

31

207



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**MODELOS DE MALLA PARA SOLUCIONES
MICELARES BAJO LA CONDICION DE
EQUILIBRIO QUIMICO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

SUSANA FIGUEROA GERSTENMAIER



México, D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

INDICE

I.	Introducción	... 1
II.	Antecedentes	
	II A. Propiedades de sistemas micelares.	... 5
	II B. Modelo de Ising espín-1/2.	... 15
	II C. Modelo de Malla Decorada.	... 26
	II D. Modelo de Ising espín-1.	... 37
III.	Resultados	... 47
	III A. Modelo de Malla Decorada.	... 50
	III B. Modelo de Ising espín-1.	... 66
IV.	Conclusiones	... 77
	Apéndice	... 81
	Bibliografía	... 83

I. INTRODUCCION

El fenómeno de formación de micelas ha sido ampliamente estudiado, ya que éstas desempeñan un papel importante tanto en la industria como en los procesos biológicos, debido a su función solubilizante. Esta se manifiesta como la capacidad de las micelas de transportar la materia en agua, una vez que se ha disuelto en sus interiores hidrofóbicos. Así, los sistemas micelares se utilizan como detergentes, jabones, vehículos de sustancias activas y para síntesis orgánica, flotación de espumas (por ejemplo, en la separación de minerales) y recuperación de petróleo, etcétera.

Debido a la importancia de este tipo de fenómenos ha habido mucho interés en tratar de comprender de una manera profunda el origen del comportamiento de las soluciones micelares, con base en la termodinámica estadística. En este sentido se han desarrollado modelos teóricos, principalmente de malla que han reproducido con bastante éxito las características básicas de dichos sistemas a nivel molecular.

Dentro de este campo B.J. Wheeler, B. Widom, A. Robledo y C. Varea han hecho importantes aportaciones que han marcado la pauta a seguir en la comprensión de estos sistemas. En este contexto, nuestro trabajo pretende estudiar las propiedades termodinámicas de sistemas micelares por medio de dos modelos de malla, una simple y una decorada. Para lograrlo se generará la estructura

básica de la función de partición asociada a cada uno de ellos, centrándonos en el análisis de la influencia que parámetros como el número de agregación, las interacciones intermoleculares, etcétera, tienen en la estructura de sus diagramas de fases.

Las soluciones micelares presentan diagramas de fases que tienen la característica de tener una zona de insicibilidad delimitada por dos puntos críticos de solución, uno superior y uno inferior, a distinta composición. Existen muchos modelos que describen el punto crítico superior, pero intentar modelar sistemas que contengan ambos puntos críticos es más complicado. Ahora bien, se sabe que en algunas ocasiones la presencia de uno o varios equilibrios químicos en el sistema pueden modificar de manera sorprendente su comportamiento. Aprovechando este hecho, vamos a considerar la existencia de un equilibrio químico introducido para describir la formación de micelas en el medio, a partir de las moléculas de jabón, con lo cual esperamos reproducir adecuadamente la estructura cualitativa de sus diagramas de fases.

Nuestro primer planteamiento es, en esencia un modelo de malla decorada en el que se propone la ocupación múltiple por tres clases de componentes, restringiendo las entidades micelares a ocupar tan sólo las celdas de tipo secundario. Para regular la formación de micelas se establece un equilibrio químico descrito por una constante de tipo fenomenológico. Este caso se puede resolver por medio de un modelo de Ising espin-1/2.

En el segundo modelo se trabaja sobre una malla cúbica simple en la que se permite ocupación múltiple por cualesquiera tres componentes: agua, jabón y jabones asociados (micelas). La información requerida puede extraerse de la solución a un modelo de Ising espin-1, ya que ambos casos resultan equivalentes. Al igual que en el caso anterior se rige la formación de micelas por medio de un equilibrio químico.

Es importante hacer notar que al aplicar nuestros modelos, estaremos extrayendo la información de un sistema que en realidad es binario, de la solución global para una mezcla ternaria. Debido a esto estamos enriqueciendo nuestro espacio de posibles comportamientos, aún a pesar de que la introducción de una restricción de equilibrio químico en el medio limita nuestros movimientos. Esta imposición nos permite recuperar el verdadero carácter de sistema binario y delimitar con precisión el número de variables independientes en el mismo.

Con estos modelos logramos obtener curvas de coexistencia cerradas que se ajustan de manera adecuada a las observadas experimentalmente. Con ello queremos decir que reproducen diagramas de fases asimétricos (con puntos críticos, superior e inferior a distintas composiciones), con una razón de temperaturas críticas superior e inferior conveniente y que además exhiben una zona de inmiscibilidad que se extiende en un amplio intervalo de composiciones.

La presentación del trabajo ha sido dividida en cuatro capítulos generales para su mejor comprensión. El segundo capítulo, en el cual planteamos los fundamentos generales, ha sido seccionado en cuatro partes. En la primera, intentamos presentar los principios tanto teóricos como experimentales del comportamiento de sistemas micelares, así como una revisión breve de los estudios que se han hecho al respecto. En la siguiente describimos el modelo de Ising espín-1/2, el cual sirve de base para nuestros propios modelos, y en particular, para extraer la información termodinámica del modelo de malla decorada. En la tercera se plantea nuestro caso de malla decorada para el sistema bajo estudio. Por último, en la cuarta parte proponemos el caso de malla simple y se explica el modelo de Ising espín-1, con el cual lo hemos resuelto.

El tercer capítulo ha sido dividido en dos partes, en la primera exponemos los resultados obtenidos para nuestro primer modelo de malla decorada, así como también discutimos sus posibilidades y limitaciones. En la segunda hacemos una exposición similar para el caso de malla simple.

En el último capítulo recopilamos nuestras conclusiones, además de presentar ideas para posibles extensiones a este trabajo.

Una vez que ha quedado claro cual es el objeto de nuestro estudio, procedamos a ver que son las soluciones micelares.

II. ANTECEDENTES

A) Propiedades de sistemas micelares.

Existen muchas soluciones binarias que poseen una temperatura crítica de solución superior (UCST), arriba de la cual ambos componentes (A y B por ejemplo) son completamente miscibles uno en el otro, y abajo de la cual la mezcla segrega en una fase rica en A y en otra rica en B. Tal comportamiento puede explicarse fácilmente en términos de interacciones moleculares. Si la interacción A-B es menos atractiva que la A-A y la B-B, a bajas temperaturas se favorece la separación de componentes. Entonces, se puede entender que el punto crítico superior es un resultado del compromiso existente entre las interacciones energéticas a bajas temperaturas que favorecen la segregación y los efectos entrópicos que a altas temperaturas favorecen el mezclado¹.

Aparentemente contradiciendo este tipo de fenómenos, también existen soluciones que exhiben temperatura crítica de solución inferior (LCST) abajo de la cual la mezcla es miscible en toda proporción, mientras que por arriba de ella tenemos una separación de fases. Y lo que es más interesante aún, sistemas que cuentan con ambos puntos críticos (UCST y LCST), dando como resultado una zona de coexistencia cerrada en un diagrama T-x, como se muestra en la figura A1.

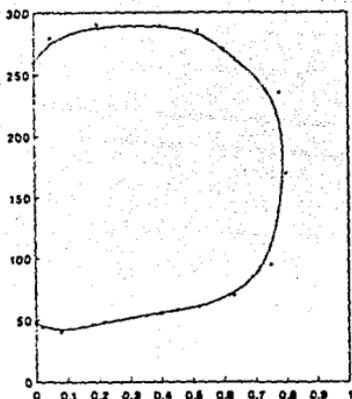


Figura A1. Diagrama de fases T-x (fracción masa) de 3,6,9,12,15-pentaoxapenta-cosanol-agua, el cual presenta dos puntos críticos, inferior y superior².

Se han encontrado muchos sistemas que corroboran esta observación. En este sentido los tensoactivos no iónicos son sustancias que han llamado particularmente la atención, pues presentan curvas de coexistencia cerradas que se extienden en un amplio intervalo de temperatura y concentración².

Muchos materiales que exhiben esta clase de fenómenos han sido descubiertos a lo largo de este siglo. Algunos de ellos tienen en común un grupo funcional con una estructura de anillo conteniendo nitrógenos básicos, tales como la piridina y pirrolidina, además de los poliéteres. Los primeros sistemas en los cuales se observó esta peculiaridad fueron soluciones acuosas tales como la nicotina-agua³ y posteriormente ha sido vista en sistemas como

lutidina-agua⁴ y etilenglicol butiléter-agua⁵, además de algunas mezclas binarias con glicerol reemplazando al agua.

En el transcurso de los últimos veinte años se han encontrado otros tipos de sustancias que manifiestan este comportamiento: sistemas de surfactantes con grupos hidrofílicos de óxido de fosfina⁶, o los denominados alquil-polioxiétilenos. De observaciones posteriores, se sabe que los polímeros de polietilenglicol, pueden también formar zonas de miscibilidad de tipo curva cerrada en agua⁷.

Ahora bien, es mucho más difícil explicar este fenómeno (LCST) que el de la presencia de una temperatura de solución crítica superior (UCST), más común; pues mientras ciertas consideraciones energéticas pueden ser hechas para favorecer el mezclado a bajas temperaturas, es difícil incluir efectos entrópicos que favorezcan la separación de fases a temperaturas más elevadas.

Una aportación importante para entender esto fue la sugerencia de Hirschfelder, Stevenson y Eyring (HSE)⁸. En ella propusieron que a bajas temperaturas una interacción de corto alcance que requería una cierta orientación especial, podría ser la responsable de la miscibilidad mutua de A y B. Al ir aumentando la temperatura, los efectos de entropía favorecerían las orientaciones azarosas de las moléculas, de manera que destruirían los enlaces orientados, conduciéndonos a una energía desfavorable y por lo tanto, a una

separación de fases. Finalmente si continuáramos aumentando la temperatura, la distribución se vería totalmente dominada por los efectos entrópicos dando como resultado una mezcla total de componentes, claro está, si no existiese alguna otra transición que interfiriera, como la evaporación.

En 1953, Barker y Fock⁹ propusieron un modelo de malla simple coordinada empleando los principios básicos de la teoría anterior. Su modelo consistía en colocar en cada sitio de la red una molécula con q posibilidades de orientación, la cual presentaba una interacción especial hacia sus moléculas vecinas. Ellos decidieron hacer uno de estos puntos de contacto diferente a los demás, dándole un carácter favorable a la miscibilidad. Tomaron las interacciones entre moléculas de la misma especie como cero, mientras que entre las diferentes asignaron una fuerza atractiva a este punto de contacto específico y repulsiva a cualquier otro. Analizaron este modelo en la aproximación cuasiquímica y demostraron que para una elección adecuada de parámetros de interacción y números de coordinación (q), existían curvas de coexistencia cerradas, con ambos puntos críticos, superior e inferior.

Este modelo se utiliza muy frecuentemente, ya que contiene mucho de la física de estos sistemas, pero la aproximación (de tipo "campo medio") que fue utilizada para analizarlo aunque es conveniente para extraer las características cualitativas, no

reproduce bien el comportamiento en las cercanías del punto crítico, ni algunas otras singularidades críticas.¹⁰ Por otro lado, en los diagramas de fases encontrados la segregación de fases es menos abrupta que la observada experimentalmente. Sin embargo, hay muchas razones para creer que una solución exacta o un análisis en series podría producir comportamientos críticos no clásicos.

En el intento de encontrar modelos que describan adecuadamente estos sistemas, los cuales contengan la física de Barker-Fock y se apoyen en la hipótesis HSE, se han generado diversas alternativas. Sin embargo, todas ellas comparten la característica común de tratar de introducir una dependencia explícita o implícita de sus parámetros de interacción con la temperatura.

En este sentido J.C.Wheeler¹ desarrolló un primer modelo que cae dentro de los denominados de malla decorada, cuya característica fundamental consiste en distinguir dos tipos particulares de sitios de ocupación. En ellos existen restricciones en cuanto a la forma de ocuparlos y a la clase de energías de interacción entre vecinos. La solución a este problema puede extraerse de la del modelo de Ising espin-1/2, por lo cual la generación de resultados es inmediata. En general los diagramas que obtiene poseen un ajuste más adecuado con los datos experimentales, sin embargo son altamente simétricos, lo que quiere decir que el

punto crítico superior (UCST) e inferior (LCST) se encuentran a la misma composición.

Con el fin de mejorar la naturaleza de sus resultados, G.R.Andersen y J.C.Wheeler,¹¹ introdujeron dos modelos semejantes al anterior en los que modificaron las interacciones permitidas entre sitios de ocupación. Estos modelos tienen un ajuste casi perfecto con los diagramas experimentales, sin embargo, existen desviaciones en el cálculo de las concentraciones en las regiones ricas en agua.

En 1980 J.S.Walker y C.A.Vause^{12,13} construyeron una malla simple para un sistema binario, en el cual propusieron la existencia de una variable adicional para controlar la orientación de cada molécula al igual que los casos anteriores. Desde entonces se han empleado diversas técnicas para resolverlo, obteniéndose curvas de coexistencia cerradas semejantes a las experimentales. En particular R.E.Goldstein y J.S.Walker¹⁴ lograron explicar algunas anomalías críticas que se presentan en algunas soluciones de etanol-agua con una pequeña concentración de K_2CO_3 . Este modelo tiene una ventaja sobre los decorados desarrollados por Wheeler: no confina la existencia de ciertos componentes a un espacio restringido

Posteriormente el mismo Goldstein¹⁵ plantea un modelo de malla tipo Flory-Huggins, en el cual da un nuevo enfoque para construir

diagramas de fases complejos para soluciones binarias de polímeros. Substituye las energías de interacción por energías libres de tipo fenomenológico, las cuales tienen una dependencia explícita con la temperatura, logrando buenos resultados. Sin embargo, con el juego utilizado para manejar sus parámetros no consigue romper la simetría de los diagramas de fases.

En 1967 J.C.Wheeler y B.Widom¹⁶ intentan modelar microemulsiones (tres componentes), basándose principalmente en la idea de utilizar moléculas bifuncionales, que colocan en los enlaces de una malla simple, como se muestra en la figura A2. En el planteamiento se introducen restricciones en cuanto al tipo de posibles encuentros, con lo que logran extraer la información de su caso por medio de un modelo de Ising espín-1/2. Al utilizar este tipo de solución obtienen puntos críticos superiores con comportamientos no clásicos (curvas no parabólicas).

