

103

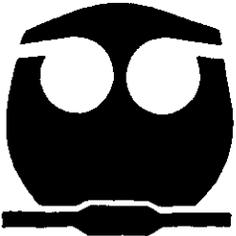


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

UN MODELO SIMPLE DE NUCLEACION  
HETEROGENEA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
DAVID MONTIEL TABOADA



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

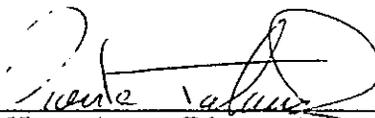
**Jurado asignado:**

|               |   |
|---------------|---|
| Presidente    | Prof. Jesús Gracia Fadrique             |
| Vocal         | Prof. Miguel Antonio Costas Basin       |
| Secretario    | Prof. Vicente Augusto Talanquer Artigas |
| 1er. Suplente | Profa. María Eugenia Costas Basin       |
| 2º. Suplente  | Prof. Luis Alberto Vicente Hinestroza   |

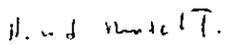
Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:

  
Dr. Vicente Augusto Talanquer Artigas

Sustentante:

  
David Montiel Taboada

A mis padres, por haberme dado su cariño y ayudado a salir adelante siempre.

A mi hermana Angélica, por haber sido siempre mi amiga.

A Gaby, por ser como es y quererme como soy. Por su valiosa ayuda en este trabajo.

A mi familia y amigos, por su apoyo incondicional durante toda mi vida.

A la UNAM, que ha contribuido a mi formación y me ha dado una perspectiva distinta de las cosas.

Al Dr. Vicente Talanquer, por su constante ayuda y motivación para realizar este trabajo.

# ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| <b>I. INTRODUCCIÓN</b>                        | 1  |
| <b>II. ANTECEDENTES</b>                       | 3  |
| Transiciones de fase                          | 3  |
| Nucleación                                    | 6  |
| <i>Teoría clásica de nucleación</i>           | 8  |
| <i>Técnicas experimentales</i>                | 13 |
| Modelo de Ising                               | 15 |
| <i>Aproximación de campo medio</i>            | 18 |
| <b>III. MODELO</b>                            | 22 |
| Modelo de Ising para un fluido homogéneo      | 22 |
| Cálculo del diagrama de fases del sistema     | 27 |
| Sistemas inhomogéneos                         | 29 |
| Cálculo de propiedades de interfase           | 30 |
| Cálculo de propiedades de núcleos críticos    | 35 |
| Aplicación de la Teoría Clásica de Nucleación | 37 |
| <b>IV. RESULTADOS</b>                         | 43 |
| A) Diagrama de fases del sistema              | 45 |
| B) Tensión interfacial líquido-vapor          | 46 |
| C) Nucleación homogénea                       | 47 |

|  |        |
|--|--------|
| C.1) <i>Barreras de nucleación y tamaños de núcleos críticos</i> .....       | 49     |
| C.2) <i>Efecto de la temperatura</i> .....                                   | 51     |
| D) <b>Nucleación heterogénea</b> .....                                       | 54     |
| D.1) <i>Mojado</i> .....   | 54     |
| D.2) <i>Nucleación sobre una pared</i> .....                                 | 55     |
| D.3) <i>Nucleación sobre dos paredes con interacciones simétricas</i> .....  | 60     |
| D.4) <i>Nucleación sobre dos paredes con interacciones asimétricas</i> ..... | 67     |
| <br>V. <b>CONCLUSIONES</b> .....   | <br>73 |
| <br>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | <br>76 |

## I. INTRODUCCIÓN

La nucleación es un mecanismo por el cual ocurren algunas transiciones de fase. Consiste en la aparición localizada de una nueva fase estable que se forma a partir de otra en estado metaestable. Cuando se forma un núcleo en el seno de la fase original, se dice que la nucleación es homogénea. Si están presentes una o más fases de naturaleza distinta a la sustancia que nuclea, la nucleación es heterogénea.

El mecanismo de nucleación es sumamente importante para estudiar las transiciones de fase, ya que la rapidez de nucleación es, por lo general, el factor que controla la cinética de formación de la nueva fase a nivel macroscópico.

La nucleación juega un papel fundamental en procesos tales como la formación de nubes, las explosiones de vapor, y en general casi todos los procesos en los que están involucradas las transiciones de fase. Esta es la razón por la que es importante su estudio, el cual se ha intensificado en los últimos años gracias al desarrollo de nuevas técnicas experimentales y teóricas para ello.

Las técnicas experimentales para el estudio de la nucleación se enfocan en la medición de la rapidez con la que ésta ocurre y su dependencia bajo distintas condiciones. Los trabajos teóricos se centran en la elaboración de teorías y el desarrollo de modelos útiles para calcular propiedades relacionadas con la nucleación. El presente trabajo se sitúa dentro de este último contexto.

En un intento de proveer un modelo sencillo para poder calcular propiedades de núcleos, fue desarrollada, alrededor del año 1925, la teoría clásica de nucleación. Esta teoría dio origen a un modelo que ha sido utilizado ampliamente dentro del campo teórico. Sin embargo, este modelo ha sido incapaz de reproducir los resultados experimentales y sus

predicciones a menudo tienen desviaciones significativas. Existen otros modelos y técnicas desarrollados con el fin de generar predicciones más acertadas que las de la teoría clásica. Algunos ejemplos son los modelos de malla y la teoría de funcionales de la densidad.

El objetivo principal y la contribución novedosa de este trabajo consiste en el desarrollo y la aplicación de un modelo para la predicción de propiedades de núcleos que están involucradas en la cinética de nucleación. Este es un modelo de malla derivado del modelo de Ising en la aproximación de campo medio, y ha sido adaptado para sistemas bidimensionales.

Los casos particulares de nucleación que se analizan dentro de este estudio son: 1) nucleación homogénea y 2) nucleación heterogénea sobre sólidos o paredes planas. Dentro del segundo caso, se contempla la nucleación sobre la esquina de dos paredes perpendiculares, en un intento por simular de manera muy aproximada, lo que ocurre en una cavidad. Para todos los casos, los resultados obtenidos con el modelo de Ising son comparados con los del modelo clásico, obtenidos de manera independiente.

La presentación de este trabajo ha sido estructurada de la siguiente manera: en el capítulo II se exponen algunos conceptos fundamentales como las transiciones de fase y la nucleación. Se presentan además, a nivel introductorio, la teoría clásica de nucleación y el modelo de Ising. En el capítulo III se presentan los modelos derivados que se utilizan directamente en el cálculo de propiedades. Además se incluye una breve explicación de la metodología empleada para la obtención de resultados en cada caso. En el capítulo IV se exponen y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo V se presentan las conclusiones más importantes que resultan del análisis de los resultados obtenidos y se proponen algunas líneas de investigación sobre las que se le puede dar continuidad a este trabajo.

## II. ANTECEDENTES

### **Transiciones de fase.**

En la naturaleza, se observan continuamente transiciones de fase de todos tipos, por lo que su estudio es fundamental para la comprensión de una gran cantidad de fenómenos, además de tener una infinidad de aplicaciones tecnológicas.

Una transición de fase es la transformación que sufre una sustancia de un estado en el que posee ciertas propiedades definidas a otro en el que posee propiedades distintas sin modificar su estructura química. A las propiedades que se modifican en una transición de fase se les llama parámetros de orden. Estos parámetros son los que caracterizan la diferencia entre las dos fases o estados de la materia [1]. En una transición líquido-vapor, por ejemplo, la densidad de cada fase es muy distinta; por lo tanto, es un parámetro de orden apropiado.

Cuando en una transición de fase están involucradas distintas especies químicas, la composición de la nueva fase puede ser distinta a la de la fase original. Algunos ejemplos de transiciones de fase son: la condensación, que es el paso de un estado gaseoso a un estado líquido, la solidificación, en la cual un líquido pasa a estado sólido, y la ebullición y fusión que son los procesos inversos respectivos.

Las condiciones a las que ocurren las transiciones de fase se estudian por medio de relaciones de la termodinámica que permiten predecir los estados de coexistencia. Para una sustancia químicamente pura, una condición de coexistencia es que el potencial químico de cada fase sea el mismo para ambas [2]. Además de esta condición, debe cumplirse que los valores de presión y temperatura sean los mismos en cada fase y para todas las regiones del sistema.

Un diagrama de fases es un esquema en el que se representan las regiones de estabilidad para cada fase y las de coexistencia para dos o más fases. En un sistema de un componente, la fase o fases estables están determinadas cuando se especifican dos variables intensivas del sistema. Comúnmente se utiliza un diagrama P-T (presión vs. temperatura) en el que cada punto coordinado corresponde a un valor definido de temperatura y presión. Para la mayoría de las sustancias, este diagrama tiene la siguiente forma [2]:

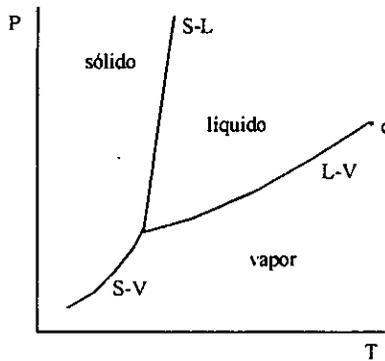


Fig. 2.1

Las líneas representan el conjunto de valores de presión y temperatura para los que dos fases pueden coexistir. Las transiciones de fase ocurren en estas regiones. Al punto c se le conoce como punto crítico y está definido por un par de valores de presión y temperatura a los que se las llama críticos. Cuando el valor de una de estas propiedades se encuentra por arriba del valor crítico, no puede ocurrir una transición de fase independientemente del valor de la otra.

Es posible calcular un diagrama de fases a partir de la condición termodinámica de coexistencia de fases en equilibrio y de ciertas propiedades conocidas para cada fase. Si se tienen dos fases, A y B, en un sistema de un solo componente, la condición de coexistencia a determinados valores de presión y temperatura, puede expresarse como [3]:

$$\mu_A(p,T) = \mu_B(p,T) \quad (2-1)$$

y por lo tanto,

$$d\mu_A(p,T) = d\mu_B(p,T) \quad (2-2)$$

Expresando la ecuación fundamental de la termodinámica en términos de la energía de Gibbs y sustituyendo  $\mu=G/n$ , se tiene:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (2-3)$$

siendo  $S_m$  y  $V_m$  la entropía molar y el volumen molar respectivamente. Sustituyendo en (2-2), se tiene:

$$-S_m^A dT + V_m^A dp = -S_m^B dT + V_m^B dp \quad (2-4)$$

Desarrollando la ecuación (2-4) se obtiene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (2-5)$$

A la expresión anterior se le conoce como ecuación de Clapeyron y es aplicable a cualquier cambio de fase en sistemas de un componente. Si se conocen los valores de  $\Delta S_m$  y  $\Delta V_m$  o su funcionalidad con la presión y la temperatura, la ecuación (2-5) puede aplicarse para calcular las distintas líneas que constituyen el diagrama de fases de la figura 2.1.

El hecho de que los valores de  $\Delta S_m$  y  $\Delta V_m$  sean distintos de cero implica que las derivadas parciales de la energía de Gibbs con respecto a sus variables naturales ( $p$  y  $T$ ) sean distintas para cada fase en la transición, lo que las hace discontinuas. Cuando esto ocurre se dice que existe una transición de fase de primer orden. Existen transiciones en las que las primeras derivadas del potencial químico son continuas y las segundas derivadas son discontinuas. A este comportamiento se le llama transición de segundo orden. La mayor parte de las transiciones que ocurren en la naturaleza (la fusión o la ebullición por ejemplo) son de primer orden, sin embargo, existen transiciones como la de conducción-superconducción que parecen exhibir un comportamiento de segundo orden [2].

### Nucleación

Las transiciones de fase no siempre ocurren bajo condiciones de equilibrio. Aunque el punto de congelamiento o ebullición de una sustancia puede determinarse con una precisión alta ( $10^{-3}$  K aproximadamente), la mayoría de los fluidos pueden sobrecalentarse o sobreenfiarse a estados metaestables. Estos estados se caracterizan por la tendencia que presentan hacia una transición a un estado termodinámicamente estable, cuando se presentan fluctuaciones o perturbaciones de determinada magnitud. La estabilidad cinética de estados metaestables se deriva del hecho de que para transiciones de fase de primer orden, existe una barrera de tipo energético

Al mecanismo por el cual ocurren algunas de las transiciones de fase se le conoce como nucleación. Este es el término que se le da a la primera aparición localizada de una nueva fase estable que se forma a partir de otra en estado metaestable. La rapidez de nucleación es, por lo general, el factor que controla la cinética de formación de la nueva fase a nivel macroscópico [2]. La nucleación juega un papel central en gran parte de los procesos atmosféricos, por ejemplo, en la formación de partículas en nubes estratosféricas [4,6]. Esta es una de las razones por las que es importante su estudio, el cual se ha intensificado en los

últimos años gracias al desarrollo de nuevas técnicas experimentales y teóricas que permiten determinar la rapidez con la que este fenómeno ocurre.

Cuando se forma un núcleo en el seno de la fase original se dice que la nucleación es homogénea. Si están presentes una o más fases de naturaleza distinta a la sustancia que nuclea, la nucleación se conoce como heterogénea. Existen dos clases de nucleación heterogénea. Una de ellas ocurre cuando el núcleo se forma alrededor de una impureza singular (molécula o ión), o de una partícula muy pequeña que actúa como semilla en el centro del núcleo. Existen estudios que revelan una importante dependencia entre la rapidez de nucleación y la naturaleza de dicha impureza [5].

Otro tipo de nucleación heterogénea involucra la formación de la nueva fase en una superficie plana o casi plana de un material distinto. Este es el tipo de nucleación que ocurre sobre una pared o sobre una partícula lo suficientemente grande como para poder despreciar el efecto de su curvatura. En este caso el núcleo se forma sobre el sustrato pero no lo rodea

Cuando se tiene una fase homogénea en estado metaestable, ocurren constantemente fluctuaciones (formación de núcleos de una nueva fase). Dependiendo de estas fluctuaciones el crecimiento de los núcleos se ve favorecido o desfavorecido. Esto se debe a que la formación de un núcleo implica dos cambios de energía libre del sistema: 1) la energía de formación de una interfase y 2) el cambio en la energía libre de bulto (que corresponde a la formación de una fase estable). El primero desfavorece el crecimiento de un núcleo crítico y el segundo lo favorece. Cuando un núcleo es pequeño, el cambio energético de formación de interfase es comparativamente mayor al de la energía de bulto y por lo tanto el núcleo tiende a desaparecer. Cuanto mayor sea el núcleo menor será la diferencia entre estas energías; de hecho existe un punto a partir del cual, las contribuciones de bulto y superficie se balancean de tal modo que el crecimiento del núcleo disminuye la energía libre de la región de la fase nueva en comparación con la fase original. Cuando esto ocurre, el núcleo tiende a crecer.

### *Teoría clásica de nucleación*

En un intento de proveer un modelo sencillo, consistente con lo anterior, ha sido desarrollada una teoría conocida como clásica (o capilar) de nucleación [8]. Esta teoría se fundamenta en la suposición de que, para el caso homogéneo, un núcleo puede representarse como una región esférica homogénea de la nueva fase rodeada de la fase original. El cambio en energía libre de este estado (con respecto a la de un sistema en el que sólo existe la fase original),  $\Delta G$ , puede estimarse como la suma de un término de bulto proporcional al volumen de la esfera y un término interfacial proporcional al área de su superficie. Si llamamos **A** a la fase original, **B** a la fase nueva,  $p$  a la presión,  $R$  al radio de la esfera, y  $\sigma$  a la tensión interfacial tenemos [1]

$$\Delta G(R) = -\frac{4}{3}\pi R^3(p_B - p_A) + 4\pi R^2\sigma \quad (2-6)$$

En la siguiente gráfica se muestra (cualitativamente) la dependencia del costo energético de formación del núcleo con el radio de la esfera.

