

00571

6

25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TEORIA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD PARA LA NUCLEACION GAS-LIQUIDO SOBRE UNA PARTICULA DE AEROSOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS (F I S I C O Q U I M I C A) P R E S E N T A : KIRA PADILLA MARTINEZ



MEXICO, D. F.,

1999

272849

TESIS CON FALTA DE PAGINAS



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.

Asesor del tema: Dr. Vicente Talanquer Artigas

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física y Química Teórica

División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química.

UNAM.

Miembros del jurado:

Presidente: Dra. Carmen Varea Gilabert.

Primer Vocal: Dra. Jaquelin Quintana Hinojosa

Secretario: Dra. María Eugenia Costas Basín.

Primer Suplente: Dra. Eugenia Corvera Poiré.

Segundo suplente: Dr. Fernando del Río Haza

*A la memoria de mis padres
Leonel y Benita*

Me hubiera gustado saber cómo escribir unas dedicatorias y agradecimientos que, de alguna u otra forma, expresaran plenamente lo que siento y pienso en este momento; pero como me cuesta mucho trabajo escribir (Vicente lo sabe muy bien), voy a tratar de ser lo más clara y breve posible.

Dedicatorias:

Quiero dedicar esta tesis con muy especial cariño a las tres personas que me han aguantado en su casa, y me han soportado en mis momentos de crisis existencial y de alegría: Nidia, Tania y Leonel Arturo. Va también, con cariño, para mis hermanos: Nidia, Albania, Bere, Herman y Mouthzer por su amor siempre presente. A mis sobrinos, con amor: Teté, Lulú, Tania, Jair, Arturo, Rustam y Gibrán. A mis dos queridos cuñados Jair y Francisco. Para mi abuelita, Esperanza, con la esperanza de que me dure muchos años más. A mi tía Rosy y a Cori.

A mis mejores amigos, siempre incondicionales, con cariño: Dara, Yuri, César, Maru, Fernando, Juan, Enrique R., Ernesto, Carlos A., Lalo, Francisco, Estrella y Ana por su apoyo siempre recibido.

Agradecimientos:

- ☺ *Le agradezco a mi asesor, Vicente, por la infinita paciencia que demostró tener en todos estos años; además de que lo considero uno de los mejores profesores que he tenido en mi vida académica.*
- ♣ *A todos los miembros, presentes y ausentes, del cubículo 106 (Yuri, Mayu, Auster, Lalo, Estrella, Chuy, Milton, Rodolfo, Francisco y Vicente) por hacer de ese espacio un lugar especial de trabajo.*
- ♣ *A mis Victor's por hacerme reír; a Martha por ser tan agradable trabajar con ella.*
- ♣ *A Carlos Amador, por el apoyo que me brindó en más de una ocasión.*
- ♣ *Al honorable jurado por sus comentarios en favor del mejoramiento de esta tesis. En especial a Eugenia y a Mayu.*
- ♣ *A CONACyT y DGAPA por el apoyo recibido para la realización de esta tesis.*
- ♣ *A mis compañeros de maestría: Maru, Lalo, Carlos, Ada y Luzma. Finalmente a las personas que habitan y habitaron el laboratorio 102: Silvia, Luis Miguel, Ernesto, Maru, Susana y Enrique R.*

ÍNDICE

Capítulo I	
1.- Introducción	1
Capítulo II	
2.- Nucleación homogénea	3
2.1.-Experimentos	5
2.1.1.Cámara de difusión	6
2.1.2.Cámara de expansión	6
2.1.3.Cámara de mezclado turbulento	7
2.2.-Teorías	7
2.2.1.Teoría clásica de nucleación homogénea (TC)	7
2.2.2.Teoría de funcionales de la densidad (TFD)	11
Capítulo III	
3.- Nucleación heterogénea sobre una superficie plana	16
3.1.-Teoría clásica (TC)	16
3.1.-Teoría de funcionales de la densidad (TFD)	20
Capítulo IV	
4.- Nucleación heterogénea sobre una partícula de aerosol	24
4.1.-Experimentos	24
4.1.1.Cámara de flujo de burbujas (CFB)	24
4.1.2.Cámara de expansión de nube (CEN)	25
4.2.-Teoría clásica de nucleación heterogénea sobre una pared curva.	25

Capítulo V	
5.-Nucleación heterogénea sobre una partícula de aerosol (TFD)	31
5.1. Diagrama de fases.	32
5.2. Tensiones interfaciales	33
5.3. Tensión de línea	35
5.4. Núcleos críticos	37
5.5. Barrera de nucleación	40
5.5.6. Campo superficial $\frac{h}{kT_c} > 0$	40
5.5.2.Campo superficial $\frac{h}{kT_c} < 0$	47
5.5.3.Comparación con la Teoría Clásica	48
Capítulo VI	
6.- Conclusiones	53
Apéndice	56
Bibliografía	57

Capítulo I

Introducción

En los últimos años, el estudio del fenómeno de nucleación ha generado gran interés debido a su importancia tanto a nivel atmosférico como industrial. La nucleación es un mecanismo de transición de una fase a otra, en el que se vence una barrera de energía vía la aparición de fluctuaciones en el medio: en un fluido metaestable se presentan fluctuaciones de densidad, algunas de las cuales son lo suficientemente grandes como para provocar que el sistema pase a la fase estable en esas condiciones. A este tipo de nucleación se le conoce como nucleación homogénea; si el proceso es inducido por la presencia de partículas sólidas en el fluido metaestable se le conoce como nucleación heterogénea.

En la atmósfera, el proceso de formación de nubes involucra los dos tipos de nucleación antes mencionados. En particular, la nucleación heterogénea que se lleva a cabo en la atmósfera ocurre sobre pequeñas micro-partículas sólidas conocidas como aerosoles finos. La formación de aerosoles finos es producida, en la mayoría de los casos, por reacciones fotoquímicas y reacciones de combustión. Estos aerosoles tienen largos tiempos de vida media e intervienen de manera directa en diferentes procesos atmosféricos.

Para formar una nube, el aire debe estar saturado y esto puede ocurrir de dos maneras distintas: el aire se enfría por debajo de su punto de rocío o se presenta una concentración crítica de vapor de agua en el medio. Sin embargo, generalmente se requiere de una superficie que induzca la transición de fases. Los aerosoles finos son conocidos como núcleos de condensación y sirven de superficies sobre las cuales el vapor de agua condensa. Si no

hubiera partículas de condensación la saturación necesaria para producir el cambio de estado sería hasta 100 veces mayor que la requerida cuando dichas partículas están presentes.¹² El objetivo central de este trabajo es estudiar el proceso de nucleación sobre este tipo de partículas de condensación, a las que hemos denominado partículas de aerosol, las cuales como se ve son de gran importancia como precursores en el proceso de formación de nubes.

El estudio de la nucleación desde el punto de vista teórico ha conducido al desarrollo y uso de diversas teorías que buscan comprender y explicar el fenómeno. Entre ellas destacan la denominada teoría clásica de nucleación (TC) y la teoría de funcionales de la densidad (TFD). En este trabajo se desarrolla un modelo para estudiar el fenómeno de nucleación de un vapor sobre partículas de aerosol con geometría esférica, haciendo uso de la teoría de funcionales de la densidad la cual ha mostrado ser muy exitosa en la predicción a nivel cualitativo de la nucleación en diversos sistemas.³

La presentación de nuestro trabajo se ha organizado de la siguiente manera. En el capítulo II se presenta una breve descripción general del fenómeno de la nucleación, así como de los estudios tanto teóricos como experimentales que se han hecho sobre la nucleación homogénea. En el capítulo III se revisa el proceso de nucleación heterogénea sobre una pared plana, presentando los resultados tanto de la teoría clásica como de la teoría de funcionales de la densidad. El capítulo IV se dedica a la presentación de la teoría clásica de nucleación sobre una partícula esférica y de los principales estudios experimentales sobre este fenómeno. Estos tres capítulos constituyen los antecedentes que consideramos necesarios para comprender el modelo y los resultados y conclusiones de nuestro trabajo.

En el capítulo V se presenta el modelo desarrollado por nosotros para estudiar la nucleación sobre partículas de aerosol desde la perspectiva de la teoría de funcionales de la densidad; así mismo, se describen y analizan nuestros resultados. También se incluye la comparación de los resultados obtenidos haciendo uso de la teoría clásica con los generados a partir de nuestro modelo. Finalmente, en el capítulo VI, se presentan las conclusiones y las perspectivas para trabajo futuro.

Capítulo II

Nucleación homogénea

Para entender el fenómeno de la nucleación es conveniente ubicarse dentro de un diagrama de fases para un sistema monocomponente. Por ejemplo, en un diagrama del tipo presión (P) contra temperatura (T), como el de la Figura 2.1, las diferentes regiones en las que una fase es estable se encuentran limitadas por líneas de coexistencia:

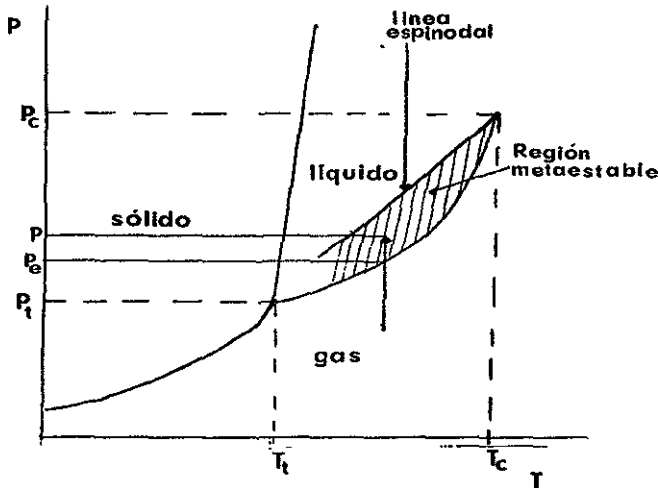


Fig. 2.1. Diagrama de fases P contra T para una sustancia simple, donde T_c y P_c son T y P críticas y T_t y P_t son T y P en el punto triple.

En un diagrama como éste también puede representarse la región en la que una fase existe como fase metaestable, la cual se encuentra limitada por la

línea de coexistencia y la denominada línea espínodal (zona sombreada en la Fig. 2.1 para un vapor metaestable). Si en un gas estable se incrementa la presión lentamente a temperatura constante, es posible cruzar la región de coexistencia líquido-gas sin que se produzca el cambio de fase. En estas condiciones se genera un vapor sobresaturado. Si se mide la presión del sistema metaestable P , y se divide entre la presión a la cual se lleva a cabo la transición de fases P_e a esa temperatura, puede calcularse lo que se denomina la sobresaturación (S) del sistema ($S = P/P_e$). Cuando S es mayor, igual, o menor que uno, el vapor se reconoce como sobresaturado, saturado e insaturado respectivamente. Si el vapor está sobresaturado, se le reconoce como fase metaestable.

La región de metaestabilidad se puede delimitar más claramente en un diagrama de temperatura reducida (T_r) vs densidad reducida (ρ_r) (Fig. 2.2). En este caso, los puntos que se encuentran sobre la binodal (o curva de coexistencia) representan estados de coexistencia de fases a una temperatura dada. Dentro de esta curva puede ubicarse la línea espínodal, que marca el inicio de la región de inestabilidad termodinámica. Entre la curva binodal y la espínodal está la llamada región de metaestabilidad, donde la transición de una fase a otra se da por nucleación.

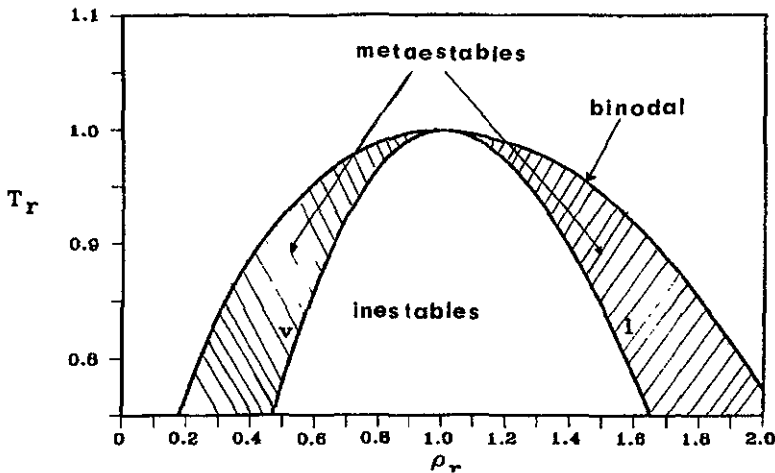


Fig.2.2. Diagrama de fases de T_r contra ρ_r . Figura tomada del "Metastable liquids" Debenedetti.

En un vapor metaestable se presentan fluctuaciones de densidad, las cuales pueden dar lugar a la formación de una nueva fase estable por crecimiento de núcleos de líquido condensado. Para cada valor particular de sobresaturación es siempre posible identificar un tamaño crítico de los núcleos necesario para inducir el cambio de estado. Las fluctuaciones más pequeñas que la de tamaño crítico se evaporan, y sólo las más grandes pueden crecer y dar lugar a la fase estable. El costo energético de la formación de fluctuaciones o núcleos de tamaño crítico se conoce como barrera de nucleación. Si el sistema se encuentra muy cerca de la binodal, la energía requerida para formar a los núcleos críticos es muy grande, pero se reduce al acercarse a la espinodal. En condiciones experimentales típicas, los núcleos críticos tienen un tamaño aproximado de entre 100 y 200 partículas y su costo energético es cercano a $50kT$, donde k es la constante de Boltzmann.

Se dice que la nucleación es un proceso activado pues hay que vencer una barrera de energía para formar un embrión de tamaño crítico a partir del cual la fase estable crece de manera espontánea. Esta barrera de energía determina la velocidad de aparición de las gotas, que es la rapidez de nucleación J , definida como la rapidez con que aparecen las gotas por unidad de volumen y tiempo. Por convención, se acostumbra definir la sobresaturación crítica S_c como el valor de S para el cual la rapidez de nucleación es igual a una gota por unidad de volumen y unidad de tiempo, i.e. $J = 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.1. EXPERIMENTOS

Es posible distinguir tres técnicas principales para el estudio experimental de la nucleación: la cámara de difusión, la cámara de expansión y la cámara de mezcla turbulenta. Estos métodos permiten medir tanto las sobresaturaciones críticas S_{cr} en función de la temperatura T , como la rapidez de nucleación J en función de S a una temperatura dada. A continuación se presenta una breve descripción de cada una de estas técnicas.