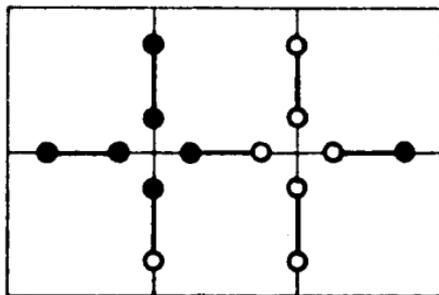


Figura A2. Modelo de malla simple con moléculas bifuncionales de tres tipos.

En 1987 A.Robledo¹⁷⁻¹⁸ plantea un modelo similar, asignando energías finitas a todos los encuentros posibles, además de establecer una diferencia entre la orientación de las moléculas en los enlaces. El modelo fue resuelto para un caso particular (mezcla binaria agua-tensoactivo) por medio de un mapeo al modelo de Ising espin-1, obteniéndose diagramas de fase muy ricos pero que no consiguen modelar curvas de coexistencia cerradas.¹⁹

Posteriormente, G.Martínez-Mekler, C.Varea y A.Robledo²⁰ construyen un modelo de malla simple en el que se permite la ocupación de las celdas por agregados de partículas ricas en agua o ricas en jabón (micelas). Adicionalmente, introducen un factor para considerar las diferencias de peso entre las moléculas de jabón con respecto a las de agua. Este modelo se resuelve por medio de un modelo de Ising espin-1/2 y genera curvas de inmiscibilidad cerradas y asimétricas.

Finalmente, también se ha visto que la presencia de uno o varios equilibrios químicos pueden alterar de manera significativa el diagrama de fases de un sistema. Un ejemplo bien conocido es el del equilibrio de polimerización del azufre elemental en varios solventes orgánicos, el cual causa una separación de fases a altas temperaturas, además de la curva de inmiscibilidad normal a temperaturas²¹⁻²² más bajas. Otro ejemplo de esto son las anomalías que se presentan en algunas propiedades termodinámicas

como es el caso de la capacidad calorífica en algunas soluciones²³.

Con base en lo anterior, L.R. Corrales y J.C. Wheeler²⁴ proponen un modelo de malla decorada para dos componentes en las celdas primarias y para tres en las secundarias, en las cuales hay una restricción adicional para el equilibrio químico resultante de la reacción $A + B \rightarrow C$, obteniéndose curvas de inmicitabilidad cerradas pero simétricas. Adicionalmente proponen un modelo de malla simple para tres componentes que, resuelto en la aproximación de campo medio, da resultados muy similares al anterior.

Este trabajo es muy importante en cuanto a que da origen a la idea de que un equilibrio químico presente en el sistema puede generar comportamientos inesperados. El presente hecho es recuperado de manera fundamental en nuestro trabajo, pues al introducir un equilibrio químico que controle la formación de micelas en el medio, esperamos modelar adecuadamente soluciones micelares que exhiben una zona en donde coexisten dos fases en equilibrio, delimitada por dos puntos críticos.

Una vez hecha una breve revisión de los fundamentos tanto teóricos, como experimentales de los sistemas micelares, y presentar los distintos modelos que se han desarrollado para estudiarlos, consideramos conveniente introducir en este momento

el modelo de Ising espín-1/2. Su importancia radica en que los modelos que son objeto del desarrollo de esta tesis son una modificación al mismo, además de que casi todos los modelos de malla lo han tomado como base.

B) Modelo de Ising espín-1/2.

El modelo de Lenz-Ising²⁵⁻²⁶ surgió con la necesidad de encontrar una manera de reproducir adecuadamente la magnetización espontánea a bajas temperaturas característica de un sistema ferromagnético. Actualmente es uno de los modelos más importantes que se tienen para el desarrollo de las teorías modernas de fenómenos críticos.

Este modelo ha sido resuelto de manera exacta en una y dos dimensiones. Su solución exacta en un sistema bidimensional nos muestra que la aproximación en campo medio resulta inadecuada en las cercanías del punto crítico. Afortunadamente existen otros métodos que nos permiten conocer mejor lo que ocurre en este punto cuando se manejan tres dimensiones.

La versatilidad del modelo de Ising permite reinterpretarlo en formas diferentes y utilizarlo para estudiar una amplia gama de sistemas que presentan fenómenos que aparentemente no tienen ninguna relación entre sí, pero que manifiestan una transición de fase.

Para construirlo, se define una malla regular (figura B1) en el espacio en la que fijamos en cada vértice una partícula, la cual tiene un momento magnético asociado, con dos orientaciones posibles: paralela y antiparalela con respecto al campo magnético aplicado. Equivalentemente se dice que a cada punto de la malla

se asocia una variable escalar, el espín σ_i , con dos valores accesibles: 1 y -1.

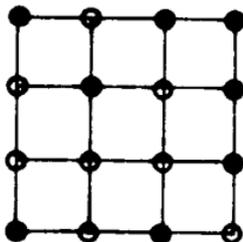


Figura B1. Malla regular con dos posibilidades de espín: +1 (●) y -1 (○).

Adicionalmente, se considera que sólo hay interacción entre primeros vecinos, por lo que se maneja una constante de acoplamiento J cuyo signo determina la naturaleza magnética del sistema. Cuando J es positiva, la energía potencial favorecerá una configuración en la que todas las moléculas tengan la misma orientación, esto es un estado ferromagnético. En caso contrario, J negativa, la configuración favorecida tendrá espines alternados, es decir, antiferromagnética.

De cualquier manera, cada par de moléculas vecinas contribuirá a la energía de interacción total con un término de la forma $-J\sigma_i\sigma_j$, en donde $\sigma_{i,j}$ puede tomar los valores de 1 y -1. Además el sistema estará sujeto a la acción de un campo magnético

externo H, de forma que la energía total para una configuración dada²⁷ es:

$$E_{\text{conf}} = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j + \mu H \sum_i \sigma_i \quad (\text{B1})$$

en donde μ es el momento magnético por partícula.

Si logramos escribir una expresión para la función de partición de nuestro sistema:

$$Z = \sum_{\text{conf}} e^{-\beta E_{\text{conf}}} \quad (\text{B2})$$

en donde $\beta = 1/kT$, siendo k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta, será posible derivar todas las funciones termodinámicas que se requieren para estudiarlo. Para ello es necesario realizar una suma sobre todas las posibles configuraciones accesibles al sistema.

Podemos reescribir la energía potencial de interacción, y por lo tanto la función de partición, en términos del número de moléculas con cierto espín y de los distintos pares en el sistema. Así,

$$E_{\text{conf}} = -J(N_{00} + N_{11} - N_{01}) + \mu H(N_0 - N_1) \quad (\text{B3})$$

en donde N_0 es el número de moléculas con espín $\sigma_i = +1$ y N_1 el

número de las que tienen espín $\sigma_1 = -1$, de manera que el número total de puntos en la malla $N = N_{00} + N_{01}$, y N_{00} , N_{11} y N_{01} representan el número de pares de primeros vecinos del tipo $++$, $--$ y $+-$, respectivamente.

La expresión anterior puede ser simplificada si aplicamos las reglas asociadas a toda malla regular²⁸, las cuales se representan como:

$$qN_{00} = 2N_{00} + N_{01} \quad (B4)$$

$$qN_{11} = 2N_{11} + N_{01} \quad (B5)$$

en donde q es el número de coordinación de cualquier punto de la malla (el número de primeros vecinos de cualquier sitio o de cualquier celda). A partir de estas relaciones se tiene:

$$E_{conf} = -J(qN_{11}/2 - 2N_{01}) + \mu H(2N_{00} - N_{11}) \quad (B6)$$

y por lo tanto, la función de partición correspondiente será:

$$Z = e^{\beta N(qJ/2 - \mu H)} \sum_{N_{00}=0}^N e^{-\beta \mu H N_{00}} \sum_{N_{01}=0}^{qN/2} g_N(N_{00}, N_{01}) e^{-2\beta J N_{01}} \quad (B7)$$

donde $g_N(N_{00}, N_{01})$ establece el número de posibles configuraciones de N partículas con una energía potencial E_{conf} asociada. Si definimos $\xi = e^{-2\beta J}$ y $\lambda = e^{-2\beta \mu H}$, entonces nos queda que:

$$Z = e^{-Nq/4} \lambda^{-N/2} \sum_{N_0=0}^N \lambda^{N_0/2} \sum_{N_{01}=0}^{qN/2} g_N(N_0, N_{01}) e^{N_{01}} \quad (BB)$$

Es interesante hacer notar que si en la suma de la función de partición, reemplazamos cada espín hacia arriba por uno hacia abajo y viceversa, y al mismo tiempo H es reemplazado por $-H$, cada término permanece inalterado. Como para toda configuración de espines hacia arriba y hacia abajo hay un arreglo correspondiente con los espines invertidos, entonces la función de partición es simétrica en el campo H . Esto significa que cualquier transición de fase que ocurra a H distinto de cero debe ocurrir a ambos $\pm H$. Para los modelos ferromagnéticos de Ising la energía libre es analítica en H excepto a $H=0$, por lo tanto, la transición debe ocurrir precisamente a ese valor²⁹.

En este momento el problema estaría resuelto si fuéramos capaces de evaluar de manera exacta la función $g_N(N_0, N_{01})$ en términos de sus variables independientes. Onsager³⁰ encontró en 1944 la estructura de este término para un sistema bidimensional, sin embargo, la solución para el caso de tres dimensiones sigue aún pendiente. Por ello, presentamos una aproximación que a pesar de su sencillez nos permite extraer la información física más relevante.

El método de campo medio es una de las maneras más simples de abordar el problema y resulta útil ya que da una idea aproximada

del comportamiento cualitativo del fenómeno. Esta aproximación consiste en suponer que una partícula cualquiera, representativa del sistema, está sujeta a un campo de interacción promedio calculado como una media estadística aplicada a todas las posibles configuraciones de sus vecinos³¹.

Una manera bastante utilizada de aplicar este concepto consiste en suponer un sistema constituido por N_0 y N_1 partículas distinguibles tipo 0 ($\sigma_1 = +1$) y 1 ($\sigma_1 = -1$), respectivamente, en equilibrio, a temperatura constante, donde $N = N_0 + N_1$. Si el conjunto de partículas forman una mezcla ideal, el número de posibles configuraciones en una distribución al azar sobre N puntos de la malla es³²:

$$W = \binom{N}{N_0} = \frac{N!}{N_0! N_1!} \quad (B9)$$

La probabilidad de encontrar N_{00} , N_{11} y N_{01} pares de partículas o-o (+,+), 1-1 (-,-) ó o-1 (-,+) respectivamente se puede calcular como:

$$\frac{N_{00}}{qN/2} = \left(\frac{N_0}{N} \right)^2 \quad \frac{N_{11}}{qN/2} = \left(\frac{N_1}{N} \right)^2 \quad \frac{N_{01}}{qN/2} = 2 \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{N_1}{N} \right) \quad (B10)$$

donde $qN/2$ es el número total de pares de partículas en el sistema.

Estas expresiones toman en cuenta que la única preferencia que

puede manifestar el sistema por una configuración dada es la que proporciona el azar. La aproximación de campo medio en este caso, consiste en suponer que las relaciones B9 y B10 se cumplen a pesar de que haya interacción entre partículas.

Aplicando estas condiciones, la energía configuracional del sistema (B6), puede escribirse como:

$$E_{\text{conf}} = (\mu H - qJ/z)N + 2qJN_0 N_1 / N + 2\mu H N_1 \quad (\text{B11})$$

y si introducimos el espín por partícula $m = (N_0 - N_1)/N$, tenemos que:

$$E_{\text{conf}} = N(\mu H m - qJ/z m^2) \quad (\text{B12})$$

Dado que la entropía S está dada por:

$$S = k \ln W = k \ln \left(\frac{N!}{N_0! N_1!} \right) \quad (\text{B13})$$

para N muy grande se tiene que:

$$S = -kN \left[\frac{1+m}{2} \ln \left(\frac{1+m}{2} \right) + \frac{1-m}{2} \ln \left(\frac{1-m}{2} \right) \right] \quad (\text{B14})$$

Así, podemos construir la energía libre de Helmholtz por partícula $F/N = (E - TS)/N = f$:

$$f = \frac{1}{2}(1+m) \ln \frac{1}{2}(1+m) + \frac{1}{2}(1-m) \ln \frac{1}{2}(1-m) - \beta q J m^2 / z + \beta \mu H m \quad (\text{B15})$$

Los estados de equilibrio para este sistema estarán dados por la condición de minimización de este potencial termodinámico:

$$\partial \beta f / \partial m = 0 \quad (B16)$$

$$\partial \beta f / \partial m = \{ \ln(1+m) / (1-m) \} / 2 - \beta (qJm - \mu H) = 0 \quad (B17)$$

$$\ln(1+m) / (1-m) = 2\beta (qJm - \mu H) \quad (B18)$$

Utilizando esta última ecuación es posible encontrar los valores de m que corresponden a los estados de equilibrio del sistema. A partir de éstos podemos detectar las regiones de coexistencia y construir los diagramas de fases asociados.

La figura B2 representa un diagrama de fases característico de un sistema magnético. Supongamos que tenemos un imán³³ y lo calentamos hasta una temperatura suficientemente elevada, de manera que los momentos magnéticos de las moléculas que lo constituyen pierdan el estado ordenado original. En este momento la magnetización vale cero y se dice que el sistema es paramagnético. Si empezamos a enfriar lentamente se alcanza un punto en el cual el sistema vuelve a imantarse a partir de una temperatura T_c , conocida también como temperatura de Curie. En este punto el material se torna ferromagnético (siempre y cuando J sea positiva). Esta magnetización a bajas temperaturas es el

resultado del alineamiento de los momentos magnéticos de cada partícula del imán.

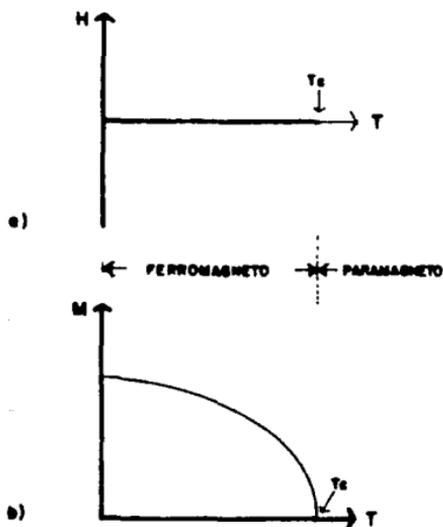


Figura B2 Diagrama de fases para un sistema ferromagnético:
 a) En el espacio de los campos termodinámicos: H - T ,
 b) y m - T .