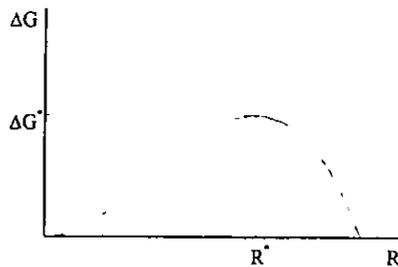


Fig. 2.2

En la figura anterior,  $R^*$  es el radio de un núcleo de tamaño crítico (radio crítico). Si se tiene un núcleo cuyo radio sea mayor que el radio crítico, su crecimiento hará que la energía libre disminuya; por lo tanto, este crecimiento se verá favorecido. Lo contrario ocurre con

un núcleo menor que el de tamaño crítico.  $\Delta G^*$  es el trabajo necesario para formar un núcleo de tamaño crítico y corresponde a la "altura" de la barrera energética, que, como se verá más adelante, depende directamente del grado de sobresaturación de la fase metaestable. Su valor puede variar desde infinito cerca de la binodal (el punto donde la fase original comienza a ser metaestable) a cero cerca de la espinodal (el punto en que el sistema se vuelve inestable con cualquier fluctuación de la nueva fase). De acuerdo con la teoría clásica de nucleación, la rapidez de formación de núcleos críticos depende exponencialmente del valor de  $\Delta G^*$ .

Es posible aplicar los principios de la teoría clásica de nucleación para predecir el tamaño y el trabajo de formación de núcleos críticos en función de las condiciones presentes en el sistema (P y T) y de algunas propiedades medibles en el laboratorio.

A continuación se presenta brevemente el desarrollo del modelo clásico aplicado a la condensación de un vapor [1]. Para ello se asume lo siguiente: 1) todas las propiedades del núcleo o gota están definidas y su valor es uniforme, 2) la interfase es plana y su área corresponde a la de una esfera y (3) el líquido es incompresible y el vapor es un gas ideal.

El cambio en la energía libre que corresponde a la formación de un núcleo de radio  $R$  está dado por la ecuación (2-6). El valor de  $R$  para el que  $\Delta G$  es máximo ( $R^*$ ), se obtiene derivando esta expresión e igualando a cero

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial R} = -4\pi R^2 \Delta p + 8\pi R \sigma = 0 \quad (2-7)$$

donde  $\Delta p = p_l - p_v$  (diferencia de presiones entre el líquido y el vapor). De lo anterior obtenemos,

$$R^* = \frac{2\sigma}{\Delta p} \quad (2-8)$$

que es la expresión para calcular el radio de un núcleo crítico y se conoce como ecuación de Young-Laplace. Si relacionamos el radio con el número de partículas que constituyen el núcleo tenemos

$$n = \rho_l \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \quad (2-9)$$

siendo  $\rho_l$  la densidad molecular del líquido. Entonces

$$n^* = \frac{32\pi\rho_l\sigma^3}{3\Delta p^3} \quad (2-10)$$

es el número de partículas de un núcleo crítico. Si el líquido es incompresible y el vapor es un gas ideal,  $\Delta p$  puede aproximarse como

$$\Delta p = \rho_l(\mu - \mu_{sat}) = \rho_l k_B T \ln\left(\frac{p_v}{p_{sat}}\right) \quad (2-11)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $p_v$  es la presión del vapor sobresaturado y  $p_{sat}$  la presión del vapor saturado. Sustituyendo en (2-10), se obtiene

$$n^* = \frac{32\pi\sigma^3}{3\rho_l^2(k_B T \ln S)^3} \quad (2-12)$$

donde  $S$  es la sobresaturación relativa definida como

$$S = \frac{p_v}{p_{sat}}$$

Sustituyendo el valor de  $R^*$  en la ecuación (2-6) se obtiene el trabajo de formación del núcleo crítico (altura de la barrera energética), dado por la expresión:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\rho_l^2(k_B T \ln S)^2} \quad (2-13)$$

De las ecuaciones (2-12) y (2-13) se observa que conforme aumenta el valor de  $S$  disminuyen el tamaño del núcleo crítico y la magnitud de la barrera energética.

Para poder predecir la rapidez de nucleación es necesario aplicar una teoría dinámica. Según la teoría de Becker-Döring [1] la rapidez de nucleación (formación de núcleos de tamaño crítico) es proporcional al término  $\exp(-\Delta G^*/k_B T)$ ; de modo que la rapidez de nucleación ( $J$ ) puede expresarse como

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2-14)$$

en la que el factor preexponencial  $J_0$ , puede calcularse a partir de la probabilidad de adhesión entre las moléculas de superficie y la masa molecular.

Es posible desarrollar un modelo similar que describa la formación de núcleos en presencia de una fase distinta (nucleación heterogénea). Para ello se hacen prácticamente las mismas suposiciones. En el presente trabajo sólo se estudia el caso heterogéneo en el que el sustrato es una superficie plana. La forma del núcleo para este caso es distinta, y puede aproximarse como una sección de esfera cortada por un plano (superficie), con el que forma un cierto ángulo. A este se le llama ángulo de contacto.

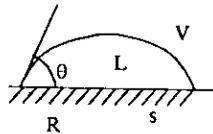


Fig. 2.3

En la figura 2.3 se esquematiza la forma de un núcleo (gota) en contacto con una pared.  $\theta$  es el ángulo de contacto,  $L$  la nueva fase líquida,  $V$  el vapor metaestable,  $R$  el radio del a sección esférica y  $s$  el sustrato o pared. El ángulo de contacto se puede calcular relacionándolo con las tensiones interfaciales [9].

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{sv}} \quad (2-15)$$

donde  $\sigma_{ij}$  es la tensión interfacial, entre las fases  $j$  e  $i$ . A la expresión (2-10) se le conoce como Ecuación de Young. Las expresiones análogas de número crítico de partículas y trabajo de formación (cambio en la energía libre) para este caso son [1]:

$$n^* = \frac{32\pi\sigma_n^3}{3\rho_l^2(k_B T \ln S)^3} f(\theta) \quad (2-16)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_n^3}{3\rho_l^2(k_B T \ln S)^2} f(\theta) \quad (2-17)$$

donde  $f(\theta)$  es un factor que depende del ángulo de contacto cuyo valor se calcula con la siguiente expresión:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2-18)$$

De acuerdo con la expresión anterior, si  $\theta \in (0, \pi)$ , entonces los valores posibles de  $f(\theta)$  van desde 0 hasta 1. Se observa que la expresión (2-17) sólo difiere de la expresión (2-13) en el factor  $f(\theta)$ . De esto puede obtenerse una importante conclusión. de acuerdo con el modelo clásico de nucleación, el trabajo de formación de un núcleo crítico en un sistema heterogéneo (de este tipo) es siempre menor o igual que el del caso homogéneo. Esto

significa que el sustrato favorece rapidez la nucleación, porque disminuye el valor de la barrera energética. El grado en que lo hace depende de la naturaleza del sustrato o pared.

La teoría clásica provee un modelo muy sencillo que permite calcular la rapidez de nucleación a partir de cantidades fácilmente medibles; esto constituye su principal ventaja. Sin embargo se ha demostrado que la teoría clásica discrepa (en gran medida) de los resultados experimentales para muchos casos. En general se han hecho las siguientes observaciones al respecto [1]: (1) para ciertas sustancias, la teoría clásica es adecuada en la predicción de sobresaturaciones críticas (aquellas en las que  $J$  vale  $1\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ), (2) la teoría clásica no predice correctamente la dependencia de la rapidez de nucleación con la temperatura y (3) A medida que la sobresaturación se aproxima al valor espinodal, mayor es el error del modelo clásico.

### *Técnicas experimentales*

Avances recientes (en la década pasada) han hecho posible la medición directa de la rapidez de nucleación y del contenido molecular (número de partículas) de un núcleo. Se emplean principalmente dos métodos distintos que serán brevemente descritos a continuación [1,4].

El instrumento más comúnmente utilizado es la cámara de difusión térmica ascendente. Este equipo consta de una cámara cilíndrica vertical en cuyos extremos se encuentran dos placas a temperatura distinta. Sobre la placa inferior se encuentra un líquido que se evapora parcialmente en forma continua. El vapor se difunde hacia la placa superior a través de un gas acarreador (inerte). La placa superior se encuentra a una temperatura menor que la de la placa inferior; de modo que se establece un gradiente de temperaturas entre estas. Tanto la temperatura como la presión parcial del vapor que nuclea decrecen linealmente con la altura, pero la presión de saturación del vapor lo hace exponencialmente. Esto hace que valor de la sobresaturación,  $S$ , tenga un máximo en forma de pico aproximadamente a  $3/4$  de la altura total. El gradiente de temperaturas se ajusta entonces para que el vapor nucleee en una

estrecha región alrededor de este punto. Los núcleos crecen y forman pequeñas gotas que se precipitan por efecto de la gravedad. Las gotas se cuentan con un rayo láser situado en la parte inferior del tubo (esto permite calcular su rapidez de formación) y se reincorporan al líquido. La sobresaturación relativa del vapor se calcula empleando ecuaciones de transporte de calor y masa. El equipo opera a régimen permanente. Por medio de esta técnica es posible medir rapidez de nucleación que varían entre  $10^{-4}$  y  $10^3 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Se han hecho determinaciones para sustancias como etanol, n-propanol, isopropanol, n-nonano y cesio.

Un método distinto se basa en el enfriamiento que sufre un vapor al expandirse rápidamente. Para ello se utiliza un instrumento conocido como cámara de expansión rápida. Esta técnica consta de tres etapas. En la primera, un gas se expande en gran medida abrupta y adiabáticamente. Durante esta expansión el gas se enfría y alcanza una cierta temperatura y un grado de sobresaturación previamente definido. El vapor se mantiene durante un periodo muy corto de tiempo en este estado. Esta es la segunda etapa en la que se permite la formación de núcleos críticos. Finalmente el gas se contrae a un estado en el que la sobresaturación es lo suficientemente pequeña para impedir que se formen nuevos núcleos. Los núcleos ya existentes siguen creciendo porque  $S$  es mayor que 1. Cuando estos son lo suficientemente grandes, se cuentan. Esta técnica es dependiente del tiempo, pero tiene la ventaja de que tanto la presión como la temperatura son uniformes a lo largo de la cámara durante etapa en la que ocurre la nucleación. También se tiene un intervalo más amplio de medición de rapidez de nucleación ( $10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  o mayores).

Existen otros modelos y técnicas desarrollados con el fin de generar predicciones más acertadas que las de la teoría clásica de nucleación [4]. Algunos de ellos se basan simplemente en modificaciones o correcciones a esta teoría. Otros centran su estudio en la cinética de formación de núcleos. También se han construido modelos que parten de un enfoque microscópico. En estos últimos, un sistema puede considerarse como continuo (como en la teoría de funcionales de la densidad) o discontinuo (como en los modelos de malla). Un modelo de malla comúnmente utilizado es el modelo de Ising. Sus fundamentos, así como un breve desarrollo del mismo, se presentan a continuación.

### Modelo de Ising

Alrededor de 1920, Ernest Ising desarrolló este modelo para estudiar la magnetización espontánea a bajas temperaturas, propia de los sistemas ferromagnéticos. En este modelo, el sistema físico en estudio se representa por un arreglo regular de partículas en una malla [10]. Cada partícula tiene un momento magnético asociado, con dos posibles orientaciones definidas: paralela o antiparalela a un campo magnético externo aplicado  $\mathbf{H}$ . La magnitud  $\mu$  del momento magnético es la misma para todas las partículas, de modo que podemos asociarle una variable escalar,  $\sigma_i$  con dos posibles valores (+1 ó -1), que representa la orientación ( $\uparrow$  ó  $\downarrow$ ) en cada punto de la malla. A esta variable se le llama espín de la partícula. En la siguiente figura se representa una configuración típica del sistema descrito con  $N = 9$  partículas en una malla cuadrada.

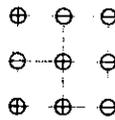


Fig. 2.4

Una configuración es un conjunto particular de valores para todos los espines del sistema. Si una malla tiene  $N$  sitios o partículas definidos, el número total de configuraciones posibles del sistema es  $2^N$ .

El modelo de Ising supone adicionalmente que las partículas interactúan unas con otras a través de fuerzas de corto alcance, es decir, únicamente entre sitios contiguos o vecinos. Estas interacciones dependen de la orientación (espín) de las partículas y de un parámetro  $J$ , conocido como constante de acoplamiento, definido para un par de partículas vecinas. Cada configuración tiene asociada una energía determinada por (1) la contribución del momento

magnético de las partículas en presencia de un campo externo y (2) la contribución del total de interacciones entre partículas. Esta energía puede expresarse como [13]

$$E_{conf} = -J \sum_{i,j, \text{vecinas}} \sigma_i \sigma_j + \mu H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2-19)$$

Lo que se pretende ahora es encontrar una expresión analítica para la función de partición configuracional del sistema  $Q_N$ , definida para un sistema en el que  $T$ ,  $V$  y  $N$  son constantes, como [13]

$$Q_N = \sum_{conf} \exp(-\beta E_{conf}) \quad (2-20)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ .

Resulta conveniente expresar la energía de una configuración en términos del número de partículas con determinada orientación, el número de partículas con orientación opuesta y el número de pares de partículas vecinas. Estas cantidades están relacionadas entre sí y con el número total de partículas por medio de relaciones de conservación asociadas a toda malla regular. Definiendo  $N_0$  y  $N_1$  como el número partículas con espín  $+1$  y  $-1$ , respectivamente, debe cumplirse la relación  $N_0 + N_1 = N$ . El número de pares de partículas vecinas se denota entonces como  $N_{00}$ ,  $N_{11}$  y  $N_{01}$  para pares de partículas con espines positivos e iguales, negativos e iguales y distintos, respectivamente. La energía configuracional expresada de esta forma estará dada por

$$E_{conf} = -J(N_{00} + N_{11} - N_{01}) + \mu H(N_0 - N_1) \quad (2-21)$$

El número de variables en la expresión anterior puede reducirse utilizando las siguientes relaciones de malla

$$\begin{aligned} qN_0 &= 2N_{00} + N_{01} \\ qN_1 &= 2N_{11} + N_{01} \end{aligned} \quad (2-22) \text{ y } (2-23)$$

donde  $q$  es el número de coordinación (el número de sitios vecinos) de cualquier sitio dentro de la malla, determinado únicamente por la dimensión de la misma. Si se eligen  $N_0$  y  $N_{01}$  como variables independientes, tenemos

$$E_{conf} = -J\left(\frac{1}{2}qN - 2N_{01}\right) + \mu H(2N_0 - N) \quad (2-24)$$

Retomando la función de partición y sustituyendo la energía configuracional expresada de esta forma, se obtiene

$$Q_N = \sum_{conf} \exp \left[ \beta J \left( \frac{1}{2} qN - 2N_{01} \right) - \beta \mu H (2N_0 - N) \right] \quad (2-25)$$

La función de partición puede expresarse en una forma más sencilla gracias al hecho de que existen conjuntos de configuraciones con la misma energía. Esto implica que algunos de los términos de la suma configuracional sean iguales, por lo tanto pueden agruparse si se emplea un factor de peso  $g_N$ , igual al número de configuraciones con una energía determinada. De este modo la función de partición queda [11]

$$Q_N = \sum_{N_0}^N \sum_{N_{01}=0}^{\frac{1}{2}qN} g_N(N_0, N_{01}) \exp \left[ \beta J \left( \frac{1}{2} qN - 2N_{01} \right) - \beta \mu H (2N_0 - N) \right] \quad (2-26)$$

Tanto  $Q_N$  como  $g_N$  dependen únicamente de  $N_0$  y  $N_{01}$ . El problema se reduce ahora a encontrar una expresión analítica para calcular  $g_N$ . Hasta el momento se conocen las expresiones exactas de la función de partición para sistemas de una y dos dimensiones. La primera fue obtenida por el mismo Ising en 1925.

Alrededor de 1934, Bragg y Williams encontraron una solución aproximada al modelo de Ising. A su contribución se le conoce como aproximación del campo medio y es aplicable a sistemas homogéneos de dos y tres dimensiones (la solución exacta del modelo bidimensional es muy compleja).

### *Aproximación de campo medio*

La aproximación del campo medio permite simplificar enormemente el tratamiento de sistemas constituidos por un número determinado de partículas entre las cuales existe un grado de interacción [11]. La suposición en la que se basa es la siguiente: Las interacciones de una partícula con sus vecinos, dentro de un sistema, dependen de la configuración del mismo. Si todas las configuraciones son igualmente probables, es válido considerar que cada partícula está sujeta a campo de interacción media evaluada a partir del promedio configuracional. A continuación se presenta el desarrollo de la aplicación de esta aproximación al modelo de Ising.