2.1.1. Cámara de difusión

Es la técnica experimental más comúnmente usada y consiste en lo siguiente: el líquido a estudiar se coloca sobre la base inferior de una cámara que se encuentra ligeramente tibia y en la parte alta se difunde su vapor disuelto en un gas inerte. La parte superior de la cámara cilíndrica está más fría que la parte baja, lo que provoca que tanto la temperatura como la presión parcial del vapor disminuyan gradualmente desde donde se encuentra el líquido hacia la parte alta del cilindro. En estas condiciones la sobresaturación alcanza un valor máximo a aproximadamente 3/4 de la altura de la cámara y el gradiente de temperatura se controla para que la nucleación homogénea tenga lugar en esta región. Las gotas nucleadas crecen y caen sobre el líquido de la base, donde se detectan y cuantifican haciendo uso de un rayo láser. La rapidez de nucleación que puede medirse con esta técnica se encuentra en el intervalo de 10^{-4} a $10^3 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ y ha sido utilizada en el estudio de la nucleación de fluidos como etanol, *n*-propanol, *i*-propanol y *n*-nonano.³

2.1.2. Cámara de expansión

Esta técnica se basa en el enfriamiento de un vapor por medio de una expansión rápida. El vapor es producido por evaporación del líquido que se encuentra en el pistón sobre la base de la cámara. El vapor se sobresatura cuando el pistón se desplaza para producir una expansión adiabática y la nucleación se detiene después de 10 ms por medio de una pequeña recompresión. En estas condiciones el vapor se mantiene sobresaturado y las gotas crecen a un tamaño visible. En este momento al sistema se le toma una foto y la velocidad de nucleación se determina por el número de partículas presentes en la fotografía. La técnica es útil en condiciones en las que la rapidez de nucleación se encuentra en el intervalo de 10^2 a $10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ y se ha utilizado para agua, etanol, tolueno y *n*-nonano. El método se ha empleado también en el estudio de la nucleación de vapores binarios como mezclas agua-etanol.³

Una versión mejorada de esta técnica es la propuesta por Viisansen *et al*, quienes realizan la expansión adiabática controlando la presión y el flujo del gas acarreador por medio de válvulas que inyectan volúmenes adicionales a la cámara; con esto se pueden producir pulsos de presión más pequeños.

Otra mejora es que tanto el vapor como el gas acarreador se mezclan en un recipiente separado, lo que permite saber con precisión cual es la presión de trabajo en el vapor. El intervalo de rapidez de nucleación en este caso es de 10^5 a 10^9 $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ y se ha utilizado en sistemas como agua, *n*-nonano y las series homólogas de *n*-alcoholes desde metanol hasta hexanol.^{3,4}

2.1.3. Cámara de mezclado turbulento

Esta técnica, como su nombre lo indica, utiliza una mezcla turbulenta de dos vapores y es útil en el estudio de la nucleación en mezclas binarias. Se utiliza principalmente para mezclas de difícil estudio, como agua-disolución de ácido fuerte, que son importantes componentes en la atmósfera. En esta técnica se generan dos corrientes acarreadoras gas-vapor que se conectan a un recipiente en el cual se lleva a cabo la mezcla turbulenta. Esta mezcla de vapor bicomponente se encuentra sobresaturada e inicia la nucleación inmediatamente. Posteriormente, la corriente se pasa por un tubo de nucleación y crecimiento donde su tiempo de residencia es del orden de segundos. El método de mezclado turbulento se ha usado para medir la rapidez de nucleación en sistemas como ácido metasulfónico-agua y ácido sulfúrico-agua.³

2.2. TEORÍAS

Existen diferentes desarrollos teóricos para el estudio de la nucleación, entre los que destacan la teoría clásica de nucleación, la teoría cinética, la teoría de funcionales de la densidad y los métodos de simulación.³ Dadas las características de nuestro trabajo, aquí sólo revisaremos brevemente las características generales de las denominadas Teoría Clásica (TC) y Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)

2.2.1. Teoría clásica de nucleación homogénea (TC)

El primero en desarrollar estudios sobre la naturaleza de la nucleación fue J. W. Gibbs entre 1876 y 1878. Gibbs desarrolló la teoría termodinámica de las superficies curvas y calculó la energía requerida para formar una gota de tamaño crítico a partir de un vapor sobresaturado ΔG^* . En 1926, Volmer y

Weber establecieron que la estabilidad de un vapor sobresaturado es una cuestión cinética más que termodinámica. Basados en la teoría de fluctuaciones sugirieron que la rapidez de nucleación J es proporcional a $\exp[-\Delta G^*/kT]$. La aproximación cinética de la nucleación fue desarrollada por Farkas (1927), Becker y Döring (1935), Zeldovich (1942), Frenkel (1946),⁶ quienes determinaron que

$$J = J_0 \exp[-\Delta G^*/kT] \quad (1)$$

donde el factor pre-exponencial J_0 , calculado por primera vez en 1935 por Becker y Döring, está dado por:^{6,7}

$$J_0 = \left(\frac{2\sigma M}{\pi N_A} \right)^{1/2} \frac{\left(\frac{P_e}{kT} \right)}{\rho_l} \quad (2)$$

donde σ es la tensión interfacial, M es la masa molar de la sustancia que se esté utilizando, N_A es el número de Avogadro, ρ_l es la densidad del líquido en coexistencia con su vapor y P_e es la presión de coexistencia.

De acuerdo con esta teoría, la formación de pequeños embriones del líquido en un vapor es debida a colisiones entre las moléculas. Los embriones se generan y destruyen continuamente debido a fluctuaciones en la temperatura y en la densidad. En esta teoría, la energía de formación de una gota se calcula como si se tratara de un sistema macroscópico: una gota esférica de líquido en contacto con un vapor y una energía libre de superficie relativa a un vapor estable. El cálculo del trabajo de formación de la gota ΔG toma en cuenta el costo energético para formar un núcleo crítico en presencia de un vapor y el costo de formar una interfase estable. Así se tiene:⁷

$$\Delta G = -n(\mu_l - \mu_v) + 4\pi r^2 \sigma = -n\Delta\mu + \sigma A \quad (3)$$

donde n es el número de moléculas en el embrión líquido, $\Delta\mu$ es la diferencia de los potenciales químicos entre la fase metaestable y el líquido a las condiciones de coexistencia y el término $4\pi r^2 \sigma$ es la energía libre asociada con la formación de una interfase de radio r y tensión interfacial σ . Para un fluido incompresible a temperatura constante se puede aproximar:

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad (4)$$

Considerando que $n = \rho_l V_l$, donde $V_l = \frac{4\pi}{3} r^3$ es el volumen de la gota, y sustituyendo (4) en (3) se obtiene:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3 \rho_l kT}{3} \ln S + 4\pi r^2 \sigma \quad (5)$$

donde r es el radio de la gota. El primer término en esta ecuación es la contribución energética por la formación de la fase líquida y el segundo término es el costo de formación de la interfase. Para $S > 1$ ΔG crece para radios pequeños y alcanza un máximo ΔG^* a un radio crítico r^* , como se puede ver en la siguiente figura:

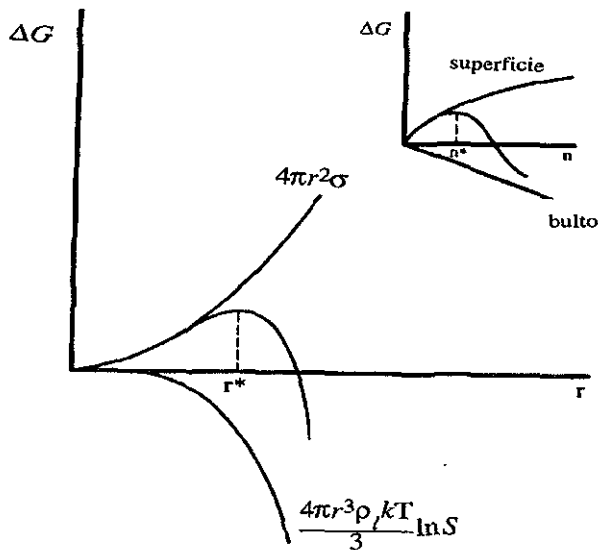


Fig.2.3. Tomada de "Metastable Liquids", Debenedetti.

La condición de extremo $d\Delta G/dr=0$, determina el valor del radio crítico:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\rho_l kT \ln S} \quad (6)$$

que al sustituirlo en la Eq. (5) permite evaluar el costo energético de formación del núcleo crítico ΔG^* , o barrera de nucleación, a una sobrestauración dada:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma}{3} \left(\frac{\sigma}{\rho_l kT \ln S} \right)^2 \quad (7)$$

A un embrión que contiene

$$n^* = \frac{4}{3}\pi r^{*3} \rho_l \quad (8)$$

moléculas se le llama embrión de tamaño crítico o núcleo crítico. En esta teoría la rapidez a la cual se forman los núcleos críticos determina la velocidad de nucleación homogénea, y está dada por:

$$J = J_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (9)$$

La teoría clásica de nucleación (TC) resulta adecuada para describir el comportamiento de algunos sistemas y sus predicciones de las sobrestauraciones críticas son exitosas para muchos gases. Sin embargo, la teoría falla al predecir las velocidades de nucleación como función de S y presenta una dependencia incorrecta de la rapidez de nucleación con la temperatura: tiende a dar valores de J muy bajos a bajas temperaturas y valores altos a altas temperaturas, si se compara con los valores experimentales:

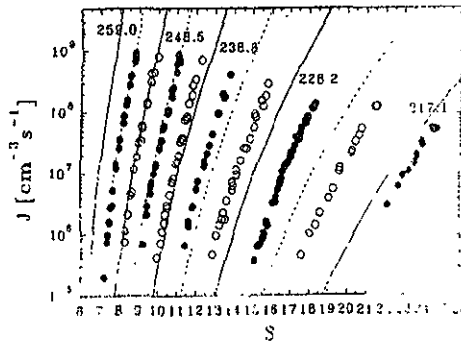


Figura 2.4. Comparación de la rapidez de nucleación con las predicciones de la teoría clásica. Las líneas son los datos teóricos; los puntos, los experimentales. (figura tomada de la referencia 4)

La TC también predice valores de sobresaturación crítica significativamente menores a los observados experimentalmente para mezclas de vapores y fluidos altamente polares.³

Las limitaciones de la TC han motivado el desarrollo de otras teorías para estudiar el fenómeno de nucleación. Entre ellas ha resultado particularmente exitosa la teoría de funcionales de la densidad, en la cual se asume que la entidad nucleante puede ser considerada como un fluido inhomogéneo. La teoría entonces obtiene las propiedades del núcleo crítico a partir de la energía libre no uniforme del sistema $F[\rho(\mathbf{r})]$, la cual es un funcional de la densidad promedio $\rho(\mathbf{r})$ cuyo mínimo determina los estados termodinámicamente estables a una temperatura dada.

2.2.2. Teoría de funcionales de la densidad

En 1958 Cahn y Hilliard⁸ desarrollaron una teoría para determinar la energía libre de un sistema de composición no uniforme. Establecieron que la energía libre de Helmholtz (F) del sistema puede aproximarse por el funcional:

$$F = N_v \int_v [f_0'(c) + \kappa(\nabla c)^2] dV \quad (10)$$

donde N_v es el número de moléculas por unidad de volumen, ∇c es el gradiente de composición o gradiente de densidad, $f_0'(c)$ es la energía libre local de un sistema homogéneo de composición c y κ es un parámetro que por lo general depende de c y de la temperatura. En esta expresión, la contribución a la energía libre debido a la inhomogeneidad del sistema se introduce a través del segundo término, lo que implica asumir que la composición local c y su variación espacial ∇c pueden manejarse como variables independientes.

En 1959, Cahn y Hilliard aplicaron su teoría para estudiar las propiedades de un núcleo crítico en un fluido bicomponente y metaestable.⁹ En su trabajo plantean que para un sistema cerrado, a temperatura y volumen constante, la energía libre de Helmholtz (F) debe ser estacionaria con respecto al cambio en composición en cualquier punto del sistema. El núcleo crítico se

describe a través de un funcional de la composición con dependencia de la posición, sujeto a la condición de que la composición promedio sea constante:

$$\int_V (c - c_0) dV = 0 \quad (11)$$

donde c_0 es tanto la composición inicial como la promedio. La minimización del funcional en la Eq. (10) con respecto a la composición, tomando la Eq. (11) como restricción, da lugar a la ecuación de Euler :

$$2\kappa \nabla^2 c + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial c} \right) (\nabla c)^2 = \frac{\partial f'}{\partial c} + \lambda \quad (12)$$

donde λ es un multiplicador Lagrangiano introducido por la restricción de composición promedio constante. Cahn y Hilliard, al igual que Gibbs, consideran que el sistema es lo suficientemente grande como para despreciar los cambios en la fase exterior durante la nucleación por lo que identifican a λ con $-\left(\frac{\partial f'}{\partial c} \right)_{c=c_0}$; así, la ecuación de Euler queda como:

$$2\kappa \nabla^2 c + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial c} \right) (\nabla c)^2 = \frac{\partial f'}{\partial c} - \left(\frac{\partial f'}{\partial c} \right)_{c=c_0} \quad (13)$$

La solución de esta ecuación determina la variación espacial de la composición del núcleo crítico. Ahora bien, una vez que se tiene el perfil de composición es posible calcular el trabajo ΔF requerido para formar el núcleo crítico. Para un sistema cerrado ΔF está dado por el cambio en F que acompaña la formación de un núcleo crítico en una solución inicialmente homogénea

$$\Delta F = \int_V [f'(c) - f'(c_0) + \kappa (\nabla c)^2] dV \quad (14)$$

donde c satisface la ecuación de Euler (Eq. (13)).

La diferencia esencial entre las relaciones de Cahn y Hilliard y las ecuaciones de la teoría clásica es que en las primeras no se considera al núcleo como un sistema homogéneo. Otra diferencia importante es que mientras en la TC la barrera de nucleación tiene un valor finito en las condiciones de la frontera espinodal, la TFD predice un costo energético igual a cero, con un núcleo de radio infinito y composición c_0 en el centro de la gota. Cahn y Hilliard fueron los primeros en proponer un sistema que no tuviera composición uniforme con ecuaciones para la energía libre dependientes de la composición en cada punto del sistema. Sin embargo, su teoría se basa en la suposición de que las diferencias entre ∇c y c son muy pequeñas y no toma en cuenta el tipo de interacciones entre las partículas como después lo hicieron Oxtoby *et al.*^{11,12}.

En su desarrollo posterior de la TFD para estudiar el fenómeno de nucleación, Oxtoby y Evans¹¹ también consideran a la energía libre de formación de la gota como un funcional de la densidad, pero recuperan la idea de Van der Waals de incluir el tamaño atómico y consideran fuerzas atractivas de largo alcance de tipo Yukawa; Zeng y Oxtoby¹² posteriormente publicaron resultados similares pero para un fluido tipo Lennard-Jones. En ambos trabajos la energía libre de Helmholtz es un funcional de la densidad de la forma siguiente:

$$F[\rho(\bar{r})] = \int d\bar{r} f_h[\rho(\bar{r})] + \frac{1}{2} \iint d\bar{r} d\bar{r}' \rho(\bar{r}) \rho(\bar{r}') \phi_{at}(|\bar{r} - \bar{r}'|) \quad (15)$$

donde $f_h(\rho)$ es la energía libre local de Helmholtz por unidad de volumen de un fluido uniforme de esferas duras de densidad ρ . El funcional de la energía de Helmholtz consta de dos partes; la primera es la energía libre local de corto alcance; la segunda incluye el efecto del potencial de pares ($\phi_{at}(|\bar{r} - \bar{r}'|)$) para las fuerzas atractivas de largo alcance. En este modelo, el funcional para el gran potencial $\Omega[\rho(\bar{r})]$ tiene la forma :

$$\Omega[\rho(\bar{r})] = \int d\bar{r} f_h[\rho(\bar{r})] - \mu_0 \int d\bar{r} \rho(\bar{r}) + \frac{1}{2} \iint d\bar{r} d\bar{r}' \rho(\bar{r}) \rho(\bar{r}') \phi_{at}(|\bar{r} - \bar{r}'|) \quad (16)$$

En este caso, el perfil de equilibrio en un sistema abierto está dado por la minimización del gran potencial a potencial químico constante μ_0 y bajo las

condiciones a la frontera apropiadas. El requerimiento $\partial\Omega/\partial\rho(\bar{r})=0$ da como resultado la ecuación de Euler-Lagrange :

$$\mu_0 = \frac{\partial f_h[\rho(\bar{r})]}{\partial\rho(\bar{r})} + \int d\mathbf{r}'\rho(\bar{r}')\phi_{at}(|\bar{r}-\bar{r}'|) \quad (17)$$

$$\mu_0 = \mu_h[\rho(\bar{r})] + \varphi_{eff}(\bar{r}) \quad (18)$$

donde $\varphi_{eff} = \int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\phi_{at}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ y $\mu_h[\rho(\mathbf{r})] = \partial f_h[\rho(\mathbf{r})]/\partial\rho(\mathbf{r})$ es el potencial químico de esferas duras. Para estados metaestables la Eq. (17) tiene una solución no trivial la cual corresponde al punto de silla en el espacio funcional y caracteriza al núcleo crítico a una determinada sobresaturación S .