Como ya se mencionó antes, la versatilidad del modelo de Ising nos permite emplearlo para estudiar el comportamiento de una solución binaria. En este caso el potencial químico juega un papel análogo al del campo magnético en el modelo original. En la figura B3 mostramos un diagrama de fases en el espacio μ - T , en el

cual la línea representa la coexistencia de dos fases en equilibrio (L_1 y L_2).

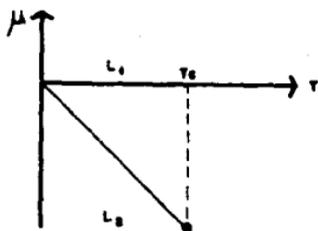


Figura B3. Diagrama de fases para una mezcla binaria en el campo μ - T .

Es muy común construir diagramas análogos a los T - m en el modelo de Ising, que son los T - ρ para la solución binaria (donde ρ es la densidad de uno de los dos componentes de la mezcla. Figura B4).

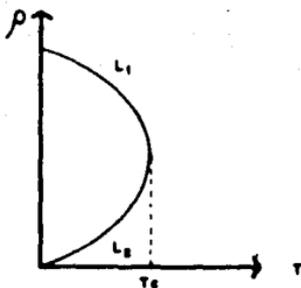


Figura B4. Diagrama de fases ρ - T para una mezcla binaria.

Las características para estos sistemas derivadas de la aproximación de campo medio, se conservan cuando se utilizan mejores aproximaciones. Una de ellas es la Aproximación en Series de Potencias de Scesney³⁴, que da muy buenos resultados para un modelo tridimensional. En el apéndice se presenta la manera de aplicar este método de solución para extraer la información pertinente.

Una vez planteado este modelo nos será fácil a continuación, presentar nuestra primera propuesta para reproducir el comportamiento de soluciones micelares, la cual es una generalización del modelo de Ising espin-1/2 para el caso particular bajo estudio.

C) Modelo de Malla Decorada.

El modelo Ising de espín-1/2 resulta insuficiente para describir algunos fenómenos en los cuales se ven involucrados más de dos componentes ó más de dos estados energéticos diferentes, como por ejemplo, mezclas con más de una especie con puntos terminales críticos, puntos dobles críticos, azeotropías críticas, etcétera. Esto ha dado lugar a la necesidad de generalizarlo para estudiar fenómenos de diversa naturaleza.

En este camino se encuentran los denominados modelos de malla decorada introducidos por M. Fisher en la década de los cincuenta³⁵, y extendidos por B. Widom³⁶ para el estudio de mezclas fluidas binarias y ternarias. Su trabajo se centró en el estudio de las propiedades de un ensemble microcanónico, y posteriormente fue ampliado y modificado por Clark, Neece y Wheeler³⁷⁻⁴⁰ para un ensemble gran canónico.

Esta clase de modelos²⁹ se construyen colocando un sitio adicional en el punto medio entre dos sitios que pertenecen a una red principal, como puede verse en la figura C1. Los sitios de la red original son conocidos normalmente como celdas primarias y a los de la nueva locación se les denomina celdas secundarias. En este sentido la red general se constituye por dos mallas, primaria y secundaria, intercaladas.

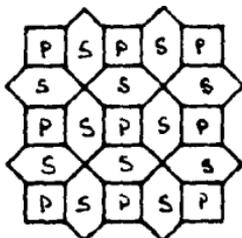


Figura C1. Esquema de decoración de una malla cuadrada.

El modelo de Ising espin-1/2 ha sido estudiado durante varias décadas, por lo que se han desarrollado una gran cantidad de métodos y aproximaciones para abordarlo. Su solución exacta en ausencia de campo magnético es bien conocida para sistemas uni y bidimensionales, y en tres dimensiones existen ya excelentes soluciones aproximadas. Todo esto hace deseable que la solución a sus generalizaciones a través de mallas decoradas, pueda ser extraída de la del modelo de Ising subyacente. Sin embargo, para lograrlo, es necesario introducir un conjunto de restricciones.

Las limitaciones al modelo decorado se basan en el interés central de que su función de partición mantenga una estructura similar a la asociada al modelo de Ising, aún después de haber realizado el conteo exacto sobre todas las configuraciones accesibles a las partículas situadas en celdas secundarias. Para ello, como primer punto, no debe existir ningún tipo de

interacción entre sitios secundarios, pues de esta forma la distribución de partículas sobre ellos satisface una regla de reparto al azar para cada una de las configuraciones accesibles a la malla primaria. Así, sólo se permiten interacciones de corto alcance (primeros vecinos) entre sitios primarios, o entre estos y sitios secundarios. Esta distinción rompe la simetría natural del modelo de Ising espín-1/2, y permite enriquecer el espacio de posibles soluciones.

La necesidad de que la energía del sistema esté completamente determinada una vez establecida una configuración sobre las celdas primarias, hace que sólo sea posible encontrar una celda secundaria entre dos primarias dadas. Finalmente, el interés por recuperar la estructura de la función de partición del modelo de Ising espín-1/2 obliga a no permitir más de dos posibilidades de ocupación distintas en cada punto de la malla primaria.

Una de las principales ventajas de este tipo de modelos es que la forma en que se expresa la energía de interacción entre sitios primarios y secundarios puede ser tan complicada como se quiera. Adicionalmente, existe la libertad de colocar un número arbitrario de especies distintas en los puntos que no pertenecen a la malla principal. Es importante señalar que existe la posibilidad de tener ocupación múltiple por una misma especie en cada una de las celdas.

Por otro lado, a pesar de la versatilidad de los modelos

decorados se tiene una gran desventaja; el modelo de Ising utilizado como base para resolverlos puede representar la transición de sólo dos fases distintas. Esto hace que los modelos decorados construidos basándose en este hecho no puedan modelar adecuadamente fenómenos como equilibrio de tres o cuatro fases, puntos terminales críticos, puntos tricríticos, etcétera. Para el caso que nos ocupa es, sin embargo, suficiente, ya que se trata de un sistema pseudoternario en el cual hay tres especies distintas pero sólo dos fases en equilibrio.

Vamos a tratar de construir un modelo para representar el comportamiento y estudiar las propiedades de un sistema formado por agua y jabón, en el cual se da el fenómeno de micelización. Para ello, utilizaremos una malla decorada pero sin perder las características que le son necesarias para ser resuelto por medio del modelo de Ising espin-1/2.

El nuestro será un modelo en el cual colocaremos un número dado de moléculas de agua y de jabón en los sitios primarios y secundarios, restringiendo la presencia de micelas (jabones asociados) sólo a estos últimos. Como característica importante, debemos señalar que la formación de estos agregados de partículas de jabón estará controlada por medio de una constante de equilibrio químico fenomenológica. Además, para fines de simplificación no se considerará ningún tipo de interacción entre celdas primarias.

Para extraer la información termodinámica del sistema es necesario construir la función de partición que lo describa, la cual busquemos tenga una estructura similar a la del modelo de Ising espín-1/2:

$$Z = C \sum_{N_a=0}^N e^{-\beta \mu N_a} \sum_{N_{a,j}}^{qN/2} g_{N_a, N_{a,j}} e^{-2\beta J N_{a,j}} \quad (C1)$$

Con el fin de tener la temperatura, los potenciales químicos y el volumen del sistema como variables de trabajo, resulta conveniente construir la función de partición gran canónica. Esta se relaciona con un potencial termodinámico particular llamado gran canónico, $\Omega = U - TS - \mu N = -PV$, a través de la expresión:

$$\Omega = -kT \ln Z \quad (C2)$$

Construir una función de partición implica realizar una suma sobre todas las posibles configuraciones accesibles al sistema. En nuestro caso, para lograrlo, nos conviene fijar un arreglo en la malla principal y una vez hecho esto, contar el número de posibilidades en la secundaria. Por ejemplo, dada una configuración fija en la malla primaria con N_{aa} pares de sitios tipo agua-agua, tendremos la posibilidad de encontrar entre ellas N'_a moléculas de agua, N'_j moléculas de jabón y $N_{aa} - N'_a - N'_j$ micelas. El intercambio de estas especies no altera la energía total del sistema, por lo que su contribución a la función de partición tiene la siguiente forma:

$$\theta_{aa}^{N_{aa}} = \sum_{N_a=0}^N \sum_{N_{aa}=0}^{qN/2} \frac{N_{aa}!}{(N_a! N_{aa}! (N_{aa} - N_a - N_{aa})!)} (e^{-\beta 2\epsilon_{aa}} e^{\beta n p \mu_a} N_a^{N_a} e^{-\beta \epsilon_{aa}} e^{\beta p \mu_a} N_{aa}^{N_{aa}} e^{-\beta 2\epsilon_{aa}} e^{\beta \mu_a} N_{aa}^{-N_a - N_{aa}}) \quad (C3)$$

donde se ha considerado que en cada celda secundaria existen p moléculas de jabón o np moléculas de agua, y E_{ij} representa la energía de interacción entre celdas con ocupación i y j .

Se reconoce inmediatamente la forma de un trinomio de Newton, lo cual nos permite reescribir:

$$\theta_{aa}^{N_{aa}} = (e^{-\beta 2\epsilon_{aa}} e^{\beta n p \mu_a} + e^{-\beta 2\epsilon_{aj}} e^{\beta p \mu_a} + e^{-\beta 2\epsilon_{aa}} e^{\beta \mu_a} N_{aa}^{N_{aa}}) \quad (C4)$$

donde, si sustituimos Z_j por $e^{\beta \mu_a}$, tenemos que:

$$\theta_{aa}^{N_{aa}} = e^{-\beta 2\epsilon_{aa}} Z_a^{np} + e^{-\beta 2\epsilon_{aj}} Z_j^p + e^{-\beta 2\epsilon_{aa}} Z_a^{N_{aa}} \quad (C5)$$

Si hacemos lo mismo pero ahora viendo que sucede entre pares primarios N_{jj} y N_{aj} , llegamos a las siguientes dos expresiones:

$$\theta_{jj}^{N_{jj}} = e^{-\beta 2\epsilon_{jj}} Z_j^p + e^{-\beta 2\epsilon_{aj}} Z_a^{np} + e^{-\beta 2\epsilon_{ja}} Z_a^{N_{jj}} \quad (C6)$$

$$\theta_{aj}^{N_{aj}} = e^{-\beta(\epsilon_{jj} + \epsilon_{aj})} Z_j^p + e^{-\beta(\epsilon_{aa} + \epsilon_{aj})} Z_a^{np} + e^{-\beta(\epsilon_{aa} + \epsilon_{ja})} Z_a^{N_{aj}} \quad (C7)$$

La función de partición global para todo el sistema resulta

entonces:

$$\Theta = \sum_{N_a=0}^M \sum_{N_b=0}^{qM/2} g_{N_a, N_b, N_{a,b}} \theta_{aa}^{N_a} \theta_{jj}^{N_b} \theta_{aj}^{N_{a,b}} Z_a^{ns N_a} Z_j^{s(N-N_a)} \quad (C8)$$

en donde el término $g_{N_a, N_b, N_{a,b}}$ establece el conjunto de todas las posibles configuraciones de N_a partículas de agua distribuidas en N celdas primarias de forma que existen $N_{a,b}$ pares primarios de especies distintas agua-jabón. Adicionalmente es importante notar que en cada celda primaria hay s sitios disponibles para partículas de jabón y ns para partículas de agua.

Si utilizamos las reglas que caracterizan a toda malla regular es posible reescribir la expresión anterior dejándola en función de sólo dos variables, por ejemplo N_a y $N_{a,b}$:

$$\Theta = Z_j^{sN} \theta_{jj}^{qM/2} \sum_{N_a=0}^M \left\{ \frac{\theta_{aa}}{\theta_{jj}} \right\}^{qM/2} \left[\frac{Z_a}{Z_j} \right]^{ns N_a} \sum_{N_{a,b}=0}^{qM/2} g_{N_a, N_b, N_{a,b}} \left\{ \frac{\theta_{aj}}{\theta_{aa} \theta_{jj}} \right\}^{1/2 N_{a,b}} \quad (C9)$$

Si comparamos esta expresión, término a término, con la correspondiente al modelo de Ising espín-1/2 (C1) podemos establecer las siguientes identificaciones:

$$e^{-2\beta\mu H} = \left\{ \frac{\theta_{aa}}{\theta_{jj}} \right\}^{q/2} \left(\frac{Z_a}{Z_j} \right)^{ns} = \lambda \quad (C10)$$

$$e^{-2\beta J} = \frac{\theta_{aj}}{\theta_{jj} \theta_{aa}^{1/2}} = \sigma \quad (C11)$$

además de un factor inocuo constante.

Para introducir la dependencia de la formación de micelas con respecto a la cantidad de jabón existente en el medio, es conveniente considerar la asociación como un equilibrio químico de la forma:



Esto implica una restricción adicional sobre los potenciales químicos de las especies involucradas, que podemos escribir de la manera siguiente:

$$p\mu_j = \mu_m \quad (C12)$$

donde si, $\beta\mu_i = \beta\mu_i^0 + \ln Z_i$ tenemos:

$$e^{-\beta(\mu_m^0 - p\mu_j^0)} = Z_m / Z_j = K_{eq} \quad (C13)$$

La diferencia de potenciales químicos estándar puede identificarse como la energía libre de formación estándar del agregado (ΔG^0). Si ésta es menor que cero se estará favoreciendo la existencia de micelas.

En el modelo de Ising la coexistencia de fases se encuentra a campo magnético $H=0$. Esto implica en nuestro caso que:

$$(\theta_{aa}/\theta_{jj})^{q/2} (Z_a^{na}/Z_j^a) = \lambda = 1 \quad (C14)$$

Entonces, si asignamos valores apropiados a los parámetros r_{ij} y ΔG_i^0 , fijamos la temperatura y una actividad termodinámica Z_i elegida arbitrariamente, podemos resolver la ecuación anterior junto con la C11. Con ello nos será posible encontrar el valor de βJ correspondiente al modelo de Ising asociado a nuestro sistema. Cabe hacer notar que la variable Z_i escogida como independiente juega en este caso un papel análogo al que juega la presión en los sistemas no empacados.

