

00583

1
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPIEDADES DE BULTO Y SUPERFICIE
DE SISTEMAS REACCIONANTES
Y ASOCIADOS.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
Que para obtener el Grado de:
DOCTOR EN QUIMICA
(Físicoquímica)
p r e s e n t a

VICENTE AGUSTO TALANQUER ARTIGAS



México, D. F.

1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

RESUMEN

En este trabajo se estudian las propiedades de bulto y superficie de sistemas multicomponentes cuyo comportamiento está determinado por la presencia de un equilibrio químico entre las especies que los constituyen. En particular se presenta el diagrama de fases global para una mezcla regular de tres especies en la que los componentes sufren un proceso de adición simple $X+Y \rightleftharpoons Z$. Los resultados obtenidos permiten identificar seis tipos generales de mezclas en las que encontramos coexistencia de tres y cuatro fases, regiones de inmiscibilidad cerradas, areotropía superior e inferior, etc. El análisis de las propiedades superficiales de este tipo de sistemas así como el de mezclas en las que uno de los componentes se auto-asocia, indica que el equilibrio químico puede participar inhibiendo o induciendo una transición de mojado, modificando el orden de la misma y alterando la naturaleza de la fase que moja. En el caso particular de sistemas anfifílicos, la evolución de las propiedades estructurales de la interfase líquido-vapor en soluciones micelares y líquido-líquido en microemulsiones, presenta características especiales que los distinguen. El desarrollo de un modelo fenomenológico para este caso permite caracterizar dos transiciones superficiales de curvado ligadas a la aparición de agregados estructurados en el seno de la solución. La naturaleza de dichas transiciones depende de las propiedades elásticas de la interfase.

ABSTRACT

We study the bulk and surface properties of multicomponent systems whose behavior depends primarily on the nature of chemical equilibrium processes taking place in the medium. The global phase diagram for a reacting regular mixture whose components react to form a third species (addition process $X+Y \rightleftharpoons Z$) is presented. Based on the nature of molecular interactions, six different general types of mixtures can be identified where interesting phenomena such as triple and quadruple points, closed-loop phase coexistence curves, upper and lower *areatropy*, etc., are found. The analysis of the surface properties of this kind of systems together with those of self-assembling mixtures shows that chemical equilibrium can intervene to induce or inhibit the wetting transition; it can also modify the order of the transition and the nature of the wetting layer. For amphiphilic systems, the evolution of the structural properties of liquid-vapor interfaces (micellar solutions) or liquid-liquid interfaces (microemulsions) exhibits particular features. We develop a phenomenological model for the characterization of two curvature-related interfacial transitions linked to the appearance of aggregates in the bulk of the solution. The nature of both transitions depends on the elastic properties of the interface.

INDICE

I.	Introducción	... 1
II.	Diagrama de fases global para sistemas reaccionantes	
II.1	Introducción	... 6
II.2	Modelo para una mezcla ternaria	... 7
II.3	Diagrama de fases global	... 11
II.3a	Mezclas $a, b \leq 0; c > 0$... 13
II.3b	Mezclas $a > 0; b, c \leq 0$... 14
II.3c	Mezclas $a, b > 0; c \leq 0$... 15
II.3d	Mezclas $a \leq 0; b, c > 0$... 16
II.3e	Mezclas $a, b, c \leq 0$... 17
II.3f	Mezclas $a, b, c > 0$... 18
II.4	Discusión, extensiones y conclusiones	... 21
III.	Propiedades de mojado en sistemas reaccionantes y asociados	
III.1	Introducción	... 26
III.2	Mezcla binaria reaccionante en contacto con una pared	... 29
III.2a	Mezclas $a > 0, b \leq 0, c > 0$... 33
III.2b	Mezclas $a, b > 0; c \leq 0$... 36
III.2c	Mezclas $a, b \leq 0; c > 0$... 38
III.2d	Mezclas $a > 0; b, c \leq 0$... 39
III.2e	Análisis y Discusión	... 41
III.3	Mezcla binaria en la que un componente se auto-asocia	... 44
III.3a	Propiedades de mojado de la mezcla binaria XY	... 47
III.3b	Propiedades de mojado de la mezcla ternaria XYW	... 58

IV.	Transiciones interfaciales de curvatura en monocapas anfifílicas	
	IV.1	Introducción ... 64
	IV.2	Modelo para la interfase ... 66
	IV.3	Consideraciones microscópicas ... 75
V.	Conclusiones generales	... 79
VI.	Perspectivas	... 82
	Referencias	... 86
	Apéndice A	... 90
	Apéndice B	... 105
	Apéndice C	... 110

I. INTRODUCCIÓN

El estudio tanto teórico como experimental de sistemas multicomponentes en los que las características principales de sus diagramas de fases y propiedades superficiales están determinadas por el establecimiento de equilibrios químicos diversos entre las especies presentes, ha resultado fundamental en el desarrollo de áreas de la química fuertemente vinculadas a la ciencia de materiales. Las propiedades de aleaciones metálicas, ciertas soluciones poliméricas, microemulsiones y soluciones micelares, dependen de manera fundamental de las condiciones de trabajo (temperatura, presión, concentración de la especies presentes), y de la naturaleza de las reacciones o equilibrios químicos y de asociación desarrollados en el medio. Resulta entonces de gran interés conocer a fondo la estructura de los diagramas de fases que les corresponden así como la naturaleza de sus propiedades superficiales, con el objeto de esclarecer la influencia específica que sobre ellos tienen las características básicas de las interacciones moleculares y los equilibrios químicos desarrollados entre las diversas especies.

La presencia de una reacción química entre los componentes de una mezcla puede dar lugar a equilibrios de fase inesperados¹, o a anomalías en el comportamiento de ciertas propiedades termodinámicas tales como la capacidad calorífica². Para muchos sistemas de este tipo las modificaciones de sus características termodinámicas básicas son experimentalmente bien conocidas. Así se sabe de soluciones sólidas que en sus casos más simples exhiben diagramas de fases que son una mera yuxtaposición de diagramas eutécticos sencillos entre los componentes puros y su compuesto (Figura I.1a)³. Sin embargo, cuando la temperatura de fusión del compuesto está por debajo de la de uno de los constituyentes puros, es posible generar sistemas en los que el compuesto funde incongruentemente (reacción de fase o peritéctica) y se tienen a diagramas de fases más complejos como el que se muestra en la Figura I.1b.

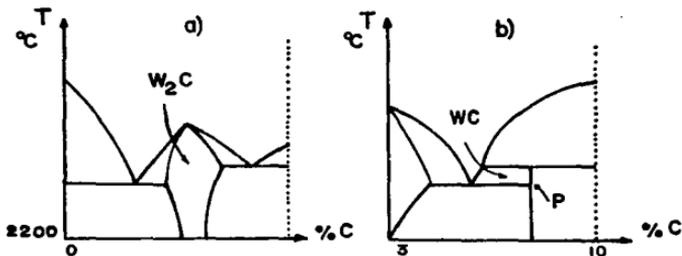


Figura 1.1. a) Diagrama de fases para el sistema Carbón-Tungsteno a bajas concentraciones de carbón (Compuesto tipo W_2C). b) Diagrama de fases para la misma aleación en la región de concentración del punto peritectico (P) (Compuesto tipo WC).

Por otra parte, en algunos sistemas poliméricos la polimerización de un componente o la asociación del polimero formado y su disolvente, puede dar lugar a equilibrios de fase inesperados que resultan muy susceptibles a variaciones en la presión, la naturaleza del disolvente y el peso molecular del polimero (ver Figura 1.2a)⁴. En otro caso, para las mezclas de compuestos polares o anfifílicos la formación de entidades unidas por puentes de hidrógeno o la micelización, puede generar diagramas de fase que exhiben puntos críticos de cosolución inferior y superior (Figura 1.2b)⁵.

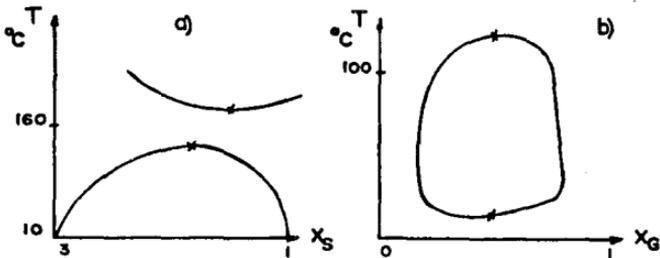


Figura 1.2. a) Diagrama de fases para la mezcla binaria Trifenilmetano-Azulfre. b) Diagrama de fases para el sistema m-Toluidina-Glicerina.

Las peculiaridades de las propiedades superficiales de este tipo de sistemas son también bastante conocidas. Así, por ejemplo, desde hace mucho tiempo se sabe que en soluciones de especies anfífilas el comportamiento de la tensión superficial frente a variaciones de concentración sufre un cambio drástico al alcanzar la denominada concentración micelar crítica (CMC)⁶. Este fenómeno, junto con cambios en la conductividad, el volumen específico y la presión osmótica de la solución, se asocia normalmente con la formación de entidades micelares pero desde el punto de vista teórico está pobremente caracterizado. El grado en que la formación de micelas condiciona las propiedades superficiales o viceversa es un punto abierto a discusión y a la espera de abordajes alternativos.

En el mismo camino, recientemente se ha puesto un énfasis especial en el estudio de las propiedades de mojado de mezclas multicomponentes en las que las especies presentes pueden auto-asociarse o generar estructuras de agregación complejas. Los resultados experimentales parecen indicar que las características propias de los sistemas simples se ven drásticamente modificadas en estos casos, y se observan alteraciones en los regímenes de mojado⁷⁻⁹ y, posiblemente¹⁰, variaciones en el orden de la transición de mojado correspondiente.

La necesidad de comprender esta enorme diversidad de comportamientos ha motivado en los últimos años el desarrollo de modelos que buscan analizar y justificar la presencia de anomalías como las descritas. La mayoría de ellos, aunque comparten características comunes, se avocan al estudio de casos particulares para los que resultan exitosos. Tenemos así una gran cantidad de trabajo teórico encaminado a la comprensión de las propiedades termodinámicas de bulto de sistemas anfífilos (para una revisión del tema puede consultarse la referencia 11), poliméricos¹² y aleaciones sólidas¹, y en menor proporción investigaciones enfocadas al análisis de sus propiedades superficiales¹³⁻¹⁵. Sin embargo, en muy pocos de ellos se explota el hecho de que las características observadas pueden atribuirse a la presencia de un equilibrio químico que da lugar a la formación de nuevas especies en solución, o se destaca la posibilidad de que la

alteración de las propiedades superficiales pueda ser un indicador importante de la generación de agregados estructurados en el seno de la misma.

En este contexto sería conveniente definir con precisión cuales son los objetivos de este trabajo y el camino que seguiremos para alcanzarlos. Así, esperamos:

- Generar una visión global de las consecuencias de introducir una condición de equilibrio químico entre las especies de una mezcla multicomponente sobre las propiedades de bulto y superficie de la misma.
- En el caso particular de sistemas en los que encontramos especies anfífilas, establecer un vínculo posible entre su comportamiento superficial y la generación de agregados micelares o estructuras bicontinuas.

Para cumplir con el primer objetivo nos serviremos esencialmente de un modelo simple para sistemas multicomponentes que puede pensarse como un modelo para mezcla regular, o como una aproximación en campo medio para modelos tipo Ising generalizados si se satisfacen las condiciones adecuadas. Aunque la mayoría de los resultados que presentaremos se centrarán sobre estos casos, también señalaremos la naturaleza de los resultados obtenidos al trabajar con modelos que permiten considerar tamaños diferentes para las especies en solución (van der Waals).

El segundo punto lo abordaremos desarrollando un modelo fenomenológico para estudiar el comportamiento de la región interfacial en sistemas anfífilos, para después tratar de justificar las conclusiones derivadas de este primer acercamiento al problema a partir de modelos microscópicos sencillos.

En ambos casos, aún cuando las técnicas de trabajo son distintas, subyace el interés por comprender los mecanismos a través de los cuales una reacción química, una asociación o la agregación de

especies condiciona el comportamiento termodinámico global de un sistema.

La presentación de este trabajo se ha organizado de la siguiente manera. En el capítulo II se definen las características generales del modelo para sistemas reaccionantes y asociados, y se presentan los resultados obtenidos a partir de un estudio global del comportamiento de sus fases uniformes. En la medida que los resultados de este trabajo se han publicado recientemente en una revista especializada, se ha optado por incluir sólo un resumen de los puntos más relevantes dejando al lector la opción de consultar la referencia original cuya copia se encuentra en el Apéndice A. El análisis de las propiedades superficiales de este modelo y derivaciones relacionadas se incluyen en el capítulo III, en el cual pueden distinguirse dos grandes secciones: sistemas reaccionantes y sistemas auto-asociados. El trabajo de este capítulo fue desarrollado en colaboración con dos estudiantes, Pedro Roquero y César Pérez, y los cálculos y detalles particulares aparecerán en sus correspondientes tesis de licenciatura (los artículos asociados se encuentran en preparación); es por ello que aquí sólo se resaltan los resultados más importantes y generales. El capítulo IV se ha dedicado al estudio particular de un modelo fenomenológico para la interfase en un sistema anfifílico el cual fue descrito por primera vez en la publicación que se incluye en el Apéndice B. Finalmente se presentan, la recopilación de las conclusiones generales de esta tesis y las sugerencias para trabajo futuro.

II. DIAGRAMA DE FASES GLOBAL PARA SISTEMAS REACCIONANTES

II.1 Introducción

Las ventajas de tomar en cuenta la presencia de ciertos equilibrios químicos entre los componentes de un sistema para explicar sus propiedades fueron explotadas por primera vez por Gitterman, Steinbeck¹⁶ y Albeck¹⁷ en el estudio de la transición metal-dieléctrico que es característica de algunos materiales. Sus ideas les permitieron analizar la estabilidad de mezclas binarias de isómeros químicos¹⁸, y fueron aprovechadas por Wheeler y Corrales¹ para generar dos modelos simples que ilustran con claridad la naturaleza de las modificaciones que pueden presentarse en los diagramas de fases de mezclas restringidas por una condición de equilibrio químico.

En su trabajo, Corrales y Wheeler señalan un método geométrico muy atractivo para considerar el efecto de una condición de equilibrio químico sobre las propiedades de una mezcla de varios componentes que se comportarían de manera independiente en ausencia de esta restricción. El procedimiento consiste básicamente en realizar el análisis topológico de las intersecciones de las hipersuperficies de coexistencia y criticalidad asociadas a un modelo para la mezcla de componentes independientes, y la superficie de equilibrio químico de interés. Los diagramas de fases correspondientes exhiben las peculiaridades propias de dichas intersecciones.

Este punto de vista facilita el análisis de las propiedades termodinámicas de una mezcla reactiva y es el que seguiremos en esta parte del trabajo. Para ello construiremos un modelo simple para una mezcla binaria cuyos componentes reaccionan entre sí para formar una tercera especie (proceso de adición $X+Y \rightleftharpoons Z$), y generaremos el diagrama de fases global que le corresponde. El análisis de sus características nos proporcionará una idea clara del tipo de fenómenos que pueden ser inducidos por la presencia de un equilibrio químico.

II.2 Modelo para una mezcla ternaria

Consideremos un sistema ternario constituido por especies X, Y y Z entre las cuales se establece el equilibrio químico:



caracterizado por una constante de equilibrio

$$K_{eq} = e^{-(\mu_z^0 - \mu_x^0 - \mu_y^0)/kT} = e^{-\Delta G^0/kT} \quad (2.2)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y $\Delta G^0 = \mu_z^0 - \mu_x^0 - \mu_y^0$ es la energía libre de Gibbs estándar para el proceso (2.1) referida a un estado de solución ideal hipotético ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$).

Un modelo de mezcla regular para el sistema queda definido por una energía libre G de la forma:

$$G = NkT [x \ln x + y \ln y + z \ln z] + N [ayz + bxz + cxy] + N [\mu_x^0 x + \mu_y^0 y + \mu_z^0 z] \quad (2.3)$$

donde $N = N_x + N_y + N_z$; x, y, z son las fracciones molares de las tres especies (N_i/N , $i=x, y, z$), y a, b y c son parámetros fenomenológicos que representan la energía de mezclado de pares de partículas Y-Z, X-Z y X-Y, respectivamente.

Es importante señalar que la expresión (2.3) también corresponde a la energía libre en la aproximación de campo medio para un modelo de Ising espín-1 generalizado. Esto resulta de interés pues el diagrama de fases global para fases uniformes (ferromagnéticas)¹⁹ y ordenadas (antiferromagnéticas)²⁰ se conoce muy bien, y ha sido ampliamente explotado por nuestro grupo de trabajo²¹.

Dados los valores de los parámetros físicos a , b y c , los diagramas de fase de cada sistema particular se generan realizando un análisis termodinámico del comportamiento de todo posible estado de equilibrio. Para una temperatura dada los estados de coexistencia se detectan imponiendo la restricción de igualdad de potenciales químicos $\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T, N_j \neq i}$ entre las especies presentes. Estas condiciones, cuando se aplican a las relaciones específicas obtenidas de la ecuación (2.3):

$$\begin{aligned} \mu_x &= (\partial G / \partial N_x)_{T, N_y, N_z} = kT \ln x + bz + cy - W + \mu_x^0 \\ \mu_y &= (\partial G / \partial N_y)_{T, N_x, N_z} = kT \ln y + az + cx - W + \mu_y^0 \\ \mu_z &= (\partial G / \partial N_z)_{T, N_x, N_y} = kT \ln z + ay + bx - W + \mu_z^0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde $W = ayz + bxz + cxy$,

permiten la caracterización de los diferentes diagramas de fase asociados al modelo de tres componentes. La condición $x+y+z=1$ reduce el número de variables independientes, y en general resulta conveniente elegir las diferencias $\mu_1 = \mu_x - \mu_z$, $\mu_2 = \mu_y - \mu_z$ como campos termodinámicos de trabajo.

La presencia de un equilibrio químico adicional entre las diversas especies introduce una nueva condición que debe tomarse en cuenta. Para el proceso general:



la ley de acción de masas

$$p\mu_z = m\mu_x + n\mu_y \quad (2.5)$$

debe satisfacerse en toda fase en coexistencia. En particular si $m=n=p=1$, de (2.4) y (2.5), la relación

$$KT \ln \left[\frac{z}{xy} \right] = a(z-y) + b(z-x) + c(x+y) - W - \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (2.6)$$

donde $z=1-x-y$, aparece como restricción a considerar.

El diagrama de fases global para el modelo de Ising espín-1 en el que todas las especies se consideran independientes consiste de un conjunto de hipersuperficies críticas y de coexistencia ligadas a un espacio de cinco dimensiones definido por a , b , c y dos diferencias de potenciales químicos independientes¹⁹. Su estructura es análoga a la que corresponde al diagrama de fases global del modelo de mezcla regular que aquí empleamos, y la imposición de una condición de equilibrio químico adicional (2.6) no da lugar a la aparición de nuevas fases, estados de coexistencia o puntos críticos; el análisis sólo debe restringirse a la intersección de la superficie definida por (2.6) y las hipersuperficies de coexistencia originales. La naturaleza de estas intersecciones puede ser variada y da lugar a comportamientos "inesperados" si se comparan con los asociados a la mezcla binaria X-Y correspondiente pero sin reaccionar.

La caracterización global del diagrama de fases para el modelo que planteamos implica analizar todas las posibilidades de coexistencia de fases en un espacio de energía definido por tres parámetros "físicos" a , b , c , y dos parámetros "químicos" ΔH° y ΔS° , los cuales supondremos independientes. Esta consideración puede tomarse como válida para reacciones químicas en las que la formación del producto Z implica una reorganización total de la estructura original de los reactivos, o procesos de asociación que dependen de la formación de enlaces direccionales y específicos (interacciones fuertes y de corto alcance²²; puentes de hidrógeno, por ejemplo).

En la presentación de resultados que incluimos a continuación, y para simplificar la discusión de los mismos, es conveniente adoptar una normalización de los parámetros "físicos" tal que:

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

Esto no tiene influencia alguna sobre las características de los diagramas de fase obtenidos, en la medida que multiplicar la ecuación (2.3) por un factor positivo tan sólo modifica la escala de temperatura. De la misma manera introducimos las actividades normalizadas

$$\zeta_x = \frac{e^{\mu_x/kT}}{\zeta} \quad \zeta_y = \frac{e^{\mu_y/kT}}{\zeta} \quad \zeta_z = \frac{e^{\mu_z/kT}}{\zeta} \quad (2.7)$$

con
$$\zeta = e^{\mu_x/kT} + e^{\mu_y/kT} + e^{\mu_z/kT},$$

pues simplifican la representación de los diagramas de fase en un sistema de coordenadas baricéntrico¹⁹ (lo mismo sucede con x, y, z, y a, b, c, pues x+y+z=1 y se elige |a|+|b|+|c|=1).

II.3 Diagrama de fases global

En esta presentación constreñiremos nuestro estudio al comportamiento de fases uniformes, excluyendo deliberadamente la posibilidad de tener estados ordenados (antiferromagnéticos) y dejando para después el análisis de las propiedades superficiales correspondientes.

La descripción y discusión de resultados se ha dividido en seis secciones considerando la naturaleza de la interacción entre moléculas reactivas Y y X (parámetro c) y entre éstas y su producto Z (parámetros a y b, respectivamente). La secuencia elegida para la exposición se basa en consideraciones de simplicidad y simetría, y desde ese punto de vista puede parecer poco sistemática. Hemos preferido facilitar la comprensión de los resultados sobre la posibilidad de, en el contexto del trabajo realizado previamente con este modelo^{19,20}, seguir un orden en apariencia más lógico.

Aprovechando el hecho de que los resultados en extenso de este trabajo se han publicado recientemente en una revista especializada²³, a continuación sólo presentaremos un resumen de los rasgos más relevantes que caracterizan a cada tipo de mezcla refiriendo al lector al artículo incluido en el apéndice A donde encontrará la justificación de los aspectos cuantitativos de que nos serviremos, y las figuras a las que haremos referencia. Es importante señalar también que muchas de las fronteras de coexistencia delineadas en las figuras de dicho apéndice, han sido bosquejadas a partir del conocimiento de la estructura y localización de las superficies de coexistencia y criticalidad del modelo de base, y de la naturaleza de sus intersecciones con la superficie de equilibrio químico elegida; en ese sentido su carácter es sólo indicativo. En la descripción que procede, los sistemas más ampliamente estudiados son aquellos definidos por parámetros de interacción que guardan ciertas simetrías. Con el fin de facilitar la lectura, en la siguiente tabla se resumen los rasgos más relevantes que caracterizan a los diferentes tipos de mezclas.

TABLA 1 Características de los parámetros energéticos asociados a los diagramas de fases descritos en las diferentes secciones de este capítulo (primera columna). La cuarta columna señala los rasgos más relevantes de los diagramas esbozados en las figuras correspondientes (última columna). La notación señala: A (areátropo), C (crítico), I (inferior), P (punto), Q (cuádruple), S (superior), T (triple).

SECCIÓN	PARÁMETROS FÍSICOS	PARÁMETROS QUÍMICOS	RASGOS RELEVANTES	FIG.
II.3a	a=bs0, c>0	$\Delta H^{\circ} \geq c-1, \Delta S^{\circ}$ $\Delta H^{\circ} < c-1, \Delta S^{\circ} < \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$	PCS	3
			PCS-PCI	4
(Las mezclas no simétricas pueden exhibir también puntos triples. Fig. 6)				
II.3b	b=c=0, a>0	$\Delta H^{\circ} \neq 0, \Delta S^{\circ}$ $\Delta H^{\circ} > 0, \Delta S^{\circ} > \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$	PCS	8
			PCS-PCI	
(Las mezclas no simétricas pueden exhibir también puntos triples)				
II.3c	a=b>0, c=0	$\Delta H^{\circ} < (c/2-1), \Delta S^{\circ} < \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} = \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} > \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta H^{\circ} \geq (c/2-1), \Delta S^{\circ} < \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} = \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} > \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$	AS	9b
			ACS	9c
			PCS	9d
			AS-AI	10b
			ACS-AI	10c
			PCS-AI	10d
(Las mezclas simétricas con $-1 < c < -0.75$ y las no simétricas también exhiben puntos triples. Fig. 11)				
II.3d	b=c>0, a=0	$\Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}$	PCS	12
(Las mezclas simétricas con $-1 < c < -0.75$ y las no simétricas también exhiben puntos triples. Fig. 11)				
II.3e	$-\frac{1}{6} < a=bs0, -1 < c < -\frac{2}{3}$	$\Delta H^{\circ} \in (\frac{5}{2}c+1), \Delta S^{\circ} < \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta H^{\circ} < (\frac{5}{2}c+1), \Delta S^{\circ} < \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} = \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} > \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta H^{\circ} \geq (\frac{5}{2}c+1), \Delta S^{\circ} < \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} = \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$ $\Delta S^{\circ} > \Delta S_{\text{C}}^{\circ}$	AS-PCI	13
			AS	9b
			ACS	9c
			PCS	9d
			AS-AI	10b
			ACS-AI	10c
(Las mezclas no simétricas pueden presentar regiones cerradas de inmiscibilidad)				
II.3f	a=b>0 0 < c < 0.294	$\Delta H^{\circ} \geq 0$ $\Delta H^{\circ} < 0$ $\Delta H^{\circ} \geq 0$ $\Delta H^{\circ} < 0$ $\Delta H^{\circ} \geq 0$ $\Delta H^{\circ} > 0$ $\Delta H^{\circ} \geq 0$ $\Delta H^{\circ} < 0$	PCS, PT, AS, ACS	14
			PCS, PT, AS, ACS	15
			PCS, PT, AS, ACS	17
			PCS, PT, AS, ACS	18
			PCS, PT, ACS	14
			PCS, PT, ACS	15
			PCS, PT, PQ	20
PCS, PT, PQ, PCI	21			

II.3a Mezcla segregante XY ($c > 0$). El producto Z es afín a ambos componentes ($a, b > 0$)

En este tipo de sistemas la formación del producto Z establece una competencia entre las tendencias segregantes de los reactivos y su afinidad común por el producto. En esta situación cae uno de los casos estudiados por Corrales y Wheeler¹, que se considera adecuado para describir, en una primera aproximación, el comportamiento de mezclas cuyos componentes pueden asociarse a través de puentes de hidrógeno (siempre y cuando se considere que la formación de la especie asociada y su interacción con las especies libres, es el fenómeno que determina las características peculiares de estas mezclas). La aparición de zonas de inmiscibilidad cerradas limitadas por dos puntos críticos de cosolución inferior y superior (PCCI y PCCS) es el rasgo más distintivo de este tipo de sistemas.

Para mezclas simétricas en las que $a=b$ pueden distinguirse dos casos principales:

a) Si la entalpía estándar $\Delta H^\circ > (c-1)$ (reacción desfavorecida a bajas temperaturas), los diagramas de fase correspondientes exhiben una región de coexistencia de dos fases que se extiende desde $T=0$ hasta un PCCS cuya temperatura depende de ΔS° ($kT_c/c \rightarrow 1/2$ si $\Delta S^\circ/k \rightarrow -\infty$).

b) Para $\Delta H^\circ < (c-1)$, sin embargo, existe un valor crítico de ΔS° debajo del cual aparecen dos puntos críticos a diferentes temperaturas, como resultado de la competencia entre los términos entálpico (que favorece la miscibilidad a temperatura baja) y entrópico (que favorece la segregación).

Los diagramas de fases correspondientes a este segundo caso se presentan en las figuras 4a y 4b (Apéndice A) donde se ha elegido una representación del tipo $(kT/c, X_x)$ con

$$X_x = (N_x + N_z) / N_T$$

y $N_T = N_x + N_y + 2N_z$. X_x es así una fracción mol aparente del componente X que mide la cantidad de dicha especie que encontraríamos presente en ausencia de reacción.

En las figuras 4c y 4d se ilustran las intersecciones en un espacio temperatura-actividad de las superficies de equilibrio químico y coexistencia que dan lugar al comportamiento ilustrado en 4a y 4b. En ellas se ve que el efecto de incrementar ΔS° sobre la localización de los puntos críticos depende de ΔH° , siendo el punto crítico superior el más afectado para valores altos de este parámetro.

La simetría de los diagramas de fase se pierde en cuanto se abandona la zona simétrica ($a=b$), y existen valores extremos de estos parámetros (para c muy pequeña) para los cuales pueden encontrarse estados de coexistencia de tres fases que se superponen a los diagramas antes descritos (Figura 6c y 6d).

II.3b Mezcla no segregante XY ($c=0$). El producto Z es afín a sólo un componente ($b=0, a>0$).

El comportamiento de fases de estos sistemas está controlado por la diferencia de afinidades que muestra el producto Z hacia cada uno de los reactivos de que proviene. En ausencia de reacción la mezcla sería uniforme a toda temperatura, pero la presencia de Z puede inducir, bajo condiciones adecuadas, comportamientos similares a los descritos en la sección anterior (la formación de Z induce segregación).

En mezclas simétricas ($b=c$) encontramos de nuevo dos posibilidades:

a) Para $\Delta H^\circ < 0$ el sistema exhibe una región de coexistencia de dos fases que se extiende desde $T=0$ hasta un PCCS cuya temperatura depende de ΔS° ($kT_c/a \rightarrow 1/2$ si $\Delta S^\circ/k \rightarrow \infty$). En $\Delta H^\circ = \Delta S^\circ = 0$, el PCCS desaparece en $T=0$.

b) Si $\Delta H^{\circ} > 0$, existe un valor mínimo de ΔS° a partir del cual se detecta una separación de fases. Por encima de él la mezcla presenta una región de solubilidad reentrante acotada por dos puntos críticos (PCCS y PCCI) localizados a composiciones diferentes (Figura 8, Apéndice A). En este caso es ΔS° quien favorece la formación de Z y puede dominar a temperaturas elevadas.

En las zonas no simétricas se mantiene el comportamiento de fases descrito salvo para valores extremos de b y c (a pequeño), en los que aparecen puntos triples semejantes a los esquematizados en las figuras 6c y 6d.

El mismo tipo de descripción se aplicaría para una mezcla en la que el producto Z fuese afín a Y ($a \leq 0$) y no a X ($b > 0$).

II.3c Mezcla no segregante XY ($c \leq 0$). El producto Z no es afín a los dos componentes ($a, b > 0$).

Aunque en este caso la mezcla inicial XY no presenta tendencia alguna a la segregación, la formación del producto Z puede inducirla. Para $c=0$, Corrales y Wheeler¹ mostraron que bajo circunstancias adecuadas este tipo de sistemas exhiben un fenómeno interesante al que llamaron *areotropía* (reaccionar sin cambio). Su presencia es común en sistemas reales cuyos diagramas de fases se caracterizan por la existencia de una temperatura máxima de fusión, a la cual dos fases distintas pero con la misma composición aparente X_x coexisten (el producto funde congruentemente). Como veremos, un fenómeno similar puede presentarse al disminuir la temperatura (*areotropía inferior*) y ambos casos pueden verse acompañados por la presencia de estados de coexistencia de tres fases.

En mezclas simétricas ($a=b$) pueden distinguirse dos casos generales:

a) Para $\Delta H^{\circ} < (c/2-1)/2$, las mezclas de interés presentan dos regiones de coexistencia de dos fases en las que el producto Z se

segrega de ambos reactivos. La estructura del diagrama de fases a temperatura elevada depende del valor de ΔS° . Para $\Delta S^\circ < \Delta S_c^\circ$, donde

$$\Delta S_c^\circ/k = 3 \ln 2 - \frac{1}{2} - \frac{4c}{(2+c)} + \frac{8\Delta H^\circ}{(2+c)}$$

ambas regiones de coexistencia se encuentran en un areátropo típico donde la transición de fases implica una discontinuidad en la fracción mol de Z para la misma X_x y T (Figura 9b). Si $\Delta S^\circ = \Delta S_c^\circ$, se tiene *areatropia crítica* y dicha transición se da de manera continua (Figura 9c). Finalmente, para $\Delta S^\circ > \Delta S_c^\circ$ aparecen dos PCCS que limitan las zonas de coexistencia (Figura 9d).

b) Si $\Delta H^\circ > (c/2-1)/2$, el sistema siempre es uniforme a $T=0$ y las zonas de segregación aparecen a temperaturas intermedias. De hecho surgen a través de un areátropo inferior que localizado en $T=0$ para $\Delta H^\circ = (c/2-1)/2$, persiste hasta alcanzar un valor crítico de la entalpía estándar. El comportamiento a temperaturas elevadas está de nuevo gobernado por ΔS° y exhibe las mismas características ya descritas en el inciso a) (Figuras 10b-d).

Para valores extremos del parámetro c, los diagramas de fases pueden exhibir puntos triples (Figura 11) que persisten fuera de la región simétrica, donde las características del comportamiento areatrópico se mantienen manifestando la asimetría correspondiente.

II.3d Mezcla segregante XY ($c > 0$). El producto Z es afín a sólo un componente ($a \leq 0, b > 0$).

Dada la naturaleza segregante de la mezcla, este caso, junto con su equivalente ($a > 0, b \leq 0$), no exhibe ningún tipo de comportamiento inesperado.

En mezclas simétricas ($b=c$) se tiene una región de coexistencia de dos fases cuya localización depende del valor de ΔH° :

a) Para $\Delta H^\circ < (a/2-1)/2$ el diagrama de fases está condicionado por la coexistencia de dos fases puras en X y Z para $T=0$ (Figura 12a) (la presencia del producto aumenta la solubilidad de los reactivos).

b) Para $(a/2-1)/2 < \Delta H^\circ < 0$, la coexistencia a $T=0$ comienza a darse entre la fase de X pura y una fase cada vez más rica en el reactivo Y (Figura 12b).

c) Para $\Delta H^\circ \geq 0$, la formación del producto es desfavorecida al grado de sólo tener una segregación típica entre reactivos XY (Figura 12c).

En todos los casos el valor de ΔS° condiciona la temperatura del PCCS.

De nuevo, como en la sección anterior, para valores extremos del parámetro negativo (a) podemos encontrar estados de coexistencia de tres fases cuya naturaleza es similar a la esquematizada en una de las ramas de la Figura 11b. No existe ningún rasgo adicional que caracterice particularmente a las mezclas no simétricas.

II.3e Mezcla no segregante XY ($c \leq 0$). El producto Z es afín a ambos componentes ($a, b \geq 0$).

La afinidad entre todas las especies presentes en este tipo de mezclas reduce considerablemente la posibilidad de encontrar segregación de fases. Sin embargo puede verse que para valores de c cercanos a -1 los diagramas de fase exhiben areatropía inferior y superior, mientras que para c cercano a cero (fuera de la región simétrica $a=b$) se presentan regiones cerradas de inmiscibilidad acotadas por sendos PCCI y PCCS.

El comportamiento de fases de mezclas localizadas en el intervalo $-2/3 < c < -1$ es básicamente el ya descrito en la sección II.3c y que asociamos con el fenómeno de areatropía. Sólo resulta importante remarcar que en estos sistemas no hay posibilidad de localizar puntos triples, y que para ΔH° suficientemente negativo ($\Delta H^\circ < (5c/2+1)/2$) la

región de segregación de fases a baja temperaturas típica de las Figuras 9b-d puede perderse, y ser reemplazada por dos PCCI (Figura 13).

Para aquellos sistemas caracterizados por valores de los parámetros a y b tales que $-2/3 < a, b < -1$, se encuentran zonas de segregación de dos fases que se extienden hasta $T=0$ siempre y cuando la entalpía estándar no sea muy negativa. Sin embargo, cuando la formación del producto se ve muy favorecida ($\Delta H^\circ < 0$), pueden generarse zonas de solubilidad reentrante semejantes a las descritas en la sección II.3a.

II.3f Mezcla segregante XY ($c > 0$). El producto Z no es afín a los dos componentes ($a, b > 0$).

Este tipo de mezclas exhiben el comportamiento de fases más rico de todos los que describiremos. Su presentación se ha dejado al final pues muchos de los rasgos individuales discutidos anteriormente aparecen aquí de manera combinada. En general, los diagramas de fases muestran las consecuencias de las tendencias segregantes de reactivos y producto. Encontramos así, areatropía superior, coexistencia de tres y cuatro fases, regiones cerradas de inmiscibilidad, etc. En los párrafos siguientes haremos una descripción de las características que corresponden a mezclas simétricas ($a=b$) en la medida que son representativas de casi todo el conjunto de casos de interés.

Para sistemas localizados en el intervalo $0 < c < 0.294$ podemos distinguir dos situaciones:

a) Si $\Delta H^\circ \geq 0$, existe un valor de $\Delta S^\circ = \Delta S_t^\circ$ por abajo del cual se presenta una segregación de fases típica (Figura 14b) (la formación del producto no es favorecida). Para $\Delta S^\circ > \Delta S_t^\circ$, hay la posibilidad de encontrar dos puntos de coexistencia de tres fases separados por una región en la que el producto Z se segrega de los reactivos (Figura 14c). A medida que ΔS° se incrementa, el punto triple de alta temperatura se recorre hasta alcanzar el punto crítico y dar lugar a un areátropo (Figura 14d). El

comportamiento subsiguiente es típico del fenómeno *areatrópico*: *areátropo* \rightarrow *areátropo* crítico \rightarrow PCCS (Figura 14e). El punto triple de baja temperatura se desplaza hacia $T=0$ en el proceso de aumentar ΔS° .

b) Cuando la reacción se favorece tomando $\Delta H^\circ < 0$, es posible encontrar coexistencia de fases puras X y Y con una fase pura Z para $T=0$ y todo valor de ΔS° . Cuando este parámetro es pequeño la segregación producto-reactivos se ve acotada por un punto triple (Figura 15b), el cual se desplaza hacia el punto crítico al incrementar ΔS° , recuperándose el comportamiento *areatrópico* posteriormente (Figuras 15c y 15d).

En el intervalo $0.294 < c < 0.346$ los diagramas de fases son más complicados por la posible presencia de un punto de coexistencia de cuatro fases. El comportamiento observado a bajas temperaturas es muy similar al descrito en los incisos a) y b) para $\Delta H^\circ \geq 0$ y $\Delta H^\circ < 0$, respectivamente. Sin embargo, la evolución a altas temperaturas puede dar lugar a estructuras tan complejas como las esquematizadas en las Figuras 17 ($\Delta H^\circ \geq 0$) y 18 ($\Delta H^\circ < 0$). En ambos casos, los estados de coexistencia de tres fases de alta temperatura desaparecen a través de un *areátropo* crítico, del cual nacen dos PCCS y no un *areátropo* simple.

Si se tiene $0.346 < c < 0.71$, los diagramas de fases se simplifican de nuevo y se generan estructuras como las presentes en las Figuras 15 y 16, con la única diferencia de que los puntos triples desaparecen en un *areátropo* crítico y no en uno simple. En el intervalo $0.346 < c < 0.6$ pueden encontrarse valores de ΔH° que dan lugar a comportamientos más complejos que señalan la cerrada competencia entre las tendencias segregantes de reactivos y productos en esta región (Figura 19).

Finalmente, para sistemas cuyo parámetro c es tal que $0.71 < c < 1$ (domina la segregación de reactivos), los diagramas de fases exhiben características peculiares. Para $\Delta H^\circ \geq 0$, la evolución típica a medida que ΔS° se incrementa se muestra en la Figura 20 donde encontramos

estados de coexistencia de cuatro fases. Por otro lado, si $\Delta H^{\circ} < 0$ el comportamiento global se modifica drásticamente no sólo por el comportamiento característico de bajas temperaturas cuando se favorece la formación de Z (Figura 21), sino también por la manera en la que el punto cuádruple evoluciona con ΔS° . En este caso, este estado de coexistencia múltiple desaparece a través de un *areátropo* cuya naturaleza corresponde a un punto crítico doble¹⁹ (Figura 21c), generando dos PCCS y una región de solubilidad reentrante (Figura 21d).

En las zonas no simétricas vecinas a este intervalo los cuádruples son reemplazados por puntos triples y favorecer la formación del producto ($\Delta H^{\circ} < 0$, $\Delta S^{\circ} > 0$) puede dar lugar a diagramas de fases muy interesantes (Figura 22). En general, no se encuentra ningún otro rasgo peculiar que caracterice a las mezclas cuyos parámetros se encuentran fuera de la región simétrica ($a=b$).

II.4 Discusión, extensiones y conclusiones

Los resultados que hemos obtenido (ver Tabla 1 para un resumen) muestran con claridad la naturaleza de las modificaciones que puede sufrir el comportamiento de fases de un sistema en el que las especies presentes están involucradas en algún tipo de equilibrio químico. La aparición de puntos *areátricos* inferiores y superiores, regiones de solubilidad reentrante, coexistencias múltiples, etc., y su evolución al modificar la temperatura se explica en términos de las características de los parámetros de interacción molecular (a, b, c), y la competencia de los factores entálpico y entrópico que gobiernan al equilibrio químico de interés. Así, por ejemplo, la presencia de regiones de inmiscibilidad cerradas en mezclas XY con carácter segregante (II.3a y II.3f) sólo puede lograrse favoreciendo a bajas temperaturas la formación de un producto afín a sus componentes ($\Delta H^\circ < 0$), pero desfavoreciendo su presencia a temperaturas elevadas ($\Delta S^\circ < 0$). En mezclas no segregantes (II.3b y II.3e), por el contrario, se busca la presencia de un producto poco afín a los reactivos que no se forme a bajas temperaturas ($\Delta H^\circ > 0$) pero se vea favorecido por el incremento de este parámetro ($\Delta S^\circ > 0$).

El comportamiento general de cada tipo de mezcla puede entonces incluirse en la mayoría de los casos a partir del conocimiento de:

- a) Las características básicas de la mezcla reactiva XY (segregante, $c > 0$; no segregante, $c < 0$).
- b) La naturaleza de la interacción del producto con los reactivos (a,b).
- c) Las características de la entalpía estándar que gobierna la formación del producto a bajas temperaturas, y de la entropía estándar que lo determina a temperaturas elevadas.

Por otro lado es importante señalar que aunque no hemos puesto atención especial en enfatizar la conectividad entre las diferentes regiones del espacio energético definido por los parámetros físicos a, b, c, el tránsito de un tipo de mezcla a otro puede realizarse de manera continua.

En la medida que el diagrama de fases global para el sistema reactivo (o asociado) se ha extraído de la solución general para un modelo de mezcla regular con tres componentes independientes, es de esperar que modificar los detalles del equilibrio químico considerado no introduzca cambios sustanciales en la naturaleza de los rasgos que caracterizan a cada diagrama de fases. De hecho hemos utilizado un modelo como este²⁴ para estudiar las propiedades de soluciones micelares, proponiendo la presencia de tres especies: agua (A), anfifilo (J) y una entidad micelar (M) que aparece como producto de la asociación



donde p es el número de agregación de la micela (ésta manera de proceder es común en tratamientos denominados de termodinámica molecular²⁵). Los resultados obtenidos cuando los parámetros de interacción favorecen que el agua se segregue de las especies anfifílicas libres ($c > 0$), pero sea afin a la especie micelar ($b < 0$), son semejantes a los descritos en la sección II.3a donde se obtienen regiones de solubilidad reentrante (Fig II.4.1)²⁴.

Como puede verse el diagrama de fases presenta un punto crítico inferior a muy altas concentraciones de anfifilo, en total desacuerdo con los resultados experimentales para este tipo de sistemas²⁶. Aunque esto es indicativo de que la presencia del PCCI se vincula más con la asociación de especies acuosas y anfifílicas que con el fenómeno de micelización, su existencia nos ilustra la manera en que podemos servirnos de modelos como éstos para estudiar las propiedades de sistemas reales.

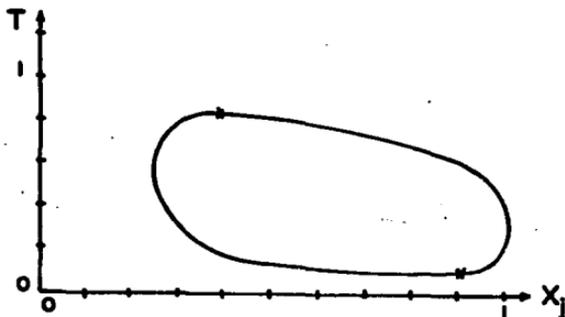


Figura II.4.1 Diagrama de fases para una solución micelar con $a=0$, $b=-0.4$, $c=0.6$ y $\Delta G^0=-0.1$.

Bajo un esquema similar hemos estudiado las propiedades de un modelo de van der Waals^{27,28} para tres especies buscando reproducir las características generales de soluciones poliméricas, mezclas cuyos componentes se asocian por puentes de hidrógeno y soluciones micelares. Para este modelo el comportamiento de fases se ve enriquecido por el juego adicional que introducen los factores de volumen de exclusión por diferencias de tamaños entre las partículas.

El modelo resulta particularmente exitoso en el estudio de soluciones poliméricas en las que el polímero (P) se forma *in situ*



o donde la macromolécula ya formada se asocia con su disolvente (S)



a pesar de la suposición de que el número de agregación es único y constante.

Puede así estudiarse el efecto de la presión, el número de agregación del polímero, su tamaño y la naturaleza del disolvente, sobre las características de los diagramas de fases. Los resultados coinciden cualitativamente con los encontrados experimentalmente como puede comprobarse en la Figura II.4.2 donde mostramos la evolución típica de las regiones de coexistencia al variar la presión²⁸.

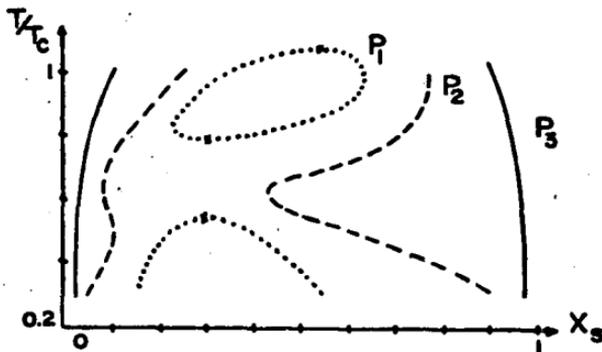


Figura II.4.2 Efecto de la presión sobre la solubilidad de un polímero en el modelo de van der Waals sujeto a una condición de equilibrio químico; $P_1 > P_2 > P_3$.

La formación de dos zonas de inmiscibilidad independientes a altas presiones, y su fusión para dar lugar a una estructura de "reloj de arena" al disminuir este parámetro, es característica de sistemas poliméricos²⁹.

Como se ve, la aplicación de consideraciones de equilibrio químico puede resultar muy útil y poderosa para estudiar las propiedades de sistemas complejos. Si bien es cierto que al hacer uso de los

resultados obtenidos, ya sea en el análisis global que presentamos o en los otros casos particulares, hay que ser cuidadoso al discriminar aquellos factores que son esenciales de los que pueden ser un simple artificio del modelo o de la aproximación empleada, la naturaleza de algunos de los diagramas de fases generados resulta muy cercana a la identificada en sistemas reales sujetos a condiciones similares. Tal es el caso de mezclas de polímeros que se forman *in situ* (azufre, por ejemplo)⁴, y se ha especulado que sistemas constituidos por compuestos de Boro trisustituido (BR_3) y aminas y fosfinas tipo NR_3 o PR_3 , que están sujetos a procesos de adición como el que aquí estudiamos, sufren transiciones de fases semejantes a las asociadas a un punto *areátropo*¹. El trabajo con compuestos como estos quizá permita generar diagramas de fases semejantes a los descritos en la sección II.3.

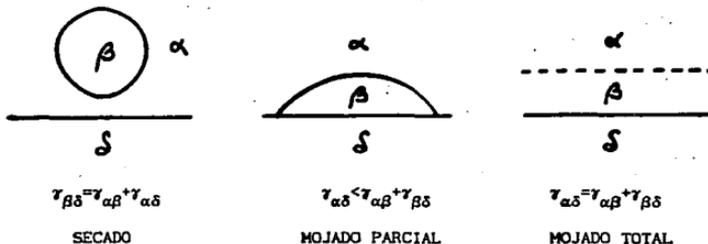
Esta manera de proceder nos ha permitido ofrecer así, por primera vez, una caracterización completa de sistemas cuyo comportamiento está condicionado por la existencia de un equilibrio químico, y nos abre el camino para estudiar con detalle las características de sus propiedades superficiales.

III. PROPIEDADES DE MOJADO EN SISTEMAS REACCIONANTES Y ASOCIADOS

III.1 Introducción

Aunque el concepto de "transición de mojado" fue introducido de manera independiente por Cahn³⁰ y Ebner y Saam³¹ en 1977, y desde entonces se ha desarrollado gran cantidad de trabajo teórico y experimental en el área, hoy día todavía existe un gran número de puntos sujetos a discusión^{32,33}.

La posibilidad de que una fase β se inmiscuya entre dos fases α y δ (una de las cuales puede ser un sustrato sólido) "mojándolas", está completamente determinada por las tensiones superficiales γ_{ij} entre cada par de fases³⁴; de hecho, el fenómeno sólo se produce en la medida que las tensiones involucradas sean tales que $\gamma_{\alpha\delta} = \gamma_{\alpha\beta} + \gamma_{\beta\delta}$. Sin embargo, las características del tránsito de lo que podríamos llamar un régimen de mojado parcial a uno de mojado total, o de mojado parcial a secado:



dependen de las propiedades particulares de cada sistema.

En ese sentido se ha invertido mucho esfuerzo teórico en el cálculo de tensiones superficiales a partir de métodos mecánico estadísticos que consideran la naturaleza de las interacciones intermoleculares involucradas en el problema. Los resultados obtenidos parecen señalar dos conclusiones importantes³³:

a) El fenómeno de mojado está controlado por la competencia entre los potenciales de interacción (intensidad y alcance) de las partículas en el sistema.

b) El mojado es un fenómeno crítico.

La argumentación original de Cahn que establece que la presencia de un punto crítico siempre induce una transición de mojado ha sido ya rebasada. Hoy se sabe, por ejemplo, que las interacciones de largo alcance pueden evitar la aparición del fenómeno, o modificar el orden de la transición³³. Sin embargo, su existencia sigue vinculada a la del punto crítico, y se ha explorado poco la influencia de otros factores que podrían condicionarla.

Recientemente el trabajo experimental con mezclas multicomponentes y sistemas anfífilos ha comenzado a presentar resultados que no encajan del todo con la teoría hasta ahora desarrollada⁷⁻⁹. Las variaciones de las propiedades superficiales con concentración y temperatura no coinciden con las predicciones de la teoría tradicional de mojado, y hay poca claridad sobre el posible comportamiento de mezclas de más de dos componentes¹⁰. Las explicaciones generadas hasta el momento, no pasan de ser hipótesis generadas por los propios grupos experimentales.

La naturaleza de los sistemas con los que se ha trabajado parece indicar que quizá un factor importante a considerar en la explicación de las anomalías observadas sea la formación de agregados entre los componentes de la mezcla, o la aparición de nuevas especies bien por reacción química o por simple adición. Es por ello que resulta de gran interés estudiar a profundidad las propiedades superficiales de modelos en los que estos fenómenos sean considerados.

En las secciones siguientes presentaremos y analizaremos los resultados que en ese sentido hemos obtenido a partir de modelos tipo Ising generalizados, en los que se toma en cuenta la restricción

adicional por la presencia de un equilibrio químico entre las especies en solución. Los modelos planteados se han resuelto en la aproximación de campo medio que a pesar de su sencillez y limitaciones ha demostrado ser muy exitosa para revelar las características fundamentales de los sistemas bajo estudio. El primer caso sujeto a análisis corresponde a un sistema similar al descrito en el capítulo anterior, y con él se han estudiado las características de las transiciones de mojado inducidas por la presencia de una pared rígida que interacciona de manera específica con cada especie. En el segundo, analizamos las propiedades superficiales a lo largo de líneas de puntos triples de mezclas binarias en las que uno de los componentes da lugar a una nueva especie por auto-asociación. Las conclusiones que se derivan de ambos trabajos configuran una panorámica global del tipo de modificaciones que puede inducir la presencia de nuevas especies en las propiedades superficiales de mezclas simples. De hecho, abren la posibilidad para generar primeras explicaciones a los resultados experimentales anómalos que se han reportado últimamente⁷⁻⁹.

Para facilitar el análisis, en ambos problemas hemos recurrido a modelos discretos en los que las mezclas se definen sobre una malla. En particular, el primer caso se trabaja en el límite de máximo empaquetamiento lo que introduce ciertas restricciones en el tipo de equilibrio químico a considerar. En estas condiciones, para un proceso general $mX+nY \rightleftharpoons pZ$, debe satisfacerse que $m+n=p$ para conservar el número total de partículas (posiciones) en la malla; de otra forma el planteamiento sería inconsistente y las únicas soluciones posibles corresponderían a casos extremos en el desplazamiento del equilibrio químico (todo a productos o todo a reactivos). En una malla empacada los únicos procesos permitidos son los que involucran intercambio de partículas o sustitución de unas por otras, manteniendo el número total de ellas constante.

III.2 Mezcla binaria reaccionante en contacto con una pared

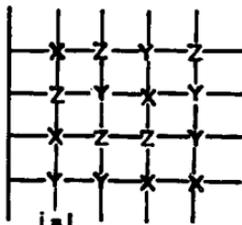
Consideremos de nuevo un sistema ternario constituido por las especies X, Y y Z entre las cuales se establece ahora el equilibrio químico:



para el cual

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^0/kT} = e^{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)/kT}$$

La mezcla puede modelarse sobre una malla cúbica tridimensional en la que a cada punto de la red se le asignan tres posibilidades de ocupación, y se supone limitada por una pared inerte, rígida y vertical localizada en la posición $i=0$.



Si suponemos que toda inhomogeneidad inducida por la pared se manifiesta en una dirección perpendicular a la misma, y que toda interacción en el sistema es de tan corto alcance que sólo afecta a los primeros vecinos, la energía libre por punto en el plano i ($i \neq 1$) en la aproximación de campo medio se escribe (ver Apéndice C):

$$f_i = kT [x_i \ln x_i + y_i \ln y_i + z_i \ln z_i] + b(4x_i y_i + x_i z_{i+1} + x_i z_{i-1}) + a(4y_i z_i + y_i z_{i+1} + y_i z_{i-1}) + c(4x_i y_i + x_i y_{i+1} + x_i y_{i-1}) + (\mu_x^0 - \mu_z^0)x_i + (\mu_y^0 - \mu_z^0)y_i \quad (3.1)$$

donde x_i , y_i , z_i son las densidades de ocupación de las tres especies en el plano correspondiente ($x_i = N_x^i/N_p$, con N_p el número de puntos por plano), y los demás parámetros tienen la interpretación ya descrita en el capítulo anterior.

La presencia de la pared afecta la energía libre por punto asociada al plano $i=1$, bien a través de potenciales de interacción directa con cada especie (ϕ_x , ϕ_y , ϕ_z), o por exacerbamiento de las interacciones intermoleculares de las partículas en contacto con ella. En particular, si se considera que los parámetros de interacción entre moléculas localizadas en el primer plano paralelo a la pared pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} a_1 &= a(1 + D_a) \\ b_1 &= b(1 + D_b) \\ c_1 &= c(1 + D_c) \end{aligned}$$

donde D_a , D_b y D_c son una medida de la desviación con respecto al valor en bulto, la energía libre por punto en dicho plano resulta entonces:

$$\begin{aligned} f_1 &= kT [x_1 \ln x_1 + y_1 \ln y_1 + z_1 \ln z_1] + b(4(1+D_b)x_1 z_1 + x_1 z_2) + \\ & a(4(1+D_a)y_1 z_1 + y_1 z_2) + c(4(1+D_c)x_1 y_1 + x_1 y_2) - \phi_x x_1 - \\ & \phi_y y_1 - \phi_z z_1 + (\mu_x^0 - \mu_z^0)x_1 + (\mu_y^0 - \mu_z^0)y_1 \end{aligned} \quad (3.2)$$

y la energía libre total para el sistema

$$F = N_p \sum_{i=1}^N f_i \quad (3.3)$$

se obtiene sumando la contribución de cada plano.

A una temperatura dada, las dos diferencias de potenciales químicos independientes que caracterizan a los estados de equilibrio del sistema se generan considerando que:

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_x^1} \right)_{T, N_y, N_z} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_x^1} \right)_{T, N_x, N_y}$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_y^1} \right)_{T, N_x, N_z} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_y^1} \right)_{T, N_x, N_y}$$

Estas relaciones conducen a un sistema de 2N ecuaciones acopladas de la forma:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= kT \ln(x_1/z_1) + b(4z_1 + z_{1+1} + z_{1-1} - 4x_1 - x_{1+1} - x_{1-1}) + \\ &\quad (c-a)(4y_1 + y_{1+1} + y_{1-1}) + \mu_x^0 - \mu_z^0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \mu_2 &= kT \ln(y_1/z_1) + a(4z_1 + z_{1+1} + z_{1-1} - 4y_1 - y_{1+1} - y_{1-1}) \\ &\quad (c-b)(4x_1 + x_{1+1} + x_{1-1}) + \mu_y^0 - \mu_z^0 \end{aligned}$$

para todo plano $i \neq 1$, y

$$\begin{aligned} \mu_1 &= kT \ln(x_1/z_1) + 4b_1(z_1 - x_1) + b(z_2 - x_2) + 4(c_1 - a_1)y_1 + \\ &\quad (c-a)y_2 - (\phi_x - \phi_z) + \mu_x^0 - \mu_z^0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \mu_2 &= kT \ln(y_1/z_1) + 4a_1(z_1 - y_1) + a(z_2 - x_2) + 4(c_1 - b_1)x_1 + \\ &\quad (c-b)x_2 - (\phi_y - \phi_z) + \mu_y^0 - \mu_z^0 \end{aligned}$$

para el caso $i=1$.

Haciendo uso de estas expresiones, junto con las condiciones a la frontera convenientes, se construyen los perfiles de equilibrio (x_1 , y_1 , para toda l) que le corresponden al sistema. La condición de empaquetamiento reduce el número de variables a considerar así que sólo las diferencias de potenciales de interacción pared-fluido $\phi_1 = \phi_x - \phi_z$ y $\phi_2 = \phi_y - \phi_z$, resultan relevantes en el momento de determinar las propiedades superficiales.

Los perfiles de equilibrio que corresponden a cada mezcla están completamente determinados por las características de las fases en coexistencia. De ahí que para construirlos baste resolver iterativamente las 2N ecuaciones independientes derivadas de (3.4) y (3.5), tomando un valor de N que asegure la recuperación de las

propiedades de bulto lejos de la región interfacial. El diagrama de fases global que corresponde a una mezcla reactiva en la que se da el proceso de adición $X+Y \rightleftharpoons 2Z$ es cualitativamente análogo al ya descrito en el capítulo II (Apéndice A).

Procediendo de esta manera se construyen los diversos perfiles pared-fluido y fluido-fluido (donde el plano $i=1$ también satisface las relaciones generales (3.4)), y se obtienen las tensiones superficiales γ_{ij} correspondientes. Para ello basta recordar que este parámetro está definido como el exceso de potencial gran canónico (Ω) por unidad de área en un sistema no uniforme. Esto es:

$$N\gamma = \sum_{i=1}^N (\omega_i - \omega_u)$$

donde

$$\Omega_u / N_p = \omega_u = f - \mu_1 x - \mu_2 y \quad (\text{uniforme})$$

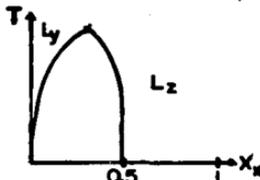
$$\Omega_1 / N_p = \omega_1 = f_1 - \mu_1 x_1 - \mu_2 y_1 \quad (\text{no uniforme})$$

El análisis del comportamiento de las diversas tensiones superficiales como función de la temperatura permite detectar tanto la presencia de una transición superficial de mojado como el orden de la misma. Como veremos a continuación, los resultados que se obtienen guardan similitudes con los bien conocidos para el problema de un fluido simple contra una pared en el que se manejan tres parámetros independientes, uno de bulto y dos superficiales^{32,35,36}. En nuestro caso, sin embargo, el análisis resulta más complejo en la medida que existen cinco parámetros que caracterizan el diagrama de fases (a, b, c, ΔH° y ΔS°) y cinco parámetros que influyen en las propiedades superficiales (ϕ_1 , ϕ_2 , D_a , D_b , D_c). Es por ello que en un primer acercamiento al problema nos hemos restringido al caso de sistemas en los que los diagramas de fases exhiben tan sólo dos fases en coexistencia³⁷; las propiedades de mojado en las vecindades de puntos triples y cuádruples, así como el estudio de las características particulares de las ramas de premojado será objeto de un trabajo posterior.

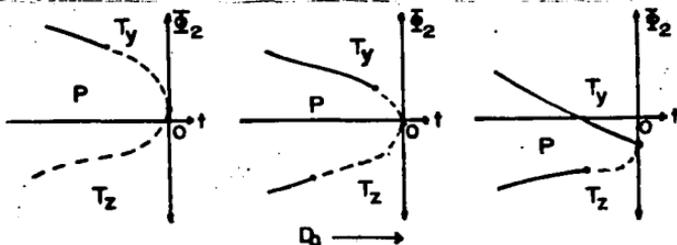
III.2a Mezcla segregante XY ($c>0$). El producto Z es afín a sólo un componente ($a>0, b\leq 0$).

Para el caso de mezclas simétricas ($a=c$), que son las únicas que consideraremos en esta ocasión, los diagramas de fases están caracterizados por una sola región de coexistencia de dos fases cuya naturaleza depende del valor de ΔH° y ΔS° .

Para $\Delta H^\circ s - (1+b)/2$ (reacción de asociación exotérmica), se tiene equilibrio entre dos estados, uno rico en un reactivo (L_y) y otro en el producto (L_z) ($X_x = x+z/2$).



Las propiedades de mojado de este tipo de mezclas son muy similares a las bien conocidas para una mezcla binaria YZ en contacto con una pared^{35,36}, aunque en este caso se pierde la simetría en el comportamiento ante variaciones en el potencial superficial relevante ($\phi_z = \phi_y - \phi_x$). Los resultados se resumen en el siguiente conjunto de diagramas de fase superficiales donde de manera cualitativa se señala la localización, en el espacio ($\phi_z, t = (T - T_c)/T_c$; con T_c la temperatura crítica de bulto), de las líneas de transición de mojado para diferentes valores del exacerbamiento superficial D_s (D_s crece hacia la derecha):

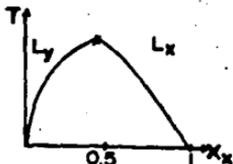


En estos esquemas las líneas discontinuas corresponden a transiciones de superficie de segundo orden, mientras las líneas sólidas marcan la

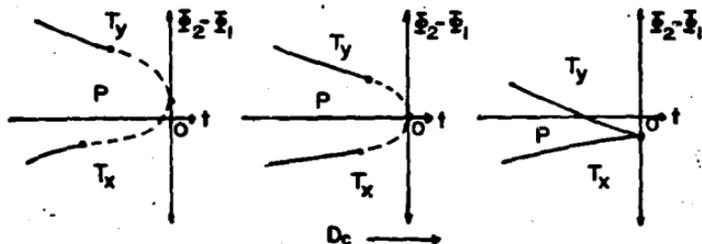
presencia de transiciones de superficie de primer orden entre regímenes de mojado parcial (P) y total (T) a la pared; se señala el componente mayoritario l en la fase que moja (T_l).

El incremento del exacerbamiento superficial D_a favorece el régimen de mojado total y el tránsito a través de transiciones de primer orden; el efecto de D_b y D_c es prácticamente nulo en todo el intervalo de temperaturas. En la medida que para este tipo de mezclas el reactivo X se encuentra en mayor concentración en la fase producto (L_x), la presencia de un potencial superficial $\phi_1 = \phi_x - \phi_z > 0$ desplaza las fronteras de mojado de forma asimétrica, favoreciendo el mojado por L_x y desfavoreciendo la entrada de L_y (el efecto es poco notable).

Si $\Delta H^* \approx (1+3b)/2$, la formación del producto es desfavorecida y el diagrama de fases muestra una zona de segregación entre dos fases ricas en uno de los reactivos.

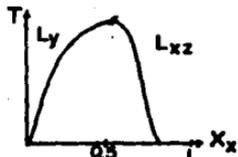


Las propiedades de mojado para esta situación son similares a las bosquejadas anteriormente si se reemplazan $Z \rightarrow X$, $\phi_2 \rightarrow \phi_z - \phi_1$ y $D_a \rightarrow D_c$ en la descripción:

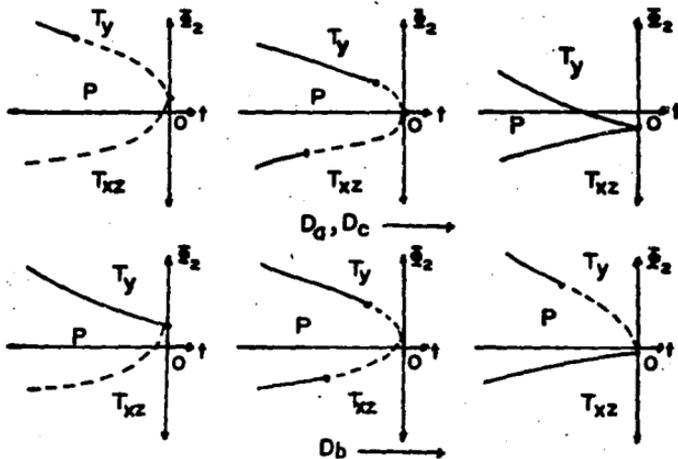


El efecto de D_a aquí es irrelevante, y el incremento de D_b tiende a favorecer la presencia de la fase L_x en contacto con la pared; el desplazamiento de las fronteras de mojado para este último caso se da asimétricamente siendo la rama de mojado por L_x la más afectada.

Entre estos dos casos extremos se sitúan las mezclas para las cuales $-(1+b)/2 < \Delta H^0 < (1+3b)/2$ y que presentan un diagrama de fases como el que se muestra en la figura anexa.



En estos sistemas todos los parámetros del modelo tienen una influencia relevante sobre las propiedades de mojado; los resultados se resumen en los siguientes esquemas:



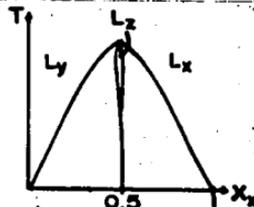
Como puede verse, mientras el incremento de los exacerbamientos D_Q y D_C favorece el régimen de mojado total (vía transiciones de primer orden), el efecto de D_b es asimétrico pues los valores positivos de este parámetro siempre reducen la energía de la fase L_{xz} en contacto con la pared. Una acción similar es ejercida por el parámetro superficial ϕ_1 , cuya presencia ($\phi_1 > 0$) desplaza las fronteras de mojado

asimétricamente en favor de la fase rica en el producto. Su presencia no altera significativamente la localización de los puntos críticos que señalan los límites entre transiciones de primer y segundo orden.

En todos los casos analizados el valor de ΔS° sólo condiciona la temperatura del PCCS, por lo que su modificación no introduce ningún rasgo relevante. Adicionalmente, debemos señalar que el mismo tipo de resultados generales corresponde a mezclas en las que el producto Z es afín al reactivo Y y no a X, siempre y cuando se intercambien $Y \rightarrow X$, $b \rightarrow a$, $D_b \rightarrow D_a$ y $\phi_2 \rightarrow \phi_1$, en la descripción anterior.

III.2b Mezcla no segregante XY ($c < 0$). El producto Z no es afín a los dos componentes ($a, b > 0$).

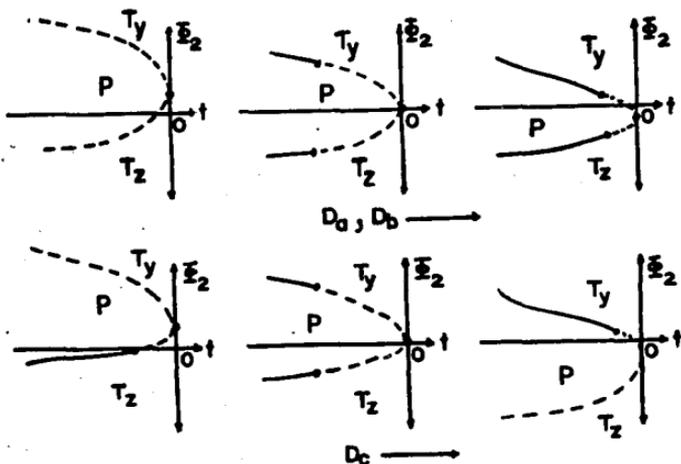
En las mezclas simétricas ($a=b$) el diagrama de fases se distingue por la presencia de un areátropo para ciertos valores de ΔH° y ΔS° . En particular, si $\Delta H^\circ < c/2$ y $\Delta S^\circ < \Delta S_c^\circ$ con



$$\frac{\Delta S_c^\circ}{k} = 2 \ln 2 + \frac{8\Delta H^\circ}{(c+2)} - \frac{4c}{(c+2)}$$

la estructura general del diagrama de fases es como la que se ilustra en la figura superior.

Al igual que un punto crítico, la presencia del areátropo puede inducir una transición de mojado parcial a total al incrementar la temperatura en cada una de las ramas de coexistencia. Los resultados que se obtienen trabajando con el par L_y-L_x en contacto con la pared se resumen en los siguientes diagramas de fases superficiales:



Aunque el efecto del exacerbamiento superficial D_a es mucho mayor que el correspondiente a D_b , en ambos casos su incremento favorece el régimen de mojado total y la naturaleza discontinua de la transición asociada. Como en las mezclas anteriores, el efecto del exacerbamiento superficial ($D_c > 0$) ligado al parámetro de interacción negativo ($c \neq 0$, en este caso) es asimétrico, pues disminuye considerablemente la energía de la fase rica en las especies afines ($X, Y; L_y$) en contacto con la pared.

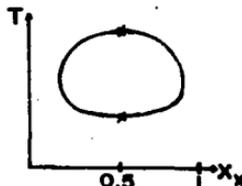
Para este tipo de mezclas, la acción del potencial superficial ϕ_1 es cualitativamente similar a la de ϕ_2 pero mucho menos notable. Su incremento produce un desplazamiento de las fronteras de mojado favoreciendo la entrada de la fase reactiva L_y (más rica en el componente X).

Para valores mayores de ΔS° , el diagrama de fases desarrolla un areátropo crítico del cual surgen dos PCCS; el comportamiento de

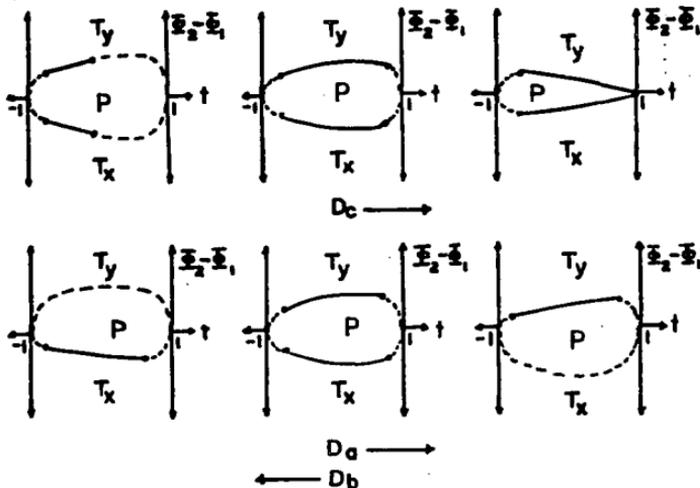
mojado que corresponde a estas situaciones es análogo al ya descrito. Dada la simetría de la mezcla, el mismo esquema resulta aplicable a la otra rama de coexistencia de fases (L_x-L_x) en la medida que se reemplazan $L_y \rightarrow L_x$, $\phi_2 \rightarrow \phi_1$ y $D_a \rightarrow D_b$.

III.2c Mezcla segregante XY ($C > 0$). El producto Z es afín a los dos componentes ($a=b=0$).

Este tipo de mezclas es particularmente interesante por la posibilidad de tener regiones cerradas de inmiscibilidad para $\Delta H^0 < (c-1)$ y ΔS^0 suficientemente negativo.



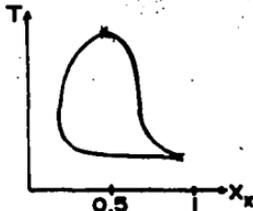
La presencia de dos puntos críticos permite estudiar las propiedades de mojado ante incrementos o disminuciones de la temperatura; los resultados que se obtienen se resumen en las siguientes figuras donde, dada la simetría de los sistemas estudiados, el análisis del comportamiento frente a variaciones de la diferencia $\phi_2 - \phi_1$, destaca los rasgos más relevantes. En estos esquemas se ha elegido $t = 2(T - T_{c1}) / (T_c - T_1)$, $T_{c1} = (T_c + T_1) / 2$, con T_c y T_1 como las temperaturas críticas inferior y superior:



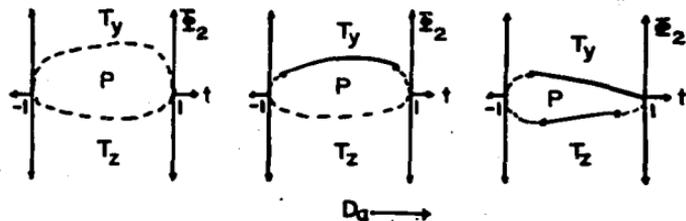
El incremento del exacerbamiento superficial D_c favorece el régimen de mojado total y la naturaleza de primer orden de la transición superficial; su efecto es más pronunciado a altas temperaturas donde la concentración del producto Z es baja. Por su parte, el aumento de los exacerbamientos D_a y D_b disminuye la energía de las fases ricas en Y y X, respectivamente, en contacto con la pared, por lo que su influencia es asimétrica sobre las ramas de mojado. Estos dos parámetros modifican notablemente las propiedades superficiales del sistema en las vecindades del PCCI, donde el avance de reacción es considerable.

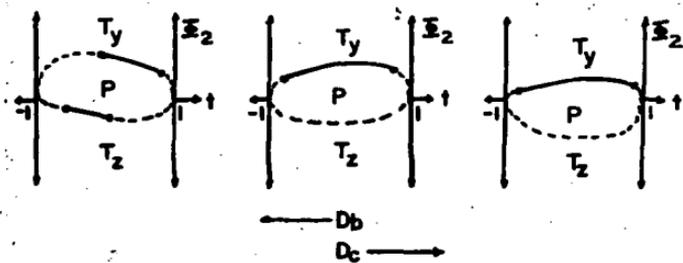
III.2d Mezcla no segregante XY ($c \neq 0$). El producto Z es afín a sólo un componente ($a > 0, b = 0$).

Como en el caso anterior, en este tipo de sistemas es posible tener diagramas de fases con solubilidad reentrante cuando la reacción de adición se desfavorece a bajas temperaturas ($\Delta H^\circ > -(a-1)/2$), pero la entropía estándar es suficientemente grande. Los dos puntos críticos que caracterizan al sistema aparecen a concentraciones X_x distintas.



Las propiedades de mojado correspondientes a las mezclas simétricas ($b=c$) se resumen en las figuras siguientes, donde mantenemos la notación empleada en la sección pasada:





El efecto del exacerbamiento superficial D_a es dominante a alta temperatura pues la reacción se favorece en tales condiciones, y el comportamiento de fases está regido por la segregación YZ. El incremento de este parámetro facilita el tránsito al régimen de mojado total y extiende las líneas de transición de primer orden.

Los exacerbamientos D_b y D_c ligados a los términos de interacción b y c que señalan la afinidad de las especies XZ y XY, respectivamente, favorecen siempre el mojado por las fases ricas en estos componentes ($D_i > 0$); su influencia es particularmente importante en las cercanías del punto crítico inferior. La presencia de la interacción superficial $\phi_1 > 0$ produce un corrimiento de las fronteras de mojado, ampliando las zonas de mojado total por el líquido L_y .

Las propiedades de simetría del modelo de Ising espín-1 permiten extender estos resultados al caso de mezclas simétricas en las que el producto Z es afín al componente Y y no a X; para lograrlo basta reemplazar $Y \rightarrow X$, $a \rightarrow b$, $D_a \rightarrow D_b$ y $\phi_2 \rightarrow \phi_1$, en la descripción anterior. De hecho, el comportamiento de estos dos tipos de mezclas puede deducirse también del correspondiente a los sistemas incluidos en la sección precedente, si se aplican las transformaciones de simetría adecuadas.

III.2e Análisis y Discusión

El análisis de nuestros resultados señala varios puntos de interés que consideramos importante resaltar:

La reacción química *per se* no introduce rasgos adicionales sobre el diagrama de fases global del modelo de tres componentes independientes, por lo que sus propiedades de simetría pueden utilizarse para facilitar la deducción y el análisis de las propiedades superficiales correspondientes. Este hecho resulta particularmente útil cuando la intersección de las superficies de coexistencia y equilibrio químico tienen la misma estructura aún en sistemas con distintos parámetros de interacción.

Si la reacción química se desfavorece o la concentración del producto es baja, el comportamiento de mojado es muy similar al que caracteriza a una mezcla binaria simple^{35,36}. En las condiciones en las que el avance de reacción es considerable, las propiedades de mojado están esencialmente gobernadas por los parámetros que regulan la competencia entre las especies menos afines.

El efecto de introducir un exacerbamiento superficial ($D_1 > 0$) depende de la naturaleza del parámetro de interacción al que está asociado. Si tales parámetros inducen la segregación de los componentes, el exacerbamiento favorece el régimen de mojado total y el tránsito de un estado a otro vía una transición de primer orden; en caso contrario, su efecto es siempre el de favorecer el mojado por la fase más rica en las especies afines.

En general, el comportamiento de mojado parece depender de la evolución con la temperatura de la diferencia de concentración efectiva ΔX_x , con $X_x = x+z/2$, entre las fases de coexistencia. Así, tanto la presencia de un punto crítico como de un *areátripo* superior puede inducir una transición superficial de fases.

La combinación del efecto de varios parámetros no introduce ningún rasgo adicional que no pueda deducirse del análisis de su influencia individual. Su acción tiende a superponerse y el comportamiento general está determinado por los términos dominantes según las condiciones de trabajo.

La estructura de los perfiles de densidad y las correspondientes tensiones superficiales está condicionada por la naturaleza de las fases en coexistencia. De ahí que cualquier modificación del comportamiento de fases de un sistema, inducido por la presencia de una reacción química, se refleja de inmediato en sus propiedades superficiales.

Los valores de ϕ_1 y D_1 para cada componente determinan la naturaleza y el orden de la transición de mojado, pero su efecto depende de la concentración de las especies en el medio. La concentración está regida por el equilibrio químico de manera que éste tiene influencia directa sobre las propiedades superficiales; la reacción química puede favorecer un régimen de mojado (naturaleza y orden) diferente al esperado para un sistema simple.

El trabajo experimental realizado sobre el problema de mezclas multicomponentes en contacto con una pared es limitado³³. Aún en el caso de sistemas fluidos en los que la tercera fase es el aire, no hay estudios sistemáticos sobre la posible influencia de un equilibrio químico o de asociación (si $X+Y \rightleftharpoons Z$ se interpreta como tal), en las propiedades de mojado. Sería de interés emprender investigaciones en este sentido que permitieran verificar las predicciones generales del modelo; en particular las mezclas que exhiben solubilidad reentrante se presentan como la posibilidad más inmediata para el estudio experimental.

La presentación anterior se ha concentrado en la caracterización de las transiciones superficiales que corresponden a cada conjunto de sistemas, haciendo a un lado el análisis de la naturaleza de los

puntos críticos que las limitan. Las propiedades particulares de los estados críticos dependen de forma determinante de la evolución de las ramas de premojado, cuya estructura desconocemos. Aún así, el objetivo de presentar una panorámica global de las propiedades de mojado de mezclas reactivas ha sido, en una primera etapa, satisfecho.

III.3 Mezcla binaria en la que un componente se auto-asocia

El estudio de las propiedades de mojado de una mezcla binaria también puede llevarse a cabo en las interfases generadas por más de dos fases fluidas en coexistencia. Sin embargo, esto implica asegurar la presencia en el diagrama de fases de interés de líneas de puntos triples que se extiendan en intervalos razonables de temperatura y composición.

Desde el punto de vista teórico dicha condición se satisface trabajando con modelos en los que las propiedades de bulbo están determinadas por al menos dos parámetros de orden independientes (teoría de dos o más densidades), y en ese camino se han realizado importantes avances en la caracterización de las propiedades globales de mojado para modelos simples^{38,39}.

El problema que planteamos en esta sección se inscribe en este contexto en la medida que nos interesan las propiedades de mojado de una mezcla binaria en la que uno de los componentes participa en un equilibrio de auto-asociación. Tal sistema puede modelarse como una mezcla ternaria compresible constituida por especies X, Y y W, en donde ésta última aparece como resultado del equilibrio



en el que n señala el número de agregación, Y es un disolvente inerte y el proceso está controlado por la constante de equilibrio

$$K_{\rightleftharpoons} = e^{-\frac{(\mu_W^0 - n\mu_X^0)}{kT}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{kT}} = e^{-\frac{(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{kT}}$$

En una aproximación de campo medio para un modelo de Ising generalizado espín-3/2 (4 posibilidades de ocupación en cada sitio de la malla subyacente), la energía libre F del sistema es de la forma (ver Apéndice C):

$$F = NkT [x \ln x + y \ln y + w \ln w + z \ln z] + N [ayz + bxz + cxy + dyw + exw + fwz] + \mu_x^0 x + \mu_y^0 y + \mu_w^0 w \quad (3.6)$$

donde $N = N_x + N_y + N_w + N_z$; x, y, w , son las densidades de ocupación de las tres especies; z es la fracción de espacios vacíos en la malla (mezcla compresible, $z = 1 - x - y - w$), y

$$\begin{aligned} a &= \alpha_{yy} & b &= \alpha_{xx} & c &= \alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{xy} \\ d &= \alpha_{yy} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{yw} & e &= \alpha_{xx} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{xw} & f &= \alpha_{ww} \end{aligned} \quad (3.7)$$

son una medida de las interacciones intermoleculares α_{ij} entre las diversas especies presentes en solución (parámetros fenomenológicos en un modelo de mezcla regular).

Los estados de equilibrio y coexistencia de fases asociados al modelo cuando las tres especies X, Y, W, se consideran independientes, se detectan analizando el comportamiento de los tres potenciales químicos independientes que caracterizan al sistema:

$$\begin{aligned} \mu_x &= kT \ln(x/z) + y(c-a) + w(e-f) + \mu_x^0 \\ \mu_y &= kT \ln(y/z) + x(c-b) + a(z-y) + w(d-f) + \mu_y^0 \\ \mu_w &= kT \ln(w/z) + x(e-b) + y(d-a) + f(z-w) + \mu_w^0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

La condición de equilibrio químico de auto-asociación $nX \rightleftharpoons W$ introduce la restricción adicional

$$n\mu_x - \mu_w = 0$$

que en términos de las ecuaciones (3.8) resulta

$$kT \ln \left[\frac{wz^{n-1}}{x^n} \right] + a(n-1)y + b[(n-1)x-nz] + y[d-nc] + e[x-nw] + f[z+(n-1)w] + \Delta G^\circ = 0 \quad (3.9)$$

donde $z=1-x-y-w$.

Como se señaló en el capítulo anterior, los diagramas de fase para la mezcla de interés se obtienen analizando las características de las intersecciones de la superficie de equilibrio químico definida por (3.9) y las hipersuperficies de coexistencia y criticalidad generadas a partir de (3.6). Aunque para un sistema con tantos grados de libertad como éste el análisis es muy complicado, en nuestro caso el trabajo se simplifica pues para efectos del estudio de las propiedades de mojado, sólo nos interesa realizar la localización de las líneas de coexistencia de tres fases.

Con este fin es conveniente elegir una normalización de los parámetros de interacción tal que:

$$\begin{aligned} |a| + |b| + |c| &= 1 \\ |a| + |f| + |d| &= 1 \end{aligned}$$

Estas condiciones aseguran que en las situaciones extremas del desplazamiento del equilibrio químico $nX \rightleftharpoons W$, donde la mezcla ternaria XYW se reduce a:

- una mezcla binaria XY definida por los parámetros $a=\alpha_{yy}$, $b=\alpha_{xx}$, $c=\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{xy}$, cuando la asociación se desfavorece, o

- una mezcla binaria WY definida por los parámetros $a=\alpha_{yy}$, $f=\alpha_{ww}$, $d=\alpha_{ww} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{wy}$, cuando el proceso de asociación es muy favorable,

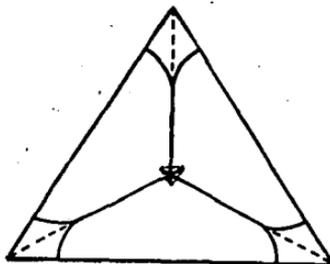
los parámetros de interacción relevantes en cada caso puedan representarse en un sistema de coordenadas baricéntrico y se facilite la identificación de su comportamiento de fases con base en los resultados conocidos para el modelo de Ising espín-1¹⁹.

Conocer las propiedades de mojado de estos dos extremos simplifica considerablemente el análisis de los fenómenos observados en la mezcla ternaria XYW. Por ello nos detendremos a estudiar sus características antes de tratar el problema más complejo del sistema en el que un componente se autoasocia. En la siguiente sección presentamos entonces los resultados obtenidos para tal tipo de sistemas binarios, y evaluamos su utilidad para representar el comportamiento de mezclas reales. Posteriormente nos serviremos de ellos para entender los efectos inducidos por el fenómeno de autoasociación.

III.3a Propiedades de mojado de la mezcla binaria XY

El diagrama de fases global en la aproximación de campo medio para mezclas binarias compresibles y uniformes es equivalente al asociado al modelo de Ising espín-1 generalizado. Esto implica que se conocen con detalle las características del diagrama de fases que corresponde a un sistema definido por cualquier combinación de los parámetros (a, b, c) ¹⁹. En particular resultan de interés los casos en los que estos parámetros son todos positivos, y en una representación baricéntrica se localizan en el que denominaremos triángulo principal.

En la figura anexa se muestra la proyección sobre dicho triángulo de los rasgos más relevantes que lo caracterizan. En todos los casos es posible encontrar una línea de puntos triples que extendiéndose desde $T=0$ termina en un punto crítico con características bien definidas:



a) terminal, en las regiones comprendidas entre las líneas sólidas de la figura,

b) tricritico, para sistemas localizados sobre ellas.

Adicionalmente pueden encontrarse estados de coexistencia de cuatro fases para sistemas situados dentro de las fronteras definidas por las líneas discontinuas y punteadas. La región central es conocida comunmente con el nombre de zona escudo¹⁹.

Los perfiles de equilibrio a lo largo de las líneas de triples y las propiedades superficiales correspondientes cuando dos de las fases en coexistencia se ponen en contacto, se obtienen por minimización del potencial termodinámico adecuado. En este caso puede verse que la energía libre que define al sistema es equivalente a la establecida en la relación (3.3) generada en la sección III.2 para la mezcla reaccionante, cuando z es interpretado como la fracción mol de sitios "vacíos" en las ecuaciones tipo (3.1).

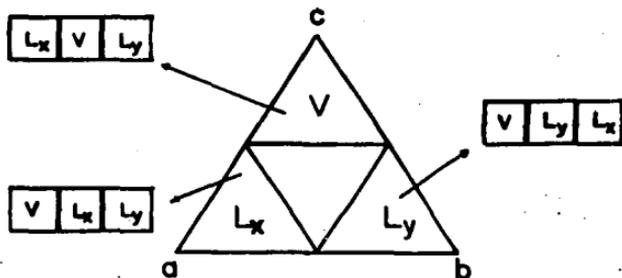
En general los estados en coexistencia tienen densidades que permiten identificar dos fases líquidas ricas en cada componente (L_x y L_y), y una fase tipo vapor (V). En el límite $T=0$, las fracciones mol en cada caso alcanzan valores extremos lo que simplifica el análisis de las propiedades superficiales; la densidad de cada especie se mantiene constante hasta la intercara y su perfil tiene la estructura de una función escalón. La energía libre del sistema no uniforme difiere de la del uniforme sólo por la discontinuidad en el perfil, y puede demostrarse que a temperatura nula las tensiones superficiales entre cada par de fases están dadas por los parámetros de interacción:

$$\begin{aligned}\sigma_{LxV} &= b \\ \sigma_{LyV} &= a \\ \sigma_{LxLy} &= c\end{aligned}\tag{3.10}$$

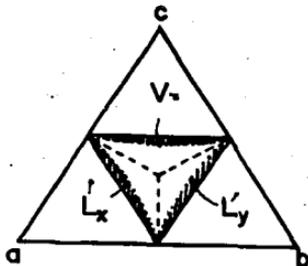
Estas relaciones delimitan de inmediato las regiones en el triángulo principal en las que alguna de las fases moja, desde $T=0$, la intercara de las otras dos. Por ejemplo, en la medida que

$$\sigma_{L_yV} > \sigma_{L_xV} + \sigma_{L_xL_y} \quad \longrightarrow \quad a > b + c$$

el líquido L_x mojará siempre la interfase L_yV . Así, en la representación baricéntrica para dicho triángulo podemos identificar las siguientes regiones de mojado total a toda temperatura por la fase que se indica:



La caracterización de la zona central en el triángulo anterior exige recurrir al cálculo numérico pero se facilita haciendo uso de las propiedades de simetría del modelo. Los resultados se resumen en la figura anexa en la que las líneas discontinuas marcan sistemas para los cuales se



observa mojado parcial a toda temperatura inferior a la crítica (T_c).

Las regiones comprendidas entre las dos situaciones extremas de mojado (total y parcial a toda T), señalan el conjunto de parámetros (a, b, c) para los cuales es posible tener una transición de mojado a una temperatura T_m tal que $0 < T_m < T_c$. Los sistemas localizados dentro de la zona sombreada presentan una transición superficial de primer orden, mientras en el resto de la región central la transición es de segundo orden; la línea punteada corresponde a sistemas con mojado tricrítico. Los resultados que se muestran coinciden de manera general con caracterizaciones generales previas de las propiedades de superficie esperadas para este modelo^{11,38}.

Es importante señalar que en las zonas del triángulo principal donde es posible encontrar estados de coexistencia de cuatro fases o líneas de triples que no se extienden hasta $T=0$, las propiedades de mojado antes descritas se modifican ligeramente. Así mismo debemos decir que a pesar de la estrecha similitud entre los diagramas de fase globales para el modelo de Ising espin-1 y el correspondiente a la mezcla binaria de van der Waals, las fronteras de mojado establecidas en este trabajo parecen no coincidir del todo con las reportadas para este último caso³⁹. Sin embargo, en la medida que ambos puntos no son relevantes para la discusión que planteamos aquí, referiremos al lector a un próximo trabajo⁴⁰.

La identificación de las características generales de mojado para la mezcla binaria resulta particularmente provechosa para analizar los resultados experimentales conocidos para este tipo de sistemas. De las relaciones (3.7) y (3.10) establecidas anteriormente, se ve que la determinación experimental de las tensiones superficiales para los líquidos puros L_x y L_y a bajas temperaturas llevaría a obtener estimaciones aproximadas para los correspondientes parámetros fenomenológicos b y a . En el mismo sentido es posible tener idea del valor de c realizando medidas de la tensión interfacial L_x-L_y para temperaturas en que ambos componentes sean prácticamente insolubles. La normalización de dichas tensiones para asegurar que $a+b+c=1$

permite, en principio, localizar a la mezcla de interés en alguna de las zonas de mojado del triángulo principal, y realizar predicciones cualitativas sobre su comportamiento.

Si bien es cierto que las propiedades que corresponden a una mezcla real no necesariamente coincidirán con las asociadas a un conjunto de parámetros (a,b,c) dado, y es más realista suponer que su comportamiento está ligado a un punto móvil dentro del triángulo principal cuya posición depende de la temperatura y potenciales químicos de los componentes presentes¹⁹, los resultados que presentaremos a continuación parecen indicar que esta dependencia tiene poca influencia sobre las propiedades superficiales.

La capacidad predictiva del modelo para la mezcla binaria se pone claramente de manifiesto cuando se estudian las propiedades de mojado de series de mezclas en las que uno de los componentes (Y, por ejemplo) se mantiene como referencia. Para ilustrarlo tomemos como base a la mezcla binaria YX_1 para la cual la normalización de sus interacciones conduce a los parámetros a_1, b_1, c_1 . La sustitución del componente X_1 por X_2 da lugar a los parámetros normalizados a_2, b_2, c_2 , donde, dada la constancia del componente Y, es posible escribir:

$$a_2 = \frac{a_1}{1 + \delta_b + \delta_c} \quad b_2 = \frac{b_1 + \delta_b}{1 + \delta_b + \delta_c} \quad c_2 = \frac{c_1 + \delta_c}{1 + \delta_b + \delta_c} \quad (3.11)$$

y δ_b, δ_c son una medida de la diferencia entre las interacciones o afinidades de los componentes X_1 y X_2 ($\delta_b > 0$ implica que la especie X_2 es más afín a sí misma que X_1 ; $\delta_c > 0$ señala una disminución de la afinidad por la especie inerte). Vemos así que para cada serie X_1, X_2, \dots, X_n , podemos establecer una trayectoria de puntos dentro del triángulo principal; en particular resultan interesantes los casos en los que se asegura la constancia de alguno de los tres parámetros a_1, b_1, c_1 , pues cualquier otra situación puede analizarse con base en

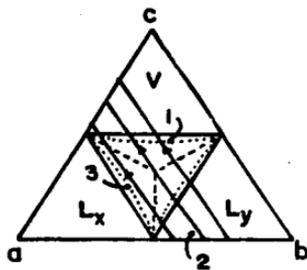
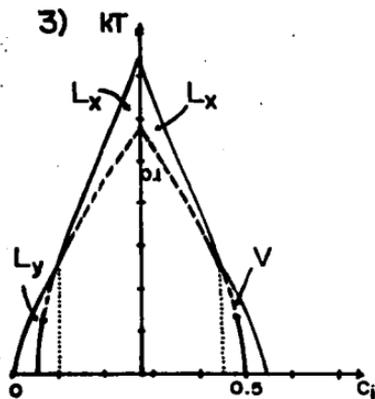
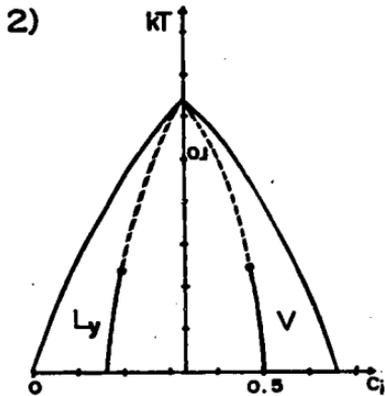
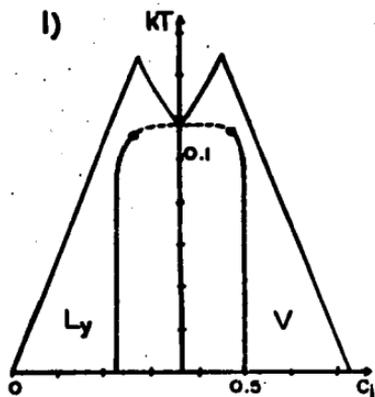
ellos. Estos casos particulares se obtienen si:

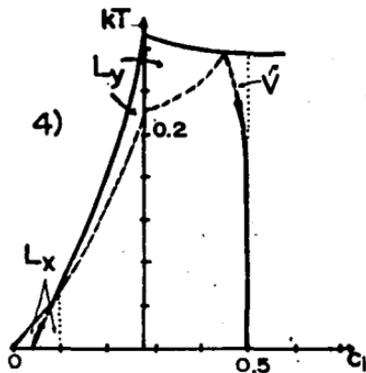
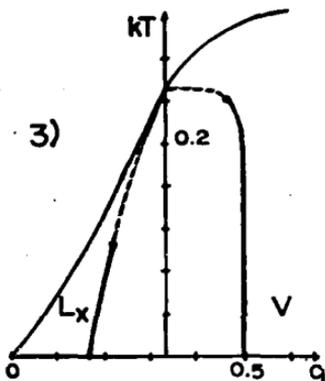
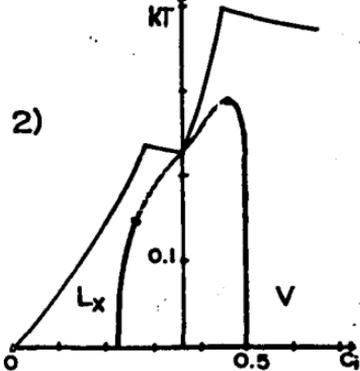
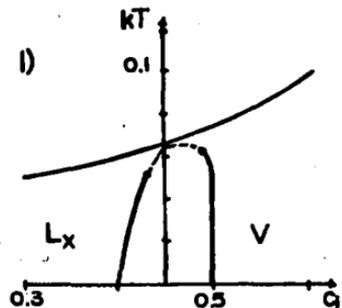
$$\begin{array}{lll}
 a_1 = a_1 & \delta_b = -\delta_c & T_1 = T_1 \\
 b_1 = b_1 & \delta_b = \frac{b_1}{1-b_1} \delta_c & T_1 = \left(1 + \frac{\delta_c}{1-b_1}\right) T_1 \\
 c_1 = c_1 & \delta_c = \frac{c_1}{1-c_1} \delta_b & T_1 = \left(1 + \frac{\delta_b}{1-c_1}\right) T_1
 \end{array} \quad (3.12)$$

donde la última columna señala la renormalización en la escala de temperatura que debe tomarse en cuenta si se desea mantener la condición $a_1 + b_1 + c_1 = 1$, y hacer comparaciones entre los comportamientos de los distintos tipos de mezclas.

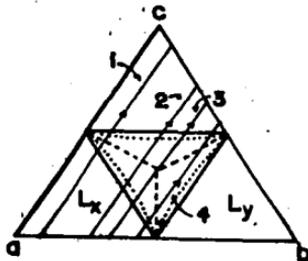
Las propiedades de mojado de cada sistema se pueden extraer directamente de diagramas tipo (kT, c_1) como los que mostramos a continuación¹¹, en los que se representa la localización de las temperaturas de mojado y crítica para sistemas cuyo parámetro c_1 se encuentra sobre alguna de las trayectorias indicadas en el triángulo que los acompaña.

En estas figuras las líneas sólidas externas señalan los puntos críticos para la coexistencia de tres fases; las líneas sólidas internas marcan la localización de transiciones de mojado de primer orden, mientras las líneas discontinuas corresponden a transiciones de segundo orden. Entre la temperatura de mojado y la crítica se cumple la condición de mojado total y se indica la naturaleza de la fase que moja.

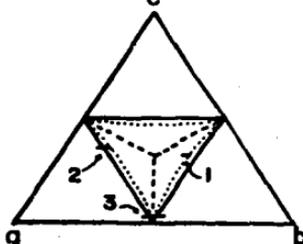




El comportamiento que corresponde al caso $c_1=c_2$ es equivalente al esbozado en ésta última serie una vez que b y c , y V y L_y se intercambian.



Para ilustrar la utilidad de representaciones como éstas, en la tabla siguiente presentamos los resultados experimentales (a 20 y 25 °C) para las tensiones superficiales (en mN/m) de los componentes puros y las interfaciales para las mezclas de interés⁴¹, para tres diferentes series cuyo comportamiento de mojado se conoce bien. Junto a estos datos mostramos los valores de los parámetros a_1 , b_1 , c_1 , que corresponderían a cada sistema y que permiten identificar las trayectorias esbozadas en el triángulo superior.



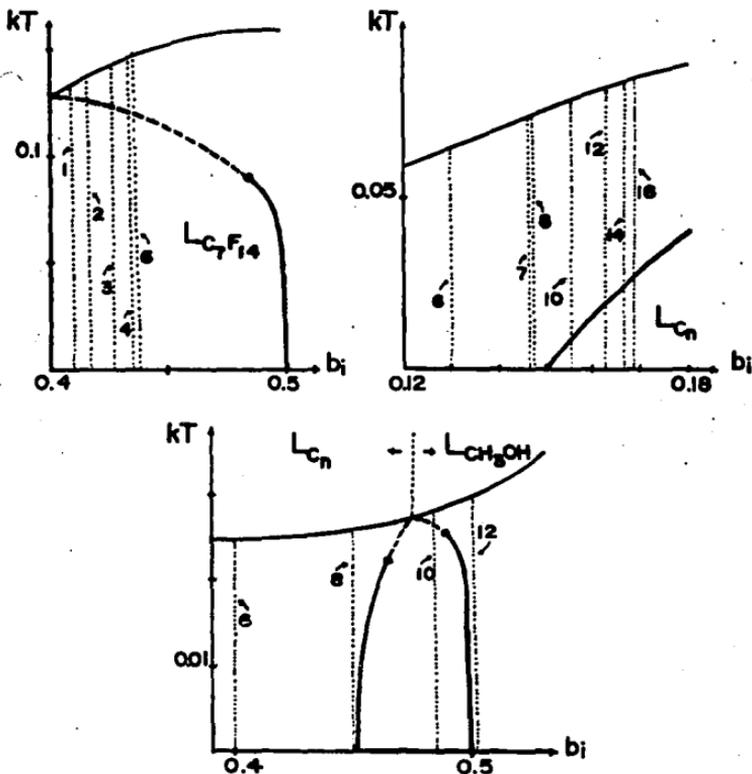
MEZCLAS 1		$C_{14}F_2$ (Y)		n-alcohol (X_1)		Ref. 42
n	σ_Y	σ_{X1}	σ_{YX1}	a	b	c
1	13.1	22.55	19.3	0.238	0.410	0.351
2	13.1	22.32	17.98	0.245	0.418	0.336
3	13.1	23.70	18.57	0.237	0.428	0.335
4	13.1	24.57	18.81	0.232	0.435	0.333
6	13.1	25.48	19.52	0.225	0.438	0.336

MEZCLAS 2		H_2O (Y)		n-alcanos (X_1)		Ref. 7
n	σ_Y	σ_{X1}	σ_{YX1}	a	b	c
6	72.8	17.91	49.7	0.518	0.127	0.354
7	72.8	20.30	50.2	0.508	0.147	0.350
8	72.8	21.14	50.8	0.503	0.146	0.351
10	72.8	23.37	51.2	0.494	0.159	0.347
12	72.8	24.91	51.8	0.487	0.167	0.346
14	72.8	25.6	52.2	0.483	0.170	0.347
16	72.8	26.0	52.6	0.481	0.172	0.347

MEZCLAS 3		CH_3OH (Y)		n-alcanos (X_1)		Ref. 7
n	σ_Y	σ_{X1}	σ_{YX1}	a	b	c
6	22.55	17.91	0.1	0.556	0.442	0.002
8	22.55	21.14	0.97	0.505	0.473	0.022
10	22.55	23.37	1.93	0.471	0.488	0.040
12	22.55	24.91	2.68	0.450	0.497	0.054

Como se ve de la tabla y figura correspondiente, en las tres secuencias el comportamiento puede relacionarse con el de casos en los

que se mantiene el parámetro c constante, cuyos diagramas (KT, b_1) se representan esquemáticamente de la manera siguiente:



En estos diagramas se han localizado cada uno de los sistemas que conforman los tres conjuntos de mezclas, y de ellos puede extraerse su comportamiento de mojado al incrementar la temperatura siguiendo la línea vertical punteada que les corresponde (la intersección con la línea interna señala la transición de mojado y con la línea continua

externa, el punto crítico; se indica la naturaleza de la fase que moja en cada región).

El análisis cuidadoso de cada uno de ellos muestra que las predicciones cualitativas del modelo coinciden de manera notable con los resultados experimentales, no sólo en cuanto a la naturaleza del mojado, sino también en la evolución de las temperaturas críticas de cada mezcla cuando se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada del componente X_1 . Tal es el caso de las mezclas de alcoholes y C_7F_{14} , en las que se detecta una disminución de la temperatura de mojado en mezclas cuyas temperaturas críticas son cada vez mayores (mezclas 1)⁴², y de los sistemas metanol/n-alcano en los que se produce un cambio drástico en la naturaleza de la fase que moja la interfase con el vapor, independientemente del incremento monótono de la temperatura crítica (mezclas 3)⁷.

Adicionalmente, el análisis de las trayectorias en el triángulo principal para estos conjuntos de mezclas junto con las relaciones (3.11), señala que el comportamiento de mojado en las series homólogas está determinado por las interacciones entre partículas de la misma especie, más que por su afinidad hacia el componente de referencia (Y). De igual manera es claro que la evolución de las propiedades de mojado en sistemas binarios puede ser muy variada y compleja, y no necesariamente coincidente con las predicciones generadas a partir de teorías con un sólo parámetro de orden (Kahlweit⁷, al estudiar el comportamiento de la serie metanol-alcanos y de la mezcla ternaria metanol-ciclohexano-agua, ya había señalado que la teoría de "mojado crítico"³⁰, resulta insuficiente para interpretar los resultados experimentales).

A pesar de que las predicciones de este modelo parecen tener una concordancia estrecha con los resultados experimentales, uno debe ser cuidadoso con las posibles generalizaciones. El modelo utilizado está caracterizado por la presencia de interacciones de corto alcance, y ha sido resuelto en la aproximación de campo medio; en ese sentido no considera el efecto de las fluctuaciones térmicas sobre las

propiedades de mojado de cada tipo de mezcla. Adicionalmente, no toma en cuenta el carácter de largo alcance de las interacciones presentes en toda mezcla fluida real, las cuales tienen una influencia cualitativa y cuantitativa muy importante sobre el comportamiento interfacial³³; de ahí que el orden de la transición de mojado que se predice no coincida con el observado experimentalmente.

Las características de mojado que hemos descrito para la mezcla binaria XY deben necesariamente ser recuperadas en el caso de la mezcla ternaria XYW cuando el equilibrio de auto-asociación está completamente desfavorecido. De forma similar podría construirse la representación baricéntrica para el triángulo definido por (a, f, d) correspondiente a la mezcla WY, que representa el límite de auto-asociación favorable. La asignación de valores para ΔH° y ΔS° en el equilibrio $nX \rightleftharpoons W$ permite controlar el tránsito, al variar la temperatura, entre estos dos extremos. Las posibilidades de mojado que se le ofrecen al sistema son entonces múltiples, y dependen fundamentalmente de la competencia entre las interacciones moleculares que presentan las partículas libres (X) y asociadas (W) en la mezcla, y de las características del equilibrio químico que las vincula.

III.3b Propiedades de mojado en la mezcla ternaria XYW

Consideremos de nuevo el sistema ternario XYW definido sobre una malla cúbica tridimensional constituida por N planos tales que se asegura que para las posiciones $i=N/2$ e $i=N/2$ se recuperan las propiedades de bulto de las fases en contacto, y las densidades de ocupación x_i , y_i , w_i , en cada plano son constantes. En estas circunstancias, la energía libre por punto en el plano i en una aproximación de campo medio para el modelo de Ising espin-3/2 resulta (ver Apéndice C):

$$\begin{aligned}
 f_i = & kT \{ x_i \ln x_i + y_i \ln y_i + w_i \ln w_i + z_i \ln z_i \} + a \{ 4y_i z_i + y_i z_{i+1} + y_i z_{i-1} \} \\
 & b \{ 4x_i z_i + x_i z_{i+1} + x_i z_{i-1} \} + c \{ 4x_i y_i + x_i y_{i+1} + x_i y_{i-1} \} + d \{ 4y_i w_i + \\
 & y_i w_{i+1} + y_i w_{i-1} \} + e \{ 4x_i w_i + x_i w_{i+1} + x_i w_{i-1} \} + f \{ 4w_i z_i + w_i z_{i+1} + \\
 & w_i z_{i-1} \} + \mu_x^0 x_i + \mu_y^0 y_i + \mu_w^0 w_i
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

a la que están asociadas las 3N ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \mu_x &= kT \ln(x_1/z_1) + (c-a)(4y_1 + y_{1+1} + y_{1-1}) + b(4z_1 + z_{1+1} + z_{1-1} - \\ &\quad 4x_1 - x_{1+1} - x_{1-1}) + (e-f)(4w_1 + w_{1+1} + w_{1-1}) + \mu_x^0 \\ \mu_y &= kT \ln(y_1/z_1) + (c-b)(4x_1 + x_{1+1} + x_{1-1}) + a(4z_1 + z_{1+1} + z_{1-1} - \\ &\quad 4y_1 - y_{1+1} - y_{1-1}) + (d-f)(4w_1 + w_{1+1} + w_{1-1}) + \mu_y^0 \quad (3.14) \\ \mu_w &= kT \ln(w_1/z_1) + (e-b)(4x_1 + x_{1+1} + x_{1-1}) + (d-a)(4y_1 + y_{1+1} + y_{1-1}) + \\ &\quad f(4z_1 + z_{1+1} + z_{1-1} - 4w_1 - w_{1+1} - w_{1-1}) + \mu_w^0 \end{aligned}$$

que determinan los perfiles de equilibrio y aseguran la uniformidad de μ_x , μ_y y μ_w a lo largo del sistema. Recordemos que, de (3.7):

$$\begin{aligned} a &= \alpha_{yy} & b &= \alpha_{xx} & c &= \alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{xy} \\ d &= \alpha_{yy} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{yw} & e &= \alpha_{xx} + \alpha_{ww} - 2\alpha_{xw} & f &= \alpha_{ww} \end{aligned}$$

Como ya se ha mencionado anteriormente, el estudio de las propiedades superficiales de la mezcla exige conocer las características de las fases uniformes en coexistencia. Para ello se requiere localizar las intersecciones de las superficies de coexistencia de tres fases para la mezcla compresible de tres componentes X, Y, W, independientes, y la superficie de equilibrio químico dada por (3.8). Este trabajo se simplifica si se elige $e=0$ (lo que resulta físicamente razonable si consideramos que no se espera que la segregación de fases este condicionada por la interacción entre las especies X y W) pues entonces las superficies de triples en el espacio (μ_x, μ_y, μ_w, T) se generan como extensiones de las líneas de coexistencia de tres fases para las mezclas binarias XY y WY. El trabajo puede realizarse para cualquier combinación de los parámetros físicos (a,b,c,d,f) y químicos ($\Delta H^0, \Delta S^0$).

En una mezcla compresible como ésta la igualdad de los potenciales químicos μ_x, μ, μ_w , para fases en coexistencia a temperatura y presión dadas, asegura su constancia y el cumplimiento de la ley de acción de masas ($n\mu_x = \mu_w$) a lo largo de todo el perfil. De nuevo, para cada diagrama de fases particular, los perfiles de equilibrio están unívocamente definidos, y el análisis del comportamiento de las tensiones interfaciales γ_{ij} con la temperatura permite determinar las características de toda posible transición de mojado.

El tipo de sistemas que resulta de más interés es aquel en el que el proceso de auto-asociación se ve favorecido a bajas temperaturas ($\Delta H^\circ < 0$) pero no a temperaturas elevadas ($\Delta S^\circ < 0$). En este caso, la evolución del sistema con la temperatura es semejante a la de una mezcla binaria en la que uno de los componentes (partícula asociada W) es gradualmente sustituido por una tercera especie (la partícula libre X). Las propiedades de mojado del sistema dependen entonces de:

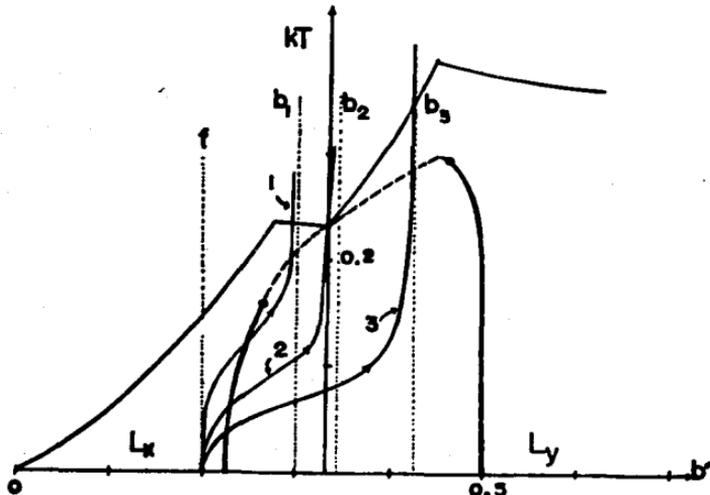
- a) los parámetros de interacción para la mezcla del componente inerte y la especie asociada (a_1, f, d),
- b) los parámetros de interacción para la mezcla del componente inerte y la especie libre (a_2, b, c),
- c) la rapidez con que se transita, al variar la temperatura, de una mezcla rica en la especie asociada (W) a una mezcla rica en el componente libre (X) (controlado por ΔH° y ΔS°).

El cálculo numérico para distintas combinaciones de estos parámetros, en las que se favorece o desfavorece la segregación de la mezcla por formación de la especie W (lo cual puede controlarse por un mecanismo análogo al implícito en las relaciones (3.11) y (3.12)), junto con el análisis de la estructura de las relaciones (3.6-3.9) que determinan el diagrama de fases para cada mezcla, indica que el comportamiento de la mezcla ternaria XYW es, en una muy buena aproximación, equivalente al de una mezcla pseudobinaria X'Y cuyos parámetros de interacción a_1, b_1, c_1 :

$$a_1 = \frac{a_1 w + a_2 x}{x + w} \quad b_1 = \frac{f w + b x}{x + w} \quad c_1 = \frac{d w + c x}{x + w} \quad (3.15)$$

dependen de la temperatura y concentración de especies (x, w) en la fase rica en el componente que se asocia. La analogía es más estrecha entre más baja es la temperatura de trabajo (disminución de la contribución entrópica) o más extremos son los valores de los términos que condicionan el equilibrio químico ($\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$). Esta forma de abordar el problema simplifica considerablemente el análisis pues podemos recurrir a los resultados ya conocidos para la mezcla binaria (sección anterior) para estudiar cualitativa y semicuantitativamente el comportamiento de la ternaria; al modificar la temperatura la mezcla ternaria XYW se comporta como una serie de mezclas binarias $X'Y$ con parámetros de interacción a_1, b_1, c_1 .

Por ejemplo, si suponemos que para una mezcla binaria XY la autoasociación disminuye las tendencias segregantes del sistema por la baja afinidad entre las especies asociadas ($f < b$) y su interacción más favorable con el disolvente ($d < c$), es de esperar que su comportamiento con la temperatura resulte equivalente al de una mezcla $X'Y$ cuyo parámetro c_1 se mantiene aproximadamente constante (ver 3.12; para $c < 0.5$, $\delta_c < 0$, $\delta_b < 0$, $|\delta_b| > |\delta_c|$). En un diagrama (kT, b_1) con b_1 dado por (3.15), la evolución con la temperatura puede estudiarse siguiendo trayectorias como las que se muestran en la figura siguiente (líneas continuas superpuestas al diagrama original), donde las asíntotas inicial y final (líneas punteadas) están determinadas por los parámetros físicos f y b , respectivamente; el comportamiento global de mojado subyacente depende del valor de c_1 , y la estructura de cada trayectoria está dada por ΔH° y ΔS° .



Vemos entonces que la presencia del equilibrio químico en solución puede modificar drásticamente las propiedades de mojado si se comparan con las que serían de esperar en su ausencia (trayectorias verticales a b_1 fija en la figura anterior). La disminución del grado de asociación al aumentar la temperatura en casos como éste llevaría a obtener mezclas que presentan más de una transición de mojado (1), que exhiben transiciones de mojado total a parcial (2), e incluso que muestran inversión en la naturaleza de la fase que moja la interfase con el vapor (3) ($\Delta H_1^\circ < \Delta H_2^\circ < \Delta H_3^\circ$ ó $\Delta S_1^\circ > \Delta S_2^\circ > \Delta S_3^\circ$). De forma similar puede verse como la asociación influye en el orden de la transición de mojado; la presencia de un grado de libertad adicional (aparición o desaparición de W) facilita el tránsito a través de regiones donde la transición es de primer orden.

Esto es sólo un ejemplo del gran número de casos posibles dependiendo del conjunto de parámetros físicos y químicos que condicionan el comportamiento de la mezcla. La asociación o autoasociación de

especies en solución se presenta así como un mecanismo determinante de las características superficiales del sistema, que es necesario considerar en el momento de interpretar los resultados de un experimento.

La metodología de trabajo empleada en este caso puede ser utilizada para estudiar en una primera aproximación las propiedades de mojado de mezclas ternarias a temperatura constante. Los diagramas tipo (kT,c) o (kT,b) que se han presentado en las últimas secciones del capítulo resultan de gran utilidad predictiva si se conocen las propiedades de mojado de las mezclas extremas XY y WY. En particular, para mezclas en las que los componentes X y W no segregan en todo el intervalo de temperaturas de trabajo, la modificación de las propiedades interfaciales de la mezcla binaria WY al agregar un tercer componente X (afín a W) puede deducirse siguiendo trayectorias horizontales (temperatura constante) en dichos diagramas. Aunque la adición del tercer componente produce deformaciones en las fronteras críticas y de mojado para el conjunto de mezclas (esencialmente disminución de las temperaturas críticas y extensión de las zonas de mojado total), es de esperar que la predicción cualitativa resulte correcta; este hecho ya había sido señalado por Furman, Dattagupta y Griffiths en el contexto de las propiedades de bulto de una mezcla ternaria¹⁹.

IV.1 Introducción

Durante muchos años ha existido gran interés por el estudio de las características estructurales y propiedades termodinámicas de sistemas anfífilicos. La marcada tendencia de las partículas surfactantes para adsorberse en una superficie o agregarse para formar micelas, lamelas, vesículos, bicapas, etc., le confiere a este tipo de sistemas características peculiares que los hacen centro de atención de diversas áreas tanto en ciencia básica como aplicada.

En particular, el trabajo experimental acumulado hasta la fecha ha permitido generar un panorama bastante claro del comportamiento termodinámico que caracteriza a sistemas micelares y microemulsiones, tanto en lo que se refiere a las propiedades de sus fases de bulto como a sus características en interfases y superficies⁴³. En el mismo camino se ha desarrollado gran cantidad de trabajo teórico para reproducir y explicar los resultados experimentales obtenidos¹¹.

Los diversos abordajes teóricos que se conocen exhiben ciertos rasgos comunes que permiten dividirlos en dos grandes grupos:

- En el primero de ellos se incluyen modelos de carácter microscópico que buscan entender las características propias de los sistemas de interés a partir de la naturaleza de las partículas que los constituyen y de las interacciones entre éstas. En la mayoría de los casos se ha recurrido a modelos de malla que simplifican el tratamiento estadístico, y han resultado especialmente exitosos en la descripción del comportamiento de fases uniformes^{11,44}.

- En el segundo grupo encontramos tratamientos fenomenológicos en los que se identifican las cantidades físicas y los parámetros microscópicos que determinan el comportamiento del sistema, y se especifican sus contribuciones a la energía libre del mismo. En

este tipo de tratamiento se presta atención particular a las propiedades de las interfases donde se supone acumulada la mayor parte de la especie anfifílica, y se analiza la estabilidad relativa de microestructuras con geometrías diversas generadas a partir de ellas⁴⁵⁻⁵⁴.

Ambos puntos de vista han avanzado paralelamente en los últimos años, pero el segundo de ellos ha resultado más flexible para introducir diversos tipos de contribuciones energéticas que se consideran relevantes en el comportamiento de sistemas anfifílicos. De hecho, ha permitido generar resultados análogos a los de modelos microscópicos con mucho menor esfuerzo⁴⁹⁻⁵¹, y es particularmente útil para analizar la evolución estructural de agregados anfifílicos cuando se modifican las condiciones externas^{52,53}.

En estas circunstancias resulta tentador después de haber explotado algunas de las virtudes de los modelos de malla en la secciones anteriores, recurrir a un modelo fenomenológico para abordar un problema que durante mucho tiempo ha resistido el ataque de diversos modelos teóricos: la posible caracterización de la asociación de anfifilos o micelización como una transición de fases particular en sistemas anfifílicos. La fenomenología es una opción abierta para realizar una primera aproximación al tema, para después interpretar y dar mayor capacidad predictiva a los resultados a partir de consideraciones microscópicas.

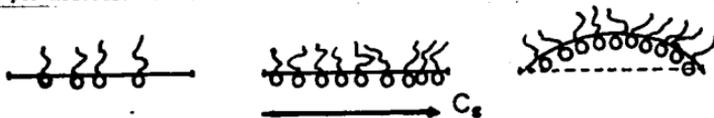
La formación de monocapas compactas o agregados micelares es un rasgo típico de mezclas con componentes anfifílicos. Es común así que en las descripciones del fenómeno de micelización en soluciones acuosas o en mezclas de agua/aceite, la saturación de la interfase por la especie tensoactiva se establezca como condición previa a la formación de agregados micelares. Sin embargo, jamás se ha considerado la posibilidad de que ambos estados configuracionales se hallen ligados por una transición de fases, y que, por tanto, el alcanzar la concentración micelar crítica (CMC) pueda implicar drásticas alteraciones superficiales (la modificación de las propiedades

superficiales es un hecho experimentalmente comprobado). Para investigar esta posibilidad hemos desarrollado un modelo tipo Helfrich⁴⁵ para una monocapa de anfifilos, estudiando su comportamiento cuando la presión superficial aumenta al incrementar la concentración de tensoactivo. Como veremos, los resultados señalan la posible existencia de dos tipos de transiciones superficiales de curvado que pueden condicionar la microestructura asociada a las fases de bulto.

Aunque como en el capítulo II, los resultados que se incluyen a continuación han sido previamente publicados en una revista especializada⁵⁵ (Apéndice B), en esta ocasión hemos preferido presentar un desarrollo más detallado, que esperamos facilite el seguimiento de nuestras argumentaciones.

IV.2 Modelo para la interfase

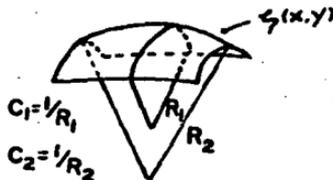
Consideremos la interfase agua/aire en una solución micelar o la interfase agua/aceite en una microemulsión como una monocapa constituida por especies anfifílicas relativamente solubles en los disolventes correspondientes. Supongamos que la proyección del área de dicha interfase sobre el plano, S_0 , se mantiene fija y que un incremento en la concentración de tensoactivo necesariamente implica un aumento en la presión superficial debido a la reducción del área por molécula de surfactante:



En estas condiciones, la monocapa de anfifilo puede modelarse como una membrana fluida incompresible y bidimensional $\zeta(x,y)$ definida en un espacio de tres dimensiones, cuya energía libre por unidad de área f es resultado de varias contribuciones:

- La tensión superficial γ asociada a la presencia de la interfase.

- En la medida que nos interesamos por la posible deformación de la monocapa ante la presión interna generada por el incremento de la concentración superficial de tensoactivo, debemos considerar la energía por curvatura de la membrana. Fenomenológicamente esta contribución puede escribirse como un desarrollo en series en las curvaturas principales c_1 y c_2 que caracterizan a $\zeta(x,y)$, de forma que a segundo orden se tiene⁴⁵:



$$f_c = 2k (H - 2c_0) + \bar{k} G$$

$$f_c = \frac{1}{2} k (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{k} c_1 c_2 \quad (4.1)$$

donde k y \bar{k} son las constantes elásticas de rigidez asociadas a las curvaturas media $H = (c_1 + c_2)/2$ y gaussiana $G = c_1 c_2$ de la superficie, respectivamente; c_0 es la denominada curvatura espontánea de la membrana.

- En el proceso de interés toda deformación implica un trabajo de compresión y un incremento (o decremento) en el área de la membrana (sólo su proyección en el plano S_0 es fija), que suponemos está sostenido por el flujo continuo de anfifilos desde el bulto hacia la superficie. Localmente tal incremento de área ΔS puede escribirse en términos de $\zeta(x,y)$ pues:

$$\Delta S = dS - dS_0$$

$$\Delta S = \left\{ \left(1 + \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right]^2 + \left[\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right]^2 \right)^{1/2} - 1 \right\} dx dy \quad (4.2)$$

donde dS y $dS_0 = dx dy$ representan elementos de área de la membrana y su proyección en el plano, respectivamente. El trabajo de compresión resulta entonces:

$$W = -\Pi \Delta S = -\Pi (dS - dS_0) \quad (4.3)$$

donde Π es la presión superficial en la monocapa y puede ser escrita⁶ en términos de la diferencia entre la tensión superficial γ y su valor en ausencia de tensoactivo γ_0 , $\Pi = \gamma - \gamma_0$. Por otro lado, la energía extra por incremento del área superficial es de la forma

$$F_A = \gamma \Delta S = \gamma (dS - dS_0) \quad (4.4)$$

De manera general, la energía libre por unidad de área para nuestro modelo de monocapa se escribe entonces como la suma de las contribuciones anteriores:

$$f = \gamma + \frac{1}{2} k(c_1 + c_2 - 2c_0^2) + \bar{k}c_1c_2 - \lambda \left\{ \left(1 + \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right]^2 + \left[\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right]^2\right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (4.5)$$

donde $\lambda = \Pi - \gamma = \gamma_0 - 2\gamma$, y las configuraciones de equilibrio resultarán de la minimización del funcional

$$F = \int f dS$$

evaluado sobre el área de los elementos de la monocapa sujetos al proceso de compresión.

Toda membrana fluida como la descrita está sujeta a la acción de fluctuaciones térmicas que alteran sus propiedades estructurales⁵⁶. De hecho tales fluctuaciones limitan la escala hasta la que la monocapa puede considerarse como una entidad única y coherente, en la medida en que existe una distancia máxima ξ a la cual las normales a la superficie $\zeta(x,y)$ tienen direcciones que pueden considerarse correlacionadas⁴⁸. Más allá de esta distancia ξ , conocida con el nombre de longitud de persistencia de de Gennes-Taupin, la membrana presenta una apariencia azarosamente corrugada.

Para el caso específico de nuestro modelo, este fenómeno nos lleva a suponer que la monocapa se encuentra constituida por placas independientes cuyas áreas son del orden de ξ^2 , por lo que sólo estos elementos pueden ser tomados como piezas estructurales sujetas a un proceso de compresión.

Adicionalmente es necesario considerar que las fluctuaciones térmicas también afectan los valores efectivos de la tensión superficial γ y las constantes de rigidez k y \bar{k} . La evaluación de este efecto es bastante complicada pues implica tomar en cuenta todos los posibles estados configuracionales de una membrana sujeta a deformaciones en una escala ℓ mucho mayor que una distancia microscópica "a" (el tamaño del anfililo, por ejemplo). Los resultados que se obtienen cuando se consideran perturbaciones que no alteran la topología de la superficie señalan que las fluctuaciones térmicas reducen la rigidez efectiva $k(\ell)$ de la membrana a medida que ésta tiene mayor tamaño. El análisis a primer orden indica que⁵⁷

$$k(\ell) = k_{\square} - \left(\frac{3kT}{4\pi} \right) \ln \left(\frac{\ell}{a} \right) \quad (4.6)$$

donde k_{\square} es el valor microscópico de la constante de rigidez k , y puede verse que existe una escala ℓ igual a la longitud de persistencia ξ

$$\ell = a \exp \left(\frac{4\pi k a}{3kT} \right) = \xi \quad (4.7)$$

a partir de la cual la rigidez efectiva $k(\ell)$ se anula (ninguna pieza estructural más grande puede sostenerse como entidad única). El efecto de las fluctuaciones térmicas sobre el valor de k puede ser tan importante, que existen modelos en los que se le considera la causa principal de la aparición de fases intermedias tipo microemulsión⁵⁰⁻⁵².

La renormalización de la tensión superficial γ y la constante de rigidez \bar{k} asociada a la curvatura gaussiana lleva a expresiones que a primer orden pueden escribirse⁵⁸:

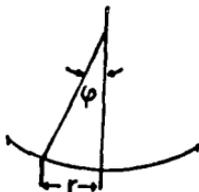
$$\gamma(\ell) = \gamma_m \left[1 + \frac{1}{4\pi} \ln \left(\frac{\ell}{a} \right) \right] - \alpha k T \left[\left(\frac{1}{a} \right)^2 - \left(\frac{1}{\ell} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

$$\bar{k}(\ell) = \bar{k}_m + \frac{5}{6\pi} \ln \left(\frac{\ell}{a} \right) \quad (4.9)$$

donde γ_m y \bar{k}_m son los valores microscópicos correspondientes a las cantidades físicas representadas y α es una constante. En particular es importante señalar que la corrección a \bar{k} es positiva, por lo que se presenta la interesante posibilidad de que la rigidez gaussiana exhiba un cambio de signo si $\bar{k}_m < 0$.

Con estos antecedentes podemos establecer nuestro interés por analizar el proceso de deformación o curvado de piezas coherentes de membrana que supondremos placas circulares de radio ℓ , con $a < \ell < \xi/2$, caracterizadas por los parámetros energéticos $\gamma = \gamma(\ell)$, $k = k(\ell)$ y $\bar{k} = \bar{k}(\ell)$. La minimización del funcional $F = \int f dS$ con una condición a la frontera que asegura la continuidad en la derivada de las diversas superficies $\zeta(x, y)$ que constituyen la monocapa, $(\partial \zeta / \partial r)_{r=\ell} = 0$, resulta entonces equivalente al problema de analizar el proceso de curvado de una placa circular elástica sujeta a compresión, para el cual la solución es conocida^{59, 60}.

En términos de las variables ϕ y r cuyo significado se muestra en la figura anexa, la derivación funcional de $F = \int f dS$ con f dado por la relación (4.5) y considerando flexiones pequeñas⁶⁰ ecuación diferencial⁶⁰



$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} + \left(\frac{m^2}{\ell^2} - \frac{1}{r^2} \right) \varphi = 0 \quad (4.10)$$

en la que $m^2 = \lambda \ell^2 / k(\ell)$, con $\lambda = \gamma_0 - 2\gamma(\ell)$ jugando el papel de la compresión uniforme que actúa sobre la placa, y podemos ver no hay dependencia alguna en $\bar{k}(\ell)$ (hecho que discutiremos posteriormente).

La solución a la ecuación anterior sujeta a la condición de frontera $(\partial\zeta/\partial r)_{r=\ell} = 0$ es de la forma

$$\varphi = \partial\zeta/\partial r \sim J_1(\lambda^{1/2} r / k^{1/2}) \quad (4.11)$$

donde J_1 es la función de Bessel de primer orden. El análisis del problema indica entonces que existe un valor crítico de λ

$$\lambda_c = J_1^2 k / \ell^2 = 14.68 k / \ell^2 \quad (4.12)$$

dado por el primer cero $j_1 = 3.83171$ de la función de Bessel, por abajo del cual la solución estable corresponde a una placa plana ($\varphi=0$), y que señala el inicio del pandeado progresivo de la membrana en la medida que $\lambda > \lambda_c$.

La deformación de la membrana o transición de curvado se inicia así cuando la tensión superficial satisface la relación

$$\gamma_c = \gamma_0 / 2 - 7.34 k / \ell^2 \quad (4.13)$$

Esta condición implica que la acumulación de tensoactivo en la interfase del sistema puede dar lugar a la deformación de la misma. Si hacemos a un lado por un momento la dependencia de γ sobre el tamaño de la placa (ecuación 4.8), y sólo consideramos el efecto de ℓ sobre la constante de rigidez k (ecuación 4.6), se ve que el proceso se inicia en porciones de área ξ^2 (donde $k=0$) para $\gamma = \gamma_0 / 2$ (que en muchos

sistemas reales corresponde aproximadamente al valor asociado a la CMC⁶¹), y continua a escalas menores a medida que la adición de más surfactante reduce la tensión superficial. De hecho, para una misma placa, el incremento en la compresión λ da lugar a una línea de transiciones de curvado auto-similares⁶⁵ que producen protuberancias más pequeñas cada vez que se alcanza la tensión crítica γ_c asociada a cada escala ℓ (ver Figura 1 en el Apéndice B).

La renormalización de la tensión superficial $\gamma(\ell)$ (ecuación 4.8) modifica el análisis anterior, pues su comportamiento puede inducir el inicio de la transición de curvado en regiones cuya área sea inferior a ξ^2 , y alterar el decremento monótonico del tamaño de las regiones curvadas al aumentar la compresión.

Como ya mencionamos, la fenomenología anterior no depende del valor de la rigidez \bar{k} pues este parámetro está asociado a la curvatura gaussiana total de la membrana la cual se sabe es un invariante topológico⁶² (en el proceso de deformación antes descrito la topología de la membrana no cambia). La contribución de este término a la energía libre F del sistema está gobernada por un teorema importante de la geometría diferencial conocido con el nombre de Teorema de Gauss-Bonnet, que para un conjunto n_g de superficies cerradas y conexas conteniendo n_h asas totales establece que

$$\int GdS = 4\pi (n_g - n_h) \quad (4.14)$$

Para el problema que es de interés aquí, esta relación abre la posibilidad de que la monocapa interfacial se vea sujeta a un proceso de transformación topológica que modifique su estructura. Para visualizarlo consideremos el costo energético F_{gh} de crear una esfera de radio R ($c_1=c_2=1/R$), o un asa de tamaño y curvatura equivalentes, a partir de una interfase simplemente conexa como la nuestra. De la ecuación (4.1) obtenemos que:

$$F_{sh} = \left[\gamma + 2k \left(\frac{1}{R} - c_0 \right)^2 \pm \frac{\bar{k}}{R^2} \right] 4\pi R^2 \quad (4.15)$$

donde del signo (+) corresponde a la esfera y el signo (-) al asa.

Cuando el valor de F se anula, la interfase sufre una transición de fases en la que la conectividad cambia de acuerdo con el signo de \bar{k} (ver Figura 2 en el Apéndice B). Si \bar{k} es positiva, la formación de asas se ve favorecida (estructura bicontinua) y proliferan en la membrana antes de que ésta sufra la transición de curvado; las asas siempre pueden generarse con curvatura media nula. Para $\bar{k} < 0$, la fragmentación de la interfase en esferas cuyo tamaño puede estimarse de (4.15) con $F_{sh}=0$ y $c_0=0$:

$$R^2 = [-(2k + \bar{k})^2 / \gamma] \quad (4.16)$$

compite con la transición de curvado. Si consideramos que para soluciones micelares reales la rigidez y tensión superficial en la interfase agua-aire dan lugar a términos $(2k + \bar{k}) \sim 10^{-12}$ erg y $\gamma \sim 10$ erg/cm², el radio de las entidades formadas es del orden de 30 Å lo que resulta un valor razonable para micelas vacías.

Las fluctuaciones térmicas afectan el tamaño de estos fragmentos y la minimización de F_{sh} con $\gamma(\ell)$, $k(\ell)$ y $\bar{k}(\ell)$ dadas por (4.6), (4.8) y (4.9), conduce a

$$R^2 = \alpha' k T / (8\pi\gamma + \gamma_m) \quad (4.17)$$

donde $\alpha' = 8\pi(\alpha + 1/3\pi)$. Por lo tanto, las fluctuaciones producirán objetos más grandes siempre y cuando

$$\frac{\alpha' k T}{(8\pi\gamma + \gamma_m)} > -(2k + \bar{k}) \quad (4.18)$$

Puesto que la transición de curvado en escalas de orden ξ se da para $\gamma \approx \gamma_0/2$, la fragmentación de la interfase (micelización) se produce antes que ella si y sólo si

$$\frac{\gamma_0}{2} < \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\alpha' kT}{R^2} - \gamma_m \right) \quad (4.19)$$

para R dado por

$$2k_m + \bar{k}_m = \frac{2kT}{3\pi} \ln \left(\frac{R}{a} \right) + \frac{1}{8\pi} (\gamma_m R^2 - \alpha' kT) \quad (4.20)$$

Vemos así que mientras la formación de estructuras bicontinuas (caso asas) es inmediatamente favorecida una vez que la rigidez \bar{k} es mayor que cero, la micelización puede verse precedida por la deformación de la monocapa lo cual, a su vez, la facilita.

Aunque la posibilidad de cambios topológicos como estos se ha discutido en trabajos previos^{63,64} donde se analiza la estabilidad de microestructuras complejas en el bulto de sistemas tipo microemulsión, nuestro interés ha sido aquí aplicarlos al caso de una región interfacial tipo monocapa y señalar su posible relación con los fenómenos que se dan al alcanzar la CMC.

Las transiciones superficiales de curvado que hemos descrito pueden producirse en sistemas anfífilicos donde los costos por incremento de área y curvatura de la superficie se ven notablemente reducidos por acumulación del tensoactivo. En ese sentido le ofrecen al sistema un mecanismo alternativo para, a partir de una superficie saturada y potencialmente inestable, generar una nueva "fase" deseosa de ocupar volumen; guardan así cierta analogía con la transición de mojado descrita en el capítulo anterior.^{65,66}

Es importante señalar que la posibilidad de generar una inestabilidad mecánica que lleve al "pandado" de la interfase se ha encontrado al investigar el comportamiento de monocapas insolubles sujetas a

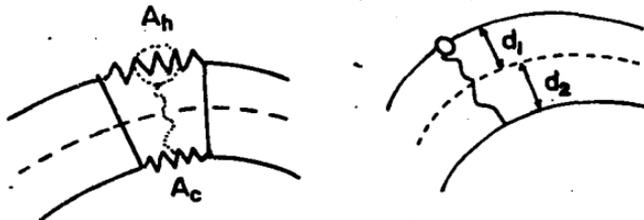
compresión en una balanza de Langmuir^{66,67}. En ese caso también se detecta una transición de curvado, pero en condiciones experimentales muy diferentes a las que aquí resultan de interés⁵⁵.

IV.3 Consideraciones microscópicas

Los dos tipos de transiciones de curvado que hemos descrito, tanto la transición de pandeado asociada a la curvatura media $H = (c_1 + c_2)/2$, como la transición topológica ligada a la curvatura gaussiana $G = c_1 c_2$ de la monocapa, se presentan en condiciones determinadas por las constantes k y \bar{k} de la misma. En ese sentido resulta de gran interés analizar el origen microscópico de ambos parámetros y determinar su dependencia con respecto a la longitud, área, composición, etc., de las moléculas que constituyen la monocapa.

Para alcanzar este objetivo podemos, como primera aproximación, tratar de generalizar la teoría propuesta por Petrov, Mitov y Derzhanski en su estudio sobre biomembranas lipídicas⁶⁸, al problema de una monocapa.

La idea básica consiste en imaginar la superficie de interés constituida por moléculas cuyas "cabezas" y "colas" se consideran como resortes independientes, caracterizados por las constantes elásticas k_h y k_c , y secciones transversales de equilibrio A_h y A_c , respectivamente.



Para este modelo la energía elástica por molécula en la interfase se escribe como

$$f = \frac{k_h}{2} \left(\frac{a_h}{A_h} - 1 \right)^2 + \frac{k_c}{2} \left(\frac{a_c}{A_c} - 1 \right)^2 \quad (4.21)$$

donde a_h y a_c corresponden a las áreas o secciones transversales de cabezas y colas, respectivamente, para una deformación dada de la membrana. Estas cantidades pueden expresarse en términos de las curvaturas principales c_1 y c_2 de la monocapa deformada, y las distancias d_1 y d_2 a la superficie neutra desde la cual se evalúan dichas curvaturas (para una placa de volumen y ancho $d=d_1+d_2$ finito siempre existe una superficie cuya área no cambia en la deformación⁶⁹):

$$\begin{aligned} a_h &= a [1 + (c_1 + c_2)d_1 + c_1 c_2 d_1^2] \\ a_c &= a [1 - (c_1 + c_2)d_2 + c_1 c_2 d_2^2] \end{aligned} \quad (4.22)$$

con "a" el área por molécula en la superficie neutra.

Sustituyendo estas relaciones en la energía libre (4.21) y minimizando con respecto a " d_1 " ($d_2=d-d_1$) y "a" se encuentra que

$$\begin{aligned} a_{\min} &= \frac{k_h/A_h + k_c/A_c}{k_h/A_h^2 + k_c/A_c^2} \\ d_1^{\min} &= \frac{k_c d/A_c^2}{k_h/A_h^2 + k_c/A_c^2} \end{aligned} \quad (4.23)$$

expresiones que al ser incluidas en (4.21) permiten reescribir la energía libre por área por molécula como

$$f/a = 2kc_0(c_1 + c_2) + k(c_1 + c_2)^2/2 + \bar{k}c_1c_2 + \dots \quad (4.24)$$

donde

$$c_o = \frac{A_h A_c (1/A_h - 1/A_c) (k_h/A_h^2 + k_c/A_c^2)}{2d(k_h/A_h + k_c/A_c)}$$

$$k = \frac{k_h k_c d^2 (k_h/A_h + k_c/A_c)}{A_h^2 A_c^2 (k_h/A_h^2 + k_c/A_c^2)^2}$$

$$\bar{k} = \frac{dk_h k_c (1/A_h - 1/A_c) (k_h/A_h^2 - k_c/A_c^2)}{A_h A_c (k_h/A_h^2 + k_c/A_c^2)^2}$$

Los parámetros k_h , k_c , A_h y A_c asociados a un sistema real están determinados por la naturaleza de las especies que constituyen la interfase y las características de sus interacciones, las cuales dependen de la temperatura, la salinidad, la composición, etc., de la mezcla. Así, por ejemplo, si se considera la adición de sal a una mezcla agua/aceite/tensoactivo iónico, es de esperar que se produzca un decremento monótono de A_h y k_h , y un incremento regular de A_c y k_c . De las relaciones anteriores se deduce que este comportamiento puede dar lugar a un cambio de signo de la curvatura espontánea c_o , y a dos cambios de signo en la rigidez \bar{k} . En términos de la transición de curvado topológica descrita en la sección anterior, este hecho implicaría una transición de un régimen micelar de aceite en agua a uno de agua en aceite, a través de una fase bicontinua con curvatura gaussiana negativa⁶⁴.



$C_o < 0$
 $R < 0$



$C_o = 0$
 $R > 0$



$C_o > 0$
 $R < 0$

Vemos así como de manera directa el planteamiento seguido en el desarrollo de nuestro modelo resulta muy útil para describir el conocido fenómeno asociado a las fases de Winsor⁷⁰ en microemulsiones, y comprender la naturaleza de las transformaciones que se dan en el medio al modificar las condiciones de trabajo.

La teoría molecular que ha sido desarrollada tiene carácter esencialmente indicativo pues sigue sujeta a la presencia de parámetros fenomenológicos que es necesario deducir de primeros principios. Es por ello que los esfuerzos por dar una fundamentación mecánica estadística más sólida a los términos energéticos que aparecen en la energía libre fenomenológica tipo Helfrich que hemos utilizado, continúan hoy día. Desde el desarrollo de otras teorías moleculares como la anterior que permiten generar expresiones para k y \bar{k} como función de la longitud de cadena del anfifilo, el área media por molécula y la composición de la monocapa⁷¹, hasta la deducción de expresiones formales en términos de funciones de distribución moleculares⁷²⁻⁷⁴, no es claro todavía cual es el comportamiento de estos parámetros en los sistemas complejos en los que resultan determinantes. La justificación microscópica rigurosa de las transiciones de curvatura asociadas a una interfase anfifílica depende en gran medida del éxito que se logre al continuar por ese camino. El trabajo, por tanto, se inscribe en un campo de investigación en plena actividad en el que vale la pena mantenerse en el futuro.

V. CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de este trabajo hemos intentado presentar una panorámica global de las propiedades de bulto y superficie de sistemas cuyo comportamiento está condicionado por la presencia de una reacción química o un equilibrio de asociación entre las partículas constituyentes. Los resultados obtenidos indican que las características esperadas para las mezclas de interés pueden sufrir modificaciones drásticas cuando las restricciones impuestas por la condición de equilibrio químico son tomadas en cuenta.

La estructura general de los diagramas de fases para este tipo de sistemas depende fundamentalmente de la naturaleza de las interacciones entre las partículas que los forman (parámetros físicos a, b, c, \dots), y de la competencia entre los procesos favorecidos por los parámetros químicos ΔH° y ΔS° . El comportamiento global siempre puede ser extraído de las intersecciones entre la superficie asociada a la condición de equilibrio químico que se considere, y las hipersuperficies de coexistencia y criticalidad correspondientes a un sistema en el que todas las especies presentes se tratan como componentes independientes. Esta manera de abordar el problema nos permitió presentar por primera vez el diagrama de fases global para un sistema reaccionante (adición simple $X+Y \rightleftharpoons Z$).

Aunque los métodos de solución empleados (aproximación de campo medio) y las simetrías propias de los modelos de malla con los que se trabajó introducen resultados artificiales que obligan a ser cuidadosos al realizar comparaciones con el comportamiento de sistemas reales, los resultados obtenidos permiten generar descripciones cualitativamente correctas en aquellos casos en los que se sabe que la reacción química o la asociación de especies son determinantes.

Las propiedades superficiales de mezclas cuyas especies reaccionan o se asocian en solución sufren también alteraciones provocadas por la presencia de un equilibrio químico entre sus constituyentes. Hemos

presentado en este trabajo los resultados obtenidos para mezclas simétricas reactivas en contacto con una pared y mezclas en las que un componente se auto-asocia. Las conclusiones que se derivan de aquí indican que el equilibrio químico puede ser responsable de algunas de las anomalías reportadas por grupos experimentales interesados en las propiedades de mojado de mezclas binarias y ternarias. Una reacción química o la asociación de especies puede inducir o inhibir el fenómeno de mojado, alterar la naturaleza de la fase que se espera moje la superficie e incluso modificar el orden de la transición superficial asociada. Adicionalmente, la metodología de trabajo empleada permite extender los resultados obtenidos para analizar el comportamiento de mezclas ternarias simples y realizar predicciones sobre la variación de sus propiedades de mojado ante cambios en la concentración de especies. La variedad de comportamientos superficiales que se generan de esta manera es muy grande, y da pie para entender las fuertes alteraciones en las propiedades de mojado de algunas mezclas binarias en las que existen impurezas⁷⁵.

Así como la asociación de especies en el medio da lugar a características superficiales "inesperadas", el comportamiento en sistemas anfílicos parece indicar que la evolución de las propiedades de superficie puede condicionar el tipo de agregación que se producirá en el seno del material. En este camino el modelo fenomenológico desarrollado en el capítulo IV de este trabajo describe dos tipos de transiciones superficiales de curvatura asociadas a una monocapa de anfífilos sujeta a compresión. La primera de ellas da lugar al curvado o pandeado de regiones cuya área está determinada por la longitud de persistencia ξ , y se inicia cuando la tensión superficial alcanza un valor cercano a la mitad de su valor en ausencia de anfífilo. Sus características están vinculadas al comportamiento de la constante de rigidez k de la interfase y su presencia puede estar relacionada con la formación de entidades micelares.

La segunda transición de curvatura es de naturaleza topológica y favorece la transformación de la interfase bien en una dispersión micelar o en una estructura bicontinua que se extiende a lo largo del sistema. La elección de una de las dos opciones depende del signo de la constante de rigidez \bar{k} asociada a la curvatura gaussiana de la monocapa.

La formalización de las conclusiones derivadas para este último caso exige el desarrollo de modelos microscópicos que permitan estudiar el comportamiento de las propiedades elásticas de la interfase, como una función de las características y naturaleza de las interacciones entre las partículas presentes en el medio. Aunque hemos presentado algunos avances en este sentido, sería conveniente deducir expresiones microscópicas en términos de las funciones de correlación para sistemas multicomponentes simples, que den lugar a representaciones más realistas.

VI. PERSPECTIVAS

Con base en los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis es posible identificar un conjunto de temas de interés en los que valdría la pena profundizar y trabajar en el futuro:

- Con el fin de completar el diagrama de fases superficial para mezclas binarias reactivas en contacto con una pared es necesario analizar el comportamiento de las ramas de premojado asociadas a las transiciones superficiales de primer orden que se han detectado, así como estudiar las propiedades de mojado en la vecindad de puntos triples y cuádruples que corresponden a mezclas para las cuales $a, b, c > 0$ (Sección II.3f).

- Dadas las características particulares y las diferencias notables que existen entre el comportamiento superficial de fluidos en contacto con una pared, y líquidos en dispositivos capilares, sería interesante estudiar las propiedades de sistemas reactivos confinados entre dos sustratos^{76,77}.

- Las propiedades de mojado de mezclas fluidas son muy susceptibles a la naturaleza de los potenciales de interacción entre las partículas constituyentes; estos determinan tanto la naturaleza como el orden de las transiciones superficiales en el sistema³³. A lo largo del trabajo hemos establecido conexión con resultados experimentales cuyo comportamiento general coincide de manera notable con las predicciones en campo medio de modelo con interacciones de corto alcance. Habría que determinar a qué nivel la introducción de un potencial de interacción más realista modifica los resultados obtenidos, y así establecer con precisión los límites dentro de los cuales los modelos más sencillos pueden utilizarse con fines predictivos.

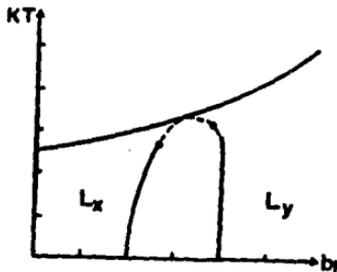
- La posibilidad de observar un incremento brusco en la adsorción superficial fuera de la región de coexistencia de dos fases (premojado) es una de las predicciones más relevantes de la teoría de mojado para transiciones de primer orden³⁰. Sin embargo, la caracterización experimental de la transición de premojado en mezclas binarias ha resultado infructuosa⁷⁸. En el grupo de Termofísica de la Facultad de Química de la UNAM se ha señalado que quizá el trabajo con mezclas ternarias permita avanzar en ese sentido. Valdría la pena entonces profundizar en el análisis teórico de las características de las ramas de premojado para la mezcla XYW, e identificar el tipo de sistemas que se prestarían mejor para el estudio experimental.

- La predicción de la posible presencia de transiciones superficiales de curvatura en monocapas anfífilas con base en un modelo fenomenológico como el que aquí se ha descrito, debe ser justificada formalmente a partir de modelos microscópicos que permitan la deducción a primeros principios de parámetros físicos tales como la tensión superficial γ , y las constantes elásticas k y \bar{k} . Para ello es necesario generar expresiones para evaluarlas en términos de funciones de distribución moleculares para fluidos multicomponentes y moléculas bifuncionales. Este trabajo debe acompañarse de la definición de modelos sencillos que faciliten el estudio del comportamiento de γ , k y \bar{k} en la región interfacial.

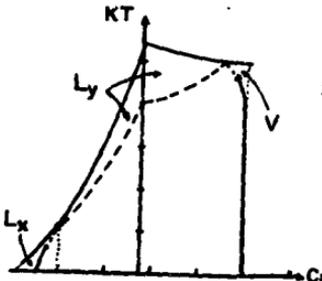
Desde el punto de vista experimental:

- El estudio de las propiedades de mojado en la vecindad de puntos críticos inferiores y superiores para mezclas que presentan solubilidad reentrante a bajas temperaturas debía emprenderse de forma sistemática. Sería deseable la identificación de una serie de mezclas binarias con un componente común, en las que la diferencia entre las temperaturas críticas T_{c_2} y T_{c_1} varíe de regularmente. Esto permitiría analizar el comportamiento de sistemas en los que se presenta una asociación del tipo $X+Y \rightleftharpoons Z$, y comparar con las predicciones de nuestro modelo.

- En la sección III.3a de esta tesis presentamos la comparación entre las predicciones de un modelo de malla para una mezcla binaria XY y las propiedades de mojado de series de mezclas reales. De ellas, las mezclas metanol-n-alcanos presentan características interesantes que valdría la pena investigar con más cuidado. Si el modelo reproduce bien las tendencias generales de bulto y superficie en este caso, sería de esperar que las temperaturas críticas aumentarían regularmente con el valor de n, pero no así las temperaturas de mojado. La caracterización precisa de las propiedades de mezclas con $n = 8, 9, 10, 11$ y 12 , permitiría evaluar la capacidad predictiva real de nuestros resultados.



- Las series de mezclas binarias con la que se ha trabajado hasta ahora en el laboratorio no representan el total de tipos de comportamientos superficiales que predice el modelo descrito en la sección III.3a. Tal es el caso de mezclas cuyo diagrama (kT, c_1) tiene la estructura que se ilustra en la figura anexa. En él se presenta la posibilidad de observar un aumento monótono en la temperatura de mojado para mezclas cuya temperatura crítica cada vez es menor. Este comportamiento en principio corresponde a un sistema en el que las tensiones superficiales de los componentes de la serie X_1 (n-alcanos, n-alcoholes, etc.) son similares a las tensiones interfaciales de la mezcla binaria, pero superiores a la tensión superficial de la especie de referencia Y. Adicionalmente, se debe buscar que las variaciones entre las tensiones interfaciales de cada par consecutivo XY_1 dentro de la serie sean mayores que las



variaciones entre las tensiones superficiales de las especies X_1 correspondientes. La identificación de un sistema real con estas características y su estudio detallado se presenta como otro caso de interés.

- En este trabajo hemos establecido que la presencia de una especie con capacidad de auto-asociarse en una mezcla binaria puede ser determinante de sus propiedades de mojado. Para confirmarlo podría iniciarse el estudio experimental de series de mezclas binarias que compartiendo un componente común (sin capacidad de asociarse o auto asociarse), incluyeran especies con una estructura química similar pero diferente capacidad de auto-asociación (CCl_4 , $CHCl_3$, por ejemplo; benceno, tolueno, fenol, anilina; metanol, etanol, propanol, butanol).

- Por último, recordamos que la metodología empleada para estudiar la mezcla binaria con auto-asociación puede extenderse para analizar el comportamiento a temperatura constante de mezclas ternarias XYW , donde las especies X y W no segregan en todo el intervalo de composiciones de trabajo. En principio, el conocimiento de las características de las mezclas binarias XY y WY puras permite hacer predicciones sobre las propiedades de mojado del sistema ternario al variar la concentración relativa de X y W . Desde el punto de vista experimental existe una gran cantidad de sistemas que se prestarían para realizar una verificación sistemática de los resultados del modelo, así como para proseguir la búsqueda de la posible transición de premojado (en el espacio de composiciones a temperatura constante).

REFERENCIAS

1. L. R. Corrales and J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **91**, 7097 (1989).
2. M. Gitterman and K. Steinberg, *Phys. Rev. A* **20**, 1236 (1979).
3. C. J. Smithells, Metals Reference Book, 5th Edition. Butterworths Ed.; London, 1978.
4. R. L. Scott, *J. Phys. Chem.* **69**, 261 (1965).
5. R. R. Parvatiker and B. C. McEwan, *J. Chem. Soc. (London)* **125**, 1484 (1924).
6. A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces. 3th Edition. John Wiley & Sons; USA, 1976.
7. M. Kahlweit, G. Busse, D. Haase and J. Jen, *Phys. Rev. A* **38**, 1395 (1988).
8. M. Kahlweit and G. Busse, *J. Chem. Phys.* **91**, 1339 (1989).
9. M. Aratono and M. Kahlweit, *J. Chem. Phys.* **95**, 8578 (1991).
10. Ma. del Pilar Mariscal G. Transición de mojado en sistemas ternarios. Sistema Acetonitrilo/Ciclohexano/Etanol a 298 K. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM; México, 1991.
11. A. Robledo. *Statistical Mechanical Models for Micellar Solutions and Microemulsions. Supplement to the Proceedings of the Fourth Mexican School on Statistical Physics* (México, 1987). World Scientific; Singapore, 1989 (y referencias incluidas).
12. J. C. Wheeler, S. J. Kennedy and P. Pfeuty, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1748 (1980); J. C. Wheeler and P. Pfeuty, *Phys. Rev. A* **24**, 1050 (1981); J. C. Wheeler and P. Pfeuty, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1409 (1981); *J. Chem. Phys.* **74**, 6415 (1981).
13. B. Widom, *J. Phys. Chem.* **88**, 6508 (1984).
14. M. M. Telo da Gama and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **59**, 227 (1986).
15. C. Borzi, R. Lipowsky and B. Widom, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 1739 (1986).
16. M. Gitterman and V. Steinberg, *Phys. Rev. A* **20**, 1236 (1979).
17. Y. Albeck and M. Gitterman, *Philos. Mag. B* **56**, 881 (1987).
18. M. Gitterman and V. Steinberg, *J. Chem. Phys.* **69**, 2763 (1978).
19. D. Furman, S. Dattagupta and R. B. Griffiths, *Phys. Rev. B* **15**, 441 (1977).

20. V. Talanquer, C. Varea and A. Robledo, *Phys. Rev. B* **39**, 7016 (1989).
21. V. Talanquer, C. Varea and A. Robledo, *Phys. Rev. B* **39**, 7030 (1989); **39**, 7039 (1989).
22. J. Mitchell and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 601 (1981).
23. V. Talanquer, *J. Chem. Phys.* **96**, 5408 (1992).
24. Susana Figueroa G., Modelos de malla para soluciones micelares bajo la condición de equilibrio químico. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM; México, 1991.
25. J. N. Israelachvili, J. Mitchell and B. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **72**, 1525 (1976).
26. J. C. Lang. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". Physics of Amphiphiles, Micelles, Vesicles and Microemulsions. North Holland Physics Publishing, 1985.
27. C. Varea, A. Valderrama and A. Robledo, *J. Chem. Phys.* **73**, 8265 (1980).
28. José Francisco Chávez R., Estudio del equilibrio de fases de sistemas asociados utilizando el modelo de van der Waals. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM; México, 1991.
29. D. D. Patterson, *Journal of Paint Technology* **45**, 37 (1973).
30. J. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667 (1977).
31. C. Ebner and W. F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1486 (1977).
32. D. E. Sullivan and M. M. Tejo da Gama in *Fluid Interfacial Phenomena* edited by C. A. Croxton (Wiley, NY), 1986.
33. S. Dietrich, Wetting Phenomena in *Phase Transitions and Critical Phenomena* (12) edited by C. Domb and J. Lebowitz (Academic Press, London), (1987).
34. J. S. Rowlinson and B. Widom, Molecular Theory of Capillarity. Clarendon Press; Oxford, 1982.
35. H. Nakanishi and M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1565 (1982).
36. R. Pandit and M. Wortis, *Phys. Rev. B* **25**, 3226 (1982).
37. P. Roquero, C. Pérez and V. Talanquer, *Wetting properties of reacting systems* (en preparación).

38. M. E. Costas, C. Varea and A. Robledo, *Phys. Rev. Lett.* 51, 2394 (1983).
39. S. Dietrich and M. Schick, *Phys. Rev. B* 33, 4952 (1986).
40. C. Pérez, P. Roquero and V. Talanquer, *Wetting properties of binary and ternary mixtures and their relation with the behavior of self-assembling mixtures* (en preparación).
41. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62nd Edition. CRC Press, Inc.; Florida, 1981.
42. J. W. Schmidt, *J. Coll. Int. Science* 122, 575 (1987).
43. D. Langevin, *Microemulsions and Liquid Crystals*, in *Advances in Liquid Crystals*, edited by G.H. Brown (Academic Press, NY), 1986.
44. J. C. Wheeler and B. Widom, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 3064 (1968).
45. W. Helfrich, *Z. Naturforsch. Teil C* 28, 693 (1973).
46. Y. Talmon and S. Prager, *J. Chem. Phys.* 69, 2984 (1978); 76, 1535 (1982).
47. A. G. Petrov, M. D. Mitov and A. Derzhanski, *Phys. Lett.* 65A, 374 (1978).
48. P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 86, 2294 (1982).
49. B. Widom, *J. Chem. Phys.* 81, 1030 (1984).
50. S. A. Safran, D. Roux, M. E. Cates and D. Andelman, *Phys. Rev. Lett.* 57, 491 (1986).
51. D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux and S. Safran, *J. Chem. Phys.* 87, 7229 (1987).
52. M. E. Cates, D. Roux, D. Andelman, S. T. Milner and S. Safran, *Europhys. Lett.* 5, 733 (1988).
53. S. T. Milner, J.-F. Joanny and P. Pincus, *Europhys. Lett.* 9, 495 (1989).
54. Zhen-Gang Wang and S. Safran, *Europhys. Lett.* 11, 425 (1990).
55. A. Robledo, C. Varea and V. Talanquer, *Phys. Rev. A* 43, 5736 (1991).
56. W. Helfrich, *J. Phys. (Paris)* 46, 1263 (1985).
57. L. Peliti and S. Leibler, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1960 (1985).
58. F. David, in *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, Proceedings of the Jerusalem Winter School, edited by D. R. Nelson, T. Piran, and S. Weinberg (World Scientific, Singapore).

59. S. Timoshenko and J. M. Gere. Theory of elastic stability. Second Edition. McGraw Hill; NY, 1961.
60. S. Timoshenko and S. Wolnowsky-Krieger. Theory of Plates and Shells. McGraw Hill; NY, 1959.
61. M. Jaycock and G. D. Parfitt. Chemistry of Interfaces. Ed. John Wiley & Sons; Great Britain, 1981.
62. A. V. Pogorelov. Geometria Diferencial. Ed. MIR; Moscú, 1977.
63. D. A. Huse and S. Leibler, *J. Phys. (Paris)* **42**, 605 (1988).
64. D. M. Anderson, H. T. Davis and L. E. Scriven, *J. Chem. Phys.* **91**, 3246 (1989).
65. A. Robledo, *Ciencia*. **35**, 143 (1984).
66. S. T. Milner, J.-F. Joanny and P. Pincus, *Europhys. Lett.* **9**, 495 (1989).
67. K. J. Stine, C. M. Knobler and R. C. Desai, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1004 (1990).
68. A. G. Petrov and A. Derzhanski, *J. Phys. (Paris)* **C3**, 155 (1976).
69. B. O'Neill. Elementos de Geometria Diferencial. Ed. Limusa; México, 1982.
70. D. Langevin, *Phys. Scr.* **T13**, 252 (1986).
71. I. Szleifer, D. Kramer, A. Ben-Shaul, W. M. Gelbart and S. A. Safran, *J. Chem. Phys.* **92**, 6800 (1990).
72. V. Romero-Rochin, C. Varea and A. Robledo, *Phys. Rev. A* **44**, 8415 (1991).
73. E. M. Blokhuis and D. Bedeaux, *J. Chem. Phys.* **95**, 6986 (1991).
74. G. Gomper and S. Zschocke, *Europhys. Lett.* **16**, 731 (1991).
75. P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
76. H. Nakanishi and M. E. Fisher, *J. Chem. Phys.* **78**, 3279 (1983).
77. R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi and P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **84**, 2376 (1986).
78. J. W. Schmidt and M. R. Moldover, *J. Chem. Phys.* **84**, 4563 (1986).
79. R. K. Pathria, Statistical Mechanics. Chap. 12. Pergamon Press; Great Britain (1980).

APÉNDICE A

V. Talanquer.

Global Phase Diagram for Reacting Systems.

J. Chem. Phys. 96, 5408 (1992).

Global phase diagram for reacting systems

Vicente Talanquer

Facultad de Química, Departamento de Física y Química Teórica, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D4310, Distrito Federal, México

(Received 18 October 1991; accepted 27 December 1991)

The global phase diagram of a chemically reactive system is described for a model which can be thought of as the "regular-solution" model of a ternary mixture. We consider the particular addition reaction $X + Y \rightarrow Z$ and analyze the significant features of the phase diagrams which result from the intersection of the chemical equilibrium surface and the phase coexistence manifolds for all possible values of the energy parameters. Based on the nature of molecular interactions, six different general kinds of mixtures can be identified where interesting phenomena such as triple and quadruple points, closed-loop phase coexistence curves, lower and upper azeotropes, and critical azeotropy appear as a consequence of chemical and phase equilibrium interaction.

I. INTRODUCTION

Multicomponent systems where chemical constituents are involved in one or several chemical equilibria have been a recurrent subject of theoretical and experimental research.¹

The thermodynamic properties of reacting alloys, certain polymeric solutions, isomer mixtures, and mutual or autoassociative component systems depend primarily on the nature of the chemical equilibrium processes developing in the medium. If the existence of these chemical equilibria leads to the appearance of unanticipated species in an otherwise simple system, we can come across with "unexpected" or "unusual" phase transitions and critical phenomena.

The knowledge of the general phase behavior of this kind of system is of basic interest per se, but it is also indispensable if one is interested in the study of properties that, like the wetting behavior, can be modified drastically by reaction or association of the species in solution.

Chemical equilibrium considerations have been recently taken into account by Gitterman, Steinberg,² and Albeck³ to offer a satisfactory explanation of the metal-dielectric transition in different systems. They treat a variety of models by several mean-field equations of state assuming the components to be related through an ionization reaction of the general type $A \rightarrow \alpha + e$. In the same direction, they have analyzed the thermodynamic stability of binary mixtures of chemical isomers that transform one into each other via the process $A \rightarrow B$.⁴

In 1989, Corrales and Wheeler presented two other simple examples of model (mean-field) equations of state for phase equilibrium in chemically reactive systems.⁵ Their results appeared particularly suitable for certain kinds of compounds that undergo addition reactions and for hydrogen bonded mixtures assuming, in this case, that it is the formation of the associated entity which is responsible for the peculiar properties of the system (and not the orientational requirements implied by the association process). Moreover, they offered an attractive geometrical way of approaching the problem of considering the presence of chemi-

cal equilibrium constraints in otherwise independent component mixtures.

Previous work refers in one way or another to a three-component model whose mean-field global phase diagram has been studied extensively—the so-called spin-1 Ising model (Griffith's or Blume-Capel model).^{6,7} However, published results on reacting mixtures have been limited to very specific cases under selected conditions. It is tempting then to translate the general phase behavior of the underlying model to the language of chemically reactive mixtures and to offer a more complete thermodynamic characterization of this type of system.

This work demands the topological analysis of the intersections of the specified chemical equilibrium surface and the phase coexistence and critical manifolds associated to the model. In this paper, we go through this way to present an overall description of the global phase diagram for a binary mixture whose components react to form a third species (addition process $X + Y \rightarrow Z$). Although the emphasis will rest on the properties of mixtures exhibiting certain symmetries, we will provide a qualitative understanding of the most salient features in every region of the corresponding parameter space. Moving across it will give us a clear idea of how a chemical reaction or association equilibrium intervenes to alter the usual phase behavior of the mixture.

The structure of the rest of the paper is as follows: the definition and the essential mean-field expressions for the three-component model are introduced in the next section, together with the general relations for the selected chemical equilibrium constraint. In Sec. III, we present and discuss the basic characteristics of system phase diagrams for all regions of the energy space. We identify six different kinds of mixtures and describe their phase behavior as a function of the corresponding molecular interactions and the enthalpic and entropic parameters associated with the chemical reaction. We include, at the beginning of each subsection, a summary of the relevant features that characterize the mixtures. Finally, Sec. IV is a brief account and discussion of our main results.

II. THREE-COMPONENT MODEL

Consider a binary mixture of X and Y components that react in equilibrium to form a third species Z through the general process



characterized by the equilibrium constant

$$K_m = \exp[-(\mu_p^0 - p\mu_x^0 - q\mu_y^0 + r\mu_z^0)/kT] = e^{-\Delta G^0/kT}, \quad (2.2)$$

where k is the Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, and $\Delta G^0 = \mu_p^0 - p\mu_x^0 - q\mu_y^0 + r\mu_z^0$ is the standard Gibbs free energy for the chemical reaction (2.1) referred to a hypothetical ideal solution state. It can also be written in terms of the standard enthalpy (ΔH^0) and entropy (ΔS^0) for the same process ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$).

A phenomenological or "regular solution" model for this system is obtained by assuming that the Gibbs free energy G has the form

$$G = NkT(x \ln x + y \ln y + z \ln z) + N(\alpha yz + \beta xz + \gamma xy) + N(\mu_x^0 x + \mu_y^0 y + \mu_z^0 z), \quad (2.3)$$

where $N = N_x + N_y + N_z$; x, y , and z are the mole fractions of the three species ($N_x/N = x, y, z$); and α, β , and γ are phenomenological parameters representing the energy of mixing of $Y-Z, X-Z$, and $X-Y$ particles, respectively.

This model can be thought of as a mean-field approximation of a nearest-neighbor Ising magnet with the most general type of nearest-neighbor interactions. The corresponding global phase diagram for uniform (ferromagnetic¹) and sublattice-ordered (antiferromagnetic²) systems has been thoroughly characterized and its most salient features are very well identified in every region of the parameter space.

For fixed α, β , and γ , system phase diagrams are constructed by thermodynamic analysis of all possible equilibrium states. Phase equilibrium at constant temperature is detected by demanding the chemical potential of each species $\mu_i = (\partial G/\partial N_i)_{T, N_j} = \mu_i^0$ to be equal among coexisting phases. The former condition, imposed to the explicit relations obtained from Eq. (2.3)

$$\begin{aligned} \mu_x &= (\partial G/\partial N_x)_{T, N_j} = kT \ln x + \beta z + \gamma y - W + \mu_x^0, \\ \mu_y &= (\partial G/\partial N_y)_{T, N_j} = kT \ln y + \alpha z + \gamma x - W + \mu_y^0, \\ \mu_z &= (\partial G/\partial N_z)_{T, N_j} = kT \ln z + \alpha y + \beta x - W + \mu_z^0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

where $W = \alpha yz + \beta xz + \gamma xy$, allow the full characterization of the three-component model phase behavior.

Due to the fact that in our problem the three species X, Y , and Z are not independent components, we should introduce the additional condition imposed by chemical equilibrium; this requires the law of mass action

$$\eta_x = p\mu_x + q\mu_y \quad (2.5)$$

to be satisfied in all coexisting phases. Considering the above formulas for the chemical potential of each species, this constraint can be expressed as

$$kT \ln \left(\frac{x}{xy} \right) = \alpha(qz - ry) + \beta(px - rz) + \gamma(px + qy) - (p + q - r)W - \Delta G^0,$$

or

$$K_m = \frac{x}{x^p y^q} \exp[-\alpha(qz - ry) - \beta(px - rz) - \gamma(px + qy) + (p + q - r)W]/kT, \quad (2.6)$$

where $x = 1 - y - z$ and K_m is given by Eq. (2.2).

The global phase diagram of the spin-1 Ising model, where all three species are considered independent components, consists of a set of phase coexistence and critical manifolds defined on a field space spanned by five independent parameters (α, β, γ , and two chemical potentials, for example). No new phases or phase equilibria will appear by imposing the constraint (2.5) among different species.³ Nevertheless, the number of independent degrees of freedom will be reduced and the analysis should be restricted to the intersection of the chemical equilibrium surface defined by Eq. (2.6) and the general coexistence manifolds. The nature of this intersection can lead to "unexpected" phase behavior but the corresponding phase diagrams can be outlined from the relevant features of the underlying three-component model.

In particular, if we consider the simple addition reaction $X + Y = Z$ (2.7)

and restrict ourselves to symmetrical mixtures ($a = b, b = c$, or $a = c$), it is relatively easy to undertake the task of offering a complete thermodynamic characterization of symmetrical systems along the energy space spanned by the three "physical" parameters α, β, γ , and the two "chemical" parameters ΔH^0 and ΔS^0 , which we will assume to be independent. This supposition appears to be valid for chemical reactions where the formation of product Z involves a total reorganization of the chemical structure, or association processes which require special orientations of the molecules and, therefore, they depend on the formation of highly directional and energetically favorable specific bonds.

In order to discuss the general characteristics of system phase diagrams for the reacting mixture, it is convenient to adopt a particular normalization for the energy parameters

$$|\alpha| + |\beta| + |\gamma| = 1.$$

This only sets the temperature scale which we referred to inasmuch as multiplying Eq. (2.3) by a positive factor will have no influence on phase coexistence. In the same spirit, we introduce the normalized activity variables

$$\xi_x = \frac{e^{\mu_x/kT}}{S}, \quad \xi_y = \frac{e^{\mu_y/kT}}{S}, \quad \xi_z = \frac{e^{\mu_z/kT}}{S} \quad (2.8)$$

with

$$S = e^{\mu_x/kT} + e^{\mu_y/kT} + e^{\mu_z/kT},$$

which simplifies the drawing of phase diagrams in a barycentric coordinate system. In fact, as $x + y + z = 1$, $|\alpha| + |\beta| + |\gamma| = 1$, and $\xi_x + \xi_y + \xi_z = 1$, all relevant features of the global phase diagram can be projected onto the space spanned by these variables on an equilateral triangle.

There, a point (l, j, k) inside the triangle is at the center of mass if masses of magnitude l , j and $k(=1-l-j)$ are placed at the corresponding vertices.

III. SYSTEM PHASE DIAGRAMS

In general, for an addition chemical process of the type (2.7), the associated chemical equilibrium constraint for the three-component model can be expressed as

$$RT \ln \left(\frac{z}{xy} \right) = a(x-y) + b(x-x) + c(x+y) - W \\ - \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (3.1)$$

with

$$W = axz + bxy + cxy.$$

We now face the problem of analyzing the properties of the intersection of this surface and the phase coexistence and critical manifolds defined by imposing phase equilibrium

criteria on Eq. (2.4). We will restrict our study to uniform phases, deliberately excluding the possibility of sublattice-ordered states (antiferromagnetism). The description and discussion of our results has been divided in six sections according to the nature of the interaction between reacting molecules Y and X (energy parameter c) and between these particles and their chemical product Z (energy parameters a and b , respectively). In all cases, we have centered our attention on very symmetrical mixtures trying to make clear the nature of the most relevant changes on system phase diagrams as symmetrical sections are abandoned. The sequence chosen for the exposition is based on symmetry and simplicity considerations and thus may appear poorly systematic; we hope this lack of an apparently more logical order can lead to a gain in comprehension. Moreover, in order to help the reader, we have included Table I, where we summarize the basic characteristics of those phase diagrams discussed in the following sections. This table, together with the quan-

TABLE I. Basic characteristics of the energy parameters associated to system phase diagrams described in the different parts of Sec. III (first column). The fourth column includes the relevant features of those "typical" diagrams sketched in the corresponding figures (last column). The notation is based on the following assignments: A (snowtype); C (critical); L (lower); P (point); Q (quadruple); T (triple); U (upper). The normalization $|a| + |b| + |c| = 1$ is always satisfied.

Section	Physical parameters	Chemical parameters	Relevant features	Figure
III A	$a = b < 0, c > 0$	$\Delta H^\circ > -1, \Delta S^\circ < 0$ $\Delta H^\circ < -1, \Delta S^\circ < \Delta S^\circ$	UCP UCP-LCP	3 4
III B	[nonsymmetrical mixtures can additionally exhibit triple points (Fig. 6)] $b = c < 0, a > 0$	$\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > \Delta S^\circ$	UCP UCP-LCP	8
III C	[nonsymmetrical mixtures can additionally exhibit triple points (Fig. 6)] $a = b > 0, c < 0$	$\Delta H^\circ < \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} - 1 \right), \Delta S^\circ < \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ > \Delta S^\circ$ $\Delta H^\circ > \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} - 1 \right), \Delta S^\circ < \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ > \Delta S^\circ$	UA UCA UCP UA-LA UCA-LA UCP-LA	9(b) 9(e) 9(f) 10(b) 10(e) 10(f)
III D	[symmetrical mixtures with $-1 < c < -0.75$ and nonsymmetrical mixtures can additionally exhibit triple points (Fig. 11)] $b = c > 0, a < 0$ [symmetrical mixtures with $-1 < c < -0.75$ and nonsymmetrical mixtures can additionally exhibit triple points (Fig. 11)]	$\Delta H^\circ < \Delta S^\circ$	UCP	12
III E	$-1 < a = b < 0$ $-1 < c < -\frac{2}{3}$	$\Delta H^\circ < \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} + 1 \right), \Delta S^\circ < \Delta S^\circ$ $\Delta H^\circ < \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} + 1 \right), \Delta S^\circ < \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ > \Delta S^\circ$ $\Delta H^\circ > \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a} + 1 \right), \Delta S^\circ < \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ = \Delta S^\circ$ $\Delta S^\circ > \Delta S^\circ$	UA-LCP UA UCA UCP UA-LA UCA-LA UCP-LA	13 9(b) 9(e) 9(f) 10(b) 10(e) 10(f)
III F	[nonsymmetrical mixtures can exhibit closed loops] $a = b > 0, c > 0$ $0 < c < 0.294$ $0.294 < c < 0.346$ $0.346 < c < 0.71$ $0.71 < c < 1$	$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta H^\circ < 0$ $\Delta H^\circ > 0$ $\Delta H^\circ < 0$ $\Delta H^\circ > 0$ $\Delta H^\circ < 0$	UCP, TP, UA, UCA UCP, TP, UA, UCA UCP, TP, UA, UCA UCP, TP, UA, UCA UCP, TP, UCA UCP, TP, UCA UCP, TP, OP UCP, TP, QP, LCP	14 14 17 18 16 15 20 21

tative expressions developed in the text, can be useful references to analyze the relative effects on system phase diagrams of the different energy parameters. Finally, it is important to note that because of the general nature of the work, we have in most cases preferred to show the qualitative evolution of the system phase diagram as the values of a , b , c , ΔH° , and ΔS° are changed; quantitative details are only discussed briefly. In fact, most of the phase coexistence boundaries in the next phase diagrams have been sketched from the knowledge of the structure and location of multiple coexistence and critical manifolds, and the nature of their intersections with the chemical equilibrium surface.

A. Segregating mixtures XY ($c > 0$). Chemical product Z shows affinity for both components ($a, b < 0$)

In this kind of system, the formation of the chemical product Z in the bulk of the mixture establishes a competition between the segregating tendencies of the reactants and their common affinity to the adduct. This is the situation which Corrales and Wheeler address when considering hydrogen-bonding mixtures where the "chemical reaction" can be thought of as an association process.¹ The appearance of lower critical solution points that result in closed-loop coexistence curves is the most salient feature associated with this case (three-phase coexistence states occur under particular conditions).

For symmetrical mixtures ($a = b$) located on this region of the parameter space, phase coexistence analysis can be simplified if we note that coexisting phases α and β , where $x^\alpha = y^\alpha$ and $y^\beta = x^\beta$, occur necessarily for $\mu_1 = \mu_2$. Thus, from Eq. (2.4), the phase equilibrium surface in (x, y, T) space is given by

$$kT \ln \left(\frac{x^\alpha}{y^\alpha} \right) = c(x^\alpha - y^\alpha). \quad (3.3)$$

This equation defines, for fixed c and T , a binodal curve in the composition triangle of Fig. 1(a) whose critical point occurs when

$$x^\alpha = y^\alpha = kT/c \quad (3.4)$$

and takes its maximum value for $x^\alpha = y^\alpha = 1/2$, or $kT_c = c/2$. The corresponding field (x_1^c, x_2^c, T_c) representation of this two-phase coexistence surface is shown in Fig. 1(b).

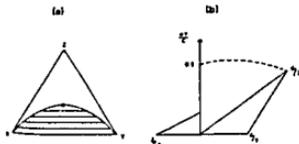


FIG. 1. (a) Phase diagram in the composition triangle for a mixture with $a = b < 0$, $c > 0$ at fixed temperature; solid lines are tie lines. (b) The two-phase coexistence surface in the temperature-activity space of the three-component model; the dashed line indicates the locus of critical points.

The locus of critical solution temperatures for the reacting mixture can be found by looking at the intersections of Eq. (3.3) and the chemical equilibrium surface defined by Eq. (3.1). The result is given by

$$\frac{\Delta S^\circ}{k} = \frac{\Delta H^\circ}{kT} - \frac{2a}{kT} + \frac{2(4a-c)}{c} - \frac{kT(4a-c)}{c^2} + \ln \left[\frac{1-2kT/c}{(kT/c)^2} \right],$$

or, taking into account that $-a - b + c = 1$,

$$\frac{\Delta S^\circ}{k} = \left[\frac{\Delta H^\circ - (c-1)}{kT} \right] + \frac{2(c-2)}{c} - \frac{kT(c-2)}{c^2} + \ln \left[\frac{1-2kT/c}{(kT/c)^2} \right] = f(kT/c). \quad (3.5)$$

Figure 2 shows the general trend of the right-hand side of the above equation $[f(kT/c)]$ as a function of kT/c for several values of $\Delta H^\circ/k$; the horizontal dashed lines represent selected values of $\Delta S^\circ/k$. For a given ΔH° , phase separation occurs whenever these straight lines lie below the former function as the mole fraction of product Z for that range of T is not high enough to produce mixing.

It can be seen from Eq. (3.5) that for $\Delta H^\circ > (c-1)$, only an upper critical solution temperature (UCST) can be found. The corresponding phase diagram consists of a simple two-phase coexistence line that starts at $T = 0$ and ends at a critical point; the critical temperature depends on ΔS° for a given ΔH° and it is bounded by $kT_c/c = 1/2$ for $\Delta S^\circ/k \rightarrow -\infty$ (see the intersection of the phase coexistence and the chemical equilibrium surfaces represented by the solid line in Fig. 3). In this case, phase behavior is determined completely by the segregating nature of the reactants.

For $\Delta H^\circ < (c-1)$, however, there is a critical value of ΔS° [given by the maxima of $f(kT/c)$] below which two critical points appear at different temperatures (see $\Delta S^\circ/k$ in Fig. 2). The occurrence of a lower critical solution temperature (LCST) and the consequent miscibility gap are the result of the displacement of chemical equilibrium to product side at low temperatures, which favors mixing.

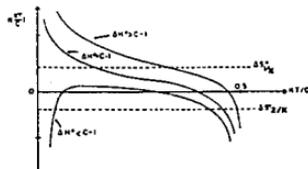


FIG. 2. Graphical analysis to determine the intersections of critical lines and the chemical equilibrium surface in mixtures with $a = b < 0$, $c > 0$. Solid lines represent the function $f(kT/c)$ in Eq. (3.5) for several values of $\Delta H^\circ/k$; dashed lines correspond to selected values of $\Delta S^\circ/k$.

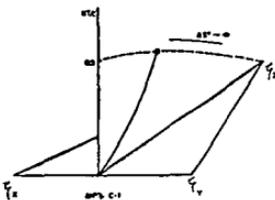


FIG. 3. The solid line represents the intersection for given ΔS° of phase coexistence and chemical equilibrium surfaces for a mixture characterized by $a = b < 0$, $c > 0$, and $\Delta H^\circ/c = -1$. The critical point, as in all the figures of this paper, is indicated by a wide solid dot.

Figures 4(a) and 4(b) show typical phase diagrams characterized by re-entrant solubility for several values of ΔH° and ΔS° . We have chosen here, following Corrales and Wheeler,¹ a (kT/cX_c) representation, where

$$X_c = (N_A + N_B)/N_T$$

and

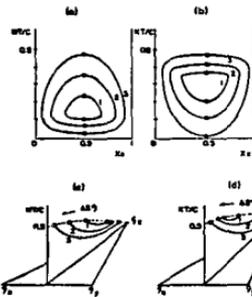


FIG. 4. Mixture $a = b < 0$, $c > 0$. (a) Closed-loop coexistence curves for systems where $\Delta H^\circ/c = -1$ and three different values of ΔS° . The loops get smaller with increasing ΔS° . (b) Closed-loop coexistence curves for systems where $\Delta H^\circ/c = -1$ and three different values of ΔS° . (c) and (d) show the corresponding intersections of the two equilibria surfaces that lead to the phase behavior depicted in (a) and (b), respectively.

$$N_T = N_A + N_B + 2N_C$$

X_c is an apparent mole fraction of component X obtained by measuring amounts of pure X and pure Y to be placed in a container and allowed to react and reach equilibrium. In Figs. 4(c) and 4(d), we present a qualitative temperature-composition drawing of the phase and chemical equilibrium surface intersections that lead to this behavior.

These phase diagrams illustrate the general behavior as ΔS° is increased (chemical reaction is favored). Its effect on the critical solution temperatures depends clearly on the value of ΔH° being the UCST most affected for higher values of the standard enthalpy. Nevertheless, in all cases, the ratio of the UCST to the LCST decreases, eventually leading to the disappearance of the closed loop at a critical value of ΔS° . The coalescence of lower and upper critical points leads to an "interior critical double point" whose nature has been discussed extensively;¹ no phase transition can be detected further from this point.

System phase diagrams are particularly symmetric because of the nature of the particle interaction we have chosen, but as long as symmetrical sections are abandoned, miscibility gaps are deformed and there is a continuous shift of the values of X_c at which critical points occur; this behavior is qualitatively preserved in almost all this region of the energy space.

The projection of the global phase diagram for the underlying three-component model onto a barycentric representation of the parameter space defined by $a, b < 0$ and $c > 0$ [Fig. 5(a)] allows us to distinguish two different regions.² The phase behavior associated with the larger one has been described formerly (see Table I for a summary), but new features appear as we move into the dashed zones of Fig. 5(a). There, general system phase diagrams are characterized by a line of triple points that does not extend to zero temperature and it is always possible to find values of ΔH° and ΔS° for the reacting mixture for which phase coexistence and chemical equilibrium surface intersections [Figs. 6(a) and 6(b)] generate (kT/cX_c) -phase diagrams that have the schematic appearance shown in Fig. 6(c) and

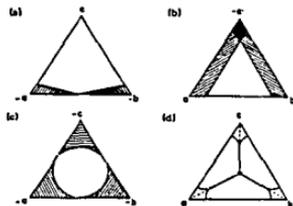


FIG. 5. Projection of the global phase diagram onto the triangle (a) ($a = b, c > 0$); (b) ($a, b = c$); (c) ($a = -a, -a, c$); (d) (a, b, c).

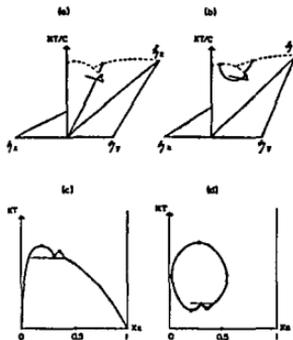


FIG. 4. Mixtures $a, b, c < 0, c > 0$. (a) and (b) The solid lines represent the intersection of the two different equilibria surfaces for nonsymmetrical systems lying on the dashed zones of Fig. 5. We show the results for two different values of ΔH° . (c) and (d) The corresponding diagrams at the (kT/cX_1) plane.

6(d). These three-phase coexistence states appear and disappear when changing $a, b, c, \Delta H^\circ$, and ΔS° through critical states whose nature has been well identified.⁷

B. Nonsegregating mixtures $XY (c < 0)$. Chemical product Z shows great affinity for one component and poor affinity for the other ($b < 0, a > 0$)

The general phase behavior of this kind of system is controlled essentially by the competition of the opposite affinity of product Z to each reactant in an otherwise one-phase mixture. As we will see, this competition can lead, under the appropriate conditions, to system phase diagrams qualitatively similar to those described formerly for segregating mixtures where species Z shows great affinity for both reactants.

As in the previous case, the projection of the relevant features of the global phase diagram for the three-component model onto the energy triangle defined by $(a > 0, b, c < 0)$ leads to the identification of two different regions; their location is given in Fig. 5(a) if a and σ are interchanged. In fact, the permutations $c \leftrightarrow a, z \leftrightarrow x$, and $\mu_1 \leftrightarrow \mu_2$ in Eqs. (2.3) and (2.4) allow us to carry the global phase diagram associated to triangle $(a, b, c < 0)$ into these regions.

Symmetrical points ($b = c$) lie on a zone characterized

by a two-phase coexistence (α, β with $y^\alpha = x^\beta$ and $y^\beta = x^\alpha$) manifold limited by a line of critical points given by

$$y^\alpha = x^\alpha = kT_c/a \quad (3.6)$$

that finishes at $kT_c = a/2$.

Considering the chemical equilibrium constraint (3.1), the locus of critical solution temperatures for the reacting mixture is then set by

$$\frac{\Delta S^\circ}{k} = \frac{\Delta H^\circ}{kT} - \frac{kT(a-2)}{a^2} - \ln\left(1 - \frac{2kT}{a}\right) = f(kT/a). \quad (3.7)$$

In Fig. 7, we show the evolution of the right-hand side of the above relation $[f(kT/a)]$ for several values of ΔH° ; critical points are located at the intersection of this function and the horizontal lines representing a given value of $\Delta S^\circ/k$. In this case, as the presence of product Z favors segregation, phase separation occurs for all ranges of T where $f(kT/a) < \Delta S^\circ/k$.

Following this analysis, it is clear from Fig. 7 that for $\Delta H^\circ < 0$, system phase diagrams are characterized by a low-temperature, two-phase coexistence region limited by a UCST, no matter what the value of ΔS° , the critical temperature depends on this parameter, but it is bounded by $kT_c/a = 1/2$. For $\Delta H^\circ = \Delta S^\circ = 0$, the UCST goes to zero.

If $\Delta H^\circ > 0$, there is a minimum value of ΔS° at which phase segregation can be detected. For larger standard entropies, system phase diagrams exhibit reappearing solubility with lower and upper critical points at different compositions (Fig. 8).

Nonsymmetrical sections of the energy space mapped onto this triangle have no new relevant features except for those regions [Fig. 5(a)] where triple points occur for certain values of ΔH° and ΔS° . System phase diagrams are qualitatively similar to the corresponding ones in Figs. 6(c) and 6(d) provided that composition x_1 is taken to be $x_1(1-x_1)/(1+x_1)$ for this case.

The same general conclusions apply to those nonsegregating mixtures ($c < 0$) where chemical product Z repels species $X (b > 0)$ and attracts $Y (a < 0)$ as long as $x \leftrightarrow y$ and $\mu_1 \leftrightarrow \mu_2$ are interchanged.

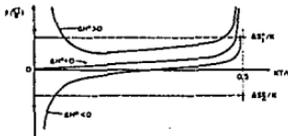


FIG. 7. Graphical analysis to determine the intersections of critical lines and the chemical equilibrium surface in mixtures with $a > 0, b, c < 0$. Solid lines represent the function $f(kT/a)$ in Eq. (3.7) for several values of ΔH° ; dotted lines correspond to selected values of $\Delta S^\circ/k$.



FIG. 8. An asymmetrical closed loop for mixtures where $a > 0$, $b < 0$, $\Delta H^\circ > 0$, and ΔS° is higher enough to induce segregation.

C. Nonsegregating mixtures XY ($c < 0$). Chemical product Z shows poor affinity for both components ($\rho_a, \rho_b > 0$)

Chemical components X and Y in these mixtures have no tendency to phase separation. However, the formation of product Z as the temperature is lowered can induce segregation. For $c = 0$, Corrales and Wheeler¹ have shown these systems exhibit an interesting phenomenon they called *areotropy* (to react without changing). This kind of congruent melting is common to real reacting mixtures whose phase diagrams are characterized by one or several maximum melting temperatures where two distinct phases with the same apparent composition, X_c , coexist.⁸ We have found this phenomenon also occurs by lowering the temperature and it can appear associated with three-phase coexistence states.

The projection of the global phase diagram for the three-component model onto this triangle is shown in Fig. 5(b); we can distinguish three zones of qualitatively different phase behavior. The larger or central region is characterized by a two-phase coexistence manifold; the other zones differ from the previous one by the presence of one [dashed region in Fig. 5(b)] or two [crossed region in Fig. 5(b)] additional lines of triple points that do not extend to zero temperature.

For symmetrical systems ($a = b$), the two-phase coexistence surface is limited by a line of critical points whose maximum occurs at $kT_c = (2 + c)/8$ for $x = y = 1/4$. The chemical equilibrium surface (3.1) passes through this point whenever

$$\frac{\Delta S^\circ}{k} = 3 \ln 2 - \frac{1}{2} - \frac{4c}{(2+c)} + \frac{8\Delta H^\circ}{(2+c)^2} \quad (3.8)$$

for given c and ΔH° ; this critical value for the standard entropy $\Delta S^\circ/k$ is a useful reference to classify phase behavior.

From Eq. (3.1) for the chemical equilibrium constraint, it can be seen that for all $\Delta H^\circ < (3c/4 - a) = (c/2 - 1)/2$, symmetrical reacting mixtures in this triangle exhibit two-phase coexistence in a range of T extending from zero temperature; product Z segregates from both reactants leading

to two regions of phase separation at the same temperature. The nature of the system phase diagrams at higher T depends on the value of ΔS° as it is illustrated by the intersections of chemical and phase equilibrium surfaces in Fig. 9(a) and their corresponding (kT_c, X_c) representations [Fig. 9(b)–9(d)].

If $\Delta S^\circ < \Delta S_c^\circ$, the two-phase coexistence regions meet at a typical *areotrope* where a first-order phase transition occurs involving a discontinuous change of the mole fraction of species Z at the same X_c and temperature [Fig. 9(b)]. For $\Delta S^\circ = \Delta S_c^\circ$, we have critical *areotropy* at $kT_c = (2 + c)/8$ and there is a continuous phase transition in traveling through the Z -rich phase to higher temperatures [Fig. 9(c)]. Finally, as $\Delta S^\circ > \Delta S_c^\circ$, a pair of UCNTs appears as a consequence of the increasing segregating influence of product Z [Fig. 9(d)].

Those symmetrical mixtures where $\Delta H^\circ > (c/2 - 1)/2$ exhibit a qualitatively different behavior. For $T = 0$, there is no region of phase segregation and it appears limited up to a higher range of temperatures. The intersection of chemical and phase equilibrium surfaces [Fig. 10(a)] results in a lower temperature *areotrope* that occurring at $T = 0$ for $\Delta H^\circ = (c/2 - 1)/2$, it persists until an upper value of the standard entropy $\Delta H^\circ/(c\Delta S^\circ)$ is reached; no phase transition can be found further from this point. High temperature behavior is essentially controlled by ΔS° and it shows the same features [Figs. 10(b)–10(d)] formerly described for cases where $\Delta H^\circ < (c/2 - 1)/2$.

The existence of a lower *areotrope* in addition to the upper one offers an alternative path to re-entrant solubility involving a discontinuous change of certain thermodynamic properties; both points illustrate the kind of unexpected fea-

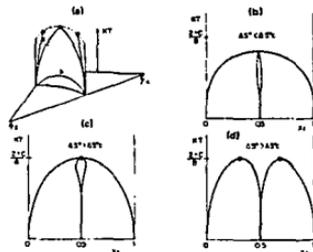


FIG. 9. Mixtures $a = b > 0$, $c < 0$. We show in (a) the intersection of phase coexistence and chemical equilibrium surfaces for $\Delta H^\circ < (c/2 - 1)/2$ and several values of ΔS° . The corresponding (kT_c, X_c) phase diagrams exhibit (b) *areotropy*; (c) critical *areotropy*; and (d) two UCNTs as ΔS° is increased.

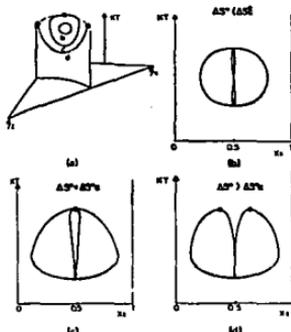


FIG. 10. Mixtures $a = b > 0$, $c < 0$. We show in (a) the intersection of the two different equilibrium surfaces for $\Delta H^0/a(2 - 1)/2$ and several values of ΔS^0 . The corresponding phase diagram in the (KT, X_1) plane exhibits (b) lower and upper azeotropy; (c) lower azeotropy and upper critical azeotropy; and (d) lower azeotropy and two UCSTAs as ΔS^0 is increased.

tures that result from the interaction of chemical and phase equilibrium (see Table I).

System phase diagrams for symmetrical points lying on the crossed region of the energy triangle of Fig. 5(b) can differ from the previous ones if we consider values of ΔH^0 and ΔS^0 for which three-phase coexistence states appear. There are several possibilities depending on the nature of relevant parameters ($a, b, c, \Delta H^0$ and ΔS^0); two representative cases are depicted in Fig. 11.

In general, all qualitative salient features are preserved when leaving the symmetrical section in this triangle; *arrows*

triple points shift continuously from $X_1 = 1/2$, and system phase diagrams are deformed; triple points appear (or disappear if coming from the crossed region in Fig. 5(b)) as we move into the dashed regions in the associated energy triangle. The general behavior described in Sec. III B can be recovered when abandoning the triangle in Fig. 5(b) by its left-hand side ($b < 0$).

D. Segregating mixtures XY ($c > 0$). Chemical product Z shows great affinity for one component ($a < 0$) and poor affinity for the other ($b > 0$)

Symmetry properties of the three-component model allow us to map the global phase diagram for the previous energy triangle to that defined by ($a < 0$; $b < 0$) by interchanging $a \leftrightarrow b$, $x \leftrightarrow z$, and $\mu_1 \leftrightarrow \mu_2$ in Eqs. (2.3) and (2.4). The barycentric projection of the most salient features that characterize this region is similar to that of Fig. 5(b) if the corresponding permutation is taken into account. The same kind of analysis could be applied to the case ($a > 0$; $b < 0$; $c > 0$) under the adequate variable interchange. No particular characteristics identify the system phase diagram of these regions.

System phase diagrams for mixtures located along the line $b = c$ present a two-phase coexistence manifold bounded by a line of critical points that reaches its maximum for $y = 1/4$ at $kT_c = (2 + a)/8$. The critical standard entropy is from Eq. (3.1) then given by

$$\frac{\Delta S^0}{k} = \ln 2 - \frac{1 + 8\Delta H^0}{2(2 + a)} \quad (3.9)$$

For $\Delta H^0 < (a/2 - 1)/2$ chemical equilibrium surface cuts the phase coexistence manifold at $\xi_c = \xi_c^*$ for $T = 0$, giving place to a line of double points limited by an UCST whose value depends on ΔS^0 , but it is maximum for ΔS^0 . In the range $(a/2 - 1)/2 < \Delta H^0 < 0$ the zero temperature intersection point shifts to the ξ_c^* side of the activity triangle reaching it for $\Delta H^0 = 0$; the beginning of the two-phase coexistence line remains attached to this side for higher values of the standard enthalpy. The resulting phase diagrams in the (KT, X_1) plane for fixed values of ΔH^0 and ΔS^0 are shown in Fig. 12; they do not exhibit any "unusual" behavior as it can be expected from the nature of molecular interactions.

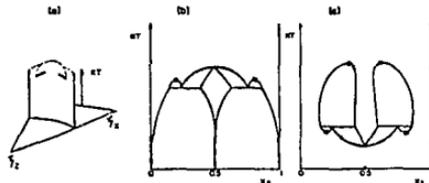


FIG. 11. For asymmetrical mixtures in the crossed region of Fig. 5(b), the intersection of phase coexistence surfaces can lead to interesting phase diagrams when the chemical reaction is enthalpically (b) favored or (c) disfavored.

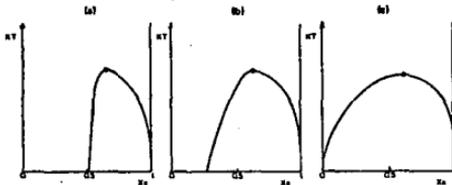


FIG. 12. Mixtures $a < 0$, $k > 0$. Phase diagrams in the (T, x_A) plane for (a) $\Delta H^0 < (a/2 - 1)/2$; (b) $(a/2 - 1)/2 < \Delta H^0 < 0$; (c) $\Delta H^0 > 0$.

As for those mixtures described in Sec. III C, there are regions of this energy triangle where states of three-phase coexistence can be achieved. The peculiar characteristics of system phase diagrams depend on the selected values of a , b , c , ΔH^0 , and ΔS^0 , but they maintain the basic features described in the former paragraph (the general nature of the triple points is essentially the same outlined in Fig. 11(b)).

E. Nons segregating mixtures XY ($c < 0$). Chemical product Z shows great affinity for both components ($a, b < 0$)

The mixing tendency of all molecular interactions in this kind of system limits the possibility of phase coexistence to very reduced regions of the corresponding energy space; their projection onto a barycentric representation leads to those dashed regions of the energy triangle in Fig. 5(c). There we can find lower and upper *areotropic* behavior for values of c close to -1 and closed-loop coexistence curves for c close to zero (out of symmetrical section $a = b$).

The phase behavior of symmetric mixtures ($a = b$) lying on the segment $-2/3 < c < -1$ is basically the same as we have described in Sec. III C for nons segregating mixtures

whose chemical product Z shows no affinity for the reactants (*areotropic* mixtures). It is only important to note that the critical standard entropy is now given by

$$\frac{\Delta S^0}{k} = 3 \ln 2 - \frac{1}{2} + \frac{4c}{(2+3c)} - \frac{8\Delta H^0}{(2+3c)} \quad (3.10)$$

and no triple points can be found; for ΔH^0 lower enough [$\Delta H^0 < (3c/4 - a) = (5c/2 + 1)/2$], the low temperature segregation region of Figs. 9(b)–9(d) can be lost being replaced by two LCSTs (Fig. 13).

For the symmetrical systems located on the other two dashed regions of Fig. 5(c), the results of Sec. III D can be applied. The value of ΔS^0 is also modified inasmuch as the maximum critical temperature occurs for $kT_c = (2+3a)/8$ or $kT_c = (2+3b)/8$ if $b = c$ or $a = c$, respectively; system phase diagrams do not exhibit states of three-phase coexistence and a miscibility gap bounded by the corresponding LCST and UCST can be generated for low values of ΔH^0 ($\Delta H^0 < (3a/4 - c)$ if $b = c$, for example).

In all cases, nonsymmetrical mixtures maintain the same qualitative characteristics of the symmetrical ones as long as we remain in the dashed zones of Fig. 5(c). No phase coexistence can be found in the circular central region of this energy triangle.

F. Segregating mixtures XY ($c > 0$). Chemical product Z shows poor affinity for both components ($a, b > 0$)

The richest phase behavior of chemically reactive systems is definitively associated with this region of the three-component energy space. Nevertheless, we have decided to postpone its description as most of the salient features present in this region have been discussed individually in previous sections, and all former qualitative considerations can be applied; analytical results are more limited in this case. In general, the corresponding global phase diagram exhibits the consequences of the coupling of the intrinsic segregating tendencies of the reactants and their common repulsion to their product. Upper *areotropic*, three- and four-phase coexistence states, and closed-loop coexistence curves appear as one of several features in the following system phase diagram.

The projection of the most prominent features of the three-component global phase behavior onto the energy tri-

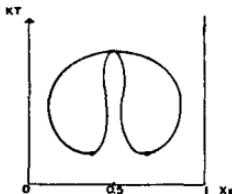


FIG. 13. Mixtures $a = b < 0$. For $\Delta H^0 < (5c/2 + 1)/2$, system phase diagrams can exhibit two LCSTs.

angle (α , β , and γ) appears in Fig. 5(d); several different regions can be identified, some of them related by the symmetry properties of the basic model. Solid lines in this barycentric representation are projections of lines of tricritical points, whereas dashed lines correspond to boundaries of manifolds of four-phase coexistence. Our principal concern will be centered on the symmetrical region defined by the section $\alpha = \beta$ as it contains almost all the qualitatively different cases that characterize this triangle (see Table I).

For symmetrical mixtures located on the range $0 < c < 0.294$, three-component system phase diagrams exhibit three two-phase coexistence manifolds that join at a triple line extending from $T = 0$ to a critical end point [Fig. 14(a)] whose temperature is given by

$$kT \ln \left(\frac{c}{2kT} - 1 \right) + (4\epsilon - c) \left(\frac{kT}{c} - \frac{1}{4} \right) = 0 \quad (3.11)$$

with $2\alpha + \epsilon = 1$.

For $\Delta H^{\circ} > 0$, the intersection of phase coexistence and chemical equilibrium surfaces leads to a unique region of phase separation bounded by an UCST for all values of $\Delta S^{\circ} < \Delta S^{\circ}_c$ at which the intersection becomes tangent to the triple points line [Figs. 14(a) and 14(b)]. Further from this point, two three-phase coexistence states can be found separated by a region where product Z segregates from both reactants [Fig. 14(c)]. As ΔS° is increased, the high temperature triple point shifts up to reach the critical end point given by Eq. (3.11) where an areatropie develops [Fig. 14(d)]. The subsequent high temperature behavior is typical of areatropie; if the chemical reaction is favored, the areatropie goes to higher temperatures finally disappearing at $kT_c = (2 - 3c)/8$ from which two UCSTs evolve [Fig. 14(e)] [the critical standard entropy ΔS°_c for critical areatropie can be obtained from Eq. (3.1) considering the conditions $x = y = 1/4$ and $kT_c = (2 - 3c)/8$]. The low tem-

perature triple point shifts to $T = 0$ in the process of increasing ΔS° .

When the chemical reaction is favored by taking $\Delta H^{\circ} < 0$, pure X and Y phases coexist with pure Z phases at $T = 0$ for all values of ΔS° . The chemical equilibrium surface intersects the line of triple points for low values of the standard entropy giving place to phase diagrams such as that of Fig. 15(b). For higher values of this parameter, the intersection shifts to the critical end point [Fig. 15(a)] whence the areatropie behavior is recovered [Figs. 15(c) and 15(d)].

In all these phase diagrams, the most interesting features appear when there is a clear competition between the chemical processes favored by the phenomenological parameters ΔH° and ΔS° ; the standard enthalpy governs the low temperature phase behavior of the mixture, whereas the standard entropy tends to determine the basic characteristics at high values of T .

The range $0.294 < c < 0.346$ corresponds to the so-called shield region where the associated system phase diagrams contains a point of four-phase coexistence; there is an additional two-phase coexistence manifold that joins the other coexistence surfaces at triple lines as it is shown in the temperature-activity representation of Fig. 16(a); the triple line which comes from $T = 0$ ends at a tricritical point whose temperature is given by

$$kT_c = \frac{4 - 5c}{8 - 6c} \quad (3.12)$$

The intersections of phase coexistence and chemical equilibrium surfaces for certain values of ΔH° and ΔS° are very similar to those formerly described ($0 < c < 0.294$); in all cases, the low-temperature behavior is reproduced. Nevertheless, it is also possible to displace these intersections to meet the wedged-shaped piece of coexistence surface depicted

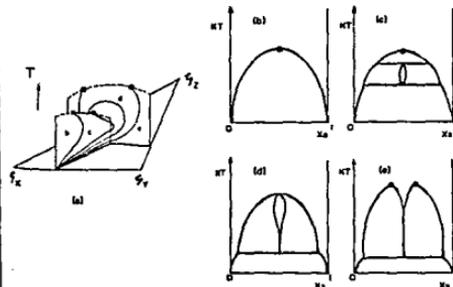


FIG. 14. Mixtures $\alpha = \beta$, $c > 0$. (a) Phase diagram in the activity-temperature space for systems with $0 < c < 0.294$. Dashed lines are the locus of critical points and solid lines represent the intersections with the chemical equilibrium surface for $\Delta H^{\circ} > 0$ and several values of increasing ΔS° . (b)-(e) The corresponding (kT, x_A) -phase diagrams for the intersections shown in (a).

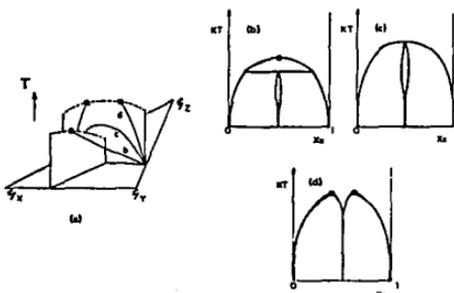


FIG. 15. Mixtures $a = A, c > 0$. (a) Solid lines represent the intersection of phase coexistence and chemical equilibrium surfaces for systems with $0 < c < 0.71$, $\Delta H^{\circ} < 0$ and several values of increasing ΔS° . (b)–(d) The corresponding (RT, x) phase diagrams for the intersections shown in (a).

ed in Fig. 16(a), which results in a more complex behavior. A schematic representation of the evolution of the corresponding phase diagrams as ΔS° is increased for fixed standard enthalpy is shown in Figs. 17 and 18 for $\Delta H^{\circ} > 0$ and $\Delta H^{\circ} < 0$, respectively. It is important to note that in both cases, because of the tricritical point, the highest-temperature three-phase coexistence state disappears through a critical *arotrope* [Figs. 17(d) and 18(d)] leading to two separated regions of phase coexistence; the value of ΔS° at which this occurs can be obtained from Eq. (3.1) considering the tricritical conditions $x = y = RT/c$ and Eq. (3.12).

System phase diagrams in the range $0.346 < c < 0.71$ are again characterized by only one line of triple point that coming from $T^* = 0$ ends at a tricritical point given by Eq. (3.12). In that sense, the global behavior for reacting mixtures is similar to that outlined in Figs. 14 and 15 for positive and negative standard enthalpies and several values of ΔS° . In

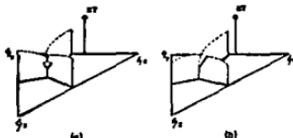


FIG. 16. (a) Mixtures $a = A, r > 0$. Phase coexistence manifolds in the activity-temperature space for systems in the shaded region. (b) Mixtures $a = A, r > 0$. Phase coexistence manifolds in the activity-temperature space for systems with $0.71 < c < 1$.

this case, however, no *arotrope* can be found and the high temperature triple state disappears at a critical *arotrope* for ΔS° .

For the interval $0.346 < c < 0.6$, it is possible to find values of ΔH° , where this general behavior is slightly modified (Fig. 19). The struggle among the very similar segregating tendencies of reactants and product in this zone can lead to phase diagrams such as that of Fig. 19(c) where the formation of product Z is disfavored, but only at intermediate temperatures.

As we move into the region comprised in the interval $0.71 < c < 1$ increasing the segregating nature of the reactants, we enter a zone where system phases diagrams exhibit a line of quadruple points [Fig. 16(b)] that persists over a finite range of temperatures (this "violation" of the phase rule is allowed by symmetry); hence the global phase behavior of reacting mixtures exhibits peculiar characteristics. For $\Delta H^{\circ} > 0$, the evolution of system phase diagrams as ΔS° is increased is shown in Fig. 20, where states of four-phase coexistence can be identified. If $\Delta H^{\circ} < 0$, the global behavior is drastically modified (Fig. 21), not only because of the typical low temperature behavior, but by the way the quadruple point evolves. In this case, four-phase coexistent states disappear through an *arotrope* state whose nature corresponds to a double critical point [Fig. 21(c)] leading to two UCSTs and one region of re-entrant solubility that, in a certain sense, announce the relevant features to be found when $a = b$ are set lower than zero (Sec. III A).

If we abandon the symmetrical section $a = c$ to enter that zone comprised between solid and dashed lines near the *c* corner of Fig. 5 (d), the line of quadruple points is replaced by a line of triple points that does not extend to zero temperature. For reacting mixtures where the formation of product Z is favored by taking $\Delta H^{\circ} < 0$, the process can lead to very interesting phase diagrams evolution as ΔS° is increased

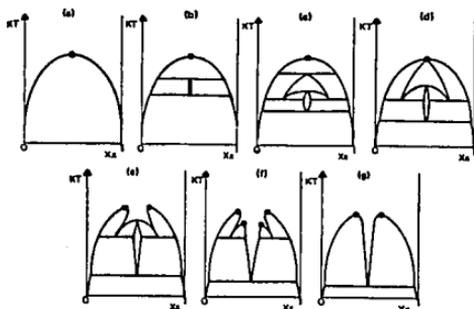


FIG. 17. Mixture $\epsilon = h$, $\nu > 0$. Schematic evolution, as ΔS° is increased, of system phase diagrams for mixtures in the shield region ($\Delta H^\circ > 0$).

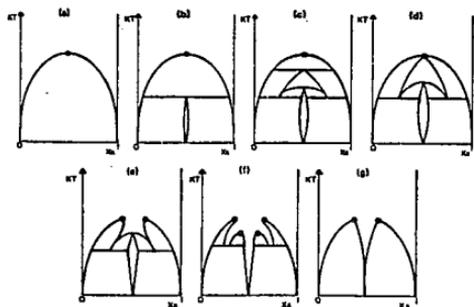


FIG. 18. Mixture $\epsilon = h$, $\nu > 0$. Schematic evolution, as ΔS° is increased, of system phase diagrams for mixtures in the shield region ($\Delta H^\circ < 0$).

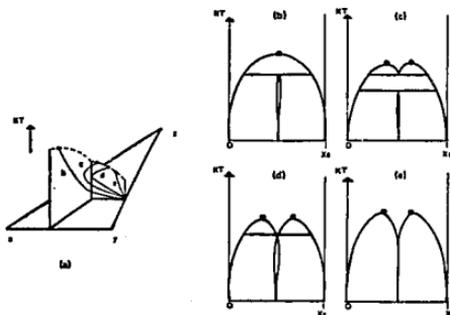


FIG. 19. Mixtures $\alpha = 0, \epsilon > 0$. (a) Phase diagram in the activity-temperature space for systems with $0.346 < \epsilon < 0.6$. Dashed lines are the locus of critical points and solid lines represent the intersections with the chemical equilibrium surfaces for $\Delta H^0 < 0$ and several values of increasing ΔS^0 . (b)-(e) The corresponding (T, X) , 2-phase diagrams for the intersections shown in (a).

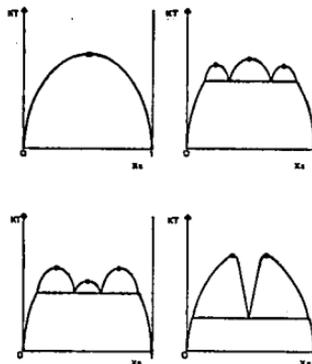


FIG. 20. Mixtures $\alpha = 0, \epsilon > 0$. Schematic evolution, as ΔS^0 is increased, of system phase diagrams for mixtures with $0.71 < \epsilon < 1$ and $\Delta H^0 > 0$.

(Fig. 22). No new salient features appear in other regions of this energy triangle; in general, phase diagrams are deformed and certain characteristics can be lost (*asotropy*, e.g.); their basic structure, however, can be outlined from the previous description and the symmetry properties of the three-component model.

IV. SUMMARY AND DISCUSSION

We have explored the phase behavior of a simple mean-field model for a ternary mixture which undergoes an addition reaction of the general type $X + Y \rightarrow Z$. We have taken advantage of the opportunity that the knowledge of the global phase diagram for the spin-1 or three-component model presents in analyzing the nature of chemical equilibrium and phase coexistence surfaces intersections. Our work has been centered on the description of the most salient qualitative features that characterize system phase diagrams of symmetrical mixtures, but relevant quantitative details has been also discussed together with the main differences encountered when working on nonsymmetrical sections.

The nature of molecular interactions among species allows us to distinguish six different regimes where unanticipated features like reentrant solubility, lower and upper *asotropy*, etc., appear as a consequence of chemical equilibria. The sequences of phase diagrams included in this work clearly show how a chemical reaction or association process can provide a mechanism which leads to interesting phase equilibria and critical phenomena. The detailed analysis of the characteristics of critical points has been in most cases omitted because they can be deduced directly from the very

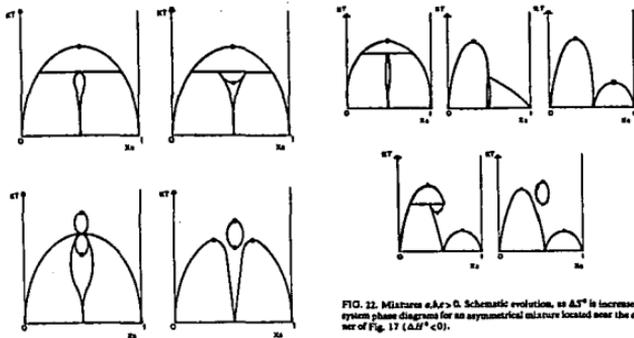


FIG. 11. Mixture $\alpha = A_2C_2O$. Schematic evolution, as ΔS^* is increased, of system phase diagrams for mixtures with $0.71 < c < 1$ and $\Delta H^* < 0$.

FIG. 12. Mixture $\alpha = A_2C_2O$. Schematic evolution, as ΔS^* is increased, of system phase diagrams for an asymmetrical mixture located near the c corner of Fig. 17 ($\Delta H^* < 0$).

well-characterized mean-field solution for the three-component model.⁸ In all cases, we have preferred to emphasize the particular characteristics of the system phase diagrams over the possibility of going deeper in establishing the connectivity among the different phase coexistence and critical manifolds; this problem has been also worked out extensively.⁹

The results in Sec. III have been presented trying to remark the main differences between reacting systems whose chemical process is enthalpically or entropically favored; in most cases, it is the competition between these two factors which leads to interesting phase behavior. Although our study cannot be considered exhaustive, we think it reveals the most prominent mechanisms of interaction among the different equilibria established in the medium.

When considering applications of this reacting mixture model to real systems, one must be careful in discriminating those features which are essential from those which are artificial. This has been thoroughly discussed by Furman, Dattagupta, and Griffiths for the underlying three-component model¹⁰ and their comments apply to our case. Although the results we show are far from representative of the complete behavior of real reacting mixtures and most of the more complex phase diagrams correspond to energy parameters unlikely to be found in an experimental system (relative magnitudes, symmetry relations, etc.), this paper is intended to present, we believe for the first time, a complete thermo-

dynamic characterization of model systems whose phase behavior is conditioned by chemical equilibrium. Our results can also be applied to other interesting cases if one is willing to interpret the general process $X + Y \rightarrow Z$ in different physically plausible ways.

This kind of global analysis has been shown to be useful as a base for more exact solutions or sophisticated models and it simplifies considerably the study of surface properties of particular interest that result in this case; it also illustrates the way of proceeding when sublimation-ordered phases or other chemical reactions are taken into account.

ACKNOWLEDGMENTS

The author is grateful to C. Varea and A. Robledo for the illuminating ideas that gave place to this paper, to the referee for the comments and suggestions to improve and clarify this work, and to M. E. Costas, M. Costas, and I. Artigas for their helpful comments to the final manuscript.

⁸ L. R. Corrales and J. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **91**, 7097 (1989), and references therein.

⁹ M. Gitterman and V. Steinberg, *Phys. Rev. A* **21**, 1236 (1979).

¹⁰ V. Albeck and M. Gitterman, *Phys. Mag.* **B 56**, 811 (1987).

¹¹ M. Gitterman and V. Steinberg, *J. Chem. Phys.* **89**, 2163 (1978).

¹² D. Furman, S. Dattagupta, and R. B. Griffiths, *Phys. Rev. B* **15**, 441 (1977).

¹³ V. Talanquer, C. Varea, and A. Robledo, *Phys. Rev. B* **39**, 7016 (1989).

¹⁴ I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics* (Wiley, New York, 1954).

¹⁵ C. J. Smithells, *Metals Reference Book* (Butterworths, London, 1978).

APÉNDICE B

A. Robledo, C. Varea and V. Talanquer.

**Curvature interfacial transitions in amphiphile
monolayers and their possible relation to
the onset of micelle formation.**

***Phys. Rev. A* 43, 5736 (1991)**

Curvature interfacial transitions in amphiphile monolayers and their possible relation to the onset of micelle formation

A. Robledo

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364,
01000 México, Distrito Federal, México

C. Varea and V. Talanquer

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, Distrito Federal, México
(Received 9 July 1990)

We describe two types of curvature-related interfacial transitions occurring in soluble amphiphile monolayers under compression. The first type corresponds to the buckling of areas with sizes up to the monolayer's de Gennes-Taupin persistence length squared, and starts to occur when the interfacial tension is about one-half its bare value. The second type corresponds to the transformation of the simply connected monolayer into either a dispersion of droplets or an interconnected bicontinuous structure. The resulting type of volume-spanning state is determined by the sign of the saddle-splay bending constant.

Two of the most familiar manifestations of the unique nature of amphiphiles—molecules with different attributes at opposite ends—are the formation of compact monolayers at interfaces and of micellar aggregates in the bulk phases. Although descriptions of the onset of micelle assembly, at the so-called critical micellar concentration (CMC), are often preceded by that of the development of interfacial monolayers, these two forms of amphiphile collective configurations have not been explicitly characterized as states linked by a phase transition. Here we investigate a model amphiphile monolayer described by the Helfrich free energy and find two types of curvature-related transitions occurring under monolayer compression.

An important feature in our analysis is the consideration that the amphiphiles are soluble in the monolayer's supporting solvent or solvents and that the entire interface between, say, water and air, or water and oil, like in a simple test tube, is constituted by the monolayer. We assume that the projected area of the interface on a plane S_0 is fixed, and that compression of the monolayer takes place (below the CMC) by increments in the amphiphile bulk concentration, i.e., increments in interfacial adsorption produce a reduction of the interfacial area per surfactant molecule. We choose S_0 fixed because any change in S_0 will be accompanied by the transference of amphiphiles between the monolayer and the bulk phases, leaving the film pressure unchanged. In contrast, compression of an insoluble surfactant monolayer in a Langmuir trough is accomplished externally via the reduction of S_0 . In this case the total interfacial area is composed of two portions separated by an amphiphile barrier: the monolayer and the amphiphile-free interface. The reduction of S_0 by the displacement of the barrier produces by construction an increment of the same magnitude in the area of the amphiphile-free interface. As we see below, there is an important difference in the free-energy expressions, and in the properties derived from them, between these two physical situations.

We follow Helfrich,¹ and others,²⁻⁷ in considering a simple phenomenological model in which the monolayer formed at a water-vapor (or water-oil) interface is treated as a two-dimensional incompressible fluid film, $\zeta(x, y)$, embedded in three-dimensional space. This type of model membrane has been mostly employed in the description of sheetlike bilayer assemblies implanted in a single solvent, but regions of immiscible solvents separated from one another by amphiphile monolayers have been similarly treated.^{2,4,8,9} The free energy f_{film} per unit area that quantifies the curvature elastic energy of the system is

$$f_{\text{film}} = \frac{1}{2} \kappa (c - 2c_0)^2 + \bar{c} C, \quad (1)$$

where κ and \bar{c} are, respectively, the splay and saddle-splay bending constants and c , c_0 , and C are, respectively, the mean, spontaneous, and Gaussian curvatures of the film. The Gauss-Bonnet theorem, stated below, tells us that it is not necessary to take the last term in Eq. (1) into account if one considers only variations of the film shape which do not change its topology, since the integral of C over the whole film area is a topological invariant. To study the shape response of the surface to compression, e.g., when the film amphiphile concentration is increased, additional contributions to the free energy need to be taken into account. These are the work of compression with its concomitant increment in surface energy that takes place whenever a local bending of the film occurs, i.e., there is a monolayer enlargement sustained by a net inflow of amphiphiles from the environment since no ruptures or pores are allowed. To write these contributions let

$$dS = \left[1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2} dx dy$$

and $dS_0 = dx dy$ denote, respectively, area elements of the monolayer and its planar projection. The work of compression is $-\Pi(dS - dS_0)$, where Π is the Langmuir surface pressure of the film [$\Pi = \gamma_0 - \gamma > 0$], and γ and γ_0 are the actual interfacial tension and the bare (Π and the absence

of amphiphile) interfacial tension, respectively). Now, a compact monolayer that maintains its area per amphiphile constant when it is deformed out of its planar shape will produce a bare area element $dI - dS_0$, which when filled with amphiphile contributes an amount $\gamma(dS - dS_0)$ to the monolayer's free energy. Therefore, the free energy in excess per unit area between bent and flat states f can be written as $f = \int_{S_0}^S \gamma_{\text{comp}} \gamma$ where

$$\gamma_{\text{comp}} = -\lambda \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \right)^2 \right\}^{1/2} - 1, \quad (2)$$

and where $\lambda = 11 - \gamma = \gamma_0 - 2\gamma$.

Surfactant monolayers under compression have been recently⁷ studied with the employment of a similar free-energy expression. However, the system studied in Ref. 7 corresponds to insoluble amphiphiles on a Langmuir trough and, as mentioned, differs from ours in that reduction in the monolayer's projected area is accompanied by an equivalent increment in the trough's amphiphile-free surface area with bare tension γ_0 . Thus, instead of the monolayer enlargement term one must consider the contribution $\gamma_0(dS - dS_0)$, and λ in Eq. (2) becomes $\lambda = 11 - \gamma_0 - \gamma$. Insoluble monolayers have a fixed number of amphiphiles, whereas any departure in shape of a soluble monolayer with respect to the reference flat state $\langle x, y \rangle = 0$ will lead to an increment in the film area, i.e., deformations are always accompanied by the creation (or destruction) of portions of monolayer through exchange of amphiphiles with the bulk.

The monolayer thermal shape fluctuations, or undulations, imply that normals to $\langle x, y \rangle$ have their directions correlated only up to a length ξ which is called the de Gennes-Taupin persistence length.⁸ Therefore, the monolayer can be considered on average to consist of a collection of independent patches, or units, of sizes of $O(\xi^2)$ within each of which the film retains coherence. Film portions with areas increasingly smaller than the minimum size of $O(\xi^2)$ would appear to be more tightly bound objects since they have increasingly higher correlated orientations throughout. As suggested by Helfrich,⁹ and subsequently confirmed by renormalization-group calculations,⁵ the monolayer undulations produce a reduction of κ with increasing observation scale length l , or equivalently, with increasing membrane size l . According to the expression $\kappa(l) = \kappa_0 + (3kT/4\pi) \ln(a/l)$, where κ_0 is the microscopic scale-length value of κ , and a is some microscopic distance, e.g., the amphiphile size.⁹ At the scale-length equal to the persistence length ξ , given by $\xi = a \exp(4\pi\kappa_0/3kT)$,⁹ the effective rigidity $\kappa(\xi)$ vanishes, that is, only sections or pieces of film with areas up to $O(\xi^2)$ are retained as structural units with well-defined uniform and unbroken average shapes. Undulations also lead to the renormalization of the tension and the saddle-splay constant, and for a membrane size or scale length l one obtains $\gamma(l) = \gamma_0 + (1/4\pi) \ln(l/a)$,⁵ $-a kT \{ (1/a)^2 - (l/l)^2 \}$, and $\bar{\kappa}(l) = \bar{\kappa}_0 + (5/6\pi) \ln(l/a)$, where γ_0 and $\bar{\kappa}_0$ are the microscopic scale-length values of γ and $\bar{\kappa}$, and a is a constant.⁵ (The effect of the renormalization upon ϵ_0 is not considered here.) It is important to notice that the derivation of the expressions for the re-

normalized $\kappa(l)$ and $\bar{\kappa}(l)$ do not require the microscopic tension γ_0 to vanish.⁵

Therefore, in order to examine the bending of coherent pieces of film at the chosen membrane portions of size l about their average or coarse-grained flat states, we minimize $F = \int f dS$, with $\kappa = \kappa(l)$, $\bar{\kappa} = \bar{\kappa}(l)$ and $\gamma = \gamma(l)$, $a < l < \xi$, only over an area of $O(l^2)$, say a circle of radius l with the boundary condition $(\partial \xi / \partial r)_{r=l} = 0$. The problem is seen now to be analogous to that of the buckling under compression of an elastic plate, familiar in the theory of strength of materials. First, we consider the size dependence only on κ , and then comment on the modifications of our results for size-dependent γ (the dependence of $\bar{\kappa}$ on l is unimportant here). The Euler-Lagrange equation associated to Eq. (3) indicates that the interface remains flat provided $\lambda < \lambda_c$, but it bends progressively with increased compression when $\lambda \geq \lambda_c$. For the geometry we have chosen, solutions of the form $\partial \xi / \partial r \sim J_1(\lambda^{1/2} r^{-1/2})$ (where J_1 is the Bessel function of the first kind) bifurcate from the trivial solution $\partial \xi / \partial r = 0$ when $J_1(\lambda^{1/2} \epsilon^{-1/2}) = 0$, which is $\lambda_c = 14.68 \epsilon^{-2}$ or $\gamma_c = \gamma_0/2 = 7.34 \epsilon^{-2}$. Buckling occurs first at the maximum scale length or portion size ξ when $\gamma = \gamma_0/2$ (which is often observed to be a rough value for γ at the CMC), followed with further amphiphile additions, by the buckling associated to smaller scale lengths or portion sizes. We obtain a line of self-similar buckling transitions for which the critical $\lambda_c(l)$ and the effective $\kappa(l)$ scale with the size l of the bulges or prominences created out of the flat surface (see Fig. 1). The critical value of the interfa-

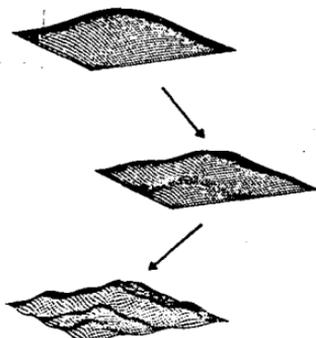


FIG. 1. When the monolayer is progressively compressed via amphiphile additions it buckles first at a critical value of the interfacial tension with sizes of the order of its persistence length. Further compression produces buckling at smaller scales.

elation length γ , decreases with decreasing l and vanishes at a limiting length l^* given by $\gamma_0 = 14.68l^{*2} [c_m + (3kT/4\pi) \ln(a/l^*)]$. When a renormalized tension $\gamma(l)$ is considered the line of buckling, transitions may no longer show a monotonic decrease in bulge size with increasing compression, and appear with sizes smaller than l^* .

In Ref. 7 a buckling instability for the entire macroscopic monolayer of size L in a Langmuir trough was found to occur, in the absence of gravity, at a negative tension $\gamma_c = -\pi^2 c_m / L^2$, or vanishing tension for an infinite monolayer. In Ref. 7 no undulations were considered, and therefore the buckling wavelength is of the order of the monolayer size. The consideration of gravity greatly reduces the buckling wavelength and also the absolute value of γ_c , but it remains negative.⁷ The difference in the value of γ_c between the two types of monolayers, soluble and insoluble, is easily accounted for by their different definition of λ , $\gamma_0 - 2\gamma$, and $-\gamma$, respectively, in Eq. (2).

We now discuss the implications of the Gaussian term in f_{int} . For a system of surfaces that consists of a simply connected piece to which n_s handles have been attached and an n_c boundaryless disjoint pieces or spheres, the Gauss-Bonnet theorem states that

$$\int C dS = 2\pi(1 + 2n_s - 2n_c). \quad (3)$$

Thus, the free-energy cost for creating a sphere of radius R (plus sign), or a handle of equivalent size and curvature (minus sign), out of the simply connected interface is

$$f_{\text{int}} = \left[\gamma + 2\pi \left(\frac{1}{R} - c_0 \right) \right] \pm \frac{\bar{\kappa}}{R^2} 4\pi R^2. \quad (4)$$

Therefore, when f_{int} vanishes the interface undergoes a phase transition in which its connectivity changes, and according to the sign of $\bar{\kappa}$, the magnitude of $\int C dS$ jumps from a value of 2π to $\pm 6\pi$ (see Fig. 2). The gain in configurational entropy by fragmentation of spheres or proliferation of handles stabilizes the volume-filling phase. The size of the objects formed can be estimated from $f_{\text{int}} = 0$, e.g., when $c_0 = 0$, $R = [(2\pi + \bar{\kappa})/\gamma]^2$. For micellar solutions formed in the presence of monolayers at water-vapor interfaces, $2\pi + \bar{\kappa} \sim 10^{-12}$ erg and $\gamma \sim 10$

erg/cm², then $R \sim 30 \text{ \AA}$ which is a reasonable value for empty micelles. On the other hand, for microemulsions formed in the presence of monolayers at water-oil interfaces (containing cosurfactants), $2\pi + \bar{\kappa} \sim 10^{-11}$ erg and $\gamma \sim 10^{-2}$ erg/cm², one obtains $R \sim 300 \text{ \AA}$, and thus larger objects support the swollen micellar or bicontinuous microstructures of these systems. When undulations are taken into account $\ln f_{\text{int}}$ is minimized with size-dependent $\gamma(R)$, $\kappa(R)$, and $\bar{\kappa}(R)$ one obtains

$$R = [a^2 kT / (8\pi\gamma + \gamma_m)]^{1/2},$$

where $a^2 = 8\pi[a + (1/3\pi)]$, i.e., $\gamma R^2 \sim kT$. Hence, for given γ fluctuating structures produce objects larger than those quoted above if $a^2 kT / [8\pi + (\gamma/\gamma_m)] > -(2\pi + \bar{\kappa})$. Recalling that buckling (at the scale of l) takes place when $\gamma \sim \gamma_0/2$, micellization can occur before buckling only if $\gamma_0 < (1/4\pi)(kTR)^{-2} - \gamma_m$, where R is determined from

$$2\kappa_m + \bar{\kappa}_m = (2kT) / [3\pi \ln(R/a) + (1/8\pi)(\gamma_m R^2 - a^2 kT)].$$

In contrast, since handles can be created with zero curvature, whenever $\bar{\kappa} > 0$, handles proliferate before buckling.

The possibility of topological changes governed by the Gaussian curvature have been discussed before,^{8,10} however, we specifically address here the case of the instability of a single interface consisting of a monolayer and stress its possible relation with the well-known phenomena that takes place at the so-called critical micellar concentration. To demonstrate the usefulness of this approach a description of the (incompletely understood) CMC phenomena associated to Winsor microemulsion phases¹⁴ can be readily obtained in terms of the monolayer topologically driven transitions. A straightforward generalization of the bilayer expression for κ derived by Petrov, Mitov, and Derzhanski¹¹ for monolayers leads to the following expressions for c_0 and $\bar{\kappa}$

$$c_0 = \frac{A_s A_c (1/A_s - 1/A_c) (k_s/A_s^2 + k_c/A_c^2)}{2d(k_s/A_s + k_c/A_c)} \quad (5)$$

and

$$\bar{\kappa} = \frac{k_s k_c (1/A_s - 1/A_c) (k_s/A_s^2 - k_c/A_c^2) d}{A_s A_c (k_s/A_s^2 + k_c/A_c^2)^2} \quad (6)$$

where A_s and A_c are the mean area per head and per area of the amphiphile, respectively, k_s and k_c are positive constants defined in Ref. 13, and d is the monolayer thickness. An inspection of the factors in the expressions for c_0 and $\bar{\kappa}$ above indicates that increments in salinity of the aqueous solvent, or decrements in the length of the amphiphile hydrocarbon chain (which are likely to produce either monotonic increments in k_s and A_s or monotonic decrements in k_c and A_c) may lead to one change in the sign of c_0 and two changes in the sign of $\bar{\kappa}$,¹⁰ such that addition of amphiphile to bare water-oil interfaces prepared with different bulk salt concentration yield oil-in-water micellar, bicontinuous, or water-in-oil micellar microemulsion phases. The required equality of chemical potentials for phase coexistence between (one or two) bulk phases and the incipient microemulsion phase formed from the fragmentation or handle proliferation of



FIG. 2. Topologically driven interfacial transitions. (a) A dispersion of droplets is obtained when the saddle-splay constant $\bar{\kappa} < 0$. (b) Proliferation of handles produces a bicontinuous structure when $\bar{\kappa} > 0$.

the original monolayer is given by the soluble amphiphile factor $\lambda = \gamma_0 - 2\gamma$ in Eq. (2).

We remark here on a similarity between wetting and micellization phenomena. One of the wetting transitions takes place at the interface of a two-phase state when three-phase equilibrium is approached. There, the thickness of the interface diverges signaling an instability caused by the saturation of the species with smallest concentration in the interfacial region, and the alternative structure for this region is the appearance of the phase rich in this component in bulk. In a manner analogous to this wetting transition we found that the increment in amphiphile concentration eventually saturates the interfacial region forcing again its instability. The monolayer requires an alternative that would let it occupy volume, only now the appearance of a third phase, partially miscible in the former two, is not favored. The aggregation of the amphiphiles into volume-filling structures, micellar or bicontinuous, is the prevailing alternative. Wetting and curvature transitions relate, respectively, to area extension

and bending energy costs of interfacial fluctuations. Generally $\gamma > \gamma_0/2$, and the effects of the former type of fluctuations conceal the physical features of the latter; however, amphiphiles efficiently suppress interfacial tension and the latter type of transitions may occur in cases that contain them.

Our aim has been to offer a minimal model for the characterization of the curvature interfacial transitions (we have not considered at this stage possible transformations under compression of the monolayer internal structure that may arise from degrees of freedom such as amphiphile-tail conformations). Although the breakdown of Langmuir monolayers under compression is a well-known phenomenon, the experimental investigation of the interfacial transitions discussed here, do not correspond to those of an insoluble monolayer in a Langmuir trough.¹⁴

We thank Professor C. M. Knobler and Dr. S. A. Safran and Dr. V. Romero-Rochin for helpful discussions.

¹W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **28c**, 693 (1973).

²P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86**, 2294 (1982).

³L. Peliti and S. Leibler, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1960 (1985).

⁴S. A. Safran, D. Roux, M. E. Cates, and D. Andelman, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 491 (1986).

⁵M. E. Cates, D. Roux, D. Andelman, S. T. Milner, and S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **5**, 733 (1988).

⁶D. A. Huse and S. Leibler, *J. Phys. (Paris)* **49**, 605 (1988).

⁷S. T. Milner, J.-F. Joanny, and P. Pincus, *Europhys. Lett.* **9**, 495 (1989).

⁸W. Helfrich, *J. Phys. (Paris)* **46**, 1263 (1985).

⁹F. David, in *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, Proceedings of the Jerusalem Winter School, edited by D. R. Nelson, T. Piran, and S. Weinberg (World Scientific, Singapore, in press).

¹⁰D. M. Anderson and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **91**, 3246

(1989).

¹¹W. Helfrich and H. Harbich, in *Physics of Amphiphilic Layers*, edited by J. Meunier, D. Langevin, and N. Boccardo (Springer-Verlag, Berlin, 1987).

¹²See, for example, D. Langevin, *Phys. Scr.* **T13**, 252 (1986).

¹³A. G. Petrov, M. D. Mitov, and A. Derzhanski, *Phys. Lett.* **63A**, 374 (1978); see also, L. A. Turkevich, S. A. Safran, and P. A. Pincus, in *Surfactants in Solution*, edited by K. L. Mittal and P. Bohored (Plenum, New York, 1985), Vol. 6.

¹⁴K. J. Stine, C. M. Knobler, and R. C. Desai, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1004 (1990). After writing this manuscript we learned of the experimental realization of Stine, Knobler, and Desai, though in only one dimension, of buckling instabilities in monolayer network structures. The physical arguments invoked to explain their observations resemble partially those employed by us.

A lo largo de este trabajo se presentan un conjunto de expresiones en la aproximación de campo medio para los potenciales termodinámicos que caracterizan a nuestros sistemas. Con el fin de señalar las suposiciones básicas implícitas en ellas, ilustramos a continuación el procedimiento de deducción para una mezcla binaria XY en el límite de máximo empaquetamiento.

Consideremos una mezcla binaria de N_x y N_y partículas de las especies X y Y, respectivamente, situadas en los $N_x + N_y = N$ sitios de una malla regular. La interacción entre ellas α_{ij} se supone de tan corto alcance que la energía del sistema tan sólo depende de la configuración de los primeros vecinos en cada punto de la malla:

$$E_c = -(\alpha_{xx} N_{xx} + \alpha_{yy} N_{yy} + \alpha_{xy} N_{xy}) \quad (C.1)$$

donde N_{ij} es el número de pares ij en el sistema.

La función de partición canónica Q asociada al modelo resulta:

$$Q = \sum_c e^{-E_c/kT} \quad (C.2)$$

cuya evaluación se simplifica si suponemos que el número total de configuraciones posible W está dado por:

$$W = N! / (N_x! N_y!) \quad (C.3)$$

y el número de pares N_{ij} puede estimarse como:

$$N_{ii} = qN(N_i/N)^2 \quad N_{ij} = qN(N_i/N)(N_j/N) \quad (C.4)$$

donde q es el número de coordinación de la red.

Esto es, se ignora toda posible correlación entre átomos vecinos y se establece que no hay más orden a corto alcance en el sistema que el que proviene de la distribución al azar de las partículas⁷⁹.

En toda malla regular se cumple un conjunto de identidades que reduce el número de variables independientes a considerar. En un caso como éste:

$$qN_x = 2N_{xx} + N_{xy} \quad (C.5)$$

$$qN_y = 2N_{yy} + N_{xy}$$

Haciendo uso de las expresiones (C.1) a (C.5), puede demostrarse que la energía libre de Helmholtz $F = -kT \ln(Q)$ en la aproximación de campo medio está dada por:

$$F/N = kT [x \ln x + y \ln y] + qaxy \quad (C.6)$$

donde $x = N_x/N$, $y = N_y/N$ y $a = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{xy}$. El procedimiento se generaliza directamente a mezclas con mayor número de componentes.

Para tratar el problema de sistemas no uniformes, conviene considerar la presencia de D planos con una ocupación $N_p = N_x^1 + N_y^1$ tal que:

$$\sum_1^D N_x^1 = N_x \quad \sum_1^D N_y^1 = N_y \quad N_x + N_y = \sum_1^D N_p = N \quad (C.7)$$

de manera que el número total de configuraciones W se estima como:

$$W = \prod_1^D W_1 \quad W_1 = N_p^1 / (N_x^1! N_y^1!) \quad (C.8)$$

y para el número de pares N_{mn}^1 de cada especie en el mismo plano 1 tenemos:

$$N_{mn}^1 = q^1 N_p (N_m^1/N_p)^2 \quad N_{mn}^1 = q^1 N_p (N_m^1/N_p) (N_n^1/N_p) \quad (C.9)$$

con q el número de coordinación dentro del plano, y:

$$N_{mn}^i = q' N_p (N_m^i / N_p) (N_n^{i+1} / N_p) \quad N_{mn}^i = q'' N_p (N_m^i / N_p) (N_n^{i+1} / N_p) \quad (C.10)$$

para pares en planos consecutivos (q' es el número de coordinación correspondiente). En una malla cúbica donde $q'=4$ y $q''=1$, la contribución de cada plano a la energía total puede estimarse a través de una relación análoga a (C.1), y la energía libre de Hemholtz $F=-kT \ln(Q)$ en la aproximación de campo medio resulta:

$$F = N_p \sum_1^D kT [x_1 \ln x_1 + y_1 \ln y_1] + a(4x_1 y_1 + x_1 y_{1+1} + x_{1+1} y_1) = N_p \sum_1^D f_1 \quad (C.11)$$

donde $x_i = N_x^i / N_p$, $y_i = N_y^i / N_p$. Las expresiones que se presentan en el texto son generalizaciones de esta relación para un mayor número de especies.