El espín promedio por partícula en una determinada configuración esta dado por

$$m = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i}{N} = \frac{N_0 - N_1}{N} \quad (2-27)$$

De modo que

$$m = 2 \frac{N_0}{N} - 1 \quad (2-28)$$

La magnetización del sistema puede calcularse como

$$M = -\mu(N_0 - N_1) = \mu Nm \quad (2-29)$$

La variable  $m$  puede interpretarse físicamente como el grado de orden de un sistema ( $m=+1$  ó  $m=-1$  en un sistema completamente ordenado) y por lo tanto, es un parámetro de orden adecuado. Aplicando la aproximación de campo medio, esta variable puede remplazarse por su valor promedio sobre todas las configuraciones, definido como

$$\bar{m} = \frac{\sum_{conf} \sum_{i=1}^N \sigma_i}{N_{conf}} = \frac{\sum_{i=1}^N \sigma_i}{N} \quad (2-30)$$

De acuerdo con esto, el campo medio de interacción al que está sujeta cualquier partícula en el sistema se puede evaluar asignando el valor  $\bar{m}$  al espín de todas las partículas vecinas. También es posible encontrar una expresión para calcular una energía configuracional promedio. Esto puede hacerse modificando la ecuación (2-19) para expresarla como función de  $\bar{m}$  [11].

$$\bar{E}_{conf} = -\frac{1}{2} qNJ\bar{m}^2 + \mu H N \bar{m} \quad (2-31)$$

Bajo la misma suposición, si se estudia un sitio de la malla en particular, puede calcularse su contribución al total de la energía promedio. En la siguiente figura se muestran las interacciones a las que está sujeta una partícula cualquiera en el sistema.

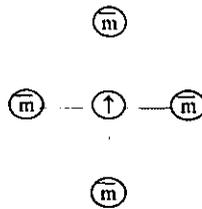


Fig. 2.5

Las contribuciones energéticas respectivas de partículas con orientación  $\uparrow$  y  $\downarrow$ , están dadas por

$$E_{\uparrow} = -qJ\bar{m}(+1) + \mu H(+1) = \mu\bar{H} \quad (2-32)$$

$$E_{\downarrow} = -qJ\bar{m}(-1) + \mu H(-1) = -\mu\bar{H} \quad (2-33)$$

Donde

$$\bar{H} = H - \frac{qJ\bar{m}}{\mu} = H + H_w \quad (2-34)$$

El término  $\bar{H}$  puede interpretarse físicamente como un campo global constituido por dos contribuciones: (1) la de un campo externo  $H$  y (2) la de un campo efectivo interno  $H_w$ , denominado "campo de Weiss". Este último representa el efecto promedio de las interacciones entre partículas vecinas. Esta aproximación implica considerar a las partículas como independientes. Ahora, se puede construir la función de partición del sistema construyendo primero la función correspondiente a una sola partícula e integrando todas las funciones individuales en una global. Tenemos entonces que

$$Q_N = Q_i^N$$

donde  $Q_i$  es la función de partición para cualquier sitio en la malla y está dada por

$$Q_i = e^{\beta\mu\bar{H}} + e^{-\beta\mu\bar{H}} = 2 \cosh(\beta\mu\bar{H})$$

sustituyendo tenemos

$$Q_N = \left[ 2 \cosh \left( \beta\mu \left( H - \frac{qJ\bar{m}}{\mu} \right) \right) \right]^N \quad (2-35)$$

Una vez obtenida la función de partición, se puede construir la relación fundamental del sistema expresada como la energía libre de Helmholtz  $\bar{F}$ .

$$\bar{F} = -k_B T \ln Q_N = -NkT \ln \left[ 2 \cosh \left( \beta \mu \left( H - \frac{qJm}{\mu} \right) \right) \right] \quad (2-36)$$

Con la ecuación (2-36) está completo el desarrollo del modelo de Ising en la aproximación de campo medio. Con este modelo es posible describir la magnetización espontánea de sistemas ferromagnéticos. Sin embargo puede construirse un modelo muy similar aplicable a sistemas de partículas en los que las interacciones no son de tipo magnético y en los que los sitios de la malla pueden estar o no ocupados por una partícula. El estudio del presente trabajo se centra en un sistema de este tipo. El desarrollo del modelo apropiado se llevará a cabo en el siguiente capítulo.

### III. MODELO

En esta sección se llevan a cabo algunas modificaciones a los modelos presentados en el capítulo anterior, con el fin de adecuarlos a los sistemas que se estudian en este trabajo. En ciertos casos, como el de nucleación heterogénea, ha sido necesario realizar extensiones de los modelos basadas en ciertas suposiciones adicionales. A pesar de que estos nuevos modelos fueron construidos para obtener información de los tipos de sistemas que aquí se analizan, también representan, en si mismos, una aportación novedosa al área de estudio a la que pertenece este trabajo.

La información que se busca extraer de estos modelos es, principalmente: (1) el tamaño o número de partículas de los núcleos críticos y (2) el costo energético de formación de los mismos. Estos dos parámetros serán calculados aplicando (independientemente) el modelo de Ising en la aproximación de campo medio y el modelo clásico de nucleación, para posteriormente comparar los resultados obtenidos con cada uno

#### **Modelo de Ising para un fluido homogéneo**

El sistema en estudio para este modelo está constituido por una malla regular. Cada sitio de esta malla puede estar o no ocupado por una partícula. Las partículas que se encuentran en sitios contiguos están sujetas a interacciones atractivas de cierta magnitud, determinada por la constante de acoplamiento. Una representación típica de un sistema bidimensional de este tipo es la siguiente:

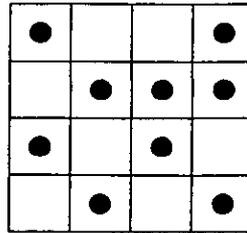


Fig. 3.1

Las diferencias entre la aplicación del modelo de Ising en este sistema y su aplicación en un sistema ferromagnético son, básicamente, las siguientes: en el sistema ferromagnético, todos los sitios de la malla están ocupados por partículas y por lo tanto, existen tantas interacciones como pares de partículas; esto no ocurre en un sistema en el que también existen “sitios vacíos”. Las interacciones entre partículas que no poseen espín sólo pueden ser de un tipo y no dependen de su orientación. Finalmente, en la energía de un sistema no magnético, no existe una contribución por la presencia de un campo externo aplicado.

Si llamamos  $N$  al total de sitios de la malla,  $N_1$  al número de partículas, y  $N_0$  al número de sitios vacíos, entonces debe cumplirse  $N = N_1 + N_0$ . Designamos ahora a  $N_{11}$  como el número de interacciones (o pares de partículas vecinas). Entonces la energía configuracional del sistema puede expresarse como

$$E_{conf} = -aN_{11} \tag{3-1}$$

donde  $a$  es la constante de acoplamiento y corresponde a la contribución energética de cada interacción. Si  $a > 0$  las interacciones entre partículas son de tipo atractivo.

La función de partición para un sistema homogéneo en el que el número de partículas, el volumen (análogo al número de celdas) y la temperatura son constantes está dada por

$$Q_N = \sum_{conf} \exp(-\beta E_{conf}) \quad (3-2)$$

Y, por lo tanto

$$Q_N = \sum_{conf} \exp(-\beta a N_{11}) \quad (3-3)$$

Cabe aclarar que el número total de configuraciones posibles para este caso está restringido por un número fijo de partículas y de celdas en la malla. Se puede demostrar que, bajo estas restricciones, el número de configuraciones posibles se calcula como

$$N_{conf} = \frac{N!}{N_0! N_1!} \quad (3-4)$$

Ahora, la aproximación de campo medio puede aplicarse si existe alguna forma de calcular el valor de una energía configuracional promedio que nos permita expresar la función de partición como

$$Q_N = N_{conf} \exp(-\beta \bar{E}_{conf}) \quad (3-5)$$

$$Q_N = \frac{N!}{N_0! N_1!} \exp(-\beta \bar{E}_{conf}) \quad (3-6)$$

De acuerdo con la ecuación (3-1) esto puede hacerse encontrando un valor promedio de  $N_{11}$ . Dicho valor puede estimarse a partir de la probabilidad de que dos partículas se encuentren juntas (en sitios vecinos). En un sistema homogéneo, esta probabilidad es proporcional al cuadrado de la fracción de partículas,  $x_1$  (definida como el número de partículas entre el número de sitios de la malla). Se tiene entonces que

$$\bar{N}_{11} = kx_1^2 \quad (3-7)$$

Donde  $k$  es la constante de proporcionalidad y debe ser igual al número total de pares de sitios,  $N_s$ , siendo

$$N_s = \frac{qN}{2} \quad (3-8)$$

Ahora, la energía configuracional promedio puede expresarse en términos del número de celdas, la fracción de partículas y el número de coordinación de la malla

$$\bar{E}_{conf} = -\frac{aqNx_1^2}{2} \quad (3-9)$$

De aquí en adelante la fracción de partículas se denotará simplemente como  $x$ . Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (3-6), tenemos

$$Q_N = \frac{N!}{N_0!N_1!} \exp\left(\frac{\beta aqNx_1^2}{2}\right) \quad (3-10)$$

La expresión anterior es la función de partición para un sistema homogéneo de partículas en la aproximación de campo medio.

La relación fundamental del sistema expresada en términos de la energía libre de Helmholtz  $F$ , está dada por

$$F = -k_B T \ln Q_N \quad (3-11)$$

Sustituyendo  $Q_N$ , tenemos

$$F = -k_B T \ln \left[ \frac{N!}{N_0!N_1!} \exp\left(\frac{\beta aqNx^2}{2}\right) \right] \quad (3-12)$$

Para su manipulación, es conveniente reestructurar la ecuación (3-12) haciendo uso de las relaciones

$$x = \frac{N_1}{N} \quad \text{y} \quad N = N_0 + N_1$$

lo que permite reducir el número de variables. Además puede emplearse una relación matemática conocida como aproximación de Stirling, cuya expresión es

$$\ln N! \approx N \ln N - N \tag{3-13}$$

Esta relación es válida únicamente si el valor de N es muy grande. Mediante su aplicación en la expresión (3-12) se hace posible la eliminación de los términos factoriales. Como resultado de estas modificaciones, la relación fundamental queda

$$\frac{F}{N} = k_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) - \alpha x^2 \tag{3-14}$$

Donde  $\alpha = aq/2$ . La ecuación (3-14) es la relación fundamental obtenida a partir del modelo de Ising en la aproximación de campo medio para un sistema homogéneo constituido por partículas con interacciones no magnéticas. Al primer término del lado derecho de la ecuación (3-14) suele llamarse contribución entrópica y al segundo, contribución energética. La expresión (3-14) es equivalente a la expresión (2-36) obtenida al final del capítulo anterior. El parámetro de orden en este sistema es la fracción de partículas<sup>1</sup>, x.

Una vez obtenida la relación fundamental, es posible extraer de ella toda la información termodinámica del sistema, por ejemplo, el diagrama de fases del mismo.

<sup>1</sup>Este hecho implica que el modelo es aplicable en la descripción de transiciones de fase en las que la fracción o densidad de partículas varía; por ejemplo, una transición líquido-vapor

**Cálculo del diagrama de fases del sistema**

Como se mencionó en el capítulo anterior, para construir un diagrama de fases es necesario aplicar las condiciones de coexistencia. En un sistema de un componente en el que coexistan dos fases deben cumplirse las condiciones de igualdad de temperatura, presión y potencial químico para cada fase [2]. Ahora, es necesario derivar las expresiones para el cálculo de estos potenciales a partir de la energía de Helmholtz. El potencial químico está dado por [14].

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N_p} \tag{3-15}$$

donde  $N_p$  es el número de partículas (antes denotado como  $N_1$ ). Como  $x=N_p/N$ , entonces  $\mu$  también puede expresarse como

$$\mu = \frac{\partial \left( \frac{F}{N} \right)}{\partial \left( \frac{N_p}{N} \right)} = \frac{\partial \left( \frac{F}{N} \right)}{\partial x}$$

que es la derivada de la ecuación (3-14). Evaluando, se tiene

$$\mu = kT \ln \left( \frac{x}{1-x} \right) - 2\alpha x \tag{3-16}$$

La presión está dada por

$$p = - \frac{\Omega}{N} \tag{3-17}$$

donde  $\Omega$  es el potencial gran canónico, el cual está relacionado con la energía de Helmholtz mediante la transformación [14]

$$\Omega = F - \mu N_p \quad (3-18)$$

De modo que la presión puede calcularse como

$$p = -k_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + \alpha x^2 + \mu x \quad (3-19)$$

En esta expresión puede sustituirse  $\mu$  como función de  $x$  (ec. 3-16), con lo que se obtiene

$$p = -k_B T \ln(1-x) - \alpha x^2 \quad (3-20)$$

El tipo de diagrama de fases que resulta útil en este estudio es el de temperatura vs. densidad (o fracción de partículas). Para construirlo es necesario encontrar la región T-x en la que se satisfacen las condiciones de coexistencia. Concretamente, estas condiciones se cumplen cuando, a una temperatura dada, existen dos de valores de  $x$  tales que al ser sustituidos en las ecuaciones (3-16) y (3-20) se obtienen simultáneamente valores iguales de  $\mu$  y de  $p$  respectivamente. Los valores de  $x$  encontrados corresponden a las densidades de las fases en coexistencia (líquido y vapor) a esa temperatura. Repitiendo este procedimiento para distintos valores de temperatura, puede construirse el diagrama de fases, sabiendo que la coexistencia sólo puede darse a temperaturas por debajo de la crítica. En el siguiente capítulo se muestra un diagrama obtenido de esta forma.

A continuación se describirá, brevemente, una técnica que hace posible extender la aplicación del modelo de Ising al cálculo propiedades en sistemas inhomogéneos [12]. Específicamente en este estudio se buscan propiedades de superficie para distintas fases estables en contacto y propiedades de núcleos críticos formados a partir de una fase metaestable.

**Sistemas inhomogéneos**

La energía libre total  $F$ , en la expresión (3-14), es proporcional al número de celdas que conforman el sistema. Esto implica que sería válido asociar a cada celda, una fracción de la energía total,  $f_i$  de tal modo que esto permitiera reescribir la expresión (3-14) como

$$F = \sum_{i=1}^N f_i \tag{3-21}$$

siendo  $f_i = F/N$ , porque la densidad o fracción de partículas es la misma en todas las celdas (el sistema es homogéneo). Desde este punto de vista, puede también existir un equivalente unitario del término de la parte energética  $\frac{aqx^2}{2}$  que corresponda a la energía de las interacciones de una sola celda con sus vecinos. Esta energía es  $q(ax^2)$  porque cada celda tiene  $q$  vecinos; sin embargo se debe dividir entre 2 para no contar doblemente interacciones al sumar todos los términos. El interpretar la relación fundamental del sistema de esta forma sugiere la posibilidad de construir un modelo similar al modelo de Ising, aplicable a un sistema no homogéneo. La suposición adicional que se requiere para ello se llama aproximación local.

En un sistema no homogéneo cada celda posee, en principio, una densidad de partículas distinta  $x_i$ . En la aproximación local, la relación (3-21) sigue siendo válida, solo que ahora  $f_i$  no tiene que ser necesariamente la misma para todas las celdas. Tenemos entonces [12]

$$f_i = k_B T (x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i)) - \frac{a}{2} \left( \sum_q x_i x_{i+q} \right) \tag{3-22}$$

donde  $\sum x_i x_{i+q}$  representa la suma de los productos de la densidad en la celda  $i$ ,  $x_i$  por las densidades en las celdas vecinas  $x_{i+q}$ . Esta suma estará constituida entonces por  $q$  (número de interacciones por celda) términos. En la aproximación local, la parte energética de  $F$  es

distinta, porque la densidad promedio puede variar de una celda a otra. Sin embargo, la parte entrópica no sufre ninguna modificación con respecto su equivalente en el sistema homogéneo.

La expresión para calcular la energía libre total se construye entonces con la suma de  $f_i$  sobre todas las celdas del sistema<sup>2</sup>

$$F_{nh} = \sum_{i=1}^N \left[ k_B T (x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i)) - \frac{\alpha}{2} \left( \sum_q x_i x_{iq} \right) \right] \quad (3-23)$$

Para poder aplicar la ecuación (3-23) en el cálculo de propiedades es necesario establecer ciertas especificaciones: (1) la aplicación de los modelos en este trabajo estará restringida a sistemas bidimensionales de un solo componente, homogéneos o heterogéneos y (2) las fases presentes en estos sistemas pueden ser solamente líquido y vapor en estados estables o metaestables.

