

03571

f
ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

División de Estudios de Posgrado

"ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES DE MOJADO EN INTERCARAS
EN PUNTOS TRIPLES DE MEZCLAS BINARIAS FLUIDAS"

EJEMPLAR UNICO

TESIS

que para obtener el grado de

MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

Presenta

CARMEN ALICIA GUERRERO ONTIVEROS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

J U R A D O

PRESIDENTE	Dr. Francisco Guzmán
1er. VOCAL	Dr. Auster Valderrama
SECRETARIO	M. en C. Jesús Gracia
SUPLENTE	Dr. Luis Vicente Hinestroza
SUPLENTE	Dr. Fernando del Río

Asesores del Tema: DR. ALBERTO ROBLEDO NIETO
M. en C. JESUS GRACIA

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Termofísica
Departamento de Fisicoquímica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química U.N.A.M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE.

	Página
Introducción	1
Cap. I Sistemas Multicomponentes	4
Cap. II Intercaras: estructura y termodinámica	13
Cap. III Transiciones de mojado en intercaras líquido-vapor.	22
Cap. IV Determinación experimental de los regí- menes de mojado en las mezclas: n-heptano-metanol y etilenglicol- acetato de metilo	45
IV.1 Selección de mezclas	45
IV.2 Purificación de sustancias	51
IV.3 Curva de coexistencia líquido- líquido	53
IV.4 Determinación de ángulos de contacto	57
IV.4.1 Diseño de la celda	57
IV.4.2 Descripción del equipo utili- zado	60
IV.4.3 Montaje del equipo	63
IV.4.4 Operación del equipo	64
IV.4.5 Medición de ángulos de con- tacto	68
IV.4.6 Análisis de datos experi- mentales	71
IV.4.7 Resultados y observaciones	73
Conclusiones	78
Referencias bibliográficas	82

Las transiciones de fase es un fenómeno extensamente estudiado, siendo las más comunes y más fácilmente de observar las transiciones que tienen lugar en el seno de las fases de sustancias puras y mezclas. Recientemente (1) se han descubierto otro tipo de transiciones que tienen lugar en la zona inhomogénea o intercara de sistemas en equilibrio de fases. Transiciones que tienen que ver con el fenómeno de mojado. Esta transición corresponde al cambio estructural de una intercara entre dos fases que permite que el ángulo de contacto con una tercera fase se anule (mojado total) o alcance los 180° (no mojado o secado). Cuando el ángulo se encuentra entre 0° y 180° el régimen es de mojado parcial.

El estudio de transiciones de mojado en intercaras ha cobrado un interés impresionante, de tal manera, que en sólo 5 años han surgido una cantidad considerable de trabajos al respecto, la mayoría de corte teórico y algunos, aunque pocos, sobre trabajo experimental.

El desarrollo a nivel teórico ha conducido a construir un diagrama global (2) el cual concentra toda la información acerca de diferentes tipos de mezclas binarias. No obstante, no ha sido posible encontrar una técnica experimental con la suficiente sensibilidad para conocer y observar, fácilmente lo que ocurre en la zona interfacial, que permita construir experimentalmente un

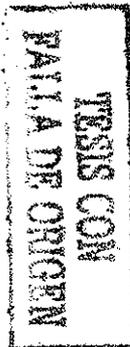
diagrama global análogo al de Costas et al. (2). Esta es la tarea a futuro.

Mucho del trabajo experimental y teórico en la física de mojado ha sido impulsado por el estudio inicial de Cahn (1) sobre transiciones de mojado en intercaras sólido-fluido y fluido-fluido. Cahn predijo que si una mezcla líquida binaria en equilibrio de dos fases coexiste con una tercera (sólido, vapor, aire) una transición de fase superficial de mojado parcial a mojado total ocurre cuando la temperatura se aproxima al punto crítico terminal; una de las fases líquidas, β , formará una película macroscópica en la intercara entre el otro líquido, γ , y la tercera fase α .

El presente estudio intenta resolver mediante una mezcla binaria de líquidos parcialmente miscibles, si efectivamente el sistema sufre una transición de mojado parcial a mojado total.

La técnica utilizada consistió en observar el comportamiento del ángulo de contacto (a una concentración global fija de la mezcla) con la variación de la temperatura del sistema.

El conocimiento de éste fenómeno tiene gran importancia debido a las aplicaciones tecnológicas que presenta, sobretudo, por mostrar las propiedades de sustancias



como los tensoactivos y su implicación en los procesos industriales (3).

Las propiedades de bulto o volumen del sistema se presentan en el capítulo I, donde mediante la mezcla binaria de van der Waals se estudia el equilibrio de fases y su relación con el fenómeno crítico. En el capítulo II se describe a través de un tratamiento mecánico-estadístico las propiedades de la intercara que separa las fases de bulto.

Posteriormente, en el capítulo III presentamos en que consisten las transiciones de mojado, sus antecedentes, así como los resultados experimentales y mecánico-estadísticos actuales que lo definen. Finalmente, el capítulo IV muestra la técnica experimental utilizada para la formación de puntos triples, y nuestros resultados representados gráficamente, para los sistemas n-heptano-metanol y etilenglicol-acetato de metilo. Al final, se indican las conclusiones que se desprenden de nuestro trabajo.

CAPITULO I. SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Para la determinación de las transiciones de mojado interfaciales líquido-vapor, objeto de este estudio, vamos a considerar un sistema multicomponente, específicamente una mezcla fluida binaria de miscibilidad limitada.

Específicamente, para nuestros fines, el sistema debe exhibir estados donde coexistan en equilibrio dos líquidos y su vapor. En éste punto triple se satisfacen las condiciones de uniformidad de temperatura, presión y potenciales químicos de las tres fases (4). Geométricamente ocurre en la intersección de tres curvas de coexistencia de dos fases (fig. 1).

La ecuación de estado de van der Waals ha sido utilizada para determinar diagramas de fase para una amplia variedad de mezclas fluidas binarias (5).

Las mezclas binarias fluidas presentan gran variedad de conducta que puede ser cualitativamente discutida en términos de los cambios en propiedades termodinámicas cerca del punto crítico.

Las temperaturas críticas de solubilidad superior (TCSS's) caracterizan el aumento de la solubilidad mutua con el incremento en temperatura. Por encima de TCSS los dos líquidos son miscibles en todas proporciones. Esta temperatura es la máxima temperatura en la cual es posible obtener dos fases líquidas a la presión dada.

Las temperaturas críticas de solubilidad inferior (TCSI's)

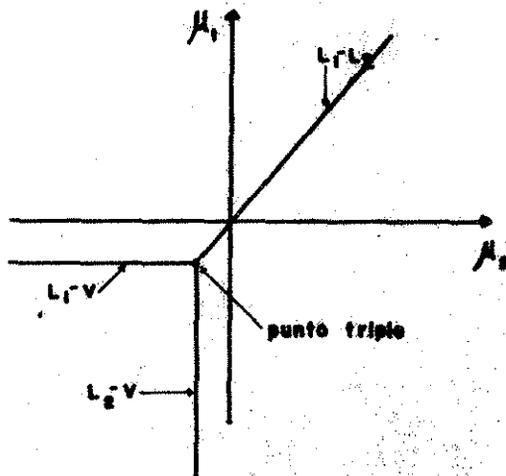


Fig. 1 Diagrama (μ_1, μ_2) de coexistencia de tres fases de mezclas binarias líquidas.

T. 1000
 FALL 1950
 CALIF. INST. OF TECHNOLOGY

caracterizan la disminución de la solubilidad mutua con el aumento en temperatura. Cuando una mezcla presenta una TCSI las solubilidades mutuas se incrementan cuando la temperatura es disminuida y por debajo de la TCSI los dos líquidos son miscibles en todas proporciones. Esta temperatura es la mínima temperatura en la cual es posible obtener dos fases líquidas a la presión dada.

Diagramas de equilibrio líquido-líquido son mostrados en la figura 2: sistemas con TCSS, ejemplo n-heptano-metanol, sistemas con TCSI, ejemplo trietilamina-agua y sistemas con ambas TCSS y TCSI, ejemplo nicotina-agua.

Conforme a la regla de las fases de Gibbs, la conducta de los equilibrios de fases de una mezcla binaria puede ser descrita por tres variables intensivas. Estas se pueden escoger del conjunto temperatura T, presión P, volumen molar V_m y composición x, siendo las más convenientes T, P y x. Es conveniente expresar a la composición como la fracción mol x del componente 2.

Un punto crítico se define como un punto donde las diferencias en propiedades entre dos fases en coexistencia se anulan (6). En una mezcla binaria esto ocurre siempre que

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \Delta}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_2^3}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial^2 \Delta}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} = 0 \quad [1]$$

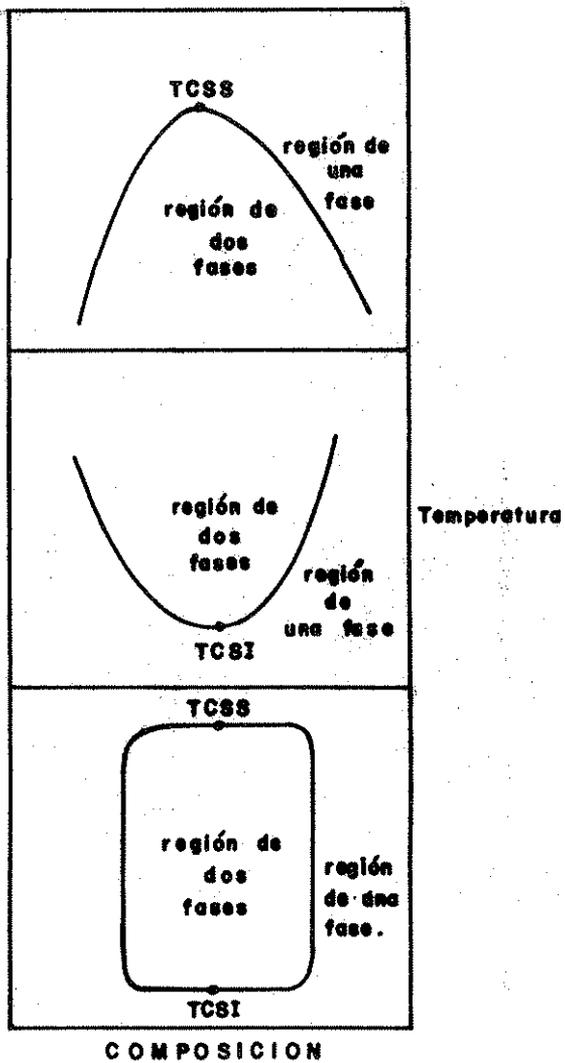


Fig.2 Estabilidad de fase en tres mezclas líquidas binarias.

donde, $\Delta = \mu_1 - \mu_2$, μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos de las especies 1 y 2 respectivamente, x_2 la fracción mol de la especie 2 y debido a la ecuación de Gibbs-Duhem

$$\bar{S}dT - \bar{V}dP + x_1d\mu_1 + x_2d\mu_2 + \dots + x_c d\mu_c = 0$$

las ecuaciones [1] son equivalentes a las derivadas de uno u otro de los potenciales químicos μ_1 o μ_2 , o sea

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} = 0 \text{ y } \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{ó} \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} = 0$$

Las ecuaciones [1] son análogas a aquellas para un sistema monocomponente y pueden expresarse como

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{A}}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^3 \bar{A}}{\partial \bar{V}^3}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0 \quad [2]$$

donde \bar{A} , \bar{V} y P , son la energía libre molar de Helmholtz, volumen molar y presión respectivamente.

Una diferencia importante entre las ecuaciones [1] y [2] es que, mientras que [2] define un punto crítico simple en el espacio bidimensional apropiado para un sistema monocomponente, las ecuaciones [1] definen una línea crítica en el espacio tridimensional apropiado para una mezcla binaria (la trayectoria de los puntos críticos de una mezcla es representada por una línea crítica en el espacio P, T, x).

En la proximidad del punto crítico el sistema en equi-

librio se aproxima al límite de su estabilidad termodinámica (7). Consecuentemente aún pequeños cambios en variables externas (como T se aproxima a T_c en pequeños incrementos) causa grandes cambios en las propiedades intrínsecas del sistema.

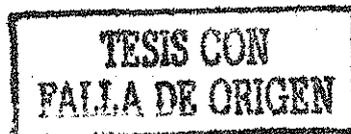
El comportamiento asintótico en las cercanías del punto crítico está dado por las relaciones:

$$|x - x_c| = B(T_c - T)^\beta \quad B > 0 \quad (\text{coeficiente constante})$$
$$\sigma_{\beta\gamma} \sim (T_c - T)^\mu$$

Para mezclas binarias líquidas se considera β , el exponente que determina la forma asintótica de la curva de coexistencia (x,T) en el punto crítico con un valor aproximado entre 0.32 a 0.33 y μ el exponente que determina la razón en la cual la tensión interfacial $\sigma_{\beta\gamma}$ entre las fases líquidas β y γ para una temperatura $T < T_c$, se anula cuando la temperatura T se aproxima a T_c , tiene un valor aproximado de 1.26 (8).

Los diagramas de fases de mezclas binarias fluidas fueron clasificados por Scott y Konynenburg (5) en tres grupos principales:

Clase 1 Mezclas binarias con temperaturas críticas de los componentes puros similares. En éste caso, éstos puntos críticos están unidos



por una línea continua de puntos críticos de la mezcla.

Clase 2 Mezclas binarias con temperaturas críticas de los componentes puros muy diferentes. En estas mezclas no existe línea de unión entre los puntos críticos de los componentes puros.

Clase 3 Mezclas complejas que presentan TCSI a bajas temperaturas. Esto es consecuencia de fuertes interacciones específicas entre las moléculas de los dos componentes.

A pesar de las limitaciones de la ecuación de van der Waals la variedad de conducta crítica en mezclas binarias es posible de explicarse - la mayor parte - cualitativamente, aún semicuantitativamente, en términos de ecuaciones analíticas simples basadas en modelos moleculares, fenomenológicos o a partir de conceptos empíricos simples (6). La energía libre de Helmholtz $\bar{A}(T, \bar{V}, x_2)$ de una mezcla binaria de van der Waals es

$$\begin{aligned} \bar{A}(T, \bar{V}, x_2) - \bar{A}^{\circ}(T, \bar{V}^{\circ}) = & RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] - \\ & - RT \ln [(\bar{V} - b_m)/\bar{V}^{\circ}] - a_m/\bar{V} \quad [3] \end{aligned}$$

donde $\bar{A}(T, \bar{V}^{\circ})$ es el estado de referencia de los componentes no mezclados. Si los parámetros a_m y b_m son escritos en la forma usual

$$a_m = x_1^2 a_{11} + 2 x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22}$$

$$b_m = x_1 b_{11} + x_2 b_{22}$$

pueden obtenerse curvas de coexistencia, líneas críticas, etcétera, para diferentes selecciones de b_{11} , b_{22} , a_{11} , a_{12} , a_{22} .

Cualquier mezcla de van der Waals puede ser especificada (5) por tres parámetros, ξ , ζ y Λ los cuales se definen como

$$\xi = (b_{22} - b_{11}) / (b_{22} + b_{11}) \quad [4]$$

$$\zeta = \left(\frac{a_{22}}{b_{22}^2} - \frac{a_{11}}{b_{11}^2} \right) / \left(\frac{a_{22}}{b_{22}^2} + \frac{a_{11}}{b_{11}^2} \right) \quad [5]$$

$$\Lambda = \left(\frac{a_{11}}{b_{11}^2} - \frac{2a_{12}}{b_{11}b_{22}} + \frac{a_{22}}{b_{22}^2} \right) / \left(\frac{a_{22}}{b_{22}^2} + \frac{a_{11}}{b_{11}^2} \right) \quad [6]$$

ξ mide la diferencia de tamaño de las moléculas, ζ es la diferencia de las presiones críticas. Λ resulta ser proporcional al límite de temperatura baja para la entalpía en exceso \bar{H}^E (calor de mezclado) e incluye a a_{12} .

van Konynenbur y Scott (5) calcularon un gran número de diagramas P,T,x cubriendo una amplia variedad de valores de "a". Principalmente para $b_{11} = b_{22}$.

Los varios tipos de diagramas de fase se clasifican de acuerdo a la naturaleza de sus proyecciones P, T en particular, por la presencia o ausencia de líneas de tres

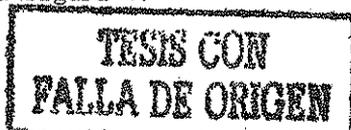
fases (L_1L_2V), líneas de azeótropos (positivos o negativos) y por la línea de críticos que conecta éstas. Las líneas críticas pueden terminar en varias formas: i) en puntos críticos $C_1(T_1^C, P_1^C, x_2=0)$ y $C_2(T_2^C, P_2^C, x_2=1)$ líquido-vapor de los componentes puros, ii) en el punto crítico límite superior $C_m(T_m^{\infty}, \infty, x_m)$ del sistema líquido totalmente empacado ($\bar{V} = b_m$), iii) en el final de una línea de coexistencia de tres fases (L_1L_2V) denominado punto crítico terminal superior y/o inferior (PCTS, PCTI).

Las líneas azeótropas (si están presentes) terminan tangencialmente sobre líneas críticas y en la región de altas presiones.

El punto crítico terminal de una mezcla binaria es el estado termodinámico de un fluido que se encuentra en un punto crítico de separación de fase y simultáneamente en equilibrio con otra fase. Por ejemplo, si tenemos dos fases líquidas β y γ por debajo de su TCSS (fig. 3),

$\beta\gamma$ viene a ser la fase líquida simple por encima de su TCSS, mientras que α es la fase vapor con la cual los líquidos están en equilibrio (9). El punto crítico terminal superior (en este caso) es la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS).

Nueve tipos de diagramas de fase (para moléculas de igual tamaño $b_{11} = b_{22}$, $\xi = 0$) son representados en el diagrama ζ , A como se muestra en la figura 4:



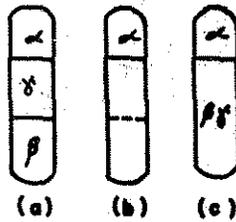


Fig.3 Equilibrio de fases cerca de un punto crítico terminal.

(a) Fases α , β y δ en equilibrio.

(b) Muestra la condición en el punto crítico terminal.

(c) $\beta\delta$ es una fase ordinaria no crítica en equilibrio con la fase α .

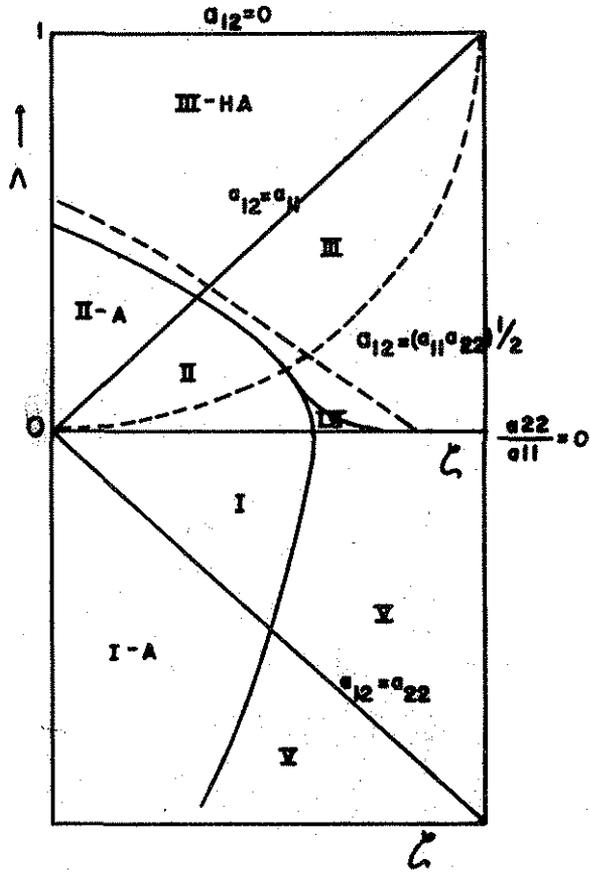


Fig.4 Tipos de equilibrio de fases para mezclas de moléculas de igual tamaño ($\bar{E}_f=0$). Nueve regiones de diagramas de fase características P, T, X son separadas por líneas continuas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- I. Una línea crítica (L-V) C_1 a C_2 .
- I-A. Igual que I, con la adición de un azeótropo negativo.
- II. Dos líneas críticas: C_1 a C_2 (L-V), C_m a PCTS (L-L).
- II-A. Igual que II, con la adición de un azeótropo positivo.
- III. Dos líneas críticas: C_1 a PCTS (L-V), C_m a C_2 (L-L a L-V).
- III-HA. Igual que II, excepto que la línea de tres fases se une a presiones más bajas que sus componentes puros, produciendo un diagrama tipo heteroazeotrópico.
- IV. Tres líneas críticas: C_1 a PCTS (esencialmente L-V); PCTI a C_2 (L-L a L-V), C_m a PCTS (L-L).
- V. Dos líneas críticas: C_1 a PCTS (esencialmente L-V) PCTI a C_2 (L-L a L-V).
- V-A. Igual que V con la adición de un azeótropo negativo.

La figura 4 resume los resultados de van Konynenburg y Scott para $b_{11}=b_{22}$ ($\xi = 0$). Para éste caso $\xi = (a_{22}-a_0)/(a_{22}+a_u)$ y $\Lambda = (a_{11}-2a_{12}+a_{22})/(a_{22}+a_u)$. La línea punteada representa mezclas con $a_{12}=(a_{11}a_{22})^{\frac{1}{2}}$, la media geométrica. Sólo diagramas tipo II y III son encontrados para tales sistemas. Las líneas críticas son mostradas punteadas mientras que las curvas de presión de vapor (para los componentes puros) y las líneas de tres fases son mostradas con curvas conti-

nuas, $P_r = P/P_1^C$ y $T_r = T/T_1^C$ son las variables reducidas.

Para éste estudio, en particular mostramos únicamente los diagramas de fase tipo II (figs. 5 y 6) y tipo II-A (figs. 7 y 8) pues los sistemas estudiados experimentalmente asemejan estos casos.

La ecuación de van der Waals es sólo una mejor aproximación y no puede esperarse que produzca más que un acuerdo cualitativo con el experimento, aún para moléculas esféricas. Tiene las siguientes ventajas, a) es simple y sus dos parámetros tienen un significado físico claro, b) una vez que los parámetros son seleccionados, la ecuación [3] conduce a predicciones matemáticas explícitas y precisas, c) produce resultados cualitativamente razonables sobre el intervalo de temperatura y presión, incluyendo las coordenadas de puntos críticos (5).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

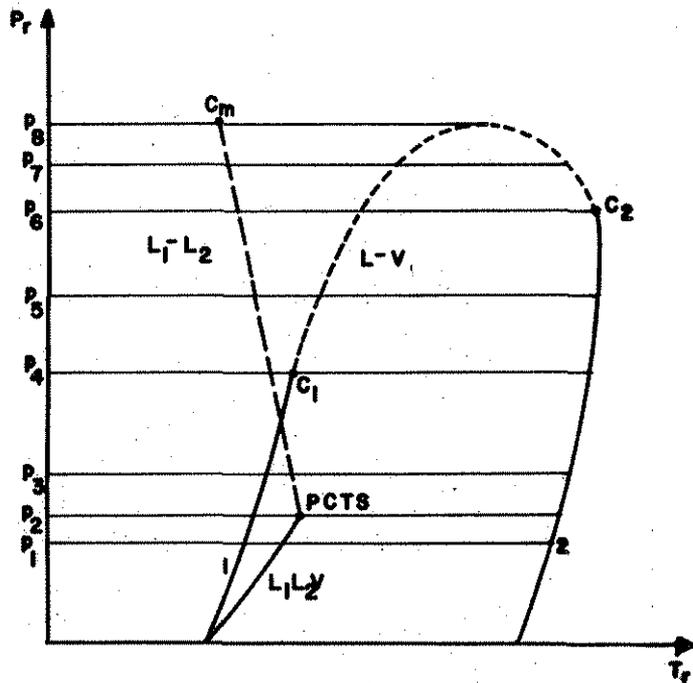


Fig.5 Diagrama P_r-T_r correspondiente a los diagramas de fase clase I, tipo II con dos líneas de puntos críticos C_1 a $C_2(L-V)$ y C_m a $PCTS(L_1-L_2)$. L_1-L_2-V es la línea de puntos triples. El último de los puntos triples es el $PCTS$. Las líneas 1 y 2 representan el comportamiento de los componentes 1 y 2 en un diagrama P, T con parámetros reducidos.

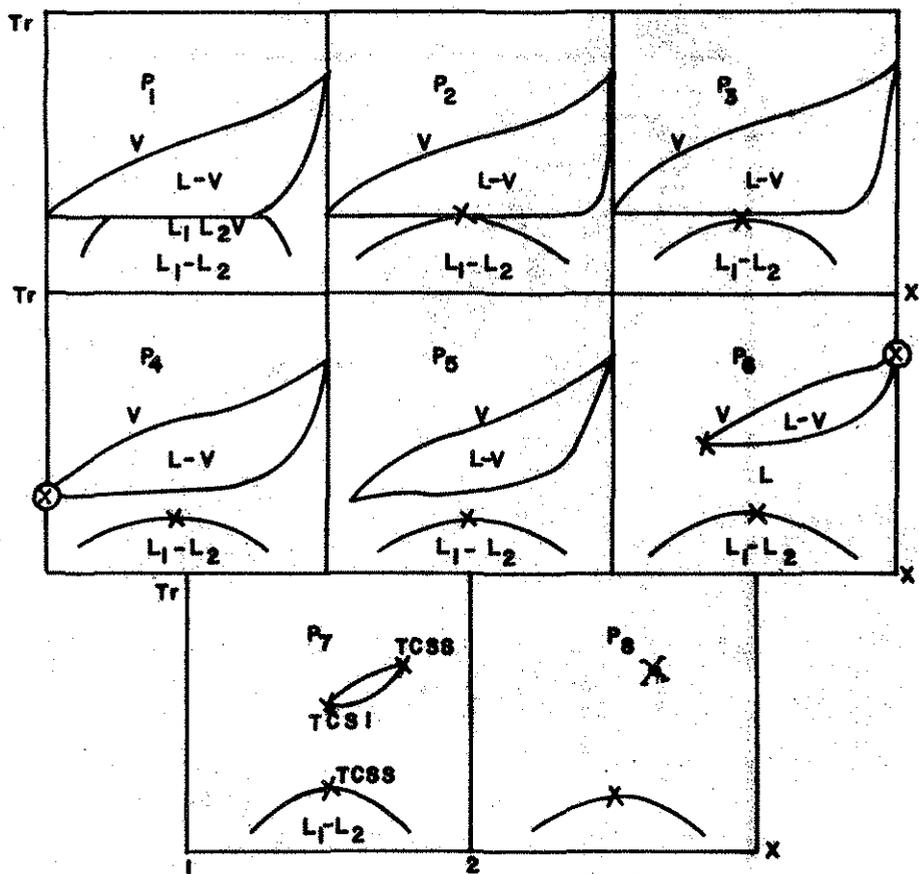


Fig.6 Diagramas Tr -fracción mol(X) para el tipo II para valores crecientes de presión.

$P_1 < P_2 < P_3 < \dots < P_8$. X representa el PCTS y

⊗ el crítico de los componentes puros del sistema.

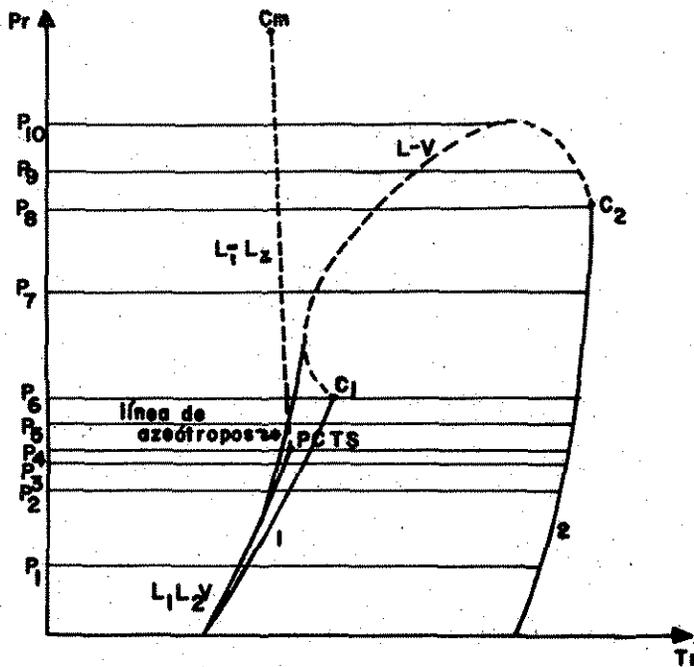


Fig.7 Proyección del diagrama de fase Pr-Tr para el tipo II-A. Clase I. Este tipo de mezcla es igual a la de tipo II, pero con la adición de un azeótropo positivo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

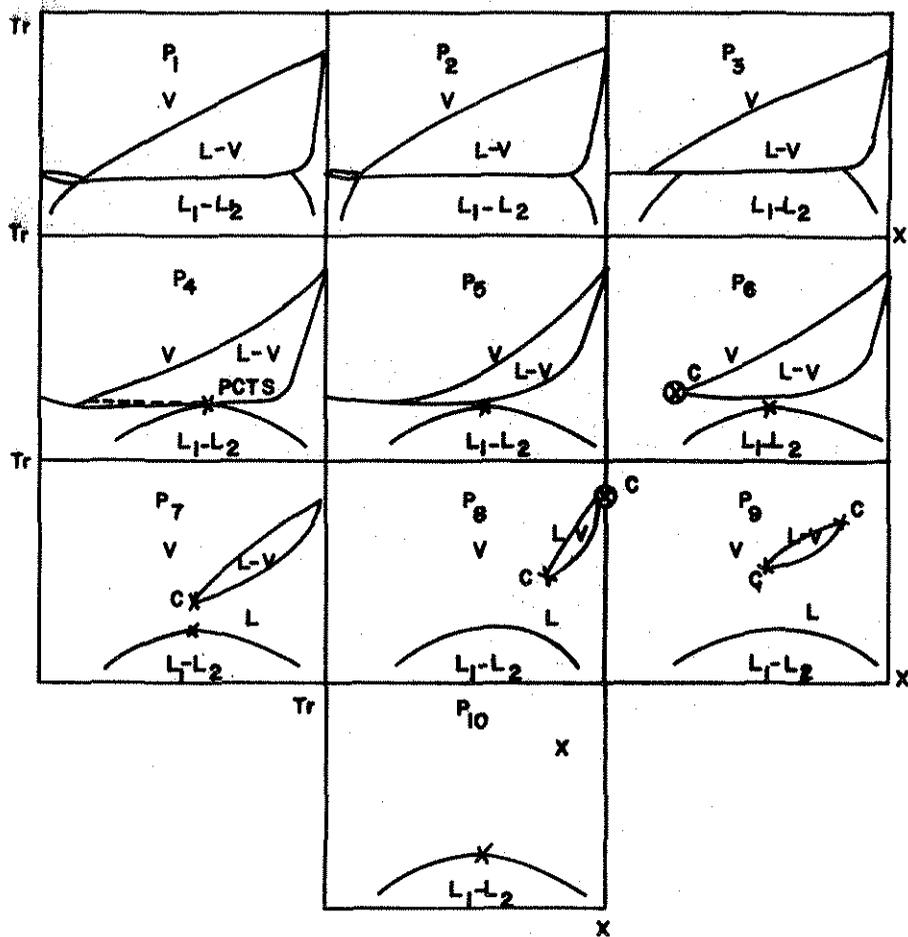


Fig. 8 Diagramas Tr-X para el sistema tipo II-A

$$P_1 < P_2 < P_3 < \dots < P_{10}$$

En ésta sección se describe el tratamiento mecánico-estadístico para las regiones inhomogéneas denominadas comúnmente intercaras (es decir, la superficie que separa dos fases en equilibrio como por ejemplo un líquido en contacto con su vapor) cuyas propiedades son diferentes a las de bulto de las fases.

Un conocimiento de la zona inhomogénea lo determina las funciones de distribución de partículas, es decir, perfiles de densidades o de composiciones. A partir de ellos se pueden calcular las cantidades adsorbidas de cada componente en la intercara y también la tensión superficial (exceso de energía de un sistema con respecto a un sistema uniforme).

El trabajo de van der Waals sobre termodinámica de fluidos ha resurgido desde la década de los 70 debido a la reformulación de sus resultados mediante métodos mecánico-estadísticos. Su ecuación de estado es identificada con la aproximación de campo promedio (10) (la cual corresponde a un modelo particular de potencial de interacción; potencial de Kac (11)).

Para la descripción mecánico-estadística se recurre a la aproximación de Widom, denominada de distribución de potencial (12). Este teorema es particularmente útil, para fluidos uniformes proporciona relaciones entre las funciones de correlación y las propiedades termodinámicas,

mientras que para fluidos no uniformes conduce directamente bajo la aproximación de campo promedio, a los perfiles de densidad de las intercaras presentes en condiciones de coexistencia de fases.

Para una mezcla fluida no uniforme en equilibrio a una temperatura T de especies 1 y 2, de número de ellas N_1 y N_2 respectivamente, la función de distribución de una partícula $\rho_1(\underline{r})$ para moléculas de especie 1 en posición \underline{r} (13) es

$$\rho_1(\underline{r}) = \frac{N_1}{Z_{N_1, N_2}} \int_V \dots \int \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{r}; \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2})] d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_{N_1-1} d\underline{s}_1 \dots d\underline{s}_{N_2} \quad [7]$$

donde W_{N_1, N_2} = energía potencial del sistema en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}$, Z_{N_1, N_2} = integral de configuración,

$$Z_{N_1, N_2} = \int_V \dots \int \exp[-\beta W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1}; \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2})] \times d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_{N_1} d\underline{s}_1 \dots d\underline{s}_{N_2}$$

y $\beta = \frac{1}{kT}$, donde k es la constante de Boltzmann.

Si se añade la N_1 -ésima molécula en \underline{r} a un sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas en la configuración $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}$, el cambio en energía potencial es

$$\Psi(\underline{r}) = W_{N_1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}, \underline{r}; \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}) - W_{N_1-1, N_2}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_{N_1-1}; \underline{s}_1, \dots, \underline{s}_{N_2}) \quad [8]$$

entonces la ecuación [7] se puede reescribir como

$$\rho_1(\underline{r}) = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \left\langle \exp[-\beta \Psi_1(\underline{r})] \right\rangle \quad [9]$$

donde $\langle \dots \rangle$ representa un promedio canónico para un sistema de $N_1 + N_2 - 1$ moléculas. Para una mezcla binaria uniforme

$$\frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} = \lambda_1 = \exp(\beta \mu_1)$$

donde μ_1 = potencial químico configuracional para el componente 1 y λ_1 es la actividad de 1.

La relación $\rho_i(r) / \langle \exp[-\beta \Psi_i(r)] \rangle$ es independiente de r para un sistema uniforme y las actividades son

$$\lambda_1 = \frac{N_1 Z_{N_1-1, N_2}}{Z_{N_1, N_2}} \quad \text{y} \quad \lambda_2 = \frac{N_2 Z_{N_1, N_2-1}}{Z_{N_1, N_2}} \quad [10]$$

Es posible expresar a la teoría de distribución del potencial como un problema de eigenvalor en el espacio de funciones donde las funciones de distribución de una partícula están definidas. Por lo que si definimos operadores de inserción \hat{q}_1 y \hat{q}_2 para especies 1 y 2 respectivamente

$$\hat{q}_1 \rho_1(r) = \langle \exp[-\beta \Psi_1(r)] \rangle$$

$$\hat{q}_2 \rho_2(r) = \langle \exp[-\beta \Psi_2(r)] \rangle$$

[11]

Las ecuaciones de eigenvalor se obtienen a partir de las ecuaciones [9], [10] y [11]

$$\hat{q}_1 \rho_1(r) = \frac{1}{\lambda_1} \rho_1(r)$$

$$\hat{q}_2 \rho_2(r) = \frac{1}{\lambda_2} \rho_2(r)$$

[12]

Los eigenvalores de los operadores de inserción son el inverso de las actividades, mientras que las eigenfunciones son las distribuciones de equilibrio apropiadas para las condiciones a la frontera dadas (coexistencia de fases y/o las paredes del recipiente).

Resolviendo las ecuaciones [12] podemos obtener todas las propiedades termodinámicas de la mezcla y por supuesto entre ellas a los perfiles de densidad $\rho_1(r)$, $\rho_2(r)$.

Si las interacciones entre moléculas son sólo ocasionadas por fuerzas repulsivas como el caso de una mezcla de esferas duras, $\hat{q}_1^{rep} \rho_1(r)$ y $\hat{q}_2^{rep} \rho_2(r)$, representan las probabilidades de añadir una molécula de tipo 1 o 2, respectivamente, en r a un fluido con distribuciones de densidad $\rho_1(r)$ y $\rho_2(r)$.

Considerando interacciones atractivas entre centros duros, ésto es, potenciales entre pares de partículas de la forma general

$$\begin{aligned} \phi_{11}(r) &= \begin{cases} \infty, & |r| < \sigma_1 \\ \phi_{11}^{at}(r), & |r| > \sigma_1 \end{cases} \\ \phi_{12}(r) &= \begin{cases} \infty, & |r| < \bar{\sigma}, \bar{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \\ \phi_{12}^{at}(r), & |r| > \bar{\sigma} \end{cases} \\ \phi_{22}(r) &= \begin{cases} \infty, & |r| < \sigma_2 \\ \phi_{22}^{at}(r), & |r| > \sigma_2, \end{cases} \end{aligned} \quad [13]$$

Los operadores de inserción se factorizan como sigue

$$\hat{q}_1 = \hat{q}_1^{at} \hat{q}_1^{rep}, \quad \hat{q}_2 = \hat{q}_2^{at} \hat{q}_2^{rep} \quad [14]$$

donde

$$\hat{q}_1^{\text{at}} e_1(r) = \langle \exp[-\beta \Psi_1^{\text{at}}(r)] \rangle$$

$$\hat{q}_2^{\text{at}} e_2(r) = \langle \exp[-\beta \Psi_2^{\text{at}}(r)] \rangle \quad [15]$$

Ψ_i^{at} es la energía potencial de atracción entre la molécula añadida de especies i y las otras moléculas del fluido.

Para el fluido de van der Waals trataremos las interacciones atractivas dentro de la aproximación de campo promedio. Widom (14) mostró como evaluar expresiones del tipo [15] utilizando ésta aproximación. Su análisis muestra que

$$\hat{q}_i^{\text{at}} e_i(r) = \exp \left\{ -\beta \langle \Psi_i^{\text{at}}(r) \rangle \right\} \quad (\text{campo promedio}) \quad [16]$$

donde

$$\langle \Psi_i^{\text{at}}(r) \rangle = \int \phi_{11}^{\text{at}}(|r-r'|) e_1(r') dr' + \int \phi_{12}^{\text{at}}(|r-r'|) e_2(r') dr' \quad [17]$$

y similarmente para \hat{q}_2^{at} .

Para un sistema monocomponente de barras rígidas el operador de inserción es

$$\hat{q}^{\text{rep}} e(r) = [1-t(r)] \exp \left(- \int_{r-\sigma}^r \frac{e(y)}{1-t(y)} dy \right) \quad [18]$$

donde

$$t(y) = \int_r^{r+\sigma} e(y) dy$$

Si la distribución de densidad $e(r)$ es una función que varía lentamente en una distancia del orden de la longitud de la barra rígida σ , la expresión [18] puede a-

proximarse a

$$\hat{q}_1^{\text{rep}} e_1(x) = \left[1 - \sigma_1 e_1(x) \right] \exp \left(- \frac{\sigma_1 e_1(x)}{1 - \sigma_1 e_1(x)} \right) \quad [19]$$

donde x , es la distancia que sustituye a r en la nueva escala.

Para mezclas binarias de barras rígidas bajo condiciones de variación lenta tenemos

$$\hat{q}_1^{\text{rep}} e_1(x) = \left[1 - \sigma_1 e_1(x) - \sigma_2 e_2(x) \right] \exp \left(\frac{-\sigma_1 e_1(x) + \sigma_1 e_2(x)}{1 - \sigma_1 e_1(x) - \sigma_2 e_2(x)} \right)$$

y

$$\hat{q}_2^{\text{rep}} e_2(x) = \left[1 - \sigma_1 e_1(x) - \sigma_2 e_2(x) \right] \exp \left(\frac{-\sigma_2 e_1(x) + \sigma_2 e_2(x)}{1 - \sigma_1 e_1(x) - \sigma_2 e_2(x)} \right) \quad [20]$$

El potencial de interacción atractivo propuesto por Kac (11) es $\phi^{\text{at}}(r) = -\alpha \gamma e^{-\gamma|r|}$, $|r| > \sigma$. [21]
en el límite $\gamma \rightarrow 0$.

Para un sistema bicomponente de pares de moléculas iguales y diferentes los potenciales de interacción son

$$\phi_{11}^{\text{at}}(r) = -a_{11} \gamma e^{-\gamma|r|}, \quad |r| > b_{11}, \quad \alpha = a, \quad \sigma_1 = b_{11}, \quad \sigma_2 = b_{22}$$

$$\phi_{12}^{\text{at}}(r) = -a_{12} \gamma e^{-\gamma|r|}, \quad |r| > \bar{b}, \quad \bar{b} = \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \quad [22]$$

$$\phi_{22}^{\text{at}}(r) = -a_{22} \gamma e^{-\gamma|r|}, \quad |r| > b_{22},$$

Cuando $\gamma \rightarrow 0$ y $x = \gamma r$, las ecuaciones [12] quedan

$$\exp \left\{ \rho \left[a_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_1(x') dx' + a_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_2(x') dx' \right] \right\} \hat{q}_1^{\text{rep}} e_1(x) = \lambda_1^{-1} e_1(x) \quad [23]$$

$$\exp \left\{ \rho \left[a_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_1(x') dx' + a_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_2(x') dx' \right] \right\} \hat{q}_2^{\text{rep}} e_2(x) = \lambda_2^{-1} e_2(x)$$

y si consideramos la mezcla uniforme, las actividades son

TEXIS CON
 FALTA DE ORIGEN

$$\lambda_1 = \frac{e_1}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2} \exp \left(\frac{b_{11}(e_1 + e_2)}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2} \right) \times \exp \left[-2\beta(a_{11}e_1 + a_{12}e_2) \right]$$

$$\lambda_2 = \frac{e_2}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2} \exp \left(\frac{b_{22}(e_1 + e_2)}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2} \right) \times \exp \left[-2\beta(a_{12}e_1 + a_{22}e_2) \right] \quad [24]$$

y a partir de ellas se obtienen las otras propiedades de la mezcla binaria de van der Waals, tales como

presión

$$\beta P = \frac{e}{1 - b(x_1)e} - \beta a(x_1)e^2$$

y la energía libre de Helmholtz

$$\beta e^{-1} \frac{\bar{A}}{V} = \ln \frac{e}{1 - b(x_1)e} - \beta a(x_1)e - 1 + x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln (1 - x_1) + \beta e^{-1} \frac{\bar{A}^0}{V}(\beta)$$

donde $x_1 = \frac{e_1}{e}$, $e = e_1 + e_2$

$$b(x_1) = b_{11}x_1 + b_{22}(1 - x_1)$$

$$a(x_1) = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1(1 - x_1) + a_{22}(1 - x_1)^2$$

Los perfiles de densidad para las intercaras de las fases fluidas en coexistencia son determinadas por las ecuaciones [23] con condiciones a la frontera $\rho_i(x) \rightarrow \rho_i$, $x \rightarrow \pm \infty$, donde ρ_i es la densidad de la especie i , $i=1,2$.

Para una mezcla binaria las ecuaciones [23] pueden reescribirse como

$$M_1^{\text{rep}}[e_1(x), e_2(x)] - a_{11} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_1(x') dx' - a_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_2(x') dx' = \mu_1$$

$$M_2^{\text{rep}}[e_1(x), e_2(x)] - a_{12} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_1(x') dx' - a_{22} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-x'|} e_2(x') dx' = \mu_2 \quad [25]$$

donde μ_1 y μ_2 son los potenciales químicos del sistema

uniforme y M_1^{rep} y M_2^{rep} son los potenciales químicos para la mezcla de barras rígidas dados por

$$\beta M_1^{\text{rep}}[e_1, e_2] = \ln \frac{e_1}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2} + \frac{b_{11}(e_1 + e_2)}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2}$$

$$\beta M_2^{\text{rep}}[e_1, e_2] = \ln \frac{e_2}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2} + \frac{b_{22}(e_1 + e_2)}{1 - b_{11}e_1 - b_{22}e_2}$$

El potencial de Kac (11) que es con el que se trabaja permite que las ecuaciones [25] sean transformadas en ecuaciones diferenciales de segundo orden

$$\frac{d^2}{dx^2} M_1^{\text{rep}}[e_1(x), e_2(x)] = M_1[e_1(x), e_2(x)] - \mu_1$$

$$\frac{d^2}{dx^2} M_2^{\text{rep}}[e_1(x), e_2(x)] = M_2[e_1(x), e_2(x)] - \mu_2 \quad [26]$$

donde M_1 y M_2 son los potenciales químicos μ_1 y μ_2 respectivamente, e_1 y e_2 son sustituidos por $e_1(x)$ y $e_2(x)$.

Las interpretaciones mecánicas a expresiones del perfil de intercaras son convenientes por que permiten determinar los perfiles y las tensiones de la intercara empleando el lenguaje de la mecánica clásica. Esto se ha aplicado a las ecuaciones provenientes de la teoría fenomenológica de van der Waals, Cahn-Hilliard para un fluido monocomponente de van der Waals (47).

En el caso de una mezcla binaria, la analogía mecánica no corresponde a un sistema conservativo. Sin embargo, es posible escribir un lagrangiano formal \mathcal{L}_1 para obtener las ecuaciones [26] a través de una variación de $\int \mathcal{L}_1 dx$.

La densidad $\mathcal{Q} = (e_1, e_2)$ es la variable de posición.

Este funcional tiene la forma

$$\mathcal{L}_1(\underline{e}, \dot{\underline{e}}) = K^*(\dot{\underline{e}}) - V(\underline{e}) \quad [27]$$

donde V es la función de potencial dado por

$$\beta V = -\beta \int (\underline{M} - \underline{\mu}) \cdot d\underline{e} = \beta \left[-\frac{\bar{A}}{V} + \mu_1 e_1 + \mu_2 e_2 - P \right]$$

donde $\underline{M} - \underline{\mu}$ es la fuerza presente y K^* es la energía cinética dada por

$$K^*(\dot{\underline{e}}) = \frac{1}{2} m_{11} \dot{e}_1^2 + m_{12} \dot{e}_1 \dot{e}_2 + \frac{1}{2} m_{22} \dot{e}_2^2$$

donde $m_{11} = \frac{\partial \mu_1^{rep}}{\partial e_1}$, $m_{12} = \frac{\partial \mu_2^{rep}}{\partial e_1} = \frac{\partial \mu_1^{rep}}{\partial e_2}$, $m_{22} = \frac{\partial \mu_2^{rep}}{\partial e_2}$

La extensión natural de la expresión de van der Waals, Cahn-Hilliard para la tensión superficial es

$$\beta \sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (K^* - V^*) dx \quad [28]$$

donde el integrando es evaluado a lo largo de los perfiles de equilibrio $\underline{e}(x)$.

Los perfiles $\underline{e}(x)$ describen la estructura de la intercara. La tensión σ , la cual es una cantidad medible es independiente de la localización de la intercara y viene a ser la densidad superficial de la energía libre de Helmholtz.

Para una mezcla binaria, dos conjuntos de perfiles de densidad fueron obtenidos para cada una de las tres posibles intercara de un estado de tres fases en ausencia de gravedad (2). Esto se verá con detalle mas adelante.

* significa que se evalúa a lo largo de los perfiles de equilibrio.

Las transformaciones entre los diversos estados de la materia surgen de interacciones microscópicas que implican muchas partículas, dando como resultado discontinuidades en la conducta física, es decir cambios dramáticos en propiedades macroscópicas. Para un sistema monocomponente, en éstas transiciones, la temperatura y presión permanecen constantes mientras que la entropía y el volumen cambian.

La termodinámica describe las transiciones de fase en términos de variables macroscópicas. Los potenciales químicos de las fases, y por consiguiente la energía libre de Gibbs, cambian continuamente (15) cuando se varía algún parámetro externo del sistema, a modo de producir un cambio de fase. Sin embargo, las transiciones de fase pueden ser divididas en dos clases de acuerdo a la conducta de las derivadas de la energía libre de Gibbs. Las transiciones de fase las cuales son acompañadas por una discontinuidad en las primeras derivadas de la energía libre de Gibbs son llamadas transiciones de fase de primer orden (fig. 9). Las transiciones de fase las cuales son acompañadas por un cambio continuo en las primeras derivadas (derivadas de segundo orden de la energía libre de Gibbs discontinuas) son llamadas transiciones de fase continuas o de segundo orden (fig. 10).

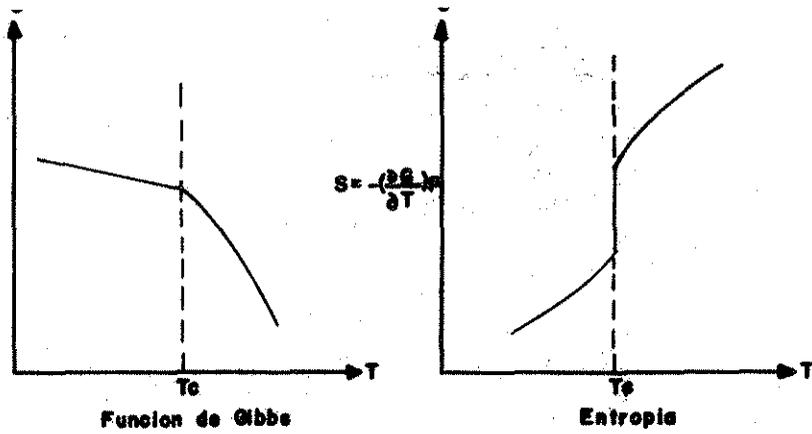


Fig.9 Características de una transición de fase de primer orden.

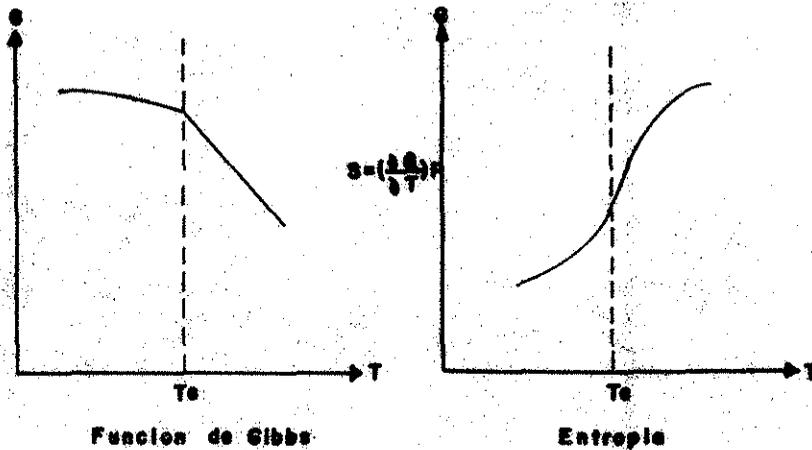


Fig.10 Características de una transición de fase de segundo orden.

La mayoría de las transiciones de fase tienen asociadas un punto crítico. Es decir, existe una temperatura bien definida arriba de la cual solo tenemos una fase y debajo de ésta temperatura se pueden distinguir dos fases. Cuando una nueva fase aparece, con frecuencia tiene propiedades de simetría diferentes y una nueva variable, llamada parámetro de orden (propiedad física que actúa como una medida cuantitativa del desarrollo de una nueva fase) la caracteriza y distingue de la antigua fase.

Recientemente (1) se han encontrado transiciones termodinámicas que tienen lugar en intercaras (zona inhomogénea del sistema), en las que aparentemente no hay discontinuidad en los parámetros que describen los volúmenes adyacentes. Estas transiciones involucran el fenómeno de mojado por lo que se le llaman transiciones de mojado. El fenómeno de mojado ha sido estudiado en función de la estructura y termodinámica de las intercaras presentes.

Teóricamente se ha descubierto que las transiciones de mojado pueden ocurrir en intercaras líquido-sólido, líquido-vapor y líquido-líquido (1), (2) y (19). Investigaciones experimentales han confirmado transiciones en los primeros dos tipos de intercaras (17), (20) y (21). Nuestro objetivo es observar la conducta de la transición de mojado en intercaras líquido-vapor.

El fenómeno de mojado puede describirse en general como el desplazamiento en una superficie de un fluido por otro. Siempre involucra tres fases, al menos dos de las cuales son fluidos. En la naturaleza se observan tres tipos de mojado con un ángulo de contacto asociado a cada uno de ellos: mojado parcial, mojado total o perfecto y no mojado o régimen de secado (ver fig. 11).

El ángulo de contacto es fundamentalmente un fenómeno interfacial que depende de las propiedades de las fases presentes y de la temperatura. Es el ángulo diedro que la intercara entre las dos fases fluidas hace con cualquier tercer fase (pared del recipiente o intercara líquido-vapor).

La transición de mojado en intercaras corresponde al cambio estructural de una intercara entre dos fases que permite que el ángulo de contacto con una tercera fase sea cero o alcance los 180° . Este tipo de transiciones pueden ocurrir entre los diferentes regímenes de mojado: de mojado parcial a mojado total, de mojado parcial a no mojado y viceversa.

Una transición de mojado de primer orden se manifiesta cuando la derivada del coseno del ángulo de contacto u otra variable que la represente, con respecto a la temperatura es discontinua en la transición y una transición de mojado de segundo orden cuando la primera derivada del

coseno del ángulo de contacto con respecto a la temperatura es continua pero la segunda derivada es discontinua en la transición.

La naturaleza de las transiciones de mojado (de primero o de segundo orden) fué en los últimos años el punto de controversia entre los investigadores, hasta que Teletzke et al. (22) descubrieron la posibilidad de ambos órdenes (de 1° o de 2° orden) en un mismo modelo de intercara y analizaron bajo que condiciones ocurren ambos tipos de transiciones.

Experimentalmente se pueden inducir transiciones de mojado en intercara líquido-vapor de mezclas binarias, mediante la adición de un tercer componente o cambiando la temperatura.

Al agregar un tercer componente a la mezcla, la temperatura de solubilidad crítica es alterada (16), ya que este componente extraño o impureza puede disolverse en alguna de las fases que forman la mezcla o en ambas. Si la impureza se disuelve preferencialmente en uno de los líquidos sus solubilidades disminuyen y la temperatura de solubilidad crítica generalmente aumenta. Por otro lado si se disuelve indiscriminadamente en ambos líquidos (y la solubilidad en cada uno de ellos es del mismo orden), la solubilidad mutua de los líquidos aumenta y en caso de que la mezcla presente una temperatura de solubilidad crítica superior ésta disminuye.

Moldover y Cahn (17) utilizaron la estrategia de inducir la transición de mojado de la mezcla ciclohexano-metanol añadiendo como tercer componente agua. La técnica de localizar la transición de mojado cambiando la temperatura es un procedimiento más reproducible y delicado que añadir un tercer componente.

Actualmente, desde el punto de vista experimental se cuenta con dos técnicas (que de ninguna manera tienen la sensibilidad adecuada para conocer a fondo las regiones interfaciales entre fluidos o entre fluidos y sólidos) con las que se puede investigar la transición de mojado: 1) por medición del ángulo de contacto y 2) por medio de elipsometría (18).

La investigación de la transición de mojado mediante la medición del ángulo de contacto fué utilizada en éste trabajo, su descripción es dada en el capítulo IV. La técnica por medio de elipsometría será descrita brevemente en éste capítulo.

Hablemos ahora específicamente de lo que ocurre en la intercara líquido-vapor, que es la intercara de interés del presente trabajo. Para ésto, consideremos el equilibrio simultáneo de tres fases fluidas (fig. 12), dos líquidos γ y β y el vapor de ambos líquidos α . Las fases concurren en una línea de contacto de tres fases (ver figura 13). En ésta triple unión existen tres dife-

entes intercaras y asociada a cada una de ellas una tensión o energía libre interfacial σ . Además, existe una energía libre en exceso por unidad de longitud o tensión lineal, asociada con la línea de tres fases. Esta tensión es consecuencia macroscópica de que en la región de contacto, la estructura microscópica del fluido es diferente en los bultos de las tres fases y en las y en las tres intercaras colindantes a dos fases (23). Navascués y Tarazona (24) encontraron que la tensión lineal es efecto de la curvatura de la línea de tres fases, y que dichos efectos pueden despreciarse cuando el radio de la gota es más grande que el espesor de la región de contacto excepto para ángulos de contacto pequeños. El interés del papel de la tensión lineal va en aumento pues representa, una contribución no despreciable en : nucleación heterogénea, espumas y fenómeno de capilaridad debido a los fuertes efectos de curvatura que presentan.

De la figura 13, los ángulos de contacto deben satisfacer la relación (por la ley de los senos):

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\text{sen } \phi_\beta} = \frac{\sigma_{\beta\delta}}{\text{sen } \phi_\alpha} = \frac{\sigma_{\gamma\alpha}}{\text{sen } \phi_\beta} \quad [29]$$

los cuales además satisfacen $\phi_\alpha + \phi_\beta + \phi_\delta = 2\pi$.

No existen soluciones a la ecuación [29] a menos que las tres ecuaciones siguientes sean satisfechas

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &\leq \sigma_{\alpha\delta} + \sigma_{\beta\delta} \\ \sigma_{\beta\delta} &\leq \sigma_{\beta\alpha} + \sigma_{\delta\alpha} \\ \sigma_{\delta\alpha} &\leq \sigma_{\delta\beta} + \sigma_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad [30]$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

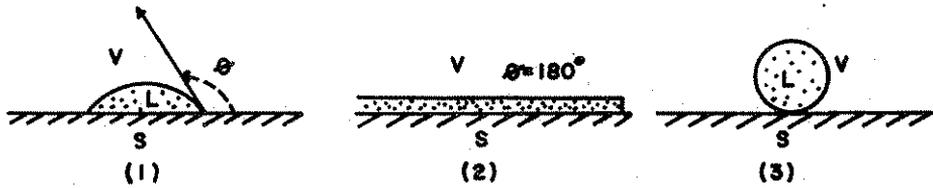


Fig.11 Tipos de mojado: 1) mojado parcial ($0 < \theta < 180^\circ$)
 2) mojado total o completo ($\theta = 180^\circ$)
 3) no mojado o régimen de secado ($\theta = 0^\circ$).

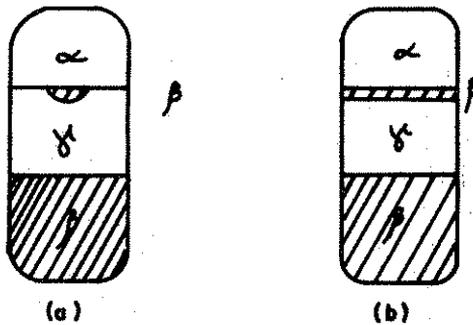


Fig.12 Equilibrio de tres fases fluidas colocadas en el orden de sus densidades.

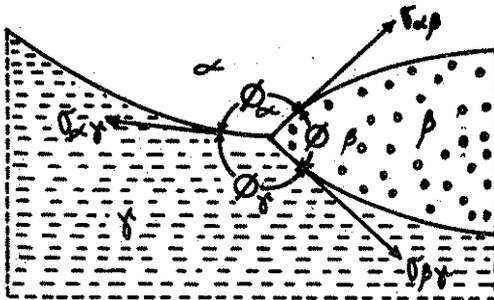


Fig.13 Líneas de contacto de tres fases fluidas. Los subíndices indican las fases adyacentes.

Si todas las desigualdades anteriores se cumplen, el líquido se encogerá hasta formar una gota o lenteja (mojado parcial, ver figura 12 a). Así las tres tensiones pueden ser relacionadas con los lados de un triángulo (triángulo de Neumann) de la forma mostrada en la figura 14.

Si ordenamos de mayor a menor las tensiones de intercara, por ejemplo $\sigma_{\alpha\gamma} > \sigma_{\beta\delta} > \sigma_{\alpha\beta}$ todas las desigualdades se cumplen excepto posiblemente una, siendo esta

$$\sigma_{\alpha\delta} \geq \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\delta} \quad [31]$$

Como la desigualdad estricta no es físicamente aceptable entonces se debe cumplir

$$\sigma_{\alpha\delta} = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\delta} \quad [32]$$

así, el triángulo de Neumann se pliega a una línea y la fase se extiende mojando por completo la intercara $\alpha-\delta$, cumpliéndose con la regla de Antonoff (fig. 12 b).

Se ha encontrado experimentalmente y también a través de cálculos teóricos que la regla no siempre se cumple (25). Si el sistema está verdaderamente en equilibrio y las fases mutuamente saturadas, se espera que en la mayoría de las situaciones se cumpla la desigualdad

$$\sigma_{\text{máx}} < \sigma_{\text{med}} + \sigma_{\text{mín}}, \quad [33]$$

donde $\sigma_{\text{máx}}$ es la mayor de las tensiones interfaciales, σ_{med} la intermedia y $\sigma_{\text{mín}}$ la menor.

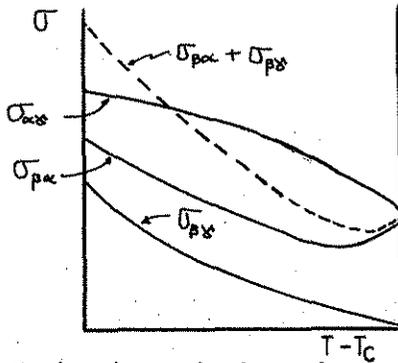
Una capa macroscópica intrusa de una fase líquida más densa en equilibrio entre una fase líquida menos densa

y su vapor fué observada inicialmente por Heady y Cahn (26) en su estudio de nucleación en el sistema metilciclohexano-perfluorometilciclohexano (fig. 15).

Bajo una descripción fenomenológica Cahn (1) predijo ésta situación, argumentando que el régimen de mojado perfecto ocurrirá siempre en la región de los puntos triples en la vecindad del punto crítico terminal del sistema. Cambiando el estado termodinámico del sistema éste puede sufrir una transición de una situación en la cual una fase moja la intercara entre las otras dos (regla de antonoff) (una de las fases críticas es impedida del contacto con cualquier tercer fase inmisible por una película de mojado de la otra fase crítica), a la condición donde las tres fases concurren en una línea de contacto de tres fases, con ángulos de contacto medible (satisfaciendo el triángulo de Neumann). Cahn encontró que tales transiciones son de primer orden.

El argumento de Cahn para la ocurrencia de una transición de mojado total a mojado parcial está basado en la dependencia de las energías interfaciales (tensiones) con la temperatura, donde $\sigma_{\beta\delta} \propto |T - T_c|^\mu$ y $(\sigma_{\alpha\delta} - \sigma_{\beta\alpha}) \propto |T - T_c|^\beta$ con $\mu \approx \frac{4}{3}$ y $\beta \approx \frac{1}{3}$. Debido a los valores de los exponentes anteriores se espera que cerca de T_c el estado de menor energía es aquel en que $\sigma_{\alpha\delta} = \sigma_{\beta\alpha} + \sigma_{\beta\delta}$, la condición de mojado total; pero, para $|T - T_c|$ suficientemente grande, el estado energéticamente conveniente para el sistema es aquel en el que la situación se invierte y

tenemos que $\sigma_{\text{ov}} < \sigma_{\text{ps}} + \sigma_{\text{ps}}$, es decir, la condición de mojado parcial (ver el siguiente esquema):



Varios investigadores han verificado experimentalmente (17, 20, 21 y 27), y por medio de cálculos teóricos (1,2, 19, 22, 28 y 29) la formación de películas de mojado en intercarras fluido-vapor y fluido-sólido cerca del punto crítico, así como la transición de mojado total a parcial.

Moldover y Cahn (17) demostraron que la capa intrusa en la intercara líquido-vapor puede formarse (o desaparecer) abruptamente cuando las fases son dirigidas hacia (o lejos de) su punto crítico. Su trabajo fué llevado a cabo a temperatura ambiente. La temperatura crítica fué elevada o disminuida por la adición de varios componentes químicos. Lo abrupto de la formación (o desaparición) de la capa intrusa como una función de la concentración los llevó a concluir que la transición en la intercara líquido-vapor es de primer orden.

Utilizaron el método de elipsometría para verificar la presencia de la capa de mojado y determinaron su natu-

raleza (tipo de sustancia) y espesor mediante un colorante soluble en el líquido más denso (metanol).

La transición de mojado en intercaras líquido-sólido fué obtenida para la mezcla 2,6 lutidina-agua (21). Se utilizó un método indirecto, el cual consiste en medir la altura h del menisco como una función de $|T - T_c|$ en un pequeño tubo capilar insertado entre las dos fases que forman la mezcla. El valor de h depende del balance de fuerzas gravitacionales e interfaciales. La transición de mojado se manifiesta como un cambio abrupto en la pendiente del trazo del parámetro de capilaridad versus $|T - T_c|$. Esta evidencia experimental ha sido cuestionada por falta de reproducibilidad (30).

Un último esfuerzo experimental recientemente publicado fué realizado por Schmidt y Moldover (20). Estos investigadores presentan una mayor certidumbre en sus resultados, debido por un lado a que observaron la transición de mojado mediante la medición de ángulos de contacto variando la temperatura y el cambio del espesor de la capa de mojado de la fase más densa que se intruye entre el líquido menos denso y vapor, con variación de la temperatura del sistema utilizando elipsometría. La mezcla empleada fué fluorocarbono (C_7F_{14}) e isopropanol (C_3H_7OH) (ver figura 16). Cuando la temperatura fué incrementada se observó que la capa de líquido denso aparece abruptamente en una temperatura de mojado (transición) característica T_t , por debajo del punto crítico T_c . Por encima de T_t el

espesor de la capa de mojado (película) es de cientos de angstroms y su variación con la temperatura y con la altura de la fase líquida superior es extremadamente débil. Esto último está en contraste con resultados publicados de medidas por elipsometría del grosor de capas intrusas en el que $d \propto L^{-1/3}$ (27). La discrepancia es debida posiblemente a que el estudio de Kwon et al. fué realizado lejos de la temperatura de transición T_t , en cambio, Schmidt y Moldover lo llevaron a cabo cerca de T_t .

Una de las más fuertes evidencias que presentan éstos autores acerca de que la transición de mojado es de primer orden es la dependencia de la reflectancia ($\rho = \frac{r_p}{r_s}$, es la razón de los coeficientes de amplitud de reflexión para p y s de luz polarizada) con la temperatura. Para interpretar éstos datos de reflectancia en términos de otras medidas de la estructura de la intercara isopropanol-vapor, consideraron que la intercara consiste de una lámina de fase más densa de espesor uniforme entre volúmenes semi-infinitos de las fases vapor y líquido superior. Se encontró una dependencia de la reflectancia con el tiempo, lo que sugiere que algún tipo de fenómeno de nucleación está involucrado en la desaparición de la capa de mojado por debajo de la temperatura de transición.

Por lo que respecta a los cálculos teóricos, mencionamos al principio la teoría fenomenológica propuesta por Cahn (1) en la cual utilizando la aproximación del gradien-

te cuadrado para la energía libre propone un modelo de intercaras líquido-sólido. Por cálculo variacional y mediante análisis gráfico llegó a las siguientes conclusiones: i) que una película o capa macroscópica de líquido se intruye entre la pared sólida y la fase vapor, ii) que la transición entre ésta película (mojado total) y la concurrencia de tres fases en una línea de contacto (mojado parcial) es de primer orden.

Como ya comentamos éstas predicciones fueron comprobadas experimentalmente. Sin embargo, el fenómeno de mojado ha tenido un desarrollo impresionante mediante modelos mecánico-estadísticos que predicen muchas otras posibilidades y propiedades de las transiciones interfaciales de mojado.

El primer trabajo importante de naturaleza mecánico-estadística acerca de transiciones en intercaras fluido-sólido fué el efectuado por Sullivan (19) bajo la aproximación de campo promedio utilizando el modelo de van der Waals. Sullivan encuentra que la teoría integral de van der Waals con una selección específica de potenciales de interacción fluido-fluido y fluido-sólido predice una transición de segundo orden. De acuerdo a éste modelo, el ángulo de contacto depende de dos parámetros la temperatura reducida T/T_c y de ϵ_w/kT_c , donde ϵ_w es el potencial de interacción mínimo líquido-sólido y k es un parámetro de intervalo inverso de Kac (11). Así, para una superficie de una fase sólida s en contacto con dos

fluidos, líquido y vapor (L;V), el ángulo de contacto θ es obtenido resolviendo las energías libres interfaciales mediante un balance de fuerzas (fig. 17)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad [34]$$

donde los subíndices designan las fases adjuntas a la superficie o intercara.

Sullivan demuestra que las primeras derivadas de las tensiones interfaciales con respecto a la composición y temperatura, y por consiguiente del $\cos \theta$, permanecen continuas en la transición, pero que las discontinuidades ocurren en las segundas derivadas. Esto implica que la transición entre diferentes clases de mojado es de segundo orden.

Con éste estudio, nos damos cuenta de otra posibilidad en el orden de la transición de mojado. Ambos modelos, el de Cahn (1) y el de Sullivan (19), presentan algunas diferencias y similitudes que nos llevan a creer que ambos son correctos dentro de ciertos límites cada uno. La diferencia primordial es la naturaleza de los alcances de las interacciones fluido-sólido y fluido-fluido.

Como ya señalamos, el tratamiento de Cahn está basado en la versión fenomenológica de gradiente cuadrado de la teoría de van der Waals. Las ecuaciones equivalentes a ésta teoría fueron obtenidas por Sullivan, así como la autoconsistencia termodinámica con la ecuación de adsorción de Gibbs. Además, las ecuaciones a partir del modelo

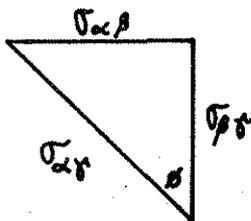


Fig.14 Triángulo de Neumann

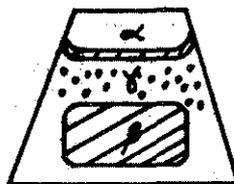


Fig.15 Observación de la capa intrusa de Hedy-Cahn en su estudio de nucleación.

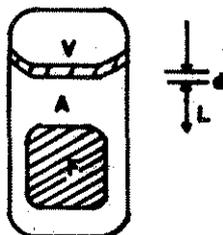


Fig.16 Mezcla de isopropanol (A) y fluorocarbano (F) utilizado por Schmitt y Meidover. d es el espesor de la capa introducida y L la altura del líquido superior.

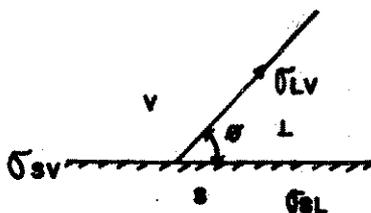


Fig.17 Contacto de tres fases (L y V) y una sólida (S).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

de van der Waals utilizado por Sullivan permiten un análisis gráfico similar al de Cahn.

La teoría de Cahn no especifica explícitamente la contribución Φ para la energía libre interfacial fluido-sólido, mientras que la cantidad análoga en el modelo de Sullivan γ es determinada en términos de los parámetros de interacción fluido-sólido y la temperatura.

Por las razones mencionadas, los resultados de ambos modelos son distintos: mientras que Cahn obtiene que las transiciones de mojado son de primer orden, Sullivan afirma que son de segundo orden. Todo parece indicar que las transiciones que ocurren en intercaras fluido-sólido son más sensibles a la forma en la cual las interacciones entre fluido y sólido son creadas.

Entre otros estudios teóricos acerca del fenómeno de mojado se encuentra el de Teletzke et al. (31), éstos autores utilizaron de nuevo la teoría del gradiente y obtienen los resultados de Cahn (1) utilizando un potencial fluido-sólido más realista. Estos mismos investigadores en un trabajo posterior (22) resuelven la controversia de si la transición de mojado es de primero o segundo orden. Ellos comparan las predicciones de la teoría del gradiente y la teoría integral de van der Waals utilizadas por Cahn y Sullivan respectivamente, utilizando modelos idénticos de interacciones fluido-sólido. Encuentran que la teoría integral y la teoría del gradiente equiva-

lente predicen la misma conducta de mojado cualitativa, es decir, que la transición de mojado es de primero o de segundo orden dependiendo de los parámetros que caracterizan las interacciones fluido-sólido y fluido-fluido.

Teletzke et al. (22) descubrieron que una transición de mojado cerca del punto crítico es probable que sea de segundo orden, mientras que una transición lejos del crítico es probable que sea de primer orden. Finalmente, predicen que los patrones de la transición de mojado pueden entenderse examinando la competencia entre tres contribuciones a la energía libre de fluido inhomogéneo: 1) debido a interacciones fluido-sólido, 2) a interacciones fluido-fluido de corto alcance y 3) debido a interacciones fluido-fluido de largo alcance.

La ocurrencia de ambas posibilidades de órdenes de transición fueron obtenidas también por Tarazona et al. (29) para intercaras fluido-fluido mediante un modelo de funcional de energía libre semejante al empleado por Sullivan (19) pero resuelto para las intercaras fluido-fluido de una mezcla binaria. Estos autores utilizaron potenciales que decaen exponencialmente con la distancia y potenciales que decaen como r^{-6} .

Utilizando modelos de potencial que decaen como r^{-6} , Tarazona et al. (29) encuentran que en las transiciones de mojado en intercaras fluido-fluido el orden de la

transición depende sensiblemente de los alcances relativos de potenciales fluido-fluido de especies iguales, de fluido-fluido de especies distintas y de la forma del funcional adoptado para el potencial sólido-fluido. Entre otros resultados encuentran que por encima de la temperatura de transición de mojado el grosor de la capa de mojado cambia discontinuamente en un cierto valor de la altura de la fase líquida superior de una mezcla binaria líquida.

A continuación se describen en mayor detalle las propiedades de mojado del modelo de mezcla binaria llamada de van der Waals (12) que describe transiciones de mojado en intercaras líquido-líquido, líquido-sólido y líquido-vapor y cuyo comportamiento no coincide con los modelos anteriores. Este modelo corresponde a las fórmulas termodinámicas para estados uniformes de la mezcla binaria de van der Waals (vdW) y es descrito por un parámetro de orden de dos componentes en la ausencia de campos externos, bajo la restricción de que el intervalo o alcance de los potenciales de interacción es la misma para pares de moléculas iguales y diferentes. Dicha mezcla se estudia para un intervalo de valores de Λ y ξ (Λ , medida del calor de mezclado y ξ diferencia en temperaturas críticas de los componentes puros), que son los parámetros que utilizaron van Konynenburg y Scott en su estudio de diagramas de

fase de ésta mezcla (5). Este intervalo corresponde a un equilibrio de tres fases que termina en un sólo punto crítico terminal.

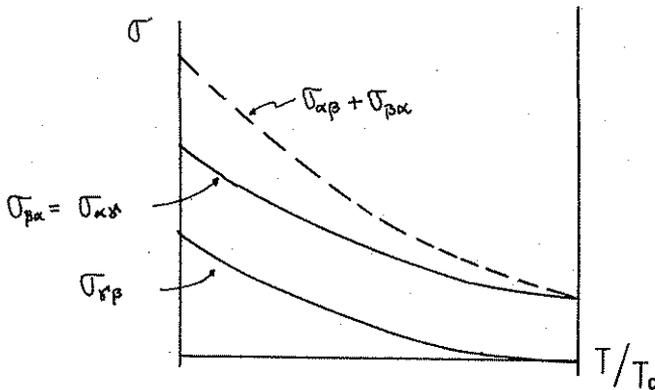
Los cálculos se realizan considerando potenciales pares del tipo Kac (11) tanto para pares iguales como distintos. Dos conjuntos de perfiles de densidad son obtenidos para cada una de las intercaras posibles en coexistencia de tres fases (en la ausencia de gravedad). Uno de ellos es la combinación de los perfiles de las otras dos intercaras que satisfacen las condiciones a la frontera de la intercara bajo consideración. Esta solución describe por tanto a una película que moja. La otra solución, los perfiles que llamaremos sencillos son microscópicos y permiten la descripción del fenómeno de mojado parcial.

En el espacio generado por Λ y ξ se obtuvieron los siguientes tipos de mezclas: 1) aquellas que no muestran transiciones de mojado y sus intercaras son siempre macroscópicas o siempre microscópicas, 2) aquellas que muestran transición, por un lado que el espesor de la intercara cambie discontinuamente (primer orden), desde unos cuantos diámetros moleculares a un valor infinito, o bien, esta transición puede proceder continuamente (segundo orden). El orden de la transición depende de la naturaleza de la mezcla. Costas et al. (2) encontraron que pueden ocurrir transiciones de mojado en intercaras líquido-líquido, cuando Λ es

grande. Las transiciones en intercaras líquido-vapor se presentan cuando Λ es moderada o pequeña (fig. 18).

A continuación, se describen los diferentes tipos de mezclas ayudándonos de las representaciones de σ versus T/T_c .

1a.- Se trata de una mezcla simétrica con un punto crítico terminal superior (PCTS) ordinario. Las tensiones $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\beta\alpha}$ son idénticas en todo el intervalo de temperatura $0 < T < T_c$, donde T_c es la temperatura del punto crítico terminal, en el cual desaparece la intercara $\beta - \gamma$ (intercara líquido-líquido). La estructura de la película de mojado siempre tiene la tensión más grande. La suma $\sigma_{\gamma\beta} + \sigma_{\beta\alpha}$ es por tanto mayor que la tensión interfacial para la intercara $\alpha - \gamma$ y ello significa que el sistema presenta régimen de mojado parcial en todo el intervalo de temperatura.



1b.- Mezclas con la regla combinatoria de media geométrica, $\lambda^2 + (\Lambda - 1)^2 = 1$ la intercara $\alpha - \gamma$ tiene sólo una posible estructura siendo ésta la composición de los perfi-

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

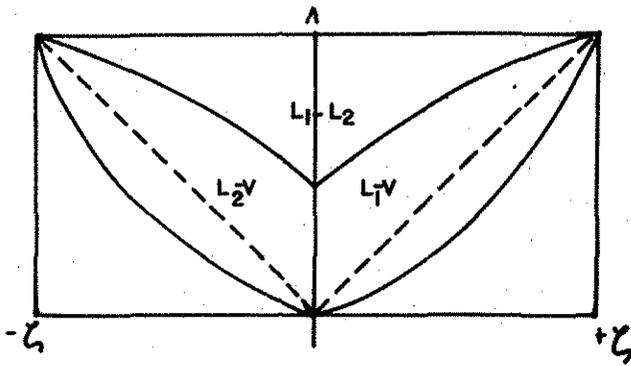
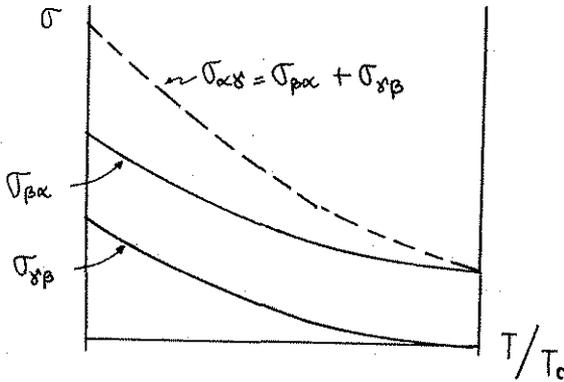


Fig. 18 Diagrama A vs Z que nos muestra las zonas donde ocurren las transiciones en intercarras. L_1-V , L_2-V y L_1-L_2 .

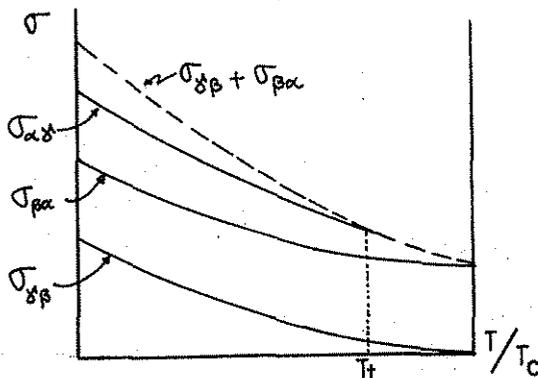
les α - γ y β - α . El sistema exhibe estados de mojado perfecto para todo $T \leq T_c$.



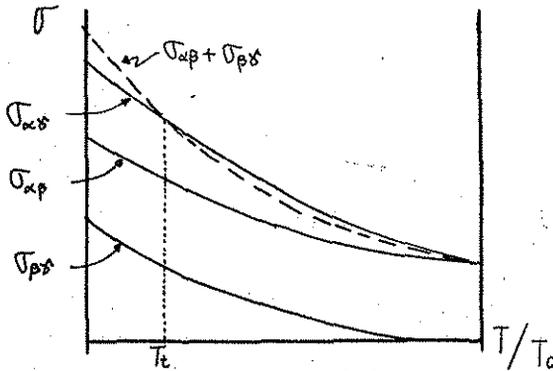
1c.- Describe mezclas para las cuales ocurre el equilibrio de fase con segregación total o inmiscibilidad de los componentes. Esto requiere que $a_{22} \rightarrow \infty$ tal que

$\Lambda = 1$ y $\zeta = 1$. Es equivalente al modelo de Sullivan (19) para intercara fluido-sólido con a_{12} identificada como la interacción fluido-pared. El perfil de densidad

$\rho_2(r)$ es siempre una función escalón, mientras que para $\rho_1(r)$ es el perfil descrito en la referencia (19) para la intercara fluido-pared. A temperaturas bajas existen dos diferentes estructuras para la intercara la que presenta una película la cual posee siempre la tensión más grande. El sistema exhibe una transición de mojado de segundo orden. Para $T > T_t$ sólo se presenta mojado total pues solo persiste esta solución a estas temperaturas.

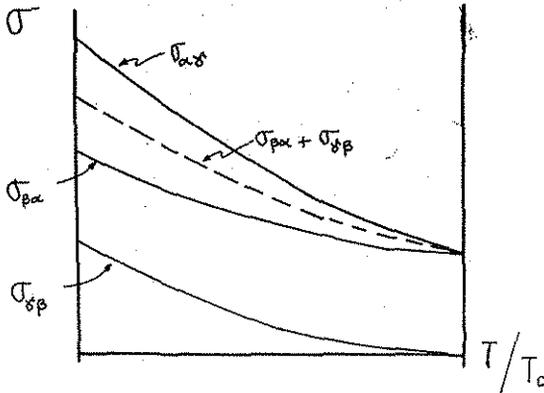


1d.- Representa la conducta para mezclas en el espacio (Λ, ξ) delimitado por las mezclas simétricas y de media geométrica, $\xi^2 + (\Lambda - 1)^2 < 1$ y $\Lambda < 1$. Para éstas mezclas existen dos estructuras distintas para la intercara $\alpha\delta$ para cada $T < T_c$. A bajas temperaturas la tensión más grande corresponde a la estructura de película y a temperaturas próximas a T_c la situación es invertida y la película se convierte en el estado de equilibrio. La transición en T_t es de primer orden. Existe un calor latente correspondiente y las dos estructuras de la intercara pueden coexistir en T_t en regiones separadas por contornos con una tensión lineal positiva. El sistema sufre una transición de mojado parcial a perfecto.



1e.- Corresponde a mezclas delimitadas por mezclas de la media geométrica y el caso limitante $a_{11} \rightarrow 0$,

$\xi^2 + (A-1)^2 < 1$ $\xi \leq 1$ y $A > 0$. Existen dos soluciones distintas para la intercara ω^s para todo $T \leq T_c$ pero la tensión de la película de mojado es siempre la más pequeña, por tanto éste es el estado de equilibrio. En todo el intervalo de temperatura el sistema presenta mojado perfecto.



El estudio efectuado por Costas et al. (2) resume toda la información de su modelo en un diagrama global en un espacio de los parámetros de la mezcla (T, A, ζ), para intercaras fluido-fluido.

Después de analizar los resultados teóricos y experimentales podemos afirmar: 1) La teoría descrita por Cahn (1) es válida cuando la transición de mojado está muy cerca del punto crítico (31), puede utilizarse en una amplia variedad de situaciones como una guía para localizar transiciones de ángulo de contacto cero (mojado total) a diferente de cero (mojado parcial) y asistir en el control de mojado para propósitos tecnológicos. 2) Para estados trifásicos, la intercara con la mayor de las tensiones puede experimentar dos estructuras, una simple y microscópica (menor energía libre) y otra compuesta y macroscópica. Esta última constituida por una película de la tercera fase. Ambas estructuras corresponden a mínimos locales de la energía libre. La temperatura en la cual ambas poseen la misma energía libre (tensión) ocurre la transición de mojado parcial a mojado perfecto. Cuando ésta situación es de primer orden coexisten ambas estructuras separadas por contornos de tensión lineal positiva. 3) En sólo una de las tres intercaras para una mezcla binaria en equilibrio de tres fases, la que exhibe la mayor tensión, puede ocurrir la transición de mojado, pues sólo para

Ésta puede su tensión ser igual o menor a la suma de las dos más pequeñas. 4) Los perfiles de equilibrio para la región interfacial a bajas temperaturas son estrechos, de unos cuantos diámetros moleculares, con una tensión asociada muy grande, mientras que cerca del punto crítico, donde las fases se vuelven críticas, los perfiles se extienden produciendo una región interfacial amplia con una tensión tan pequeña que finalmente se anula. 5) Por último, el descubrimiento de las transiciones interfaciales tendrán un impacto considerable en multitud de tecnologías cuyo funcionamiento se base en el comportamiento de las llamadas sustancias tensoactivas, aquellas que deprimen las tensiones interfaciales y que por consiguiente propician el régimen de mojado total o la emulsificación.

Las soluciones de tensoactivos actúan, bajo condiciones apropiadas, como agentes dispersantes, detergentes, emulsificantes, humectantes, antiespumantes, lubricantes, floculantes, etcétera, y constituyen así ingredientes clave en procesos de recubrimiento, limpieza, impermeabilización, impresión, destintado, extrusión, moldeo, flotación, etcétera.

45

CAPITULO IV. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS REGIMENES
DE MOJADO EN LAS MEZCLAS: N-HEPTANO-METANOL Y
ETILENGLICOL-ACETATO DE METILO.

El primer paso en éste estudio fué la selección de parejas de sustancias líquidas parcialmente miscibles, tales que en contacto con su vapor formen puntos triples, es decir, tres fases en equilibrio con sólo dos componentes. Las mezclas se seleccionaron bajo el criterio de que las temperaturas críticas de solubilidad superiores y/o inferiores (TCSS's, TCSI's) resultaran accesibles a los recursos económicos y materiales del laboratorio.

La principal propiedad que deben presentar las mezclas es el de ser capaces de suspender parte del material de la fase más densa en la intercara líquido-vapor por simple inversión del recipiente que lo contenga, extendiéndose para formar una película o agrupándose en una gota. En el caso de formar gota se habla de la existencia de mojado parcial en la intercara líquido-vapor. Es posible obtener una medida cuantitativa del grado de mojado del líquido más denso si es evaluado el ángulo de contacto por medio de una impresión fotográfica utilizando un catetómetro horizontal para tal efecto.

IV.1.- Selección de mezclas.

El objetivo de la investigación fué la determinación de la variación del ángulo de contacto de la fase densa en la intercara líquido-vapor al variar la tem-

peratura. El fenómeno más interesante que se buscaba observar era la ocurrencia de una transición interfacial de mojado parcial a mojado perfecto, es decir, un cambio brusco (cuando la transición es de primer orden) o continuo (cuando la transición es de segundo orden) a una temperatura definida del valor del ángulo de contacto de forma que éste se anule o sea de 180° . La teoría fenomenológica (1) y los cálculos mecánico-estadísticos (2, 19, 22, 29) indican que el régimen de mojado completo es aquel que prevalece cerca de la temperatura crítica de solubilidad terminal y que por lo tanto el régimen de mojado parcial debe ocurrir alejado de ésta temperatura. La estrategia para seleccionar las mezclas para estudiar éste fenómeno debe ser el verificar que a temperatura ambiente se obtiene una gota suspendida para entonces llevar el sistema gradualmente hacia su temperatura crítica terminal, ya sea ésta superior o inferior.

Al iniciar nuestras investigaciones sólo se tenía conocimiento de un sistema que exhibía transición interfacial de mojado, siendo éste la mezcla ciclohexano-metanol (17) la cual exhibe a toda temperatura, desde la de fusión a la crítica terminal, una película de metanol mojando perfectamente la intercara ciclohexano-vapor. En esta mezcla al añadir agua como un tercer componente en proporción pequeña se hace presente el mojado parcial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En base a lo anterior se pensó que la selección de las mezclas dependía de: una pequeña diferencia en densidades, gran diferencia en índices de refracción, sustancias manejables y comunes, toxicidad baja y convenientes condiciones de trabajo. Así, se procedió a su búsqueda en la fuente específica del tema "Critical Solution Temperatures" de Francis (32) el cual presenta más de 6000 sistemas binarios con TCSS y TCSI. Entre los posibles candidatos se seleccionaron las siguientes:

sistemas con TCSS	sistemas con TCSI
metanol-disulfuro de carbono	trietilamina-agua
fenol-agua	paraldehído-agua
acetitrilo-ciclohexano	etil metil cetona-agua
secbutil alcohol-agua	2-butoxi-etanol-agua
etilenglicol-benzaldehído	glicerol-guayacol
metanol-n-heptano	tetrahidrofurano-agua
etilenglicol-acetato de metilo	
etilenglicol-benzonitrilo	

Francis (32) presenta sistemas cuya TCSS y/o TCSI son solo producto de observaciones que no aparecen formalmente en la literatura y limitada información de sistemas con temperatura crítica de solubilidad inferior; debido a esto, se llevó a cabo la investigación bibliográfica en el Chemical Abstracts, donde se complementó la búsqueda de información. Esta investigación fué realizada del período de 1962 a los primeros números de 1983.

Los resultados de la revisión bibliográfica fueron: información acerca de la curva de coexistencia líquido-líquido, sistemas que presentan temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI), sistemas dobles es decir, con TCSS y TCSI, pero sumamente inaccesibles unos y otros con condiciones de trabajo extremas y sistemas con TCSS con los requisitos adecuados para su elección entre los que destacan fenol-agua y acetonitrilo-ciclohexano.

Se hicieron pruebas en el laboratorio con las mezclas seleccionadas utilizando tubos de ensaye, colorante para apreciar lo que ocurría en la mezcla y un control de temperatura (PRECISION GCA/precision scientific group), usando agua como fluido termostático.

Estas investigaciones condujeron a establecer un criterio más adecuado sobre la selección de mezclas. En el caso de la diferencia en densidades no existe regla aparente que determine su magnitud (Aunque experimentalmente es de centésimas de g/cm^3 en todos los sistemas que logramos observar), la diferencia en índices de refracción debe ser significativa (como se explica más adelante en la sección de fotografía, esta diferencia debe ser marcada), el tamaño de la gota ya que si es muy pequeña (1 mm) difícilmente es captada por la cámara.

Entre los factores que controlan tamaño y forma de la gota se encuentran los siguientes: 1) Las tensiones superficiales e interfaciales generadas por las fases que forman

la gota a cada temperatura, 2) diferencia en densidades entre las dos fases líquidas (por la presencia de gravedad), 3) La altura de la fase líquida superior - (diferencia en energía potencial) guarda relación con la cantidad de material que se sitúa en la intercara líquido-vapor (27).

Entre otras razones interesa la cantidad de información disponible acerca de las propiedades de la mezcla, como son: Curva de coexistencia Líquido-líquido líquido-vapor y tensión superficial e interfacial. La suspensión de material en la intercara líquido-vapor de la fase más pesada se debe a la resultante de fuerzas superficiales e interfaciales que tienen lugar en la - área de intersección de las tres fases.

Finalmente, la mezcla n-heptano-metanol fué seleccionada por qué es un sistema con mojado parcial definido a temperatura ambiente, cuya gota es de un tamaño -- adecuado y reproducible fácilmente por simple inversión de la celda que contiene la mezcla; sus componentes presentan grado tóxico manejable, gran diferencia en índices de refracción y son fáciles de adquirir y purificar.

La mezcla acetato de metilo-etilenglicol fué seleccionada para ayudar a establecer una relación entre el - comportamiento de estabilidad de espumas (estudio que se lleva a cabo simultáneamente en el departamento) y las - transiciones de mojado. Recientemente Ross (33) publicó

un estudio detallado sobre estabilidad de espumas para éste sistema.

Propiedades físicas de las sustancias que conforman las mezclas (referencias 34, 35, 36):

metanol (CH_4O)

temperatura de ebullición $t_b(101325 \text{ Pa}) = 64.7^\circ\text{C}$

temperatura de fusión $t_f(101325 \text{ Pa}) = -97.68^\circ\text{C}$

densidad $\rho(20^\circ\text{C}) = 0.79129 \text{ g/cm}^3$

índice de refracción $n_D(5892.6 \text{ \AA}, 20^\circ\text{C}) = 1.3284$

viscosidad $\mu(20^\circ\text{C}) = 0.0005506 \text{ Kg/(m)(s)}$

tensión superficial $\gamma(20^\circ\text{C}) = 0.02255 \text{ N/m}$

Líquido claro e incoloro, olor característico, irritante a altas concentraciones, sumamente tóxico, altamente higroscópico. La cromatografía de gases es un método conveniente para determinar su pureza.

n-heptano (C_7H_{16})

temperatura de ebullición $t_b(101325 \text{ Pa}) = 98.43^\circ\text{C}$

temperatura de fusión $t_f(101325 \text{ Pa}) = -90.61^\circ\text{C}$

densidad $\rho(20^\circ\text{C}) = 0.68376 \text{ g/cm}^3$

índice de refracción $n_D(5892.6 \text{ \AA}, 20^\circ\text{C}) = 1.3876$

viscosidad $\mu(20^\circ\text{C}) = 0.0004181 \text{ Kg/(m)(s)}$

tensión superficial $\gamma(20^\circ\text{C}) = 0.0203 \text{ N/m}$

Líquido inflamable, volátil, irritante respiratorio, narcótico en altas concentraciones.

acetato de metilo ($C_3H_6O_2$)

temperatura de ebullición $t_b(101325 \text{ Pa}) = 56.32^\circ\text{C}$

temperatura de fusión $t_f(101325 \text{ Pa}) = -98.05^\circ\text{C}$

densidad $\rho(20^\circ\text{C}) = 0.9342 \text{ g/cm}^3$

índice de refracción $n_D(5892.6 \text{ \AA}, 20^\circ\text{C}) = 1.3614$

viscosidad $\mu(20^\circ\text{C}) = 0.000385 \text{ Kg/(m)(s)}$

tensión superficial $\gamma(20^\circ\text{C}) = 0.0248 \text{ N/m}$

Líquido incoloro, olor placentero, inflamable, narcótico en altas concentraciones.

etilenglicol ($C_2H_6O_2$)

temperatura de ebullición $t_b(101325 \text{ Pa}) = 197.3^\circ\text{C}$

temperatura de fusión $t_f(101325 \text{ Pa}) = -13.0^\circ\text{C}$

densidad $\rho(20^\circ\text{C}) = 1.1135 \text{ g/cm}^3$

índice de refracción $n_D(5892.6 \text{ \AA}, 20^\circ\text{C}) = 1.4318$

viscosidad $\mu(20^\circ\text{C}) = 0.0199 \text{ Kg/(m)(s)}$

tensión superficial $\gamma(20^\circ\text{C}) = 0.04649 \text{ N/m}$

Líquido incoloro e inodoro, tóxico, considerablemente higroscópico: absorbe dos veces su peso de agua en 100 % de humedad relativa. El punto de ebullición, densidad e índice de refracción pueden ser usados como una medida cualitativa de pureza. La humedad puede ser determinada por el método de Karl Fischer. La cromatografía de gases puede usarse para analizar su pureza.

IV.2.- Purificación de sustancias.

Seleccionadas las mezclas se procedió a la puri-

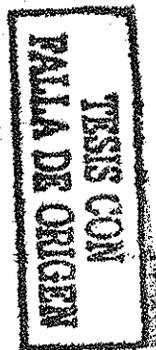
ficación de cada una de las sustancias si éstas lo requieren debido a que se demanda una pureza mínima del 99% para acercarse lo más posible a la condición de mezcla binaria, ya que el efecto de impurezas afecta considerablemente a la tensión superficial y la localización de puntos críticos.

En el caso de la mezcla n-heptano-metanol, el n-heptano(Merck) informa en su envase una pureza del 99 %; bajo estas circunstancias se recurrió a purificar por destilación simple utilizando para ello un destilador de columna empaçada (120 cm de altura aproximadamente) con esferas de vidrio donde fueron eliminadas poco más o menos 100 cm³ de bolas y 150 cm³ de cabezas. Mediante un refractómetro Abbe se determinó índice de refracción a una temperatura de 20°C obteniéndose un valor de 1.3880. La literatura reporta:

$$n_D = 1.3876 \quad (34)$$

$$n_D = 1.3877 \quad (35)$$

y mediante un análisis cromatográfico (cromatógrafo de gases Perkin-Elmer 62B con detector de ionización de flama, las condiciones fueron: 10% apiezon L Chromosorb WHP 80/100 6'x1/8", temperatura de la columna 60°C y del detector e inyector 100°C, flujo N₂ 30 ml/min) se obtuvo una pureza de 99.45%. Un segundo lote de n-heptano de la misma firma, presentó un índice de refracción de 1.3878 y un análisis cromatográfico de 99.9% de pureza.



Por lo que se refiere al metanol (Baker) se le destiló en una columna de reflujo 2:1 y se obtuvo una pureza de 99.99% que se determinó por cromatografía (se utilizó el mismo cromatógrafo que en el caso anterior, las condiciones fueron: 5% Carbowax 20M Chromosorb WHP 80/100 6'x 1/8'', temperatura de la columna 70°C y del detector e inyector 100°C, flujo de N₂ 30 ml/min). El índice de refracción se le encontró el valor 1.3289, el proporcionado en la literatura es

$$n_D = 1.3288 \quad (35)$$

$$n_D = 1.3284 \quad (34)$$

Para la mezcla acetato de metilo (Merck)-etilenglicol (Baker) no fué necesaria la purificación de sus componentes ya que el análisis por cromatografía (donde las condiciones del cromatógrafo fueron: para etilenglicol 5% OV-101 Chromosorb WHP 100/120 6'x 1/8'', temperaturas de la columna 150°C y del detector e inyector 200°C, flujo de N₂ de 30 ml/min; para acetato de metilo las condiciones fueron las mismas que se utilizaron con el metanol) y la determinación de humedad por el método de Karl Fischer (Aquameter Beckman KF4B) fueron:

	acetato de metilo	etilenglicol
cromatografía	99.96% pureza	99.99% pureza
Karl Fischer	0.006 g H ₂ O/100 cm ³	0.26 g H ₂ O/100 cm ³

IV.3.- Curva de coexistencia líquido-líquido.

Para la determinación de la curva de solubilidad o de coexistencia líquido-líquido se llevó a cabo una revisión

bibliográfica con el objeto de conocer las técnicas y métodos adecuados al caso (referencias 37-40). Se investigó en particular el sistema n-heptano-metanol (referencias 41-43).

Todos los métodos, en éstas referencias, coinciden en obtener la curva de solubilidad en base al fenómeno de turbidez u opalescencia que se presenta en la mezcla justo cuando estamos sobre la coexistencia al variarse la composición a una temperatura fija o viceversa. Sin embargo, el procedimiento seguido no fué el recomendado por los trabajos citados, que consiste en tomar una serie de tubos de vidrio con composiciones conocidas, son sellados e introducidos en un baño sobre el cual se controla la temperatura; los tubos conteniendo diferentes composiciones son inspeccionados uno a uno, agitándolos y observando si se presenta turbidez a una temperatura determinada.

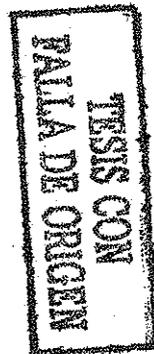
Para éste trabajo, se diseñó un reactor con camisa de diámetro interno 3 cm y altura 8 cm con entradas para termómetro, vaciado de sustancias y tubería de poliuretano que actúa como respiradero, es decir, evita que la presión en el interior del reactor sea superior a la exterior; además a éste pequeño trozo de tubo se le colocó en su interior cloruro de calcio el cual absorbe la humedad del aire que posiblemente se introduzca al interior del reactor.

Se fueron agregando cantidades conocidas de uno de los

componentes mientras que el otro se mantenía fijo inspeccionándose la turbidez al variar la temperatura. En el reactor se vacía el componente menos denso conectándose el reactor al control de temperatura (Haake NK 22). El metanol agregado fué extraído directamente del recipiente que lo contiene por medio de una jeringa debido a la higroscopicidad del metanol (página 50); es por ésto que la jeringa se tiene que mantener en un desecador que contenga cloruro de calcio asegurando así la ausencia de humedad del exterior.

Para la medición de temperatura de la mezcla se colocó un termistor (Cole-Parmer instrument modelo 8502-20). Para efectuar la agitación adecuada y homogénea se colocan en el reactor pequeñas esferas de vidrio junto con un imán que se hace girar con un agitador magnético (Thermoline Stir-mate), que se coloca inmediatamente bajo el reactor, el cual posee un control de velocidad de agitación. La variación de la temperatura del baño se efectúa con los controles que tiene el baño (Haake) consiguiendo velocidades en el cambio de temperatura de aproximadamente $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ lo cual es suficiente para dispersar la turbidez. Para observar la turbidez se utilizó una lámpara de luz blanca (Wechselstr).

La limpieza del material de vidrio se hizo mediante técnicas usuales. Primero con detergente y agua, enseguida con mezcla sulfocrómica (H_2SO_4 concentrado + solución de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), luego con solución alcohólica (etanol +



solución de NaOH o KOH con agua y finalmente con abundante agua destilada.

Con base a lo anterior la operación del equipo fué como sigue: Para una composición preestablecida se incrementa la temperatura lentamente manteniendo el sistema con agitación constante e iluminado a través de la lámpara hasta que aparece y desaparece la turbidez. Enseguida bajamos la temperatura paulatinamente sin alterar la composición observando de nuevo la turbidez. En éstos dos casos se advirtió que la temperatura de solubilidad era mayor cuando la turbidez se detectaba al incrementar la temperatura y cada dato de temperatura fué tomado como el punto medio entre el calentamiento y el enfriamiento.

Se observó que la turbidez era más evidente de los 30°C hacia adelante. Por debajo de 30°C la turbidez se sostiene en un intervalo de temperatura mayor y ésto es explicable ya que la temperatura en la zona de composiciones bajas en metanol es poco sensible (muy vertical). El experimento requiere más precisión en las proximidades al punto crítico y aquí la opalescencia es muy clara y fácil de observar desapareciendo y apareciendo en intervalos de temperatura de 1.0 a 1.5°C. Los datos del experimento se presentan en la tabla A (con una dispersión de $\pm 0.05^\circ\text{C}$) y se representaron gráficamente en la figura 19. De los resultados y la gráfica se estimó que la concentración crítica de solubilidad es 34 ± 2 por-

Tabla A. Temperatura de solubilidad total de metanol en n-heptano en función de la concentración.

t/°C	porciento peso de metanol.
2.0	3.4
7.0	3.6
10.0	3.7
15.0	3.9
20.0	6.6
31.3	7.0
37.4	8.9
40.0	9.2
42.2	11.3
45.6	13.5
49.2	17.6
50.8	21.4
50.9	27.9
51.1	30.8
51.2	33.5
51.6	34.0
51.2	37.1
51.2	41.4
51.1	43.3
51.0	45.1
49.8	49.9
47.8	55.1
45.0	59.3
40.0	67.4
39.6	63.5
34.6	66.6
29.2	69.8
27.7	72.3
20.0	77.6
10.0	78.9
2.0	81.9

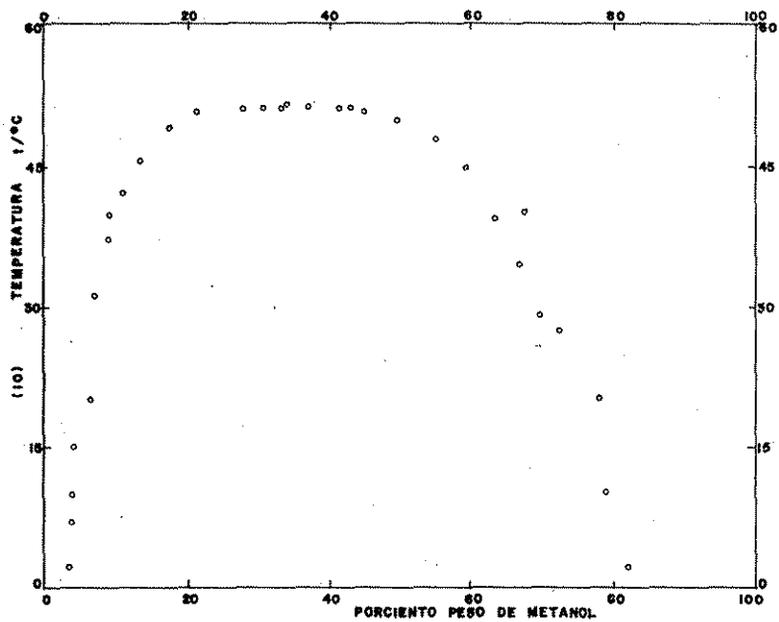


Fig. (19) Comportamiento de la solubilidad de metanol en n-heptano con la temperatura.

ciento en peso de metanol y la temperatura crítica de solubilidad superior de $51 \pm 0.4^{\circ}\text{C}$. La literatura presenta:

Cc = 33.5 por ciento peso metanol, TCSS = 51.2°C (41)

Cc = 33.0 por ciento peso metanol, TCSS = 51.8°C (42)

Para la mezcla acetato de metilo-etilenglicol no se determinó la curva de coexistencia líquido-líquido ya que se encuentran bien reportados en la literatura, tanto la concentración crítica (Cc), como la temperatura crítica de solubilidad (45), 47.0 por ciento mol de acetato de metilo y 21.9°C , respectivamente.

No se encontró más información acerca de éste sistema en la revisión del Chemical Abstracts en el período 1976/83.

IV.4.- Determinación del ángulo de contacto.

IV.4.1. Diseño de la celda. En esta sección del experimento se pretende determinar en forma confiable y exacta el ángulo de contacto. El objetivo es lograr puntos triples, es decir, contener en un recipiente de vidrio solo dos componentes sin permitir la presencia de aire ya sea en los líquidos que componen la mezcla como el que se encuentra disuelto en el vapor. Para tal efecto se diseñó una celda de vidrio Pyrex (fig. 20) que permite degasificar la mezcla, controlar la temperatura y, sobre todo utilizarse para fines fotográficos de ángulos de contacto a diferentes temperaturas en puntos triples de la mezcla, en toda la trayectoria de temperatura hacia el punto crítico.

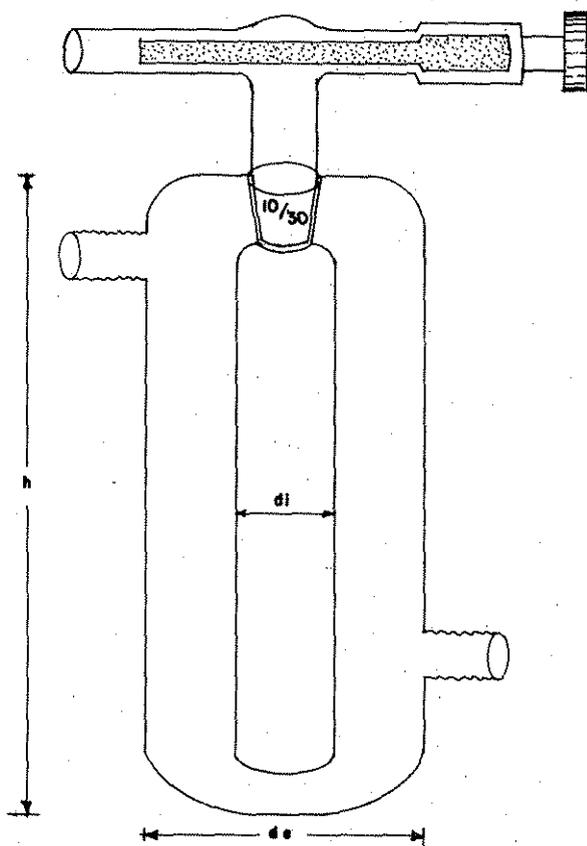


Fig.20 Celda diseñada para llevar a cabo el experimento.

El comportamiento del ángulo de contacto con la temperatura es el objetivo final de estas mediciones; por esta razón la resolución fotográfica es determinante ya que la medición del ángulo se realiza a partir de películas translúcidas que definen claramente el mojado parcial.

Características y partes de la celda:

a) Ambito de operación en temperatura y presión de -50°C a 100°C y 2 mmHg a 1500 mmHg, respectivamente.

b) Control de temperatura (camisa).

c) Facilidad en la limpieza, mantenimiento y carga de reactivos.

d) Dimensiones de 1.2 cm de diámetro interno, 2.8 cm de diámetro externo, 10 cm de altura, con capacidad de 2.5 cm^3 para mezcla, ocupando ésta aproximadamente el 60% del volumen total.

e) Cuenta con un accesorio para la extracción del aire: válvula para vacío (Gilmont cat. No. M7200).

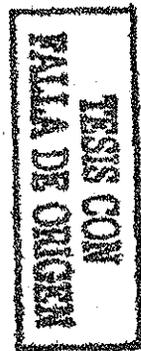
f) Es posible tomar fotografía a través de ella es decir, vidrio Pyrex transparente, de grosor uniforme, no presenta problemas significativos de aberraciones ópticas.

g) Para evitar problemas de condensación que puedan alterar el equilibrio del sistema, la camisa de la celda se prolongó hasta casi todo el cuello de la válvula de vacío.

h) Una junta 10/30 esmerilada, lo cual facilita la limpieza de la celda y el vaciado de los reactivos. Se le unta un poco de grasa de silicón para deslizar fácilmente la junta.

Para temperaturas menores al ambiente fué necesario diseñar un recipiente que impidiera que la humedad del medio ambiente condensase en las paredes de la celda, ya que a temperaturas por debajo de 5°C las paredes se empañan y consecuentemente es imposible obtener una buena fotografía, en otras palabras, son indistinguibles las intercaras que definen la gota. Por esta razón, se fabricó una caja cúbica (fig.21) con cuatro de sus caras de acrílico con un espesor de 12 mm y las otras de vidrio transparente con espesor de 6 mm, con dimensiones de 30x30x30 cm. Las caras de vidrio son colocadas perpendicularmente al haz de luz. La caja cierra herméticamente debido a que se le han colocado tiras de hule vulcanizado en las aristas. Se acondicionaron, en las paredes o caras laterales, dos tubos de vidrio pegados con silicón de donde se conectan las mangueras del baño y a su vez conectadas estas a la camisa de la celda; además, en un tercer orificio se colocó una válvula con el fin de efectuar un vacío moderado dentro de la caja. Para eliminar la humedad residual fueron colocados dentro de la caja, cajas Petri con cloruro de calcio como absorbente.

La limpieza del material de vidrio se realizó utilizando la técnica indicada en la página 55. En estas condiciones se colocó el material de vidrio en una estufa o mufla para eliminar la humedad por espacio de 2 hrs. En



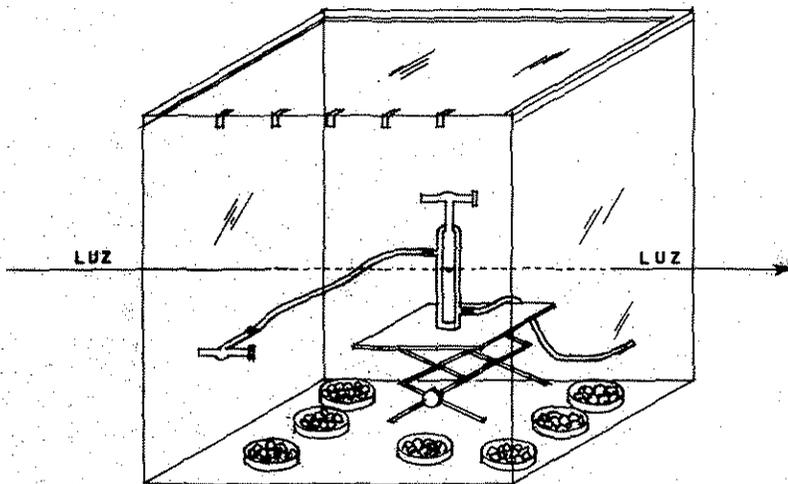


Fig. (21) Caja hecha a base de acrílico con dos caras de vidrio para el paso de la luz, diseñada para trabajar a bajas temperaturas .

algunas ocasiones, los recipientes de vidrio permanecían en mezcla sulfocrómica o en solución alcohólica por horas y a veces días dependiendo de los requisitos de limpieza.

La limpieza del material de vidrio es importante porque una impureza o sustancia extraña modifica la temperatura crítica de solubilidad, además suciedad en el vidrio afecta la medición del ángulo de contacto debido a que la impresión fotográfica no adquiere el suficiente contraste y definición y por consiguiente las lecturas se dificultan.

IV.4.2 Descripción del equipo utilizado. La celda se colocó sobre una base de aluminio cubierta con poliuretano flexible con una perforación en el centro para una correcta alineación. La base de aluminio se encuentra sostenida por un mecanismo de tornillos micrométricos que permite moverla junto con la celda en desplazamientos vertical y horizontal; a su vez esta parte del equipo se encuentra sujeta a un soporte universal. Cuando se opera a temperaturas por debajo de 5°C , el compartimento aislante se coloca sobre un elevador mecánico (Big Jack), con el sistema en su interior situado sobre un elevador pequeño (Jiffy Jack). Bajo estas condiciones se usó un control de temperatura (Colora Cooler Mess-technik GMBH Lorch/Wortt) que se operó con metanol grado técnico como líquido termostático para lograr condiciones de temperatura entre -40.0°C a 30.0°C . Para conocer

la temperatura del líquido que circula por la celda se colocó un termómetro de cuarzo (Quartz Thermometer Hewlett Packard 2801 A). Para temperaturas superiores al ambiente se utilizó agua destilada como líquido termostático y un control de temperatura diferente (Lauda K-2/R).

En la fotografía se utilizó el siguiente material y equipo:

- Dos tipos de película: Kodalith Ortocromática tipo 3 (6556) y Royal Pancromática (4141), ambas de 10.2x12.7 cm.

La película Kodalith Ortocromática de alto contraste, base de triacetato y de grosor 0.135 mm. La luz de seguridad fué roja. La Royal Pancromática de alta sensibilidad, base "ESTAR", grosor de 0.18 mm, dimensionalmente estable, contraste moderado, granulación fina y luz de seguridad usado fué verde.

- Revelador, Interruptor y Fijador de películas: Para la película Kodalith Ortocromática se utilizó revelador (HC-110) con tiempo de revelado 3:15 min y para la película Royal Pancromática revelador Kodalith líquido con tiempo de revelado de 2 a 3 min. Tanto el interruptor (ácido acético al 13%), como el fijador rápido Kodak se utilizaron para ambas películas y sólo difieren en la permanencia dentro del fijador, de 2 a 4 min para la película Kodalith y de 4 a 5 min para la película Royal. Después de pasar por éstos

líquidos se lavaron las películas en agua abundante de 20 a 30 min y secado posterior en bastidores metálicos (Kodak film plate).

- Un cronómetro automático conectado a una lámpara de luz verde (Kodak filtro serie 3) que no daña la película controló los tiempos de revelado.

- Fuentes de luz: Un láser He/Ne (Spectra Physics 4mW) y una fotolámpara de 500 W azul y blanca. Sólo se usa fotolámpara cuando se trabaja con película Kodalith debido a que ésta película no es sensible a la luz roja emitida por el láser. Con la fotolámpara es difícil lograr un buen foco, además, se calienta rápidamente y la luz se dispersa en todas direcciones. Para evitar éstos problemas se colocó un diafragma (abertura de 8 mm) entre la fotolámpara y el objetivo cubriéndose con cartulina negra para dirigir la luz. Por lo que respecta a la película Royal no hay inconveniente en utilizar ambos tipos de luz, aunque debido a que tiene poco contraste se tiene dificultad para la lectura del ángulo de contacto. El uso del rayo láser en ésta película permite obtener tomar de diferentes posiciones de la gota.

- Una cámara fotográfica de diafragma horizontal (Leitz-Watzlar f=8 cm 1:45). La parte posterior de la cámara está formada por un soporte para películas y un espejo de 45° que permite proyectar la imagen a una pantalla lateral de vidrio esmerilado acotada con ejes transversales.

- Un vidrio esmerilado con su parte pulida hacia adentro tal y como va la emulsión en la película para lograr un enfoque claro de la imagen.
- Filtro espacial (modelo 900 NRC), cuya función es abrir el haz de luz emitido por el láser proyectándolo en forma circular justo a la medida del objetivo. De ésta manera se logra buena iluminación sobretodo cuando la gota es muy pequeña. Este instrumento se encuentra colocado sobre un elevador con tornillos micrométricos que permite el desplazamiento en tres dimensiones.

IV.4.3 Montaje del equipo. El experimento se llevó a cabo en un cuarto oscuro independiente del resto del edificio contando con cimientos propios para reducir vibraciones.

El equipo se encuentra montado sobre una mesa de cemento (fig. 22) donde en uno de sus extremos se encuentra colocada la cámara fotográfica, en el resto de la plataforma se encuentra el banco óptico, la fuente de luz (láser o fotolámpara) y la celda que contiene la mezcla. La mesa de cemento se encuentra firmemente anclada por tábiques de cemento colocados entre la plataforma y el suelo. Sobre cada extremo de la mesa se colocaron una plataforma de poliestireno rígido y una loza de granito (3.75 cm de espesor), en esta última están empotrados los soportes de acero que sostienen rígidamente al riel por donde se desliza la cámara y el banco óptico.

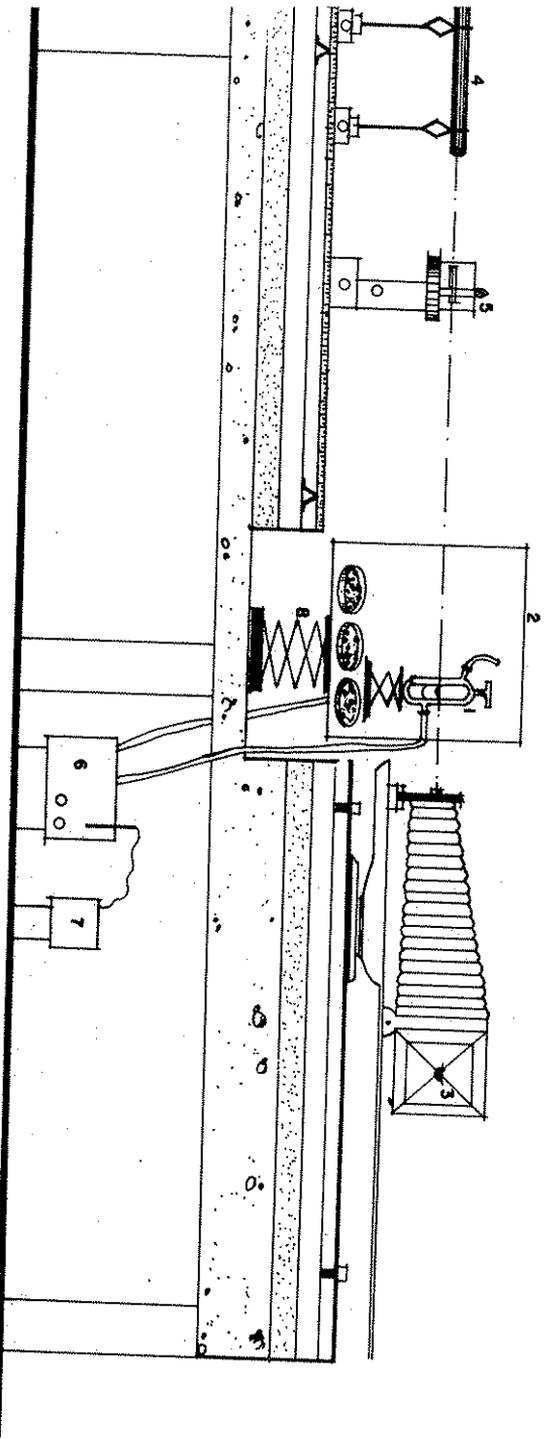


Fig. (22) REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL MONTAJE DEL EQUIPO

- 1- Sistema
- 2- Caja acrílica
- 3- Cámara
- 4- Láser
- 5- Filtro espacial
- 6- Barro
- 7- Termómetro
- 8- Elevador

El lente de la cámara se encuentra a una distancia de aproximadamente 8 cm del objetivo con lo que logran ampliaciones de la imagen entre 8 y 12 aumentos. El banco óptico descansa en cuatro puntos sujetos a la placa de granito, con tornillos adicionales en cada punto para nivelar el conjunto que consta de un riel con escala de una longitud de 115 cm. Sobre este riel se colocaron todos los accesorios: láser a una distancia del objetivo de 115 cm aproximadamente y filtro espacial a 10 cm del láser. Cuando se usa la fotolámpara, esta se coloca a 37 cm del objetivo. Entre ambos se coloca el diafragma empotrado en el riel a una distancia del objetivo de aproximadamente 35 cm. La fotolámpara se fija con pinzas y se sitúa en forma horizontal.

IV.4.4. Operación del equipo. El paso inicial consiste en contener en la celda la mezcla de composición crítica en contacto con su vapor, eliminando previamente el aire contenido en la fase vapor y el disuelto en las fases líquidas. De esta forma se asegura un punto triple, o sea, solo dos componentes y tres fases cuya composición crítica para la mezcla n-heptano-metanol es 34 ± 2 por ciento peso de metanol y la mezcla acetato de metil-etilenglicol de 51.4 ± 2.4 por ciento peso de acetato de metilo.

Para lograr lo anteriormente descrito se procede

como sigue: la mezcla n-heptano-metanol se coloca dentro del tubo interno en su concentración crítica, 0.8 ml de metanol y 1.7 ml de heptano, mediante pipetas Pyrex 1/10 con capacidad de 1 y 2 ml respectivamente. En el caso de la mezcla acetato de metilo-etilenglicol de concentración crítica, 1.4 ml de acetato de metilo y 1.1 ml de etilenglicol, de nuevo con pipetas Pyrex 1/10 con capacidad de 2 y 1 ml respectivamente. Para la carga de los reactivos en la celda en función de volúmenes se utilizó la densidad de éstos para realizar las conversiones de unidades de masa a unidades volumétricas. Dado que el etilenglicol es altamente higroscópico se utilizó en algunas ocasiones una jeringa de plástico con capacidad de 4 ml para la extracción directa de este reactivo del recipiente que lo contiene, evitando así la posible humedad que puede contaminarlo. Siguiendo esta técnica no modificamos significativamente los resultados que se obtienen utilizando pipetas.

La precisión o incertidumbre del vaciado de sustancias utilizando pipetas es del 2%.

A continuación, la celda se cubre con la válvula de vacío y se introduce en un vaso de precipitado conteniendo hielo seco y acetona para congelar la mezcla; para tal efecto se recomienda cubrir con Parafilm la entrada del tubo interno de la celda y evitar así la posible introducción de acetona y vapores de hielo seco al interior. Posteriormente, se desgasifica a través de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

una bomba de vacío (Cole Parmer), operando a 0.26 mmHg durante aproximadamente 60 s. La mezcla se descongela haciendo fluir agua por la chaqueta de la celda sin agitar, para que paulatinamente el aire disuelto en los líquidos sea expulsado hacia la fase vapor. Se repite el procedimiento, hasta observar la desaparición de burbujas de aire en los líquidos.

El camino seguido para observar la posible ocurrencia y la naturaleza de la transición de mojado parcial a mojado total que presenta la mezcla consiste en variar la temperatura hasta alcanzar su punto crítico, efectuando tomas fotográficas de la gota en intervalos de temperatura aproximadamente constantes y medir posteriormente el ángulo de contacto.

El procedimiento utilizado fué el siguiente:

- 1) Se coloca la celda en una base de aluminio, se acoplan las mangueras del baño a la camisa de la celda para circulación del líquido termostático durante 30 min. Se homogeniza la temperatura en la celda a un valor preestablecido, mediante agitación vigorosa para lograr la difusión de las fases entre sí. Se deja en reposo durante 20 min, tiempo suficiente para la segregación de las fases.
- 2) Se invierte la celda para llevar material de la fase más densa a la intercara líquido-vapor, es decir, formar una gota o lenteja en la intercara.
- 3) Se alinea la celda utilizando una plomada localizada

a un lado de la celda. Encendida la luz (láser o fotolámpara) se hacen pruebas de foco mediante el tornillo de la cámara hasta lograr la nitidez de las intercaras líquido-vapor y líquido-líquido que forman la gota. Es posible auxiliarse con un vidrio esmerilado para un mejor enfoque.

4) Una vez localizada la mejor abertura del diafragma y velocidad de exposición se coloca el portaplacas conteniendo las películas con la emulsión hacia adentro.

5) A continuación se toma la fotografía, apagando de antemano el baño para evitar posibles vibraciones debido al líquido termostático circulando por la camisa de la celda.

6) Finalmente, se procede a revelar fijando previamente en el cronómetro el tiempo de revelado, luego se pasa a la película a una solución de ácido acético con el fin de detener la acción del revelado, a continuación se enjuaga con agua corriente y se introduce en el fijador por tiempo definido. Hecho esto, se vuelve a enjuagar con abundante agua para que enseguida sean colocadas en los bastidores de aluminio para que escurran y sequen.

Para el enfoque final de las intercaras no se usa la pantalla lateral para evitar errores por la variación en la posición de la placa, pero, obliga a operar en la obscuridad parcialmente.

Después de prueba y error se lograron fotografías claras Kodalith Ortocromática con fotolámpara (azul),

tiempo de exposición 1 min, diafragma f 24, tiempo de revelado de 2 a 3 min. En película Royal Pancromática con láser, tiempo de exposición 1 min, diafragma f 24 y tiempo de revelado 3 min.

IV.4.5. Medición de ángulos de contacto. Esta etapa final del experimento nos permite averiguar en que forma cambia el ángulo de contacto con la temperatura, lo que conduce a determinar el grado de mojado de una sustancia con respecto a una intercara líquido-vapor y la naturaleza de ésta variación.

La medida de los ángulos se llevó a cabo sobre negativos y con un microscopio bidimensional (W.G. Pye Co. Scientific Instrument Cambridge 6147), también llamado catetómetro horizontal con un ocular instalado sobre un tornillo vertical y otro horizontal. El negativo se coloca sobre una superficie de vidrio con una fuente luminosa que proyecta la imagen al ocular. Cada escala está graduada y permite lecturas con un error de 0.01 mm sobre la escala total.

La técnica de medida consistió en localizar puntos sobre las intercara líquido-vapor y líquido-líquido haciendo pasar rectas por ellos y mediante la intersección de las rectas calcular el ángulo de contacto (ver fig. 23) utilizando para ello la relación matemática:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

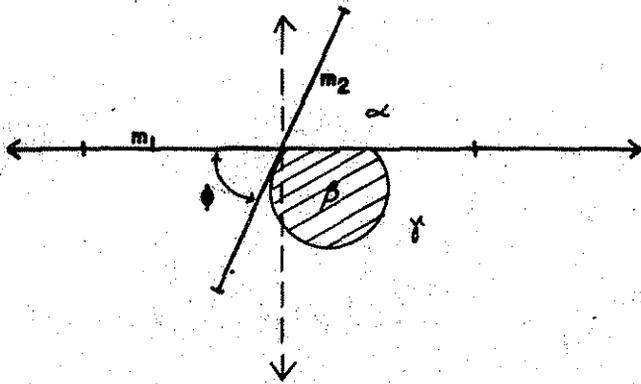


Fig. 23 Medición del ángulo de contacto mediante el cálculo de pendientes.

$$\operatorname{tg} \emptyset = \frac{m_1 - m_2}{1 + m_1 m_2}$$

siendo m_1 la pendiente de la recta 1, m_2 la pendiente de la recta 2 y \emptyset el ángulo de contacto.

El procedimiento utilizado fué el siguiente: sobre una plataforma de vidrio transparente se colocó el negativo (en el negativo la zona libre o desprovista de emulsión fotográfica corresponde a la zona divisoria entre fases, es por ésto que se efectúan las lectura del microscopio con las impresiones en negativo), fijándolo con cinta adhesiva transparente después de alinearla al igual que los ejes del lente. Enseguida se colocó un segundo vidrio transparente perfectamente limpio y se acerca el lente lo suficiente para definir la intercara líquido-vapor y líquido-líquido de la gota; ésto fué auxiliado con un filtro amarillo (Kodak Wratten serie OA). Finalmente, se procedió a la localización y lectura de los puntos. El tiempo utilizado en la lectura de cada ángulo, fué aproximadamente de 3 a 5 min, dependiendo de la definición de la intercara y gota debido a que no todas las impresiones fueron iguales (los tiempos de revelado no siempre fueron iguales).

Los errores fundamentales en la medición del ángulo de contacto en el experimento pueden ser: ajuste del microscopio, error en la lectura del operador y

resolución fotográfica. Para el caso de la resolución fotográfica se observó variación en la lectura del ángulo entre 0.5° y 3.5° . Diferencia en ángulos de contacto de una toma fotográfica perteneciente a la misma placa debido a la alineación de la celda (1.5°), variación en un estado fotográfico determinado entre placas debido a diferentes tiempos de revelado (0.5°), por posición de la toma fotográfica de la gota en una sola placa hasta tres veces (2.0°) y entre series fotográficas debido a cambios de muestra, tiempos de revelado y de equilibrio (3.5°).

La medición del ángulo de contacto fué también realizada por medio de una lámpara de neón (Negatoscopio) de 45×45 cm. Con éste método se procedió a calcar la imagen de la gota a partir de negativas, utilizando papel copia y lápiz; el papel se coloca sobre la lámpara y se marcan una serie de puntos, lo más próximos posibles en la intercara n-heptano-vapor y metanol-n-heptano. A continuación, se tiran líneas rectas que pasen por éstos puntos, logrando así la intersección de ellas. Finalmente, por medio de un transportador simple se mide el ángulo que forma la intersección de las rectas.

Esta técnica presenta mayor dispersión en los valores de ángulos de contacto con respecto a los obtenidos utilizando el microscopio. Por lo que, solo fué utilizada para hacer una estimación de los valores del

ángulo de contacto a cada temperatura.

La intercara líquido ligero-vapor del sistema n-heptano-metanol se define fotográficamente como una intercara prácticamente plana; por ésta razón, es posible colocar el objetivo del lente del microscopio sobre ésta intercara de tal manera que la pendiente sea ajustada a cero y por consiguiente se facilite la medición de los ángulos de contacto. El comportamiento del ángulo de contacto respecto a la temperatura está presentado en la tabla B.

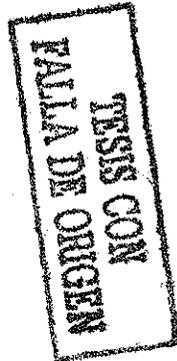
En cuanto a la mezcla acetato de metilo-etilenglicol no se determinó su ángulo de contacto por las razones que se exponen en la parte de observaciones (sección IV.4.7).

IV.4.6. Análisis de datos experimentales. Los datos experimentales fueron sometidos a un análisis de regresión, siendo consistentes con las relaciones:

$$\cos \theta = -1.7921 + 0.0080 T/K \quad [35]$$

$$\ln \cos \theta = -0.0636 + 6.3534 \epsilon \quad [36]$$

donde θ es el ángulo de contacto de secado, T la temperatura del sistema y ϵ , es la relación $\frac{T - T_c}{T}$ donde T_c es la temperatura de solubilidad crítica.^c Estas relaciones son representadas gráficamente en



las figuras 24 y 25. Se observa en éstas figuras, que el ángulo de contacto sufre una discontinuidad a la temperatura de transición T_t de aproximadamente 319.65 K. La temperatura de transición fué determinada como un promedio entre la temperatura en la que aún se observó gota (tan pequeña que fué imposible fotografiarla), $t = 46^\circ\text{C}$ y la temperatura en la cual era evidente la ausencia de la misma $t=47^\circ\text{C}$.

La discontinuidad en el ángulo de contacto con la temperatura nos indica que el sistema n-heptano-metanol sufre una transición de mojado parcial a no mojado (secado) de primer orden. También nos permite estimar el ángulo de contacto mínimo que podría haberse obtenido a través de la lectura del microscopio si la cámara y película utilizada fueran altamente sensibles como para imprimir la gota a un tamaño visible y bien definido fotográficamente.

El ángulo de contacto de secado mínimo predicho por la relación $\cos \theta = a + b(T/K)$ es de 41.3° ; mientras que la relación $\ln \cos \theta = a + b\epsilon$, predice 35.0° .

En las proximidades del punto crítico ($t_c=51.6^\circ\text{C}$), en el intervalo de $t = 42.0^\circ\text{C}$ a $t = 46.5^\circ\text{C}$ se observó una gota extremadamente pequeña, que solo pudo ser observada a través de la cámara ya que se presenta como un punto. De $t = 46.5^\circ\text{C}$ en adelante no se observó mojado parcial. Así entonces, la mezcla n-heptano-metanol muestra una transición de mojado parcial a no mo-

Tabla B. Datos experimentales de ángulos de contacto (θ) Vs. Temperatura (T/K) para la mezcla n-heptano-metanol.

No.	T/K	θ /grados	* $\bar{\theta}$ /grados
1	233.15	77.8	80
		80.6	
		78.2	
		83.6	
2	249.96	77.7	79
		79.5	
3	253.15	77.2	78
		74.3	
		73.4	
		75.6	
		78.8	
		80.1	
4	257.99	79.7	78
		76.6	
5	263.60	74.7	72
		69.2	
6	268.04	74.8	74
		73.6	
7	273.11	65.5	66
		66.6	
8	278.65	66.0	66
		65.7	
		65.4	
		66.8	
9	282.59	62.2	64
		66.6	
10	283.02	63.7	63
		65.5	
		63.1	
		59.8	

$\bar{\theta}$ representa un promedio de θ .

Continúa Tabla B

No.	T/K	$\bar{\theta}$ /grados	$\bar{\theta}$ /grados
11	284.17	64.7	64
		66.3	
		63.7	
		62.6	
		65.5	
12	284.41	60.9	61
		60.6	
		62.3	
		62.6	
		60.0	
13	290.55	55.8	58
		60.8	
		58.0	
		57.1	
		63.6	
14	293.12	63.2	62
		61.4	
		60.0	
		49.1	
		48.1	
15	298.73	56.9	52
		52.4	
		52.3	
		50.7	
		52.3	
16	300.31	50.7	51
		49.3	
		55	
		53.0	
		58.8	
17	302.22	58.8	55
		56.1	
		56.8	
		56.2	
		56.8	
18	305.95	55.2	46
		45.3	
		47.4	
		48.0	
		44.2	
19	308.20	48.0	46

Continúa

No.	T/K	$\bar{\theta}$ /grados	$\bar{\theta}$ /grados
20	308.61	45.5	56
		48.8	
		63.7	
		63.7	
		57.2	
		56.6	
21	310.39	49.9	50
		50.6	
22	311.25	41.5	42
		40.2	
		42.8	
		43.0	
23	312.67	41.1	44
		39.9	
		46.3	
		47.1	
24	314.15	41.0	40
		39.6	
25	315.15	42.3	42

Tabla C. Coseno del ángulo de contacto y su logaritmo en función de la temperatura y de la temperatura reducida .

No.	T/K	$\cos \bar{\theta}$	ϵ	$\ln \cos \bar{\theta}$
1	233.15	0.17	0.28	-1.76
2	249.96	0.20	0.23	-1.62
3	253.15	0.20	0.21	-1.61
4	257.99	0.21	0.21	-1.58
5	263.60	0.31	0.19	-1.17
6	268.04	0.27	0.17	-1.30
7	273.11	0.41	0.16	-0.90
8	278.65	0.41	0.14	-0.90
9	282.59	0.43	0.13	-0.84
10	283.02	0.45	0.13	-0.79
11	284.17	0.44	0.13	-0.82
12	284.41	0.48	0.12	-0.74
13	290.55	0.53	0.11	-0.63
14	293.12	0.47	0.10	-0.76
15	298.73	0.62	0.08	-0.48
16	300.31	0.62	0.08	-0.47
17	302.22	0.57	0.07	-0.56
18	305.95	0.69	0.06	-0.37
19	308.20	0.69	0.05	-0.37
20	308.61	0.56	0.05	-0.58
21	310.39	0.64	0.04	-0.45
22	311.25	0.74	0.04	-0.30
23	312.67	0.72	0.04	-0.33
24	314.15	0.76	0.03	-0.27
25	315.15	0.74	0.03	-0.30

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

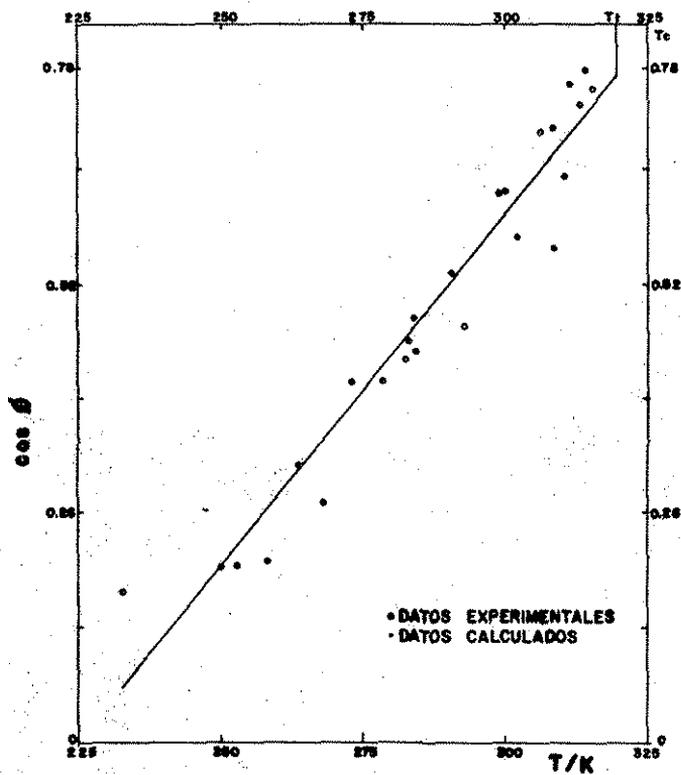


Fig. (24) Dependencia del ángulo de contacto con la temperatura que cumple con la ecuación $\cos \theta = a + b(T/K)$

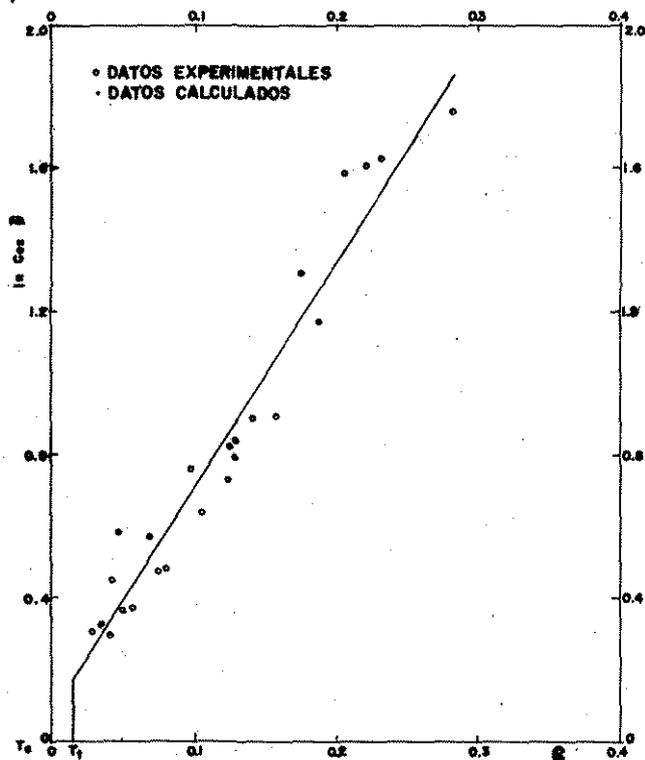


Fig. (25) Dependencia del ángulo de contacto con temperatura que cumple con la ecuación en Incos $\bar{\theta} = a + bC$, $C = \frac{T_c - T}{T_c}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla D. Desviaciones calculadas de las ecuaciones [35] y [36] y los datos experimentales.

No.	* $\Delta \cos \bar{\theta}$	$\Delta \ln \cos \bar{\theta}$	** $S_{\cos \bar{\theta}}$	$S_{\ln \cos \bar{\theta}}$
1	0.11	-0.10	0.05	0.29
2	0.00	0.10	0.02	0.11
3	-0.02	0.14	0.07	0.51
4	-0.05	0.21	0.04	0.18
5	0.01	-0.09	0.06	0.21
6	-0.07	0.13	0.01	0.05
7	0.03	-0.17	0.01	0.03
8	-0.02	-0.07	0.01	0.02
9	-0.02	-0.05	0.05	0.32
10	-0.01	-0.09	0.04	0.04
11	-0.03	-0.04	0.03	0.07
12	0.01	-0.12	0.02	0.04
13	0.01	-0.10	0.03	0.06
14	-0.07	-0.07	0.03	0.05
15	0.04	-0.10	0.06	0.09
16	0.03	-0.07	0.02	0.03
17	0.04	0.06	0.04	0.07
18	0.05	-0.06	0.02	0.03
19	0.03	-0.02	0.03	0.05
20	-0.10	0.20	0.11	0.19
21	-0.04	0.10	0.01	0.01
22	0.06	-0.03	0.01	0.02
23	0.03	0.03	0.04	0.06
24	0.06	0.00	0.01	0.01
25	0.02	0.05	—	—

$$\bar{S}_{\cos \bar{\theta}} = 0.03$$

$$*\Delta \cos \bar{\theta} = (\cos \bar{\theta})_{\text{exp}} - (\cos \bar{\theta})_{\text{calc}} \quad \bar{S}_{\ln \cos \bar{\theta}} = 0.10$$

$$\Delta \ln \cos \bar{\theta} = (\ln \cos \bar{\theta})_{\text{exp}} - (\ln \cos \bar{\theta})_{\text{calc}}$$

** S es la desviación estándar de los datos experimentales mostrados en la Tabla B, y \bar{S} es el promedio de las desviaciones estándar de los datos experimentales.

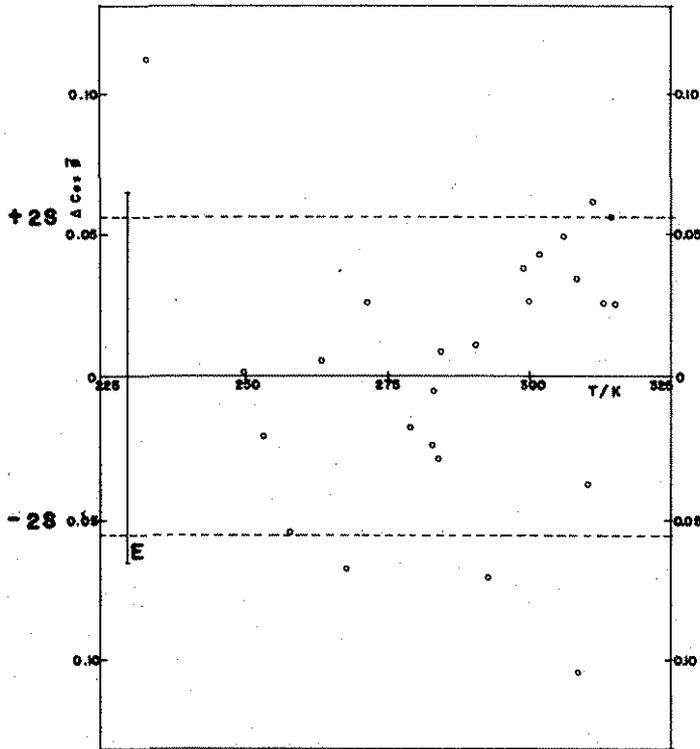


Fig. (26) Gráfica de desviaciones para $\text{Cos } O = a - b(T/K)$
 La línea E representa la barra de desviación experimental. S significa la desviación estandar de los datos experimentales con respecto a las calculadas.

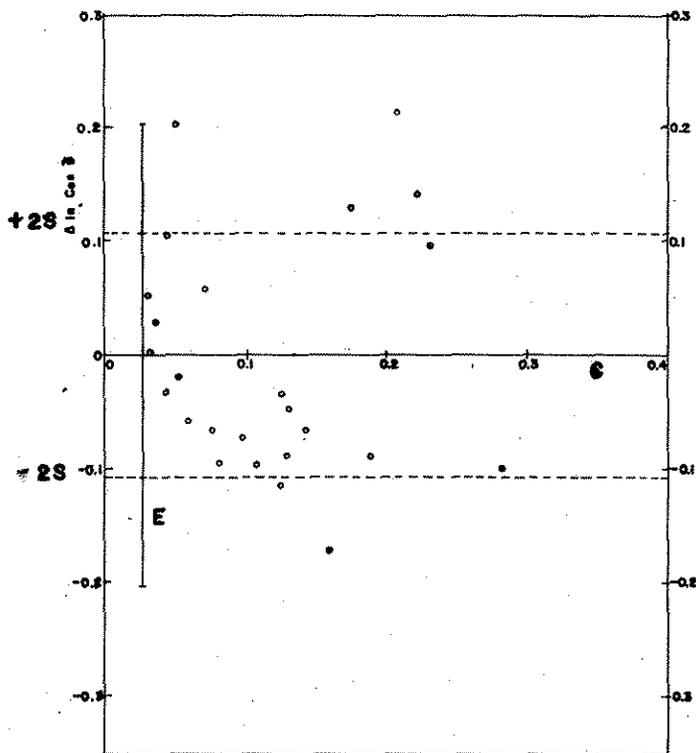


Fig. (27) Gráfica de desviaciones para $\ln \cos \theta = a + b\epsilon$. La línea E representa la barra de desviación experimental.

jado. Se escogió la temperatura de transición $t_t = 46.5^\circ\text{C}$. Las gráficas mostradas en las figuras 26 y 27 representan la desviación de los datos experimentales con respecto a los calculados mediante las relaciones dadas al principio de la sección.

La banda de incertidumbre promedio de las desviaciones experimentales fué determinada como el promedio de las desviaciones de los datos experimentales (línea E) con el propósito de compararla con la banda de incertidumbre del ajuste (líneas punteadas horizontales). La desviación de la línea E con respecto a la banda de incertidumbre del ajuste es pequeña por lo que la representación gráfica es la adecuada.

IV.4.7. Resultados y observaciones. La mezcla n-heptano-metanol permite trabajar en un intervalo de temperatura entre -40.0°C y 51.6°C . El ángulo de contacto no presentó variaciones en el intervalo comprendido entre los -20.0 a -40.0°C . Esta mezcla presenta en condiciones ambientales un mojado parcial definido.

En una primera inspección de este sistema se observó que al aproximarse a su punto crítico el ángulo de contacto va alcanzando un valor de 180° (estrangulándose) en la intercara $\gamma\alpha$ (γ fase rica en n-heptano, α vapor) (no mojado), o en forma equivalente, el ángulo de contacto de mojado de la interca-

ra $\beta\gamma$ (β fase rica en metanol) va siendo más pequeño hasta que se hace cero (mojado total), ver figura 28b. Conforme aumenta la temperatura, la gota va cambiando de forma y tamaño, se va saliendo de la intercara y presenta todo su cuerpo, ésto significa que las fuerzas que la sostienen van disminuyendo y que pequeñas perturbaciones pueden desprender la gota.

A bajas temperaturas la gota suspendida se adhiere fuertemente en la intercara $\gamma\alpha$, el tamaño de la gota aumenta, aunque presenta solo parte de su cuerpo, como lo muestra la figura 29. A temperaturas mayores de 35°C , se observa que la gota se vuelva prácticamente esférica, adherida sólo por un punto a la intercara. Medir éstos ángulos de contacto es imposible, el grado de mojado de β en la intercara $\gamma\alpha$ va disminuyendo hasta pasar a no mojado, esto hace cada vez más difícil que se suspenda material en la intercara $\delta\alpha$. La fase γ se introduce en la intercara que forma la gota de fase β con el vapor, impidiendo el contacto entre el vapor y β (mojado completo de la intercara $\beta\alpha$), es decir, la gota suspendida (fase β) se desprende de la intercara $\delta\alpha$ provocando así el régimen de no mojado (secado)

El comportamiento de los meniscos en éste sistema puede representarse:

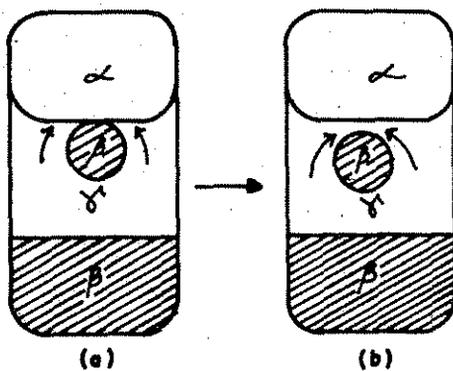
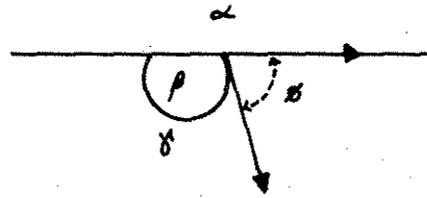
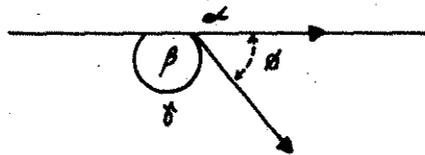


Fig. 28 Comportamiento del sistema n-heptano (β)-metanol (γ) en las proximidades del punto crítico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



bajas temperaturas ($t < t_c$)

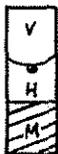


altas temperaturas ($t = t_c$)

Fig.29 Forma que presenta el mojado parcial del sistema n-heptano-metanol lejos y cerca del punto critico terminal.



Para $t_c - t \gg 0$, ambos meniscos líquido-vapor y líquido-líquido son cóncavos; siendo más pronunciado el líquido-líquido y más sensible a los cambios de temperatura ($t = -20.0$ a $t = -40.0^\circ\text{C}$).



Para $t \approx t_c$, el menisco líquido-líquido es horizontal y el menisco líquido-vapor no sufre cambios aparentes ($-40.0 \leq t \leq 46^\circ\text{C}$).



Para $t > t_c$, la solución homogénea resultante después de desaparecer el menisco líquido-líquido, continua mojando (menisco líquido-vapor).

Después de una agitación vigorosa en el sistema n-heptano-metanol las fases se segregan completamente (alcanzan equilibrio difusional en un tiempo estimado entre 5 y 10 segundos).

Visualmente se aprecia que el sistema n-heptano-metanol reproduce instantáneamente la forma y cantidad del material suspendido (gota rica en metanol) en la intercara $\delta\alpha$ por simple inversión de la celda a una temperatura preestablecida (comparativamente con otros sistemas analizados en el laboratorio).

Para esta mezcla se lograron medidas del ángulo de contacto hasta una temperatura de $t = 42.0^\circ\text{C}$ y

muestra una transición de mojado parcial a no mojado.

La segunda mezcla que se investigó fué el sistema acetato de metilo-etilenglicol, cuya composición crítica es 47.0 por ciento mol de acetato de metilo con una temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) de 21.9°C.

En éste caso, se determinó experimentalmente su TCSS con valor de 21.9°C, debido a que la literatura presenta notables diferencias:

27.0°C (33)

26.8°C (32)

21.4°C (45)

La causa que provoca el desplazamiento de la TCSS (45, 46) es debido a que el etilenglicol, es sumamente higroscópico (36).

Esta mezcla es sumamente viscosa, por lo que, la segregación de las fases es lenta.

El tamaño de la gota del sistema acetato de metilo-etilenglicol así como su contacto con el vapor disminuyen paulatinamente a medida que nos acercamos al punto crítico (fig. 30). Equivalentemente, la gota tiende a no mojar (estrangularse) a medida que nos acercamos al punto crítico.

La medición del ángulo de contacto fué imposible debido: 1) a la pequeñez de la gota y 2) a la difícil resolución fotográfica. Por éstas razones se investi-

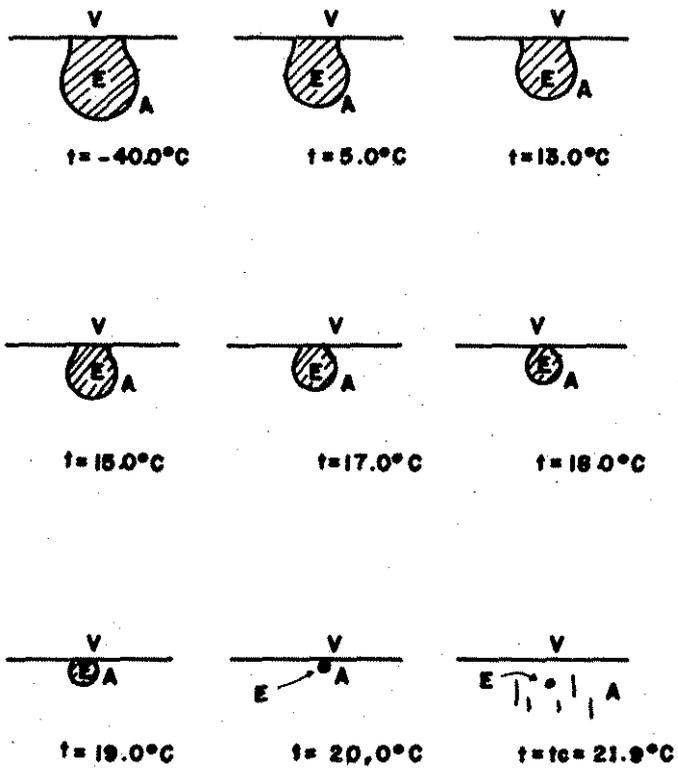


Fig. 30 Comportamiento del sistema acetato de metilo-
etilglicol en las cercanías del punto crítico.

gó en forma cualitativa (observación visual) la existencia de la gota en la vecindad del punto crítico. El sistema fué observado a través de la pantalla de la cámara.

El ángulo de contacto disminuye paralelamente a la disminución del tamaño de la gota. En base a éstas observaciones nos inclinamos a pensar que el sistema no presenta transición de mojado, sino mojado parcial durante todo su trayecto.

Se estudió el sistema entre -20.0°C y 22.0°C .

El comportamiento de los meniscos es ésta mezcla es:



Para $t_c - t \gg 0$, ambos meniscos tienen la misma dirección.



Para una temperatura $t \approx t_c$ el menisco líquido-líquido se vuelve horizontal (ángulo igual a cero).



Para una temperatura $t > t_c$ la solución homogénea resultante moja el vidrio.

La técnica utilizada en el experimento para la determinación de las transiciones interfaciales de mojado y descrita en el capítulo IV, nos permitió suspender material (gota) en la intercara líquido ligero-vapor a lo largo de puntos triples líquido-líquido-vapor variando la temperatura del sistema. Además, fué posible imprimir fotográficamente la presencia de la gota con la suficiente claridad para realizar la medición de su ángulo de contacto y por consiguiente, verificar la posible transición que tendría lugar en la intercara líquido-vapor.

El sistema n-heptano-metanol presenta una transición de mojado parcial a no mojado (secado) a una temperatura de aproximadamente 46.5°C ; mientras que, el sistema acetato de metilo-etilenglicol -por simples observaciones visuales- podemos decir que no muestra transición de mojado interfacial, sino mojado parcial durante todo su trayecto, siendo su tendencia a mojar cada vez menos la intercara entre la fase ligera y el vapor. Estos resultados difieren de los obtenidos experimentalmente por otros autores para otros sistemas binarios (17, 20 y 21), cuya transición de mojado resultó ser de mojado parcial a mojado total.

Moldover y Cahn (17) utilizando la mezcla metanol-ciclohexano obtuvieron dicha transición al agregar un tercer componente (agua) midiendo la variación

del ángulo de contacto con la concentración de agua en la mezcla a temperatura ambiente. En la mezcla 2,6 lutidina-agua, Pohl y Goldberg (21) observaron un cambio abrupto del parámetro de capilaridad (ascenso capilar del líquido) con la temperatura en la intercara líquido-sólido (pared del vidrio). Sus resultados se han puesto en duda debido a que no han sido reproducidos nuevamente por sus autores. Finalmente, Schmidt y Moldover (20) mediante el sistema perfluorometilciclohexano-isopropanol detectaron una transición de mojado parcial a total de primer orden utilizando dos técnicas: por medición del ángulo de contacto variando la temperatura debajo de la temperatura de transición T_t y mediante la medición del grosor de la película de mojado (a través de elipsometría) variando la temperatura del sistema por encima de T_t . El sistema, n-heptano-metanol es la segunda mezcla hasta el momento estudiada, que presenta una transición de mojado de primer orden observando como cambia el ángulo de contacto en función de la temperatura.

Las similitudes y diferencias entre nuestro trabajo - donde la gota se separó de la intercara $\delta\alpha$ - y el de estos autores (17, 20 y 21) - que observaron la extensión de la gota hasta formar una película - se explican en los siguientes puntos: 1) La gota sus

pendida siempre pertenece a la fase rica en el líquido más denso (β), 2) la transición interfacial siempre se presenta en la intercara de mayor energía o tensión interfacial. 3) Si la mayor pertenece a la intercara líquido denso-vapor ($\beta\alpha$) se presentará transición a secado y en cambio, 4) si la mayor pertenece a la intercara líquido ligero-vapor ($\delta\alpha$) se encontrará transición a mojado total.

Actualmente, las técnicas experimentales que se utilizan en la detección de transiciones interfaciales de mojado son la medición de ángulos de contacto y el espesor de la película de mojado (por elipsometría) ambas como función de la temperatura del sistema. La técnica para la medición de ángulos de contacto usada en éste estudio es aplicable por debajo de la temperatura de transición T_t siempre que el ángulo de contacto sea mayor a 5° (ángulo más pequeño que logró medirse) y que el tamaño de la gota sea mayor a 1 mm. Esta técnica puede perfeccionarse con el uso de películas fotográficas de alta sensibilidad y contraste, una cámara fotográfica con mayor resolución y el recipiente que contenga la mezcla sea fabricado con vidrio de paredes planas y paralelas.

El método de elipsometría fué utilizado por Schmidt y Moldover (20) a temperaturas por encima de la T_t , para verificar la presencia de la película de mojado. La incertidumbre de ésta técnica fué de 20 \AA en el gro-

sor de la capa. Es un método de excelente resolución pero, de un alto costo económico.

La capacidad de predicción de propiedades de mojado en intercaras utilizando cálculos mecánico-estadísticos ha tenido un gran desarrollo, en cambio su contraparte experimental no ha sido lo suficientemente rápida para avanzar paralelamente. Esto es debido a que las técnicas no han adquirido la suficiente sensibilidad y precisión a la fecha para poder observar fácilmente las regiones interfaciales con el detalle requerido. De aquí la urgente necesidad de encontrar otros métodos experimentales que presenten mayor resolución y confianza o mejorar los que se utilizan en la actualidad.

Costas et al. (2) obtuvieron a partir de sus cálculos un diagrama de fase global de intercaras fluido-fluido cuando lo que varía es el tipo de sustancias que componen el sistema. La tarea a futuro a nivel experimental es realizar un estudio sistemático de transiciones de mojado para una gran cantidad de sistemas y posteriormente construir un diagrama de fase global análogo al obtenido por Costas et al.

- (1) J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667(1977).
- (2) M.E. Costas. C. Varea y A. Robledo, Phys. Rev. Lett. 51, 2394(1983).
- (3) J.F. Padday, "Wetting, Spreading and Adhesion", Academic Press 1978.
- (4) P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press 1978.
- (5) P.H. Konynenburg y R. L. Scott, Phil. Trans. R. Soc. A 298, 495(1980).
- (6) R.L. Scott, Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 76, 296(1972).
- (7) F. Vnuk, J. Chem. Soc., Faraday trans. 2, 77, 1045(1981).
- (8) N. Nagarajan, W.W. Webb y B. Widom, J. Chem. Phys. 77, 5771(1982).
- (9) B. Widom, J. Chem. Phys. 67,872(1977); B. Widom y F. Ramos-Gómez, Physica 104A, 595(1980).
- (10) J. de Boer, Physica 73, 1(1974).
- (11) M. Kac, Phys. Fluids 2, 8(1959).
- (12) B. Widom, J. Phys. Chem. 86, 869(1982).
- (13) C. Varea, A. Valderrama y A. Robledo, J. Chem. Phys. 73, 6265(1980).
- (14) B. Widom, J. Stat. Phys. 19, 563(1978).
- (15) L.E. Reichl, "A modern course in Statistical Physics", Edward Arnold LTD 1980.
- (16) A.I. Voguel, "A textbook of practical organic chemistry" Tercera edición, Longman 1972.
- (17) M.R. Moldover y J.W. Cahn, Science 207, 1073(1980).
- (18) D. Beaglehole, Physica 100B, 163(1980).

- (19) D.E. Sullivan, J. Chem. Phys. 74, 2604(1981).
- (20) M.R. Moldover y J.M.Schmidt, J. Chem. Phys. 79, 379(1983).
- (21) D.W. Pohl y W.I. Goldberg, Phys. Rev. Lett., 48, 1111(1982).
- (22) G.F. Teletzke, L.E. Scriven y H.T.Davis, J. Chem. Phys., 78, 1431(1983).
- (23) J. Kerins y B. Widom, J. Chem. Phys. 77, 2061(1982).
- (24) G. Navascués y P. Tarazona, Chem. Phys. Lett. 82, 586(1981).
- (25) B. Widom, J. Chem. Phys. 62, 1332(1975).
- (26) R.B. Heady y J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 58, 896(1973).
- (27) O'D. Kwon et al., Phys. Rev. Lett. 48, 185(1982)
- (28) M.M. Telo da Gama y R. Evans, Mol. Phys. 48, 687(1983).
- (29) P.Tarazona, M.M. Telo da Gama y R. Evans, Mol. Phys. 49, 283(1983).
- (30) E.H. Hauge y M. Schick, Phys. Rev. B 27, 4288(1983).
- (31) G.F. Teletzke, L.E.Scriven y H.T. Davis, J. Colloid Int. Science 87, 550(1982).
- (32) A.W. Francis, "Critical Solution Temperatures"
Adv. Chem. Series # 31, Edit. American Chemical Society,
Washington, D.C. 1961.
- (33) "Foams" Symposium on Foams 1975, editado por R.J. Akers
S. Ross y G. