líquido entre el sólido y el vapor, para después volverse mayor.

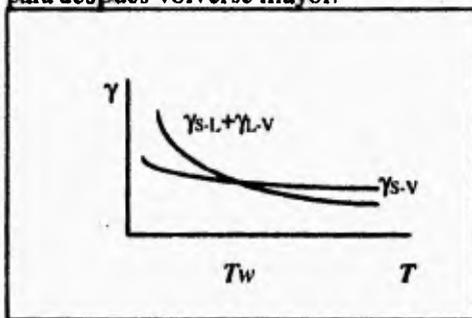


fig. 1.4 Se muestra la evolución de las tensiones interfaciales respecto a la variación de la temperatura para un sistema hipotético, donde se presenta una transición de primer orden. A bajas temperaturas el sistema se encuentra mojado parcialmente por la fase líquida, pero a partir de una temperatura T_w , el líquido moja totalmente.

El sistema en equilibrio termodinámico siempre se encontrará en el estado de menor energía por lo que la interfase sólido-vapor no será observable y además, como constatará el lector, existe una discontinuidad en la derivada de la energía libre asociada al sistema en equilibrio justamente en $T = T_w$ (por lo tanto la transición es de primer orden ya que el criterio de su clasificación como es bien conocido, depende del orden de la derivada de la energía libre donde se presenta por lo menos una discontinuidad).

En el caso de que γ_2 sea grande (ver fig. 1.3) entonces se presentará una sola solución ρ_s , cuyo valor se encontrará entre el de la densidad del vapor y la del líquido en equilibrio, correspondiendo a dos perfiles de densidades, uno que representa un estado S/V y otro uno S/L. Comparando las energías libres notaremos que nos encontramos en un régimen de mojado parcial de una de las dos fases. A partir de una temperatura T_w , el valor de ρ_s se vuelve mayor que la densidad del líquido quedando un perfil único de densidades que corresponde a

mojado total. Como la transición del régimen de mojado se ha manifestado mediante un cambio continuo en el valor de la densidad del fluido en la pared, nos encontramos frente a una transición de segundo orden. Si nos concentramos en las energías libres asociadas a las interfaces (ver figura 1.5), como lo hicimos anteriormente, veremos por ejemplo, que la energía libre asociada a una interfase sólido-vapor S/V (γ_{SV}) alcanza un valor igual al de la suma de las energías libres $\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ asociadas a una película de líquido entre el sólido y el vapor a la temperatura $T = T_w$, manteniéndose posteriormente siempre con el mismo valor.

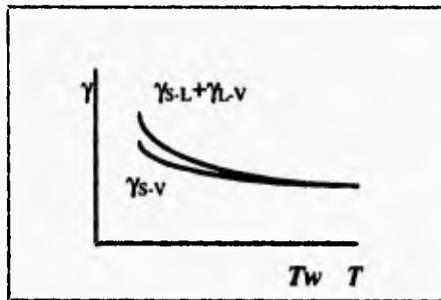


fig. 1.4 Se muestra la evolución de las tensiones interfaciales respecto a la variación de la temperatura para un sistema hipotético, donde se presenta una transición de segundo orden. La transición se lleva a cabo a una temperatura cercana a la crítica. La fase líquida moja parcialmente a temperaturas menores que T_w , pero a partir de ésta, el régimen de mojado es total de la misma fase.

Las curvas de las energías se traslapan suavemente y como el sistema en equilibrio seguirá en el estado de menor energía, puede entonces ocurrir un cambio del régimen de mojado de manera que la derivada de la energía libre asociada al sistema en equilibrio termodinámico no presente discontinuidad alguna. Es, en conclusión, una transición de segundo orden.

Esta última predicción del modelo marcó un hito en esta área de investigación, generando una ola de trabajo tanto teórico como experimental con el fin de generalizar y restringir las ideas de Cahn. La tarea ha resultado bastante más ardua de lo que se pensó en un principio, debido a las condiciones experimentales ideales que se necesitarían para corroborar muchas hipótesis. Entre las condiciones adversas pueden encontrarse los efectos de gravedad, el tamaño finito de las muestras, la pureza de las mismas y la geometría de los recipientes que las contienen (celdas).

2 El modelo de Ising

Historia:

El modelo de Ising es quizás el sistema más simple que sufre una transición de fase no trivial, y ocupa un lugar único en la física teórica contemporánea. La literatura existente a partir del primer artículo de Ising en 1925 es enorme y crece continuamente. Ising tuvo éxito en resolver su modelo para el caso unidimensional y éste no presentaba transición de fase alguna (en esa época se creía que el modelo no podría presentar transición alguna independientemente de la dimensión que se tomara en cuenta). En aquella publicación Ising da crédito a su tutor Wilhelm Lenz por inventar el modelo; curiosamente desde entonces no se ha vuelto a asociar su nombre con el del modelo. Por no presentar la transición de fase esperada (al menos para el caso unidimensional), el modelo fué temporalmente abandonado y se modificó para que pudiera representar mezclas. Se retomó nuevamente en los 30's por Bragg y Williams (1934,1935), Bethe (1935) y Peierls (1936). Peierls publicó en ese entonces para el modelo bidimensional una prueba de la existencia de ferromagnetismo que desafortunadamente era incorrecta. Ésta fué puesta sobre bases rigurosas hasta 1964 por Griffiths.

El avance fundamental fué logrado por Kramers y Wannier en 1941, cuando lograron reformular el problema en forma matricial y de hecho lograron determinar el punto crítico exactamente para el modelo de dos dimensiones. Sin embargo, no resolverían el problema totalmente. Esto lo realizó Onsager en 1944, quién obtuvo la solución completa (es decir la función de partición) para el modelo bidimensional en ausencia de un campo magnético externo. La solución de Onsager fué la primera demostración no trivial de la existencia de una transición de fase a partir de la función de partición únicamente.

formulación del modelo

Considérese una malla (por ejemplo la malla cuadrada que se muestra en la figura 2.1) con espines μ_p capaces de aceptar dos valores, +1 (espín hacia arriba) y -1 (espín hacia abajo), localizados en los P vértices de la malla. Si hay N vértices, o sitios de la malla, entonces hay un total de 2^N configuraciones posibles de los espines (dos para cada sitio), donde una configuración $\{\mu\}$ se especifica con N variables de espines; es decir, que:

$\{\mu\} = (\mu_p : P \text{ un punto de la malla})$

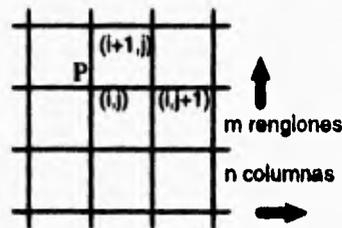


fig. 2.1 Se presenta una malla bidimensional para el modelo de Ising donde cada vértice P representa una partícula en la malla. La malla tiene fronteras y si se deseara eliminarlas, entonces habría que enrollarlas en un toro, de tal forma que la n-ésima columna se acople con la primera y el m-ésimo renglón haga lo mismo con el primero.

En una configuración $\{\mu\}$ la energía de interacción está definida por:

$$E(\mu) = -J \sum_{P,Q}^* \mu_P \mu_Q - H \sum_P \mu_P \tag{2.1}$$

Donde la suma con asterisco se realiza sobre los puntos de la malla vecinos y más cercanos P y Q. J es la "constante de acoplamiento" y H es el campo magnético externo. El primer término en la ecuación 2.1 representa la energía de interacción entre espines y el segundo término la interacción entre los espines y el campo externo.

Por ejemplo, la energía de interacción para la malla de dos dimensiones mostrada en la figura 2.1 con los puntos de la malla denotados por (i, j) está dada por:

$$E(\mu) = -J \left(\sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=1}^n \mu_{i,j} \mu_{i+1,j} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n-1} \mu_{i,j} \mu_{i,j+1} \right) - H \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \mu_{i,j} \tag{2.2}$$

En la mayoría de los casos es conveniente considerar mallas periódicas en lugar de las mallas abiertas descritas por las anteriores ecuaciones. En dos dimensiones, la periodicidad se obtiene al envolver la malla en un toro para que la n -ésima columna se acople con la primera y el m -ésimo renglón haga lo mismo con el primero. La energía de interacción está dada por la ecuación 2.2 con $m-1$ y $n-1$ reemplazados por m y n , respectivamente, con la convención de que:

$$\begin{aligned} \mu_{m+1,j} &= \mu_{1,j} & j=1,2,\dots,n \\ \mu_{i,n+1} &= \mu_{i,1} & i=1,2,\dots,m \end{aligned}$$

La generalización a mallas de dimensionalidad mayor es directa.

Nótese que la energía de interacción entre los espines de dos vecinos más cercanos P y Q es

$$-J\mu_P\mu_Q = \begin{cases} -J \\ +J \end{cases}$$

si los dos espines se encuentran hacia arriba o hacia abajo o si un espín está hacia arriba y el otro hacia abajo respectivamente. Así pues, si $J>0$, obtenemos la menor energía para una configuración paralela. La energía del estado basal es por lo tanto:

$$E_0 = \min_{(\mu)} E(\mu) = -\frac{1}{2}JNq - N|H| \quad 2.3$$

para mallas periódicas (en las mallas abiertas aparecen términos de frontera), donde q es el número de coordinación de la malla (es decir, el número de primeros vecinos para un punto dado de la malla), por lo que

$$\sum_{P,Q}^* = N\frac{q}{2}$$

La energía mínima se alcanza cuando todos los espines se orientan hacia arriba (abajo) para un campo $H>0$ ($H<0$), y en ausencia del campo externo ($H=0$) el mínimo se alcanza para el caso en que todos los espines se orienten hacia arriba o hacia abajo. Por ejemplo, la malla cuadrada tiene $q=4$ y en su expresión de la energía mínima para el caso de la malla abierta quedaría como:

$$E_0 = \min_{(\mu)} E(\mu) = -\frac{1}{2}Jq\left[N - \frac{n+m}{2}\right] - N|H|$$

donde $N=nm$.

Ya que para $J > 0$ el estado basal se obtiene con todos los espines orientados paralelamente, decimos que $J > 0$ corresponde al ferromagnetismo. Similarmente $J < 0$ corresponde al antiferromagnetismo ya que apartir de la ecuación 2.3 obtenemos la mínima energía con una configuración antiparalela.

Una vez definido el modelo, la Mecánica-Estadística trata de evaluar la función de partición definida por

$$Z_N = \sum_{\{\mu\}} e^{-\beta E_{\{\mu\}}}$$

donde la energía $E_{\{\mu\}}$ está dada por la ec 2.1 y la suma sobre $\{\mu\}$ representa una suma sobre todas las posibles configuraciones $\mu_p = \pm 1$ de la malla.

Por último, sólo cabe mencionar que para el caso unidimensional tal evaluación es trivial, para el caso de dos dimensiones semejante evaluación es en extremo complicada y sólo se ha logrado una solución para el caso $H=0$. El caso tridimensional no ha podido resolverse.

La interpretación como mezcla binaria

Se presenta en esta breve sección el planteamiento de un isomorfismo entre el modelo de Ising para un ferromagneto y el mismo modelo para una mezcla binaria perfectamente empacada.

Definimos para el sistema de la mezcla binaria los siguientes parámetros

$$t_p = \begin{cases} 1 & \text{si P es ocupado por A} \\ 0 & \text{si P es ocupado por B} \end{cases}$$

Entonces si empleamos a ϵ_{AA} , ϵ_{BB} y ϵ_{AB} para denotar las energías de interacción entre partículas que son vecinas más cercanas e iguales del tipo A, iguales del tipo B y de distinto tipo respectivamente, la energía potencial total queda definida por

$$E(t) = - \sum_{P,Q} \left\{ \epsilon_{AA} t_P t_Q + \epsilon_{BB} (1-t_P)(1-t_Q) + \epsilon_{AB} [t_P(1-t_Q) + t_Q(1-t_P)] \right\}$$

para cierta configuración (t) de las partículas A y B.

Relacionando a los parámetros de ocupación de la mezcla binaria con la orientación de los espines del ferromagneto de la siguiente manera

$$\mu_p = 1 - 2t_p$$

podemos recuperar la energía de interacción del magneto.

$$E(\mu) = -J \sum_{P,Q} \mu_P \mu_Q - qH \sum_P \mu_P - \frac{q}{2} KN$$

donde

$$J = \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB})$$

$$H = \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})$$

$$K = \frac{1}{4}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} + 2\epsilon_{AB})$$

En la obtención de las expresiones anteriores se recurrió a las siguientes propiedades de la malla cerrada

$$\sum_{P,Q} 1 = \frac{q}{2} N$$

$$\sum_{P,Q} \mu_P = \frac{q}{2} \sum_P \mu_P$$

Las funciones de partición de ambos sistemas difieren tan sólo en un factor multiplicativo, positivo y constante (al menos una vez definida la malla).

Es interesante notar que la mezcla binaria perfectamente empacada corresponde al modelo del magneto en presencia de un campo externo nulo sólo cuando colocamos igual número de partículas del componente A y B. En las secciones subsiguientes procederemos a plantear tanto los modelos usados en el presente trabajo (que sólo son generalizaciones de la mezcla totalmente empacada), como su tratamiento a fin de obtener formas de calcular la tensión interfacial; nuestra herramienta fundamental para tratar el problema del mojado.

MODELO DE ISING ESPÍN UN MEDIO

Tenemos una malla cuadrada, finita y sin frontera donde cada punto representa una partícula que sólo interactúa con sus primeros vecinos. Cada sitio de la malla tiene dos posibilidades de ocupación: "x" o "w". La "x" se refiere a una substancia pura y la "w" a vacío. Hacemos notar que el número de sitios de la malla es constante. Sabemos también que para cualquier malla el número de enlaces que presente estará dado por la expresión:

$$N_e = \frac{q}{2} N$$

donde N_e es el número de enlaces en toda la malla, q representa el número de coordinación de la malla y N es el número total de sitios en la malla. Una malla rectangular y homogénea de tres dimensiones tiene un número de coordinación $q=6$. Sabemos por la condición de empaquetamiento que

$$N_x + N_w = N \Rightarrow x + w = 1$$

donde N_i indica el número de puntos de la malla ocupados por i (sea i el componente identificado por x ó w) y por supuesto

$$x = \frac{N_x}{N} \quad w = \frac{N_w}{N}$$

También se cumple la siguiente relación

$$N_e = N_{xx} + N_{ww} + N_{xw}$$

donde las N_{ik} denotan el número de enlaces entre partículas del tipo $i-k$. Estos últimos pueden ser calculados mediante la expresión

$$N_{ik} = \frac{q}{2} NP(ik) \quad 2.4$$

Las $P(ik)$ representan la probabilidad de encontrar a una partícula i junto a una k bajo la suposición de que las partículas fueron dispuestas en la malla al azar.

$$P(ik) \begin{cases} i = k \rightarrow P(ii) = \left(\frac{N_i}{N}\right)^2 \\ i \neq k \rightarrow P(ik) = 2\left(\frac{N_i}{N}\right)\left(\frac{N_k}{N}\right) \end{cases} \quad 2.5$$

Entonces:

$$N_{xx} = \frac{q}{2} x^2 N$$

$$N_{ww} = \frac{q}{2} w^2 N$$

$$N_{xw} = qxwN$$

asegurando así que la distribución esté normalizada

$$\sum P(ik) = 1$$

$$x^2 + w^2 + 2xw = (x + w)^2$$

Otra consecuencia del empaquetamiento es la relación entre el número de partículas de cada tipo y el número de distintos enlaces que presenta:

$$q(Nw + Nx) = 2N_{xx} + 2N_{ww} + 2N_{xw}$$

$$qNx = 2N_{xx} + N_{xw}$$

$$qNw = 2N_{ww} + N_{xw}$$

Para un sistema como éste, la energía atribuida a cada posible configuración se define como:

$$\epsilon = -2(\alpha_{xx} N_{xx} + \alpha_{ww} N_{ww} + \alpha_{xw} N_{xw}) \quad 2.6$$

Sistema homogéneo

Para un sistema homogéneo (un fluido puro), que se encuentre en una malla rectangular se puede definir su energía libre de Helmholtz de acuerdo con los principios de la Mecánica Estadística como:

$$F = -kT \ln Q \quad 2.7$$

donde Q representa la función de partición, la cual contiene toda la información termodinámica pertinente al sistema y queda definida como

$$Q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad 2.8$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

La suma sobre i representa una suma sobre todos los estados posibles del sistema, y que bajo la aproximación de campo medio puede evaluarse hasta obtener:

$$Q = \frac{N!}{N_x! N_w!} e^{-\beta \epsilon}$$

Entonces la expresión para la energía libre de Helmholtz por sitio de la malla ($f=F/N$) queda como

$$\beta f = x \ln x + w \ln w - \beta q b x^2 \quad 2.9$$

donde hemos empleado la relación de Stirling y la siguiente definición que involucra a los parámetros de interacción.

$$b = \alpha_{xx} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{xw}$$

La interacción de "w", si se considera vacío, con las demás partículas es nula y la definición anterior se reduce a

$$b = \alpha_{xx}$$

Derivando la expresión de la energía (ecuación 2.8) respecto a la densidad de ocupación del componente puro obtenemos la ecuación del potencial químico.

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x} = \ln \frac{x}{w} - 2\beta q b x$$

La presión puede ser calculada mediante el potencial gran canónico como

$$\beta \omega = \beta f - \beta \mu_x x = -\beta P$$

Con esta información disponible seremos capaces de determinar los estados de equilibrio de fases del sistema.

Sistema inhomogéneo

Considérese ahora que la malla cúbica anterior donde se encuentra el fluido puro, pierde la homogeneidad y ésta sólo se mantiene en los planos perpendiculares a la dirección de variación del perfil de concentraciones inducido por la presencia de dos fases (ver figura 2.2).

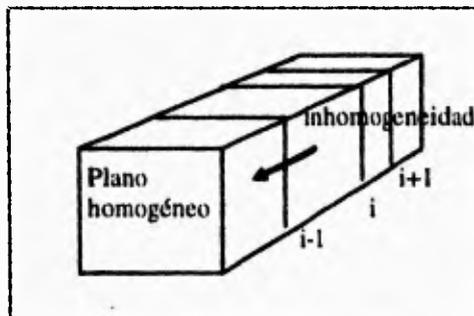


fig. 2.2 Malla inhomogénea, donde se ha impuesto la condición de que la variación del perfil de densidades, se efectúe únicamente en la dirección perpendicular a la intercara. Los planos verticales siguen siendo homogéneos.

Para calcular el número de enlaces de cada tipo es preferible distinguirlos como enlaces interplanares e intraplanares y como ya sabemos contar enlaces en un sistema homogéneo (en este caso un plano con un número de coordinación $q'=4$), sólo restaría calcular los enlaces interplanares (que en realidad consisten de una especie de malla lineal). Como la malla es cúbica (regular), cada plano tiene el mismo número de sitios por lo que

$$N = \sum_i N_p^i = DN_p$$

donde N sigue siendo el número total de sitios de la malla inhomogénea y cúbica, N_p^i representa el número de sitios en el plano i , que corresponde a una malla homogénea pero cuadrada con un número de coordinación $q'=4$. La suma se realiza sobre los D planos que constituyen la malla cúbica.

Entonces para el i -ésimo plano

$$\frac{q'}{2} N_p^i = N_{e,p}^i = N_{xx,p}^i + N_{yy,p}^i + N_{zz,p}^i$$

Conviniendo con la notación anterior N , N_e y N_{kj} representan el número total de sitios en una malla, el número de enlaces en ella y el número de enlaces entre partículas k - j respectivamente y donde el subíndice p se emplea para recalcar el hecho de que la malla en cuestión es cuadrada y homogénea, con un número de coordinación $q'=4$. También se cumple para un plano i

$$N_p^i = Nx_p^i + Ny_p^i \Rightarrow x_i + y_i = 1$$

$$x_i = \frac{Nx_p^i}{N_p^i} \quad y_i = \frac{Ny_p^i}{N_p^i}$$

Se puede calcular cada tipo de enlace intraplano según

$$N_{kj,p}^i = \frac{q'}{2} N_p^i P_i(kj) \tag{2.10}$$

donde $N_{kj,p}^i$ representa el número de enlaces del tipo k - j que se encuentran en el plano i en consideración y las probabilidades se han definido en la misma forma que para el caso tridimensional homogéneo (lo que asegura su normalización; ver ecuación 2.5).

$$P_i(kj) \begin{cases} k = j \rightarrow P_i(jj) = \left(\frac{Nj_p^i}{N_p^i} \right)^2 \\ k \neq j \rightarrow P_i(kj) = 2 \left(\frac{Nk_p^i}{N_p^i} \right) \left(\frac{Nj_p^i}{N_p^i} \right) \end{cases} \tag{2.11}$$

Entonces

$$N_{xx,p}^i = \frac{q^i}{2} x_i^2 N_p^i \quad N_{xw,p}^i = q^i x_i w_i N_p^i$$

$$N_{ww,p}^i = \frac{q^i}{2} w_i^2 N_p^i$$

Deseamos ahora expresar de manera similar unas relaciones que nos permitan calcular el número de enlaces interplanares, en términos de las densidades de ocupación de los distintos planos. Para dos planos contiguos se pueden definir las siguientes probabilidades de encontrar un enlace entre partículas k-j

$$P_{i,i+1}(kj) \begin{cases} k = j \rightarrow P_{i,i+1}(jj) = \left(\frac{N_j^i}{N_p^i} \right) \left(\frac{N_j^{i+1}}{N_p^{i+1}} \right) \\ k \neq j \rightarrow P_{i,i+1}(kj) = \left(\frac{N_j^i}{N_p^i} \right) \left(\frac{N_k^{i+1}}{N_p^{i+1}} \right) + \left(\frac{N_k^i}{N_p^i} \right) \left(\frac{N_j^{i+1}}{N_p^{i+1}} \right) \end{cases} \quad 2.12$$

Para el modelo de espín un medio tendríamos

$$\sum_{x,w} P_{i,i+1}(kj) = 1 = x_i x_{i+1} + x_i w_{i+1} + w_i x_{i+1} + w_i w_{i+1} = (x_i + w_i)(x_{i+1} + w_{i+1})$$

que es una distribución normalizada. Sin embargo, como cada plano tiene dos planos vecinos y más cercanos, se debe expresar el número de enlaces que se pueden encontrar de cada tipo en términos de éstos. Así tenemos:

$$N_{kj,IP} = \frac{q^*}{2} N_p^i P_{redef}(kj) \quad 2.13$$

donde el subíndice IP indica que se trata de enlaces interplanares, $q^*=2$ es el número de coordinación para una malla lineal (la malla mencionada al principio de esta sección, ver figura 2.2) y se ha redefinido la probabilidad a fin de que en las siguientes expresiones aparezcan términos del plano anterior y posterior al plano considerado; para esto sólo es necesario sumar a la probabilidad de encontrar un enlace k-j entre el i-ésimo plano y el anterior, la probabilidad de encontrar otro enlace del mismo tipo entre el i-ésimo y el posterior dividiendo después entre dos.

Así

$$N_{xx,IP} = \frac{q^*}{4} N_p^i (x_i x_{i-1} + x_i x_{i+1})$$

$$N_{ww,IP} = \frac{q^*}{4} N_p^i (w_i w_{i-1} + w_i w_{i+1})$$

$$N_{xw,IP} = \frac{q^*}{4} N_p^i (x_i w_{i-1} + x_{i-1} w_i + x_i w_{i+1} + x_{i+1} w_i)$$

Ahora sólo resta reescribir la energía de interacción en dos partes, una contribución intraplana y otra interplana.

$$\epsilon = -2 \left[\underbrace{\sum_i \sum_{x,y} \alpha_{nm} Nmn_i^p}_{\text{intraplanar}} + \underbrace{\sum_i \sum_{x,y} \alpha_{nm} Nmn_i^{IP}}_{\text{interplanar}} \right]$$

Para el caso del modelo de Ising 1/2, tras considerar las definiciones que involucran a los parámetros de interacción y que el componente considerado vacío tiene parámetros nulos, toma la siguiente forma

$$\epsilon = -N_p \sum_i \left\{ q^i b x_i^2 + \frac{q^*}{2} b (x_i x_{i-1} + x_i x_{i+1}) \right\}$$

Para evaluar la función de partición bajo la aproximación de campo medio necesitamos conocer

$$Q = W e^{-\beta \epsilon} \quad 2.14$$

donde w representa el número de configuraciones accesibles al sistema y que puede calcularse como

$$W = \prod_i \frac{N_p^i!}{N x_p^i! N w_p^i!} \quad 2.15$$

donde cada producto representa las configuraciones de un plano dado y es claro que la disposición de las distintas partículas es al azar. Aplicando la ecuación 2.7, que relaciona a la función de partición con la energía libre de Helmholtz y bajo las consideraciones anteriores se puede obtener a la energía libre de Helmholtz en la aproximación de campo medio para el sistema inhomogéneo como:

$$\beta f = \sum_i x_i \ln x_i + w_i \ln w_i - \beta [b(4x_i^2 + x_i x_{i+1} + x_i x_{i-1})] \quad 2.16$$

El lector puede reflexionar un momento para darse cuenta que la expresión de la energía libre puede escribirse como la suma de contribuciones de cada plano i de la malla; entonces

$$\beta f = \sum_{i=1}^D \beta f_i$$

El potencial químico es

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_i} = \ln \frac{x_i}{w_i} - \beta [2b(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1})] \quad 2.17$$

Si ahora colocamos al fluido puro en contacto con una pared, las relaciones anteriores no son suficientes para describir el fenómeno de mojado. Se necesita considerar que la pared interactúa únicamente con la primera capa del fluido en contacto con ella; además, se debe agregar un término que representa el exacerbamiento superficial que experimenta el fluido.

Si definimos

$$b_1 = (1 + Db_1)b$$

donde la Db representa el parámetro de exacerbamiento de las interacciones moleculares. Entonces la interacción con el primer plano estaría dada por

$$\beta f_1 = x_1 \ln x_1 + w_1 \ln w_1 - \beta[4b_1 x_1^2 + b x_1 x_2] - \beta \Phi_{x_1} x_1$$

Cuando además se añade una segunda pared, se crea entonces lo que llamaremos de aquí en adelante un capilar de "grosor de $D=n$ planos o distancias intermoleculares". El procedimiento es una extensión del caso anterior

$$b_n = (1 + Db_n)b$$

$$\beta f_n = x_n \ln x_n + w_n \ln w_n - \beta[4b_n x_n^2 + b x_{n-1} x_n] - \beta \Phi_{x_n} x_n$$

Nuevamente, la energía libre se expresa como la suma de las contribuciones de cada plano i de la malla

$$\beta f = \beta f_1 + \sum_{i=2}^{n-1} \beta f_i + \beta f_n$$

A partir de la ecuación anterior se calculan los potenciales químicos para cualquier plano de la malla inhomogénea.

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_1} = \ln \frac{x_1}{w_1} - 2\beta[4b_1 x_1 + b x_2] - \beta \Phi_{x_1}$$

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_n} = \ln \frac{x_n}{w_n} - 2\beta[4b_n x_n + b x_{n-1}] - \beta \Phi_{x_n}$$

y la expresión para el potencial químico para los planos $i=2, \dots, n-1$

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_i} = \ln \frac{x_i}{w_i} - \beta[2b(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1})]$$

El potencial gran canónico está definido según

$$\omega = f - \mu_x x$$

Ahora estamos en condiciones de definir a las energías libres interfaciales como

$$\gamma = \omega - \omega_{unif}$$

donde ω es el potencial gran canónico del sistema inhomogéneo (con interfase) y ω_{unif} es el potencial del estado uniforme (una fase).

Determinación del punto crítico

Para el modelo de un componente puro sabemos que

$$\beta f = x \ln x + w \ln w - \beta q b x^2$$

y que

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x} = \ln \frac{x}{w} - 2\beta q b x$$

$$\beta \omega = \beta f - \beta \mu_x x = -\beta P$$

entonces podemos construir el potencial gran canónico del sistema como

$$\beta \omega = x \ln x + w \ln w - x \ln \frac{x}{w} + \beta q b x^2$$

y sus derivadas son

$$\frac{\partial \beta \omega}{\partial x} = 2\beta q b x - \frac{1}{w}$$

$$\frac{\partial^2 \beta \omega}{\partial x^2} = 2\beta q b - \frac{1}{w^2}$$

Los valores de densidad y temperatura del punto crítico se obtienen por las condiciones:

$$\left. \frac{\partial \beta \omega}{\partial x} \right|_{crit} = \left. \frac{\partial^2 \beta \omega}{\partial x^2} \right|_{crit} = 0$$

El sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas resultante tiene por soluciones

$$x|_{crit} = \frac{1}{2}$$

$$\beta|_{crit} = \frac{2}{q b}$$

El potencial químico en el punto crítico, tiene consecuentemente un valor de menos dos.

EL MODELO DE ISING ESPÍN UNO

En esta sección se realiza la generalización del modelo anterior que representaba a un componente puro. Ahora se plantea la posibilidad de tener una mezcla binaria homogénea. Para no aburrir al lector, se ha simplificado la presente sección y se hace notar que se persiguen las mismas metas con el mismo método. La notación ha permanecido igual salvo la inclusión de la letra "y" para designar al segundo componente.

Sabemos que las condiciones del empaquetamiento de la malla nos proporcionan las siguientes relaciones:

$$Ne = \frac{q}{2} N \quad \text{y} \quad Ne = N_{xx} + N_{yy} + N_{ww} + N_{xy} + N_{xw} + N_{yw}$$

$$N_x + N_y + N_w = N \Rightarrow x + y + w = 1$$

$$x = \frac{N_x}{N} \quad y = \frac{N_y}{N} \quad w = \frac{N_w}{N}$$

El número de enlaces de cada tipo se calculan mediante las expresiones 2.4 y 2.5 de la sección anterior, que al escribirlas en términos de las densidades de ocupación de los distintos componentes obtenemos:

$$N_{xx} = \frac{q}{2} x^2 N$$

$$N_{xy} = qxyN$$

$$N_{yy} = \frac{q}{2} y^2 N$$

$$N_{xw} = qxwN$$

$$N_{ww} = \frac{q}{2} w^2 N$$

$$N_{yw} = qywN$$

Las propiedades atribuidas a la distribución no se han perdido, pues todavía

$$\sum P(ik) = 1$$

$$x^2 + y^2 + w^2 + 2xy + 2yw + 2xw = (x + y + w)^2$$

y la energía para el modelo de la mezcla se define de manera similar a la ecuación 2.6 de la sección anterior.

$$\epsilon = -2(\alpha_{xx}N_{xx} + \alpha_{yy}N_{yy} + \alpha_{ww}N_{ww} + \alpha_{xy}N_{xy} + \alpha_{xw}N_{xw} + \alpha_{yw}N_{yw})$$

Claramente la única diferencia entre ésta y la expresión anterior es la presencia de los términos relacionados con el segundo componente.

Sistema Homogéneo

Bajo la aproximación de campo medio la función de partición para nuestro modelo de la mezcla binaria queda como:

$$Q = \frac{N!}{N_x!N_y!N_w!} e^{-\beta E}$$

y podemos expresar la energía libre de Helmholtz para este sistema según

$$\beta f = x \ln x + y \ln y + w \ln w - \beta q (bx^2 + ay^2 + (a+b-c)xy)$$

cuyos parámetros de interacción fueron reescritos así:

$$a = \alpha_{yy} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{yw}$$

$$b = \alpha_{xx} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{xw}$$

$$c = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{xy}$$

Como w representa vacío, sus interacciones con las demás partículas tendrán que ser nulas y las definiciones anteriores se reducen a

$$a = \alpha_{yy}$$

$$b = \alpha_{xx}$$

$$c = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{xy}$$

2.18

En este modelo tenemos dos densidades independientes (ya que $w=1-x-y$) y por lo tanto los potenciales químicos de éstas dos especies son

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x} = \ln \frac{x}{w} - \beta q (2bx + (a+b-c)y)$$

$$\beta \mu_y = \frac{\partial \beta f}{\partial y} = \ln \frac{y}{w} - \beta q (2ay + (a+b-c)x)$$

Ambos potenciales químicos son necesarios para calcular los estados de equilibrio de fases.

La relación entre la energía de Helmholtz y la presión se modifica debido a la presencia del segundo componente, como es natural.

$$\beta \omega = \beta f - \beta \mu_x x - \beta \mu_y y = -\beta P$$

2.19

Sistema Inhomogéneo

Al igual que para el modelo de un solo componente, vamos a introducir a nuestro sistema de la mezcla binaria en una malla con planos paralelos homogéneos, pero que en su dirección perpendicular existe una variación del

perfil de densidades inducida por la presencia de una interfase. De igual manera que para el modelo de Ising 1/2, calcularemos el número de enlaces totales de cada especie distinguiéndolos como intraplanares e interplanares.

Los enlaces intraplanares corresponden nuevamente a la malla uniforme, pero ahora es bidimensional y para ésta se sigue como en el caso del modelo Ising 1/2:

$$\frac{q'}{2} N_p = N_e^p = N_{xx}^p + N_{yy}^p + N_{ww}^p + N_{xy}^p + N_{xw}^p + N_{yw}^p$$

$$N_p^i = Nx_p^i + Ny_p^i + Nw_p^i \Rightarrow x_i + y_i + w_i = 1$$

donde las fracciones de ocupación se refieren a cada plano

$$x_i = \frac{Nx_p^i}{N_p^i} \quad y_i = \frac{Ny_p^i}{N_p^i} \quad w_i = \frac{Nw_p^i}{N_p^i}$$

El número de enlaces de cada tipo se calcula empleando las ecuaciones 2.10 y 2.11, obteniendo

$$\begin{aligned} N_{xx,p}^i &= \frac{q'}{2} x_i^2 N_p^i & N_{xw,p}^i &= q' x_i w_i N_p^i \\ N_{ww,p}^i &= \frac{q'}{2} w_i^2 N_p^i & N_{yw,p}^i &= q' y_i w_i N_p^i \\ N_{yy,p}^i &= \frac{q'}{2} y_i^2 N_p^i & N_{xy,p}^i &= q' x_i y_i N_p^i \end{aligned}$$

La distribución intraplanar está normalizada de manera similar a la de la malla homogénea tridimensional, solo que ahora depende del plano en consideración.

Para obtener las relaciones que definan el número de enlaces interplanares ocuparemos la ecuación 2.12 de la sección anterior. Empleando las probabilidades redefinidas (ver ecuación 2.13) se obtienen las siguientes expresiones en términos de los dos planos vecinos y las fracciones de ocupación.

$$Nxx'_{ip} = \frac{q^*}{4} N_p^i (x_i x_{i-1} + x_i x_{i+1})$$

$$Nww'_{ip} = \frac{q^*}{4} N_p^i (w_i w_{i-1} + w_i w_{i+1})$$

$$Nyy'_{ip} = \frac{q^*}{4} N_p^i (y_i y_{i-1} + y_i y_{i+1})$$

$$Nxxw'_{ip} = \frac{q^*}{4} N_p^i (x_i w_{i-1} + x_{i-1} w_i + x_i w_{i+1} + x_{i+1} w_i)$$

$$Nyyw'_{ip} = \frac{q^*}{4} N_p^i (y_i w_{i-1} + y_{i-1} w_i + y_i w_{i+1} + y_{i+1} w_i)$$

$$Nxy'_{ip} = \frac{q^*}{4} N_p^i (x_i y_{i-1} + x_{i-1} y_i + x_i y_{i+1} + x_{i+1} y_i)$$

Ahora solo nos resta expresar a la energía del sistema en términos de los dos grupos de enlaces que hemos distinguido.

$$\varepsilon = -2 \left[\underbrace{\sum_i \sum_{x,y,w} \alpha_{nm} Nmn'_p}_{\text{interplanar}} + \underbrace{\sum_i \sum_{x,y,w} \alpha_{mn} Nmn'_{ip}}_{\text{interplanar}} \right]$$

y que empleando las definiciones de la ecuación 2.18 que involucra a los parámetros de interacción entre los cocomponentes de la mezcla se reescribe como

$$\varepsilon = -N_p \sum_i \left\{ b \left[q' x_i^2 + \frac{q^*}{2} (x_i x_{i+1} + x_i x_{i-1}) \right] + a \left[q' y_i^2 + \frac{q^*}{2} (y_i y_{i+1} + y_i y_{i-1}) \right] \right. \\ \left. (a+b-c) \left[q' x_i y_i + \frac{q^*}{4} (x_i y_{i+1} + y_i x_{i+1} + x_i y_{i-1} + y_i x_{i-1}) \right] \right\}$$

Podemos sin embargo, alterar el último término de esta expresión generando una nueva fórmula para la energía de interacción

$$\varepsilon = -N_p \sum_i \left\{ b \left[q' x_i^2 + \frac{q^*}{2} (x_i x_{i+1} + x_i x_{i-1}) \right] + a \left[q' y_i^2 + \frac{q^*}{2} (y_i y_{i+1} + y_i y_{i-1}) \right] \right. \\ \left. (a+b-c) \left[q' x_i y_i + \frac{q^*}{2} (x_i y_{i+1} + x_i y_{i-1}) \right] \right\} \quad 2.20$$

Esta última ecuación es idéntica a la anterior en cuanto ambas proporcionan la misma información, es decir, que de ambas ecuaciones se obtienen exactamente las mismas expresiones para el potencial químico del sistema inhomogéneo (ver abajo, ecuaciones 2.21) y como se verá en el capítulo La Metodología, son las ecuaciones para los potenciales químicos las que permiten el cálculo del perfil de densidades, el cual determina el valor de la tensión interfacial.

El número de configuraciones "W" que aparece en la ecuación 2.14 de la sección anterior, puede expresarse para nuestro conjunto de planos homogéneos como

$$W = \prod_i^D \frac{N_p^i!}{N x_p^i! N y_p^i! N w_p^i!}$$

Lo que claramente implica una disposición al azar entre ellos. Usando la ecuación anterior y la ecuación para la energía del sistema (la ecuación 2.20) y sustituyendo en la ecuación número 2.7 de la sección previa, se obtiene la energía libre de Helmholtz para la mezcla binaria.

$$\beta f = \sum_i^D x_i \ln x_i + y_i \ln y_i + w_i \ln w_i - \beta [b(4x_i^2 + x_i x_{i+1} + x_i x_{i-1}) + a(4y_i^2 + y_i y_{i+1} + y_i y_{i-1}) + (a+b-c)(4x_i y_i + x_i y_{i-1} + x_i y_{i+1})]$$

Misma que puede expresarse como la suma de contribuciones debidas a cada plano que conforma al sistema heterogéneo.

$$\beta f = \sum_{i=1}^D \beta f_i$$

Los potenciales químicos de los componentes de la mezcla binaria son: 2.21

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_i} = \ln \frac{x_i}{w_i} - \beta [2b(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1}) + (a+b-c)(4y_i + y_{i+1} + y_{i-1})]$$

$$\beta \mu_y = \frac{\partial \beta f}{\partial y_i} = \ln \frac{y_i}{w_i} - \beta [2a(4y_i + y_{i+1} + y_{i-1}) + (a+b-c)(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1})]$$

Al introducir al sistema en un capilar, se debe incluir los parámetros de interacción de la pared con la mezcla y los parámetros de exacerbamiento superficial para obtener su contribución a la energía libre. Para la primera pared

$$a_1 = (1 + D a_1) a$$

$$b_1 = (1 + D b_1) b$$

$$c_1 = (1 + D c_1) c$$

Entonces la interacción con el primer plano estaría dada por

$$\beta f_1 = x_1 \ln x_1 + y_1 \ln y_1 + w_1 \ln w_1 - \beta [4b_1 x_1^2 + b x_1 x_2 + 4a_1 y_1^2 + a y_1 y_2 + 4(a_1 + b_1 - c_1) x_1 y_1 + (a + b - c) x_1 y_2] - \beta \Phi_{x_1 x_1} - \beta \Phi_{y_1 y_1}$$

Y para la segunda pared

$$a_n = (1 + D a_n) a$$

$$b_n = (1 + D b_n) b$$

$$c_n = (1 + D c_n) c$$

Con una contribución a la energía libre dada por

$$\beta f_n = x_n \ln x_n + y_n \ln y_n + w_n \ln w_n - \beta [4b_n x_n^2 + bx_{n-1}x_n + 4a_n y_n^2 + ay_{n-1}y_n + 4(a_n + b_n - c_n)x_n y_n + (a + b - c)x_n y_{n-1}] - \beta \Phi_{x_n} x_n - \beta \Phi_{y_n} y_n$$

Ahora la energía libre debe calcularse mediante

$$\beta f = \beta f_1 + \sum_{i=2}^{n-1} \beta f_i + \beta f_n$$

y las expresiones para los potenciales químicos dependen del plano de que se trate.

si $i=1$

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_1} = \ln \frac{x_1}{w_1} - \beta [2(4b_1 x_1 + bx_2) + 4(a_1 + b_1 - c_1)y_1 + (a + b - c)y_2] - \beta \Phi_{x_1}$$

$$\beta \mu_y = \frac{\partial \beta f}{\partial y_1} = \ln \frac{y_1}{w_1} - \beta [2(4a_1 y_1 + ay_2) + 4(a_1 + b_1 - c_1)x_1 + (a + b - c)x_2] - \beta \Phi_{y_1}$$

si $i=n$

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_n} = \ln \frac{x_n}{w_n} - \beta [2(4b_n x_n + bx_{n-1}) + 4(a_n + b_n - c_n)y_n + (a + b - c)y_{n-1}] - \beta \Phi_{x_n}$$

$$\beta \mu_y = \frac{\partial \beta f}{\partial y_n} = \ln \frac{y_n}{w_n} - \beta [2(4a_n y_n + ay_{n-1}) + 4(a_n + b_n - c_n)x_n + (a + b - c)x_{n-1}] - \beta \Phi_{y_n}$$

si $i=2, \dots, n-1$

$$\beta \mu_x = \frac{\partial \beta f}{\partial x_i} = \ln \frac{x_i}{w_i} - \beta [2b(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1}) + (a + b - c)(4y_i + y_{i+1} + y_{i-1})]$$

$$\beta \mu_y = \frac{\partial \beta f}{\partial y_i} = \ln \frac{y_i}{w_i} - \beta [2a(4y_i + y_{i+1} + y_{i-1}) + (a + b - c)(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1})]$$

La tensión interfacial nuevamente se calcula como el potencial gran canónico de exceso entre el estado no uniforme (aquel que presenta una interfase) y el uniforme (correspondiente a una sola de las fases en equilibrio).

$$\gamma = \omega - \omega_{unif}$$

El potencial está dado de acuerdo a la ecuación 2.19.

Como lo hemos mencionado durante la presente sección y aún en la anterior, las ecuaciones anteriores describen cabalmente el fenómeno de mojado para el sistema en consideración. En el siguiente capítulo se explica detalladamente como se realiza un diagrama de mojado a partir de dichas ecuaciones.

3 Metodología

En la presente sección se explicarán las estrategias de cálculo empleadas para obtener los diagramas de mojado que se muestran en el siguiente capítulo. Cabe realizar, en este momento, algunas anotaciones importantes. Tanto la estructura de las contribuciones a la energía de interacción, como la forma del potencial termodinámico quedan plenamente determinadas por el alcance de las interacciones que se considere, así como por el tipo de correlación que exista entre las distintas partículas del bulto del fluido. Durante nuestro estudio, tal correlación se supone nula, lo cual corresponde al caso de partículas dispuestas al azar en la malla. Cualquier modificación en alguno de estos aspectos, engendraría un nuevo modelo, cada uno con ciertas características propias. También el tipo de malla afectaría los resultados, puesto que el mismo fluido pudiera colocarse en una malla rectangular (como se hizo en este trabajo) o en alguna con otra geometría (digamos triangular), modificándose todas las relaciones del empaquetamiento de la malla y con ello las expresiones termodinámicas obtenidas a partir de ellas (sobre todo en la parte de las contribuciones a la energía de interacción; quizás esta última aseveración parezca un tanto superficial, pues en principio la malla que se escoja dependerá más de las simetrías de las sustancias a modelar). De la misma forma, la evaluación de la función de partición se ve alterada por la presencia de ciertas condiciones a la frontera cuando se trabaja con mallas abiertas, términos inexistentes en las mallas que hemos usado (vease El Modelo de Ising) y que facilitan mucho los cálculos. Aún en el caso del capilar, cada uno de los planos homogéneos de que se compone el sistema inhomogéneo es cerrado (cíclico). Las paredes del capilar si imponen condiciones en el perfil de densidades, como se verá mas adelante.

Para analizar el problema del mojado es indispensable conocer el diagrama del equilibrio de fases, sin la presencia de las intercaras no se puede hablar de tensiones interfaciales, ni de mojado. Básicamente lo que se hace es lo siguiente. Primero se determina la forma de los diagramas de fase buscando los puntos de coexistencia de dos y tres fases; los puntos críticos no se determinan exactamente, sino que se encuentran observando el comportamiento

de las fases a lo largo de una línea de coexistencia. Una vez determinadas las condiciones del equilibrio se procede a calcular los perfiles de densidad en función de la posición para los distintos pares de fases que forman una interfase. La variación del perfil se considera tan solo en la dirección perpendicular a la interfase. Al obtener los perfiles de densidad se puede calcular la tensión interfacial y entonces se determinan las propiedades de mojado del sistema.

El equilibrio de fases

En el Capítulo 2 se derivaron expresiones para un sistema homogéneo; tales expresiones corresponden a la energía libre de Helmholtz, los potenciales químicos y el potencial gran canónico (que se puede demostrar, está relacionado con la presión). Con estos elementos podemos calcular el equilibrio de fases si recordamos que las condiciones que deben satisfacerse son

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\eta$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\eta$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\eta$$

$$\vdots$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\eta$$

Para η fases en equilibrio de una mezcla de i -componentes. Resolviendo el sistema de ecuaciones no lineales obtenemos las condiciones del equilibrio de tantas fases como se desee (sin olvidar las restricciones de la regla de fases de Gibbs).

Para el caso de un fluido puro (Modelo de Ising 1/2) pueden coexistir hasta dos fases fluidas y se tiene un punto crítico para cada parámetro de interacción (b) que se considere. Para resolver este problema podemos fijar arbitrariamente el valor de la temperatura y resolver las dos ecuaciones no lineales con dos incógnitas (las densidades del líquido y del vapor). También se puede proceder de otra manera (siempre fijando el valor de la temperatura), ya que se pueden encontrar soluciones para la ecuación del potencial químico y luego verificar si tales soluciones cumplen con la igualdad de presiones; si no es así corregirlas sistemáticamente.

Para resolver la ecuación del potencial químico, implícita en x , se buscan en realidad las raíces de una ecuación de la forma

$$g(x) = \frac{\partial \beta f}{\partial x} - \beta \mu_x^0 = \ln \frac{x}{w} - 2\beta qbx - \beta \mu_x^0 = 0$$

Lo cual requiere conocer su derivada respecto a x y suponer un valor preliminar para el potencial químico, $\beta \mu_x^0$

$$g'(x) = \frac{1}{w} + \frac{1}{x} - 2\beta qb$$

Aplicando el método de Newton-Raphson se puede resolver numéricamente, conviniendo en un intervalo de tolerancia (en este caso 1×10^{-6}). Luego se verifica que la igualdad de presiones se mantenga; de no cumplirse ésta, podemos calcular la diferencia de potencial químico entre el estado calculado y el de equilibrio, por medio de la ecuación.

$$\Delta \beta \mu = \frac{\beta \omega^\alpha - \beta \omega^\beta}{x^\alpha - x^\beta}$$

donde $\beta \omega^i$ es el valor de la densidad de potencial de gran canónico para los valores de densidades calculados con el potencial químico propuesto en cada una de las fases. Corregimos el potencial químico añadiéndole la diferencia de potencial e iteramos hasta que ambos criterios sean cumplidos.

Hacemos mención escuetamente de que la ecuación $g(x)$ sufre modificaciones importantes en su "forma" a medida que aumentamos la temperatura y cerca del crítico el método anterior no es práctico; sin embargo, esto se puede remediar fácilmente al combinar en la búsqueda de las soluciones un método de bisección y se recomienda aprisionar los posibles intervalos donde se encuentren las raíces.

Para una mezcla binaria simple, ya es posible encontrar líneas de coexistencia dobles y triples, líneas críticas y además se cuenta con dos parámetros extra de interacción molecular (a , b y c en total). El problema suele reducirse a la solución de un sistema de ecuaciones no lineales (5 y 8 para la coexistencia de dos o tres fases respectivamente), y aunque para ambos casos aún sería posible resolverlo en dos etapas como para el modelo de Ising 1/2, no es recomendable, pues se requiere un mayor número de iteraciones numéricas en el cálculo y por lo tanto consumen más tiempo de máquina. También es interesante notar que el beneficio que presentaba el poder aprisionar las soluciones se ha perdido para el caso de la mezcla binaria.

Para el caso de la coexistencia de dos fases tenemos que resolver simultaneamente las ecuaciones

$$g(x^i, y^i) = \ln \frac{x^i}{w^i} - \beta q(2bx^i + (a+b-c)y^i) - \beta \mu_x^i = 0$$

$$h(x^i, y^i) = \ln \frac{y^i}{w^i} - \beta q(2ay^i + (a+b-c)x^i) - \beta \mu_y^i = 0$$

donde i representa a la i -ésima fase en coexistencia, que para el caso $i=2$ significa que tenemos cuatro ecuaciones de este tipo a las cuales hay que agregar la ecuación

$$\beta \omega^1 - \beta \omega^2 = 0,$$

que implica la igualdad de presiones en las dos fases. Evidentemente, tenemos cinco ecuaciones con seis incógnitas (cuatro entre las x 's y y 's de las dos fases y el par de potenciales químicos para ambos sendos componentes). Lo anterior significa que tenemos un grado de libertad, por lo que podemos fijar el valor de un potencial químico de alguna de las dos especies de la mezcla. Sabemos también que esto no sucederá para la coexistencia de tres fases, pues a pesar de aumentar en dos el número de incógnitas, el número de ecuaciones aumenta en tres (dos para los potenciales de las especies en la tercera fase y una condición extra de igualdad de presiones con la nueva fase). Las expresiones así planteadas nos permiten extender el método numérico de solución antes empleado a este caso. Es decir, podemos usar un Newton-Raphson generalizado a cinco variables (para dos fases en coexistencia); por lo cual será indispensable la matriz de derivadas, si pensamos que una función de varias variables puede ser definida para el caso de dos fases como

$$F(X) = \begin{pmatrix} g(x^1, y^1) \\ h(x^1, y^1) \\ g(x^2, y^2) \\ h(x^2, y^2) \\ \beta \omega^1 - \beta \omega^2 \end{pmatrix} \quad y$$

$$DF(X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial g^1}{\partial x^1} & \dots & \frac{\partial g^1}{\partial y^2} & \frac{\partial g^1}{\partial \mu_x} \\ \vdots & & & \\ \frac{\partial(\beta \omega^1 - \beta \omega^2)}{\partial x^1} & \dots & \frac{\partial(\beta \omega^1 - \beta \omega^2)}{\partial \mu_x} \end{bmatrix} \quad \text{donde} \quad X = \begin{pmatrix} x^1 \\ y^1 \\ \vdots \\ \beta \mu_x \end{pmatrix}$$

Las Propiedades de Mojado

Con el objeto de estudiar las propiedades de mojado del modelo, podemos colocar a nuestra mezcla binaria en la malla cúbica e imponerle condiciones a la frontera verticales tales que se encuentren densidades iguales de ocupación de las especies presentes dentro del mismo i -ésimo plano. Aún más, exigimos que para una de dos fases en coexistencia que se escojan, las propiedades del sistema uniforme de ésta se recuperen lejos de la interfase plana, que se encuentra perpendicular a la dirección de variación del perfil.

Consideramos que aún con la deformación del perfil de densidad inducido por la presencia de la intercara, cada plano de la malla tiene que encontrarse también en condiciones de equilibrio, lo que significa que el potencial químico es constante a lo largo de la dirección de variación del perfil. Aprovechando lo anterior, para el caso del modelo de Ising $\frac{1}{2}$ las ecuaciones del potencial químico nos permiten calcular las deformaciones del perfil debido a los planos vecinos.

$$\ln \frac{x_i}{w_i} = \beta \mu_x + \underbrace{\beta [2b(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1})]}_G$$

y la variación del perfil debido a la presencia de la interfase, puede obtenerse mediante

$$x_i = \frac{e^G}{1 + e^G}$$

que contiene a los términos que representan las interacciones con aquellos planos más cercanos al plano i .

Para el modelo de Ising espín 1 la extensión del procedimiento es inmediata.

$$\ln \frac{x_i}{w_i} = \beta \mu_x + \underbrace{\beta [2b(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1}) + (a + b - c)(4y_i + y_{i+1} + y_{i-1})]}_G$$

$$\ln \frac{y_i}{w_i} = \beta \mu_y + \underbrace{\beta [2a(4y_i + y_{i+1} + y_{i-1}) + (a + b - c)(4x_i + x_{i+1} + x_{i-1})]}_H$$

A partir de estas ecuaciones se puede conocer como se modificaría un perfil dado, por la presencia de una inhomogeneidad.

Las expresiones son

$$x_i = \frac{e^G}{1 + e^G + e^H}$$

$$y_i = \frac{e^H}{1 + e^G + e^H}$$

Las relaciones anteriores representan un sistema de N_p ($2N_p$) ecuaciones acopladas para el modelo de Ising $\frac{1}{2}$ (Ising 1). Los perfiles de densidad en el estado de equilibrio entre dos fases coexistentes pueden encontrarse al proponer una solución inicial para las ecuaciones anteriores, calcular el potencial gran canónico de exceso e iterar hasta que se alcance la convergencia (que en general se pide 1×10^{-6}); el valor de la tensión interfacial es una consecuencia directa del potencial gran canónico de exceso.

Si ahora colocamos al sistema (componente puro o mezcla binaria simple) en contacto con dos paredes (un capilar) estamos en condiciones de generalizar el método anterior, para calcular la energía libre interfacial atribuida a la interfase sólido-fluido y por consiguiente su tensión interfacial. Pensemos que la interfase induce deformaciones en el perfil de densidades pero que siempre nos encontramos en el estado de equilibrio, por lo que el valor del potencial químico de las especies presentes es constante y que las interacciones, al ser de corto alcance sólo afectan al primer plano cerca de la pared. De aquí se sigue que para el primer plano

$$\ln \frac{x_1}{w_1} = \beta \mu_x + \beta \left[\underbrace{2(4b_1x_1 + bx_2) + 4(a_1 + b_1 - c_1)y_1 + (a + b - c)y_2}_{G_1} \right] + \beta \Phi_{x1}$$

$$\ln \frac{y_1}{w_1} = \beta \mu_y + \beta \left[\underbrace{2(4a_1y_1 + ay_2) + 4(a_1 + b_1 - c_1)x_1 + (a + b - c)x_2}_{H_1} \right] + \beta \Phi_{y1}$$

$$x_1 = \frac{e^{G_1}}{1 + e^{G_1} + e^{H_1}}$$

$$y_1 = \frac{e^{H_1}}{1 + e^{G_1} + e^{H_1}}$$

y para la segunda pared en el plano n

$$\ln \frac{x_n}{w_n} = \beta \mu_x + \beta \left[\underbrace{2(4b_n x_n + b x_{n-1}) + 4(a_n + b_n - c_n)y_n + (a + b - c)y_{n-1}}_{G_n} \right] + \beta \Phi_{x_n}$$

$$\ln \frac{y_n}{w_n} = \beta \mu_y + \beta \left[\underbrace{2(4a_n y_n + a y_{n-1}) + 4(a_n + b_n - c_n)x_n + (a + b - c)x_{n-1}}_{H_n} \right] + \beta \Phi_{y_n}$$

$$x_n = \frac{e^{G_n}}{1 + e^{G_n} + e^{H_n}}$$

$$y_n = \frac{e^{H_n}}{1 + e^{G_n} + e^{H_n}}$$

La tensión interfacial corresponde nuevamente al potencial gran canónico de exceso entre el sistema no uniforme y el uniforme. La única aclaración pertinente aquí, es que para calcular el potencial gran canónico del sistema no uniforme es necesario sumar las contribuciones de la primera pared con el primer plano, luego las del segundo plano hasta el n-1 (cuyas interacciones incluyen al primer y n-ésimo plano), para terminar por añadir la contribución del n-ésimo plano con la segunda pared.

El Diagrama de Mojado

El lector podrá darse cuenta en este momento, que el cálculo de la tensión superficial es un tanto complicado. Ahora imagínese que desea seguir su evolución respecto a los cambios de temperatura. Para ese propósito es necesario efectuar cada uno de los pasos señalados en la presente sección, para cada valor de la temperatura, pues las condiciones del equilibrio y los parámetros que lo caracterizan también cambian (valor del potencial químico, del potencial gran canónico del sistema uniforme, etc.). Las propiedades del sistema no-uniforme a su vez cambiarán, pues están determinadas por las condiciones del uniforme.

Una vez obtenidos los valores de la tensión interfacial para las distintas fases que pueden coexistir, entonces se procede a comparar el comportamiento de sus valores esperando encontrar un cambio en el régimen de mojado del sistema, es decir, observar una transición de mojado (ver capítulo 2).

Tomando en cuenta que para el capilar podemos tener, aparte del intervalo de temperaturas estudiado, un conjunto de parámetros que definen la interacción de la pared con el fluido y el exacerbamiento que presenta el último al no encontrarse en el seno del líquido sino en la pared (los potenciales Φ_x, Φ_y y los parámetros D_a, D_b y D_c para el caso de la mezcla binaria), que alcanzan el número de diez valores distintos para paredes disímiles, que pueden variar en un intervalo relativamente amplio, se reconoce que el problema del mojado es harto complicado.

Haciendo hincapié en lo anterior, procederemos a presentar los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo, señalando que se ha optado por estudiar tan solo ciertas regiones del espacio de coexistencia que resultaban accesibles e interesantes al mismo tiempo. Pero todo esto lo dejamos al capítulo siguiente.

4 Resultados

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al confinar en un capilar a un fluido, que puede ser un componente puro o una mezcla binaria simple. Trataremos primero el caso del componente puro (modelo de Ising 1/2) y después el de la mezcla binaria simple (modelo de Ising 1).

El orden en que se presentan los resultados es el siguiente:

a) Un componente puro:

Para el modelo de Ising 1/2 se determina primeramente el diagrama de equilibrio de fases, el cual se encuentra enteramente definido por el parámetro de interacción que se considere. Si el parámetro es positivo existirá una segregación de fases, de otro modo esto no sucederá. Se procede a realizar los cálculos de las tensiones interfaciales para los distintos parámetros de interacción y posteriormente se introduce al sistema en contacto con una pared, la cual queda definida por dos parámetros, un potencial de interacción con el único componente y el otro, de exacerbamiento superficial. Para este arreglo, ya es posible construir los primeros diagramas de mojado. Cuando se coloca al sistema en un capilar, se introducen dos nuevos parámetros concernientes a la segunda pared presente, pues en principio no hay motivo alguno que nos obligue a considerar exclusivamente paredes idénticas.

b) Una mezcla binaria:

La mezcla binaria simple (modelo de Ising 1) se introduce posteriormente y siguiendo el mismo esquema de los párrafos anteriores, determinaremos su diagrama de fases; después se colocará al sistema en contacto con una pared para luego confinarlo en un capilar y obtener los correspondientes diagramas de mojado. Para el modelo en cuestión, el equilibrio de fases queda determinado por tres parámetros. En realidad son las proporciones entre éstos las que determinan el diagrama, así como su signo. Al igual que en el caso anterior, los parámetros negativos no favorecen la segregación entre los componentes que los comparten. Aprovecharemos el diagrama de equilibrio de fases global obtenido por Talanquer (referencia 9) y nos concentraremos en un caso de mezcla binaria simple y simétrica (con dos parámetros iguales) cuyo diagrama no es tan complicado pero es lo suficientemente interesante de acuerdo a sus propiedades de mojado.

Es oportuno hacer notar en este momento que las ecuaciones de la energía libre de Helmholtz para el modelo de Ising 1/2, como el Ising 1, han sido multiplicadas por un factor de normalización de los parámetros de interacción que es positivo y constante una vez definido el componente puro o la mezcla binaria. Esto sólo ocasiona que se trabaje con una escala de temperaturas modificada lo cual de ninguna manera altera el equilibrio de fases. Dicha normalización resulta muy conveniente cuando se trabaja con la mezcla binaria, pues permite trabajar con los posibles sistemas bajo una representación baricéntrica si (ver figura 4.1):

$$|a| + |b| + |c| = 1$$

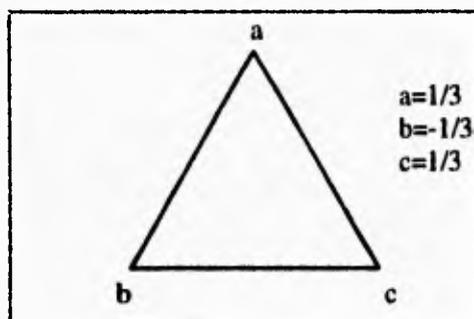


fig. 4.1 Diagrama baricéntrico para una mezcla binaria con parámetros $a=1/3$, $b=-1/3$, $c=1/3$. En los vértices del triángulo toma cada parámetro un valor unitario, en el lado opuesto un valor nulo.

Entonces, todos los sistemas pueden localizarse en uno de ocho posibles triángulos, cuyos vértices han sido etiquetados con los tres parámetros y que representan un valor de uno o menos uno, y el lado opuesto a dicho vértice representa un valor de cero. (ver figura 4.2). El triángulo cuyos vértices son todos positivos representa regiones donde se presentan coexistencias de dos, tres y hasta cuatro fases. Los triángulos restantes presentan en general coexistencias simples y es en uno de estos triángulos donde hemos centrado nuestra atención.

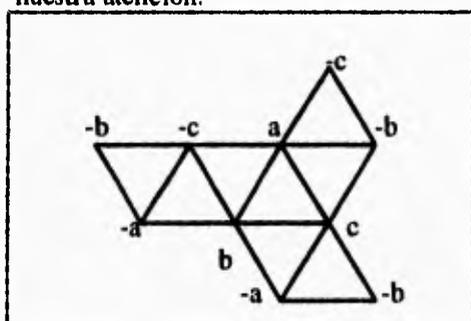


fig. 4.2 Diagrama de fases global para una mezcla binaria simple (ver referencia 8). Nuestro sistema se encuentra marcado en el diagrama.

El modelo de Ising 1/2

El diagrama de fases global para el modelo de Ising 1/2 es bastante sencillo y queda representado por la figura 4.3, donde la línea recta representa los valores de la temperatura crítica a un valor dado del parámetro de interacción; por encima de dicha línea no existe equilibrio de fases, mientras que por debajo de ella pueden coexistir un líquido y un vapor. El modelo no contempla la presencia de sólidos, por lo que ésta es la única coexistencia que puede darse. Nótese que el valor del parámetro de interacción es siempre positivo, pues de lo contrario no sería favorecida la segregación de fases.

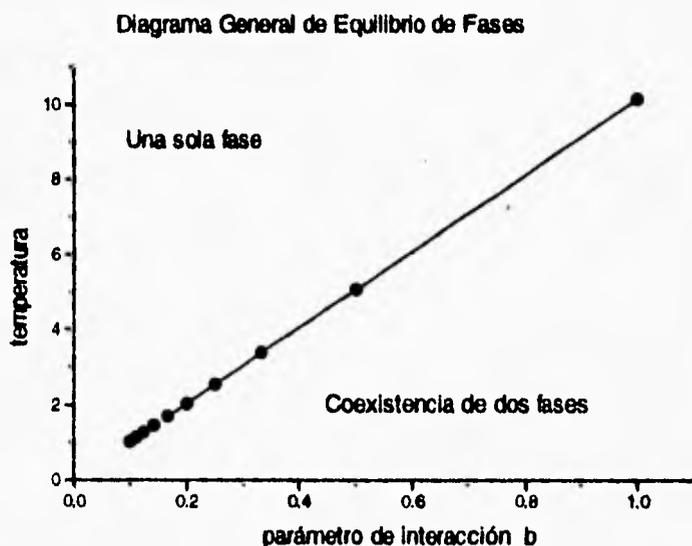


fig 4.3

En las siguientes gráficas (figuras 4.4 y 4.5) se muestran proyecciones del diagrama de fases donde se muestra la curva de equilibrio y sus variaciones respecto de los distintos parámetros de interacción, de acuerdo a las variables termodinámicas.

A partir del diagrama de densidad contra temperatura, se puede apreciar claramente la simetría de la curva de equilibrio, inherente al modelo. La gráfica de potencial químico contra temperatura también es interesante y se aprecia en

ella la forma en que el potencial tiende al valor de menos dos al acercarse al punto crítico independientemente del parámetro de interacción, lo que concuerda con el cálculo analítico mostrado en el Capítulo 2 en la sección del modelo de Ising 1/2. A partir de los distintos cortes realizados al diagrama, el lector podrá imaginarse el diagrama global representado, por ejemplo, en las variables de temperatura, densidad y potencial químico como una superficie que divide al espacio en dos regiones, la superior que no contempla coexistencia de fases y aquella superficie donde se presenta la coexistencia y que depende del valor del parámetro de interacción y dos variables más (como la temperatura y el potencial químico).

En la siguiente figura (figura 4.6) se muestra el cálculo de la tensión interfacial para una substancia pura con distintos parámetros de interacción. Al graficar tales valores en términos de la temperatura reducida (i.e. $T_r = T/T_c$) las gráficas se traslapan perfectamente, satisfaciendo el principio de estados correspondientes, lo cual resulta muy útil, pues significa que para el caso del modelo de Ising 1/2 tan sólo será necesario hacer cálculos para un valor del parámetro de interacción (determinado de manera arbitraria).