### Cálculo de propiedades de interfase

Cuando en un sistema en equilibrio existen dos o más fases macroscópicas con propiedades de bulto definidas, debe existir dentro de este sistema una región que las separe, con propiedades distintas de las de cada fase. Esta región se llama interfase y su formación implica siempre un costo energético (trabajo de formación). En este estudio es necesario calcular, para distintos casos, la energía o trabajo de formación de una interfase por unidad de área, conocida también como tensión interfacial. El cálculo de la tensión interfacial puede realizarse evaluando el trabajo de formación de la interfase como la diferencia entre (1) la energía libre en un sistema en el que dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) estén separadas por dicha interfase ( $\gamma$ )

<sup>2</sup>El subíndice  $nh$  se ha empleado para indicar que el sistema es no homogéneo.

y (2) la suma de las energías del bulto de cada fase en un sistema del mismo tamaño que el primero (sistema de referencia)<sup>3</sup>.

Para llevar a cabo este cálculo, es conveniente utilizar como energía libre, el potencial termodinámico cuyas variables naturales sean el volumen, la temperatura y el potencial químico. Este es el potencial gran canónico,  $\Omega$ . De modo que la tensión interfacial,  $\sigma_{\alpha\beta}$  puede expresarse como [9]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\Omega_{\alpha\beta\gamma} - \Omega_{\alpha\beta}}{A_\gamma} \tag{3-24}$$

donde  $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$  es la energía libre del sistema en el que está presente la interfase,  $\Omega_{\alpha\beta}$  la energía libre total de las fases de bulto y  $A_\gamma$  el área de la interfase. El término  $\Omega_{\alpha\beta}$  puede obtenerse directamente aplicando el modelo para sistemas homogéneos, conociendo las propiedades de bulto de las fases. El problema de encontrar  $\sigma_{\alpha\beta}$  se reduce, entonces a calcular  $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$ . Como ya se ha mencionado, este término corresponde a la energía libre de un sistema en donde existe una interfase, y esta última es una región no homogénea del sistema. De esto se concluye que es necesario aplicar la aproximación local en el cálculo de  $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$ . A continuación se describen brevemente, el método y las ecuaciones empleadas para ello.

La relación entre  $\Omega$  y  $F$  está dada por la ecuación (3-18). Si en esta ecuación, sustituimos el valor de  $F$  dado por la expresión (3-23) tenemos.

$$\Omega_{nh} = \sum_{i=1}^N \left[ k_B T (x_i \ln x_i + (1-x_i) \ln(1-x_i)) - \frac{a}{2} (\sum x_i x_w) - \mu x_i \right] \tag{3-25}$$

<sup>3</sup>Como las fases en coexistencia deben cumplir con las condiciones de equilibrio, entonces se puede demostrar que la energía libre,  $\Omega$  por unidad de volumen en el bulto de la fase  $\alpha$  es uniforme e igual a la de la fase  $\beta$ .

Aquí, el término  $\mu N_p$  (presente en la relación equivalente para el caso homogéneo) se ha sustituido por  $\sum_1^N \mu x_i$ .

La ecuación (3-25), puede reescribirse como

$$\Omega_{nh} = \sum_i \omega_i \tag{3-26}$$

donde  $\omega_i$  es la contribución de la celda  $i$  a la energía libre total  $\Omega_{nh}$ .

Para todos los cálculos que se efectúan con este modelo se ha elegido, por simplicidad, una malla bidimensional cuadrada (o rectangular) como sistema. De acuerdo con esto, la expresión adecuada para calcular  $\omega$  en cualquier celda es

$$\begin{aligned} \omega_{i,j} = & k_B T (x_{i,j} \ln x_{i,j} + (1 - x_{i,j}) \ln(1 - x_{i,j})) \\ & - \frac{a}{2} x_{i,j} (x_{i+1,j} + x_{i-1,j} + x_{i,j+1} + x_{i,j-1}) - \mu x_{i,j} \end{aligned} \tag{3-27}$$

siendo  $(i,j)$  la posición de cada celda dentro de la malla.

En los estados de equilibrio, debe cumplirse la condición de que la energía libre del sistema, sea mínima sobre todos los posibles estados del mismo [14]. Entonces, se puede encontrar la configuración del sistema (el valor de la densidad media en cada celda) al equilibrio, resolviendo el sistema de ecuaciones conformado por el conjunto de condiciones:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x_{i,j}} = 0 \tag{3-28}$$

Sustituyendo  $\Omega$  de la combinación de expresiones (3-26) y (3-27), evaluando y reorganizando términos se llega a la expresión.

$$k_b T \ln \left( \frac{x_{i,j}}{1-x_{i,j}} \right) - a(x_{i-1,j} + x_{i,j} + x_{i,j+1} + x_{i,j-1}) - \mu = 0 \quad (3-29)$$

que es la forma explícita del sistema de ecuaciones que debe resolverse. La solución del modelo, en cada caso, requiere la especificación previa de las condiciones de frontera del sistema; es decir, las interacciones con sus alrededores. Esto significa que, para las celdas que delimitan el sistema,  $\omega$  debe construirse tomando estas condiciones en cuenta.

Cuando se resuelve el sistema de ecuaciones, se cuenta con el perfil de densidades o configuración<sup>4</sup> propia del sistema heterogéneo (en este caso constituido por las fases  $\alpha$  y  $\beta$  y la interfase  $\gamma$ ). El término  $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$  se puede entonces calcular fácilmente como la suma de los valores  $\omega_{i,j}$  evaluados con (3-27), para después obtener la tensión interfacial con (3-24).

Los valores de tensión interfacial son necesarios para el cálculo de energías de formación y tamaño de núcleos críticos calculados con el modelo derivado de la TCN. En este trabajo se han hecho cálculos para 3 tipos de interfasas: líquido-vapor, líquido-sustrato sólido y vapor-sustrato sólido.

Cuando en un sistema líquido-vapor, las propiedades de cada fase corresponden a las de coexistencia, las fases se encuentran en un equilibrio estable. Para cada temperatura, existe un conjunto de propiedades de las fases en coexistencia distinto. Como consecuencia, la tensión interfacial, que depende de estas condiciones, depende también de la temperatura. Para este trabajo se ha construido una curva donde se muestra esta dependencia.

La tensión interfacial, en un sistema consistente en una fase fluida en contacto con un sustrato sólido plano, depende de las propiedades del fluido, la interacción de este con el sustrato, y la temperatura. Manteniendo fijo el valor de la temperatura y especificando las propiedades de la fase, es posible estudiar el efecto de su interacción con el sustrato (sobre

el valor la tensión interfacial). Este es el modo en que se ha procedido. El modelo empleado considera interacciones (sustrato-fluido) de corto alcance; de modo que la contribución energética de la energía libre, debe modificarse únicamente para las celdas en contacto con el sustrato. Reescribiendo (3-26) en una forma más específica se tiene

$$\Omega_{nh} = \sum_i \sum_j \omega_{i,j} \quad (3-30)$$

Para las celdas en contacto con el sustrato ( $i=1$ ),  $\omega$  está dada por

$$\begin{aligned} \omega_{1,j} = & k_B T (x_{1,j} \ln x_{1,j} + (1 - x_{1,j}) \ln(1 - x_{1,j})) \\ & - \frac{a}{2} x_{1,j} (x_{2,j} + x_{1,j+1} + x_{1,j-1}) - \mu \alpha_{1,j} - h x_{1,j} \end{aligned} \quad (3-31)$$

donde  $h$  es un parámetro que depende de la naturaleza del sustrato y corresponde al grado de interacción entre este sustrato y las partículas del fluido. Esta es una forma muy simple de representar una interacción de este tipo. El término  $x_{0,j}$  ha desaparecido porque el sustrato ocupa las celdas en las que  $i=0$ .

El modelo anterior es aplicable en la determinación del estado de equilibrio de una fase homogénea en contacto con una pared plana. Si al sistema se le adiciona una pared perpendicular a la original, se puede aplicar un modelo similar en el que se consideren las interacciones de las celdas con la nueva pared, mediante la incorporación de un nuevo parámetro de interacción  $h_2$ . Para las celdas en contacto con una o ambas paredes ( $i=1$  ó  $j=1$ ) se tiene

$$\begin{aligned} \omega_{i,j} = & k_B T (x_{i,j} \ln x_{i,j} + (1 - x_{i,j}) \ln(1 - x_{i,j})) \\ & - \frac{a}{2} x_{i,j} (x_{i+1,j} + x_{i-1,j} + x_{i,j+1} + x_{i,j-1}) - \mu \alpha_{i,j} - h_1 x_{1,j} - h_2 x_{i,1} \end{aligned} \quad (3-32)$$

---

<sup>4</sup> En este caso, el término *configuración* tiene una acepción distinta de la que se ha utilizado hasta el momento. De aquí en adelante se referirá (a menos que se indique lo contrario) al conjunto de densidades asociadas a la posición de cada celda en un sistema.

Una vez que han sido especificadas las condiciones de frontera, los estados de equilibrio (en cualquier caso) se encuentran resolviendo el sistema de ecuaciones (3-29) y se pueden entonces calcular las tensiones interfaciales. Este cálculo se ha efectuado para distintos valores de parámetros de interacción  $h_i$  a una temperatura fija.

### Cálculo de propiedades de núcleos críticos

El modelo de Ising para un fluido también puede aplicarse en el cálculo del trabajo de formación y tamaño de núcleos críticos. Para ello es necesario determinar la configuración de un sistema en el que existe un núcleo crítico en contacto con un vapor metaestable. La forma de hacerlo es encontrando la solución al sistema de ecuaciones (3-29) que se deriva de la condición de extremo del funcional de la energía libre  $\Omega^5$ . Desafortunadamente, la solución de este sistema de ecuaciones no es fácil de obtener cuando se trabaja con un sistema abierto, porque no existe un método computacional convergente y sencillo para tal fin. Por esta razón, es conveniente partir de un sistema cerrado. Como el cerrar el sistema implica trabajar a número de partículas constante, el potencial químico  $\mu$  (aunque se considera uniforme) es inicialmente desconocido, esto significa que su valor no se puede fijar como predeterminado. Entonces, para poder resolver el sistema de ecuaciones (3-29) es necesario expresar este término como función de otras variables. Esto puede hacerse introduciendo una relación entre  $N_p$  y las densidades  $x_{i,j}$  que debe cumplirse para todo sistema cerrado [13]. Esta relación es

$$N_p = \sum_i \sum_j x_{i,j} \tag{3-33}$$

de modo que  $\mu$  queda expresado como

---

<sup>5</sup>La validez de esta forma de proceder radica en que es posible demostrar que, para la configuración que se busca, el valor de  $\Omega$  corresponde a un punto de silla (es un máximo con respecto a un conjunto de variables y un mínimo con respecto a otras).

$$\mu = k_B T \ln \left( Np - \sum_i \sum_j \left( (1 - x_{i,j}) \exp \left( \frac{a}{k_B T} (x_{i+1,j} + x_{i-1,j} + x_{i,j+1} + x_{i,j-1}) \right) \right) \right) \quad (3-34)$$

Esta expresión puede sustituirse en (3-29) para obtener un sistema de ecuaciones equivalente pero en función ahora de  $N_p$ , cuyo valor puede establecerse como predeterminado. La solución del sistema requiere de la aplicación de un método iterativo y las condiciones de frontera deberán modificarse en cada iteración para homogeneizar los alrededores del sistema con su frontera.

Una vez que, al resolver el sistema de ecuaciones, se han encontrado la configuración y el potencial químico respectivos del sistema, se pueden calcular fácilmente tanto el trabajo de formación,  $\Delta\Omega^*$  como el tamaño del núcleo crítico,  $n^*$ . El primero será igual a la diferencia entre la energía libre total del sistema,  $\Omega_{II}$  y la energía libre,  $\Omega_I$  de un sistema del mismo tamaño ocupado por vapor metaestable con el mismo potencial químico y a la misma temperatura (sistema de referencia). El tamaño (número de partículas) del núcleo crítico,  $n^*$  se calcula como la diferencia del total de partículas entre el sistema no homogéneo,  $n_{II}$  y el sistema de referencia,  $n_I$ . El número de total de partículas,  $n_{II}$  se puede calcular con la relación (3-33). Lo anterior se resume en el siguiente par de expresiones

$$\Delta\Omega^* = \Omega_{II} - \Omega_I \quad (3-35)$$

$$n^* = n_I - n_{II} \quad (3-36)$$

La misma metodología de cálculo se puede aplicar para sistemas en donde la nucleación se lleva a cabo sobre una o más paredes; solo que en estos casos es necesario establecer condiciones de frontera distintas en las regiones del sistema que colinden con el sustrato. Estas condiciones dependerán, como ya se ha mencionado, de los parámetros de interacción superficie-fluido.

En este trabajo se han llevado a cabo, determinaciones de trabajos de formación y tamaños de núcleos críticos para casos de nucleación homogénea y heterogénea sobre una pared plana y sobre una cavidad (la esquina de dos paredes perpendiculares) con distintos parámetros de interacción. Los resultados correspondientes se presentan en el capítulo siguiente.

### **Aplicación de la Teoría Clásica de Nucleación**

En el capítulo anterior se obtuvieron dos relaciones útiles a partir del desarrollo del modelo clásico de nucleación: una para calcular el número de partículas en un núcleo crítico y otra para calcular su trabajo de formación. A continuación se presenta un desarrollo similar para obtener las relaciones equivalentes para un sistema bidimensional. Estas relaciones serán utilizadas en cálculos para determinar las mismas propiedades de núcleos críticos que con el modelo de Ising. Esto hará posible la comparación entre los dos modelos.

Las suposiciones básicas del modelo clásico para este tipo de sistemas son similares a las del modelo equivalente para sistemas tridimensionales; sólo que ahora, por ejemplo, el núcleo crítico es un círculo y su interfase una circunferencia.

Se puede demostrar que, tomando como referencia el mismo sistema (un vapor homogéneo en estado metaestable), el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) es numéricamente igual al cambio en la energía libre en la forma del potencial gran canónico ( $\Delta \Omega$ ). Aunque  $G$  es más comúnmente utilizada en las técnicas experimentales, para los cálculos con modelo de Ising se ha utilizado, por su conveniencia,  $\Omega$ . Por esta razón, en el cálculo de trabajos de formación con la teoría clásica se utilizará este último

A continuación se muestra una figura en la que se representan los sistemas que se construyen para el cálculo de propiedades de núcleos críticos

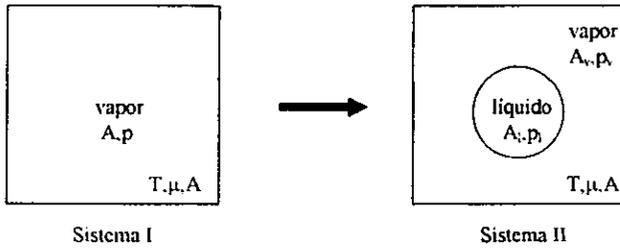


Fig 3.2

El potencial gran canónico, función natural de  $T, V$  (en este caso  $A$ , el área) y  $\mu$  está dado por

$$\Omega_I = -pA \tag{3-37}$$

Para un sistema homogéneo de área  $A$  (sistema I de la figura 3.2) donde  $p$  es la presión.

Tomemos ahora un sistema en cuyo seno existe un núcleo circular de una nueva fase en contacto con la fase original (sistema II de la fig. 3.2). Nuestro estudio se centra en el caso particular en el que la fase original es vapor metaestable y la nueva líquido estable. La energía libre de este sistema estará dada por

$$\Omega_{II} = -p_v A_v - p_l A_l + \sigma_{lv} P_l \tag{3-38}$$

donde  $A_l$  es el área ocupada por el líquido,  $A_v$  el área ocupada por el vapor y  $P_l$  la longitud de la interfase. Si las propiedades del vapor (fase original) en los dos sistemas (I y II) son las mismas, entonces la diferencia  $\Omega_{II} - \Omega_I$  es el costo energético de formación del núcleo. Esta cantidad ( $\Delta\Omega$ ) estará dada entonces por la siguiente expresión.

$$\Delta\Omega = -A_l \Delta p + \sigma_{lv} \tag{3-39}$$

siendo  $\Delta p = p_l - p_v$ . El subsecuente desarrollo del modelo se basa en las mismas suposiciones que el desarrollo para tres dimensiones (presentado en el capítulo anterior). Si el líquido se considera como incompresible y el vapor como gas ideal, podemos calcular  $\Delta p$  como

$$\Delta p = p_l(\mu - \mu_{sat}) = p_l k_B T \ln\left(\frac{p_v}{p_{sat}}\right) \quad (3-40)$$

Como el núcleo se supone perfectamente circular, los valores  $A_l$  y  $P_l$  están dados por

$$\begin{aligned} A_l &= \pi R^2 \\ P_l &= 2\pi R \end{aligned} \quad (3-41) \text{ y } (3-42)$$

Sustituyendo estos valores en (3-39) se tiene<sup>6</sup>

$$\Delta\Omega = -\pi R^2 \rho_l k_B T \ln S + 2\pi R \sigma_n \quad (3-43)$$

La expresión para calcular  $\Delta\Omega^*$  se obtiene aplicando la condición  $\frac{\partial\Delta\Omega}{\partial R} = 0$ , ya que su valor es máximo para  $R=R^*$ . El resultado de esto es

$$\Delta\Omega^* = \frac{\pi \sigma_n^2}{\rho_l k_B T \ln S} \quad (3-44)$$

El radio del núcleo crítico ( $R^*$ ) está dado por

$$R^* = \frac{\sigma_n}{\rho_l k_B T \ln S} \quad (3-45)$$

---

<sup>6</sup>Recordar que  $S = \frac{p_v}{p_{sat}}$

Expresando el tamaño del núcleo crítico en términos del número de partículas que lo integran, se tiene

$$n^* = \frac{\pi \sigma_v^2}{\rho_l (k_B T \ln S)^2} \quad (3-46)$$

Se puede notar que, en cuanto a su estructura, las expresiones (3-44) y (3-46) son similares a las expresiones (2-13) y (2-12) del capítulo anterior; siendo estas últimas, las equivalentes para un sistema tres dimensiones.

Un desarrollo basado en los mismos principios y suposiciones básicas, ha sido aplicado para obtener las expresiones necesarias para calcular los valores de  $\Delta\Omega^*$  y  $R^*$  en sistemas bidimensionales para los casos siguientes: (1) nucleación sobre un sustrato plano y (2) nucleación sobre una esquina formada por dos paredes perpendiculares de posible naturaleza distinta. Por supuesto, estos son los mismos casos para los que también se ha aplicado el modelo de Ising. El desarrollo para obtener las correspondientes expresiones particulares no será presentado. Sin embargo, este desarrollo puede construirse procediendo de la misma forma en la que se construyó el de nucleación homogénea.

Para los casos de nucleación heterogénea es necesario hacer un par de suposiciones adicionales sobre la geometría del núcleo. Por simplicidad se han elegido las siguientes: 1) La forma de un núcleo líquido en contacto con una pared plana y con el vapor que lo origina corresponde a la de una sección circular cortada por una recta secante. 2) la forma de dicho núcleo, en contacto ahora con dos paredes perpendiculares planas, corresponde también a una sección circular cortada por dos rectas perpendiculares. Esta manera de definir la geometría de los núcleos nos permite calcular sus propiedades al establecer determinados parámetros específicos; estos son: el ángulo de contacto que forma el líquido con cada pared y el radio de la sección circular. En siguiente figura se presenta, como ejemplo, un sistema en contacto con dos paredes sobre las cuales, se forma un núcleo líquido.

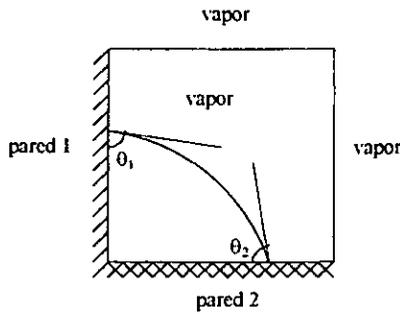


Fig. 3.3

Las expresiones que resultan para  $\Delta\Omega^*$  y para  $n^*$  se escriben como función de dichos parámetros. Para nucleación heterogénea, sobre una pared plana tenemos

$$n^* = \frac{\pi\sigma_n^2}{\rho_l(k_B T \ln S)^2} f(\theta) \quad (3-47)$$

$$\Delta\Omega^* = -\frac{\pi\sigma_n^2}{\rho_l k_B T \ln S} f(\theta) \quad (3-48)$$

donde  $f(\theta)$  es un factor que depende del ángulo de contacto  $\theta$ , del líquido con la pared y que puede tomar valores entre 0 y 1. Está definido por la expresión

$$f(\theta) = \frac{\theta - \cos\theta \sin\theta}{\pi} \quad (3-49)$$

Para un núcleo en contacto con dos paredes perpendiculares (ver figura 3.3) se tiene

$$n^* = \frac{\pi\sigma_n^2}{\rho_l(k_B T \ln S)^2} g(\theta_1, \theta_2) \quad (3-50)$$

$$\Delta\Omega^* = \frac{\pi\sigma_w^2}{\rho_l k_B T \ln S} g(\theta_1, \theta_2) \quad (3-51)$$

donde  $g(\theta_1, \theta_2)$  es un factor que depende de los ángulos de contacto ( $\theta_1$  y  $\theta_2$ ) formados entre el núcleo y cada una de las paredes y se define como:

$$g(\theta_1, \theta_2) = \frac{\theta_1 + \theta_2 - \frac{\pi}{2} + 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \cos\theta_1 \operatorname{sen}\theta_1 - \cos\theta_2 \operatorname{sen}\theta_2}{2\pi} \quad (3-52)$$

Los ángulos de contacto con cada pared pueden relacionarse directamente con las tensiones interfaciales involucradas por medio de la ecuación de Young (2-15).

Si se comparan las expresiones (3-47) y (3-48) respectivamente con (3-50) y (3-51) puede notarse que los términos que no dependen de los ángulos son invariantes y que además corresponden a los valores de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  para el caso homogéneo. Otra observación interesante es que los factores  $f(\theta)$  y  $g(\theta_1, \theta_2)$  corresponden justamente a la fracción de área del círculo que constituye el núcleo. Esto nos lleva a concluir que, de acuerdo con este modelo, los valores  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  son proporcionales a esta fracción de área.

En el capítulo siguiente se aplican los modelos desarrollados en la obtención de resultados tanto cualitativos como cuantitativos, para distintos casos. Para poder comparar cuantitativamente los dos modelos (el modelo clásico y el modelo de Ising) en la obtención de propiedades de núcleos críticos, es necesario que algunos de los parámetros que utiliza el modelo clásico ( $\sigma$ ,  $\rho$  y  $p$  por ejemplo), se obtengan a partir del modelo de Ising.

## IV. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del cálculo de distintas propiedades útiles en la descripción de la nucleación homogénea y heterogénea. Los modelos empleados para ello son: 1) el modelo de Ising en la aproximación del campo medio y 2) el modelo derivado de la teoría clásica de nucleación. Los resultados que se muestran a lo largo de este capítulo son analizados e interpretados con la intención de extraer la mayor cantidad de información posible para los casos que se estudian.

El modelo de Ising ha sido aplicado en la elaboración de lo siguiente:

1. Diagrama de fases del sistema.
2. Curva de dependencia de la tensión interfacial con la temperatura.
3. Perfiles de densidad en sistemas heterogéneos.
4. Curvas de dependencia de barrera energética de formación ( $\Delta\Omega^*$ ) y tamaño ( $n^*$ ) de núcleos críticos con la sobresaturación relativa ( $S$ ) para nucleación homogénea y heterogénea.
5. Algunas propiedades necesarias para la aplicación del modelo clásico.

El modelo clásico se ha aplicado en el cálculo de las curvas del inciso 4, para los mismos casos que el modelo de Ising. Como ya se ha mencionado, uno de los objetivos de este estudio es comparar entre sí los resultados obtenidos con ambos modelos; por esta razón, en la mayoría de los casos, estos resultados se presentan en una misma gráfica.

Para poder llevar a cabo la comparación entre los modelos sin que sea necesario establecer información sobre la naturaleza de la sustancia, es conveniente utilizar variables reducidas para el cálculo de propiedades. Es posible transformar la relación fundamental (3-14) del capítulo anterior, en una expresión normalizada. Esto puede lograrse aplicando condiciones que se cumplen en el punto crítico dentro el modelo de Ising, para relacionar la constante a

con  $k_B$  y la temperatura crítica  $T_c$ . Haciendo esto, la relación obtenida entre estas cantidades está dada por la ecuación

$$T_c = \frac{a}{k_B} \quad (4-1)$$

Haciendo uso de la relación anterior, es posible sustituir la constante  $a$  por el producto  $k_B T_c$ . Rearreglando la expresión (3-14), se tiene

$$F' = \frac{F}{Nk_B T_c} = T_R \left( x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \right) - \frac{q}{2} x^2 \quad (4-2)$$

donde  $T_R$  es la temperatura reducida, definida como  $T_R = T/T_c$ . Todos los términos de esta ecuación son adimensionales. Esto significa que al utilizar  $F'$  (la forma reducida) en lugar de  $F$ , los resultados obtenidos no dependerán de  $T_c$ . Aprovechando esta ventaja, todas las propiedades que se utilicen o calculen ( $\sigma$ ,  $h$  y  $\Delta\Omega^*$  por ejemplo) serán presentadas en su forma reducida.

### A) Diagrama de fases del sistema

El diagrama de fases obtenido es el siguiente:

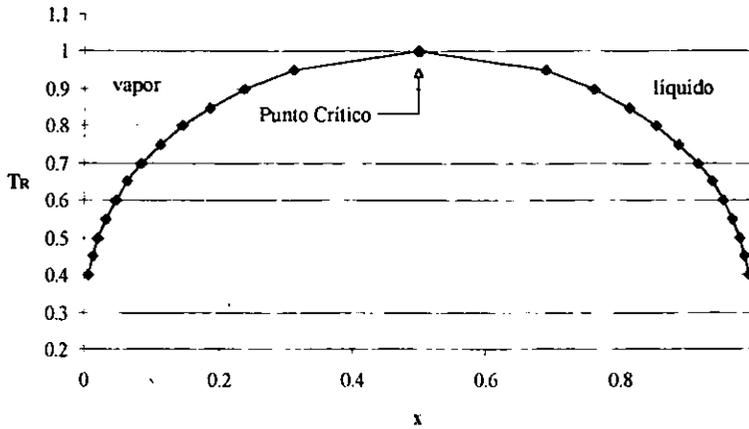


Fig. 4.1

En este diagrama  $T_R$  es la temperatura reducida y  $x$  es la densidad de partículas. La zona debajo de la curva corresponde a la región coexistencia de fases. A una temperatura determinada, las densidades (fracciones de partículas) de cada fase están dadas por los puntos correspondientes sobre la curva; la densidad del líquido en puntos sobre la sección derecha y la del vapor en la sección izquierda. El punto crítico es aquel en el que las densidades de las fases en coexistencia son las mismas. La temperatura que corresponde a este punto es la temperatura crítica ( $T_R=1$ ). En la zona que se encuentra por encima de esta temperatura, no puede haber coexistencia de fases. Es importante notar que este diagrama es simétrico; esta es una característica propia del modelo empleado (el modelo de Ising) para calcularlo.

El diagrama de fases del sistema es indispensable para poder llevar a cabo gran parte de los cálculos para la determinación de otras propiedades. La tensión interfacial, por ejemplo,

está definida únicamente bajo la condición de coexistencia; por esta razón, necesitamos conocer las propiedades de cada fase para calcularla.

### B) Tensión interfacial líquido-vapor

Las propiedades de un sistema de un componente y dos fases en coexistencia, están definidas al especificar la temperatura del mismo. Una de estas propiedades es la tensión interfacial, por lo tanto es posible relacionarla directamente con la temperatura. A continuación se presenta la gráfica en donde se muestra esta dependencia. Esta gráfica fue construida utilizando el modelo de Ising en la aproximación del campo medio y la aproximación local para un sistema de malla bidimensional.

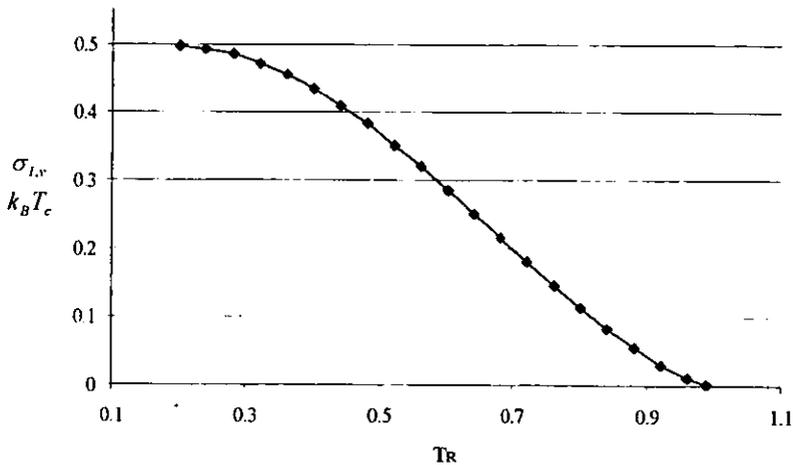


Fig. 4.2

En la gráfica anterior,  $\sigma_{l,v}$  es la tensión interfacial. Claramente, puede notarse que la tensión interfacial disminuye conforme aumenta la temperatura, hasta llegar a cero en la temperatura crítica. Este comportamiento es congruente con el diagrama de fases, el cual

muestra como las densidades de cada fase son más parecidas entre mayor sea la temperatura, e iguales en el punto crítico.

### C) Nucleación homogénea

Cada par de valores  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  que dependen de un valor de  $S$  en el modelo de Ising, tiene asociado un perfil de densidades (configuración) que corresponde al de un núcleo de tamaño crítico rodeado de vapor metaestable. Este perfil es útil porque nos permite visualizar la forma y tamaño de dicho núcleo (además de, por supuesto, su densidad en cada punto). A continuación se muestra, como ejemplo, el perfil obtenido para un sistema bidimensional de 2500 celdas ( $50 \times 50$ ) de tamaño, con  $n^* = 55$  partículas y a una temperatura reducida de 0.7.

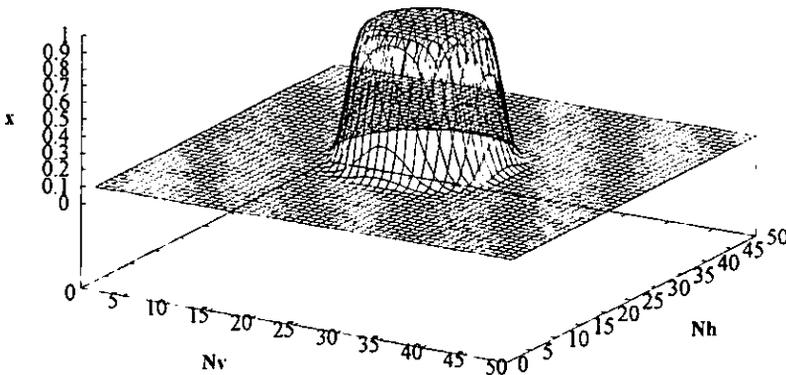


Fig. 4.3

En esta gráfica,  $x$  es la densidad de partículas, y  $Nv$  y  $Nh$  las coordenadas de posición dentro del sistema. Aquí se pueden identificar claramente dos regiones de densidad definida, una de baja densidad (el vapor) y otra de alta densidad (el núcleo líquido). La

forma del núcleo, según puede apreciarse, es circular. La interfase es la región intermedia (entre el líquido y el vapor) en la que la densidad varía en forma continua. Podemos notar que esta interfase, en tamaño, es significativa en comparación con el núcleo. Esto nos indica que este núcleo es relativamente pequeño.

Otra representación útil en la visualización de la forma del núcleo, es una gráfica de curvas de nivel. Las curvas de nivel sirven para marcar las regiones de densidad constante. A continuación se presentan, como ejemplo, las curvas de nivel que corresponden al perfil anterior.

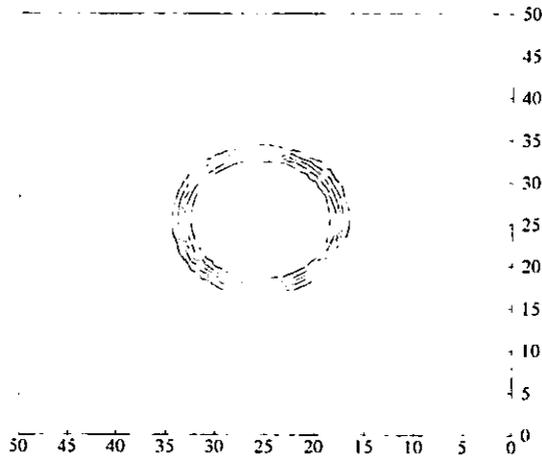


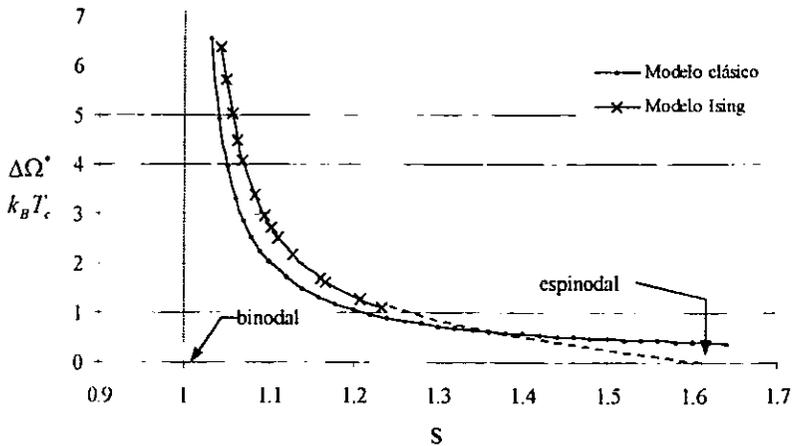
Fig. 4.4

La zona en la que están localizadas estas curvas corresponde justamente a la interfase. En esta gráfica puede distinguirse claramente que la geometría del núcleo es circular. Mas adelante será necesario identificar formas de núcleos distintas.

### C.1) Barreras de nucleación y tamaños de núcleos críticos

Se ha identificado una dependencia de las barreras energéticas de nucleación y el tamaño de núcleos críticos con la sobresaturación relativa  $S$ . Por esta razón, es conveniente mostrar gráficamente esta relación funcional por medio de curvas de  $\Delta\Omega^*$  vs.  $S$  y  $n^*$  vs.  $S$ . A fin de poder realizar la comparación entre los modelos clásico y de Ising, la presentación de los resultados obtenidos con cada uno se hace con frecuencia dentro de una misma gráfica. A continuación se muestra un ejemplo de cada dependencia ( $\Delta\Omega^*$  vs.  $S$  y  $n^*$  vs.  $S$  a  $T_R=0.7$ ), utilizando ambos modelos para la construcción de las curvas.

a)



b)

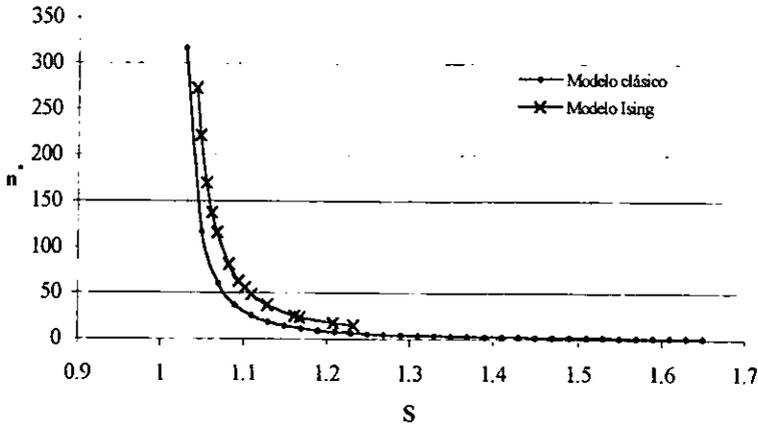


Fig 4.5

En la figura (4.5a) se muestran los valores de  $S$  que corresponden a la binodal y la espinodal. En la binodal,  $S$  vale, por definición, 1; ya que en este punto la presión del vapor es igual a la presión de saturación. Las dos curvas calculadas con modelos distintos presentan una asintota vertical en este valor. Esto significa que tanto el trabajo de formación como el tamaño del núcleo tienden a un valor infinito. En el capítulo II se mencionó que el punto espinodal es aquel en el que el sistema se vuelve inestable a cualquier fluctuación. Es importante añadir que a partir de este punto las transiciones de fase se dan por medio de un mecanismo distinto de la nucleación; por lo tanto puede establecerse como un límite superior para que esta última ocurra. En los valores de  $S$  cercanos a la espinodal, el líquido es mucho más estable que el vapor; esto se refleja en el hecho de que los trabajos de formación y tamaños de núcleos críticos sean muy pequeños en esta región. El valor de la barrera energética  $\Delta\Omega^*$  calculado con un buen modelo debe exhibir una tendencia a cero en la espinodal. Podemos apreciar (de la figura 4.5a) que esto

es lo que ocurre con el modelo de Ising<sup>1</sup> pero no con el modelo clásico. Por otro lado, en la región cercana a la binodal se aprecia que la barrera energética calculada por el modelo clásico es menor que la que se obtiene con el modelo de Ising.

Recordando que existe una relación entre el tamaño de la barrera energética y la rapidez de nucleación<sup>2</sup>, se puede concluir lo siguiente: el modelo clásico de nucleación predice una subestimación de la rapidez de nucleación cerca de la espinodal y una sobreestimación respectiva cerca de la binodal con respecto al modelo de Ising. Este es el mismo comportamiento que el modelo clásico exhibe frente a los resultados experimentales contra los cuales se ha confrontado. Entonces es correcto afirmar que el modelo construido, derivado del modelo Ising, es más aproximado que el clásico.

### C.2) Efecto de la temperatura

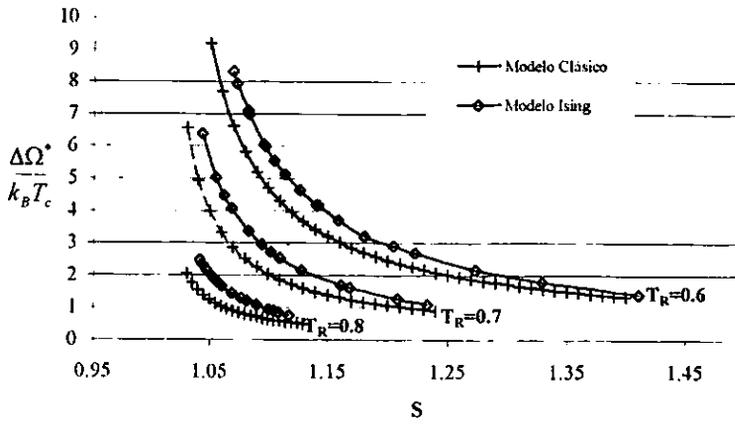
La temperatura influye notablemente en el fenómeno de nucleación. Para este estudio, se calcularon los valores  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  como función de  $S$  a tres temperaturas distintas:  $T_R = 0.6$ ,  $0.7$  y  $0.8$ . Los resultados correspondientes se presentan en las siguientes gráficas.

---

<sup>1</sup>En realidad no fue posible construir la curva para valores cercanos a la espinodal. Para esta sección (la parte discontinua de la curva en la figura 4.5a) no se obtuvieron datos, pero se puede demostrar que la tendencia que se muestra es la correcta.

<sup>2</sup> Ver teoría de Becker-Döring, ec. 2-14, cap. II.

a)



b)

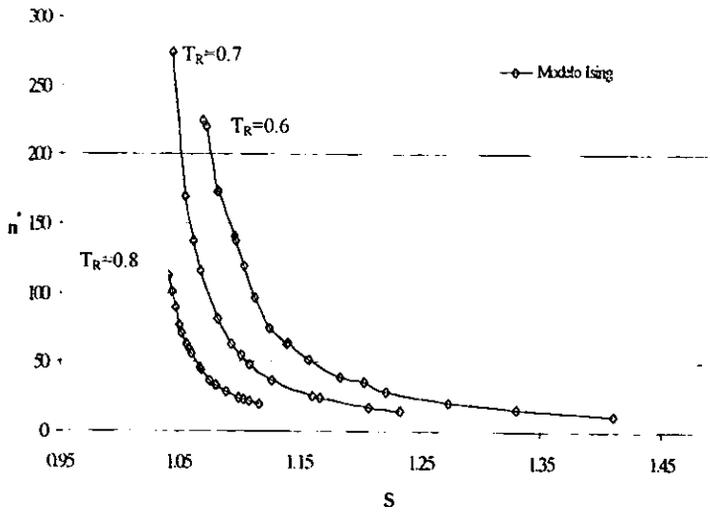


Fig. 4.6

En la gráfica de  $\Delta\Omega^*$  vs.  $S$  (fig.4.6a), se muestran las curvas construidas con ambos modelos. Lo primero que puede notarse en ella, es que la relación cualitativa entre las curvas de cada modelo se conserva (una subestimación de  $\Delta\Omega^*$  en el modelo clásico con respecto al de Ising para la región cercana a la binodal y lo contrario para regiones cercanas a la espinodal) independientemente del valor de la temperatura. En la gráfica de  $n^*$  vs.  $S$  (fig. 4.6b) sólo se incluyen las curvas calculadas con el modelo de Ising, sin embargo la relación entre estas curvas y las del modelo clásico es similar a la que existe en 4.6a.

Otra tendencia bastante clara es que para un mismo valor de saturación ( $S$ ), los valores de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  son menores entre mayor sea la temperatura. Por último, aunque no se pueda observar directamente, el punto espinodal de cada curva parece “recorrerse” hacia la izquierda conforme aumenta la temperatura. Este valor puede calcularse de manera independiente y de este modo se ha demostrado que la apreciación anterior es correcta; de hecho, el valor de  $S$  en la espinodal es 1 a la temperatura crítica. A esta temperatura, por supuesto, no existe ninguna curva porque el punto binodal y el punto espinodal son uno mismo.

Adicionalmente, se ha observado que para valores pequeños de temperatura, la solución del modelo de Ising se vuelve imprecisa (ver curva  $T_R = 0.6$  en la figura 4.6b). La explicación de esto es que la aproximación del campo medio no es adecuada cuando existen cambios abruptos en el perfil de densidad, que es lo que ocurre a bajas temperaturas porque la diferencia de densidades de las fases se hace mayor. Por otro lado, cuando se toman temperaturas altas la interfase se hace más extensa y esto obliga a construir sistemas de mayor tamaño para que las regiones inhomogéneas de estos no queden cerca de sus fronteras. Por estas razones conviene utilizar un valor medio de temperatura para el cual sea apropiado el modelo desarrollado. Los estudios restantes se han llevado a cabo utilizando el valor  $T_R = 0.7$ . Este último se ha elegido de acuerdo con los criterios anteriores. Además, de acuerdo con lo que puede apreciarse en la figura 4.6, no existe, cualitativamente, una distinción en la dependencia de  $\Delta\Omega^*$  con  $S$  a distintos valores de temperatura.

## D) Nucleación heterogénea

El primer caso estudiado de nucleación heterogénea es aquel en el que el núcleo se forma sobre una pared plana. En el modelo de Ising, se ha incluido el parámetro  $h$  para cuantificar el grado de interacción del sistema (núcleo líquido y vapor) con la pared<sup>3</sup>. Para estudiar los efectos de dicha interacción, se analizó nuevamente la dependencia de la barrera energética y del tamaño de núcleos críticos con la sobresaturación. Además se construyeron perfiles de densidad y curvas de nivel para distintos valores de  $h$ .

### D.1) Mojado

El mojado representa la medida en la que un núcleo o gota se adhiere al sustrato en contacto con el sistema que da origen a dicho núcleo. El mojado depende directamente de las tensiones interfaciales que corresponden a cada una de las interfases presentes. Para el tipo de sistemas que aquí se estudian, estas interfases son: líquido-vapor, líquido-sólido y sólido-vapor. El conjunto de tensiones interfaciales involucradas definen un ángulo de contacto entre el núcleo y el sólido<sup>4</sup> que es una medida del grado de mojado.

En el modelo de Ising, el grado de adhesión del núcleo con el sólido, depende del parámetro de interacción  $h$ , por lo tanto debe, existir también una relación entre este último y el ángulo de contacto entre el núcleo y el sólido. Esta relación o dependencia, puede obtenerse calculando (con el modelo de Ising) cada una de las tensiones interfaciales que resultan para los tres tipos de interfase variando el parámetro  $h$  para cada cálculo. Cuando se obtienen estos valores, puede calcularse directamente el ángulo de contacto, aplicando la ecuación de Young. A continuación se presenta la curva que corresponde a la relación entre  $\theta$  y  $h$  de obtenida en la forma anteriormente descrita.

---

<sup>3</sup>Ver ecuación 3-31 del capítulo anterior.

<sup>4</sup> Ver ecuación de Young, cap II, ec.2-15

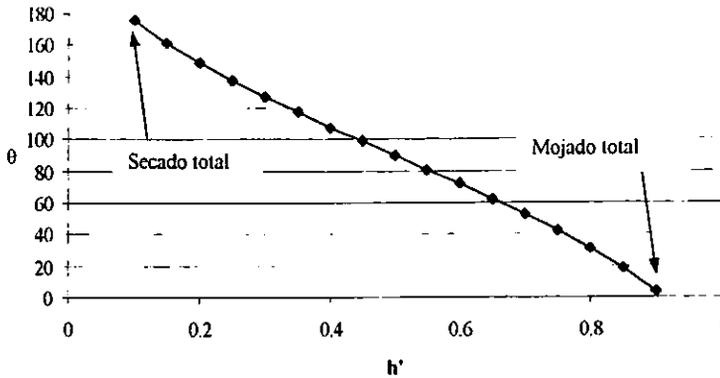


Fig. 4.7

donde  $h' = \frac{h}{k_B T_c}$

De acuerdo a las ecuaciones (3-47 y 3-48) del capítulo anterior, el cálculo de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  con el modelo clásico requiere de la especificación de un ángulo de contacto,  $\theta$ . Con la gráfica de la figura 4.7 se puede obtener este ángulo de contacto para cualquier valor de  $h'$ , haciendo posible la comparación cuantitativa entre los resultados de cada modelo. Además, esta gráfica nos indica los valores de  $h'$  que corresponden a las situaciones de mojado y secado total: aquellas para las que  $\theta=0$  y  $\theta=180$  respectivamente. Estos valores de  $h'$  se han tomado como los límites entre los que se puede variar este parámetro para todos los casos de mojado o adhesión parcial del núcleo. Los límites superior e inferior son  $h'_{sup}=0.9$  y  $h'_{inf}=0.1$ , respectivamente.

#### D.2) Nucleación sobre una pared

A continuación se muestra un perfil de densidades de un sistema en contacto con una pared en donde  $h'=0.5$ .

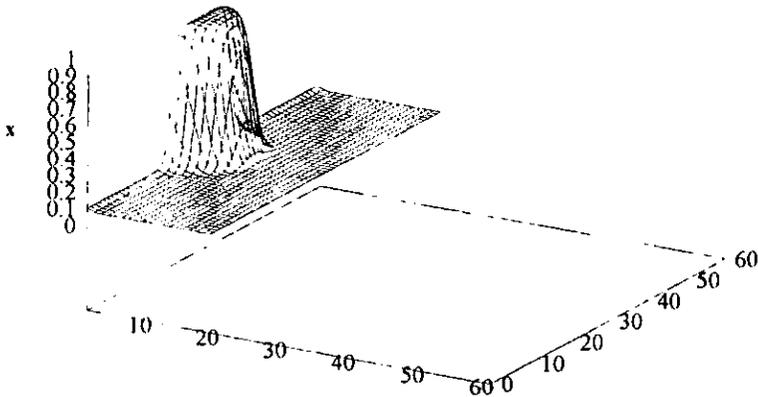
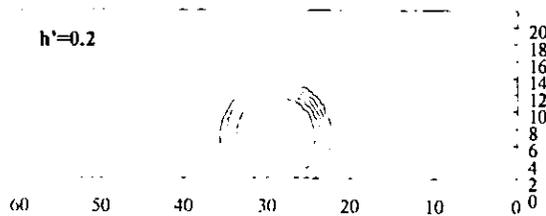


Fig 4.8

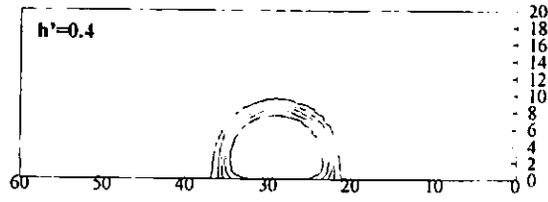
En la figura 4.8 se puede apreciar lo siguiente: 1) La gota (núcleo) se encuentra en contacto con una de las fronteras del sistema, lo que físicamente puede interpretarse como una adhesión a la pared. 2) La geometría del núcleo parece ser semicircular, apreciación que puede sustentarse comparando el núcleo con el de la figura 4.3. Esto último tiene que ver con el hecho de que se haya escogido 0.5 como el valor del parámetro de interacción  $h'$ , consistentemente con el valor de  $\theta$  que se obtiene de la gráfica 4.7 para este caso.