Como ya hemos visto antes, en el modelo de Ising el parámetro βJ determina la naturaleza de los estados de coexistencia. Esto quiere decir que para cada estado de nuestro sistema existe una manera de encontrar el estado correspondiente en el modelo de Ising. En este punto sólo nos queda encontrar la manera de traducir las variables de composición de este modelo a las asociadas a nuestro caso.

Para lograrlo, recordemos que $\Omega = -kT \ln \theta$ y $d\Omega = TdS - PdV - Nd\mu$, entonces:

$$kT\partial\theta/\partial\mu = N \quad (C15)$$

Ahora, si expresamos el potencial químico en función de la actividad termodinámica $Z = e^{\beta\mu}$ podemos escribir:

de ahí que si tenemos la expresión para la función de partición gran canónica podemos conocer el número de partículas de cualquier especie involucrada en el sistema.

Al realizar esta operación sobre la expresión C9 encontramos que:

$$\begin{aligned} \langle N_a^T \rangle &= q N n p Z_a^{np} e^{-\beta 2E_a^J / 2\theta_{JJ}} + \langle N_a \rangle [n s + q n p Z_a^{np} (e^{-\beta E_{aa}^{aa}} / \theta_{aa} - e^{-\beta 2E_a^J / \theta_{JJ}}) / 2] + \\ \langle N_a \rangle n p Z_a^{np} [e^{-\beta (E_a^J + E_{aa}^{aa})} / \theta_{aa} - e^{-\beta 2E_{aa}^{aa}} / 2\theta_{aa} - e^{-\beta 2E_a^J / 2\theta_{JJ}}] \end{aligned} \quad (C17)$$

y para el segundo componente:

$$\begin{aligned} \langle N_j^T \rangle &= s N + q N p Z_j^p (e^{-\beta 2E_{JJ}^{JJ}} + K_{e q e}^{-\beta 2E_{JJ}^{JJ}} / \theta_{JJ}) / 2 + \langle N_a \rangle [-s + q p Z_j^p (e^{-\beta 2E_{aa}^{aa}} + \\ &+ K_{e q e}^{-\beta 2E_{aa}^{aa}} / \theta_{aa} - (e^{-\beta 2E_{JJ}^{JJ}} + K_{e q e}^{-\beta 2E_{JJ}^{JJ}}) / \theta_{JJ}) / 2] + \\ \langle N_a \rangle p Z_j^p [(e^{-\beta (E_a^J + E_{JJ}^{JJ})} + K_{e q e} (e^{-\beta E_{aa}^{aa}} e^{-\beta E_{JJ}^{JJ}}) / \theta_{aa}) - \\ (e^{-\beta E_a^J} + K_{e q e}^{-\beta 2E_{aa}^{aa}}) / 2\theta_{aa} - (e^{-\beta E_{JJ}^{JJ}} + K_{e q e}^{-\beta 2E_{JJ}^{JJ}}) / 2\theta_{JJ}] \end{aligned} \quad (C18)$$

donde $\langle N_a \rangle$ y $\langle N_j \rangle$ son los promedios canónicos de las variables correspondientes al modelo de Ising que subyace en nuestro modelo decorado, mientras que $\langle N_i^T \rangle$ es el número total de partículas para cada especie.

Para obtener los valores de las fracciones de cada componente y construir así el diagrama de fases de la mezcla agua-jabón cuyas propiedades nos interesa estudiar, basta con substituir en las siguientes ecuaciones:

$$X_a = \langle N_a^T \rangle / (\langle N_a^T \rangle + \langle N_j^T \rangle) \quad \text{y} \quad X_j = \langle N_j^T \rangle / (\langle N_a^T \rangle + \langle N_j^T \rangle) \quad (C19)$$

los valores de $\langle N_a^T \rangle$ y $\langle N_j^T \rangle$ obtenidos a cada temperatura.

Los resultados que fueron generados a partir de este modelo han reproducido con bastante éxito el comportamiento de las soluciones micelares. Los presentaremos más adelante, discutiendo sus ventajas, limitaciones y posibles explicaciones. A continuación queremos plantear el segundo modelo, el cual guarda también un papel muy importante dentro del presente estudio.

D) Modelo de Ising espín-1.

El número de sistemas que pueden ser estudiados con el modelo de Ising puede ser incrementado si éste se generaliza. Dicha extensión es posible si aumentamos el número de valores accesibles a cada punto de la malla, representados por la variable escalar σ_i . Para nuestro caso en particular es de suma utilidad si lo extendemos a tres posibilidades de espín en el modelo magnético o a tres especies diferentes en el caso de la mezcla ternaria. Esta generalización específica se conoce comúnmente con el nombre de modelo de Ising espín-1. Fue utilizado por vez primera para estudiar sistemas magnéticos por Blume⁴¹ y Capel⁴² y posteriormente ha tenido enormes aplicaciones⁴³⁻⁴⁷

El desarrollo de este caso es análogo al hecho anteriormente para el modelo de Ising espín-1/2 pero con la particularidad de tener un valor adicional para la variable que controla el espín, o' en el caso de la mezcla ternaria empacada por la presencia de un tercer componente. A continuación describiremos brevemente este último.

Coloquemos un cierto número N de sitios en una malla regular con N_0 partículas de una especie, N_1 de la segunda y N_2 de la tercera, con $\sigma_i=0, 1$ y -1 , respectivamente. Asignemos α_{ij} para representar las interacciones existentes entre cada par de moléculas situadas en celdas vecinas del tipo $i-j$. Si esta

variable es positiva se considera que existe una fuerza atractiva entre partículas. Una vez más sólo tomaremos en cuenta interacciones de corto alcance (primeros vecinos).

Para un sistema así, la energía para una configuración determinada se escribe como:

$$E_{\text{conf}} = -[\alpha_{00} N_{00} + \alpha_{01} N_{01} + \alpha_{02} N_{02} + \alpha_{11} N_{11} + \alpha_{12} N_{12} + \alpha_{22} N_{22}] \quad (D1)$$

en donde N_{00} es, de nuevo, el número de pares de celdas que contienen moléculas del tipo o-o, N_{01} del tipo o-1, etcétera.

Si utilizamos las reglas asociadas a toda malla regular:

$$qN_0 = 2N_{00} + N_{01} + N_{02} \quad (D2)$$

$$qN_1 = 2N_{11} + N_{01} + N_{12} \quad (D3)$$

$$qN_2 = 2N_{22} + N_{02} + N_{12} \quad (D4)$$

podemos expresar la ecuación anterior en términos de sólo cinco variables independientes:

$$E_{\text{conf}} = (\alpha_{00} + \alpha_{11} - 2\alpha_{01}) N_{01} / 2 + (\alpha_{00} + \alpha_{22} - 2\alpha_{02}) N_{02} / 2 + (\alpha_{11} + \alpha_{22} - 2\alpha_{12}) N_{12} / 2 - q(\alpha_{11} - \alpha_{00}) N_1 / 2 - q(\alpha_{22} - \alpha_{00}) N_2 / 2 \quad (D5)$$

en donde si definimos:

$$a = (\alpha_{00} + \alpha_{22} - 2\alpha_{02})/2 \quad (D6)$$

$$b = (\alpha_{00} + \alpha_{11} - 2\alpha_{01})/2 \quad (D7)$$

$$c = (\alpha_{11} + \alpha_{22} - 2\alpha_{12})/2 \quad (D8)$$

se reduce a:

$$E_{\text{conf}} = bN_{01} + aN_{02} + cN_{12} - q(\alpha_{11} - \alpha_{00})N_1/2 - q(\alpha_{22} - \alpha_{00})N_2/2 \quad (D9)$$

Con lo cual es posible escribir la función de partición gran canónica para nuestro sistema como:

$$B = C \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N (Z_1/Z_0)^{N_1} (Z_2/Z_0)^{N_2} \sum_{N_{01}=0}^{qN/2} \sum_{N_{02}=0}^{qN/2} \sum_{N_{12}=0}^{qN/2} g_N(N, N_1, N_2, N_{01}, N_{02}, N_{12}) e^{-\beta E_{\text{conf}}} \quad (D10)$$

Existe una relación de traducción entre este modelo y su versión magnética. Entonces, si resolvemos el problema termodinámico de realizar la suma de las posibles configuraciones para alguno de los sistemas, conoceremos las propiedades de ambos, así como de cualquier otro que se ajuste a la forma general:

$$X = \sum_{N_1=0}^N \lambda_1^{N_1} \sum_{N_2=0}^N \lambda_2^{N_2} \sum_{N_{01}=0}^{qN/2} \sum_{N_{02}=0}^{qN/2} \sum_{N_{12}=0}^{qN/2} g_N \epsilon_{01}^{N_{01}} \epsilon_{02}^{N_{02}} \epsilon_{12}^{N_{12}} \quad (D11)$$

D. Furman, S. Dattagupta y R.B. Griffiths^{4B} presentaron una solución para este sistema en la aproximación de campo medio obteniendo un diagrama de fases global para todos los posibles valores de los parámetros de interacción entre partículas, cuando sólo se considera ordenamiento ferromagnético. Recientemente la solución global fue extendida al caso antiferromagnético por V.

Talanquer, C. Varea y A. Robledo⁴⁹, con lo que la solución en campo medio quedó completamente caracterizada.

Dicha aproximación está basada, como recordaremos, en considerar que una molécula está expuesta a la interacción promedio de todas las demás, por lo que la única preferencia que se tiene para formar una configuración dada, es la que proporciona el azar. Por lo tanto las siguientes reglas son válidas:

$$\frac{N_{01}}{qN/2} = 2 \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{N_1}{N} \right) \quad \frac{N_{02}}{qN/2} = 2 \left(\frac{N_0}{N} \right) \left(\frac{N_2}{N} \right) \quad \frac{N_{12}}{qN/2} = 2 \left(\frac{N_1}{N} \right) \left(\frac{N_2}{N} \right)$$

además de que $N = N_0 + N_1 + N_2$ y hemos definido $\rho_1 = N_1/N$, $\rho_2 = N_2/N$.

Utilizando todo esto para reescribir la ecuación D9 se obtiene:

$$E_{conf} = Nq \{ b(1-\rho_1-\rho_2)\rho_1 + a(1-\rho_1-\rho_2)\rho_2 + c\rho_1\rho_2 - (\alpha_{11}-\alpha_{00})\rho_1/2 - (\alpha_{22}-\alpha_{00})\rho_2/2 \} \quad (D12)$$

Sabemos que el potencial gran canónico por partícula es $\omega = (E - TS - \mu_0 N_0 - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2) / N$ y que $S = k \ln(N! / N_0! N_1! N_2!)$, entonces podemos escribir:

$$\beta\omega = \rho_1 \ln \rho_1 + \rho_2 \ln \rho_2 + (1-\rho_1-\rho_2) \ln(1-\rho_1-\rho_2) - \beta q \{ b\rho_1^2 + a\rho_2^2 + (a+b-c)\rho_1\rho_2 \} - \beta\mu_1^{\text{ef}} \rho_1 - \beta\mu_2^{\text{ef}} \rho_2 = -\beta P / N \quad (D13)$$

en donde:

$$\mu_1^{ef} = (\mu_1 - \mu_0) + q[(\alpha_{11} - \alpha_{00})/2 - b] \quad (D14)$$

$$\mu_2^{ef} = (\mu_2 - \mu_0) + q[(\alpha_{22} - \alpha_{00})/2 - a] \quad (D15)$$

además de que hemos utilizado $\text{Ln}N_i! = N_i \text{Ln}N_i - N_i$ para N_i muy grandes.

A partir de este potencial es posible extraer la información termodinámica del sistema, siendo que los estados de equilibrio están determinados por las siguientes condiciones:

$$\partial\beta\omega/\partial\rho_1 = 0 \quad (D16)$$

$$d^2\beta\omega \geq 0 \quad (D17)$$

La primera permite encontrar los estados de equilibrio termodinámico y la segunda asegura la estabilidad termodinámica de los mismos.

Si aplicamos la condición de equilibrio (D16) sobre la ecuación del potencial termodinámico (D13) obtenemos dos nuevas relaciones:

$$\text{Ln}\rho_1 / (1 - \rho_1 - \rho_2) - 2\beta q b \rho_1 - \beta q (a + b - c) \rho_2 + \beta q b - \beta \mu_1^{ef} = 0 \quad (D18)$$

$$\text{Ln}\rho_2 / (1 - \rho_1 - \rho_2) - 2\beta q a \rho_2 - \beta q (a + b - c) \rho_1 + \beta q a - \beta \mu_2^{ef} = 0 \quad (D19)$$

que determinan la naturaleza de los estados de equilibrio.

Adicionalmente la ecuación D17 nos permite conocer las regiones en el espacio (ρ_1, ρ_2) en donde es posible encontrar los estados de equilibrio estable. Para lograrlo se analiza la estructura de la forma cuadrática asociada, la cual debe ser definida positiva, lo que se cumple si el Hessiano de $\beta\omega$ y sus menores principales también lo son²⁵.

Empleando ambas condiciones nos es posible delimitar la zona espinodal (región del espacio en donde las soluciones nos conducen a un equilibrio inestable) para cualquier conjunto de parámetros a , b y c , a todas las temperaturas. De esta manera, podemos obtener los n pares de densidades que cumplen igualdad de potenciales químicos (D18 y D19) y poseen la misma densidad de potencial gran canónico (D13), lo que es equivalente a tener estados a la misma presión, para n fases en equilibrio.

Estamos interesados en estudiar las propiedades termodinámicas de soluciones micelares y en la construcción de diagramas de fases que describan a estos sistemas, para conseguirlo vamos a plantear un modelo que esperamos reproduzca toda esta información. Este va a consistir en la construcción de una malla regular (figura D1), en donde se va a permitir la existencia de tres clases de ocupación diferentes: np moléculas de agua, p jabones o p jabones asociados (micelas) en cada sitio. Al igual que hemos hecho antes

llamaremos N_{ij} a los pares de celdas que contengan ocupaciones del tipo $i-j$.

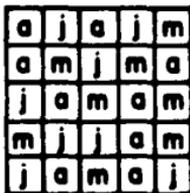


Figura D1. Malla regular para un sistema de agua, jabón y micelas.

La energía libre de Gibbs en la aproximación de campo medio que le corresponde a este caso, se puede expresar como:

$$G = NRT[\rho_a \ln \rho_a + \rho_j \ln \rho_j + (1 - \rho_a - \rho_j) \ln(1 - \rho_a - \rho_j)] + Nw + N[\mu_a^0 \rho_a + \mu_j^0 \rho_j + \mu_m^0 (1 - \rho_a - \rho_j)] \quad (D20)$$

en donde $w = [a\rho_a \rho_a + b\rho_a \rho_j + c\rho_j \rho_j]$, μ_i^0 es el potencial químico estándar del tipo de ocupación i y ρ_i la densidad en cada celda (en donde a representa al agua, j al jabón y m a las micelas).

A partir de ella, nos es posible derivar las expresiones para los potenciales químicos correspondientes:

$$\mu_a = (\partial G / \partial N_a)_{T, N_j, N_a} = b p_a + c p_j + RT \ln p_a - w + \mu_a^0 \quad (D21)$$

$$\mu_j = (\partial G / \partial N_j)_{T, N_j, N_a} = a p_a + c p_a + RT \ln p_j - w + \mu_j^0 \quad (D22)$$

$$\mu_a = (\partial G / \partial N_a)_{T, N_j, N_a} = a p_j + b p_a + RT \ln p_a - w + \mu_a^0 \quad (D23)$$

que nos permiten encontrar los estados de equilibrio y por lo tanto, construir los diagramas de fases asociados siguiendo una metodología similar a la ya descrita.

Si resolvemos este problema estaremos extrayendo la información de un sistema que en realidad es binario por medio de un modelo planteado para un sistema ternario. Esto permite enriquecer el espacio de comportamientos que nos es accesible, a pesar de que nuestros movimientos están restringidos por la existencia de un equilibrio químico en solución. La imposición anterior nos lleva a recuperar el verdadero carácter binario de la mezcla y delimita con precisión el número de variables independientes en el sistema.

Para introducir esta restricción establecemos la dependencia de la formación de micelas con respecto a la cantidad de jabón existente en el medio, considerando la asociación como un equilibrio químico de la forma:



Esto implica que los potenciales químicos de las especies involucradas se igualen de manera que:

$$p\mu_j = \mu_m \quad (D24)$$

de donde si tomamos las expresiones para el potencial químico del jabón y de las micelas para satisfacer esta ecuación tenemos que:

$$\begin{aligned} \ln(1-\rho_j-\rho_a)/\rho_j^p + \beta\Delta G^\circ + \beta q[\rho_a^2 b(1-p) + \rho_j^2 a(1-p) + 2\rho_j a - a p + \rho_a \{a(p+\rho_j) \\ + (b-c)(p\rho_j - \rho_j - p)\}] = 0 \end{aligned} \quad (D25)$$

Esta expresión es el resultado de introducir la restricción adicional debida a la existencia del equilibrio químico, la cual nos ayudará a obtener el tipo de comportamientos que estamos interesados en modelar.

Una vez obtenidas las densidades correspondientes a fases en coexistencia, se calculan con ellas las fracciones de partículas o fracciones molares, por medio de las siguientes expresiones:

$$X_a = \frac{n\rho_a}{n\rho_a + \rho_j + (1-\rho_a - \rho_j)} \quad X_j = \frac{\rho_j + (1-\rho_a - \rho_j)}{n\rho_a + \rho_j + (1-\rho_a - \rho_j)}$$

Es importante hacer notar que a diferencia del modelo anterior, la variable ρ_j nos da una medida de las celdas que contienen la especie j , de manera que para el caso del agua es necesario

multiplicar por n para obtener el número total de partículas de agua. Repitiendo este proceso a diferentes temperaturas podemos construir los diagramas de fases temperatura vs. composición, que caracterizan a nuestro sistema.

Aquí terminamos con lo que al planteamiento de nuestros modelos se refiere. En la siguiente sección presentaremos los resultados que se obtuvieron a partir de ellos, discutiendo los parámetros empleados para generarlos y su significado físico.

III. RESULTADOS

En la sección anterior hemos presentado nuestros modelos, de malla simple y decorada, así como los fundamentos en los cuales están basados. Por lo que, en este momento resulta conveniente discutir los resultados generados a partir de ellos.

Antes de empezar con dicha discusión cabe mencionar algunos detalles que conciernen de manera común a ambos modelos.

En este sentido, comenzaremos especificando la nomenclatura de los parámetros de interacción. Se le asignó una letra del abecedario a cada interacción o juego de interacciones particulares (a, b, c y d) entre las distintas especies. Adicionalmente, se propusieron valores negativos para las interacciones favorables y valores más positivos para interacciones de menor intensidad o incluso de naturaleza repulsiva. En este sentido, el valor cero no implica estrictamente una interacción nula, si no simplemente se le utiliza como un nivel de referencia.

Por otro lado, existe una variable ΔG° (energía libre de formación bajo condiciones estándar), que representa una medida de que tan favorable es el equilibrio químico hacia la formación de micelas, de forma tal que, al hacerlo más negativo estaremos acrecentando el número de micelas formadas. Si tenemos un valor

de cero o positivo el equilibrio tenderá a disminuir el número de micelas proporcionalmente con el descenso de la temperatura.

En cuanto a los valores asignados a los distintos parámetros, dentro de un intervalo razonable, es posible establecer un juego de variación entre ellos, de manera que siempre se pueda recuperar el diagrama original.

Es importante, también, hacer notar que el tipo de ocupación en cada celda de la clase de que se trate, es múltiple. Derivada de esta característica tenemos un parámetro cuyo juego es compensar la diferencia de tamaños y pesos entre las moléculas de jabón y las de agua: n . Específicamente, su presencia implica que, n aguas en una celda ocuparán el mismo volumen que un jabón localizado en otra.

Los diagramas que se encuentran ilustrados en el presente capítulo son presentados tanto en un espacio temperatura-composición de jabón en fracción masa, como en fracción mol. De manera general, es mucho más frecuente encontrar los diagramas experimentales reportados en fracción masa, razón por la cual, si utilizamos estas mismas unidades nos será más fácil establecer una comparación entre ambas.

En cualquier instancia, existe una sencilla relación entre la fracción mol, que se obtiene de manera natural debido a la

técnica empleada, y la fracción masa. Para ello, se introdujo el factor dens, que es una relación de densidades entre el agua y el Jabón.

Con esto terminamos la presente sección y ahora proseguiremos con la exposición de los resultados, empezando con el modelo de malla decorada.

A) Modelo de Malla Decorada.

Este modelo, que como ya hemos mencionado, se caracteriza por una ocupación múltiple, contará con tres componentes. Esto resulta conveniente para introducir una diferencia en el carácter del jabón libre con respecto al asociado. Al ser un modelo de tipo malla decorada va a contar con la existencia de dos clases de localidades distintas, primaria y secundaria. En la red principal podemos encontrar s jabones o ns aguas, mientras que en la otra malla, p jabones, np aguas o una micela. Es importante notar el hecho de que estaremos restringiendo la ocupación por las micelas a los sitios secundarios.

Una vez establecidas las condiciones de ocupación, el paso siguiente es determinar la naturaleza de las interacciones que se van a permitir. El primer aspecto es que no va a existir ninguna interacción entre celdas primarias, de manera que las únicas posibles serán entre sitios de tipo primario-secundario. Vamos a asignar la interacción entre moléculas de la misma especie igual a cero. Lo anterior lo hacemos, como ya lo hemos mencionado antes, para establecer parámetros que sirvan de referencia. Para nuestro caso en particular, se le llama a , a la interacción entre micela y jabón, b a la interacción que hay entre micela y agua, c a la que se establece entre el agua y el jabón, y por último, d a la existente entre moléculas de agua, como se resume en la siguiente tabla:

a	Interacción micela-jabón
b	interacción micela-agua
c	interacción agua-jabón
d	interacción agua-agua

La interacción entre moléculas iguales localizadas dentro de una misma celda sólo aporta un término que no afecta la forma de los diagramas de fases obtenidos, por lo que se le incluye como una constante dentro de la suma de la función de partición.

Por último, en cuanto a parámetros se refiere, tenemos las actividades químicas del agua y del jabón (Z_a y Z_j respectivamente), una de las cuales, escogida arbitrariamente, es independiente. Al ser elegida así, a una cierta temperatura fija, juega un papel análogo al que jugaría la presión si se tratara de una malla no empacada.

Los diagramas que presentamos a continuación, se encuentran descritos en un espacio temperatura-fracción masa de jabón.

Un diagrama típico obtenido con parámetros adecuados a un sistema real, asignados a nuestro modelo, es como el que se ilustra en la figura A1. Con esto queremos decir $b < 0$, lo que le da un carácter atractivo a la interacción agua-micela, $c > 0$, repulsión entre las especies agua-jabón, y finalmente $\Delta G^0 < 0$ favoreciendo la formación de micelas. Con todo lo anterior estamos describiendo las características fundamentales de los sistemas que estamos

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar

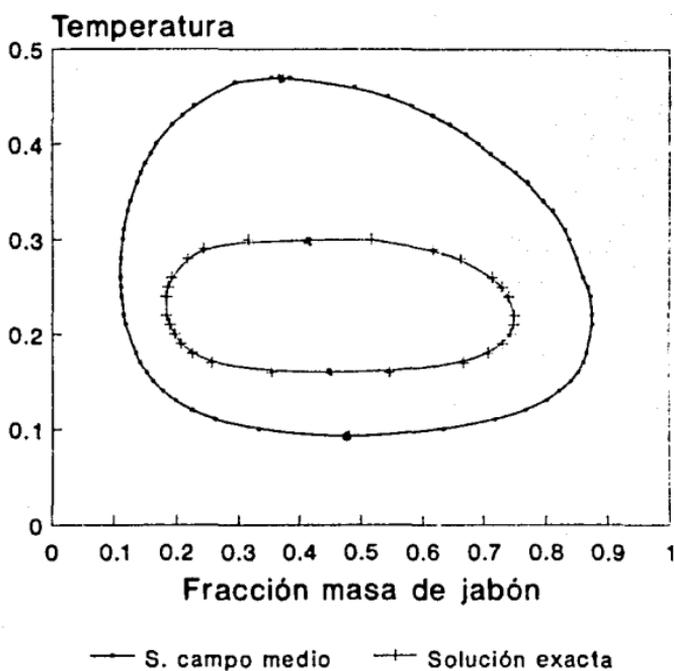


Figura A1. Diagrama típico. $a=0$, $b=-.03$,
 $c=.75$, $d=0$, $s=300$, $p=80$, $n=1$, $\Delta G^{\circ}=-.05$,
 $Z_j=.09$, $Dens=2$

estudiando bajo consideraciones que tienen una justificación física. En este trabajo, la información termodinámica fue extraída por las dos técnicas de solución que ya hemos mencionado antes: aproximación en campo medio y desarrollo de series de Scesney. En este esquema en particular se muestran las dos, lo cual nos permitirá posteriormente establecer una comparación entre ambas. En los diagramas subsecuentes, para fines de explicar el comportamiento de los parámetros involucrados sólo se presenta la solución más exacta.

En él podemos observar la existencia de un punto crítico superior, además de uno inferior. Así mismo, una adecuada extensión de la zona de inmiscibilidad a lo largo del eje de la composición y por último una relación de temperaturas críticas superior e inferior (T_{cs}/T_{ci}), cuyos valores se ajustan de manera muy razonable a los diagramas obtenidos experimentalmente, para sistemas análogos. En el caso de la relación de temperaturas, en los experimentos se ha visto que el valor T_{cs}/T_{ci} oscila en cantidades cercanas al 1.8, mientras que el nuestro tiene un valor de 1.875. Por otro lado, la curva de coexistencia se extiende en seis unidades de composición, lo cual es también muy representativo de la realidad. Para los parámetros elegidos para este diagrama en particular se puede ver que el punto crítico superior cae casi a la misma composición que el inferior. Sin embargo, más adelante veremos como es posible modificar esta característica.

El punto crítico superior es el comportamiento común que se espera en sistemas que tienen, por un lado, a temperaturas medias una separación de fases debida a energías de interacción de tipo repulsivo entre partículas diferentes y por otro, al aumentar la temperatura, una supremacía de los efectos entrópicos sobre los energéticos, lo cual favorece el mezclado total. En nuestro modelo el punto crítico inferior es una consecuencia del equilibrio químico presente que favorece la existencia de micelas, quienes a su vez tienen una energía de interacción atractiva hacia el agua, ocasionando nuevamente una solubilización de las dos fases involucradas. Podemos decir, que es una conclusión a la cual hemos llegado después de haber analizado los resultados numéricos de los estudios, en donde se vió que al acercarnos a dicho punto, la especie predominante en el medio son las micelas.

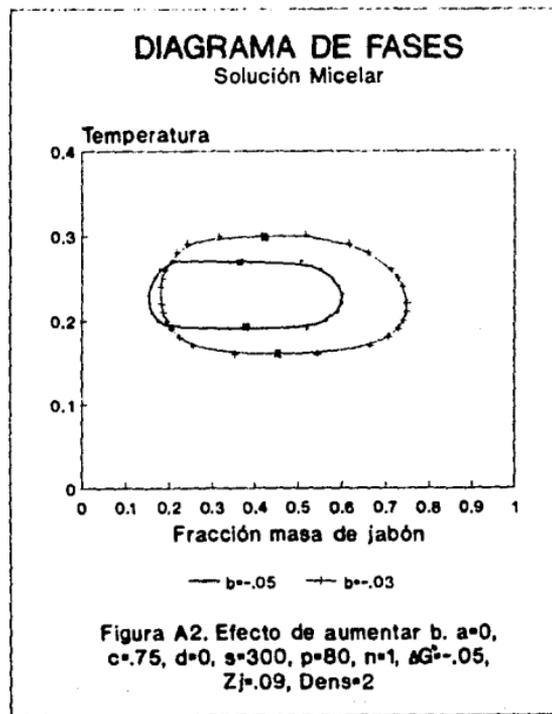
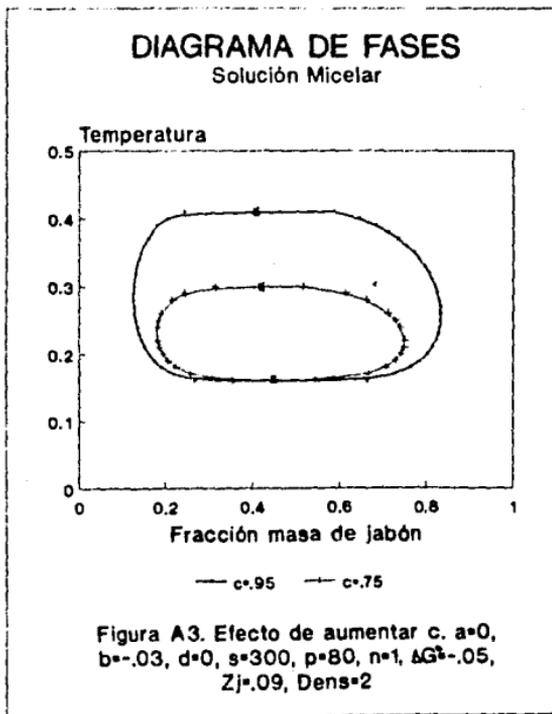
Ahora, estableciendo la comparación entre los resultados para ambos tipos de soluciones se ve que con la exacta obtenemos relaciones de temperatura más adecuadas. Por otro lado, en la zona lejana a los puntos críticos, las dos representan de manera muy similar lo que ocurre, y por último, en las cercanías si hay diferencias: la aproximación de campo medio genera curvas más redondeadas que están en desventaja con las curvas más planas, y más reales, de la solución exacta.

Sin embargo, hablemos también de las desventajas. Los resultados experimentales indican puntos críticos con composiciones más

ricas en agua de lo que se puede ver en nuestro modelo. Ahondando un poco más a este respecto, podemos darnos cuenta de que ésta es una llantante intrínseca al mismo. Por la forma en que está planteado es de esperarse que la existencia de un punto crítico inferior se deba, principalmente, a la existencia de las entidades micelares, lo cual se traduce en una alta concentración de jabón. Esto, lógicamente, hace que las composiciones de la parte inferior del diagrama sean menos ricas en agua. Adicionalmente, por la forma en que actúan los distintos parámetros no es posible reducir la relación de temperaturas T_{cs}/T_{ci} sin sacrificar con ello la extensión del diagrama sobre el eje de las composiciones. Esto quiere decir que al disminuir el domo de tamaño en una dimensión se afecta también la otra, dando como resultado neto una disminución global de la zona de coexistencia de fases.

Ahora bien, para estudiar el efecto de cada uno de los parámetros asignados, es necesario variarlos dentro de límites razonables. Primero analicemos que ocurre al modificar los parámetros de interacción energética.

Al aumentar la magnitud del parámetro de interacción entre el agua y las micelas ($b < 0$), estamos agudizando su carácter atractivo, es decir, favoreciendo el mezclado en nuestro sistema, lo cual va a repercutir en una disminución en el tamaño de la zona de inmiscibilidad. Esto está ilustrado en la figura A2. Si ahora aumentamos c , que es la energía de interacción entre el



agua y el jabón, vamos a tener un efecto contrario, ya que en este caso se está favoreciendo la separación de fases (repulsión $c > 0$), por lo que la zona de inmiscibilidad crece. (Fig. A3). Por último después de un análisis exhaustivo de lo que ocurría con los parámetros de interacción entre jabón y micelas (a) y agua con agua (d) se encontró que su variación no afectaba significativamente la forma de los diagramas obtenidos, por lo que se les asignó un valor de cero.

Por otro lado encontramos que la única manera de romper la simetría en los puntos críticos, es por medio del juego entre las variables de ocupación s (primarias) y p (secundarias). En este sentido, al disminuir p , estaremos favoreciendo la formación de micelas, hecho que puede constatarse analizando la estructura de la condición de equilibrio. Esto sentaría las bases para una disminución en la zona de inmiscibilidad, sólo que en realidad no ocurre así, ya que para este caso existe un mecanismo paralelo en el que, a pesar de que aumenta la cantidad de micelas y por lo tanto la concentración de jabón en los sitios secundarios, las primarias tendrán un mayor peso específico. En ellas hay un alto contenido de agua, por lo que tienden a enriquecer el diagrama en esta especie. Esta segunda alternativa resulta dominante sobre la primera, de forma que el resultado neto es un aumento en el tamaño de la zona de coexistencia de fases, principalmente como un ensanchamiento hacia la zona rica en agua. (Ver figura A4).

Si ahora disminuimos s , observaremos un efecto contrario. En este

DIÁGRAMA DE FASES

Solución Micelar

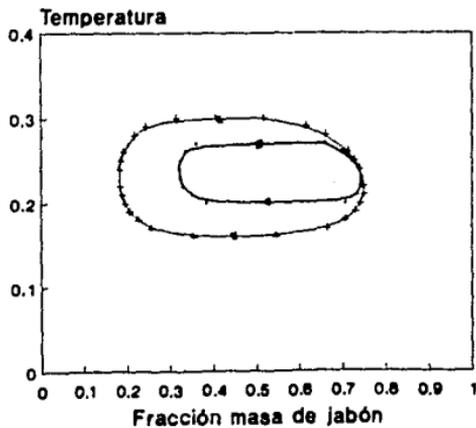


Figura A5. Efecto de disminuir s . $a=0$,
 $b=-.03$, $c=.75$, $p=80$, $n=1$, $\Delta G^{\circ}=-.05$,
 $Z_j=.09$, $Dens=2$

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar

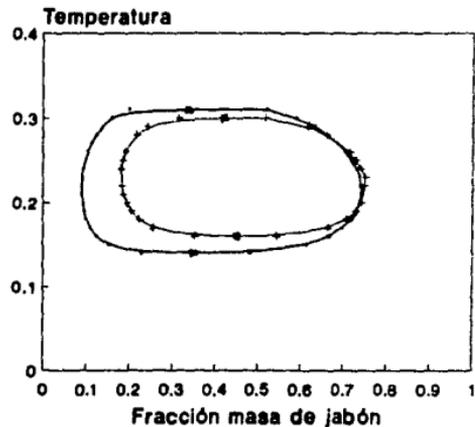


Figura A4. Efecto de disminuir p . $a=0$,
 $b=-.03$, $c=.75$, $s=300$, $n=1$, $\Delta G^{\circ}=-.05$,
 $Z_j=.09$, $Dens=2$

caso sólo es posible hablar del segundo mecanismo, ya que esta variable no tiene ninguna influencia sobre el equilibrio químico. Entonces, al darle un menor peso específico a los sitios primarios, con la misma cantidad de micelas y jabones en los secundarios (p =constante) la concentración de agua se verá reducida, (ya que la mayor parte de los sitios primarios se encuentran llenos de agua, lo que es energéticamente más favorable). Este hecho, que tiende a mezclar el sistema, se ilustra en la figura A5.

Cuando cambiamos la proporción haciendo que p sea mucho mayor que s , es cuando logramos una mayor asimetría en los diagramas, como se muestra en la figura A6. Esto se debe a que en este caso la variable p tendrá una mayor influencia que s , y si, como ya habíamos mencionado, en el comportamiento de p hay una predominancia del segundo mecanismo, es lógico suponer que éste será el que gobierne. Entonces, al haber una mayor proporción de jabones que de aguas (s muy pequeño), la concentración de aquellos aumentará, enriqueciendo el diagrama en esta especie. También cabe mencionar que, si variamos s y p de manera proporcional (por ejemplo si ambos son reducidos a la mitad), el diagrama no se altera. Lo anterior significa que lo importante no son los valores absolutos, si no la relación que guardan entre sí.

Los valores que se le dieron a p comprenden un amplio intervalo, sin embargo, para valores parecidos a los que se reportan

DIAGRAMA DE FASES

Solución micelar

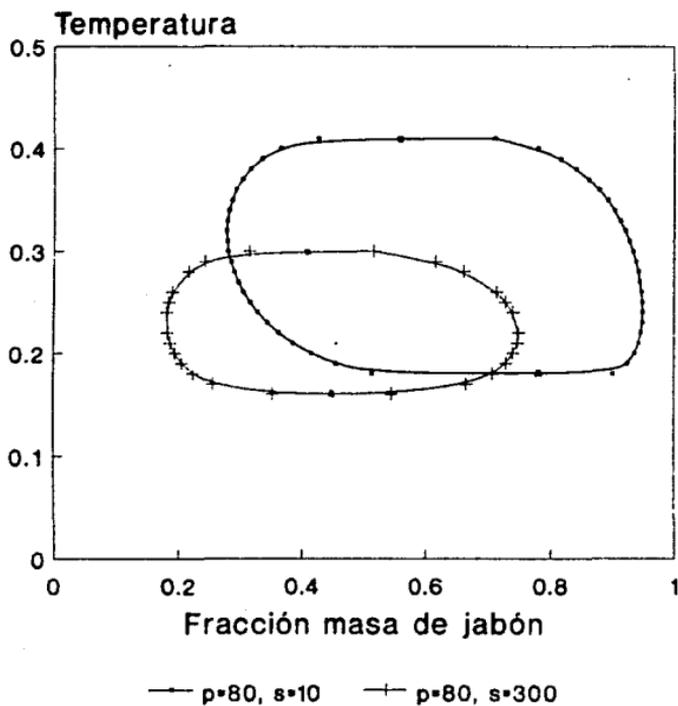


Figura A6. Efecto $p>s$. $a=0$, $b=-.03$,
 $c=.75$, $d=0$, $n=1$, $\Delta G^*=-.05$, $Z_j=.09$, $Dens=2$

experimentalmente ($p \sim 80$) sólo basta modificar algunos parámetros para recuperar la forma original de los diagramas de fases (a, b, c, d, ΔG°).

La introducción del parámetro n se hizo para plantear el modelo de una manera general, sin embargo, debido a problemas de naturaleza numérica no es posible realizar un estudio aislado de su comportamiento. Específicamente se le asignó un valor de uno. No obstante analizando las ecuaciones es posible notar que es una variable que no va a modificar de una manera significativa la forma de los diagramas, ya que su efecto neto se ve cancelado.

Al modificar el valor del parámetro de Z_j , el cual regula de alguna manera la concentración de jabón, estamos variando también la cantidad de micelas. Entonces si la aumentamos significativamente, se favorece la existencia de un número mayor de las mismas, con lo cual la zona de coexistencia de fases disminuye de tamaño. En la influencia de este parámetro podemos encontrar una analogía, como ya habíamos mencionado, con la presión. Al aumentarla en un sistema estamos incrementando la posibilidad de que sus componentes se mezclen.

Adicionalmente, tenemos la energía libre estándar de formación (ΔG°), la cual controla la formación de micelas en el medio. Si le damos un valor más negativo se favorece la existencia de un número mayor de micelas, lo que a su vez conduce al sistema hacia la miscibilidad. En el presente modelo este parámetro juega un

DIAGRAMA DE FASES Solución Micelar

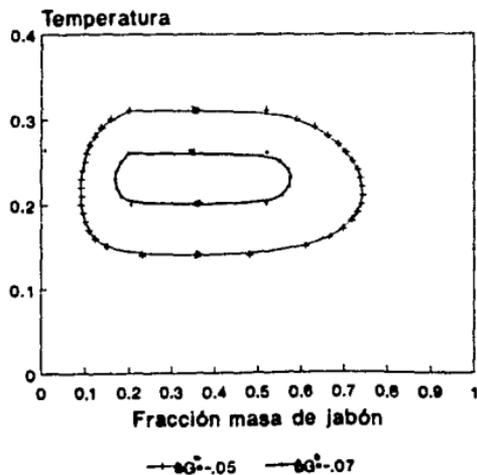


Figura A8. Efecto de cambiar ΔG° . $a=0$,
 $b=-.03$, $c=.75$, $d=0$, $s=300$, $p=80$, $n=1$,
 $Z_j=.09$, $Dens=2$

DIAGRAMA DE FASES Solución Micelar

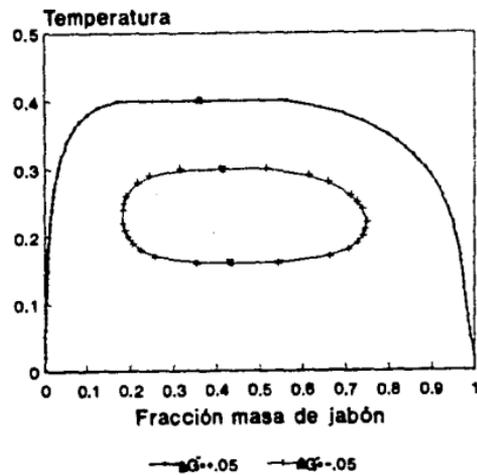


Figura A7. Efecto de cambiar ΔG° . $a=0$,
 $b=-.03$, $c=.75$, $d=0$, $s=300$, $p=80$, $n=1$,
 $Z_j=.09$, $Dens=2$

papel fundamental en las características del diagrama de fases, en contraste con estudios recientes que se han hecho para modelos tipo Van der Waals de tres componentes⁵⁰, en los cuales se ha encontrado que no contribuye significativamente. En la figura A7 mostramos un diagrama de fases para un valor positivo de ΔG° en el cual la formación de micelas es mínima, no alcanzándose la concentración necesaria para que se cierre la curva de coexistencia de fases con un punto crítico inferior. Si ahora le damos valores negativos con diferente magnitud encontramos las curvas que se ilustran en la figura A8. En ellas podemos observar una disminución sistemática en el tamaño del diagrama, tanto en la relación de temperaturas como en su extensión sobre el eje de las composiciones, hecho que se da en todos los casos, lo que permite deducir que estas dos características están íntimamente relacionadas.

Por último, tenemos el parámetro dens, el cual como ya dijimos, es la relación de densidades entre el agua y el jabón, introducido de manera artificial para convertir las fracciones mol a fracciones masa. En la figura A9 ilustramos la manera en que su valor modifica los diagramas de fases. Dicho parámetro toma distintos valores dependiendo de la densidad del jabón particular que se esté estudiando. Se puede observar en la figura que el diagrama se desplaza hacia la zona rica en agua para jabones menos densos. Así mismo mostramos en la figura A10 un diagrama de fases cuya relación de densidades es igual a la unidad, el cual es equivalente a graficar en fracción mol.

DIAGRAMA DE FASES Solución Micelar

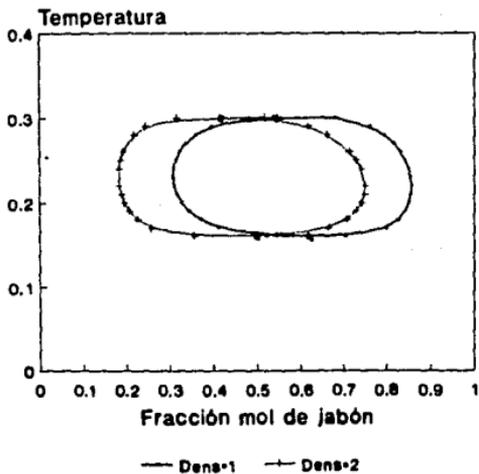


Figura A10. Fracción mol. $a=0$, $b=-.03$,
 $c=.75$, $d=0$, $s=300$, $p=80$, $n=1$, $\Delta G^{\circ}=-.05$,
 $Z_j=.09$

DIAGRAMA DE FASES Solución Micelar

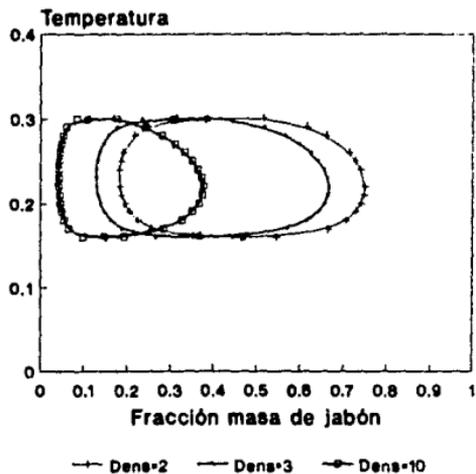


Figura A9. Efecto de aumentar Dens. $a=0$,
 $b=-.03$, $c=.75$, $d=0$, $s=300$, $p=80$, $n=1$,
 $\Delta G^{\circ}=-.05$, $Z_j=.09$

Con esto hemos terminado la exposición de resultados que conciernen a este modelo, y a continuación presentamos la discusión para el caso de m espín-1.

B) Modelo de Ising espin-1.

Este segundo modelo en que, como su nombre lo indica, se trata de uno de malla simple, va a tener tres clases distintas de ocupación, pero en contraste con el anterior, el mismo tipo de celdas. En ellas encontraremos n p aguas, p jabones o p jabones formando una micela. Como podemos notar, contaremos con agregados de partículas.

Ahora veamos como interactúan las partículas entre sí. Como ya fue mencionado, las partículas que se encuentran en una misma celda aportan solamente una constante a la suma de la función de partición. Por otro lado, entre partículas de distinta especie, representaremos las interacciones entre ellas por medio de parámetros combinados, los cuales tienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} a &= 1/2(\alpha_{aa} + \alpha_{aa} - 2\alpha_{aa}) \\ b &= 1/2(\alpha_{ab} + \alpha_{ba} - 2\alpha_{aa}) \\ c &= 1/2(\alpha_{aa} + \alpha_{aa} - 2\alpha_{aa}) \end{aligned}$$

En donde podemos notar una semejanza entre la forma de estos parámetros y la de un calor de mezclado. De manera que si tienen un valor negativo se favorecerá la combinación de las especies involucradas, mientras que valores positivos determinan su segregación.

Para reducir el espacio de valores posibles para estas variables a un intervalo más manejable, resulta conveniente adoptar una normalización particular, que implica visitar todo el espacio de posibilidades sin perder información de carácter cualitativo:

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

Otro punto importante en cuanto a este modelo se refiere, es la existencia del equilibrio químico en solución, el cual va a controlar la formación de micelas en el medio a partir de jabones libres. La introducción de esta restricción adicional nos establece una relación entre los potenciales químicos, tanto del jabón, como de las micelas, que como recordaremos tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \ln(1-\rho_j-\rho_a)/\rho_j^0 + \beta \Delta G^0 + \beta q[\rho_a^2 b(1-p) + \rho_j^2 a(1-p) + 2\rho_j a - a p + \rho_a [a(p+\rho_j) \\ + (b-c)(\rho_j - \rho_j - p)]] = 0 \end{aligned}$$

En ella notamos la variable ΔG^0 (energía libre estándar de formación), que como ya habíamos dicho, si la hacemos más negativa, estaremos favoreciendo la aparición de micelas.

Los diagramas de fases que aparecen en esta sección se muestran en un espacio temperatura-fracción mol de jabón, ya que en estas unidades ofrecen una mejor presentación.

En la figura B1 ejemplificamos un diagrama de fases típico para

este tipo de sistemas de soluciones micelares. Fue obtenido utilizando parámetros adecuados físicamente. Se asignó una interacción atractiva entre micelas y aguas ($b < 0$), repulsiva entre el jabón y el agua ($c > 0$), y por último al parámetro a se le dió el valor de cero para utilizarlo como referencia.

En esta figura podemos encontrar un punto crítico superior y uno inferior que caen a muy distintas composiciones (alta asimetría), así como una amplia extensión de la curva de inmiscibilidad sobre el eje de las composiciones, alcanzando hasta ocho unidades. Lo anterior está acorde con lo que sucede experimentalmente para este tipo de sistemas.

La existencia del punto crítico superior, al igual que el caso anterior, se explica fácilmente en términos de una competencia entre los parámetros entrópicos que predominando a altas temperaturas, favorecen el mezclado y los energéticos que al bajar la temperatura ganan terreno segregando el sistema en dos fases. A diferencia de esto, el punto crítico inferior tiene otra naturaleza. Este se puede ver como un aumento en el número de micelas producidas al bajar la temperatura. Fenómeno que está determinado por una constante de equilibrio químico que con un decremento de la temperatura desplaza la reacción hacia la formación de productos. Si por otro lado, la interacción entre micelas y el agua se hace atractiva y la del agua con el jabón, repulsiva, es lógico suponer que al existir más especies con un carácter afín, éste tenderá a mezclarse.

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar

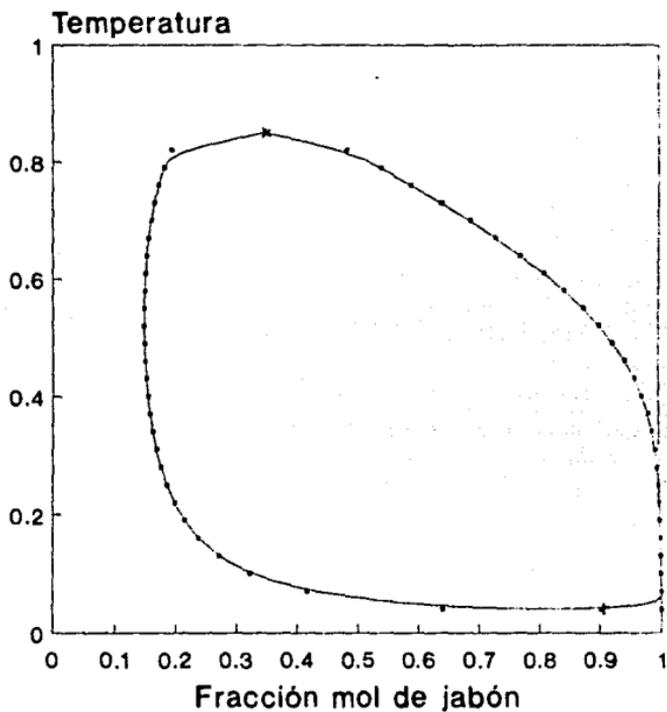


Figura B1. Diagrama típico. $a=0$, $b=-.2$,
 $c=.8$, $p=1$, $n=15$, $\Delta G^{\circ}=-.1$

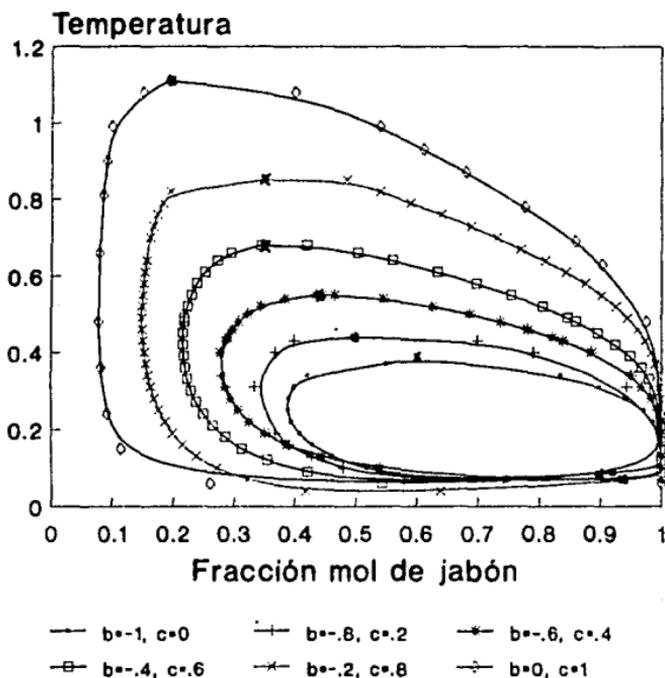
No obstante, podemos observar también que la relación de temperaturas del punto crítico superior con respecto al inferior (T_{cs}/T_{ci}) es muy alta, en este caso de 6.64. La única manera de disminuir esta relación para que se ajuste más con las obtenidas experimentalmente, es sacrificando extensión de la curva de inmiscibilidad sobre sus valores de composición. La otra gran desventaja es que el punto crítico inferior se encuentra en una composición muy rica en jabón, a diferencia de lo que se ha encontrado experimentalmente.

A continuación vamos a discutir los efectos que tienen los parámetros involucrados sobre la forma del diagrama de fases. Empezamos con los de interacción energética. Se variaron en el intervalo comprendido entre cero y uno, como se puede observar en la secuencia de la figura B2. Al darle a b un carácter más atractivo (hacerla más negativa), existe mayor afinidad entre micelas y agua por lo que se necesita una concentración menor de micelas para cerrar la curva de coexistencia de fases. Con esto, la magnitud de la misma disminuye. Por el contrario, si aumentamos c , acrecentando la repulsión entre las especies agua-jabón, el sistema tiende aún más a la segregación, aumentando el tamaño del diagrama.

En cuanto a variables de ocupación, p , a diferencia del caso anterior, juega un sólo papel que es similar al descrito para el primer mecanismo en el modelo de malla decorada. Si la aumentamos, estaremos haciendo más significativo un término

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar



**Figura B2. Efecto de b y c. $a=0, p=1,$
 $n=15, \Delta G^{\circ}=-.1$**

dependiente de la temperatura que se opone al efecto del ΔG° , en la expresión de la restricción impuesta por el equilibrio químico adicional presente en el medio. Con lo anterior conseguimos una disminución en el número de micelas formadas, con lo que el tamaño de la zona de inmiscibilidad aumenta. (Fig. B3). Sin embargo, siempre existirá un valor de ΔG° o un juego entre los parámetros de interacción que nos permita recuperar la forma del diagrama original.

Siguiendo con esto, n es una variable de ocupación, cuya influencia enriquece los diagramas en agua, ensanchándolos por lo tanto, hacia la fase en la que predomina ésta. Un ejemplo de este comportamiento lo podemos encontrar en la figura B4. El efecto de n en este caso contrasta con el modelo anterior, ya que aquí si modifica de manera significativa la localización de los diagramas sobre el eje de las composiciones. El presente hecho puede entenderse si analizamos la forma en que estamos calculando las fracciones molares. En el primer modelo la variable que cuenta la cantidad de partículas existentes de una cierta especie ($\langle N_i^* \rangle$), mide directamente la cantidad total de partículas de dicha especie, mientras que en el segundo caso ρ_i nos indica la cantidad de celdas que contienen la especie i , de manera que para conocer el número total en el caso del agua, es necesario multiplicar por n .

El efecto de la energía libre estándar de formación (ΔG°) es similar al de b , al hacerlo más negativo, se favorece la

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar

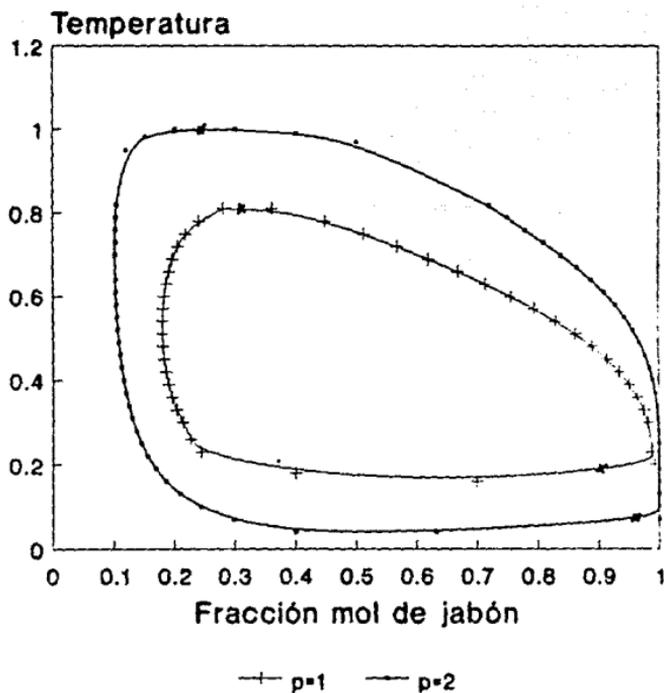


Figura B3. Efecto de aumentar p. $a=0$,
 $b=-.2$, $c=.8$, $n=15$, $\Delta G^{\circ}=-.2$

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar

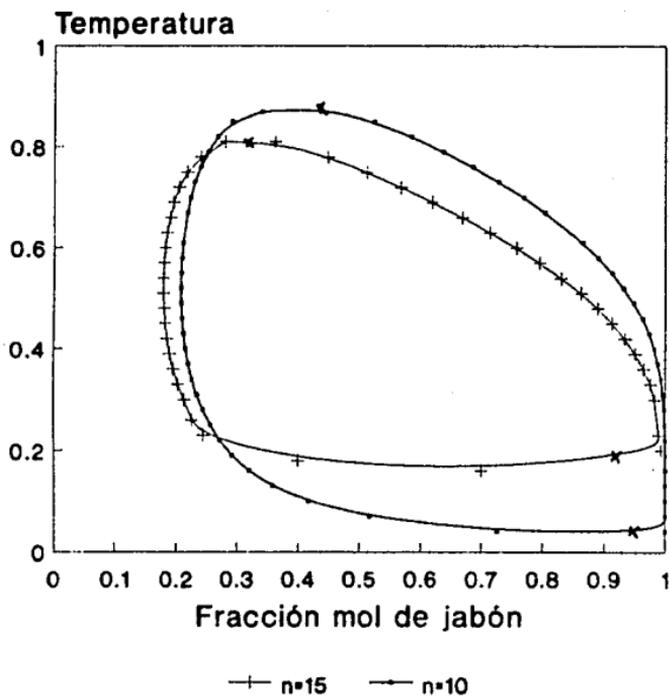


Figura B4. Efecto de disminuir n. $a=0$,
 $b=-.2$, $c=.8$, $p=1$, $\Delta G^{\circ}=-.1$

formación de micelas, produciendo con ello más interacciones atractivas que mezclan. Con ello, lógicamente, el tamaño de la zona de inmiscibilidad disminuye. Esto se ilustra en la figura B5.

Por último, cabe mencionar que la introducción del factor que relaciona las densidades (ρ), no tuvo mucho éxito en la presentación de los diagramas en este caso, ya que al convertir las fracciones mol en fracciones masa éstos quedaban muy corridos hacia la fase rica en jabón.

A continuación sólo nos resta presentar nuestras conclusiones.

DIAGRAMA DE FASES

Solución Micelar

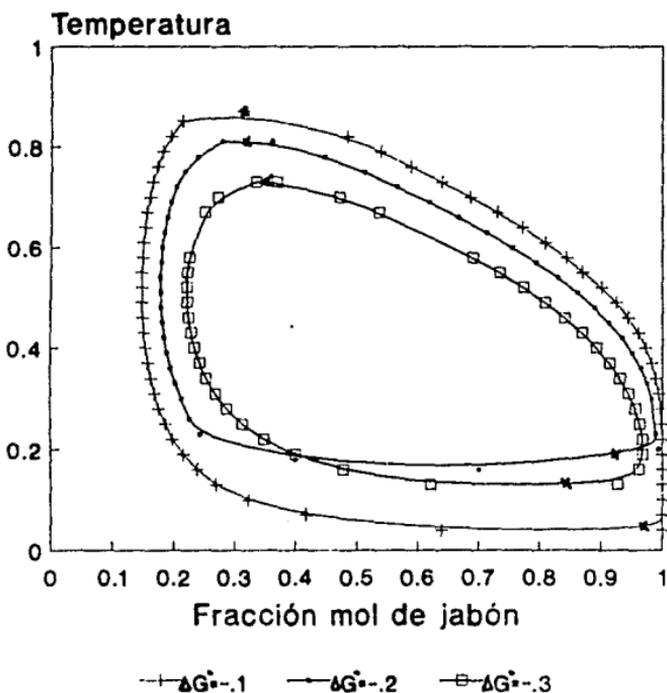


Figura B5. Efecto de variar ΔG° . $a=0$,
 $b=-.2$, $c=.8$, $p=1$, $n=15$

IV. CONCLUSIONES

El desarrollo de este trabajo está encaminado a estudiar las propiedades de las soluciones micelares en términos de las características de sus diagramas de fases, y en particular, a analizar como el fenómeno de asociación de partículas de jabón influye en la forma de las diversas regiones de coexistencia.

Para ello hemos construido dos modelos que nos permiten reproducir de manera satisfactoria los diagramas de fases de sistemas micelares: presentando una curva de inmiscibilidad delimitada por dos puntos críticos a distinta composición, que se extiende en un amplio intervalo sobre el eje de las concentraciones.

De esta manera hemos analizado la posibilidad de que un mecanismo de formación de micelas en el medio pueda contribuir a la generación de diagramas de fases caracterizados por regiones de inmiscibilidad cerradas.

Particularmente en el caso de malla decorada obtuvimos una relación de temperaturas críticas superior e inferior (T_{c0}/T_{c1}) que se ajusta muy bien con las observadas experimentalmente. Por el contrario, en la malla espín-1 esta relación no es muy conveniente. Sin embargo hay bastantes razones para pensar que si se resolviera este modelo en una aproximación más exacta obtendríamos una reducción significativa para este cociente sin

sacrificar por ello anchura en el diagrama.

La ventaja que presenta el modelo espin-1 sobre el de malla decorada es la alta asimetría que presentan los puntos críticos. Sin embargo, por problemas de naturaleza numérica es difícil explorar la zona cercana a ellos. De hecho, los puntos críticos superiores en los diagramas mostrados en la sección de resultados para el modelo espin-1 parecen más planos de lo que en realidad son.

Ambos modelos cuentan con una amplia variedad de parámetros susceptibles a ser modificados. Los diagramas de fases obtenidos resultaron bastante sensibles a la variación de la energía libre estándar de formación, a diferencia de lo que ocurre en otras teorías que han sido desarrollados⁵⁰. Toda esta gama de parámetros permite establecer un juego para caracterizar la forma de los diagramas de fases.

Sin embargo, los modelos aquí planteados tienen la desventaja de que el punto crítico inferior se encuentra en la zona rica en jabón, hecho que contradice las observaciones experimentales. Esta característica está determinada por la forma en que se ha modelado el sistema, ya que, al ser el equilibrio de formación de micelas la razón predominante en la generación de dicho punto, es obvio que éste se alcanza a una alta concentración de jabón.

Se han construido muchos modelos que representan de manera

conveniente la localización del punto crítico inferior, sin embargo, nosotros estábamos interesados en ver de que manera contribuía el equilibrio de micelización a este fenómeno. Por otra parte, si consideráramos la existencia de multiequilibrios tales como la solvatación de las micelas, formación de puentes de hidrógeno que sigueran las ecuaciones $M + qA \rightarrow \text{Asoc}$ y $pA + J \rightarrow \text{Asoc}$, respectivamente, además de otros, podríamos correr este punto hacia la zona rica en agua. Este hecho nos hace suponer que en sistemas micelares que exhiben solubilidad reentrante la naturaleza del punto crítico inferior está determinado por equilibrios adicionales al de micelización. Cabe hacer la aclaración de que la introducción de éstos en nuestros modelos involucraría a su vez una cantidad de componentes mayor.

En el intento de mejorar la relación de temperaturas para la malla espín-1 se propone utilizar una aproximación más exacta. En este trabajo no se exploró más a este respecto ya que los resultados no eran lo suficientemente satisfactorios. De hecho, para este caso sería conveniente profundizar un poco más en la influencia que todos los parámetros de interacción tienen sobre las características de los diagramas de fases.

Finalmente, también se ha visto que este tipo de modelos resultan útiles para estudiar diversas propiedades de superficie. En este camino sería de particular interés analizar en que medida el establecimiento del equilibrio químico de asociación en el medio, permite reproducir los comportamientos anómalos que ciertas

propiedades superficiales de sistemas micelares sufren en la vecindad de la concentración micelar crítica.

APENDICE

El modelo de Ising ha sido resuelto de manera exacta para sistemas unidimensionales y bidimensionales en ausencia de campo magnético. La solución en tres dimensiones no se conoce, sin embargo se han generado muy buenas aproximaciones. En particular, los métodos basados en desarrollos en series de potencias de la función de partición, para altas y bajas temperaturas, han resultado muy exitosos. En este sentido, esta solución resulta adecuada para resolver nuestro modelo de malla decorada.

La función de partición que describe el caso que estamos estudiando se localiza en el espacio (λ, \mathcal{E}) , y tiene la siguiente expresión:

$$Z=C \sum_{N_0=0}^M \sum_{N_{01}=0}^{qM/2} g_M(N_0, N_{01}) \lambda^{N_0} \mathcal{E}^{N_{01}}$$

Hacer un desarrollo en series de potencias para resolver una función de partición consiste en estudiar las contribuciones individuales que aporta al sistema el hecho de perturbarlo desde su estado basal, observando las desviaciones sucesivas. A partir de esto podemos obtener expresiones para la magnetización y para la energía libre, pudiendo así extraer las propiedades termodinámicas del mismo.

La solución más usual basándose en este principio es la desarrollada por Scesney³⁴. En ella propone que la magnetización se expresa de la siguiente manera:

$$m = [1 - (x/x_c)]^{\beta} A_5$$

en donde:

$$x = e^{-4K} \quad \text{y} \quad K = \beta J,$$

el valor de βJ crítico que corresponde a nuestro caso es $1/6$, mientras que el exponente crítico utilizado para este desarrollo es $\beta = 5/16$.

El coeficiente A_5 se construye a partir de la expresión:

$$A_5 = \left(\sum_{j=0}^n c_j x^j \right) / \left(\sum_{l=0}^m d_l x^l \right)$$

en donde c_j y d_l se evalúan por medio de los valores que se encuentran en la tabla A1. Este coeficiente fue determinado utilizando las técnicas de los aproximantes de Padé⁵¹.

TABLA A1

c_0	1.0000000	d_0	1.0000000
c_1	3.2084380	d_1	2.4498508
c_2	-6.8589583	d_2	-9.9258383
c_3	-19.4367870	d_3	-15.1289440
c_4	8.9150085	d_4	28.7180690
c_5	23.8550770	d_5	20.4258520
c_6	52.0062140	d_6	26.9926950
c_7	-9.1156928	d_7	-57.4304940

BIBLIOGRAFIA

1. Wheeler, J.C., *J. Chem. Phys.*, 62 (2), 433 (1975).
2. Lang, J.C., *Chemical and Thermal Development of Non-ionic Surfactant Phase Equilibria* in Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". Physics of Amphiphiles, Micelles, Vesicles and Microemulsions. 344-45 North Holland Physics Publishing, 1985.
3. Hudson, C.S., *Z. Phys. Chem.*, 47 113 (1904).
4. Andon, R.L. and Cox, J.D., *J. Chem. Soc.*, 4601 (1952).
5. Cox, H.L. and Cretcher, L.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2723 (1963).
6. Herrmann, K.W., Broshiller, J.G. and Courchere, W.L., *J. Phys. Chem.*, 70, 2909 (1966).
7. Saeki, S., Kuwahara, N., Nakata, M. and Kaneko, M., *Polymer*, 17, 85 (1976).
8. Hirschfelder, J., Stevenson, D. and Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, 5, 896 (1937).
9. Barker, J.A. and Fock, W., *Disc. Faraday Soc.*, 15, 188 (1953).
10. Fisher, M.E., *Rept. Prog. Phys.*, 30, 615 (1967); Heller, P., *ibid* 30, 731 (1967).
11. Andersen, G.R. and Wheeler, J.C., *J. Chem. Phys.*, 69 (7), 3403-13 (1978).
12. Walker, J.S. and Vause, C.A., *Phys. Lett. A* 79, 421 (1980).
13. Walker, J.S., and Vause, C.A., in *Eighth Symposium on Thermophysical Properties*, edited by Sengers, J.V. (American Society of Mechanical Engineers, New York, 1982), Vol.1.

pp. 411-18.

14. Goldstein, R.E. and Walker, J.S., *J. Chem. Phys.*, 78 (9), 1492-512 (1983).
15. Goldstein, R.E., *J. Chem. Phys.* 83 (3), 1246-54 (1985).
16. Wheeler, J.C. and Widom, B., *J. Chem. Soc.* 90 (12), 3064-71 (1968).
17. Robledo, A., *Phys. Rev. A* 36 (8), 4067-71 (1987).
18. Robledo, A., *Europhysics. Lett.*, 1 (6), 303-12 (1986).
19. Robledo, A., *Fourth Mexican School on Statistical Physics*, World Scientific; México, (1987).
20. Martinez-Mekler, G. Varea, C. and Robledo, A., Asymmetric Solubility Loops and Anomalous Geometry at the Lower Critical Point in a Model Micellar Solution, (preprint).
21. Scott, R.L., *J. Phys. Chem.*, 69, 261 (1965).
22. Tobolsky, A.V. and Eisenberg, A., *J. Chem. Soc.*, 81, 780 (1959).
23. Gitterman, M. and Steinberg, V., *Phys. Rev. A* 20, 1236 (1979).
24. Corrales, L.R. and Wheeler, J.C., *J. Chem. Phys.*, 91, 7097 (1989).
25. Talanquer, V.A., Tesis de Maestria, UNAM, 1987.
26. ter Haar, D. Elements of Statistical Mechanics, chap. XII, Holt, Rinehart and Winston; U.S.A., (1964).
27. Pathria, R.K., Statistical Mechanics, chap. 12, pp. 374-442, Pergamon Press; Great Britain, (1980).
28. Huang, K., Statistical Mechanics, chap. 15 & 16, pp. 313-348, John Wiley and sons, Inc.; U.S.A., (1963).
29. Wheeler, J.C., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 28, 411-43 (1977).

30. Onsager, L., *Phys. Rev.*, 65, 117 (1944).
31. Kubo, R., *Statistical Mechanics*, chap. 5, pp. 302-60, North Holland P.C.; Amsterdam, (1974).
32. Domb, C., *Adv. Phys.*, 9, 149 (1960).
33. Irazoque, G. y Talanquer, V.A., *Transiciones de Fase y Universalidad*, {por publicar}.
34. Scesney, P.E., *Phys. Rev. B* 1, 2274 (1970).
35. Fisher, M.E., *Phys. Rev.*, 113, 969 (1959).
36. Widom, B., *J. Chem. Phys.*, 46, 3324-33 (1967).
37. Neece, G., *J. Chem. Phys.*, 47, 4112-16 (1967).
38. Clark, R.K. and Neece, G.A., *J. Chem. Phys.*, 48, 2575-82 (1968).
39. Clark, R.K., *J. Chem. Phys.*, 48, 741-8 (1968).
40. Wheeler, J.C., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 76, 308-18 (1972).
41. Blume, M., *Phys. Rev.*, 141, 517 (1966).
42. Capel, H.W., *Physica*, 32, 966 (1966).
43. Blume, M., Emery, V.J. and Griffiths, R.B., *Phys. Rev. A*, 4 (3), 1071 (1971).
44. Mukamel, D. and Blume, M., *Phys. Rev. A*, 10 (2), 610 (1974).
45. LaJzerowicz, J. and Sirvadiere, J., *Phys. Rev. A*, 11 (6), 2079 (1975).
46. LaJzerowicz, J. and Sirvadiere, J., *Phys. Rev. A*, 11 (6), 2090 (1975).
47. LaJzerowicz, J. and Sirvadiere, J., *Phys. Rev. A*, 11 (6), 2101 (1975).
48. Furman, D., Dattagupta, S. and Griffiths, R.B., *Phys. Rev. B*, 15 (1), 441 (1977).

49. Talanquer, V., Varea, C. and Robledo, A., *Phys. Rev. B* 39, 7016 (1989).
50. Chávez, J.F., Tesis de Licenciatura, UNAM, 1991.
51. Fisher, M.E., *Rept. Progr. Phys.* 30, 615 (1967).