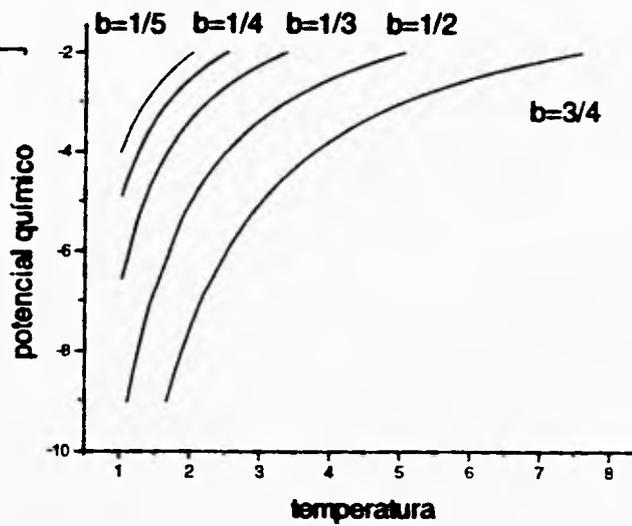
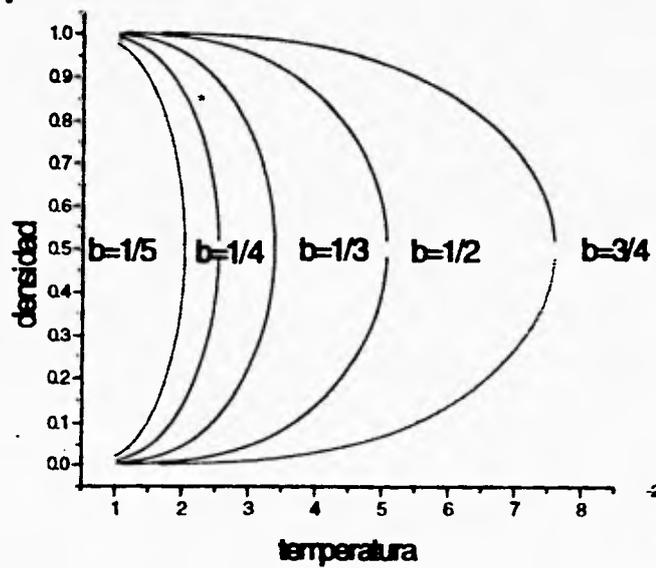


fig. 4.4
 diagrama de fases
 modelo de Ising 1/2

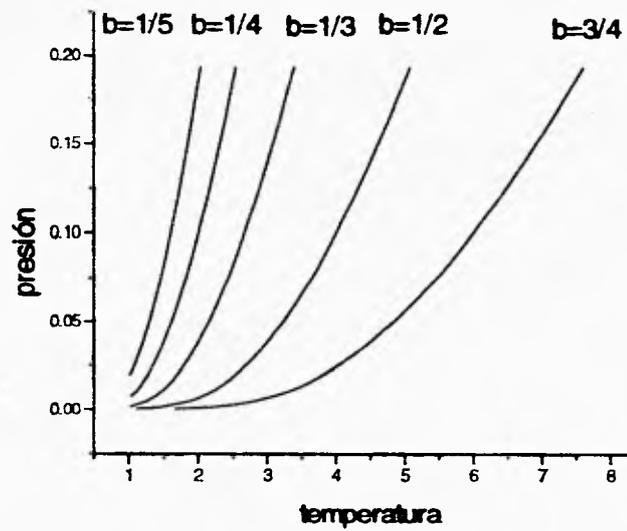


fig. 4.5
diagrama de fases
modelos Ising 1/2



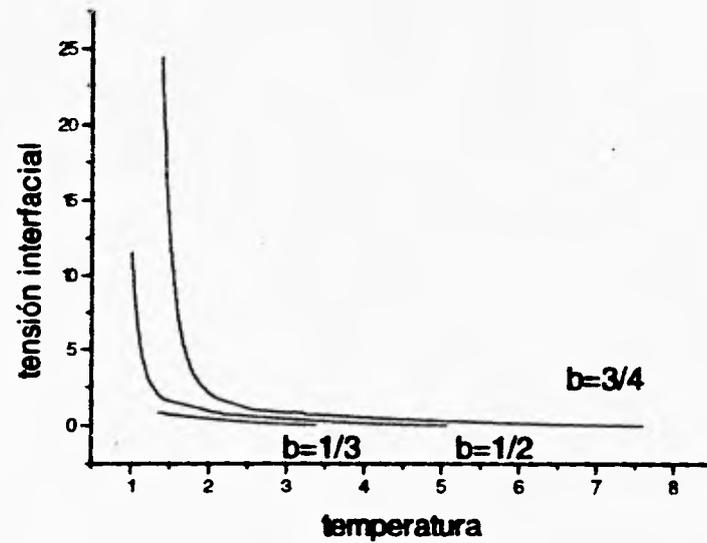


fig. 4.6
tensiones interfaciales
modelo de Ising 1/2



Paredes

Las gráficas mostradas a continuación pertenecen a un componente puro en contacto con una pared. Los diagramas se realizaron para ciertos valores del parámetro de exacerbamiento superficial, de hecho para cuando Db es menor, igual y mayor que un cuarto. Estos valores tienen significado físico ya que representan el efecto que experimenta la capa de fluido más cercana a la pared en términos de los vecinos que ha perdido o ganado, si la pared pudiese ser pensada como una capa más del fluido con un número de ocupación distinto a los planos del bulto, lo cual induce una inhomogeneidad en el sistema.

El primer caso ($Db=0$, figura 4.7) implica que la presencia de la pared es equivalente a la pérdida de un vecino para la capa de fluido que se encuentra pegado a la misma (ver las ecuaciones del modelo). La gráfica presenta una concavidad y la región encerrada por la curva indica estados donde alguna de las dos fases fluidas moja parcialmente a la pared y la región externa representa estados donde la misma fase la moja totalmente. Lo anterior es fácilmente observable a partir de las curvas de las tensiones interfaciales mostradas en las figuras 4.7a y 4.7b. Por ejemplo, para el sistema con $b=1/5$, una pared con parámetros $Db=0$ (Db es menor que $1/4$) y un potencial de interacción menor a 0.20, los valores de la tensión interfacial entre el líquido y la pared son menores que la suma de la tensión pared-vapor y la tensión vapor-líquido hasta alcanzar una cierta temperatura donde esto ya no es así, sino que, ahora el sistema energéticamente favorecido es aquel que presenta una película de vapor que se interpone entre la pared y el líquido; decimos que el sistema pasa de un régimen de mojado parcial del vapor a uno de mojado total del vapor para una cierta temperatura de transición de mojado (T_w), la cual varía de acuerdo al parámetro de interacción de la pared originando la curva inferior del diagrama de mojado. En esta zona la tensión entre la pared y el vapor permanece invariablemente por debajo de la correspondiente suma de tensiones entre la pared y el líquido, y la del líquido y el vapor, por lo cual no puede presentarse ninguna transición para el líquido. Para el potencial de interacción mayor a 0.20 se observa el caso opuesto. Mientras la tensión pared-líquido es siempre menor que la suma de las tensiones pared-vapor y vapor-líquido (lo cual impide observar una transición del régimen de mojado para el vapor), el líquido si presenta las transiciones, pues a bajas temperaturas la tensión pared-vapor es menor que la suma de las tensiones pared-líquido y líquido-vapor; a ciertas temperaturas, la situación se invierte, generando la curva superior del diagrama de mojado.

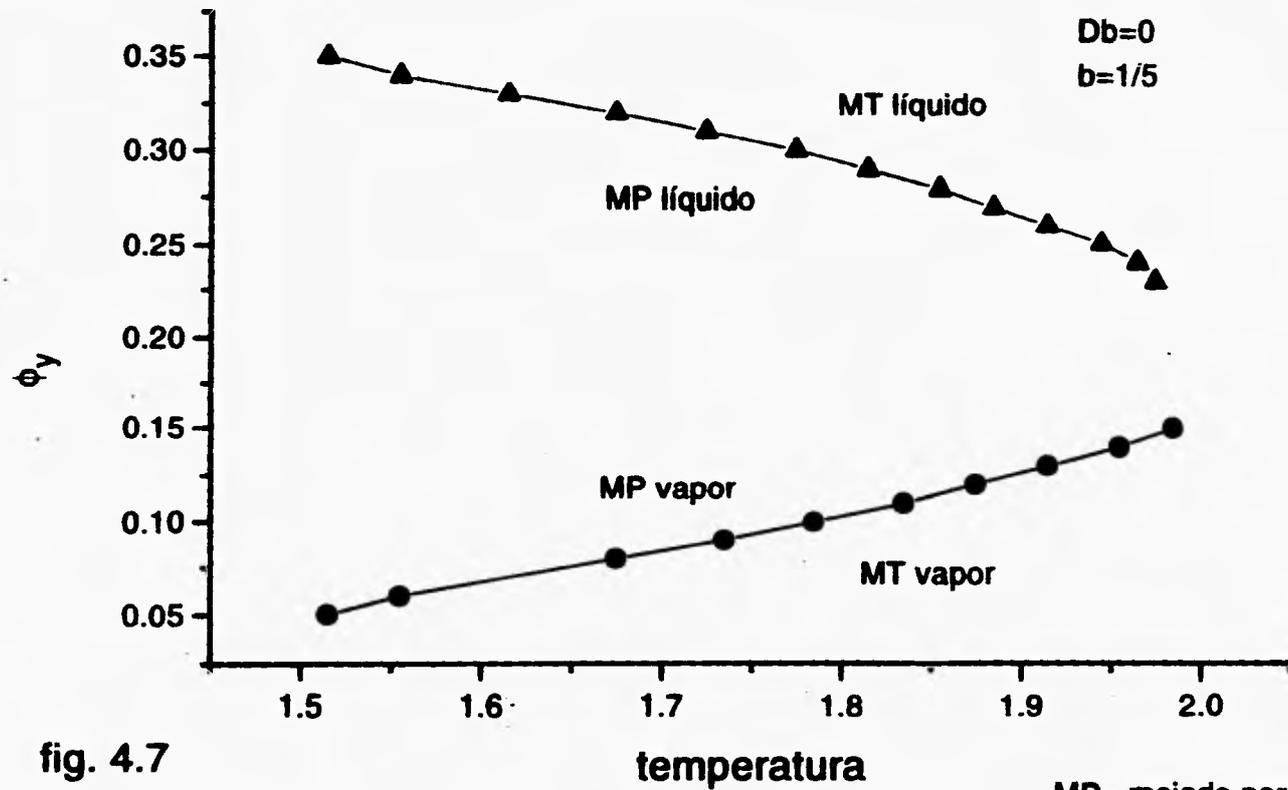


fig. 4.7
diagrama de mojado para un componente
puro en presencia de una pared

MP= mojado parcial
MT= mojado total

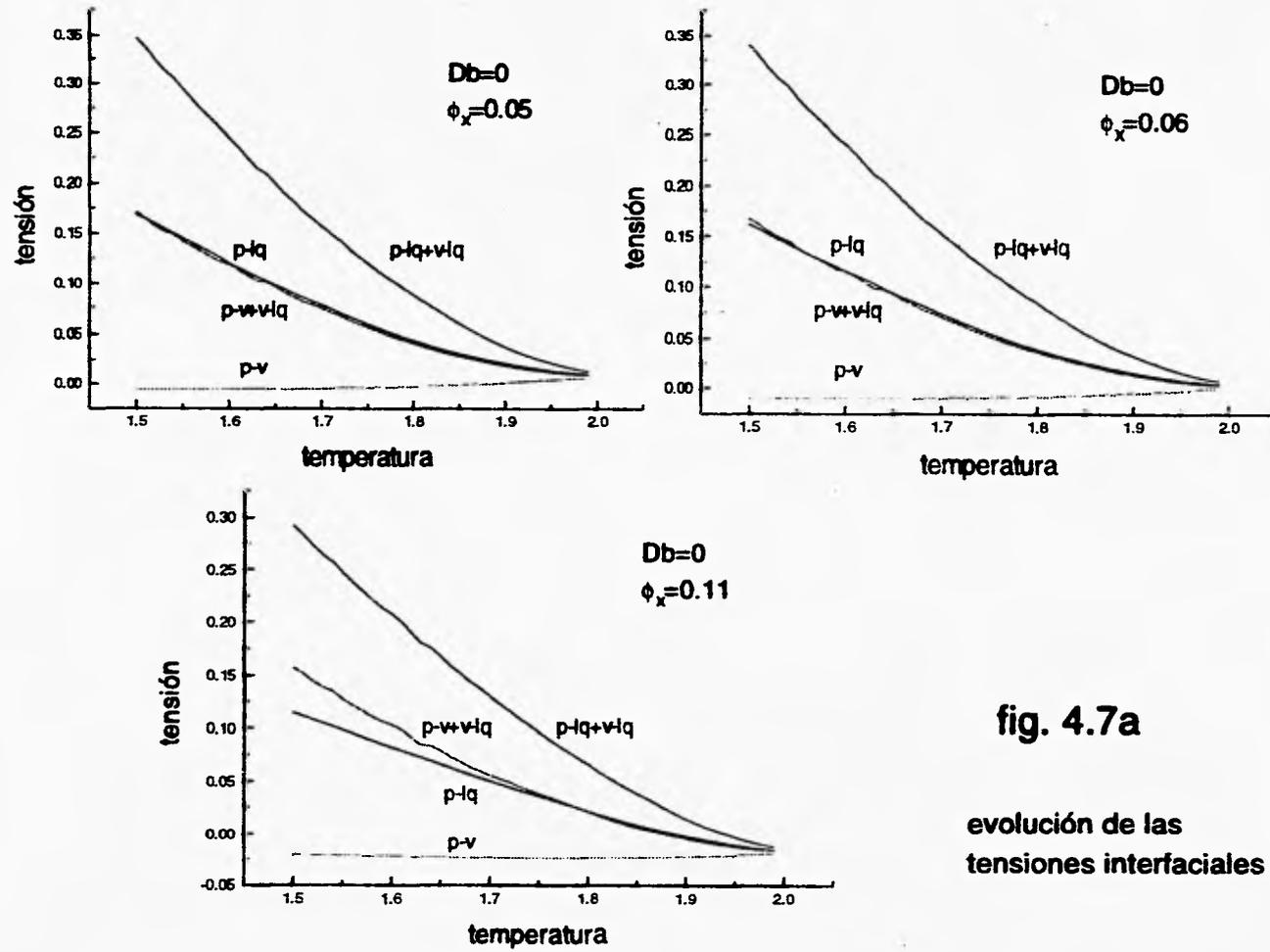


fig. 4.7a

evolución de las tensiones interfaciales

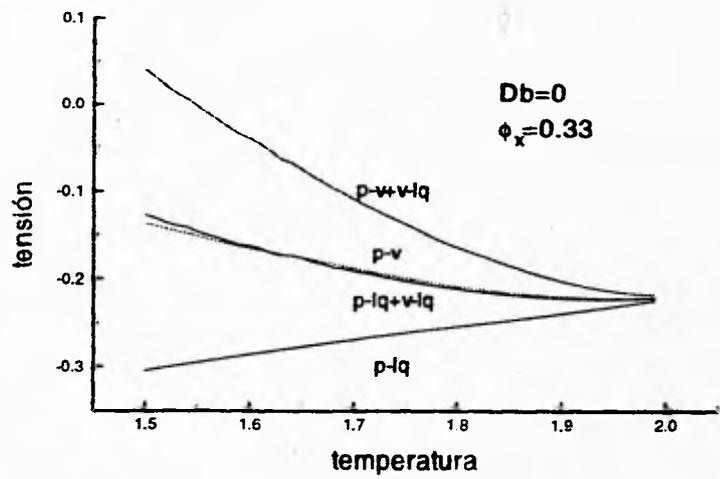
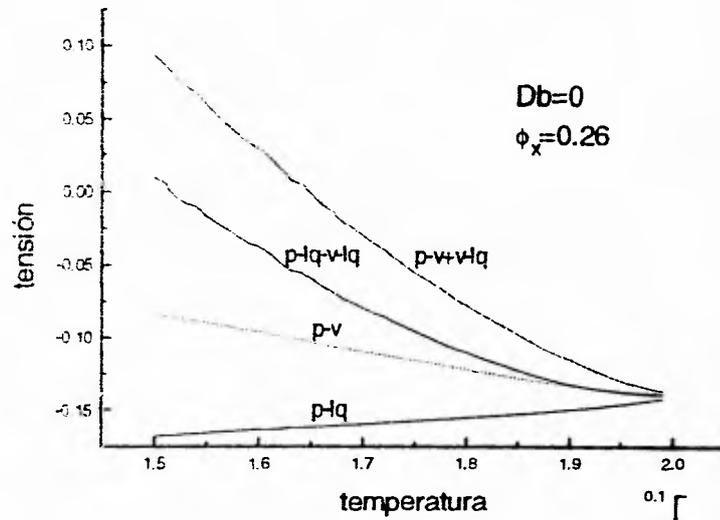


fig. 4.7b
evolución de las tensiones interfaciales

Cuando modificamos el parámetro de exacerbamiento superficial tomando un valor de $1/4$ ($Db=1/4$, figura 4.8), se aprecia a partir de las ecuaciones que describen la interacción con los planos del fluido en la malla vecinos a las paredes, que no existe un efecto neto del exacerbamiento de la pared sobre el fluido ya que ésta conserva el número de vecinos constante. Es en este caso donde se observa cuál es el efecto del potencial de interacción: cuando es menor que cero nos encontramos en la región inferior del diagrama de mojado donde la fase del vapor pasa de mojado parcial a mojado total de manera similar a lo explicado en los párrafos anteriores, notando una diferencia importante en este momento. La forma en que se lleva a cabo la transición de mojado en este último caso es claramente de primer orden. En el caso anterior ($Db=0$) las curvas que representan la evolución de la tensión interfacial con la temperatura se empalman unas con otras haciendo parecer que la transición es de segundo orden; al inspeccionar las curvas con cuidado parecen cruzarse, lo que resultaría en primer orden nuevamente. Sin embargo, no es posible asegurarlo pues existen errores inherentes al cálculo numérico, que fue realizado con una tolerancia de 1×10^{-4} que es del orden de la variación en las curvas de las tensiones (observense las ondulaciones). Pero sabemos por el trabajo de Roquero (referencia 6) que pueden presentarse, como él lo reportó. Otra característica importante del diagrama es que la curvatura que mostraba el primer caso, se ha perdido totalmente y ahora queda representada la región por líneas prácticamente rectas. Para potenciales mayores que cero es la fase líquida la que moja parcialmente y luego el régimen cambia a mojado total, nuevamente de manera similar al caso anterior (ver figuras 4.8a y 4.8b).

Esto significa que los potenciales positivos inducen cerca de la pared concentraciones altas del tipo de componente sobre el que actúan y los negativos muestran su preferencia por fases con concentraciones bajas en los mismos componentes. Entonces, para el componente puro, la pared mostrará afinidad por las fases densas en la medida en que el potencial de interacción sea más positivo y por las fases poco densas si el potencial de interacción es más negativo.

Cuando el potencial de interacción es cero, el modelo se reduce al caso sin pared y las gráficas de las tensiones entre la pared y ambas fases (ver figuras 4.8a y 4.8b) se vuelven idénticas, con una temperatura de transición de mojado igual a la temperatura crítica, cuando ya no existe interfase, por lo que el mojado es crítico.

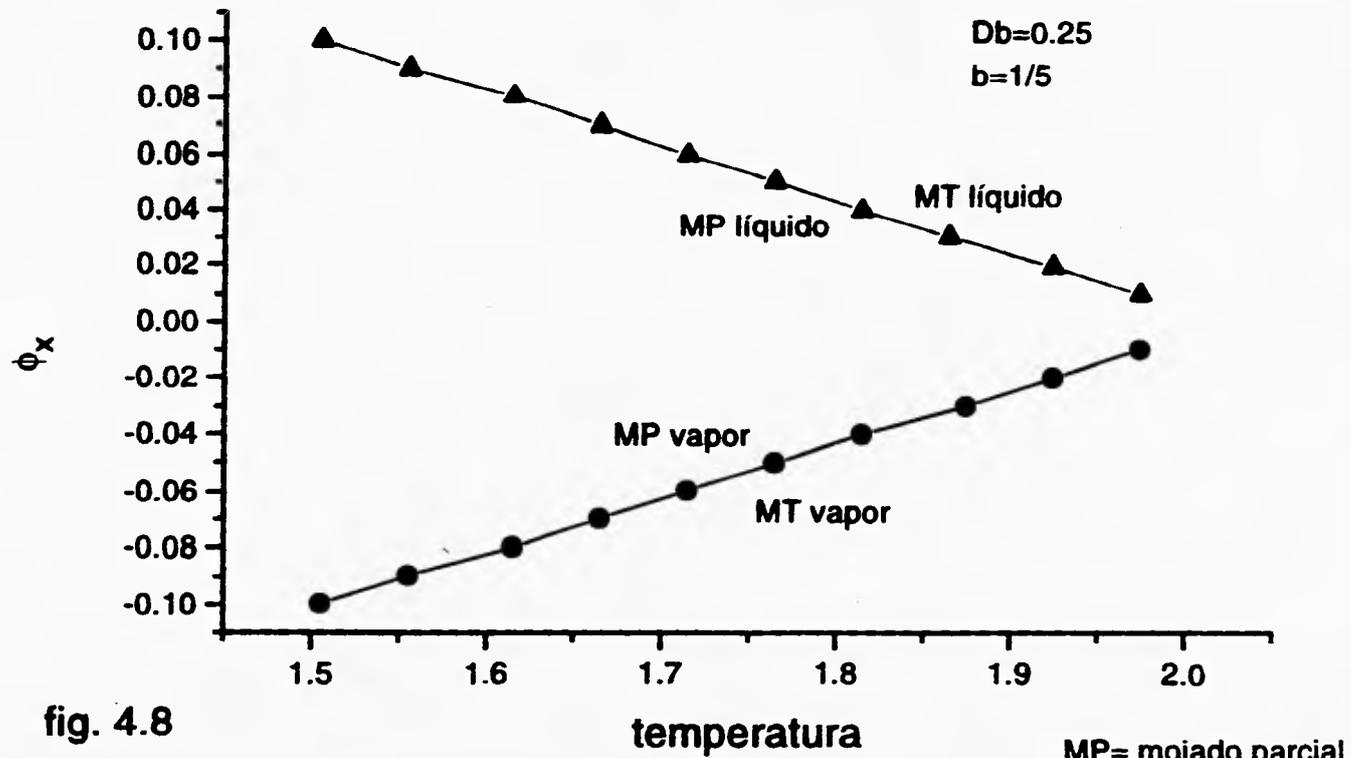


fig. 4.8

diagrama de mojado para un componente
puro en presencia de una pared

MP= mojado parcial
MT= mojado total

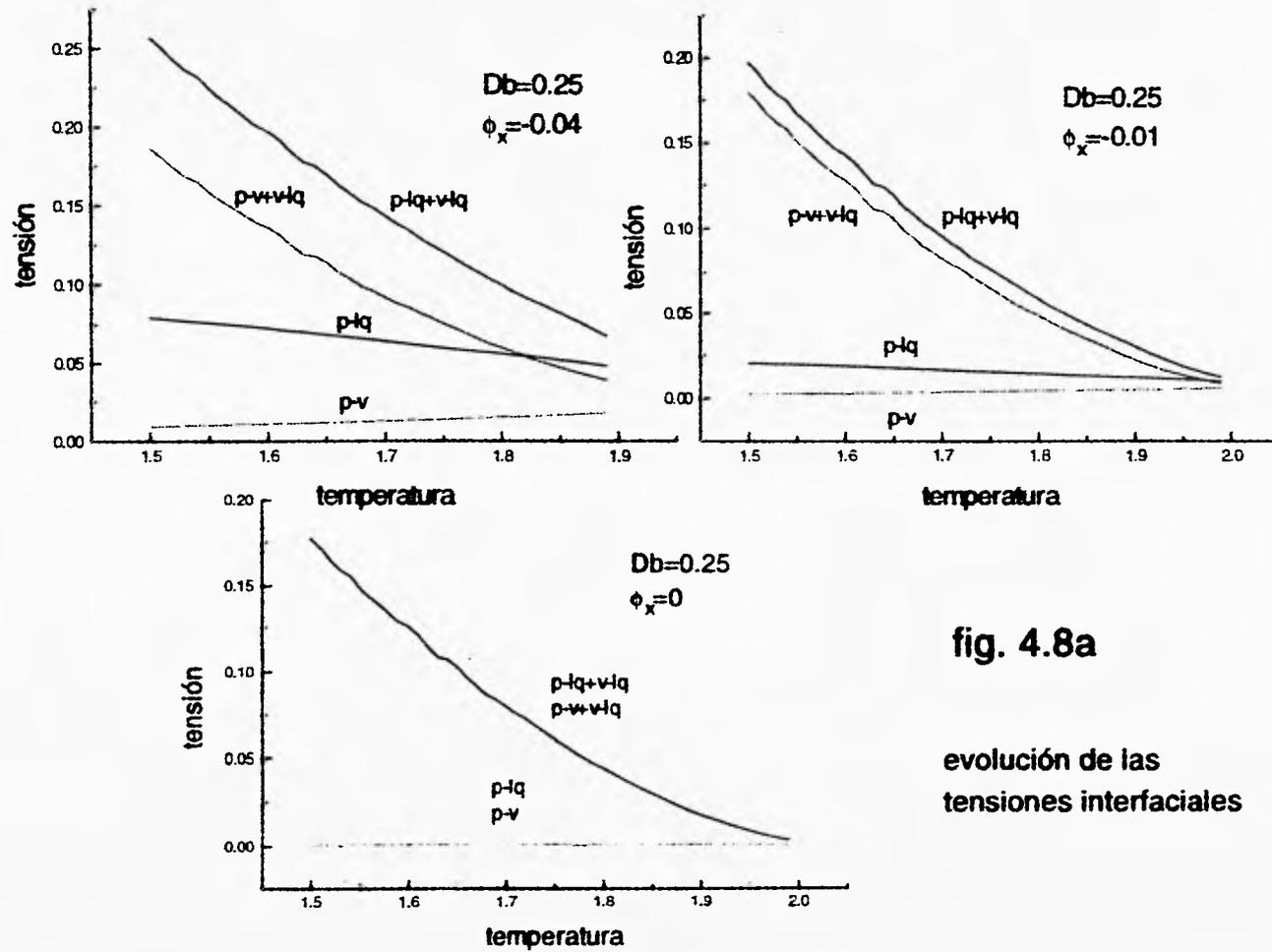


fig. 4.8a

evolución de las tensiones interfaciales

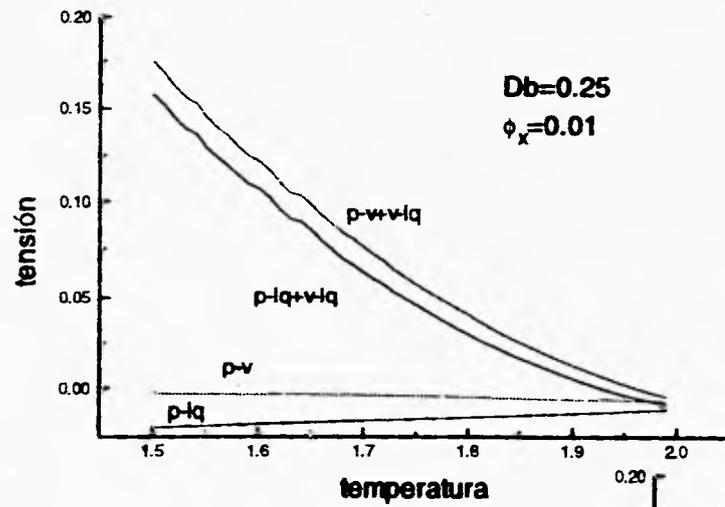
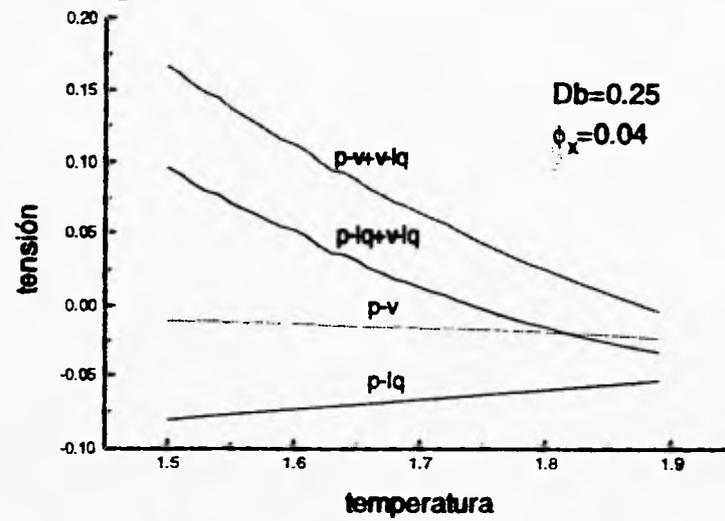


fig. 4.8b
 evolución de las
 tensiones interfaciales



Resultados

Si el parámetro de exacerbamiento superficial alcanza el valor de un medio ($Db=0.5$, ver figura 4.9) entonces la pared ocasionará que la capa de fluido más cercana a ella tenga una interacción con ésta de tal forma que sea equivalente a tener una capa de fluido con el doble del número de vecinos, lo cual favorece las transiciones de mojado y provoca que ocurran a una temperatura más baja, cerrando la región de mojado parcial y originando la aparición de una convexidad en el diagrama de mojado. El diagrama muestra que para los valores más positivos mostrados (mayores a -0.2) existen transiciones de mojado de la fase líquida y para los más negativos (menores a -0.2) se presentan transiciones de la fase vapor (ver figuras 4.9a y 4.9b).