A continuación se muestran las curvas de nivel para los distintos casos en los que varía el parámetro  $h$ .

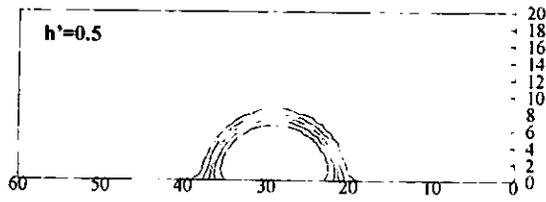
a)



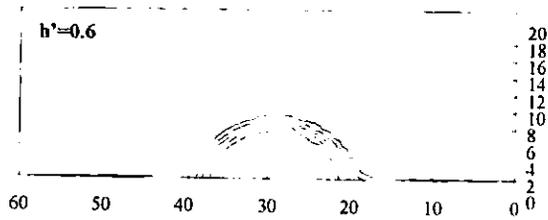
b)



c)



d)



e)

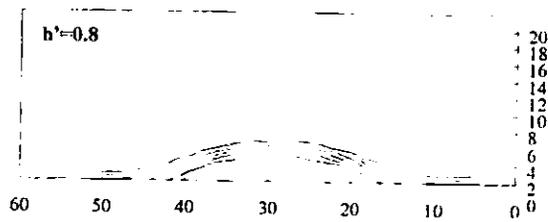
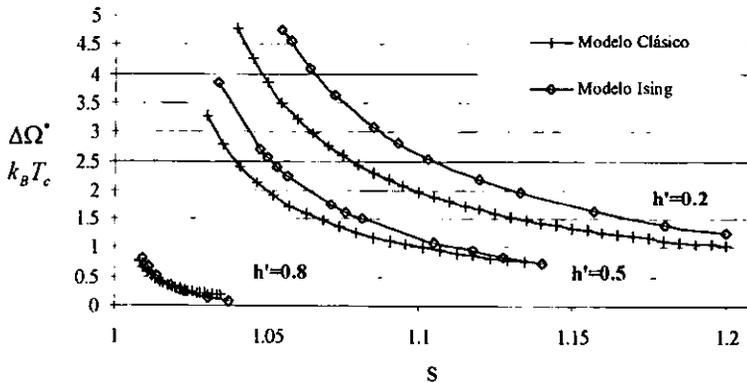


Fig. 4.9

En la serie de figuras 4.9a-4.9e se muestra claramente como entre mayor sea el parámetro  $h$ , mayor es la adherencia del núcleo o gota sobre la pared y menor el ángulo de contacto entre estos dos. Observamos que para los valores cercanos a los límites superior e inferior de  $h$ , la gota se adhiere o despega casi totalmente de la pared, mientras que en el valor  $h'=0.5$  el núcleo es un semicírculo.

Las gráficas de la siguiente figura muestran el efecto del parámetro de interacción,  $h$  sobre la dependencia de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  con  $S$  para ambos modelos.

a)



b)

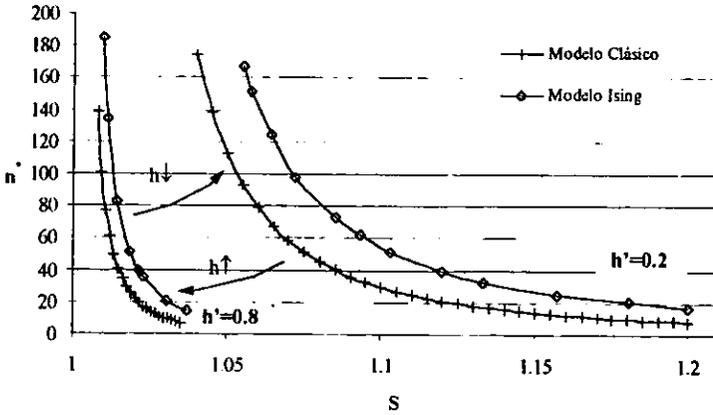


Fig.4.10

De acuerdo a lo que puede apreciarse en las gráficas de la figura 4.10, es posible afirmar que el efecto del parámetro  $h$  es muy similar al efecto de la temperatura. Conforme aumenta el valor de este parámetro, el intervalo de  $S$  sobre el que esta definida cada curva se va haciendo mas estrecho (la espinodal se “recorre” a la izquierda). Además de esto, es notable la disminución en los valores de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  para una misma  $S$  a medida que se incrementa el valor de  $h$ . De esto se concluye que la formación de núcleos críticos sobre una pared, se favorece a medida que aumenta la magnitud de la interacción de esta con el fluido.

En general, para el calculo de la barrera energética y el tamaño de núcleos críticos, la relación cualitativa entre los modelos Clásico y de Ising se conserva para todos los valores de  $h$ .

El segundo caso de nucleación heterogénea que aquí se estudia, es aquel que ocurre sobre la esquina de dos paredes perpendiculares. El análisis de resultados para este caso constituye la parte central de este trabajo. Para su estudio, este caso se ha dividido a su vez, en otros dos: 1) El caso en el que los parámetros de interacción del fluido con las paredes valen lo mismo ( $h_1=h_2$ ) y 2) aquel en el que las interacciones fluido- pared son distintas ( $h_1 \neq h_2$ )<sup>5</sup>.

### ***D.3) Nucleación sobre dos paredes con interacciones simétricas***

El estudio de este conjunto particular de casos, para los que  $h_1=h_2$ , se ha llevado a cabo procediendo del mismo modo que para un sistema en contacto con una sola pared. Empleando el modelo de Ising se han construido perfiles de densidad y curvas de nivel, y con ambos modelos se obtuvieron barreras de nucleación y tamaños de núcleos críticos para distintos valores de  $h$ .

A continuación se muestra un perfil de densidades para un sistema en contacto con paredes perpendiculares con parámetros de interacción  $h_1'=h_2'=0.5$ , calculado con el modelo de Ising.

---

<sup>5</sup> En el primer caso ( $h_1=h_2$ ) se dice que las interacciones son simétricas y en el segundo ( $h_1 \neq h_2$ ) asimétricas.

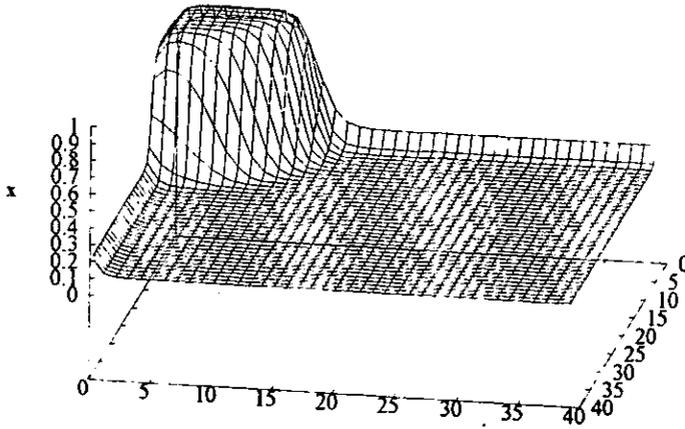


Fig. 4.11

Para la construcción del perfil de esta figura se ha empleado un sistema de  $40 \times 40$  (1600) celdas y  $n^* = 96$  partículas, con parámetros de interacción  $h_1' = h_2' = 0.5$ . Aquí puede apreciarse claramente la forma en la que el núcleo se adhiere a una de las esquinas del sistema. Esta esquina representa el punto donde coinciden dos paredes perpendiculares en contacto con el sistema cuadrado. Las curvas de nivel correspondientes al perfil anterior se muestran en la siguiente figura.

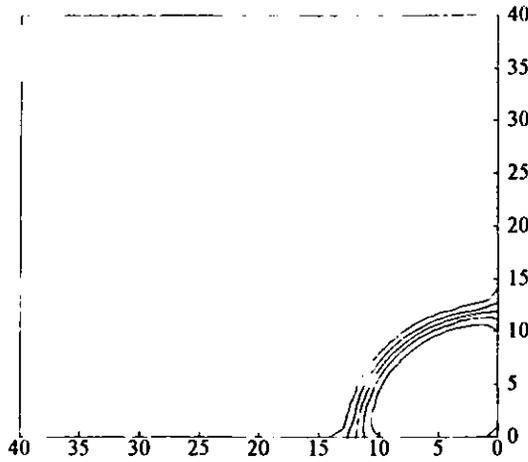


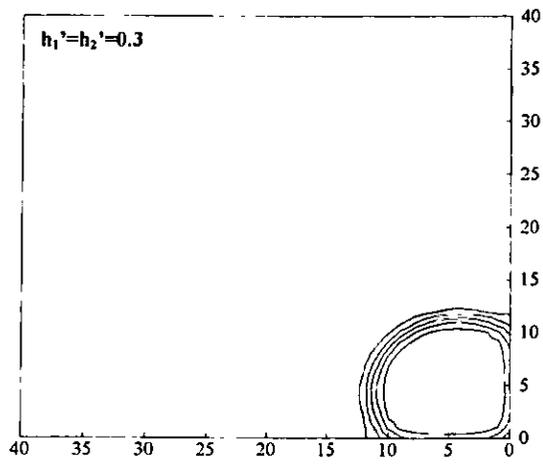
Fig. 4.12

En la figura anterior se aprecia de manera mas clara la geometria del núcleo. Es posible identificarla como una sección circular y más específicamente como un cuarto de círculo. Esta observación es relevante, ya que, para la construcción del modelo clásico respectivo se ha supuesto que el núcleo tiene precisamente esta geometria<sup>6</sup> y esta suposición debe ser consistente con lo que predice el modelo de Ising. A continuación se presenta un par ejemplos mas de curvas de nivel para valores distintos de  $h_1=h_2$ .

---

<sup>6</sup> Ver capítulo III.

a)



b)

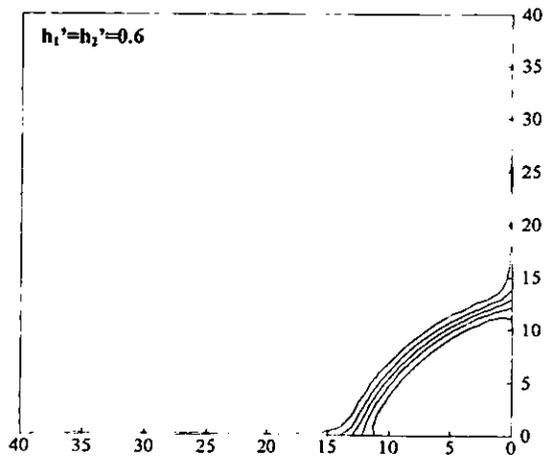
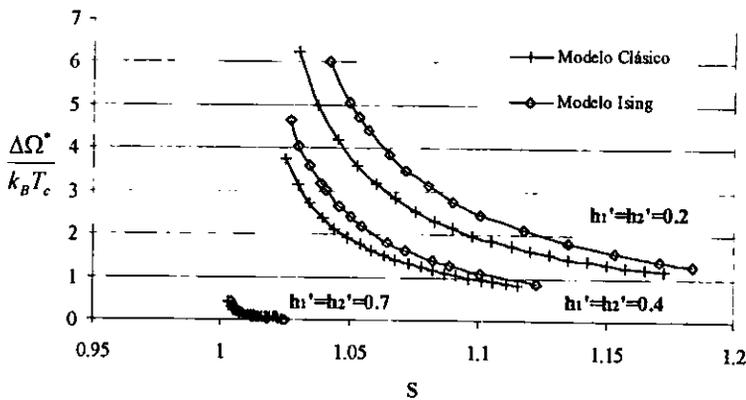


Fig 4.13

Las curvas de la figura anterior muestran como aumenta la adhesión del núcleo a la esquina de las paredes conforme aumenta el parámetro  $h$ . A su vez, esto hace que la concavidad del núcleo disminuya. De hecho, se ha encontrado un valor limite a partir del cual la concavidad del núcleo se invierte. Cuando esto ocurre, los valores  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  se anulan. Esto significa que lo que se tiene no es un núcleo, sino una inhomogeneidad "natural" de la fase original ocasionada por la interacción de esta con las paredes y como  $\Delta\Omega^*$  es nulo, puede decirse que el sistema esta en el punto espinodal. De esto se concluye que, para estos casos, debe tomarse el valor encontrado, como el limite superior (el valor para el cual el núcleo se adhiere completamente) del conjunto de posibles valores de  $h$ . Este valor es  $h_1=h_2=0.75$ .

En las gráficas que a continuación se muestran, se exhibe la dependencia de la barrera energética y el tamaño de núcleos críticos con los valores de los parámetros  $h_1=h_2$ . Se han utilizado ambos modelos en la construcción de las mismas.

a)



b)

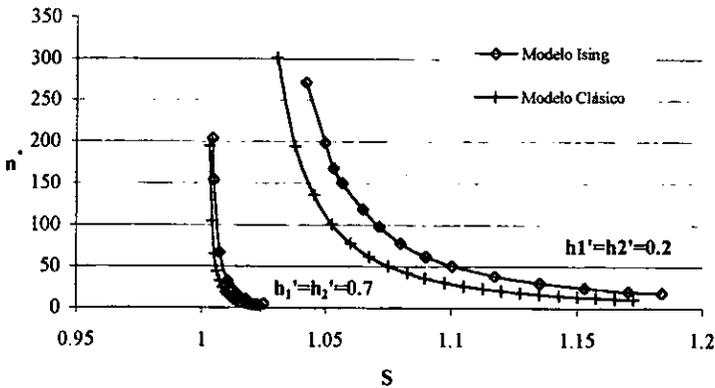
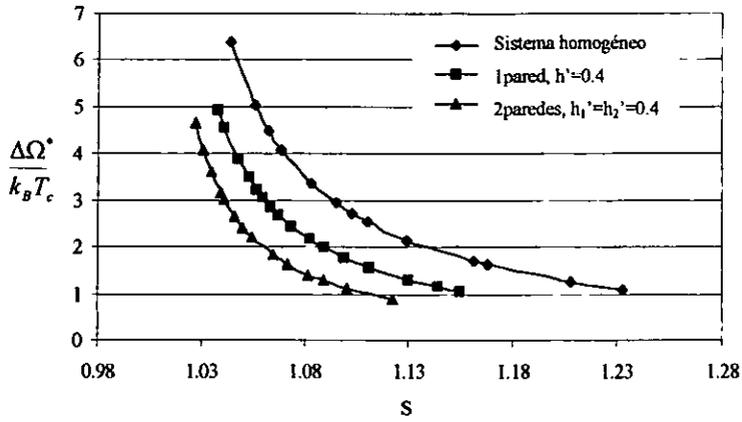


Fig 4.14

Según puede observarse en las gráficas de la figura anterior, el efecto de la variación de los parámetros de interacción simétricos  $h_1$  y  $h_2$  sobre los valores de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  es muy similar al de la variación de  $h$  con una sola pared. En cuanto a la relación entre las predicciones de ambos modelos, se puede decir que sigue siendo cualitativamente la misma que en los demás casos que hasta ahora se han estudiado.