En este modelo la barrera de nucleación, o lo que también se ha denominado el trabajo de formación de la gota $\Delta\Omega^*$, esta dada por $\Delta\Omega^* = \Omega(\rho(\mathbf{r})) - \Omega_0$, donde Ω_0 es el gran potencial del vapor metaestable, y puede calcularse por procedimientos numéricos bien establecidos.^{11,12} La rapidez de nucleación en esta teoría se determina a través de la relación:

$$J_{NCL} = J_0 \exp[-\Delta\Omega^*/k_B T] \quad (19)$$

donde J_0 es el mismo factor pre-exponencial que en la teoría clásica. Los resultados obtenidos muestran una dependencia de la rapidez de nucleación con la sobresaturación y la temperatura cualitativamente acorde con los datos experimentales para diferentes fluidos no polares.

La TFD ha sido extendida para estudiar la nucleación en diversos sistemas. En particular Talanquer y Oxtoby¹³ desarrollaron un procedimiento más simple para determinar las propiedades de los núcleos críticos en sistemas cerrados (T , V y n constantes). En este caso el perfil de densidad promedio de un núcleo crítico esta dado por el mínimo en la energía libre de Helmholtz para un número de partículas fijo n y un volumen V . La condición de partículas fijas se expresa como:

$$n = \int_V d\bar{\mathbf{r}}\rho(\bar{\mathbf{r}}) \quad (20)$$

Las propiedades del cúmulo en el conjunto canónico pueden obtenerse tomando la solución de la Eq. (18), con la restricción de la Eq. (20). El trabajo algebraico se simplifica si se toma

$$\mu_h[\rho(\bar{r})] = kT \ln \rho(\bar{r}) + \mu_{h,c}[\rho(\bar{r})] \quad (21)$$

con $\mu_{h,c}[\rho(\bar{r})]$ como la parte configuracional de potencial químico de esferas duras. Finalmente se obtiene la expresión de la ecuación de Euler-Lagrange para el perfil de densidad $\rho(\bar{r})$ en un sistema cerrado

$$\mu_h[\rho(\bar{r})] = kT \ln(n) - kT \left(\int d\bar{r} e^{\{-\mu_{h,c}[\rho(\bar{r})] - \varphi_{eff}(\bar{r})\}/kT} \right) - \varphi_{eff}(\bar{r}) \quad (22)$$

que puede ser resuelta por un método iterativo. Este formalismo nos resultará particularmente útil en el Capítulo V al calcular las propiedades de los núcleos críticos formados sobre partículas esféricas de aerosol.

Capítulo III

Nucleación heterogénea sobre una superficie plana

Al proceso de nucleación que ocurre sobre un sustrato ajeno al sistema se le conoce como nucleación heterogénea. En este caso la sobresaturación (S) requerida para que se lleve a cabo la nucleación es menor que para el caso de la nucleación homogénea. Esto es debido a que la interacción entre las moléculas del fluido y el sustrato disminuye el costo energético de formación de la gota. Pueden distinguirse diferentes tipos de nucleación heterogénea, como el que ocurre sobre una superficie plana, que es el que analizaremos en este capítulo, el que ocurre en una cavidad, o el que ocurre sobre una partícula esférica, centro de atención de nuestro trabajo en los capítulos IV y V. Al igual que en el caso de la nucleación homogénea, en este capítulo se presenta una revisión de los estudios realizados sobre la nucleación heterogénea en una superficie plana en el marco de las teorías clásica y de funcionales de la densidad.

3.1. TEORÍA CLÁSICA (TC)

En esta teoría se asume que los núcleos pueden representarse como semiesferas de líquido homogéneo sobre una superficie plana. La geometría de una semiesfera de embrión líquido en contacto con la superficie de un sustrato está caracterizada principalmente por su radio r y por su ángulo de contacto θ , como se muestra en la Figura 3.1. Para una superficie sólida en contacto con dos fases fluidas, el ángulo de contacto esta dado por la ecuación de Young

$$\sigma_{lv} \cos \theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (23)$$

donde $\sigma_{lv}, \sigma_{sv}, \sigma_{sl}$, son las tensiones interfaciales de las interfases líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido, respectivamente. Los únicos valores de θ que cumplen con la Eq. (23) son aquellos que satisfacen la siguiente desigualdad:¹³

$$\sigma_{vl} \geq |\sigma_{vs} - \sigma_{ls}| \quad (24)$$

Si la desigualdad no se satisface, una de las fases fluidas moja totalmente al sólido y no hay contacto entre éste y la otra fase fluida.

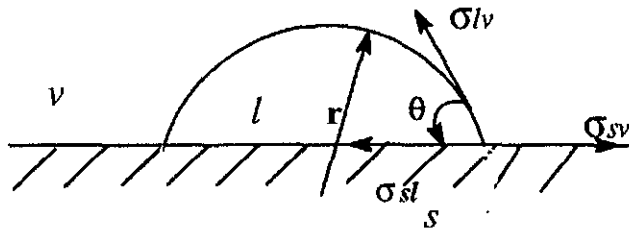


Figura 3.1. Embrión líquido (l) en contacto con un vapor (v) y con un sustrato plano (s).

El costo energético para la formación del embrión semi-esférico sobre una superficie plana resulta en este caso igual a:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sigma_{lv} A_{lv} + (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) A_{sl} \quad (25)$$

donde n es el número de moléculas del embrión líquido, $\Delta\mu$ es la diferencia de potenciales químicos entre la fase metaestable y el líquido homogéneo, A_{lv} es el área de contacto líquido-vapor y A_{sl} es el área de contacto sólido-líquido. Para un fluido incompresible a temperatura constante se puede aproximar:

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad (26)$$

y considerando que $n = \rho_l V_l$, la sustitución de la Eq. (26) en la Eq. (25) resulta en:

$$\Delta G = -V_l \rho_l kT \ln S + \sigma_{lv} A_{lv} + (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) A_{sl} \quad (27)$$

donde V_l es el volumen de la gota. En la Eq. (27), el primer término corresponde al costo energético de formar la fase líquida; el segundo y tercer términos introducen el costo de formar las interfases líquido-vapor y sólido-líquido, respectivamente.⁵ En este caso las áreas de contacto y el volumen son una función de r y de θ y pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} A_{lv} &= 2\pi r^2 (1-m) \\ A_{sl} &= \pi r^2 (1-m)^2 \\ V_l &= \frac{\pi r^3}{3} (2+m)(1-m)^2 \end{aligned} \quad (28)$$

donde $m = \cos \theta$ recibe el nombre de factor de compatibilidad.

El radio crítico r^* de un embrión está determinado por la condición de que el costo energético de formación sea máximo y se obtiene considerando que la primera derivada de la energía con respecto al radio sea igual a cero: $\partial \Delta G / \partial r = 0$. Diferenciando la Eq. (27) tenemos:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = -\pi r^2 (2+m)(1-m^2) kT \ln S + 4\pi r (1-m) \sigma_{lv} + 2\pi r (1-m^2) (\sigma_{sl} - \sigma_{sv}) \quad (29)$$

de donde se deriva la expresión para el radio crítico $r^* = \frac{2\sigma_{lv}}{\rho_l kT \ln S}$, que resulta ser la misma que para el caso homogéneo. Este resultado, junto con las Eqs. (27) y (28), permite determinar la barrera de nucleación para la gota crítica:

$$\Delta G^{*'} = \Delta G^* f(m) \quad (30)$$

donde $\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{lv}}{3} \left(\frac{\sigma_{lv}}{\rho_l kT \ln S} \right)^2$ es el costo energético de formación del núcleo en ausencia de pared, y

$$f(m) = \frac{1}{4}(m+2)(m-1)^2. \quad (31)$$

es un factor geométrico. Este factor contiene toda la información de las propiedades del sustrato y su valor siempre se encuentra entre 0 y 1 (para $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 180^\circ$, respectivamente). Para $\theta = 180^\circ$ no hay condensación sobre la superficie y la nucleación es homogénea. Si $\theta = 0^\circ$ el líquido moja completamente la superficie del sólido, formando una capa plana de líquido. Como se puede ver, la energía de formación de la gota sobre el sustrato es siempre menor que el costo energético de la nucleación homogénea para las mismas condiciones de sobresaturación.

La rapidez de formación de la gota sobre la superficie se calcula de manera similar al caso homogéneo, pero con la diferencia de que el factor pre-exponencial depende del tipo de interacción entre la gota y la pared. Pound *et al*¹⁴ proponen la existencia de diversos tipos de crecimiento de la gota en contacto con la pared. En uno de ellos se considera la posible adsorción de partículas sobre el sustrato y su posterior difusión superficial hasta agregarse sobre la gota en crecimiento. Otro mecanismo es la adición directa de moléculas del vapor sobre la gota. La estructura del factor pre-exponencial depende del mecanismo que se elija. Para el caso de adsorción-difusión el factor pre-exponencial se expresa como:

$$J_0 = Zw^* n_s \quad (32)$$

donde Z es el factor de Zeldovich que depende de la forma del núcleo de radio r^* :

$$Z = \frac{1}{2\pi r^{*2} \rho_l} \left(\frac{2\sigma_{lv}}{kTf(m)} \right)^{1/2}, \quad (33)$$

w^* es la velocidad a la cual las partículas adsorbidas se agregan para formar el núcleo crítico y n_s es la concentración de los sitios de adsorción. En esta aproximación J_0 , con w^* estimada para partículas de masa m_0 , adquiere una expresión final como sigue:

$$J_0 \approx \frac{1}{2} \left[\frac{n_s}{\pi \sigma_{lv} f(m) m_0} \right]^{1/2} \sin\theta * P_v \ln S \exp(E_a - E_d) / kT \quad (34)$$

donde P_v es la presión del vapor metaestable, E_a es la energía libre estándar de adsorción por partícula sobre la pared y E_d es la energía libre de activación para la difusión superficial.

En 1980 Tarazona *et al*¹⁵ iniciaron el estudio del efecto de la tensión de línea en el marco de la teoría clásica de nucleación heterogénea. La tensión de línea τ es el exceso de energía por unidad de longitud en la línea de contacto de las tres fases (sólido-líquido-vapor). Estos autores consideraron el efecto de la tensión de línea sobre el costo energético de formación de la gota introduciendo un término adicional en la evaluación de ΔG :

$$\Delta G = V_l \rho_l kT \ln S + \sigma_{lv} A_{lv} + \Delta \sigma A_{sl} + 2\pi r \sin\theta \tau \quad (35)$$

Como resultado obtienen una ecuación de Young modificada:

$$\Delta \sigma + \sigma_{lv} + \frac{\tau}{r \sin\theta} = 0 \quad (36)$$

donde $\Delta \sigma = \sigma_{sl} - \sigma_{sv}$.

Los resultados de este trabajo muestran que tanto el valor del ángulo de contacto como la barrera de nucleación pueden verse drásticamente modificados por la tensión de línea, sobretodo en el caso de gotas pequeñas. Recientemente Widom¹⁶ ha extendido las conclusiones de este trabajo y señalado que una tensión de línea muy grande puede influir drásticamente en las propiedades de mojado del sistema.

3.2. TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (TFD)

Para el estudio de la nucleación heterogénea en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, en 1996 Talanquer y Oxtoby¹⁷ visualizaron al sistema como un fluido inhomogéneo con densidad $\rho(\mathbf{r})$ cuya energía libre puede aproximarse de la siguiente manera:

$$\Omega[\rho(\bar{r})] = \int d\bar{r} \{ f[\rho(\bar{r})] - \mu\rho(\bar{r}) \} + \frac{K}{2} \int d\bar{r} [\nabla\rho(\bar{r})]^2 + \int_{A_s} \Phi(\rho_0) da \quad (37)$$

donde μ es el potencial químico, $f[\rho(\bar{r})]$ es la densidad de energía libre local de Helmholtz y $\Phi(\rho_0)$ es un término fenomenológico que acompaña las interacciones fluido-sólido. En esta primera aproximación se considera un fluido del tipo de Van der Waals por lo que la energía libre local de Helmholtz incluye el efecto del tamaño atómico y las fuerzas atractivas de largo alcance. Estas interacciones se toman en cuenta a través de los parámetros fenomenológicos b y a , respectivamente:

$$f[\rho(\bar{r})] = kT\rho(\bar{r}) \left[\ln \rho(\bar{r}) - 1 - \ln(1 - b\rho(\bar{r})) \right] - a\rho^2(\bar{r}) \quad (38)$$

El término del gradiente cuadrado en la Eq. (37), $(K/2)[\nabla\rho(\bar{r})]^2$, introduce el exceso de energía libre local asociada con alguna inhomogeneidad en el sistema. Adicionalmente se supone que las interacciones entre el sustrato y el fluido son de corto alcance, de tal manera que la contribución en la energía libre $\Phi(\rho_0)$ sólo depende de la densidad al contacto con la pared como se describe a continuación

$$\Phi(\rho_0) = -h\rho_0 - \frac{1}{2}g\rho_0^2 \quad (39)$$

donde h es una medida del campo superficial y g considera el posible incremento de las interacciones moleculares de las partículas en contacto con el sustrato.