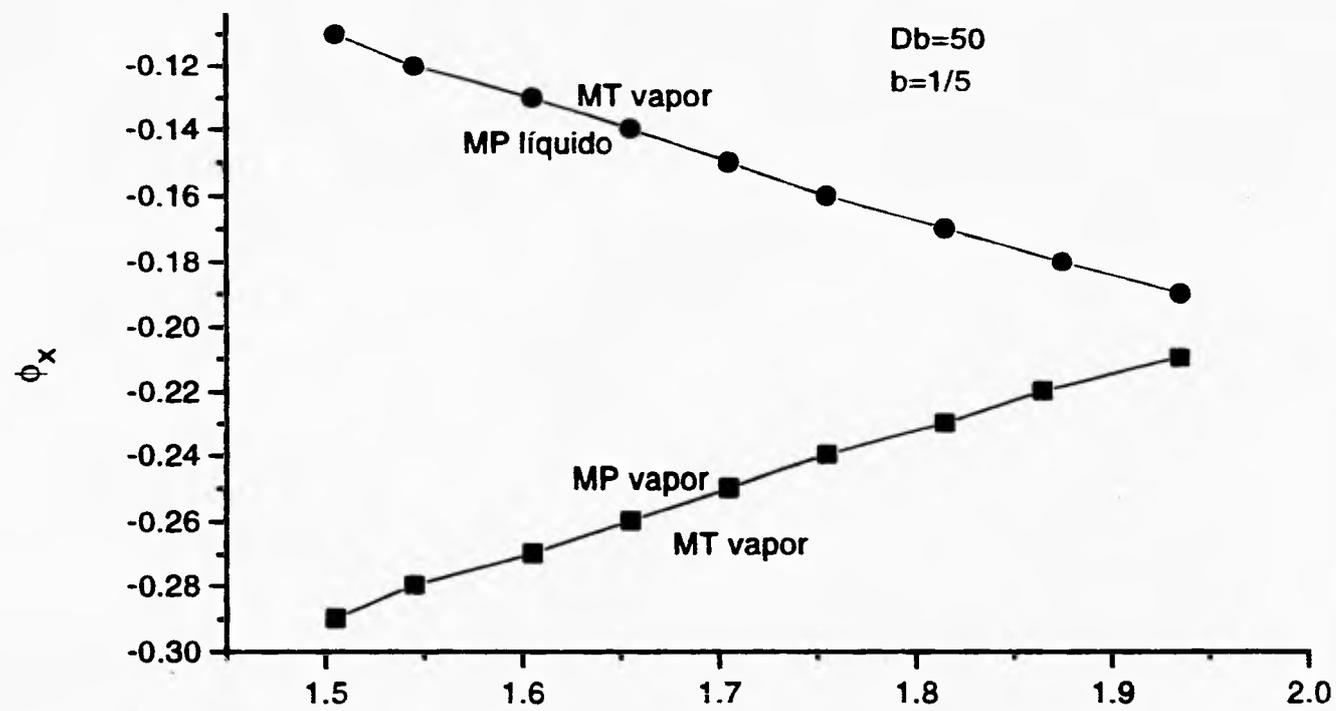


fig. 4.9
diagrama de mojado para un componente
puro en presencia de un capilar

temperatura

MP= mojado parcial
MT= mojado total

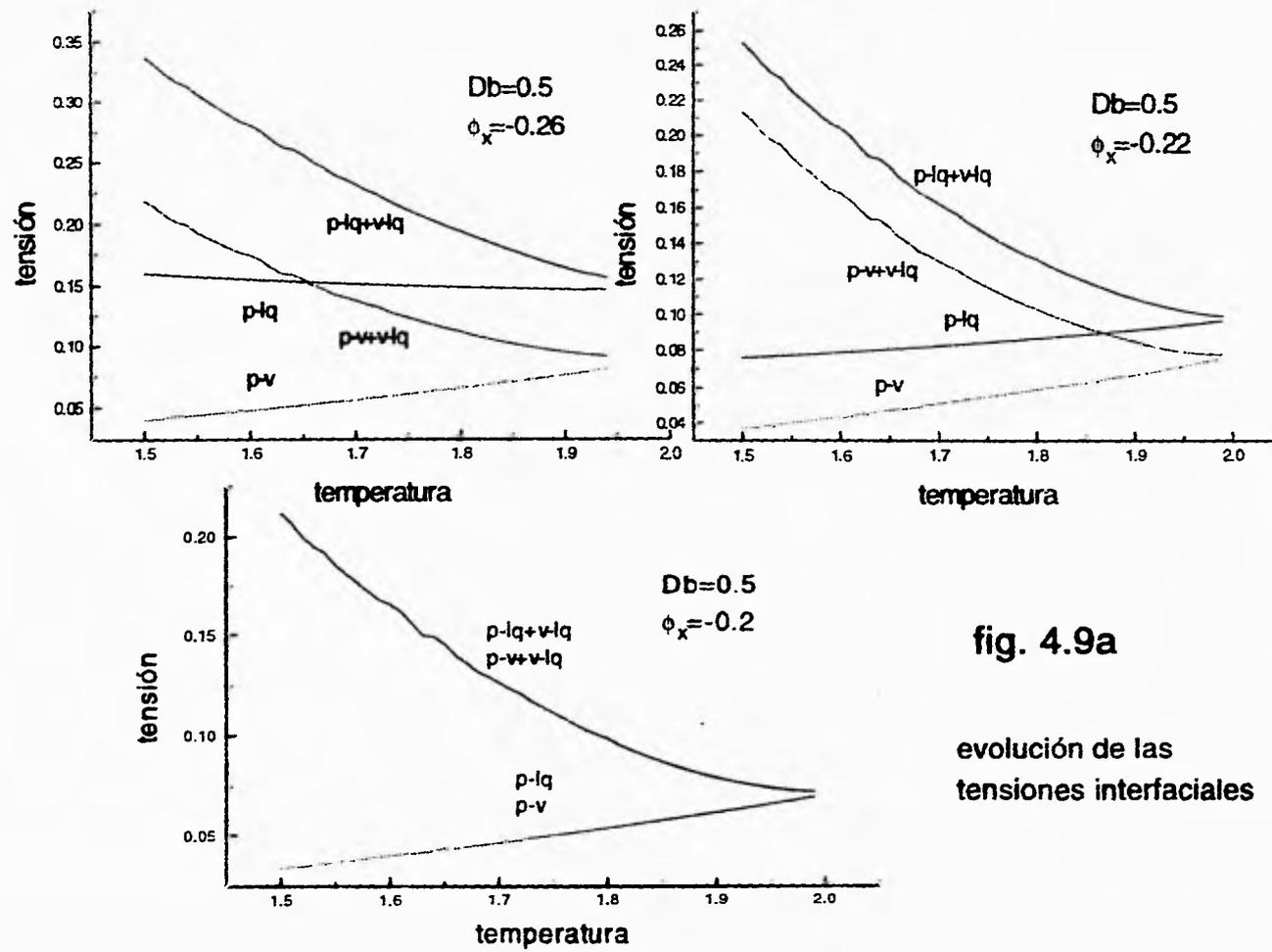


fig. 4.9a

evolución de las tensiones interfaciales

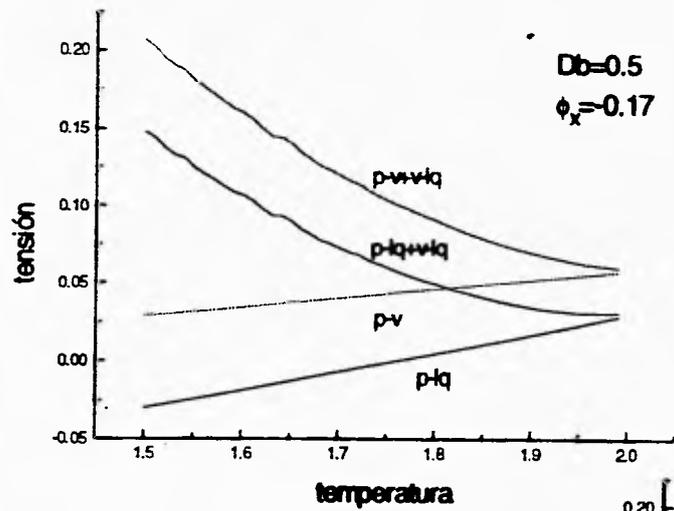
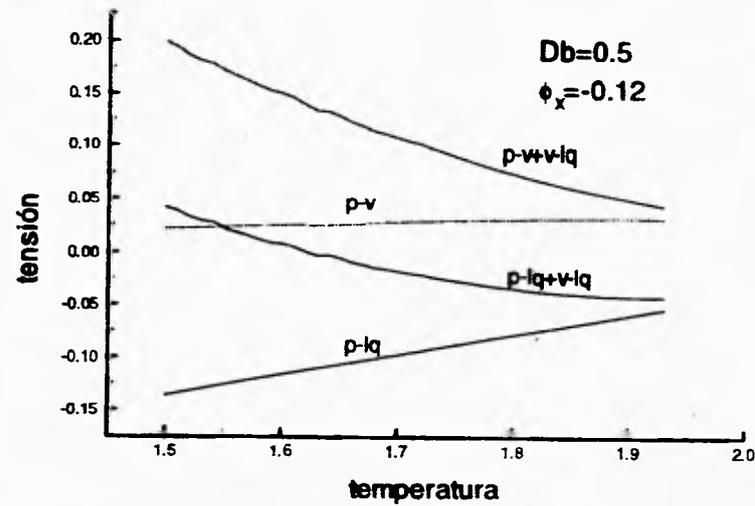


fig. 4.9b
 evolución de las
 tensiones interfaciales



Capilares

El diagrama que a continuación mostramos (figura 4.10) corresponde a un diagrama de mojado para un fluido puro confinado en un capilar. El parámetro de interacción entre las partículas del fluido ha permanecido constante en todos los casos y es igual a $1/5$. En este ejemplo hemos fijado iguales valores para los parámetros de exacerbamiento superficial ($Db's=0$). Lo cual significa que por ambos lados de la malla el fluido experimenta inhomogeneidades que pueden pensarse como la pérdida de un vecino para ambas capas de fluido cercanas a dichas paredes. Las gráficas que se muestran son cortes a valores constantes del potencial de interacción de la segunda pared.

Para los valores menores del potencial de interacción de la primera pared, las curvas de las tensiones se encuentran separadas y aquella correspondiente a la interfase vapor-pared sumada a la tensión líquido-vapor es menor que la correspondiente tensión entre la fase líquida y la pared (ver figura 4.10a). Nos encontramos en un régimen de mojado total de la fase vapor para cualquier temperatura. Pero al aumentar los valores del potencial de interacción de la primera pared, las tensiones entre la pared y ambas fases fluidas tienden a disminuir; sin embargo, lo hacen a ritmos distintos siendo la tensión pared-líquido la que se modifica mayormente y esto provoca transiciones de mojado total a parcial de la fase vapor (ver figura 4.10a). El orden de la transición es segundo orden. Lo cual se observa en el empalme de las tensiones interfaciales. Pero a medida que la temperatura de transición disminuye, el orden se modifica a primer orden (figuras 4.10a y 4.10b). La tolerancia en el cálculo fue de 1×10^{-7} y se mantuvo así para cálculos subsecuentes (en especial en vista de lo ocurrido con las paredes mostradas arriba). A medida que aumentamos el potencial de interacción de la primera pared, la temperatura de la transición disminuye. Para un valor del potencial de interacción de la primera pared la curva de la tensión pared-líquido es inferior que la correspondiente a la de la tensión pared-vapor para todo el intervalo de temperaturas observado. En esta situación es posible observar una transición de mojado parcial de la fase líquida a mojado total por la misma fase (ver figura 4.10b y 4.10c). Aquí el orden de la transición es claramente de primer orden. La temperatura de transición de mojado disminuye a medida que el potencial de interacción sigue aumentando hasta alcanzar una temperatura mínima. A partir de esta temperatura aunque las curvas de las tensiones pared-líquido y pared-vapor continúan aminorándose, ahora es la tensión pared-vapor la que disminuye en mayor medida (figuras 4.10c y 4.10d), ocasionando que las temperaturas de la transición de mojado aumenten al incrementar el valor del potencial de interacción. Cuando la temperatura de

transición se acerca a la temperatura crítica las tensiones se empalman. Después de esto la tensión pared-vapor vuelve a ser menor que la tensión pared-líquido, sólo que ya no se observan transiciones de mojado pues ambas tensiones pared-fluido son menores que las sumas entre ellas y la tensión interfacial (fig. 4.10e).

El diagrama de mojado para el sistema confinado en un capilar para parámetros de exacerbamiento superficial idénticos e iguales a cero se muestra cuando se han modificado los parámetros del potencial de interacción de la pared vecina al plano n , a medida que el potencial es mayor, la región tiende a cerrarse desfavoreciendo la transición de mojado.

Es necesario hacer notar que el diagrama se determinó numéricamente, comparando las diferencias entre los valores de las tensiones que determinen el régimen de mojado en cada caso; cuando el producto de esas diferencias es menor que cero, entonces se obtiene un punto de transición del régimen de mojado. La temperatura de la transición en general se asigna promediando el valor de las temperaturas correspondientes a las tensiones empleadas en el cálculo anterior (lo cual significa que las tensiones se determinan a intervalos constantes). Para aclarar el procedimiento presentamos la figura 4.10f. Entonces la suavidad de la curva está determinada por el incremento de temperatura que se use. Incrementos muy pequeños pueden volverse prohibitivos en términos de recursos de cómputo requeridos.

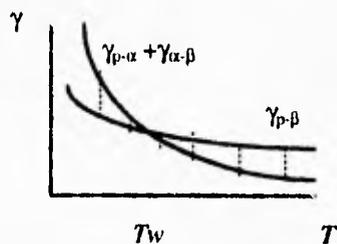


fig. 4.10e Se muestra un caso hipotético, donde la fase α sufre una transición de mojado parcial a total a una temperatura T_w . Dicha temperatura se obtiene cuando presentan un cambio de signo las diferencias en los valores de las tensiones (líneas punteadas) que efectivamente son calculadas. También se determinaría T_w si las diferencias fueran nulas.

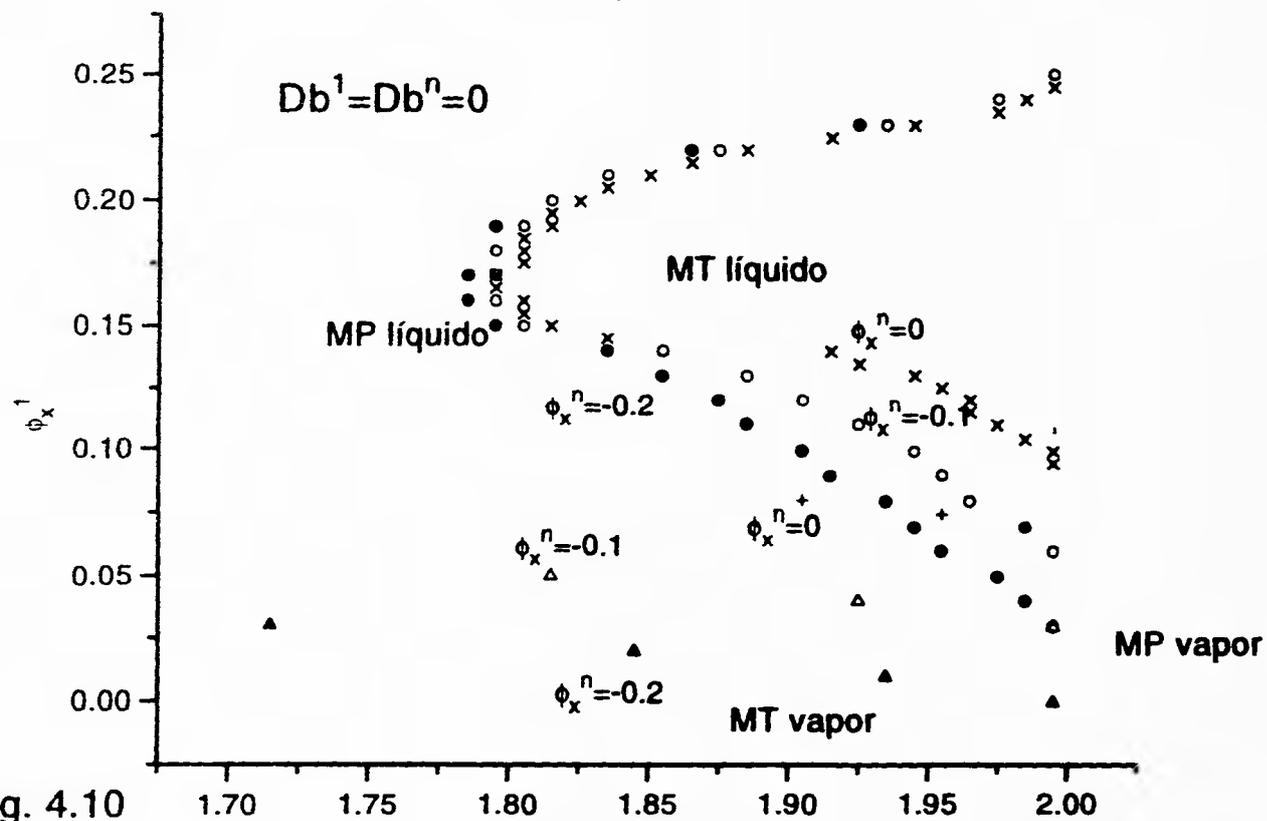


fig. 4.10

diagrama de mojado
 para un capilar con un
 componente puro

temperatura

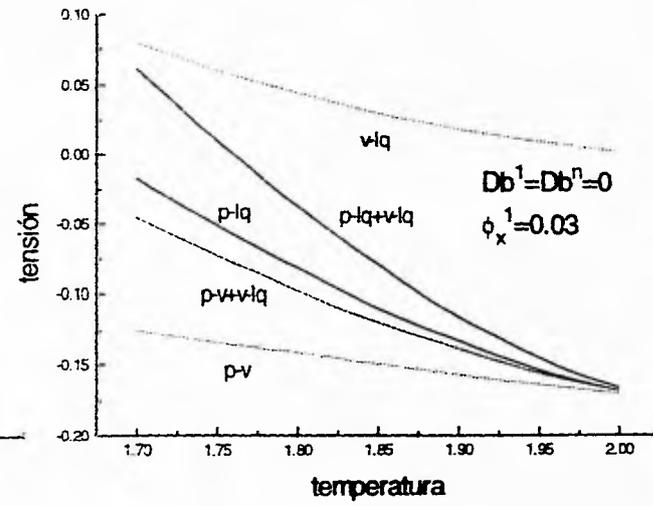
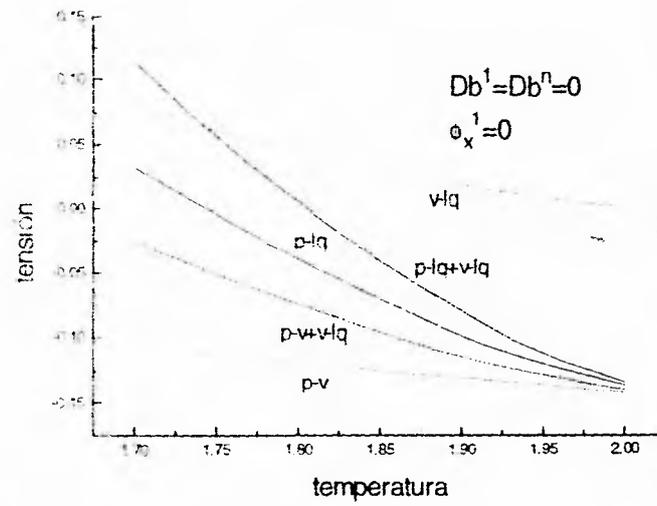
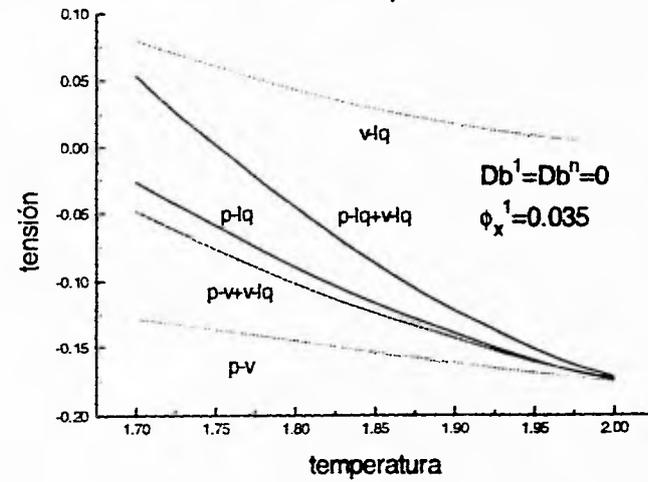


fig. 4.10a

$$\phi_x^n = -0.1$$

evolución de las tensiones interfaciales



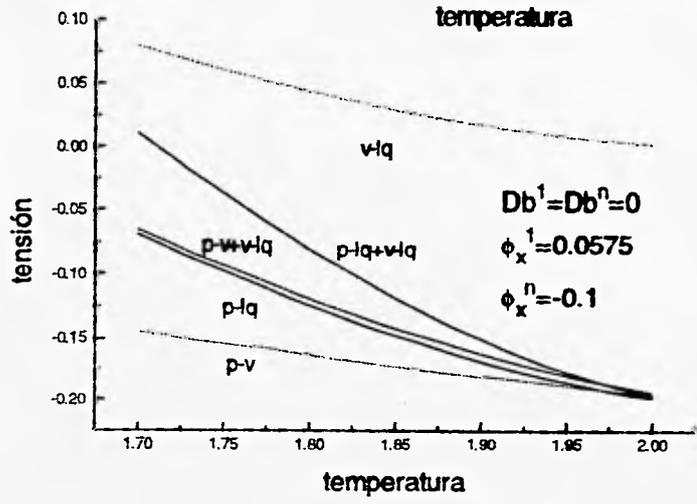
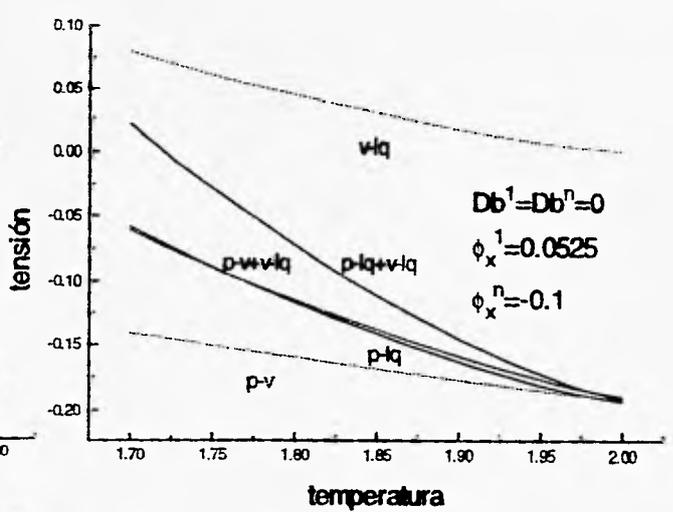
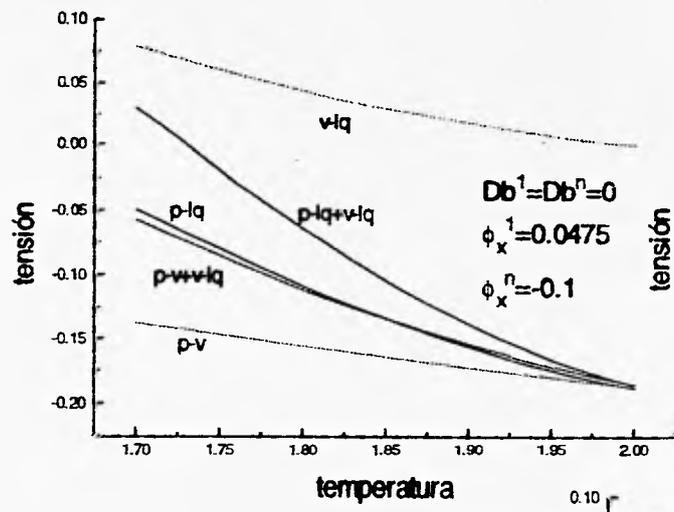


fig. 4.10b

evolución de las tensiones interfaciales

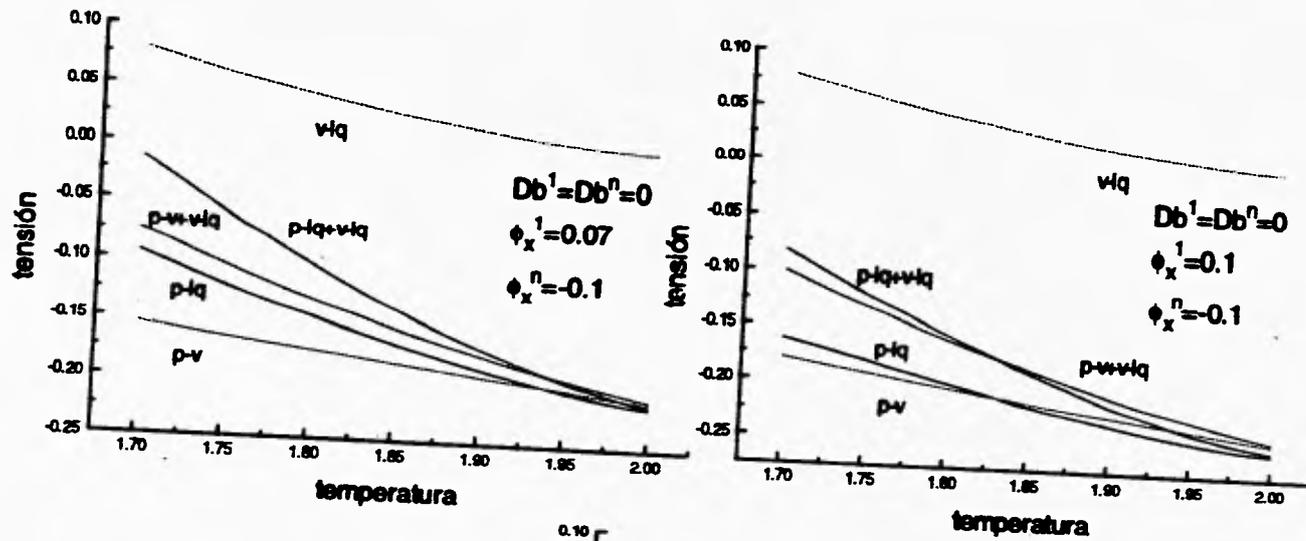
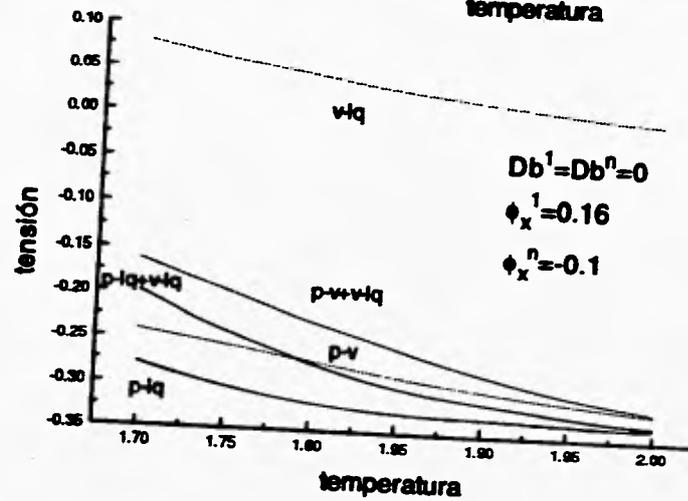


fig. 4.10c

evolución de las tensiones interfaciales



Modelo de Ising 1

Cuando consideramos a una mezcla binaria simple, el número de parámetros se incrementa considerablemente (como el lector puede ser testigo al consultar el Capítulo 2 en la sección correspondiente al modelo de Ising espín 1). Debido a que son las propiedades de mojado del sistema confinado en un capilar las que resultan de interés, nos abstendremos de cubrir el diagrama de fases global pues es extenso y no es el objetivo de este trabajo.

El diagrama de fases del sistema (definido por los parámetros de interacción $a=1/3$, $b=-1/3$ y $c=1/3$) es el que se muestra en las figuras 4.11a¹ y 4.11b, y cabe resaltar que se asemeja al del modelo de un componente puro pues presenta una temperatura crítica superior arriba de la cual deja de presentarse la coexistencia entre un líquido rico en el componente y (que llamaremos líquido-A) y un vapor cuyo principal componente también es y.

Cuando al sistema lo ponemos en contacto con una pared podemos observar la evolución de las tensiones interfaciales y construir el diagrama de mojado. Para una mezcla con los parámetros de interacción escogidos ($a=1/3$, $b=-1/3$ y $c=1/3$) serán las interacciones del exacerbamiento y el potencial de interacción respecto al componente y, quienes produzcan los mayores efectos. Los demás parámetros serán fijados en algún valor arbitrario que permanecerá constante. El parámetro de exacerbamiento que variaremos es Da que afecta exclusivamente al componente y en esos planos.

Paredes

Para el primer caso donde $Da=0$, tenemos un diagrama de mojado como el que se muestra en la figura 4.12, que en principio también presenta una cierta concavidad; pero atenuada. La curva inferior del diagrama corresponde a transiciones de mojado parcial a total de la fase-vapor como puede observarse de las gráficas que muestran la evolución de las tensiones respecto a la temperatura (figura 4.12a). A medida que el potencial de interacción aumenta, la temperatura de la transición de mojado también lo hace hasta alcanzar un valor del potencial de interacción para el cual las tensiones se empalman para luego intercambiarse, es decir, la tensión entre la pared y la fase líquido-A queda por debajo de la tensión pared-vapor; en la figura 4.12b se observan ahora transiciones de mojado parcial a mojado total de la fase líquido-A al aumentar la temperatura describiendo así la curva superior del diagrama de

¹ Las figuras se muestran junto con las correspondientes a las *Paredes* al final de esa sección.

mojado. La temperatura de la transición disminuye a medida que el potencial de interacción aumenta. Lo anterior se puede explicar en términos de las modificaciones sufridas por las tensiones entre la pared y las fases fluidas debidas al potencial de interacción y es claro que la fase-líquido-A (más rica en y) es la tensión que varía sobremanera pues es su principal componente el afectado por este parámetro (ver ambas figuras 4.12a y 4.12b).

Para el caso $Da=0.25$ se tiene un diagrama que no presenta curvatura alguna (ver figura 4.13). Este es el caso donde la pared induce el menor de los efectos sobre el fluido (por lo menos en cuanto a exacerbar). Si el potencial es negativo las transiciones de mojado serán nuevamente de la fase-vapor y para valores positivos del potencial serán las transiciones de mojado de la fase líquido-A, siempre de mojado parcial a total. Se puede pensar que el efecto del potencial de interacción sobre el componente y implica preferencia o repulsión de acuerdo al signo que tenga (positivo o negativo respectivamente). Para un potencial de interacción igual a cero podemos pensar que la pared no existe, y la transición de mojado se realizaría exactamente a la temperatura crítica. Nuevamente es la tensión atribuida a la pared y la fase líquido-A (ver figuras 4.13a y 4.13b) la responsable de todas las transiciones pues es la que varía a un ritmo considerablemente mayor que la misma tensión entre la pared y la fase-vapor.

Si se fija $Da=0.5$ se encuentra un diagrama con curvatura nuevamente (ver figura 4.14), esta vez convexa donde la línea inferior representa transiciones de mojado de la fase-vapor (ver figura 4.14a) mientras que la línea superior son de la fase-líquido-A (figura 4.14b), siempre de mojado parcial a total. Para este diagrama existe un valor del potencial de interacción de la pared para el cual la transición de mojado se realiza a una temperatura igual a la crítica, es decir, que el efecto del exacerbamiento se ve compensado por el potencial de interacción y para este diagrama es alrededor de 0.325. Exacerbamientos mayores a $1/4$ favorecen altas concentraciones del componente y y potenciales de interacción negativos las desfavorecen.

Resulta notable observar que el orden de las transiciones del régimen de mojado son todas de primer orden, aún para parámetros de exacerbamiento pequeños pues las curvas de la tensión interfacial y sus correspondientes combinaciones en esos casos no parecen empezar a empalmarse.

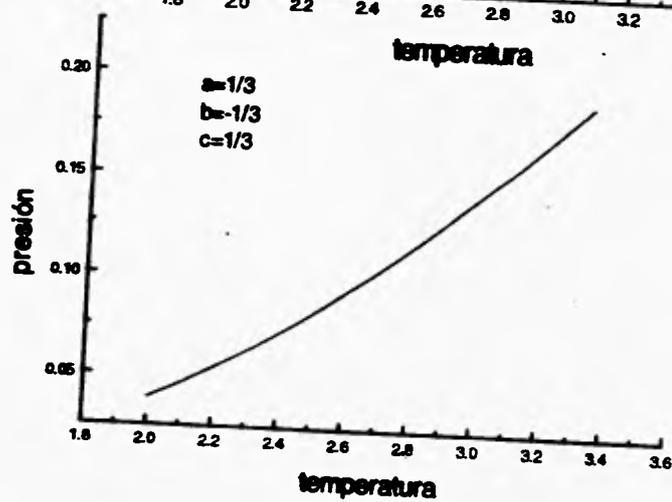
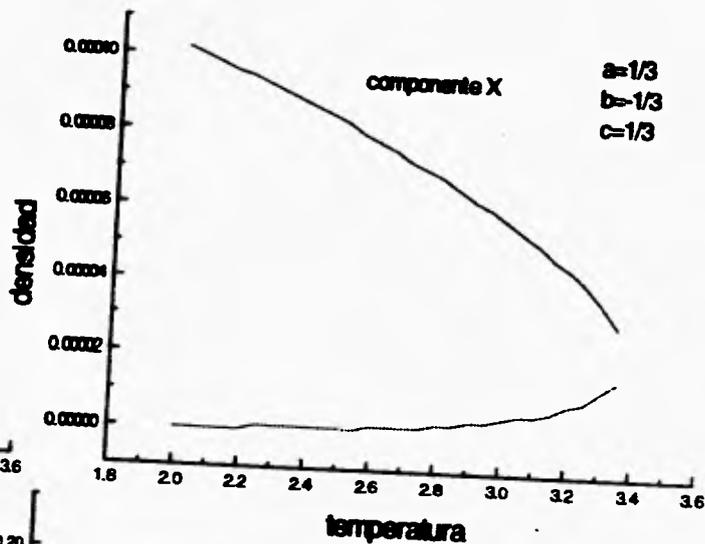
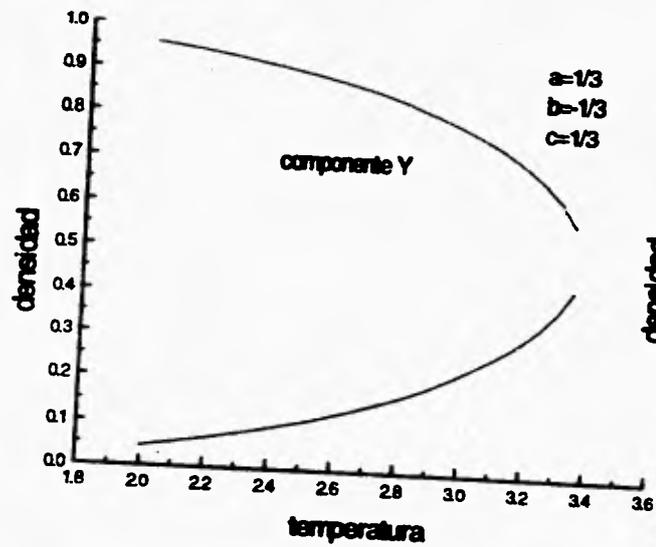


fig. 4.11a
diagrama de fases
modelo de Ising 1

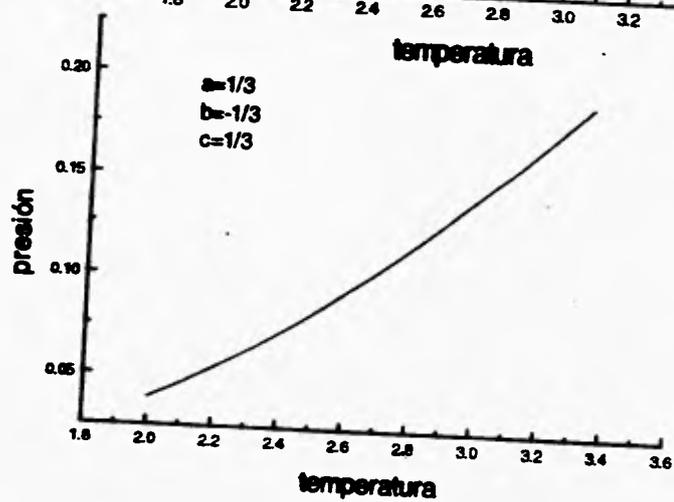
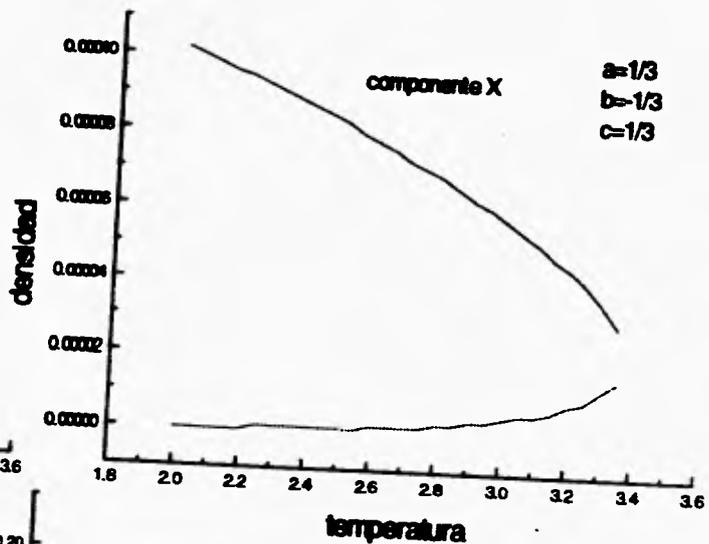
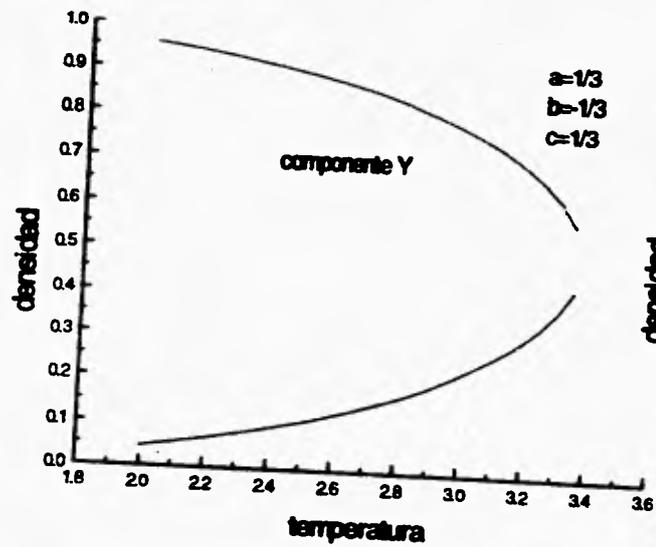


fig. 4.11a
diagrama de fases
modelo de Ising 1

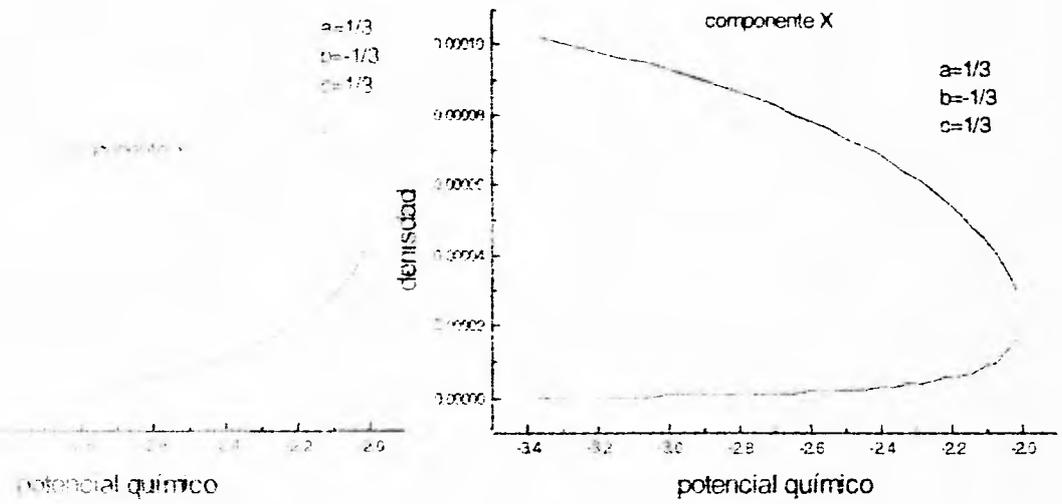
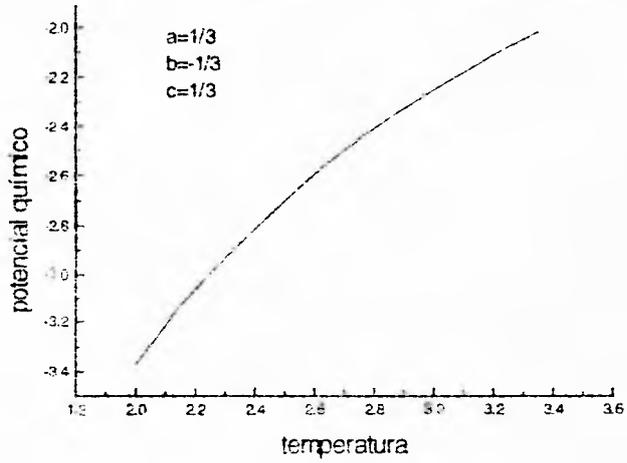


fig. 4.11b

diagrama de fases
modelo de Ising 1



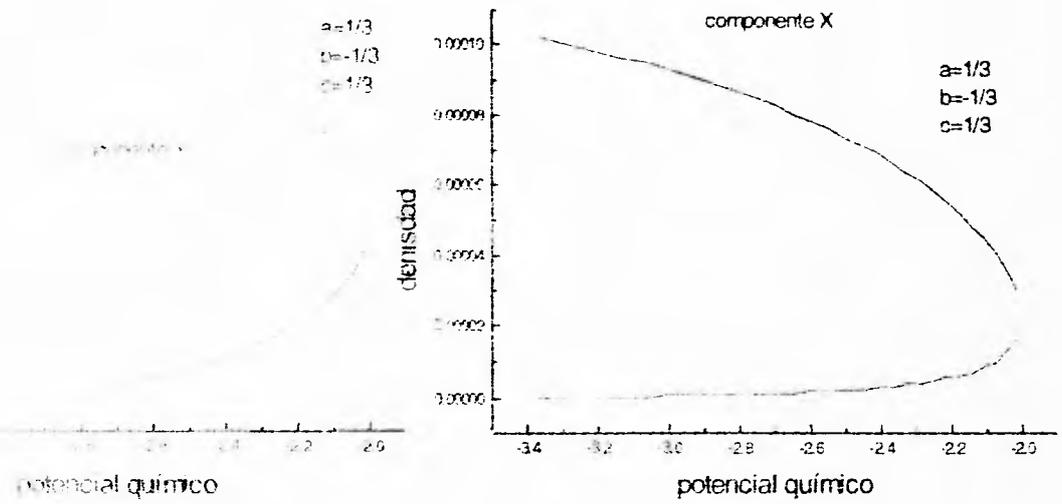
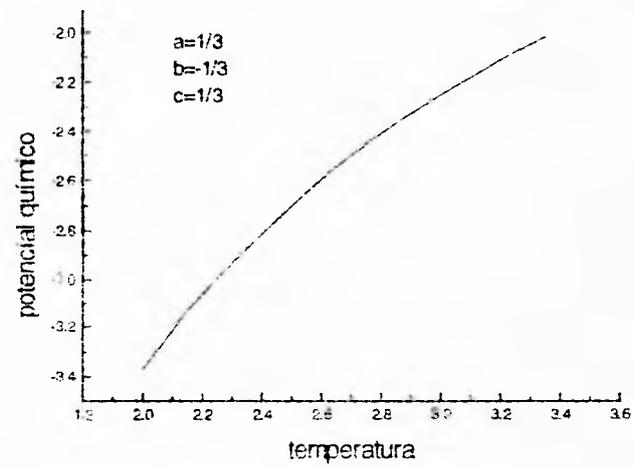


fig. 4.11b

diagrama de fases
modelo de Ising 1



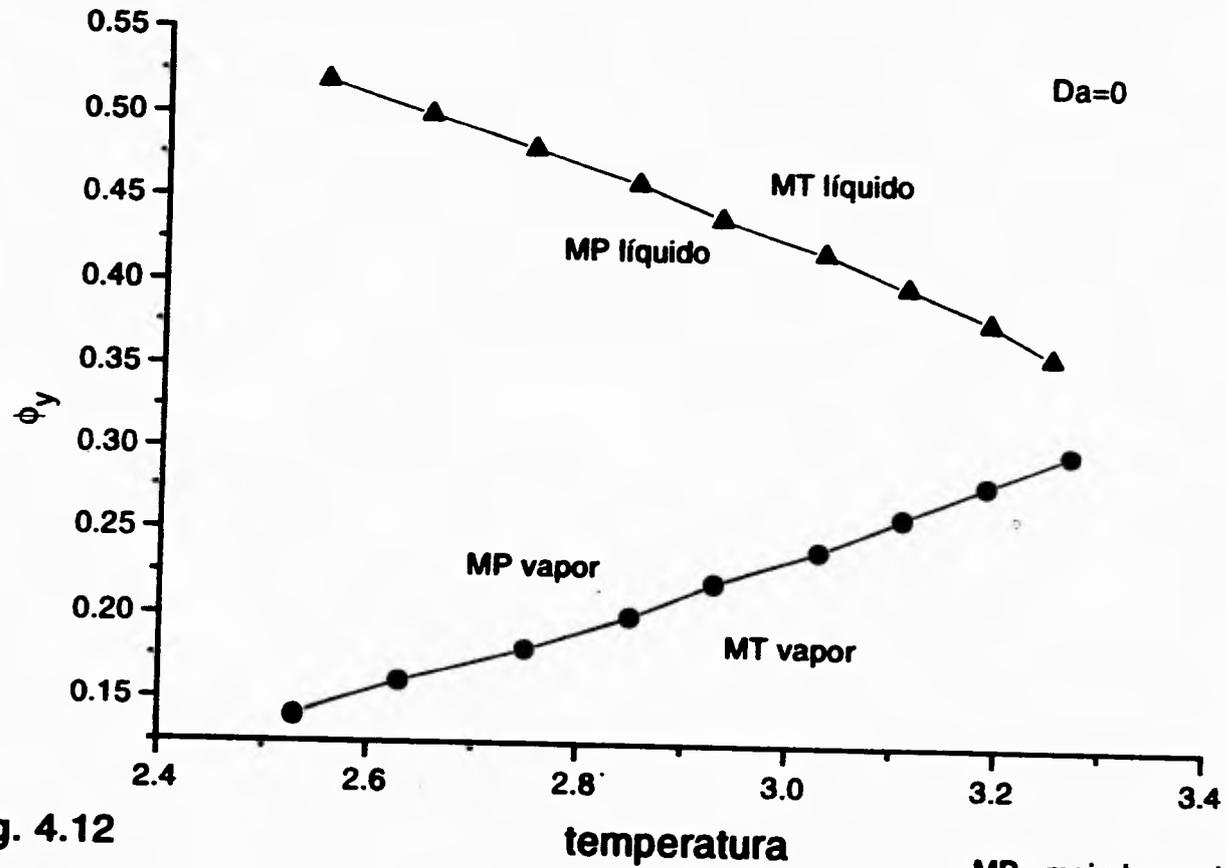


fig. 4.12
 diagrama de mojado para una
 mezcla en presencia de una pared

MP= mojado parcial
 MT= mojado total

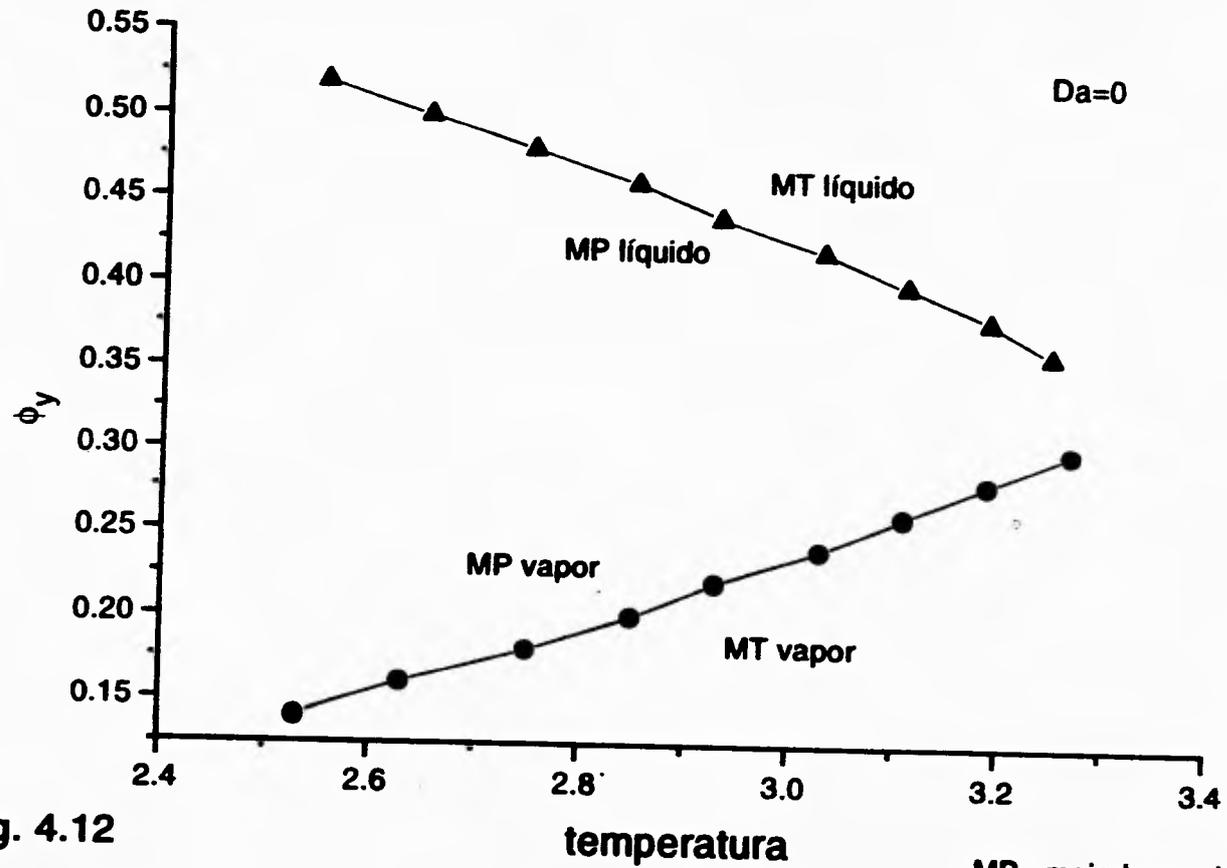


fig. 4.12
 diagrama de mojado para una
 mezcla en presencia de una pared

MP= mojado parcial
 MT= mojado total

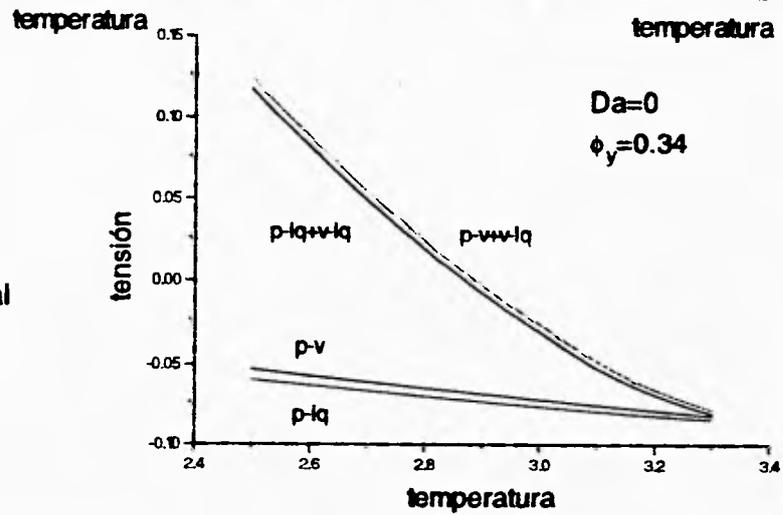
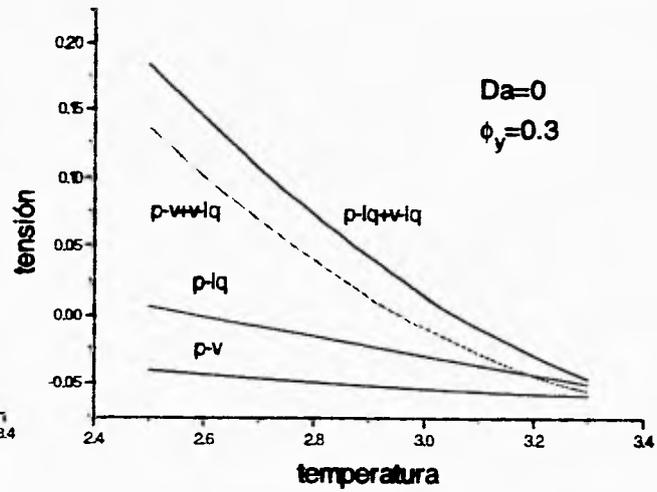
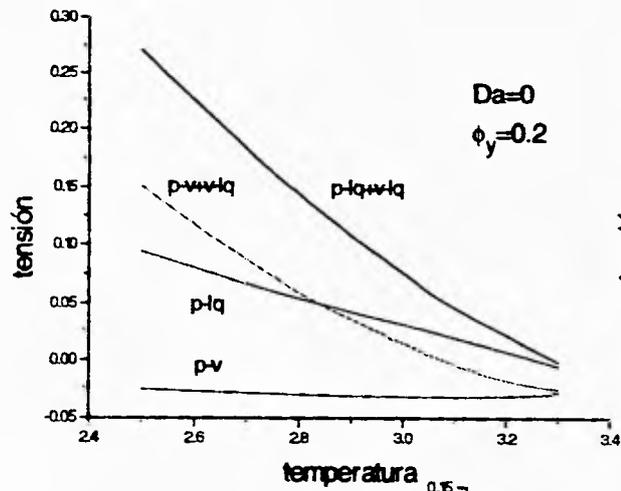


fig. 4.12a
 evolución de la
 tensión interfacial

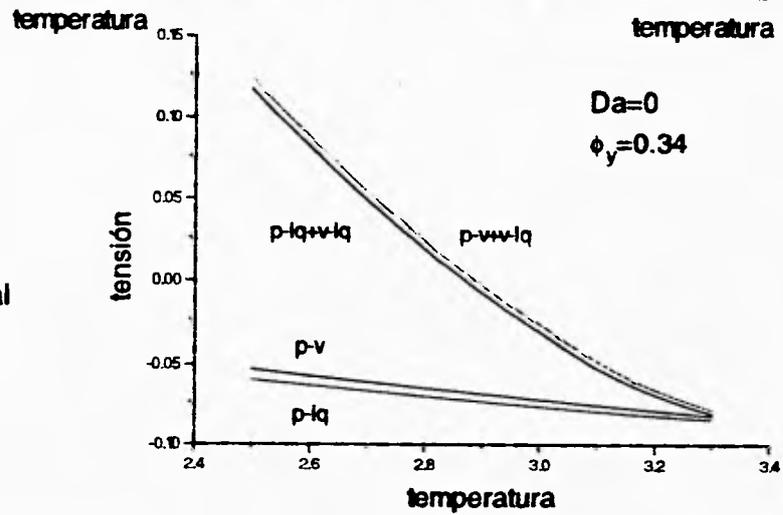
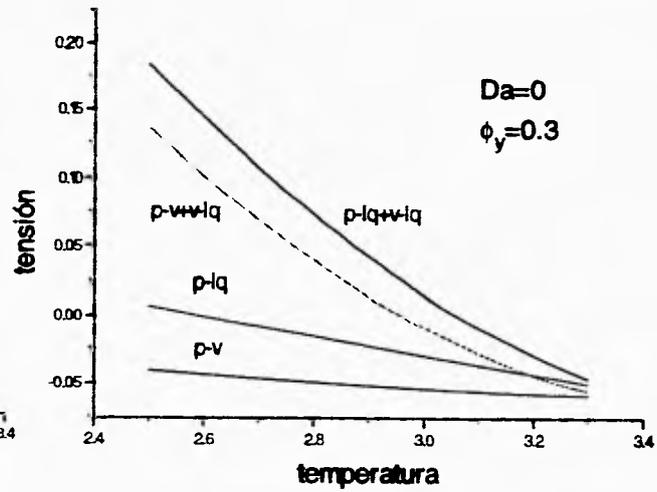
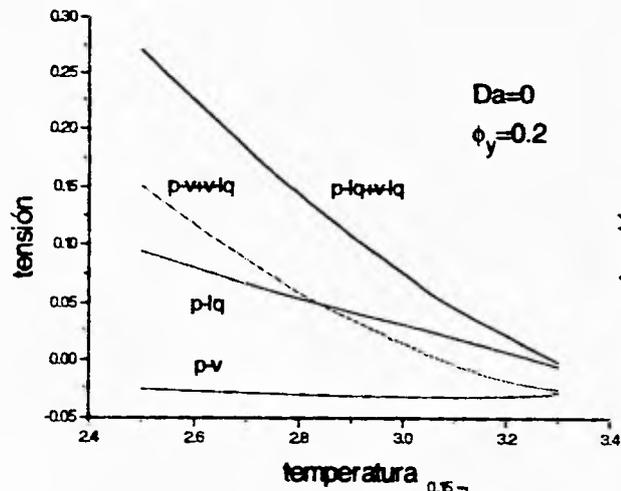


fig. 4.12a
 evolución de la
 tensión interfacial

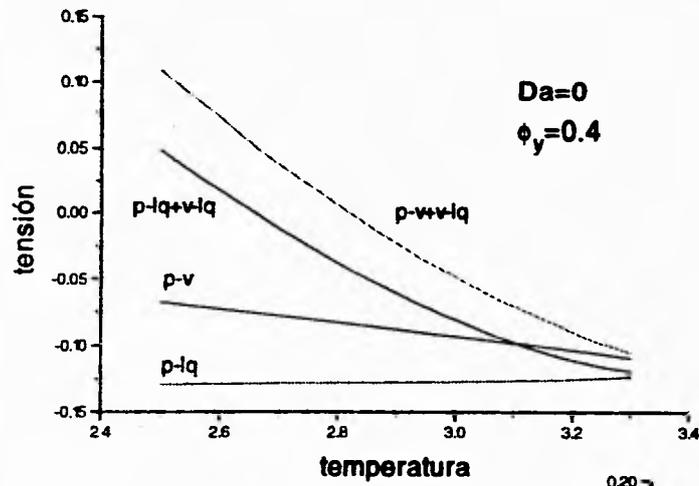
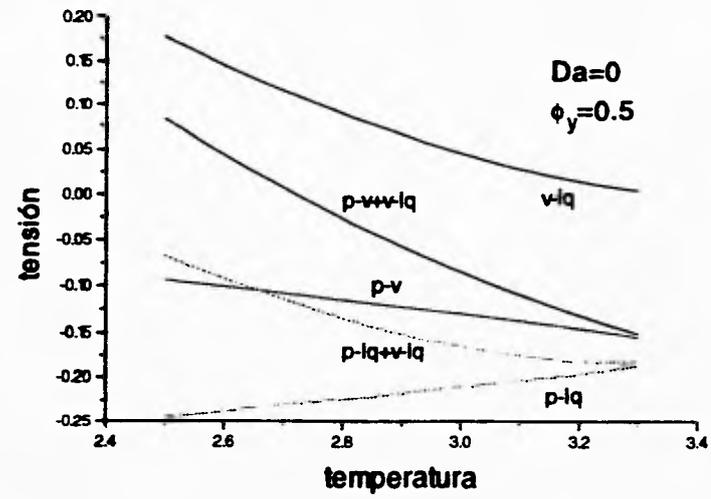


fig. 4.12b

evolución de la
tensión interfacial



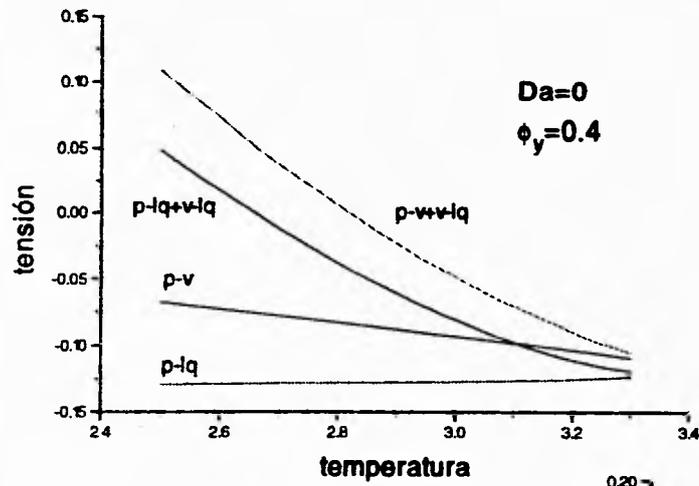
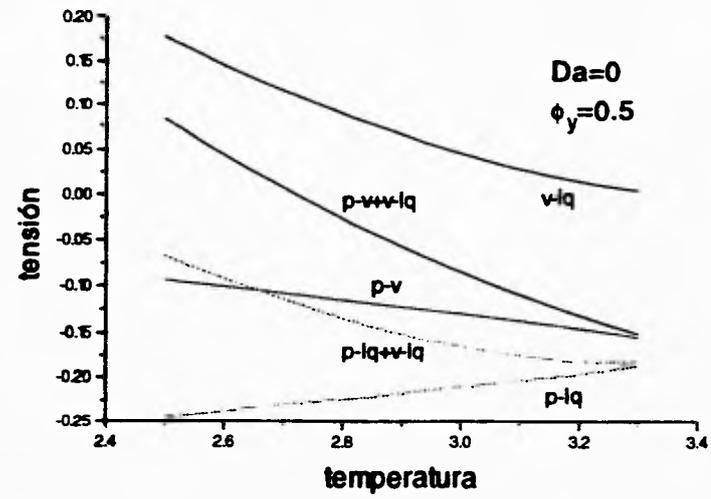


fig. 4.12b

evolución de la
tensión interfacial



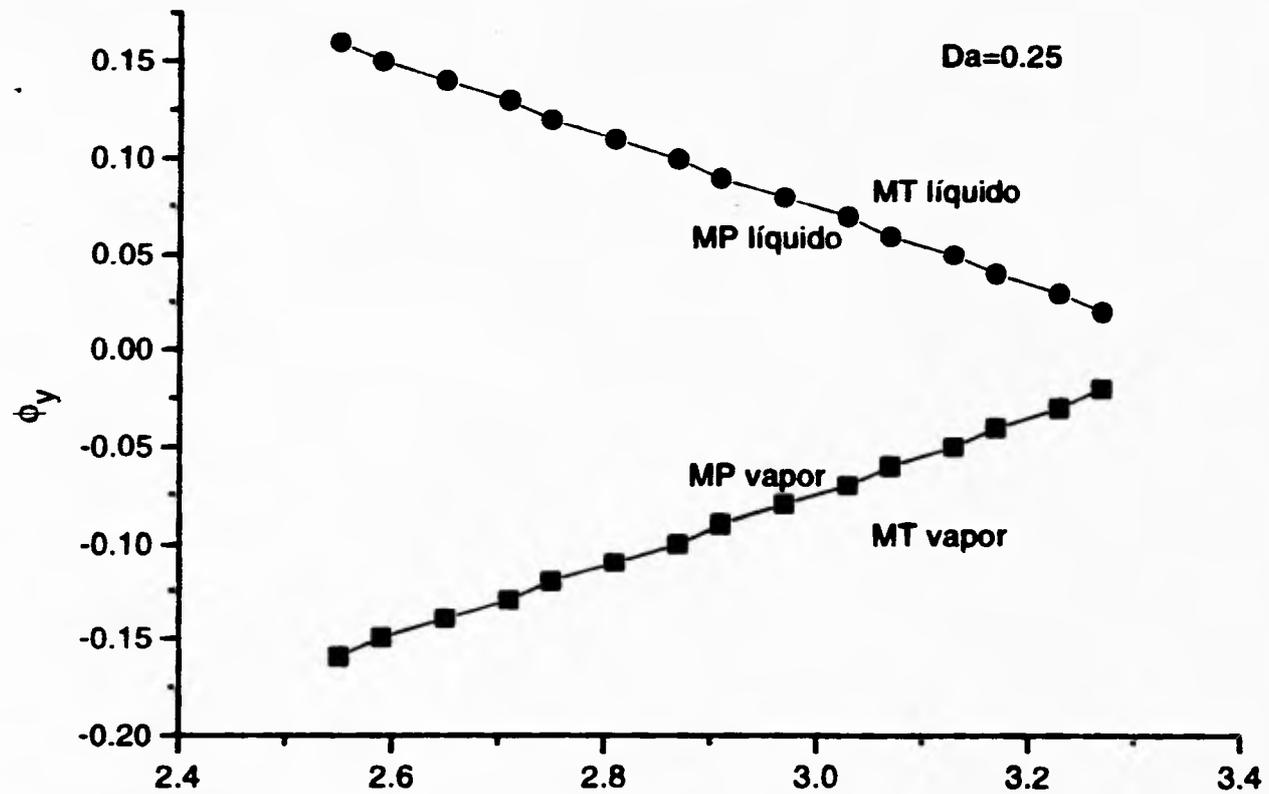


fig. 4.13

diagrama de mojado para una mezcla en presencia de un capilar

temperatura

MP= mojado parcial

MT= mojado total

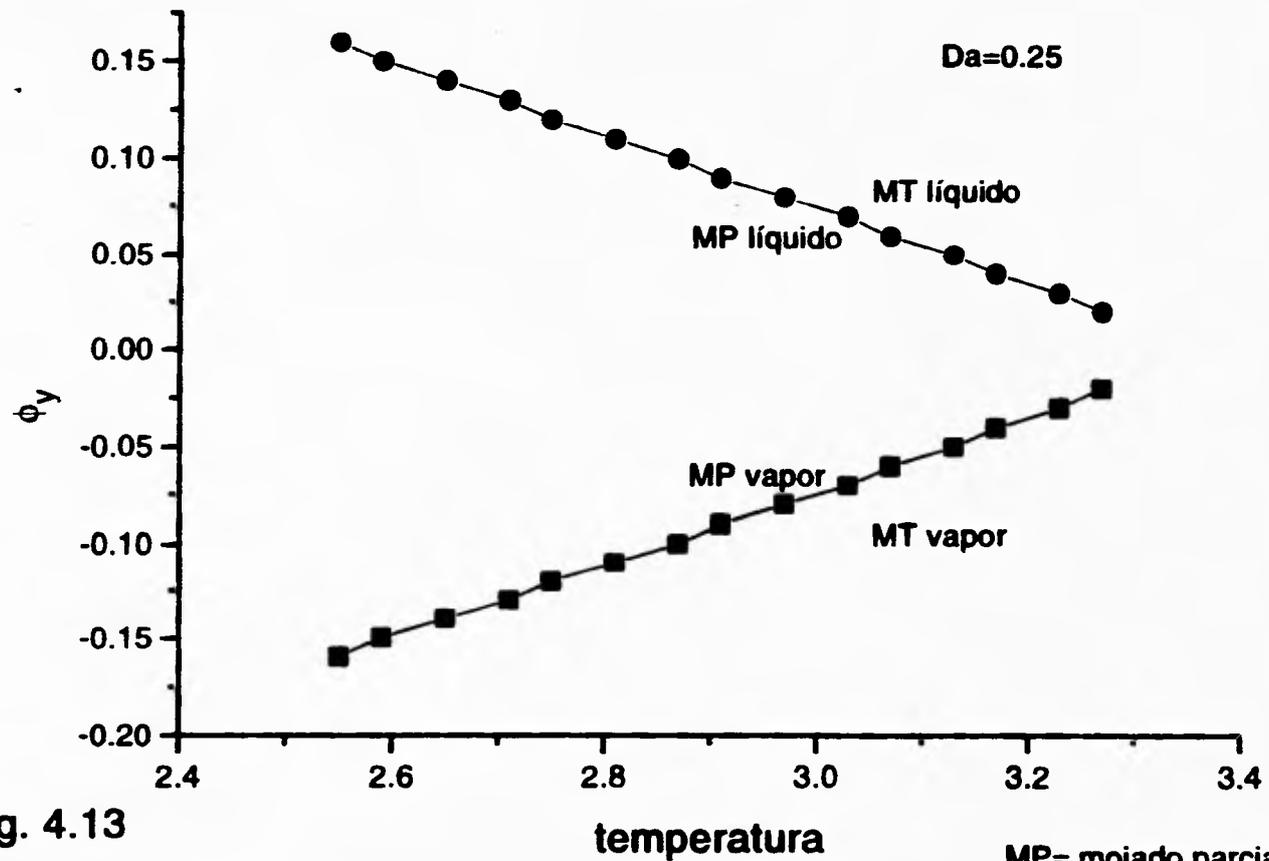


fig. 4.13
 diagrama de mojado para una
 mezcla en presencia de un capilar

MP= mojado parcial
 MT= mojado total

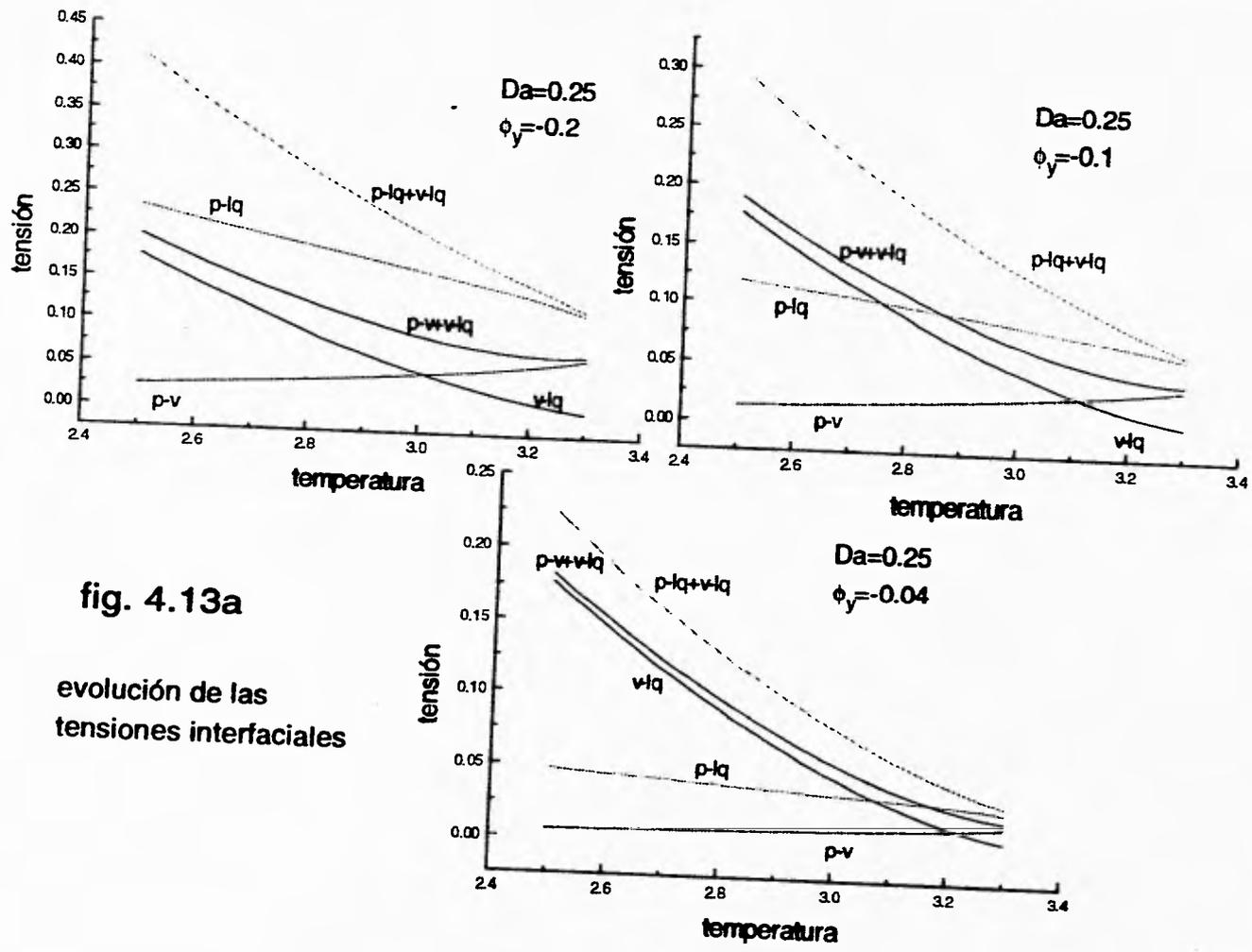


fig. 4.13a

evolución de las tensiones interfaciales

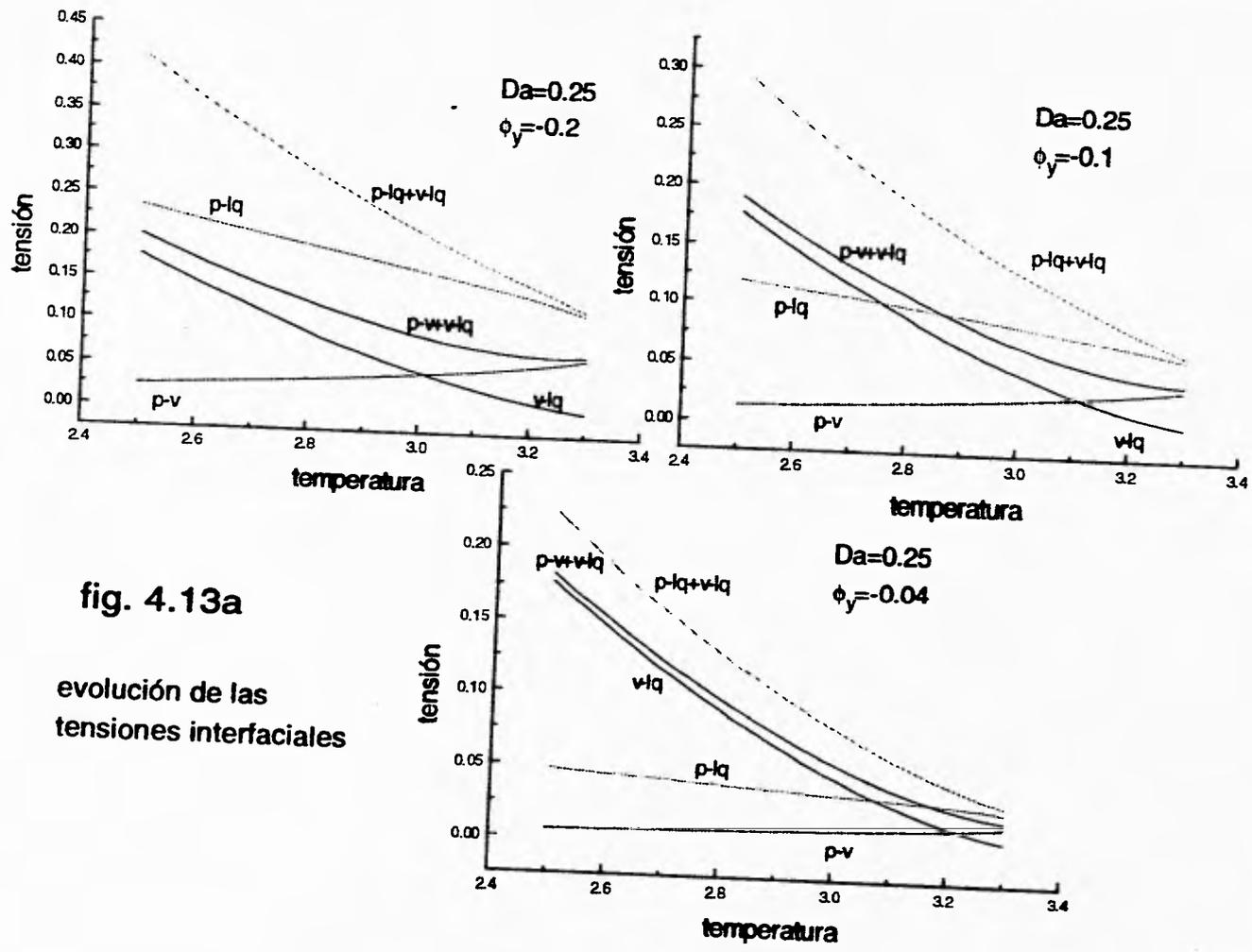


fig. 4.13a

evolución de las tensiones interfaciales

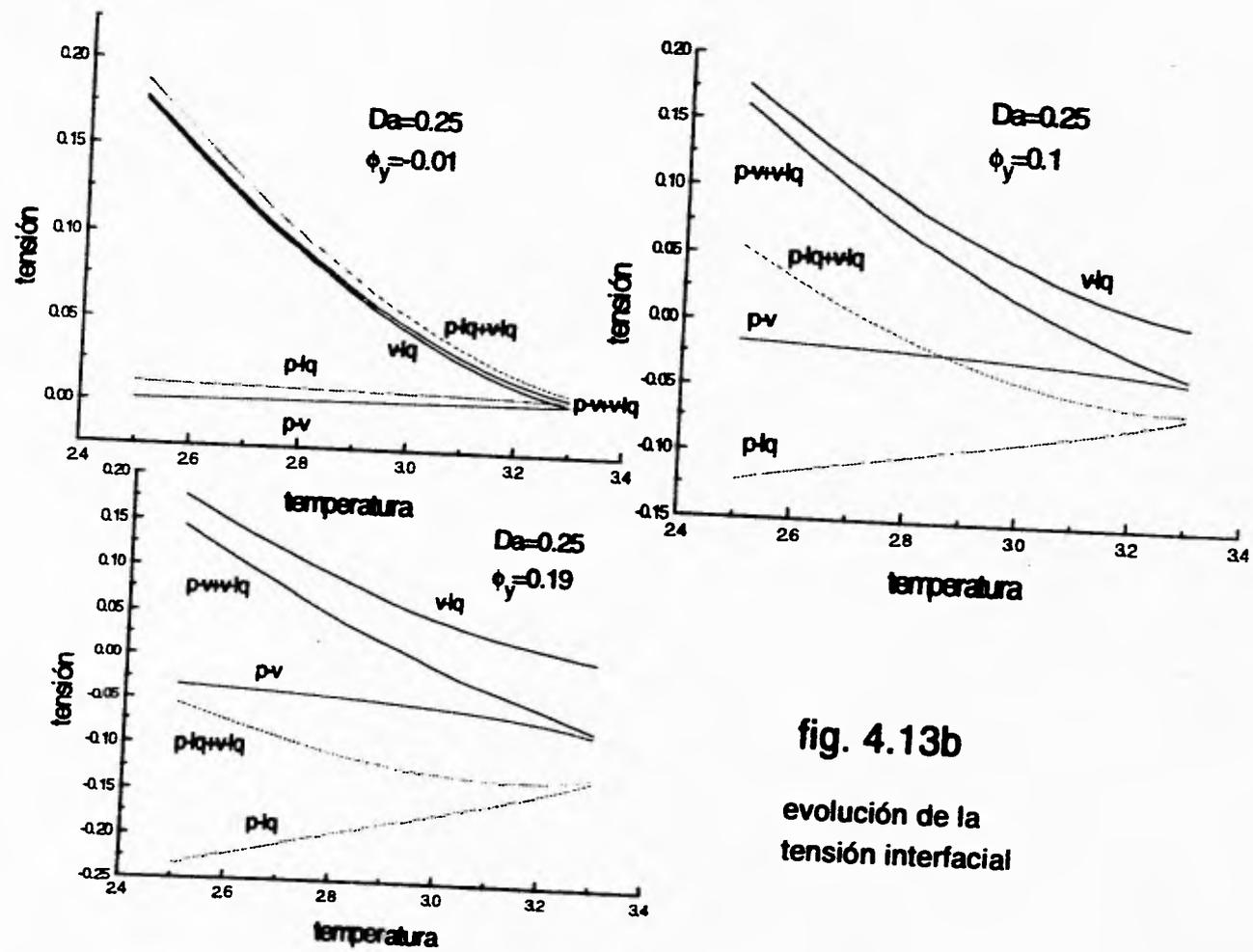


fig. 4.13b
 evolución de la
 tensión interfacial

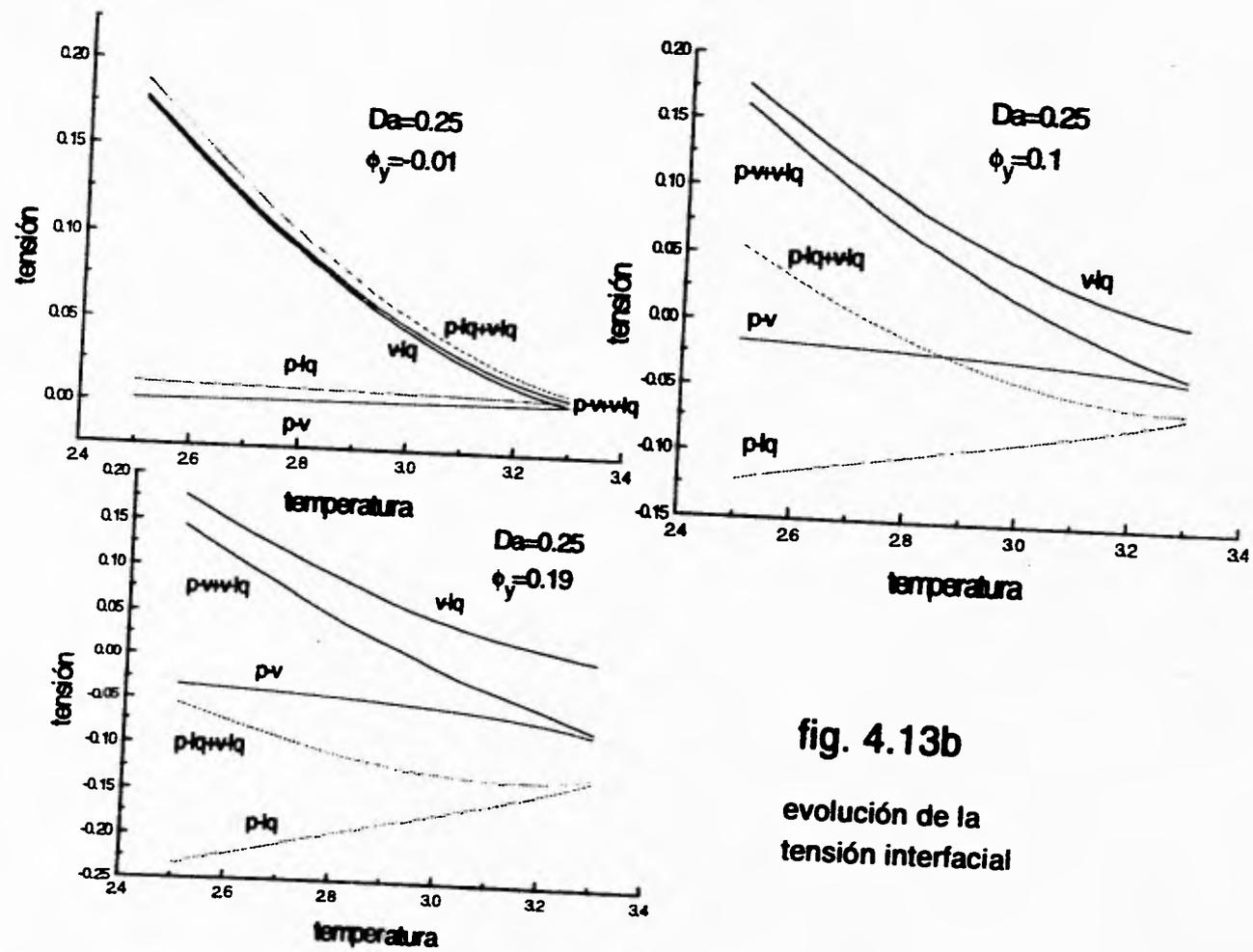


fig. 4.13b

evolución de la
tensión interfacial

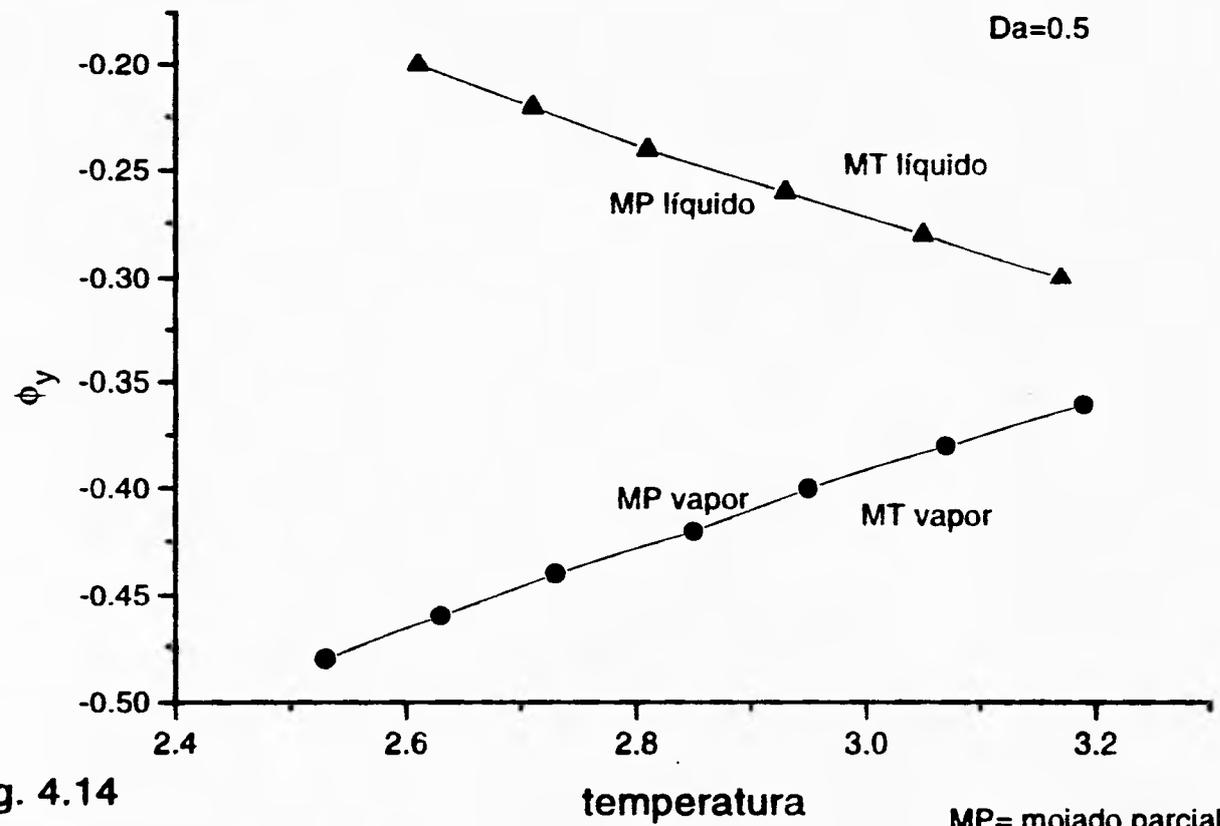


fig. 4.14

diagrama de mojado para una mezcla en presencia de una pared

MP= mojado parcial
MT= mojado total

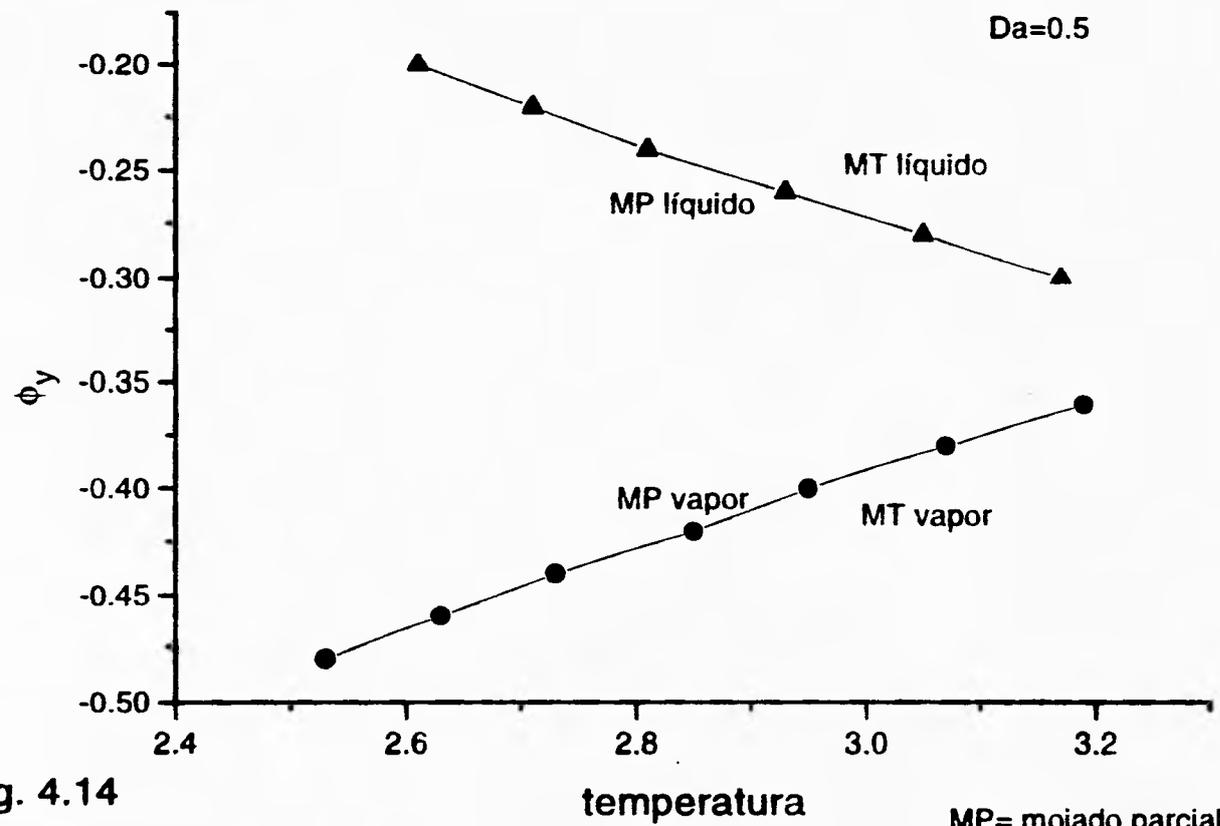


fig. 4.14

diagrama de mojado para una mezcla en presencia de una pared

MP= mojado parcial
MT= mojado total

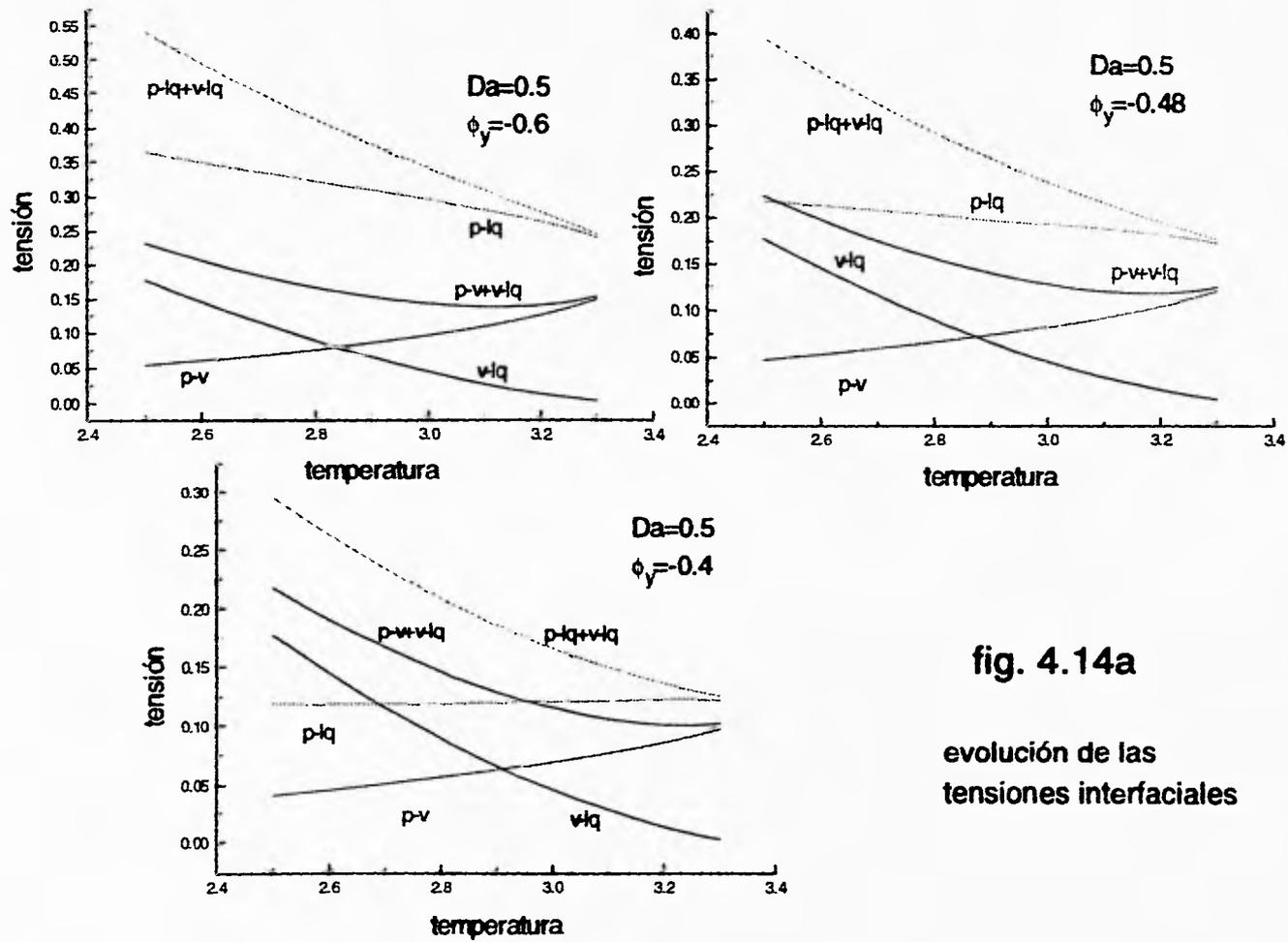


fig. 4.14a

evolución de las tensiones interfaciales

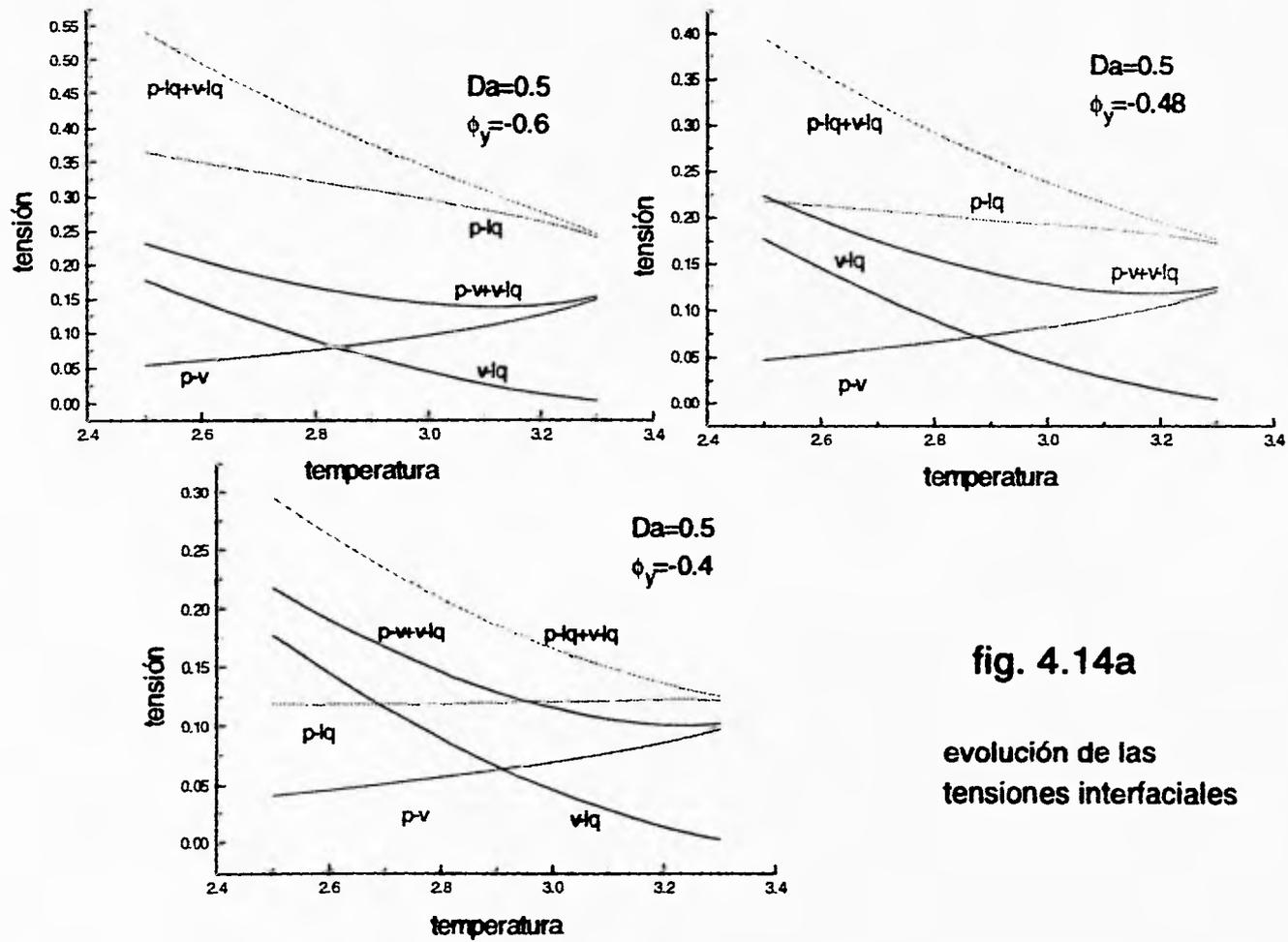


fig. 4.14a

evolución de las tensiones interfaciales

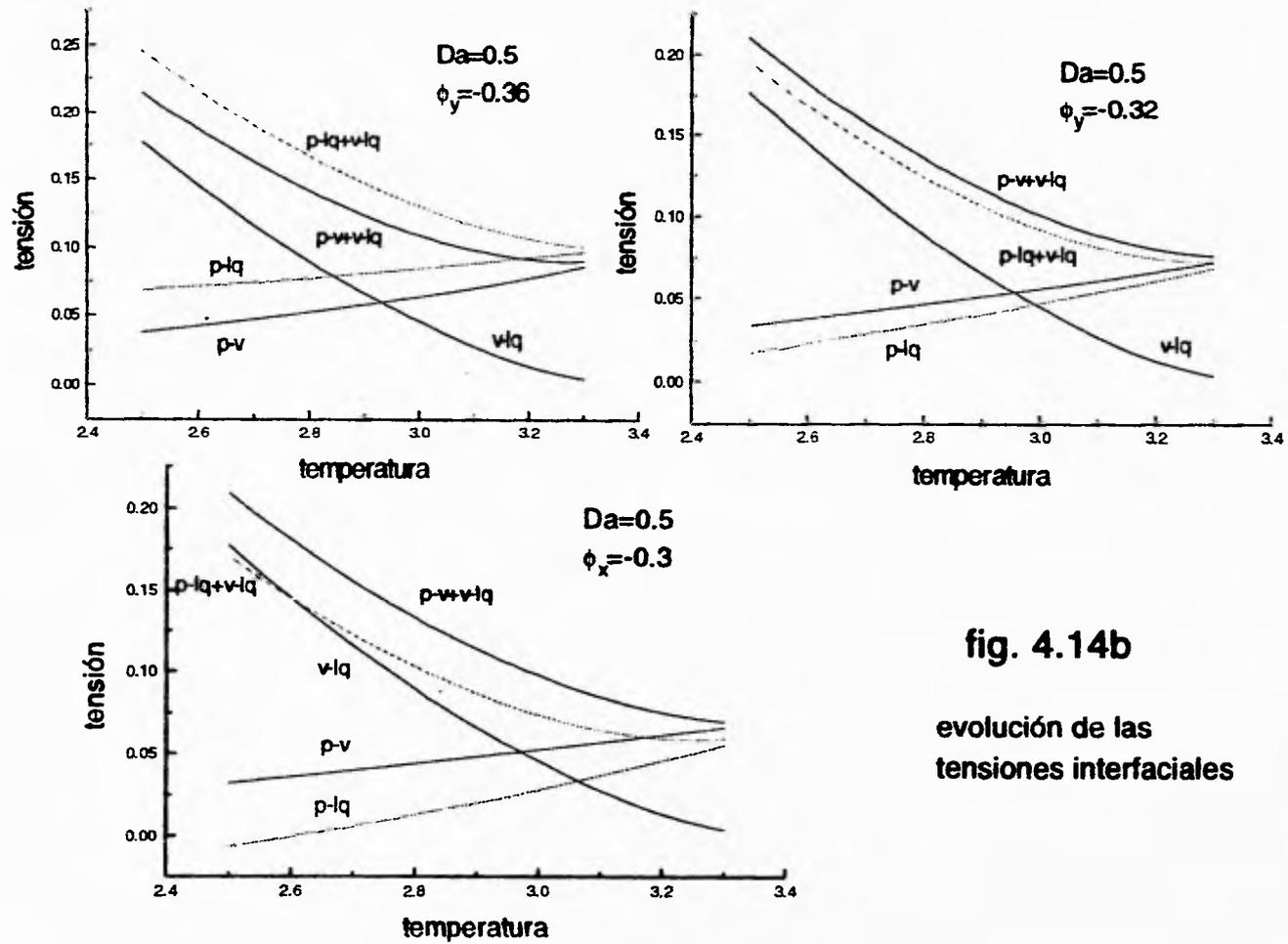


fig. 4.14b

evolución de las tensiones interfaciales

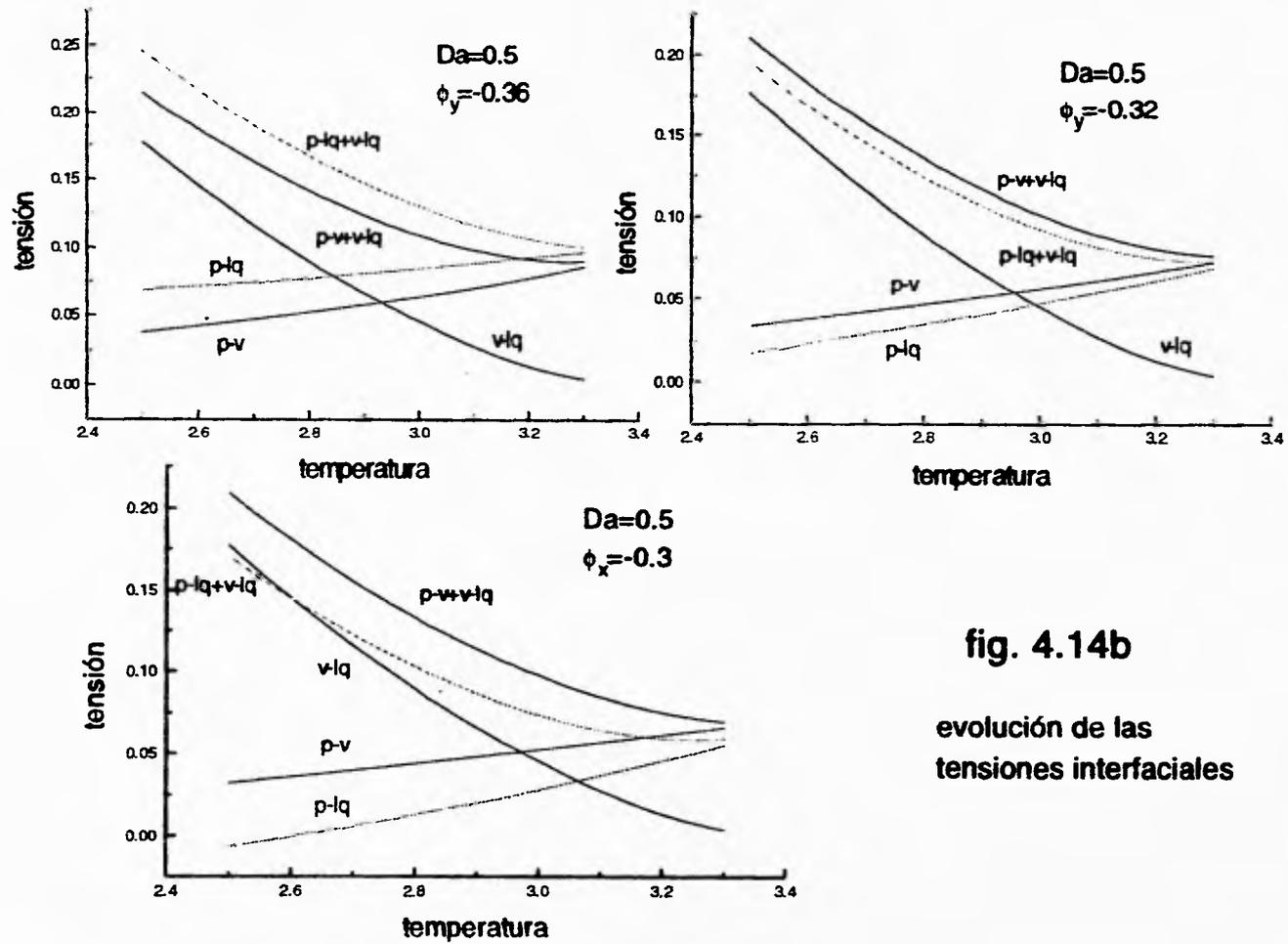


fig. 4.14b

evolución de las tensiones interfaciales

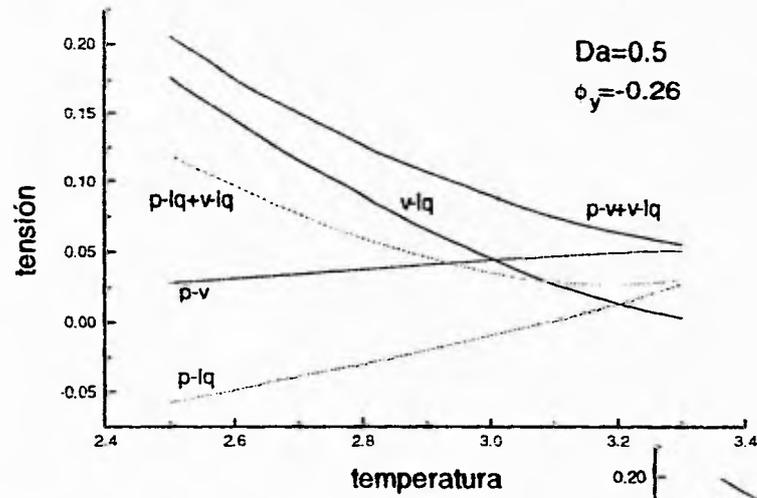
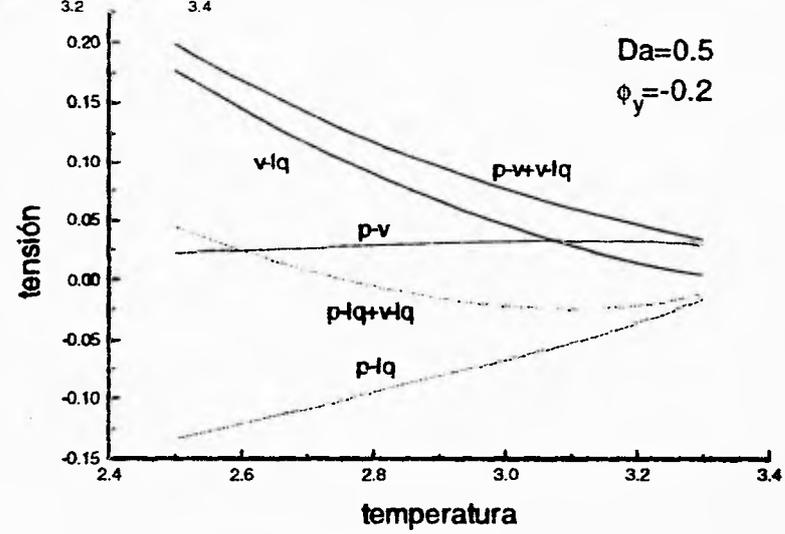


fig. 4.14c
 evolución de las
 tensiones interfaciales



Capilares

A continuación describiremos capilares con parámetros de exacerbamiento iguales entre sí pero potenciales de interacción distintos entre la pared colocada antes del primer plano de la malla y aquella después del n -ésimo plano. Se adjuntan a los diagramas de mojado², las gráficas que denotan la evolución de las tensiones interfaciales respecto a la temperatura. Por brevedad, decidimos mostrar las gráficas para alguno de los tres cortes que usualmente se presentan en cada diagrama de mojado.

Primero presentamos capilares con parámetros de exacerbamiento superficial igualmente nulos ($Da^1=Da^n=0$). Debido a que la segunda pared cuenta con igual número de parámetros que la primera, una inmediata diferencia de estos diagramas de mojado con los anteriores, es la existencia de una superficie de transición del régimen de mojado que se localiza en el espacio de los potenciales de interacción de ambas paredes en un par de ejes, y el eje de la temperatura a la cual se encuentra el sistema. Sin embargo, como se puede observar de la figura 4.15, el diagrama para un valor determinado del potencial de interacción de la segunda pared (un corte en la superficie de transición) resulta muy similar a aquel presentado por la mezcla en presencia de una sola pared. Tales cortes se encuentran desplazados verticalmente respecto al de una sola pared, debido a que entran en juego ahora los valores relativos de los potenciales de ambas paredes. Los tipos de transiciones (ver figuras 4.15a y 4.15b) son similares al diagrama con una sola pared. En regiones con valores suficientemente positivos del potencial de interacción de la primera pared (el otro potencial es constante para cada caso) se llevan a cabo transiciones de mojado parcial a total del líquido-A y para valores pequeños del potencial, es la fase vapor la que experimenta la transición de mojado, de parcial a total, naturalmente. Las regiones por arriba y por debajo de las dos superficies de transición del régimen de mojado presentan mojado total a cualquier temperatura de la fase líquido y vapor respectivamente. Las transiciones de mojado son todas de primer orden.

Cuando ambos parámetros de exacerbamiento son iguales a un cuarto ($Da^1=Da^n=1/4$), entonces obtenemos un diagrama de mojado como el mostrado en la figura 4.16. Donde se exhiben cortes para valores constantes del

²Las gráficas se adjuntan al final de la sección.

potencial de interacción de la pared tras el n-ésimo plano. Los tres diagramas (ver figura 4.16) están proyectados sobre los ejes de la temperatura y el potencial de interacción de la primera pared. El diagrama corresponde a dos superficies en el espacio T , ϕ_y^1 y ϕ_y^n . En la región entre ambas nos encontramos en un régimen de mojado parcial de las distintas fases fluidas, por encima de las superficies tenemos mojado total de la fase líquido-A y por debajo de ellas mojado total de la fase vapor (ver figuras 4.16a y 4.16b). Como ambos parámetros de exacerbamiento son iguales a un cuarto cada uno de los cortes no presenta ninguna curvatura, como en el caso de las paredes.

A partir de lo que conocemos respecto a los potenciales de interacción podemos analizar el diagrama de la manera siguiente. El diagrama con $\phi_y^n=0$, corresponde al diagrama con una sola pared, al variar el valor de este potencial, las curvas del corte considerado deben desplazarse para presentar la correspondiente transición de mojado. Por ejemplo, si $\phi_y^n = -0.1$, las transiciones de mojado de la fase líquido-A se realizan para valores del potencial de interacción mayores que en el caso $\phi_y^n=0$ pues para que el fluido sea preferido por las superficies, el otro potencial de la primera pared debe vencer el efecto de la segunda pared.

Para parámetros de exacerbamiento idénticos para las dos paredes con un valor mayor que un cuarto ($Da^1=Da^n=0.5$) tenemos el diagrama mostrado en la figura 4.17. La forma de cada corte de la superficie de transición de mojado es parecida a la descrita para la mezcla en contacto con una pared similar a las paredes de este capilar (ver la sección de paredes). Hacemos notar que para estos diagramas, la transición de mojado es fuertemente favorecida por los parámetros de la pared y que cada corte a potencial de interacción de la segunda pared constante ($\phi_y^n=cte$), presenta una zona de existencia de mojado parcial más pequeña en la medida que ese valor del potencial de interacción ϕ_y^n sea mayor. El orden de las transiciones es de primer orden pues éstas se llevan a cabo en general a temperaturas más bajas donde la pendiente de las curvas de las tensiones interfaciales son distintas (veanse las figuras 4.17a y 4.17b).

La figura 4.18 presenta el diagrama de mojado para un capilar cuyos parámetros de sus paredes son todos distintos entre sí. Los valores de los exacerbamientos se han escogido lo más diferente posibles para observar la competencia entre ambos parámetros ($Da^1=0$ y $Da^n=0.5$). La primera pared representa una pérdida de vecinos para la primera capa de fluido, mientras que la segunda pared representa un aumento en el número de coordinación para la n-ésima capa de fluido. La gráfica muestra cortes de la superficie de transición

para valores del potencial de interacción de la segunda pared ϕ_y^n constante (ver figura 4.18). La forma de cada corte del diagrama es similar a lo mostrado por un capilar con exacerbamientos iguales a cero. La región de mojado parcial para cada corte es más amplia para el caso de paredes completamente distintas que para el caso con exacerbamientos idénticos. Las regiones son similares a los diagramas anteriores. Para los valores grandes del potencial de interacción de la primera pared ϕ_y^l , hay una región de mojado total del líquido-A (ver figuras 4.18a y 4.18b); mientras que para los valores pequeños de ese potencial de interacción es la fase vapor la que se encuentra en el régimen de mojado total. Únicamente en la zona entre las dos superficies de transición se observa mojado parcial de ambas fases fluidas. La forma de los cortes de la superficie de transición, similares a la pared con exacerbamiento nulo, es así, debido a que el parámetro de interacción que se varía es aquel correspondiente a la ya mencionada pared. Naturalmente esto lo refleja el diagrama.

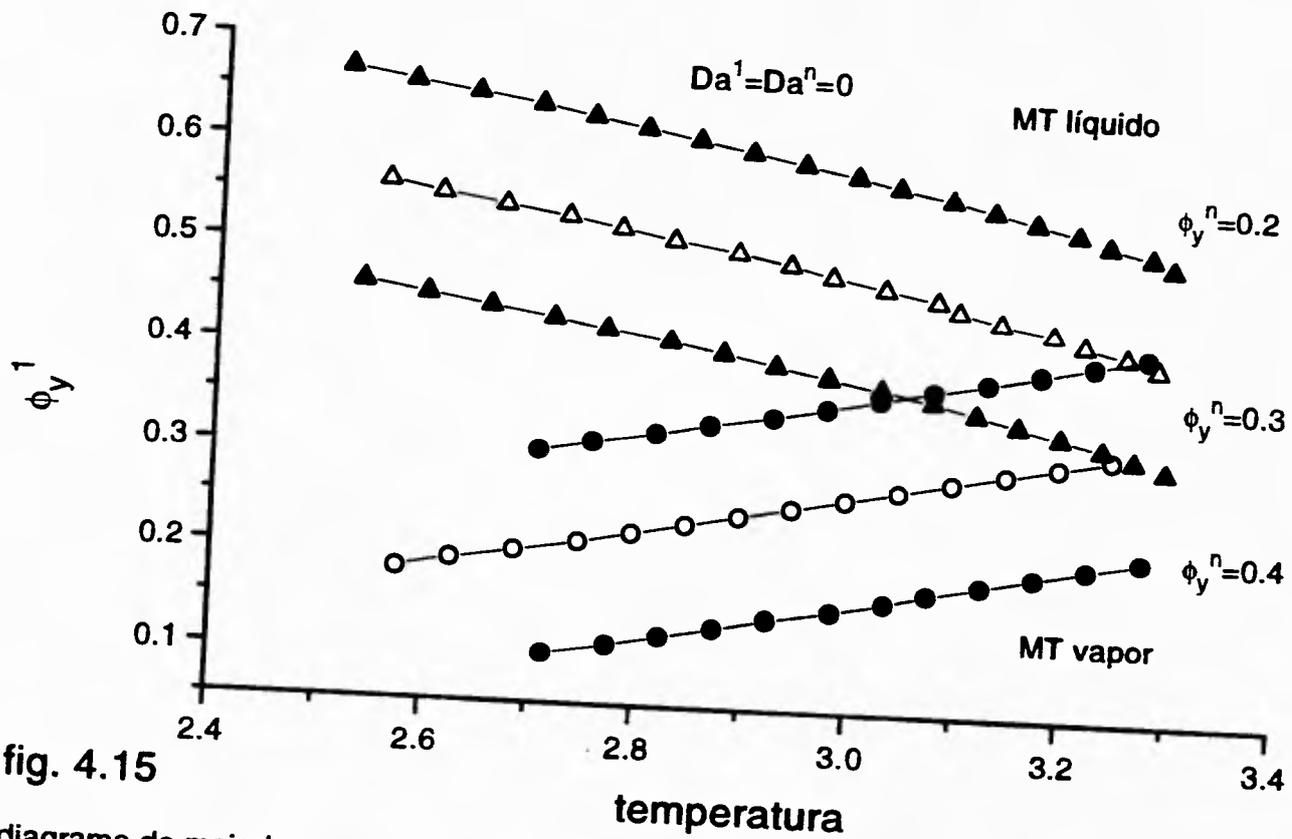


fig. 4.15

diagrama de mojado para un capilar

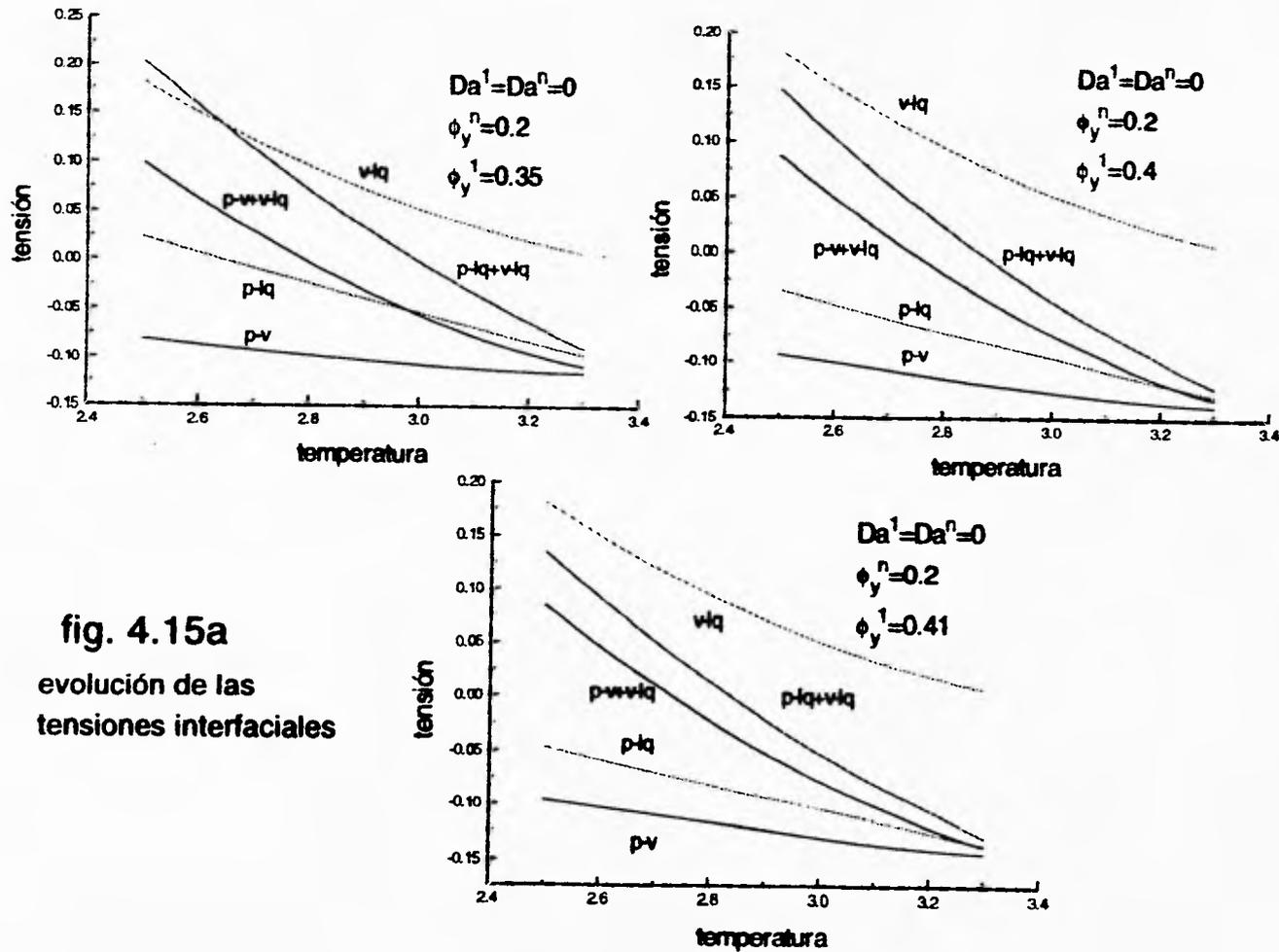


fig. 4.15a
 evolución de las
 tensiones interfaciales

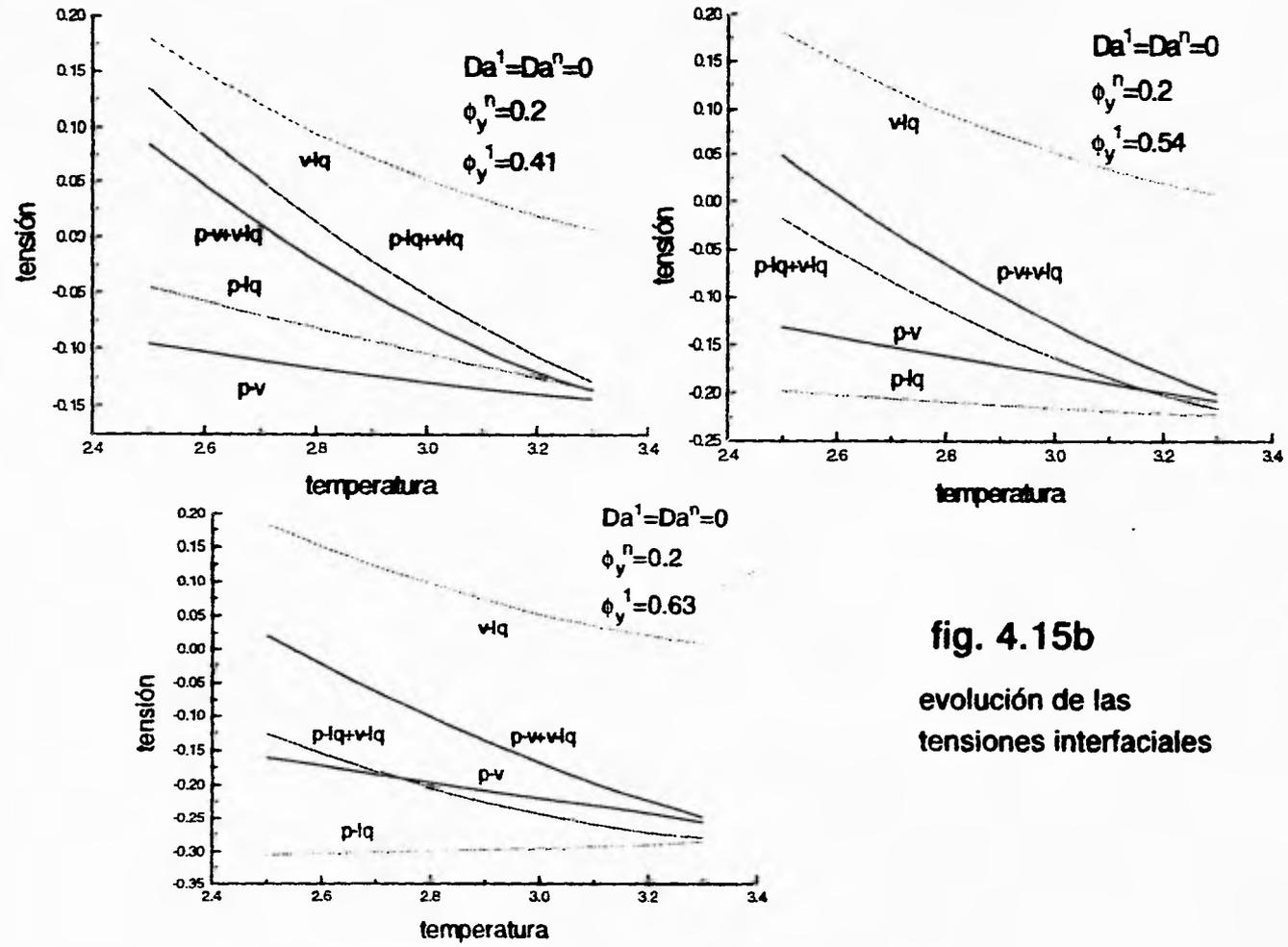


fig. 4.15b
 evolución de las
 tensiones interfaciales

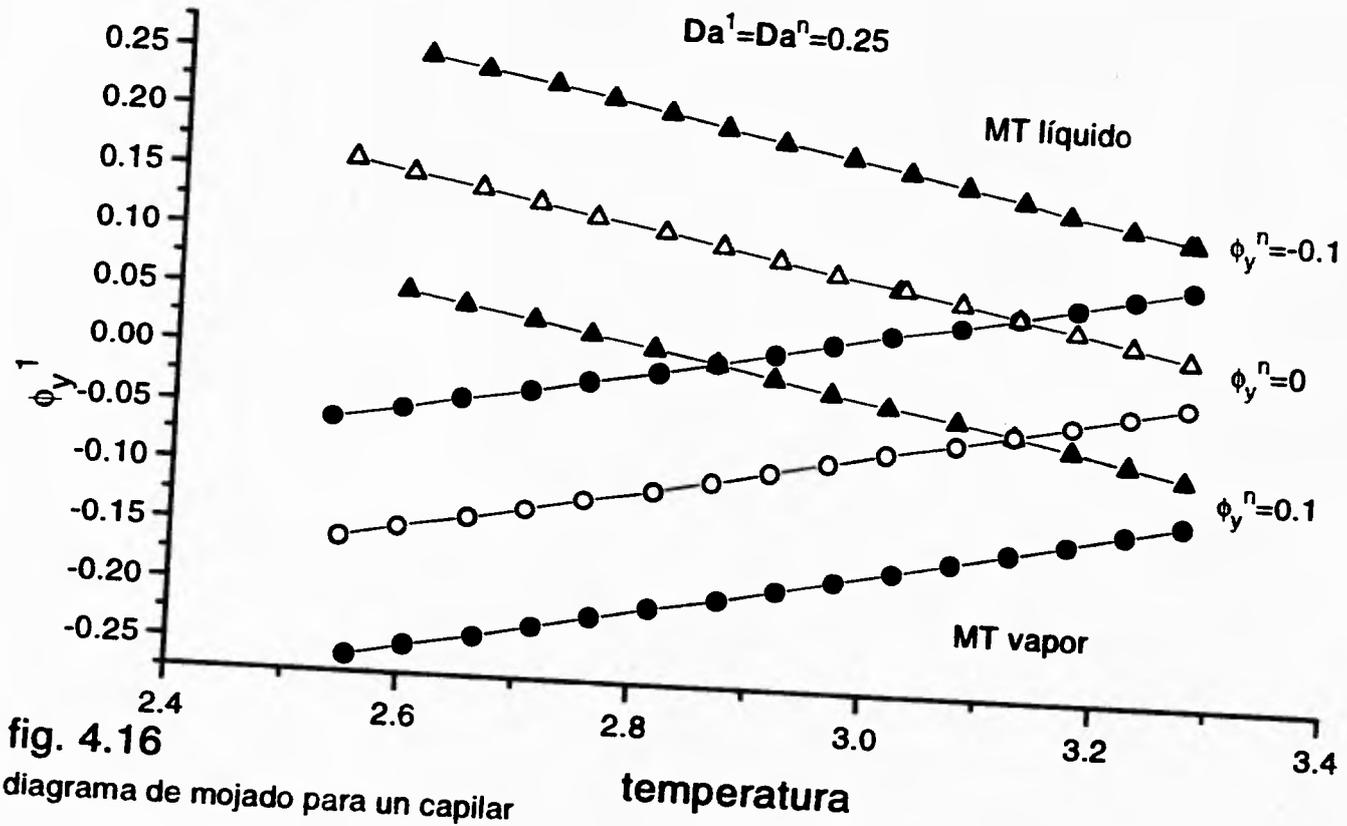


fig. 4.16
 diagrama de mojado para un capilar

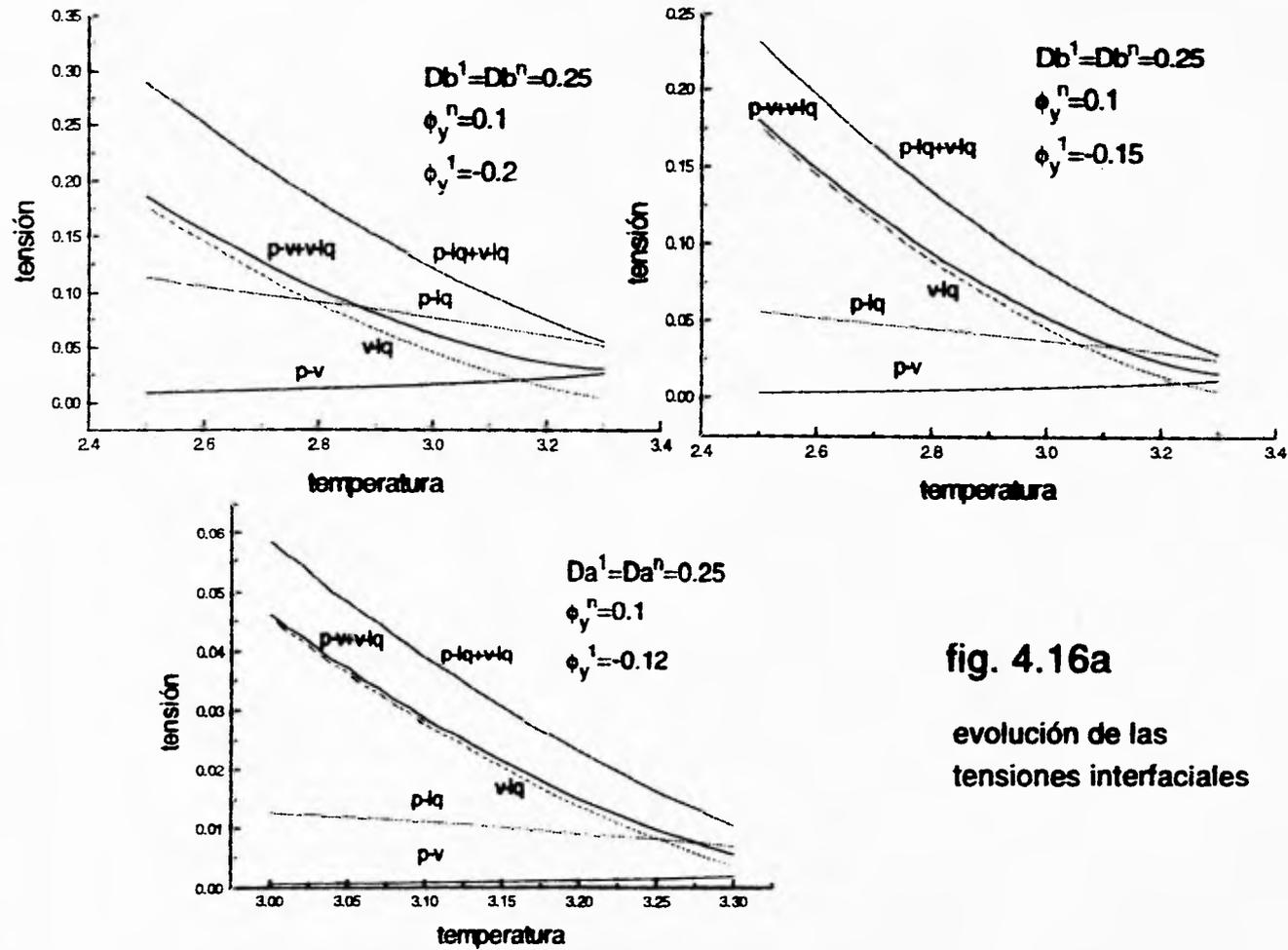


fig. 4.16a

evolución de las tensiones interfaciales

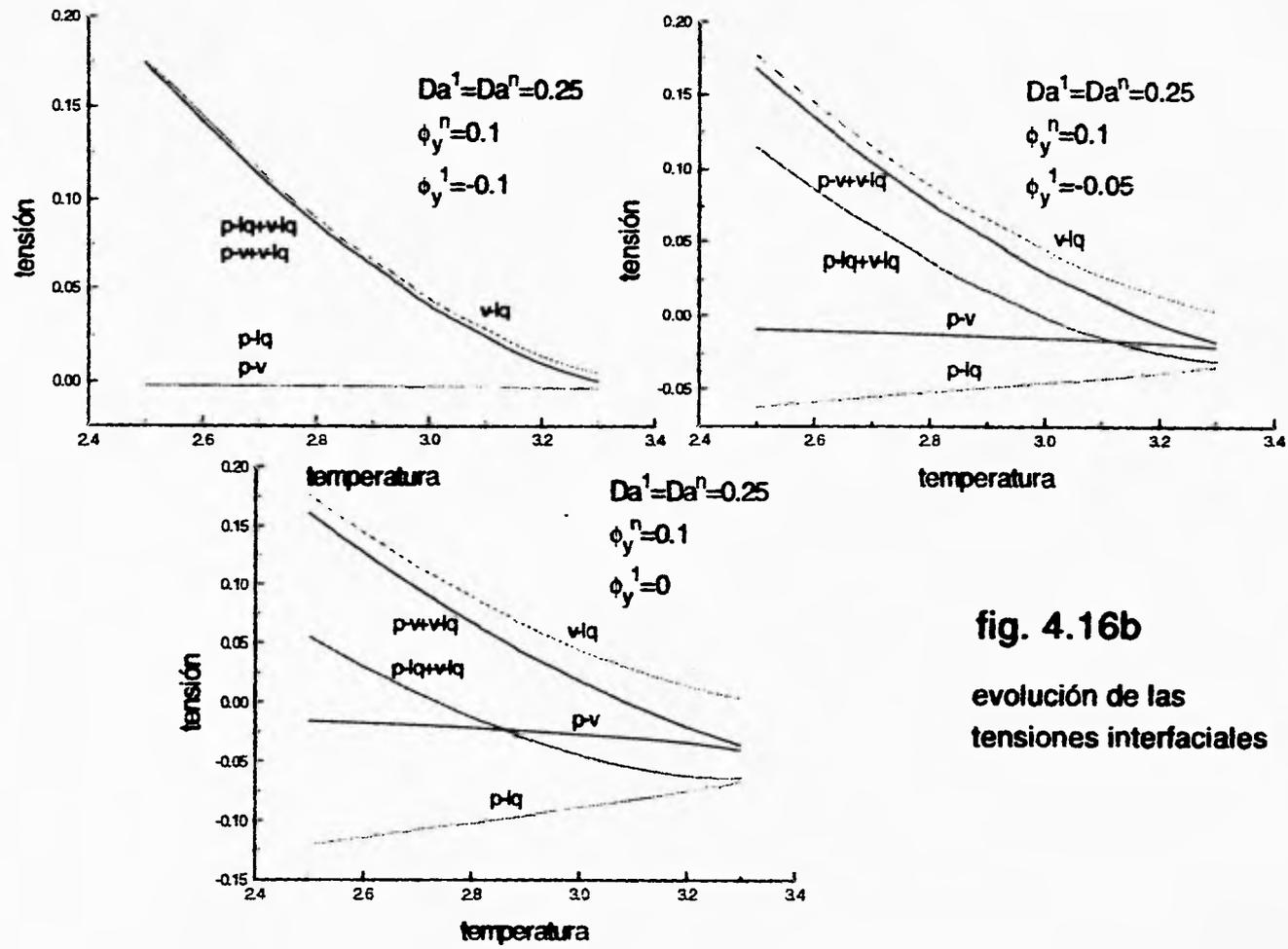


fig. 4.16b

evolución de las tensiones interfaciales

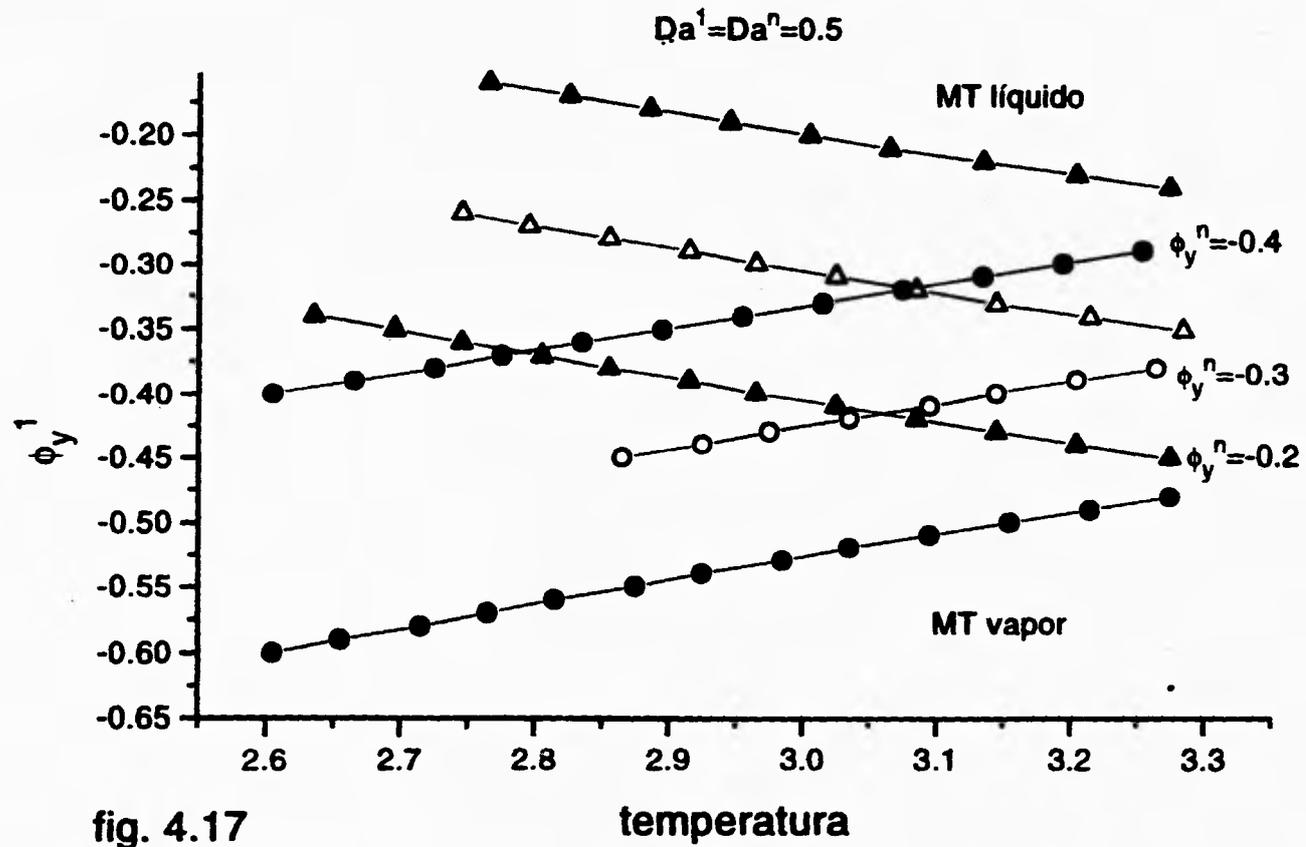


fig. 4.17
diagrama de mojado para un capilar

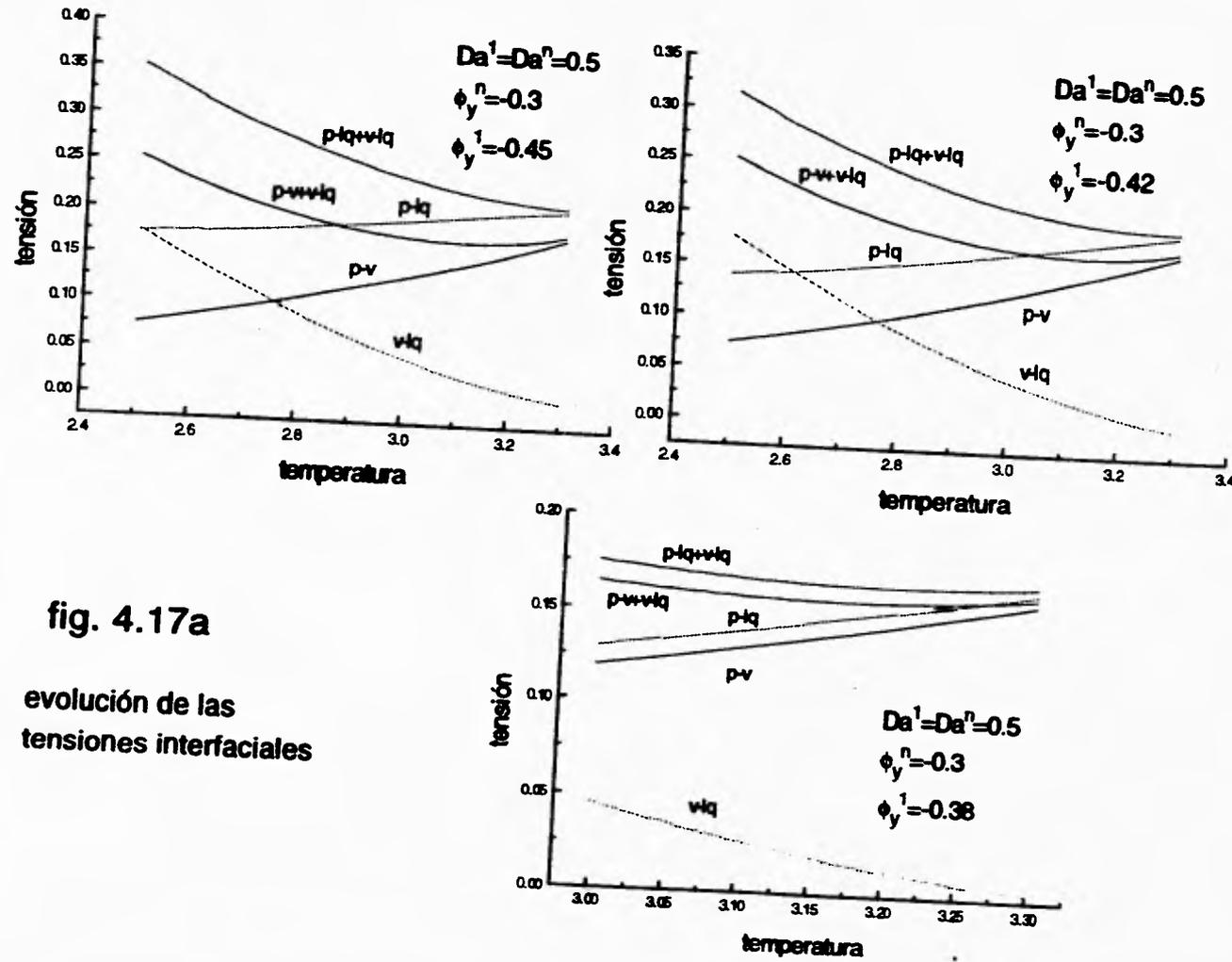


fig. 4.17a
 evolución de las
 tensiones interfaciales

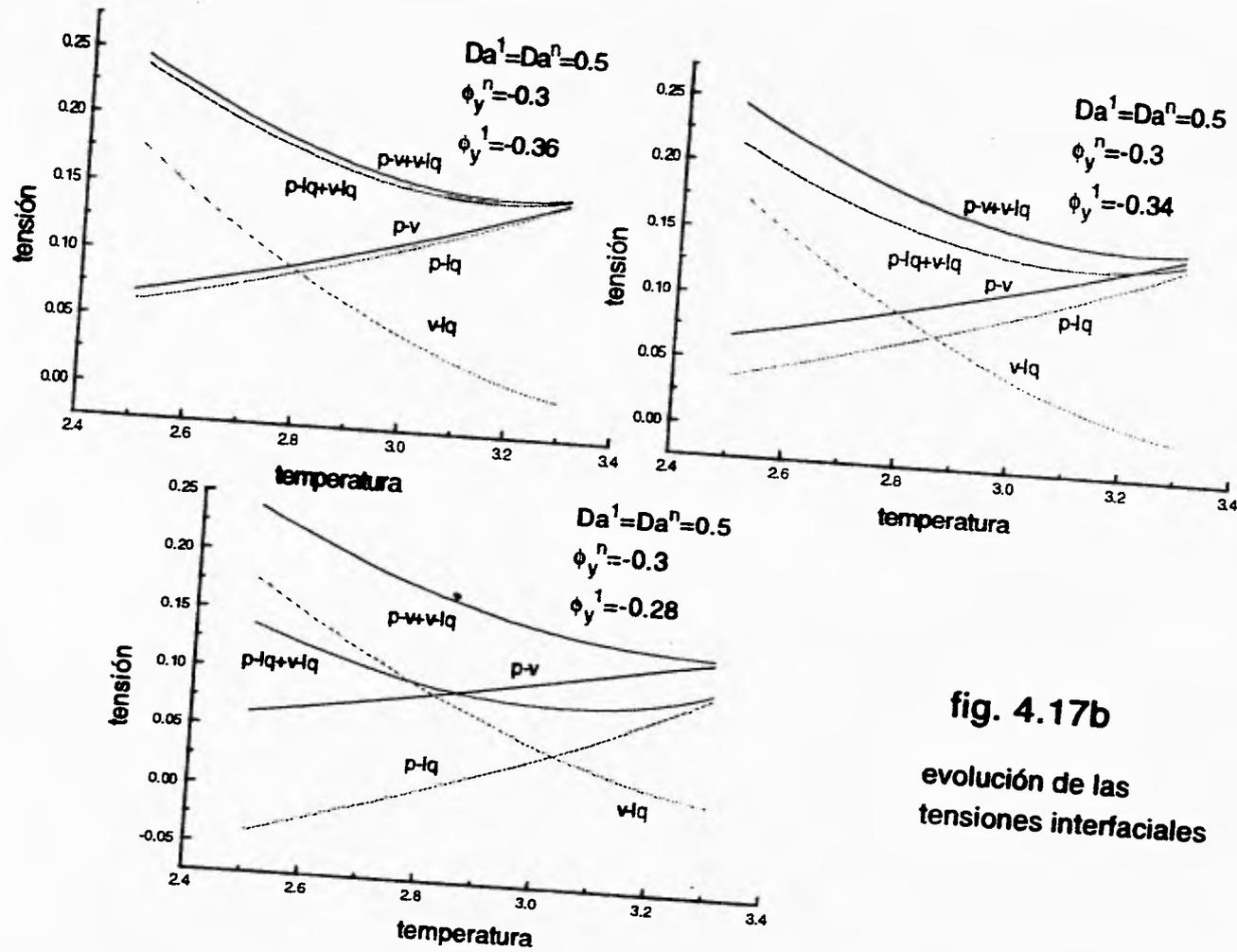


fig. 4.17b

evolución de las tensiones interfaciales

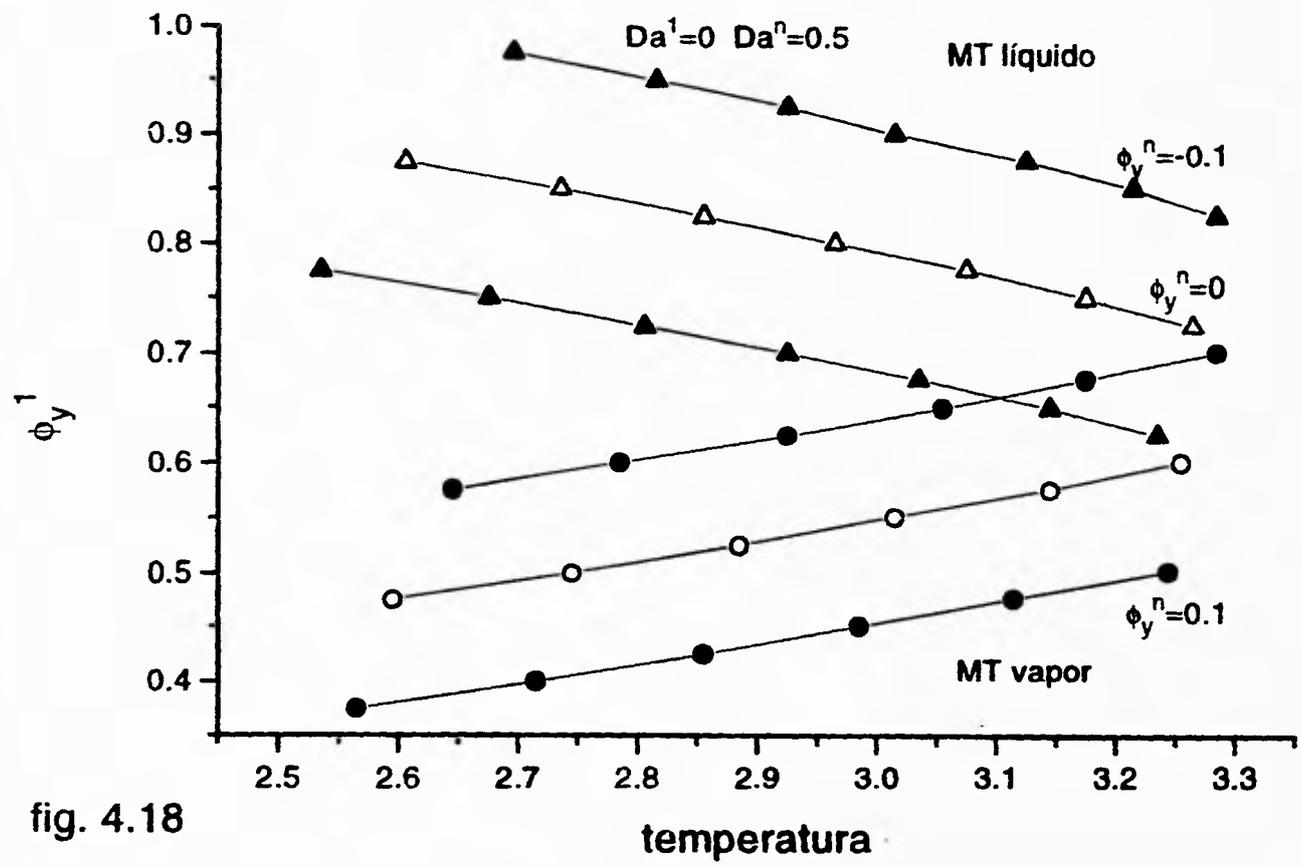


fig. 4.18

diagrama de mojado para un capilar

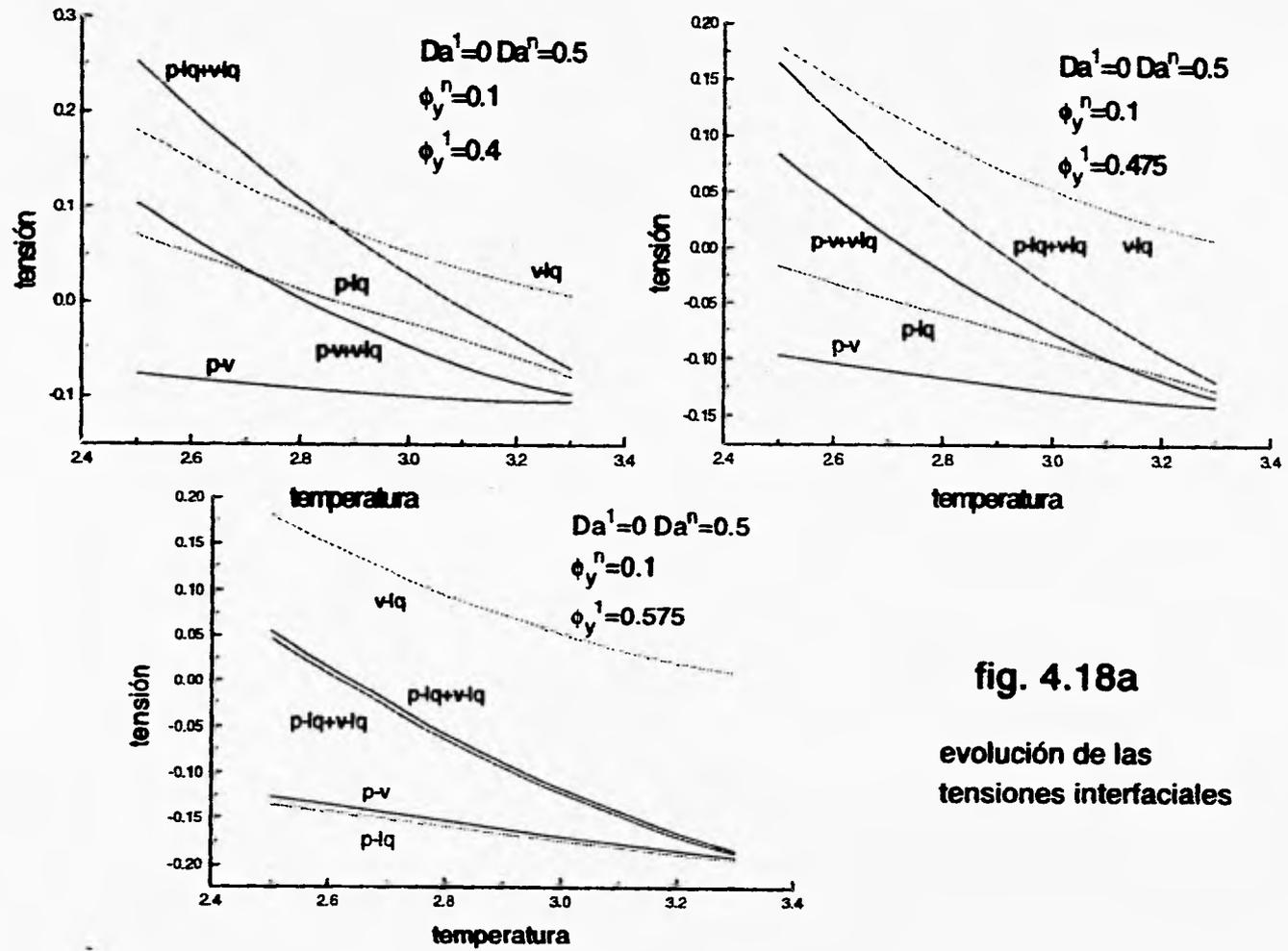


fig. 4.18a

evolución de las tensiones interfaciales

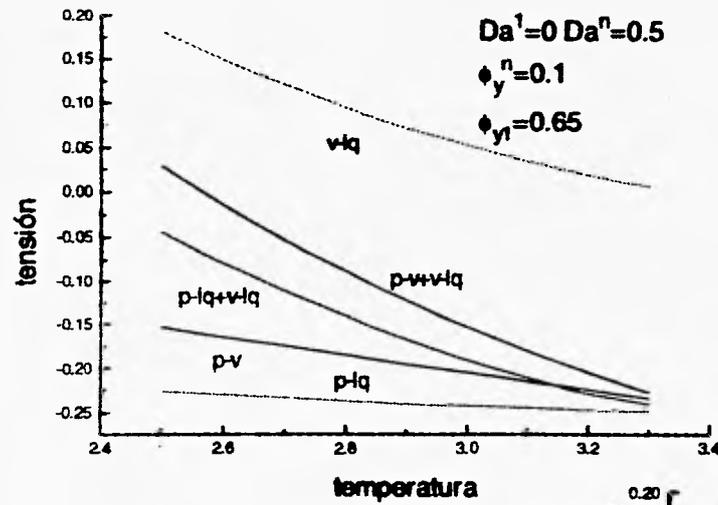
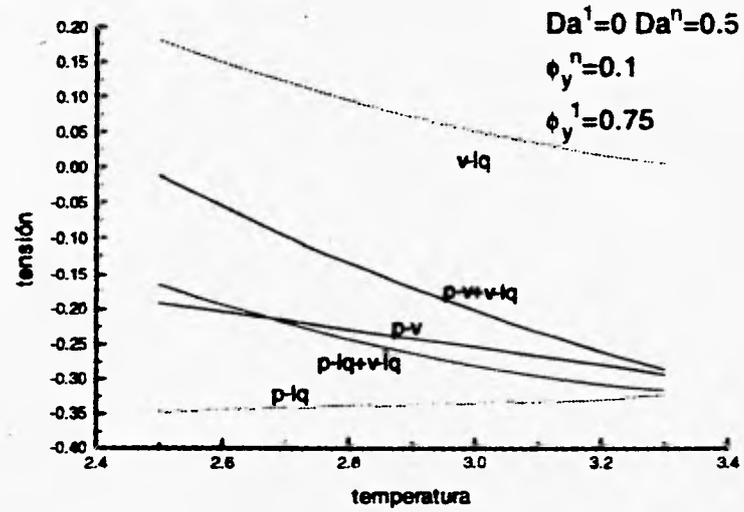


fig. 4.18b
 evolución de las
 tensiones interfaciales



5 Conclusiones

El desarrollo de este trabajo está encaminado al estudio de las propiedades de mojado de sistemas fluidos confinados en capilares. Los resultados presentados en el capítulo cuatro nos ofrecen una visión general, de cómo los parámetros asociados a las paredes pueden modificar el comportamiento de la región interfacial. Los resultados obtenidos para los sistemas trabajados en relación con esa familia de valores de los parámetros de la pared nos ofrecen una variedad de comportamientos que abarcan sistemas para los cuales existe un régimen de mojado permanente para toda temperatura (ya sea mojado total o parcial) y regiones donde existe una transición de un régimen al otro (de parcial a total y en un caso de total a parcial), así como transiciones de ambos órdenes; de primer y segundo orden (transición discontinua y transición continua).

Es importante señalar que una comparación de los resultados arrojados por el modelado del sistema escogido con los resultados experimentales existentes para fluidos contenidos en capilares, no es del todo directa pues las simplificaciones usadas (aproximación de campo medio) y las simetrías propias de los modelos de malla con los que se trabajó introducen resultados artificiales. Debido a lo anterior debemos considerar entonces que los resultados tienen un carácter cualitativo. En ese sentido, el modelo es capaz de generar comportamientos observados en la naturaleza, a excepción de lo relativo al segundo orden de las transiciones obtenido, el cual no ha podido confirmarse experimentalmente.

Otra cuestión importante a discutir resulta de la valoración en cuanto a cómo afectan los parámetros de la pared al comportamiento interfacial. Aquí es esencial comparar con modelos discretos resueltos bajo condiciones distintas. Los trabajos de Talanquer (ver referencia 5), Roquero (ver referencia 6) y Pérez (ver referencia 7) nos ofrecen dos sistemas distintos al presente, que nos permite dar cuenta de la importancia de los parámetros de la pared. El primero consiste en una malla perfectamente empaçada a la cual se le ha impuesto una condición de equilibrio químico que corresponde a la presencia de una reacción de adición simple. Esto provoca una reducción considerable en los grados de libertad. Su mezcla binaria (que en realidad es una mezcla ternaria perfectamente empaçada, con un producto inerte) en contacto con una sola pared exhibe un comportamiento muy distinto al mostrado por una mezcla

binaria sin reacción que se presentó en el capítulo cuatro (con los parámetros de interacción a, b y c idénticos por supuesto); el sistema reaccionante muestra la existencia de transiciones de segundo orden para intervalos extensos del parámetro de exacerbamiento (D_a), mientras que en el caso de la mezcla binaria simple con una pared tiene transiciones de primer orden exclusivamente (para el intervalo estudiado). Cuando colocamos a la mezcla en un capilar, la segunda pared no es capaz de inducir las transiciones de segundo orden y sólo nos genera una superficie de transición de mojado que preserva la forma del diagrama de la pared original (para paredes con exacerbamientos superficiales idénticos). En general sus diagramas de mojado son más asimétricos que los aquí presentados; lo anterior tiene una explicación con base en lo descrito en los capítulos dos y tres de la presente tesis. El perfil de densidades depende de las condiciones de equilibrio del bulto del sistema. Al introducir la reacción, tales condiciones cambian generando un diagrama de fases distinto que tiene un punto crítico superior pero ahora es bastante asimétrico respecto al del modelo de mezcla simple.

El modelo de la mezcla binaria simple tiene a dos de las tres especies presentes como independientes (la otra es vacío y tiene un valor de $1-x-y$), mientras que la mezcla reaccionante, sólo presenta a una de las especies como independiente (las otras dos se relacionan por el empaquetamiento y por la condición de equilibrio químico). Recordar lo anterior es importante para explicar las diferencias que presentan los modelos en términos de los efectos inducidos tanto por una reacción química como por la presencia de dos paredes en el comportamiento del mojado.

Para una mezcla binaria, resulta más fácil inducir modificaciones en su comportamiento superficial con una reacción química que introduciendo al sistema en un capilar.

Si ahora centramos nuestra atención en el modelo más simple del componente puro (modelo de Ising $1/2$) notaremos un comportamiento disímil respecto a lo anteriormente señalado. El diagrama de mojado en presencia de una pared arroja ambos tipos de transiciones. A este modelo ya no se le puede poner una restricción de equilibrio químico pues el empaquetamiento ha reducido las concentraciones independientes a una sola. Pero al confinar al sistema entre dos paredes (el capilar), se observan cambios inesperados en la forma general del diagrama de mojado que no se observan en ningún otro diagrama; estas modificaciones reflejan una dependencia delicada de las propiedades de mojado de los parámetros de las paredes. Cuando los perfiles de densidad tienen muchos grados de libertad, una interacción de corto alcance como lo es aquella que presenta el fluido con las paredes no es capaz de inducir grandes modificaciones en el mojado, simplemente aumenta las dimensiones

Conclusiones

del diagrama (a superficies por ejemplo). Cuando los perfiles tienen pocos grados de libertad para modificarse, entonces los valores de los parámetros de la pared se vuelven importantes.

Para el capilar que contiene a una mezcla binaria simple podemos concluir que si el valor del parámetro de exacerbamiento superficial aumenta entonces la transición de mojado (a mojado total) se verá favorecida. Esto es debido a que las interacciones intermoleculares se ven reforzadas por la presencia de la pared. La fase que moje dependerá del valor del potencial de interacción que favorezca o no concentraciones altas próximas a la superficie del componente sobre el cual actúa. Las demás especies no se verán afectadas, lo que permite comparar resultados cuando se tengan potenciales que actúen sobre distintas especies, dependiendo el resultado final de las concentraciones relativas de los componentes y las diferencias entre los potenciales que actúan sobre el fluido.

Otro factor que contribuye a la inexistencia de transiciones de segundo orden en los capilares de la mezcla binaria es consecuencia de que las paredes tienden a incrementar el efecto de las interacciones moleculares favoreciendo el mojado a bajas temperaturas, cuando las curvas de las tensiones poseen pendientes muy distintas entre ellas y por lo tanto las intersecciones originarán una transición discontinua. Lo mismo puede decirse de valores para el potencial de interacción muy grandes (positivos o negativos, en especial cuando no hay exacerbamiento superficial).

Los capilares de mezclas binarias presentan un comportamiento que en general está de acuerdo con las predicciones de Cahn. La transición de mojado se presenta al aumentar la temperatura y se lleva a cabo a temperaturas cercanas a la crítica.

Perspectivas

Cabe realizar una anotación en lo concerniente a los alcances y limitaciones del modelo. Mientras el modelo predice una gran variedad de comportamientos existe una objeción que puede hacerse. En las cercanías del punto crítico, la función de correlación (como es bien sabido), tiende a infinito. Esto nos obliga a pensar bien en la validez de la forma propuesta para los perfiles de densidad que emplea el modelo. El considerar primeros vecinos es cuestionable. Sin embargo se puede responder esta cuestión con lo siguiente: Si el modelo predice cualitativamente bien al fenómeno de mojado, esto significa que predicciones realizadas con modelos más finos y por lo tanto más complicados solo modificarán los detalles del diagrama (como pueden ser los

órdenes de la transición). Cuando se busca una comprensión general del fenómeno de mojado, emplear este tipo de modelos resulta muy adecuado por la información que proporciona.

En la introducción se mencionaron dos pasos hacia la comprensión del fenómeno de mojado. En realidad se ha omitido un tercero, puesto que no es cubierto en el presente trabajo. Consiste en descubrir el comportamiento global de un tipo de región interfacial cuando lo que se varía es la naturaleza misma del sistema. Entonces, es posible resumir toda la información en un diagrama global en un espacio de interacciones apropiado, donde se puede asociar un punto a cada mezcla fluida y combinación de mezcla y paredes. Claro que esto nos obliga a considerar un gran número de tipos de diagramas de fases, como los contenidos en el trabajo de Talanquer (ver referencia 5) y a cada uno realizar el tratamiento descrito en este trabajo. Así se podría generalizar resultados sobre los parámetros de interacción y realizar entonces algunas predicciones con mayor base.

Por otro lado, el conjuntar el trabajo aquí presentado con aquel realizado por Roquero (ver referencia 6) muestra evidencia clara que resultaría muy interesante combinar capilares con sistemas reaccionantes para el caso de mezclas binarias pues se tendrían las condiciones en que ambos efectos son importantes.

Por último hay un caso que no se ha mencionado y consiste en el tratamiento de mezclas binarias en equilibrio de tres fases, trabajo realizado sin la presencia de pared alguna por Pérez (ver referencia 7), que podrían confinarse en capilares. Aquí el número de tensiones interfaciales aumentaría a seis, lo que promete un análisis muy complicado.

Referencias

Las publicaciones consultadas durante la realización de este trabajo se han dividido en dos clases. La primera consiste en referencias hechas sobre algún aspecto muy particular tratado en el texto de la presente tesis y están numeradas. Existe además un segundo grupo de publicaciones a las que no se ha aludido explícitamente hasta este momento porque más que emplear alguna información específica, se han usado como guías para alguna sección completa, etc.

Referencias

- 1 Young, T. 1805, Philos. Trans. R. Soc. London **95**, 65.
- 2 Calh, J., E. Chem. Phys., **66**, 3667
- 3 Dietrich, S., **Wetting Phenomena in Phase transitions and critical phenomena (12)** edited by C. Domb and J. Lebowitz. Academic Press, London, 1987.
- 4 de Gennes, P. G., Rev. Mod. Phys. **57**, 827 (1985)
- 5 Talanquer V. A. **Propiedades de bulk y superficie de sistemas reaccionantes y asociados**. Tesis doctoral, Facultad de Química, UNAM, México 1992.
- 6 Raquero, P. **Propiedades de superficie de sistemas reaccionantes**. Tesis de licenciatura Facultad de Química, UNAM, México 1992.
- 7 Pérez, C. **Propiedades de mojado de mezclas multicomponentes y sistemas auto-asociados**. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México 1992.
- 8 Forman, D., Datta Gupta, S., Ginzburg, K.P. Phys Rev. B, **15**, 441 (1977).
- 9 Talanquer V. A. **Estados ordenados en el diagrama de fases global de sistemas de tres componentes**. Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 1988.

Como una breve introducción al tratamiento de mojado puede consultarse:

Molenaar, M. *Colloid Interface Sci.* **207**, 103 (1998).

Physica, **20**, 199, 55 (1954).

Journal of Colloid and Interface Sci. **61**, 11 (1978).

Referencias

Sobre el modelo de Ising

Thompson, C., Mathematical Statistical Mechanics, Princeton Univ. Press (1979)

Baxter, R. J., Exactly solved models in Statistical Mechanics, Academic Press, (1982).

Para el modelo de Ising generalizado y sus propiedades de mojado

Pérez, C., Roquero, P., Talanquer, V., J. Chem. Phys. 100 (8), 5913 (1994)

Talanquer, V., J. Chem. Phys. 96 (7), 5408 (1992)