Aquí resulta conveniente realizar una comparación entre los valores de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  para los distintos tipos de sistemas que se han analizado hasta el momento. En la siguiente figura se muestran las curvas correspondientes para: 1) un sistema en el que no existen interacciones con un sustrato (nucleación homogénea), 2) un sistema en contacto con una pared plana y cuyo valor de interacción con esta sea  $h'=0.4$  y 3) un sistema con interacciones simétricas en el que  $h_1'=h_2'=0.4$  en contacto con dos paredes perpendiculares. Esta comparación se realiza utilizando resultados obtenidos con el modelo de Ising.

a)



b)

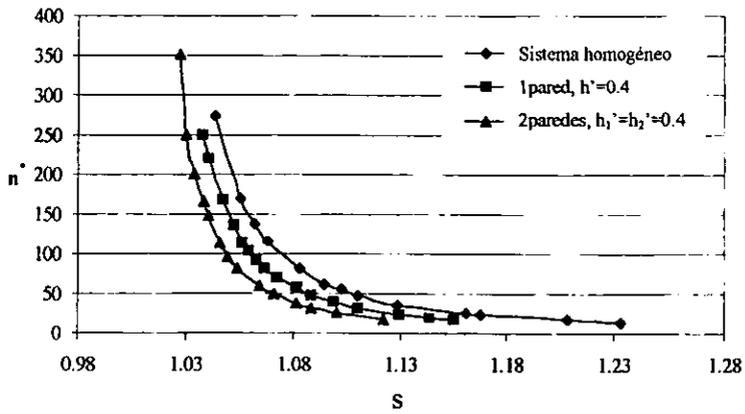


Fig. 4.15

---

En las gráficas de la figura anterior se pone en evidencia que la nucleación se favorece (debido a la disminución costo energético que implica) cuando ocurre sobre una pared y más aún cuando ocurre en la esquina de dos paredes.

#### *D.4) Nucleación sobre dos paredes con interacciones asimétricas*

Este es el último y más complejo caso particular que se estudia en el presente trabajo. Lo que se pretende al analizar los resultados obtenidos para este caso, es encontrar el efecto de la asimetría o diferencia de parámetros de interacción ( $h_1 \neq h_2$ ) sobre: 1) la geometría y posición del núcleo formado, y 2) La barrera energética de formación de núcleos y el tamaño de núcleos críticos.

La forma en la que se ha procedido a estudiar este caso es la siguiente: primero se han construido los perfiles de densidad y curvas de nivel para el sistema correspondiente, utilizando distintas combinaciones de valores de  $h_1$  y  $h_2$  (dentro de los límites establecidos). Después, para los mismos casos, se efectuaron cálculos de  $\Delta\Omega^*$  y  $n^*$  como función de  $S$ . Para cada parte se analizaron cuidadosamente los resultados obtenidos.

La siguiente figura es un perfil de densidades de un sistema en el que se forma un núcleo sobre la esquina que constituyen dos paredes perpendiculares con interacciones  $h_1'=0.5$  y  $h_2'=0.3$ .

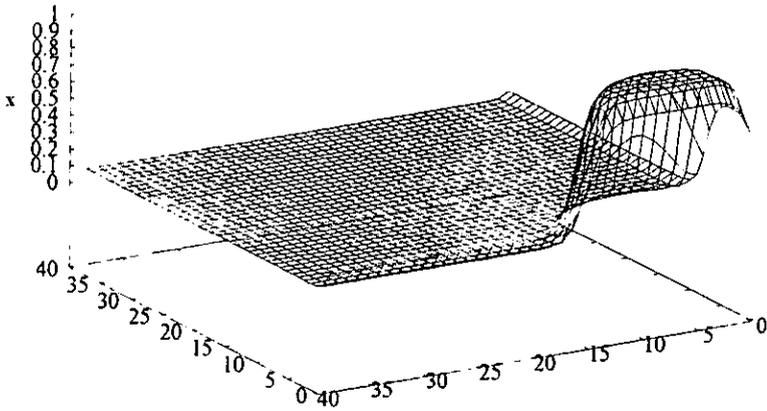


Fig. 4.16

El perfil anterior es muy similar al de la figura 4.11<sup>7</sup>. Sin embargo, observando cuidadosamente, puede notarse que existe una adhesión preferente del núcleo hacia una de las paredes, justamente aquella para la que  $h$  es mayor.

Las curvas de nivel correspondientes al perfil anterior se presentan a continuación.

---

<sup>7</sup> Para el perfil de 4.16 se ha elegido una perspectiva distinta con la intención de lograr una visualización más clara de la forma del núcleo.

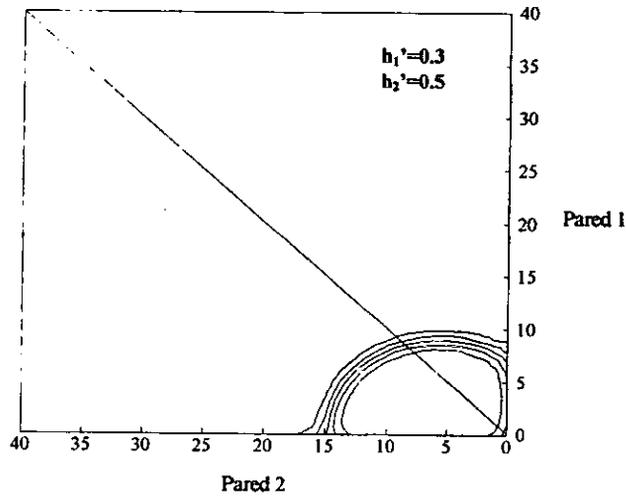


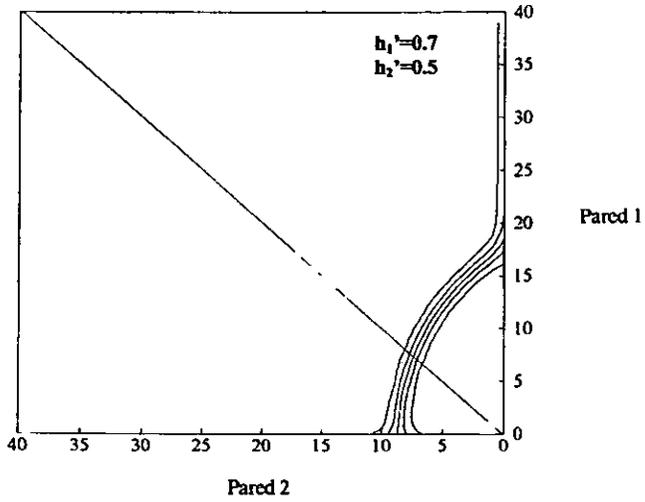
Fig. 4.17

En la figura anterior se aprecia mucho mas claramente el efecto de la asimetría de interacciones sobre la forma del núcleo. La diagonal que se ha trazado en la figura es una línea de simetría que sirve como referencia para visualizar la asimetría que presenta el núcleo en estos casos.

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

A continuación se muestra una serie de gráficas similares a la de la figura 4.17, con distintas combinaciones de posibles valores de  $h$  para cada pared.

a)



b)

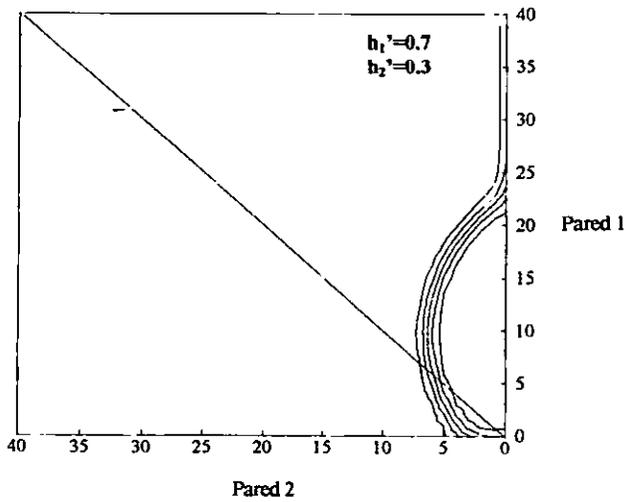


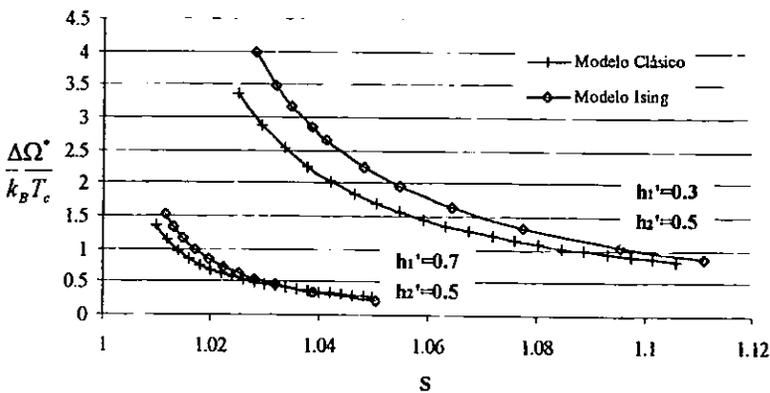
Fig. 4.18

Las figuras 4.17 y 4.18 muestran lo que ocurre para distintos casos de asimetrías entre los parámetros de interacción sistema-pared. En estas figuras se han presentado ejemplos de pares de interacciones ( $h_1-h_2$ ) media-baja y media-alta y baja-alta. Los resultados en cada caso son bastante consistentes con lo observado hasta el momento: los núcleos se adhieren preferentemente a las paredes con mayor parámetro de interacción y lo hacen proporcionalmente a la magnitud de este parámetro.

Analizando con mas detalle la relación entre las figuras 4.17 y 4.18a puede observarse que la forma del núcleo en las regiones cercanas a la pared con el mismo parámetro de interacción ( $h'=0.5$ ) es la misma. De esto puede concluirse que la geometría del núcleo en regiones cercanas a una pared esta determinada únicamente por el parámetro de interacción del sistema con dicha pared. Esto último puede ser una consecuencia de que en el modelo desarrollado, se tomen en cuenta exclusivamente interacciones de corto alcance.

A continuación se presentan las gráficas que muestran la dependencia del tamaño y trabajo de formación de núcleos con respecto a la sobresaturación  $S$  para cada uno de los tipos de asimetrías que se han estudiado.

a)



b)

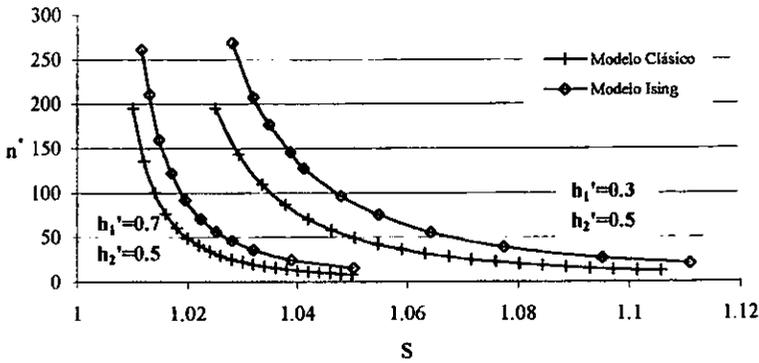


Fig. 4.19

Las gráficas de la figura anterior permiten apreciar que existe una disminución en la barrera energética de formación de núcleos cuando aumenta uno de los parámetros de interacción sistema pared. La relación entre las predicciones de ambos modelos sigue siendo, básicamente, la misma que se ha observado en los casos anteriores.

Con esto finaliza el análisis de los casos de nucleación presentados en este trabajo. En el siguiente capítulo se presenta un resumen de las conclusiones más importantes derivadas de los resultados obtenidos.

## V. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se presentan y discuten brevemente, las conclusiones más importantes a las que se ha llegado por medio del análisis de los resultados obtenidos para los distintos casos de nucleación estudiados.

El desarrollo de este trabajo se ha centrado en el estudio de sistemas en los que ocurre la nucleación, haciendo énfasis en la obtención de trabajos de formación y tamaños de núcleos críticos como función de la sobresaturación de la fase original, parámetros útiles en la descripción de la cinética con la que ocurre la nucleación.

Este estudio se ha circunscrito a sistemas bidimensionales en los que la fase original es vapor y la fase nueva (el núcleo) es líquido. Se han examinado casos de nucleación homogénea y también algunos casos sencillos de nucleación heterogénea sobre paredes planas. Los modelos empleados en el cálculo de propiedades y predicción de configuraciones de sistemas han sido el modelo clásico de nucleación y el modelo de Ising en la aproximación de campo medio para un fluido, ambos adaptados y modificados para los sistemas de interés en este trabajo.

### **Predicción de barreras energéticas de formación y tamaños de núcleos críticos**

De acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior, es válido asegurar que, para todos los casos estudiados, el modelo derivado de la teoría clásica predice una subestimación de energías de formación de núcleos críticos para sobresaturaciones cercanas al valor binodal y una sobreestimación en valores cercanos a la espinodal con respecto al modelo de Ising. La misma tendencia está presente cuando se comparan ambos modelos en la predicción de los tamaños de núcleos críticos

Este comportamiento del modelo clásico es similar al que presenta cuando se le compara con los resultados experimentales hasta ahora observados; lo cual implica que (tomando estos últimos como referencia) el modelo de Ising modificado es más acertado que el modelo clásico en todos los casos que aquí se tratan.

Se estudiaron además, efectos de algunas variables como la temperatura y la interacción del sistema con el sustrato (en nucleación heterogénea) sobre las energías de formación y tamaños de núcleos críticos. Lo que se concluye en este respecto es resumidamente lo siguiente: para cualquiera de los sistemas estudiados, un aumento en la temperatura favorece la nucleación, como también lo hace un mayor grado de interacción fluido-sustrato en sistemas heterogéneos. Esto último es consistente incluso con la experiencia cotidiana en la que comúnmente se observa como la condensación de un vapor ocurre preferentemente sobre una superficie sólida.

### **Ventajas y limitaciones del modelo de Ising**

A pesar de ser un modelo de malla, el modelo de Ising reproduce cualitativamente los resultados esperados para valores de barreras energéticas de nucleación en regiones donde el modelo clásico falla. Además de esto, puede adecuarse con relativa facilidad para estudiar casos más complicados de los que aquí se presentan, por ejemplo, la evolución de sistemas de dos núcleos que se forman en regiones cercanas, o bien nucleación sobre sustratos no planos (cavidades, grietas o picos).

Sin embargo el modelo, tal y como se aplica en este estudio, presenta ciertas limitaciones evidentes como lo es el hecho de que sólo se consideren interacciones de corto alcance y que se trate de un modelo bidimensional.

Los sistemas que se han estudiado en este trabajo son bastante sencillos y sólo constituyen una aproximación de los sistemas heterogéneos sobre los que comúnmente ocurre el

fenómeno de nucleación. Resultaría por ello interesante extender este estudio a sistemas más complejos, utilizando un modelo más amplio que considere, por ejemplo, interacciones de mayor alcance entre las partículas del sistema y con el sustrato. También puede construirse un modelo similar en tres dimensiones, sin que ello implique una complejidad significativa en las ecuaciones que resulten o su método de solución.

Además de todos los casos anteriormente mencionados, el modelo de Ising puede aplicarse para estudiar la nucleación en el sentido inverso al que se ha optado en este trabajo, es decir en sistemas con una fase metaestable líquida a partir de la cual se forme un núcleo de vapor o una burbuja.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Oxtoby, D.W., Nucleation in "Fundamentals of Inhomogeneous Fluids" (10) edited by D.Henderson, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
2. Atkins, P.W., Physical Chemistry. W.H. Freeman and Company, Oxford University Press, 1978.
3. Levine, I.,N., Physical Chemistry. Mc Graw-Hill, 1988.
4. Laaksonen, A., Talanquer, V., Oxtoby, D.W., "Nucleation: Measurements, Theory, and Atmospheric Applications", Annu. Rev. Phys. Chem., 46 489 (1995).
5. Talanquer, V., Oxtoby, D. W., "Nucleation on a solid substrate: A density functional approach", J.Chem. Phys. 104 (4) 1983 (1996).
6. Debenedetti, Pablo G., Metastable Liquids, Concepts an Principles. Princeton University, 1996.
7. Turnbull, D., "Kinetics of Heterogenous Nucleation", J Chem. Phys., 18 (2) 198 (1950).
8. Oxtoby, D.W., "Homogeneous Nucleation: Theory and Experiment", J. Condens. Matter 4 7627 (1992).
9. Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, USA, 1976.
10. Domb, C., Ising Model in "Phase transitions and critical phenomena" (3) edited by C. Domb and M.S. Green, Academic Press, London, 1974.
11. Huang, K., Statistical Mechanics. Chap 15 and 16, John Wiley and Sons, USA, 1993.
12. Hill, T., An Introduction to Statistical Thermodynamics. Addison-Wesley, USA, 1960.
13. Chandler, D., Introduction to Modern Statistical Mechanics. Oxford University Press, NY, 1987.
14. Callen, H.B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, USA, 1895.