Los perfiles de densidad para los núcleos críticos en este sistema están determinados por la ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional descrito en la Eq. (37):

$$\frac{\delta\Omega[\rho(\bar{r})]}{\delta\rho(\bar{r})} = \frac{df[\rho(\bar{r})]}{d\rho(\bar{r})} - \mu - K\nabla^2\rho(\bar{r}) = 0, \quad (40)$$

relación que puede resolverse si se consideran las condiciones a la frontera apropiadas. En un sistema cerrado no es posible conocer la densidad del vapor metaestable de los alrededores y es indispensable rescribir la Eq. (40) tomando en cuenta la restricción de número de partículas fijas:

$$N_c = \int_{V_c} d\bar{r} \rho(\bar{r}) \quad (41)$$

Esta restricción puede utilizarse para rescribir la Eq. (40) y eliminar al potencial químico como variable independiente. Este trabajo da lugar a la ecuación de Euler-Lagrange para el perfil de densidad de una gota en un sistema cerrado:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\rho(\bar{r})} \left[\rho(\bar{r}) \right] - K \nabla^2 \rho(\bar{r}) &= kT \ln N_c - kT \ln \int_{V_c} d\bar{r} [1 - b\rho(\bar{r})] \\ * \exp \left[kT \rho(\bar{r}) / (1 - b\rho(\bar{r})) - a\rho(\bar{r}) - K \nabla^2 \rho(\bar{r}) \right] &/ kT \end{aligned} \quad (42)$$

la cual puede resolverse por métodos numéricos apropiados, como el método de convergencia de multi-malla²³ (ver Apéndice). El perfil de densidad de la gota $\rho(r)$ se obtiene demandando una densidad no discontinua en el límite con la superficie. Esta condición determina las propiedades del vapor metaestable (ρ_α, P, μ) que rodea a la gota; la densidad a la pared, por su parte, está determinada por las condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} K \left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{z=0} &= -h - g\rho_0 \\ \left(\frac{d\rho}{dr} \right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \quad (43)$$

donde r y z son las coordenadas típicas en geometría cilíndrica (la densidad no depende del ángulo azimutal ϕ en este caso)

Una vez conocido el perfil de densidad del núcleo crítico, el trabajo de formación está dado por la diferencia del gran potencial

$$\Delta\Omega^* = \Omega[\rho(r, z)] - \Omega[\rho_\alpha(z)] \quad (44)$$

donde $\Omega[\rho_\alpha(z)]$ representa el gran potencial del vapor externo en contacto con el sustrato. Esta barrera de nucleación es entonces usada para evaluar la rapidez de formación de la gota vía la siguiente ecuación

$$J = J_0 \exp[-\Delta\Omega' / kT] \quad (45)$$

donde J_0 es el mismo factor pre-exponencial que en la teoría clásica (Eq. (34)).

Los resultados obtenidos en esta teoría muestran una dependencia similar a la obtenida en la TC para la rapidez de nucleación como función de la sobresaturación, pero la TC falla en que predice una rapidez demasiado alta a altas temperaturas y una rapidez demasiado baja a bajas temperaturas. En la TFD, la energía de formación del núcleo crítico decrece conforme el sistema se acerca a estados inestables y se hace cero en la espinodal. La superficie espinodal corresponde a los puntos de inflexión de la energía libre de Helmholtz $F[\rho(\bar{r})]$ para cualquier valor del potencial superficial $\Phi(\rho_0)$. La TC en cambio predice valores finitos para la barrera de nucleación y el ángulo de contacto microscópico θ^* para las mismas condiciones. En la TFD también se encuentra que la nucleación homogénea compite con la heterogénea cuando la desorción superficial ($h < 0$) se favorece, por lo que en este tipo de sistemas siempre hay una sobresaturación a la cual la barrera de nucleación sobre el sustrato es mayor que la barrera de la nucleación homogénea (transición de secado). Cuando la adsorción superficial es favorecida ($h > 0$) la región metaestable, limitada por la binodal y la espinodal, se ve drásticamente reducida.

Capítulo IV

Nucleación heterogénea sobre una partícula de aerosol

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales utilizadas para estudiar la nucleación de líquidos sobre partículas de aerosol y se revisa el modelo clásico para la nucleación sobre una partícula con geometría esférica. Este modelo nos servirá como referencia para comparar las predicciones de la TFD, contenidas en los resultados del próximo capítulo, con las predicciones de la teoría clásica.

4.1. EXPERIMENTOS

El proceso de formación de nubes está fuertemente influenciado por la nucleación heterogénea de vapor de agua sobre partículas finas de aerosol.¹⁸ Sin embargo, se han reportado muy pocos datos acerca de este proceso. Las principales técnicas experimentales utilizadas son la cámara de flujo de burbujas y la cámara de expansión de nube. A continuación se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

4.1.1. Cámara de flujo de burbujas (CFB)

En esta técnica las partículas de aerosol son generadas por dos métodos diferentes. El primero, que se conoce como condensación física de vapor, consiste en calentar el elemento o compuesto en un horno. El segundo método está basado en la descomposición química del compuesto para formar la especie que va a fungir como aerosol; en este caso la reacción se lleva a cabo

en fase gaseosa. Las partículas generadas varían en tamaño, pero el promedio es de 30/60 nm.

Una vez que se obtienen las partículas de aerosol, éstas son acarreadas hacia la CFB por medio de una corriente de argón. En la CFB se tiene una cama de agua con la que se produce vapor a una determinada sobresaturación. Este vapor condensa cuando se le hace pasar una corriente de argón o cuando pasa la corriente de aerosol. Por medio de una luz láser se cuentan las partículas que entran y las que salen, para de ésta manera determinar la eficiencia de remoción de partículas y la rapidez de nucleación utilizando las ecuaciones de la teoría clásica. Esta técnica ha sido probada para diferentes tipos de partículas como son SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC, carbón negro y naftaleno^{18,19}.

4.1.2. Cámara de expansión de nube (CEN)

Esta técnica es muy utilizada debido a que tiene una gran sensibilidad y requiere sobresaturaciones pequeñas. Consiste en pasar una corriente de aire limpio y seco a través de una unidad de evaporación, donde uno o dos componentes del vapor con presión parcial específica pueden ser añadidos. Posteriormente, los núcleos de condensación se mezclan en el sistema. A una sobresaturación fija se hecha a andar la CEN y los núcleos de condensación inician su crecimiento sobre las partículas activadas. La concentración de partículas activadas es medida con el método de Constant-Angle Mie Scattering (CAMS). Esta técnica ha sido usada para partículas de NaCl y Ag.²⁰

4.2. TEORÍA CLÁSICA

En esta teoría se considera que tanto el núcleo líquido como la partícula de aerosol tienen geometría esférica. La partícula se caracteriza por tener un radio R ; la semi-esfera de líquido condensado tiene un radio r y un ángulo de contacto θ , como se representa en la Figura 4.1. El cálculo de la energía de formación del núcleo depende del costo energético de formar la fase líquida y del costo energético de formar las interfases sólido-líquido y líquido-vapor. De esta manera la energía libre de formación del núcleo resulta:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sigma_{lv}S_{lv} + (\sigma_{sl} - \sigma_{sv})S_{sl} \quad (46)$$

donde n es el número de moléculas del embrión líquido, $\Delta\mu$ es la diferencia de potenciales químicos entre el vapor metaestable y el líquido, S_{lv} y S_{sl} son las áreas de contacto líquido-vapor y sólido-vapor, respectivamente, y σ_{sv} , σ_{sl} , σ_{vl} son las tensiones interfaciales sólido-vapor, sólido-líquido y vapor-líquido.

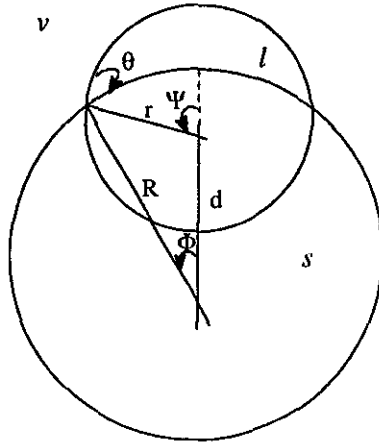


Figura 4.1. Representación esquemática del sistema.

En este sistema resulta conveniente describir todas las relaciones en función del cociente entre el radio de la partícula (R) y el radio crítico de la gota r^* , $X=R/r^*$ ($r^* = 2\sigma_{lv} / \rho_l kT \ln S$ es independiente de la forma del núcleo), del factor de compatibilidad m ,

$$m = \cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad , \quad (47)$$

donde θ es el ángulo de contacto, y del factor g que es función de la distancia d (parámetro geométrico, ver Fig. 4.1) y del radio de la gota r :

$$g = \frac{d}{r} = \sqrt{1 - 2mX + X^2} \quad (48)$$

Para calcular el costo energético de formación de la gota es indispensable conocer el volumen de la fase líquida (ver Eq. (46) y caso plano Eq. (27)). Para hacerlo puede cortarse con un plano imaginario la Figura 4.1 justo donde las tres fases se unen, de manera que se obtengan dos semi-esferas una de las cuales tiene un volumen que abarca desde el plano de corte hasta la interfase líquido-vapor (V_1), y otra con un volumen que va desde el plano hasta la interfase sólido-líquido (V_2). El volumen del líquido (V_L) está dado por la diferencia entre estos volúmenes ($V_L = V_1 - V_2$) y puede expresarse como:

$$V_L = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3 \cos \psi + \cos^3 \psi) - \frac{1}{3} \pi R^3 (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi), \quad (49)$$

donde $\cos \phi$ y $\cos \psi$ dependen del radio de la partícula R , del radio de la gota r y del ángulo de contacto θ :

$$\begin{aligned} \cos \psi &= -\left(\frac{r - R \cos \theta}{d} \right) \\ \cos \phi &= \frac{R - r \cos \theta}{d} \end{aligned} \quad (50)$$

de manera que la Eq. (49) se puede describir en términos de m y X como:

$$V_L = \frac{\pi R^3}{3} \left[\frac{2}{X^3} - 2 + 3 \frac{(1 - mX)}{g} + 3 \frac{X - m}{g} - \left(\frac{1 - mX}{gX} \right)^3 - \left(\frac{X - m}{g} \right)^3 \right] \quad (51)$$

De manera similar, las áreas de contacto líquido-vapor y sólido-líquido son función de los ángulos ψ y ϕ y pueden describirse en términos del parámetro de acoplamiento m y del factor X .^{21,5}

$$\begin{aligned} S_{lv} &= 2\pi r^2 (1 - \cos \psi) = 2\pi R^2 \left(X^{-2} + \frac{1 - Xm}{gX^2} \right) \\ S_{sl} &= 2\pi R^2 (1 - \cos \phi) = 2\pi R^2 \left(1 - \frac{X - m}{g} \right) \end{aligned} \quad (52)$$

Estas expresiones para el volumen del líquido y las áreas de contacto son útiles para reexpresar la energía de formación de los núcleos en la Eq. (46) en términos de las variables independientes seleccionadas, y determinar así la barrera de nucleación (bajo la condición $(\partial\Delta G/\partial r)^* = 0$) la cual resulta estar dada por:

$$\Delta G^{**} = \Delta G^* f(m, X) \tag{53}$$

donde $f(m, X)$ es el llamado factor geométrico:

$$f(m, X) = 1 + \left(\frac{1-mX}{g}\right)^3 + X^3 \left[2 - 3\left(\frac{X-m}{g}\right) + \left(\frac{X-m}{g}\right)^3 + 3mX^2 \left(\frac{X-m}{g} - 1\right) \right] \tag{54}$$

y ΔG^* es el costo de formación del núcleo crítico en ausencia de un sustrato.

La energía de formación del núcleo crítico depende tanto de R (radio de la partícula) como del ángulo de contacto θ a través del factor $f(m, X)$, cuyo comportamiento, como función de la razón $X = \frac{R}{r^*}$ para varios valores del parámetro de acoplamiento $m = \cos\theta$, se muestra en la siguiente figura:

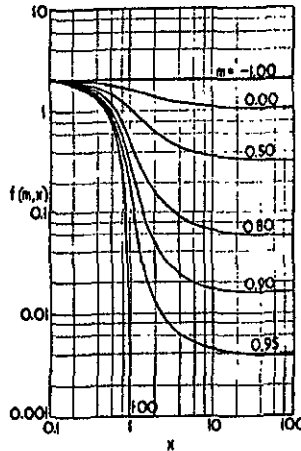


Figura 4.2. El factor geométrico $f(m, X)$ en términos de $X = R/r^*$.

El factor geométrico $f(m,X)$ contiene toda la información sobre las propiedades del núcleo. Este factor depende del parámetro m el cual varía de 1 a -1 para valores de θ que van de 0° a 180° , respectivamente. Es decir, para $m=1$ el líquido moja completamente a la partícula y para $m=-1$ el líquido no moja a la partícula; la nucleación es homogénea. De la Figura 4.2. se observa que si el radio de la partícula es mucho más grande que el radio de la gota, cuesta menos energía formar el núcleo si se favorecen condiciones de mojado. Por otro lado, si el radio de la partícula es más pequeño que el radio de la gota, el costo energético de formación del núcleo se hace similar para cualquier ángulo: cuesta casi la misma energía formar al núcleo en ángulos de mojado que en ángulos de secado. Para $m=1$, si el radio de la partícula es igual al radio crítico ($X=1$), el costo energético se anula: el líquido puede condensar sin necesidad de nuclear.²¹

En este modelo al escribir la expresión de la rapidez de nucleación se considera que el crecimiento del núcleo es debido a la deposición directa de partículas del vapor sobre la pared. La rapidez de nucleación es proporcional al área superficial de la partícula de aerosol y está dada por :

$$J = 4\pi R^2 \frac{Z P_v 2\pi r^{*2} (1-m)}{\sqrt{2\pi M k T}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (55)$$

donde Z es el factor de Zeldovich (Eq.(33)) que depende de la forma del núcleo de radio r^* , P_v es la presión del vapor metaestable, M es la masa de la sustancia con que se este trabajando y m es el parámetro de compatibilidad. El factor pre-exponencial de la ecuación (55) es el producto de la densidad de flujo del vapor por el área de contacto sólido-líquido.

Los resultados de esta teoría se han comparado con algunos resultados experimentales obtenidos de la CFB. En estos casos se observan sobresaturaciones menores en un 30% a las predichas por la TC, además de que se encuentra que esta última sobrestima la rapidez de nucleación¹⁹.

En 1993 Lazaridis²² propone introducir el efecto de la tensión de línea τ dentro de la ecuación de la energía libre de formación de una gota en este sistema. La expresión para el costo de formación de un núcleo resulta entonces:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + S_{lv}\sigma_{lv} + (\sigma_{sl} - \sigma_{sv})S_{sl} + 2\pi R\tau \sin\phi \quad (56)$$

donde $2\pi R\sin\phi$ es la circunferencia del embrión. Debido a que la interfase sólido-líquido es curva se obtiene una modificación a la ecuación de Young la cual puede expresarse como:

$$\sigma_{lv} \cos\theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \frac{\tau}{R \tan\phi} \quad (57)$$

En este caso la energía de formación del núcleo crítico sobre la partícula esférica adquiere la forma:

$$\Delta G^{*'} = \frac{16\pi\sigma}{3} \left(\frac{\sigma}{\rho_l kT \ln S} \right)^2 f(m, X) - \frac{\tau}{R \tan\phi} S_{sl} + 2\pi R\tau \sin\phi \quad (58)$$

que depende tanto del factor geométrico $f(m, X)$ como de la tensión de línea y del ángulo ϕ (ver Fig. 4.1). En estas condiciones se encuentra que si la tensión de línea es positiva se incrementa el costo energético de formar al núcleo. En el siguiente capítulo las predicciones para la barrera de nucleación $\Delta G^{*'}$ generadas con este modelo, nos servirán como referencia para comparar los resultados de nuestro trabajo con las predicciones de la teoría clásica.

Capítulo V

Nucleación heterogénea sobre una partícula de aerosol (TFD)

El objetivo central de nuestro trabajo es el estudio de la nucleación heterogénea sobre partículas sólidas esféricas, que representan a partículas de aerosol, haciendo uso de la teoría de funcionales de la densidad. Para ello desarrollamos un modelo similar al ya descrito en el capítulo III, sección 3.2, y que fue utilizado en el caso de un sustrato plano. Así, en una primera aproximación se considera que el gran potencial de nuestro sistema puede escribirse como

$$\Omega[\rho(\bar{r})] = \int d\bar{r} \{ f[\rho(\bar{r})] - \mu\rho(\bar{r}) \} + \frac{K}{2} \int d\bar{r} [\nabla\rho(\bar{r})]^2 + \int_{A_s} \Phi(\rho_0) da \quad (59)$$

donde el primer término describe la energía asociada a cada punto del sistema y considera interacciones de corto y largo alcance. El segundo término introduce el exceso de energía libre asociado a la inhomogeneidad del sistema y el último factor es un parámetro fenomenológico que describe el tipo de interacciones entre el fluido y la partícula. En particular, supondremos que las interacciones fluido-sustrato son de corto alcance y que la contribución a la energía libre sólo depende de la densidad al contacto con la pared de la siguiente forma: $\Phi(\rho_0) = -h\rho_0$, donde h es una medida del campo superficial y ρ_0 es la densidad del líquido en contacto con la pared. Como sistema de referencia para estimar la contribución de la energía libre local $f(\rho(\bar{r}))$ se considera un fluido de van der Waals, cuya energía libre de Helmholtz está dada por

$$f[\rho(\bar{r})] = \kappa T \rho(\bar{r}) \left[\ln \rho(\bar{r}) - 1 - \ln(1 - b\rho(\bar{r})) \right] - a\rho^2(\bar{r}) \quad (60)$$

donde b y a son los parámetros fenomenológicos que describen, respectivamente, el tamaño atómico y las fuerzas atractivas de largo alcance.

Dado que quisiéramos comparar en forma consistente nuestros resultados con las predicciones de la teoría clásica para el presente modelo, es importante calcular los parámetros que se requieren en la TC para determinar la barrera de nucleación a cada sobresaturación y temperatura, y los ángulos de contacto θ_0 y θ^* (ver Eq. (58)). En particular, necesitamos conocer las tensiones interfaciales (σ_{ij}) entre diferentes fases en nuestro sistema, la tensión de línea (τ) para la interfase sustrato-líquido-vapor y las densidades de coexistencia (ρ_i) a la temperatura de trabajo. Es por ello que la primera parte de este capítulo se dedica a describir la metodología para obtener estas cantidades y presentar los resultados correspondientes. Posteriormente se describen y analizan los resultados propios de la TFD para la nucleación sobre partículas esféricas (a partir de la sección 5.4).

5.1. DIAGRAMA DE FASES

Como primer paso en la caracterización de nuestro sistema es necesario determinar el diagrama de fases líquido-vapor para el fluido de van der Waals. En el caso de un fluido uniforme y monocomponente, la coexistencia de fases se obtiene cuando se identifican dos estados con densidades distintas (ρ_l y ρ_v) para una misma temperatura, potencial químico

$$\mu = kT \ln \left[\frac{\rho}{1-b\rho} \right] + \frac{kT\rho}{1-b\rho} - 2a\rho \quad (61)$$

y presión.

$$P = \mu\rho - f = \frac{kT\rho}{1-b\rho} - a\rho^2 . \quad (62)$$

La búsqueda de estas soluciones a diferentes temperaturas permite construir el diagrama de fases líquido-vapor para el fluido de van der Waals, el cual se presenta en la Figura 5.1. En particular, este diagrama está caracterizado por la presencia de un punto crítico para las condiciones $b\rho_c = \frac{1}{3}$ y $kT_c = \frac{8a}{27b}$.

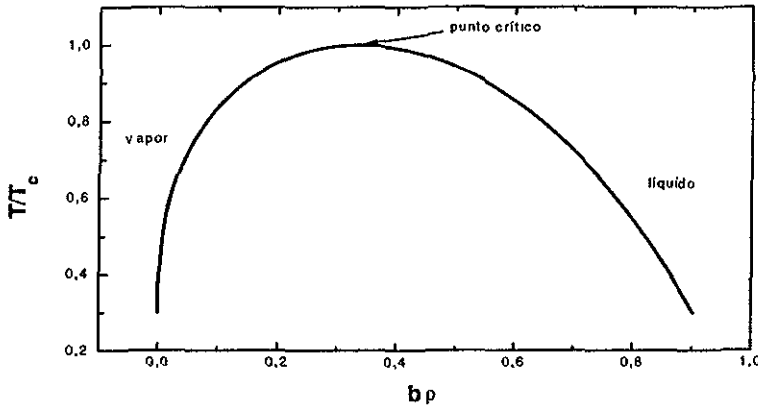


Fig.5.1. Diagrama de fases líquido-vapor para un fluido tipo van der Waals

5.2. TENSIONES INTERFACIALES

Las tensiones interfaciales σ_{ij} para dos fases estables i, j con un área de contacto A_{ij} pueden calcularse a través de la diferencia de energías libres:

$$A_{ij}\sigma_{ij} = \Omega[\rho(z)] - \Omega_{\text{hom}}[\rho] \quad (63)$$

donde $\Omega_{\text{hom}}[\rho]$ es el gran potencial del sistema uniforme y $\Omega[\rho(z)]$ es el gran potencial asociado al perfil de equilibrio que le corresponde a las dos fases en contacto a través de una superficie plana. En nuestro caso, dichos perfiles se obtienen resolviendo la ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional descrito por la Eq. (59):

$$\frac{\delta\Omega[\rho(z)]}{\delta\rho(z)} = \frac{df[\rho(z)]}{d\rho(z)} - \mu - K\nabla^2\rho(z) = 0 \quad (64)$$

bajo condiciones de frontera apropiadas.

Para la interfase líquido-vapor, las densidades a la frontera corresponden a los estados uniformes tanto del líquido como del vapor. Para una interfase que suponemos perpendicular al eje z , una primera integración de la Eq. (64) con condiciones de frontera $\rho(z) \rightarrow \rho_j$ para $z \rightarrow \infty$, y $\rho(z) \rightarrow \rho_i$ para $z \rightarrow -\infty$, da lugar a la relación:

$$\Delta\omega(z) = \omega(z) - \omega_u = \frac{K}{2} \left[\frac{d\rho(z)}{dz} \right]^2 \quad (65)$$

con $\omega(z) = f[\rho(z)] - \mu\rho(z)$ y $\omega_u = \Omega_{\text{hom}}[\rho]/V$. Esta ecuación puede integrarse para obtener los perfiles de densidad $\rho(z)$ y, a partir de ellos, calcular la tensión interfacial, que en este caso está dada por:¹⁷

$$\sigma_{ij} = \Phi(\rho_0) + \int_{\rho_i}^{\rho_j} (2K\Delta\omega)^{1/2} d\rho \quad (66)$$

Por otro lado, en presencia de un sustrato la densidad en la posición de contacto, $\rho_i \rightarrow \rho_0$ para $z=0$, está determinada por:

$$\left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{z=0} = \text{sign}(\rho_j - \rho_0) \left[\frac{2\Delta\omega(0)}{K} \right]^{1/2} \quad (67)$$

y la condición adicional a la frontera:

$$K \frac{d\rho}{dz} \Big|_{z=0} = \Phi'(\rho_0) = -h \quad (68)$$

En este trabajo determinamos los perfiles de densidad para las diversas interfaces posibles y calculamos las tensiones interfaciales asociadas como una función del campo superficial h/kT_c (en el caso de interfaces fluido-sustrato) a temperatura constante. En particular, se eligió trabajar a la temperatura reducida $T_r=0.5$, por considerarla representativa de las temperaturas comunes a las que se da o se estudia la nucleación en sistemas reales.

En la Figura 5.2 se compara el comportamiento típico de la tensión interfacial sustrato-vapor σ_{sv} , con el de la suma de tensiones $\sigma_{sl} + \sigma_{lv}$, a diferentes valores de h/kT_c . Es importante notar que las tensiones interfaciales deben cumplir con la desigualdad descrita por la Eq. (24), ya que de lo contrario una de las fases fluidas mojará al sólido. En esta figura podemos observar que si se favorece mucho la adsorción incrementando el campo superficial, se alcanza un valor de h/kT_c para el que se satisface la igualdad $\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv}$ (condición de mojado total); esto ocurre para $h/kT_c = 0.87$ a $Tr=0.5$ en nuestro modelo. En el caso de que se desfavorece la adsorción ($h/kT_c < 0$), la condición de secado se alcanza cuando se cumple la igualdad $\sigma_{sl} = \sigma_{sv} + \sigma_{lv}$ ($h/kT_c = -0.96$, $Tr=0.5$); es decir, a partir de ese punto es el vapor el que se encuentra en contacto con la fase sólida.

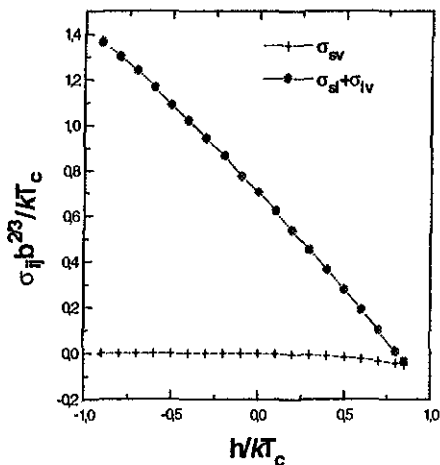


Figura 5.2. Variación de las tensiones superficiales sólido-vapor (σ_{sv}) y sólido-líquido (σ_{sl}) con respecto a h para $Tr=0.5$.

5.3. TENSIÓN DE LÍNEA.

Cuando se tiene un sistema como el nuestro se da la posibilidad de tener tres fases en contacto simultáneamente (sustrato-líquido-vapor). La tensión de línea (τ) asociada a la línea de contacto de las tres fases de un sistema que se encuentra en un estado de mojado parcial esta dada por:¹⁷

$$\tau = \min_p \lim_{R_{ij} \rightarrow \infty} \int_A da \Omega [\rho(r)] - \sum_{ij} \sigma_{ij} R_{ij} \quad (69)$$

donde las distancias R_{ij} son las longitudes de las interfaces dentro del área donde se realiza la integración. Esta área se construye de manera que quede en un plano perpendicular a la línea de contacto de las tres fases y sus lados sean perpendiculares a las áreas de contacto entre las diferentes fases, como se ve en la siguiente figura:

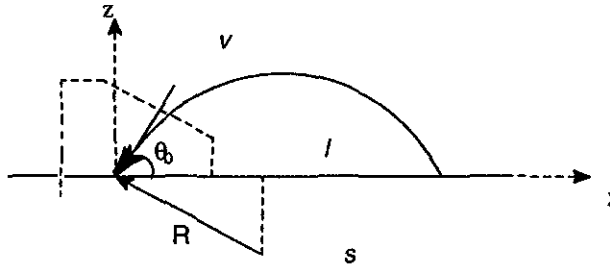


Figura 5.3. El área de la caja dibujada con líneas punteadas es perpendicular a la línea de contacto de las tres fases y tiene lados perpendiculares las tres interfaces.

En este caso, para obtener los perfiles de densidad se resolvió la ecuación de Euler-Lagrange (Eq. (64)) por un método de multimalla en dos dimensiones, x (paralelo al sustrato) y z (perpendicular al sustrato), pues se asume que no hay variación de la densidad en la dirección de la línea de contacto de las tres fases. La ecuación diferencial parcial que resulta se resuelve en un dominio rectangular de malla fina (ver Apéndice). Una vez que se obtiene el perfil de equilibrio, la tensión de línea τ se evalúa usando la Eq. (69).^{17,24}

En la Figura 5.4. se representan los resultados obtenidos para la tensión de línea para diferentes valores del campo superficial h/kT_c a $T_r=0.5$. La tendencia que se observa es: τ crece al incrementarse la adsorción superficial ($h/kT_c > 0$), pero para valores negativos del campo superficial ($h/kT_c < 0$) primero disminuye ligeramente y después aumenta. En ambas situaciones la tensión de línea crece rápidamente al acercarse a las condiciones de mojado o secado total en el sistema.

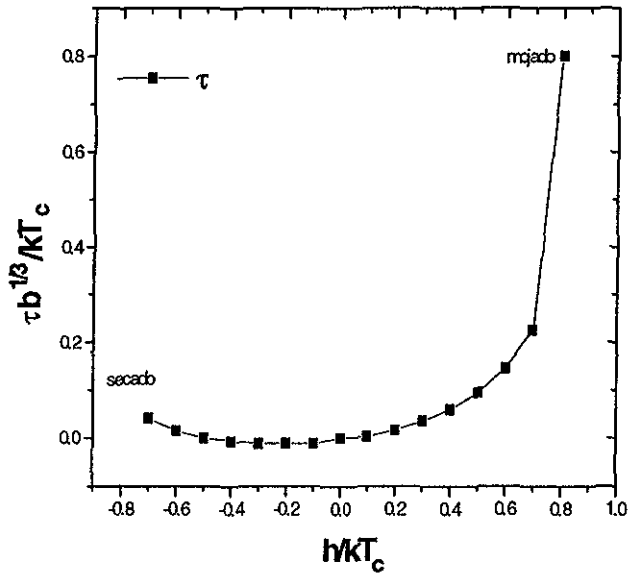


Figura 5.4. Variación de la tensión de línea (τ) con respecto a h para una temperatura reducida $T_r=0.5$.

5.4. NÚCLEOS CRÍTICOS

Para estudiar la formación de núcleos críticos sobre una partícula de aerosol se considera que ésta puede representarse como una partícula sólida esférica de radio R , que interacciona con el fluido a través del campo superficial h . La partícula se pone en contacto con un vapor metaestable a partir del cual se formará el núcleo crítico. En nuestro trabajo acotamos la extensión del sistema a una sección cónica truncada de altura r_m , medida desde la superficie del sustrato, y ancho determinado por el ángulo θ_m , como se muestra en la Figura 5.5. Dada la geometría del sistema resulta conveniente utilizar coordenadas esféricas polares en su descripción. En particular, por simetría se espera que la densidad del fluido $\rho(r, \theta)$ sólo dependa de las coordenadas r (medida radialmente hacia afuera desde el centro de la partícula de aerosol), y θ (ver Fig. 5.5).

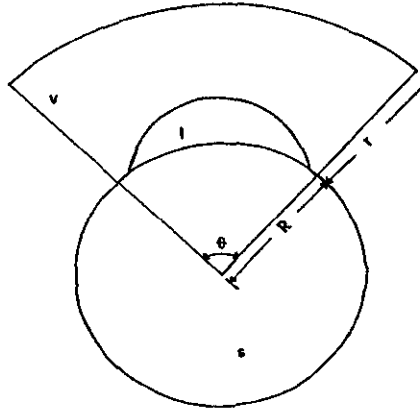


Figura.5.5. Representación esquemática del sistema en estudio

Los perfiles de densidad para los núcleos críticos se obtienen resolviendo la ecuación de Euler-Lagrange asociada al funcional de la energía libre representado en la Eq. (59):

$$\frac{\delta\Omega[\rho(r,\theta)]}{\delta\rho(r,\theta)} = \frac{df[\rho(r,\theta)]}{d\rho(r,\theta)} - \mu - K\nabla^2\rho(r,\theta) = 0 \quad (70)$$

bajo la condición de número de partículas fijas, $N_c = \int_{V_c} drd\theta\rho(r,\theta)$. En un sistema cerrado, esta relación puede expresarse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{df[\rho(r,\theta)]}{d\rho(r,\theta)} - K\nabla^2\rho(r,\theta) &= kT \ln N_c - kT \ln \int_{V_c} drd\theta [1 - b\rho(r,\theta)] \\ * \exp\left[\frac{kT\rho(r,\theta)}{1 - b\rho(r,\theta)} - a\rho(r,\theta) - K\nabla^2\rho(r,\theta) \right] &/ kT \end{aligned} \quad (71)$$

Las soluciones a esta ecuación pueden obtenerse suponiendo un perfil de densidad inicial y utilizando un método de convergencia de multi-malla²³ (ver Apéndice). El perfil de densidad de la gota $\rho(r,\theta)$ se obtiene demandando la no discontinuidad de la densidad en los límites del sistema (salvo en la superficie de contacto con el sustrato). Esto permite determinar las propiedades del vapor metaestable externo (su densidad ρ_α , su presión P y su potencial

químico μ). Además de esta restricción, se deben cumplir las siguientes condiciones de frontera en la interfase sólido-líquido:

$$\begin{aligned} K \left(\frac{d\rho}{dr} \right)_{r=0} &= -h \\ K \left(\frac{d\rho}{d\theta} \right)_{\theta=0} &= 0 \end{aligned} \quad (72)$$

En la figura 5.6. se muestran dos perfiles de densidad típicos para distintos valores h/kT_c a un radio de partícula R dado. Cada núcleo crítico que se estudia se caracteriza por su tamaño, determinado por el número de partículas adsorbidas $N_{ad} = \int \{\rho(r,\theta) - \rho_{vap}(r,\theta)\} dr d\theta$, donde ρ_{vap} es la densidad del vapor estable en contacto con el núcleo.

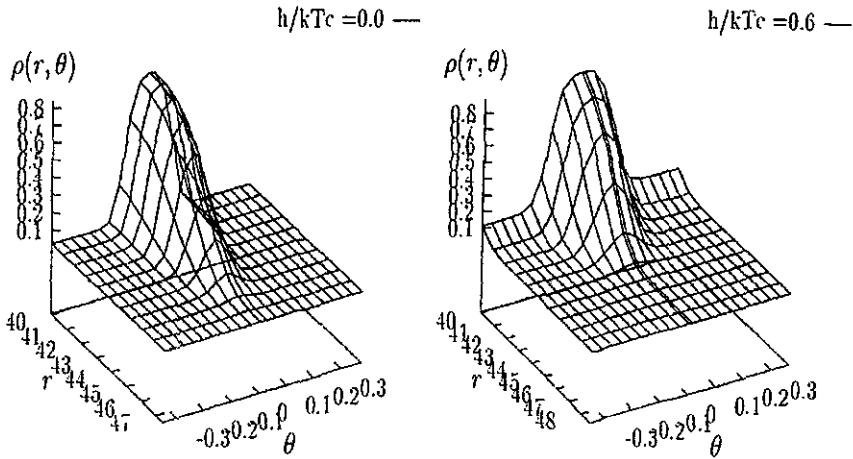


Figura. 5.6. Perfil de densidad $\rho(r,\theta)$ para $R=40$ y $T_r=0.5$, (a) $h/kT_c=0.0$, $N_{ad}=110$, (b) $h/kT_c=0.6$, $N_{ad}=153$

En este trabajo analizamos las propiedades de los núcleos críticos para diferentes radios de partícula (R), diferentes valores del campo superficial (h/kT_c) y a diferentes condiciones de sobresaturación S . En particular, por trabajar en un sistema cerrado, la sobresaturación se determina de manera

indirecta al fijar el número total de partículas N contenidas en el sistema. De manera práctica, se realizaron series de cálculos a R y h/kT_c fijas, variando N para generar los núcleos críticos correspondientes a diferentes sobresaturaciones.

5.5. BARRERA DE NUCLEACIÓN

Una vez que se determina el perfil de densidad pueden evaluarse el costo energético y la rapidez de formación del núcleo crítico para diferentes valores de campo superficial (h/kT_c), radio de la partícula (R) y sobresaturación (S). Para hacer esto es necesario determinar la energía libre total del sistema $\Omega[\rho(r,\theta)]$, dada por la Eq. (59), y sustraer la energía del vapor metaestable en contacto con la partícula. El trabajo de formación del núcleo $\Delta\Omega^*$ se calcula entonces como:

$$\Delta\Omega^* = \Omega[\rho(r,\theta)] - \Omega[\rho_\alpha(r)] \quad (73)$$

y la rapidez de nucleación está dada por $J=J_0 \exp(-\Delta\Omega^*/kT)$.

5.5.1. Campo superficial $\frac{h}{kT_c} > 0$.

Los resultados para la energía de formación del núcleo obtenidos a diferentes radios de partícula ($R/b^{1/3}$) se pueden dividir en tres partes: a) partículas de radio muy grande, lo que implica que la curvatura no tiene un efecto importante en la energía de formación del núcleo; b) partículas de radio pequeño, lo que significa que el tamaño del núcleo crítico y el tamaño de la partícula son similares; y finalmente, c) radios de partícula intermedios entre los dos anteriores. Es importante aclarar que se hará referencia a campos superficiales grandes, pequeños o intermedios, con lo que se pretende indicar campos a los que el ángulo de contacto entre el líquido y el sustrato es cercano a 0° ; campos superficiales que corresponden a ángulos cercanos a 90° y campos superficiales entre estos dos valores, respectivamente.

Debido a que la curvatura no tiene un efecto importante en las partículas de sustrato grandes, los primeros cálculos se realizaron en sistemas con $R=100b^{1/3}$, para los que esperábamos resultados similares a los obtenidos por Talanquer y Oxtoby¹⁷ en el caso de sustrato plano (ver Capítulo III). Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente figura:

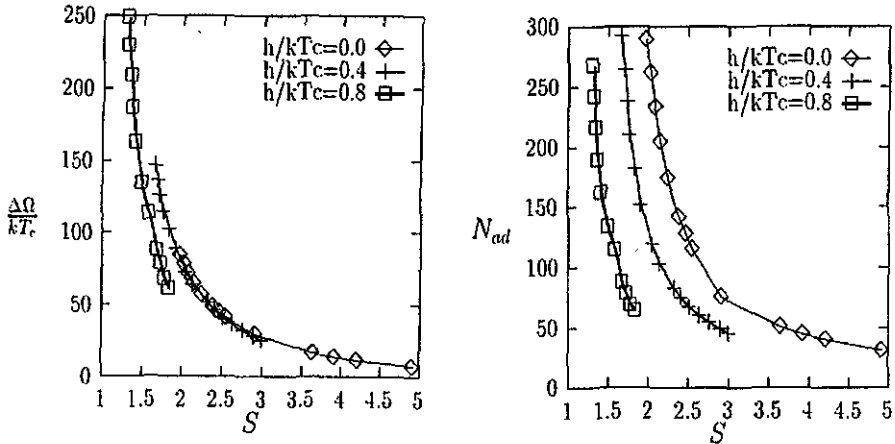


Figura 5.7. $R=100b^{1/3}$. (a) Tendencia del costo de formación del núcleo crítico con respecto a la sobresaturación (S), para diferentes valores de campo superficial h/kT_c . (b) Tendencia del tamaño de la partícula (N_{crit}) con respecto a la sobresaturación (S) y al campo superficial.

Para partículas grandes se observa que el costo de formación del núcleo $\Delta\Omega^*$ disminuye al aumentar la sobresaturación (S) para cualquier valor de campo superficial h/kT_c ; la frontera espinodal se desplaza a valores más pequeños de sobresaturación al aumentar el valor de h/kT_c . Al incrementar el campo superficial el costo energético de formación del núcleo también disminuye, debido a la disminución de la tensión interfacial sólido-líquido. Para partículas de este tamaño, el incremento de h siempre favorece la adsorción del líquido sobre el sustrato.

En sistemas como éste el tamaño de la gota disminuye al incrementarse el valor de S o el campo superficial h (a S constante). En la Figura 5.7.b se puede ver más claramente el corrimiento de la frontera espinodal al aumentar h . Esta tendencia también explica que la barrera de nucleación disminuya al

incrementarse la sobresaturación y el campo superficial, ya que se obtienen gotas mucho más pequeñas en estas condiciones.

Para radios de partícula intermedios, al igual que para radios de partícula grandes, el costo energético de formación del núcleo disminuye al incrementarse la sobresaturación, para cualquier valor del campo superficial. Sin embargo, a medida que el campo superficial aumenta se observa una inversión en el comportamiento: existe un valor de h a partir del cual cuesta más energía formar el núcleo conforme aumenta el valor del campo. Esta tendencia se observa más claramente en la Figura 5.8.a, en donde se presentan los resultados para $R=10b^{1/3}$. Estos resultados señalan un efecto importante de la curvatura y de la tensión de línea. El tamaño de la partícula, por su parte (Figura 5.8.b), disminuye al incrementarse el valor de la sobresaturación así como al incrementarse el valor del campo superficial.

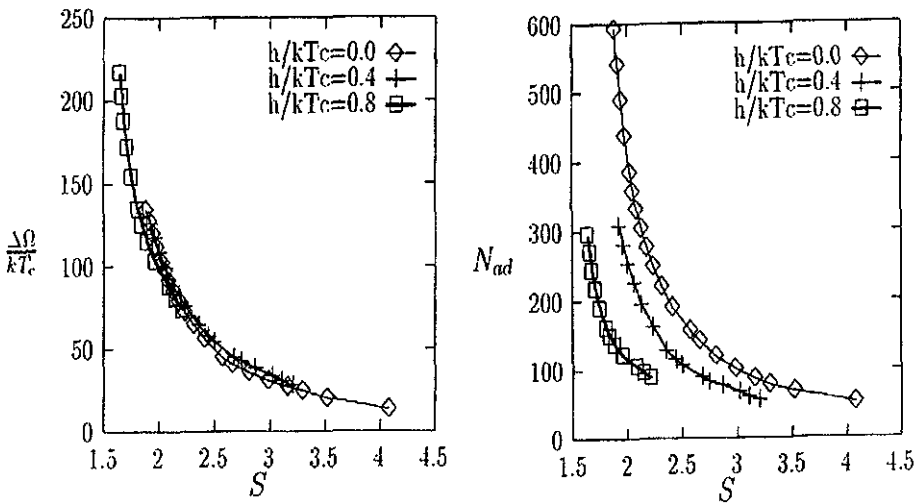


Figura 5.8. $R=10b^{1/3}$. (a) Tendencia del costo de formación del núcleo crítico con respecto a la sobresaturación (S), para diferentes valores de campo superficial h/kT_c . (b) Tendencia del tamaño de la partícula (N_{ad}) con respecto a la sobresaturación (S) y al campo superficial.

A pesar de que a campos superficiales grandes cuesta más trabajo formar al núcleo crítico, el tamaño de éste es siempre más pequeño para h/kT_c grandes que para h/kT_c pequeños. La inversión en la evolución de la barrera

de nucleación con respecto a h tiene entonces que estar asociado al incremento de la tensión de línea con este parámetro (ver Figura 5.4). Para partículas de sustrato muy grandes, el comportamiento debe estar dominado por la disminución de la tensión interfacial fluido-sólido, pero al disminuir R el costo energético de formar la línea entre las tres fases empieza a volverse dominante.

Para radios de partícula pequeños se observa que la energía de formación del núcleo disminuye al aumentar la sobresaturación (S); esto indica que sigue la misma tendencia que para partículas de otros tamaños. Sin embargo, cuando se modifica el campo superficial, la energía de formación del núcleo aumenta con el incremento del campo superficial: cuesta más energía formar un núcleo crítico cuando se favorece la adsorción superficial. Como ya se señaló, este cambio en la tendencia para partículas pequeñas es debido a un incremento substancial de la contribución de la tensión de línea que no afecta a las partículas muy grandes. Estos resultados se ilustran en la Figura 5.9.a para un radio de partícula de $R=3b^{1/3}$.

Con respecto al tamaño de la gota (Fig.5.9.b) se observa que, independientemente del campo superficial, éste disminuye al incrementarse la sobresaturación. A pesar de que la gota disminuye su tamaño en estas condiciones, si comparamos estos tamaños con los obtenidos para partículas de aerosol más grandes se observa que se forman gotas más grandes sobre las partículas pequeñas que sobre las partículas grandes. Todo estos resultados se presentan de manera resumida en la figura 5.10, donde se muestra la energía de formación del núcleo y los diferentes tamaños de la gota para distintos radios de partícula.

Los resultados que se presentan en la figura 5.10.a. corresponden a una sobresaturación constante. Se ve que para radios de partícula grandes cuesta menos energía formar al núcleo a campos superficiales grandes que a campos superficiales pequeños; en cambio, a radios de partícula pequeños sucede exactamente lo contrario: es más fácil formar al núcleo crítico a campos superficiales pequeños que a campos superficiales grandes. En radios de partícula intermedios es posible observar la inversión, lo que significa que para

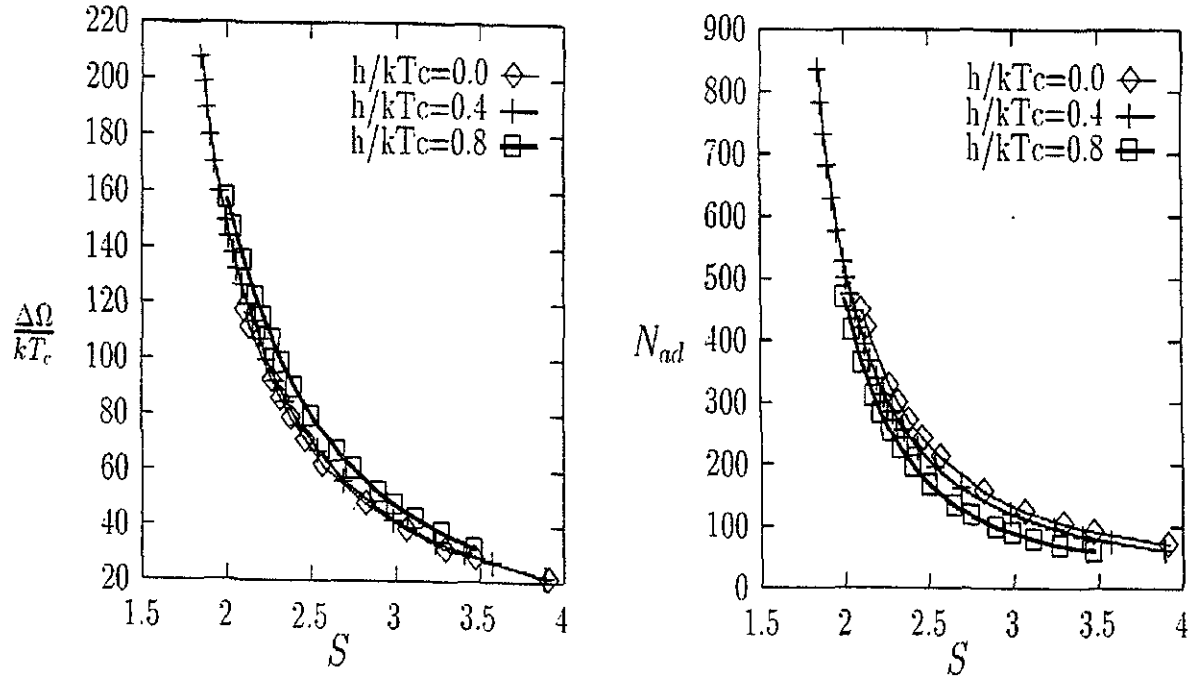


Figura 5.9. (a) Tendencia de $\Delta\Omega^*/kT$ con respecto a S para $R=3b^{1/3}$ a diferentes campos superficiales. (b) Tendencia del tamaño del núcleo crítico N_{ad} con respecto a S para $R=3b^{1/3}$.

estos radios empieza a afectar la tensión de línea. En cuanto al tamaño de la gota la tendencia es siempre la misma para cualquier R : gotas más grandes a radios de partícula pequeños que a radios de partícula grandes. Para una misma h/kT_c siempre cuesta menos energía formar las gotas en partículas más grandes.

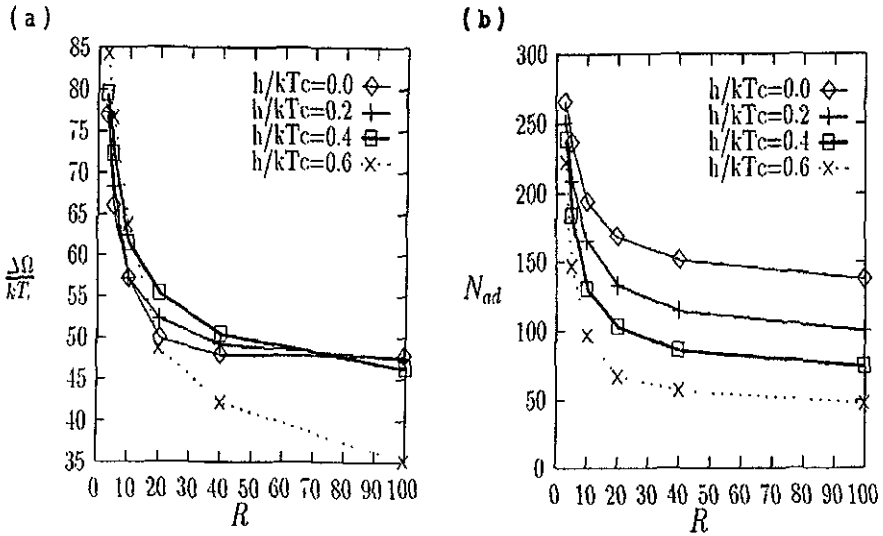


Figura 5.10. Comportamiento de (a) $\Delta\Omega^*/kT$ y (b) N_{ad} a $S=2.4$ en función del radio de partícula R .

Para determinar si la nucleación homogénea compite con la nucleación heterogénea sobre las partículas de aerosol, se pueden comparar las correspondientes barreras de nucleación bajo las mismas condiciones de sobresaturación. Lo que se observa en este caso es que para campos superficiales grandes y partículas grandes o de tamaño intermedio, la nucleación favorable es siempre la heterogénea hasta que empieza la descomposición espinodal (Figura 5.11.a). Para campos superficiales intermedios y partículas grandes o de tamaño intermedio se observa que, para sobresaturaciones grandes, se favorece la nucleación homogénea y, para sobresaturaciones pequeñas, la nucleación heterogénea es la favorecida. Para radios de partícula pequeños hay una competencia real entre ambos tipos de nucleación y siempre es posible tener un intervalo de sobresaturación en

donde predomina la nucleación homogénea y otro donde predomina la nucleación heterogénea.

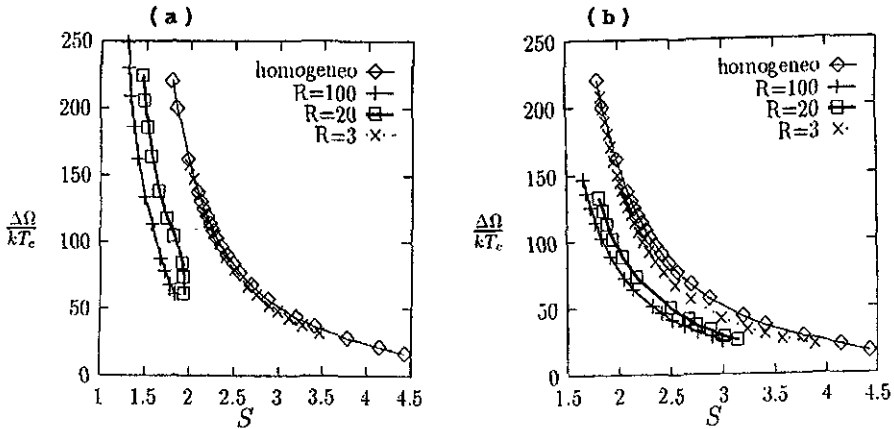


Figura 5.11. Energía de formación del núcleo crítico en nucleación homogénea y heterogénea para diferentes radio de partícula.

En el caso de las partículas más pequeñas, la nucleación homogénea es el mecanismo de transición de fases favorable a grandes sobresaturaciones. La nucleación heterogénea se favorece a valores intermedios de S , y a sobresaturaciones pequeñas se observa que el líquido cubre completamente a la partícula de aerosol (Figura 5.12):

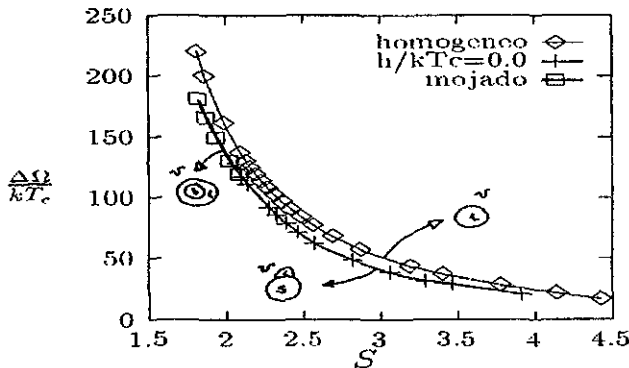


Figura 5.12. Tendencia del costo de formación del núcleo para la nucleación homogénea y heterogénea ($R=3b^{1/3}$) así como del mojado total con respecto a S .

5.5.2. Campo superficial $\frac{h}{kT_c} < 0$

Cuando se trabaja con campos superficiales negativos y se favorece la desorción del fluido, los resultados obtenidos tienen la tendencia esperada. Para presentar los resultados ahora nos referiremos a campos superficiales grandes para indicar condiciones cercanas al secado total, y a campos superficiales pequeños para señalar situaciones en las que el ángulo de contacto es cercano a 90° .

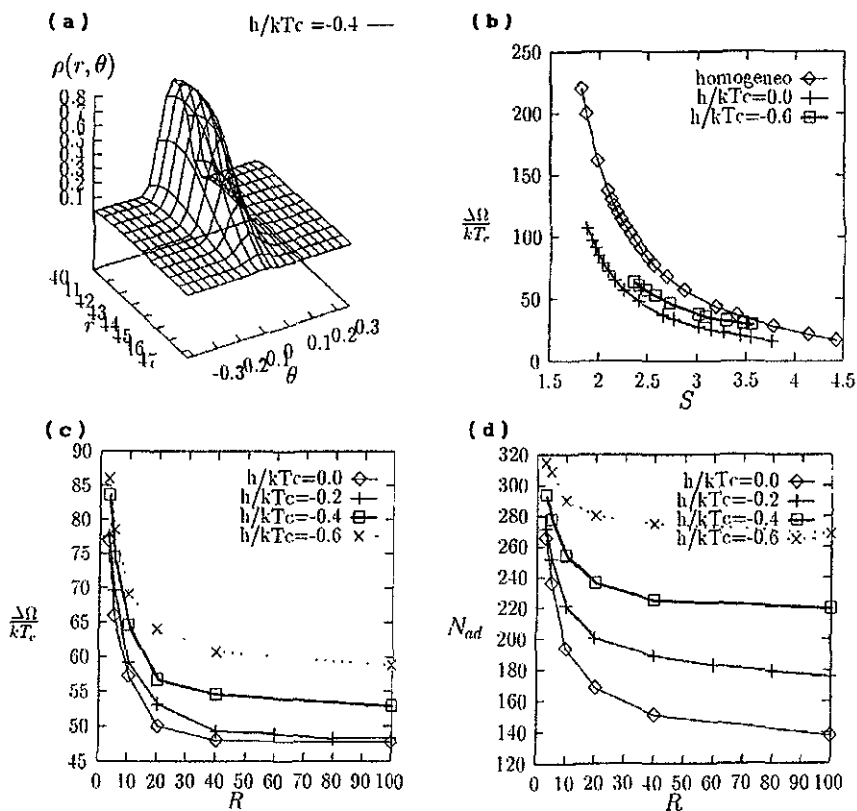


Figura 5.13. (a) Perfil de densidad $\rho(r, \theta)$ característico de $\frac{h}{kT_c} < 0$, (b) tendencia de $\Delta\Omega^*/kT_c$ con respecto a S , (c) tendencia de $\Delta\Omega^*/kT_c$ a S constante y diferentes radios de partícula, (d) N_{ad} a S cte y diferentes radios de partícula.

Para $h < 0$, la energía de formación del núcleo disminuye al incrementarse la sobresaturación para cualquier valor de campo superficial. Por otro lado, el costo de formación del núcleo siempre aumenta al incrementarse la desorción; es decir, al tener campos superficiales grandes, y se observan gotas más grandes a campos superficiales más grandes. Esta tendencia general se mantiene para cualquier tamaño de partícula.

En la figura 5.13.a se presenta el tipo perfil de densidad que se obtiene para el caso en que se favorece la desorción. La figura 5.13.b resume la tendencia general de la energía de formación del núcleo con respecto a la sobresaturación, y la figura 5.13.c presenta la tendencia de la energía de formación del núcleo para diferentes radios de partícula a una sobresaturación constante. Como es posible observar, el costo de formación de la gota tiende a disminuir conforme aumenta el radio de la partícula y disminuye la desorción superficial (cuesta más energía formar las gotas en partículas pequeñas que en partículas grandes). Con respecto al tamaño del núcleo, N_{ad} , vemos que éste disminuye al incrementarse el radio de la partícula y para valores de h menos negativos. El incremento en el costo de formación del núcleo a campos superficiales grandes está asociado al incremento en el tamaño de la gota, ya que cuesta más trabajo formar la interfase líquido-sólido que la líquido-vapor.

5.5.3. Comparación con la Teoría Clásica

Las predicciones de la TC sobre el costo de formación de los núcleos críticos en nuestro modelo pueden obtenerse haciendo uso de la Eq. (58), presentada en el capítulo anterior, y de los resultados para las tensiones interfaciales y de línea descritos al inicio de este capítulo. Los resultados se resumen en la Figura 5.14, en donde se presenta la variación de la barrera de nucleación con la sobresaturación para diferentes valores del factor de compatibilidad m y del radio de la partícula R .

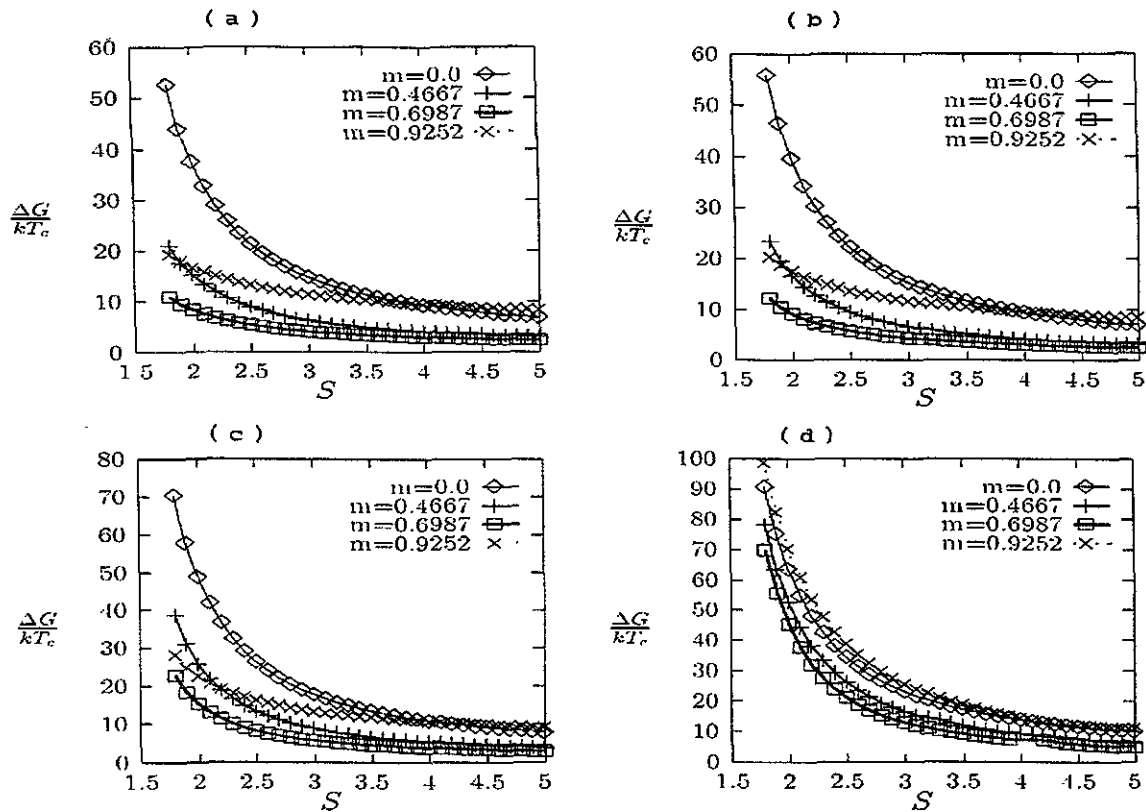


Figura 5.14. Tendencia de la energía de formación del núcleo crítico con respecto a la sobresaturación y para diferentes radios de partícula. (a) $R=100b^{1/3}$, (b) $R=40b^{1/3}$, (c) $R=10b^{1/3}$, (d) $R=3b^{1/3}$.

Los resultados muestran que en este caso la energía disminuye al aumentar la sobresaturación y el valor de m , para cualquier radio de partícula R . Curiosamente se observa que al acercarse a las condiciones de mojado total, el costo de formación del núcleo empieza a incrementarse y este incremento se intensifica para radios de partícula pequeños. Este fenómeno de nuevo está asociado al fuerte incremento en la tensión de línea, que tiene un mayor efecto sobre las partículas pequeñas que sobre las partículas grandes. Otro aspecto importante es que el ángulo de contacto aumenta al disminuir el radio de la partícula: el ángulo de contacto se va haciendo mayor al acercarnos a ángulos de mojado (Figura 5.15.) y afecta más a las partículas pequeñas.

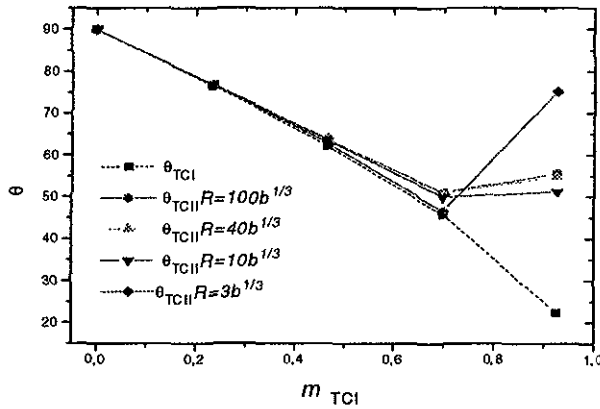


Figura 5.15. Tendencia del ángulo de contacto con respecto al coseno del mismo para diferentes radios de partícula.

La energía de formación del núcleo permite evaluar la rapidez de nucleación J vía la siguiente relación:

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{\Delta\Omega^*}{kT_c}\right] \quad (74)$$

Las predicciones de la TFD y de la TC pueden entonces compararse tomando el cociente:

$$J_{\text{radio}} = \frac{J_{TC}}{J_{TFD}} = \frac{\exp[-\Delta G^*]}{\exp[-\Delta \Omega^*]} \quad (75)$$

y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.16.

Como podemos ver, para partículas grandes y campos superficiales pequeños la TC predice valores de rapidez de nucleación por debajo de los obtenidos por la TFD. Sin embargo, al aumentar el campo superficial esta tendencia se invierte y el efecto es mayor a grandes sobresaturaciones.

Para partículas de tamaño intermedio se observa que a sobresaturaciones bajas la TC predice una rapidez de nucleación grande comparada con la TFD a campos superficiales grandes; esta tendencia cambia a sobresaturaciones mayores, ya que la TC predice valores pequeños de rapidez comparados con los obtenidos por la TFD. En la figura 5.16.b y 5.16.c se puede observar claramente este cambio en la tendencia de la rapidez de nucleación. En el caso de partículas pequeñas se observa que la TC siempre predice una rapidez de nucleación mayor comparada con la TFD, para cualquier campo superficial y cualquier sobresaturación.

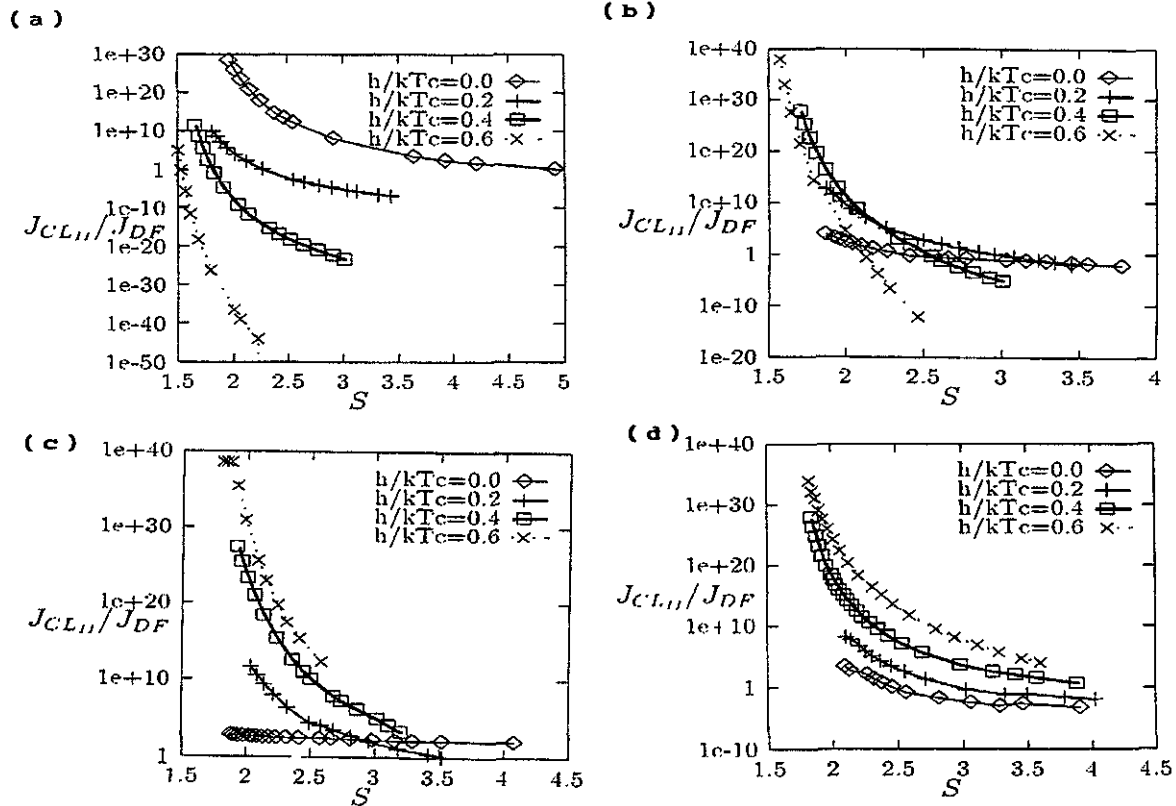


Figura 5.16. Tendencia de la razón de rapidez J_{TCII}/J_{TFD} con respecto a S , a diferentes radios de partícula y diferentes campos superficiales. (a) $R=100b^{1/3}$, (b) $R=40b^{1/3}$, (c) $R=10b^{1/3}$, (d) $R=3b^{1/3}$.

Capítulo VI

Conclusiones

El interés por desarrollar un modelo microscópico para el proceso de nucleación nace de la necesidad de tener un mayor conocimiento sobre los factores físicos que determinan el comportamiento de un sistema en el que se presenta una transición de fases. Con este trabajo se ha buscado mejorar la descripción clásica de la nucleación de un fluido sobre partículas esféricas, haciendo consideraciones a nivel microscópico que no están presentes en otras teorías.

En este trabajo se estudió la nucleación gas-líquido sobre una partícula de aerosol a través de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). Se determinaron las energías de formación de los núcleos con el tamaño adecuado para asegurar crecerán de manera espontánea. Se tomó en cuenta la interacción del fluido con la partícula y, como un parámetro de gran importancia, la influencia del radio de la partícula.

De los resultados obtenidos para partículas con radios grandes, se puede resaltar que la energía de formación del núcleo disminuye notablemente si mantenemos la sobresaturación constante y aumentamos el valor del campo superficial. Este resultado es consecuencia de que el tamaño de la gota disminuye, junto con el trabajo de formar la interfase sólido-líquido y el costo de formar la interfase líquido-vapor. A pesar de que la tensión de línea tiende a aumentar su contribución con el aumento del campo superficial, su influencia no es determinante en este tipo de sistemas.

En el caso de partícula medianas, se observa un fenómeno interesante. Para campos superficiales pequeños, la energía de formación de la gota disminuye al aumentar h , pero existe un valor crítico a partir del cual la barrera de nucleación empieza a crecer. Esto es el resultado de la competencia de las contribuciones a la energía libre de las tensiones interfaciales, la tensión de línea y el costo energético de tener a la gota en contacto con el sólido. Esta "inversión" en la tendencia, que se observa en partículas medianas, se acentúa conforme disminuye el radio de la partícula hasta alcanzar el caso en que la energía de formación del núcleo ($\Delta\Omega/kT_c$) siempre aumenta al aumentar el valor de la adsorción superficial. La evolución de la barrera de nucleación con el incremento del campo superficial (para $h>0$) en partículas pequeñas es completamente contraria a la observada en partículas grandes: para un mismo valor de sobresaturación y diferentes valores de campo superficial, la energía de formación del núcleo aumenta al incrementarse el valor del campo superficial.

Al incrementar el valor del campo superficial se tiene un aumento considerable en la tensión de línea, lo que lleva a pensar que una posible explicación para la inversión observada debe estar asociada a este fenómeno. En las partículas más pequeñas, el incremento del campo superficial da lugar a núcleos críticos más grandes y menos adsorbidos (el ángulo de contacto del fluido con el sustrato es mayor), mientras que en partículas grandes los núcleos son más pequeños y tienden a mojar más al sustrato. En ambos casos la tensión interfacial sustrato-líquido disminuye, pero su contribución al trabajo de formación de la gota es relativamente menor en el caso de las partículas pequeñas, permitiendo que domine el efecto de la tensión de línea.

Si se analiza que sucede cuando se favorece la desorción ($h/kT_c < 0$), se observa que para cualquier tipo de partícula la energía de formación del núcleo aumenta cuando el campo superficial se vuelve más negativo. En este caso no existe una gran contribución a la energía por parte de la tensión de línea, pero sí por parte de la tensión interfacial sólido-líquido (σ_{sl}) y del tamaño de la gota: al favorecer la desorción la tensión interfacial aumenta y se favorece el secado (el ángulo de contacto aumenta y las gotas que se forman son más grandes).

Al hacer una comparación entre la nucleación homogénea y la heterogénea se encontró que esta última es casi siempre favorecida, no importa el valor del campo superficial ni el tamaño de la partícula. La única excepción se presenta para radios de partícula pequeños si se favorece notablemente la adsorción del fluido; en este caso existen sobresaturaciones para las cuales hay una competencia real entre ambos tipos de nucleación.

Las ventajas de estudiar la nucleación heterogénea con TFD es como ya se dijo, que los parámetros que se consideran son microscópicos y por lo tanto representa un estudio más realista del sistema. Las predicciones de la TC muestran fuertes desviaciones con respecto a los resultados de la TFD; en general, se predicen energías de formación de los núcleos críticos muy pequeñas comparadas con las obtenidas por nuestro método. Adicionalmente, la TC predice que la barrera de nucleación disminuye al incrementar el campo superficial para cualquier radio de partícula. Las desviaciones observadas están asociadas al hecho del que en la teoría clásica no se consideran los efectos de tamaño sobre los valores de las tensiones interfaciales y de la tensión de línea, que se asumen siempre iguales a los del sistema macroscópico.

Este trabajo es sólo el inicio del estudio de la nucleación heterogénea sobre partículas de aerosol y sus resultados marcan desviaciones importantes de las predicciones clásicas que sería interesante verificar experimentalmente. El modelo que se ha estudiado es muy sencillo y representa una primera aproximación que deberá mejorarse en el futuro. Sería interesante considerar un sistema en el que el potencial de interacción fluido-sustrato sea más realista, e introducir la naturaleza polar de las partículas que normalmente condensan sobre los aerosoles en la atmósfera. Sin embargo, creemos que este trabajo representa una contribución importante al estudio de formación de gotas, no sólo las que se forman a nivel atmosférico sino también aquellas que afectan los procesos industriales.

Apéndice

¿Cómo funciona el programa?

El programa que se utilizó para el cálculo de la energía de formación del núcleo crítico primero determina el perfil de densidad asociado. Para ello se le proporcionan datos relativos a: la temperatura, las densidades de los fluidos en coexistencia, el potencial químico de coexistencia, las tensiones interfaciales, el valor del campo superficial y el valor de la tensión de línea a ese campo superficial. Adicionalmente se introducen datos que caracterizan el tamaño del sistema: radio de la partícula-sustrato, número total de partículas de fluido, ancho y alto del sistema.

Para iniciar el cálculo se propone un perfil de densidad inicial sobre una malla "gruesa" de 25 x 25 puntos en el sistema. Con esta propuesta, se utiliza un proceso iterativo para buscar la densidad en cada punto que satisfaga la ecuación de Euler-Lagrange que define al perfil. Después de un número definido de iteraciones, se incrementa el número de puntos en la malla (50 x 50), utilizando un método de interpolación para calcular la densidad en los puntos intermedios. En estas condiciones se reinician las iteraciones, y el proceso se repite hasta alcanzar una malla de 150 x 150 puntos y un nivel de convergencia adecuado. Una vez calculado el perfil de equilibrio, se determinan sus propiedades (tamaño del núcleo, potencial químico del vapor metaestable).

Con la densidad de equilibrio del vapor, el potencial químico de equilibrio y la temperatura, el programa determina la energía que cuesta tener al vapor en contacto con la partícula sólida. Con esta información se calcula la sobresaturación del sistema, el costo de formación de la gota de acuerdo a la TFD y con la teoría clásica. El programa también evalúa los ángulos de contacto que se predicen con y sin tensión de línea. Una vez calculadas las energías de formación de la gota con ambas teorías, se determina la rapidez de nucleación para ambos casos y la razón entre ellas.

Bibliografía

1. Pablo G. Debenedetti "Metastable liquids: Concepts and principles". First edition. PRINCETON 1996.
2. Herbert B. Callen "Thermodynamics and introduction to thermostatistics". Second edition. WILEY 1985.
3. A. Laaksonen, V. Talanquer and D.W. Oxtoby. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 498, 1995.
4. Y. Viisansen, R. Strey and H. Feiss. *J. Chem. Phys.* **99** (6) 4680, 1993.
5. Anatoli Bogdan: Heterogeneous Ice Nucleation. *Report series in aerosol science*, **26**, 1994.
6. Evgeni L. Zăpadinski: Simulation of Nucleation Phenomena. Report series in aerosol science. **27**, 1994.
7. J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **28**(2), 258, 1959.
8. J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.* **31**(3), 688, 1959.
9. D.W. Oxtoby and R. Evans. *J. Chem. Phys.* **89**(12), 7521, 1988.
10. X.C. Zeng and D.W. Oxtoby. *J. Chem. Phys.* **94**(6), 4472, 1991.
11. V. Talanquer and D.W. Oxtoby. *J. Chem. Phys.* **100**(7), 5190, 1994.
12. Lutgens, E.J. Tarbuck "The Atmosphere". Seventh edition. PRENTICE HALL. 1998.
13. J.W. Cahn. *J. Chem. Phys.* **66**(8), 3667, 1997.
14. G.M. Pound, M.T. Simnad, L. Yang. *J. Chem. Phys.* **22**(7), 1215, 1954.
15. G. Navascués, P. Tarazona. *J. Chem. Phys.* **75**(5) 2441, 1981.
16. B. Widom. *J. Phys. Chem.* **99**, 2803, 1995.
17. V. Talanquer, D.W. Oxtoby. *J. Chem. Phys.* **104**(4) 1483, 1996.
18. Chen C., Guo M., Tsai Y., Huang C., *J. Colloid Interface Sci.* **198**, 354, 1998.
19. Chen C., Hung L., Hsu H., *J. Colloid Interface Sci.* **157**, 465, 1993.
20. D. Filipovicova, R. Ortner, A. Vrtala, P.E. Wagner, *J. Aerosol Sci.* **28**, Suppl. 1, S159, 1997.
21. N.H. Fletcher. *J. Chem. Phys.* **29**, 572, 1958.
22. M. Lazaridis, *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 386, 1993.
23. Numerical Recipes, W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, B.P. Flannery. Cambridge, Second Edition 1992.
24. S. Perkovic, E.M. Blokhuis, G. Han., *J. Chem. Phys.* **102**(1) 400, 1995.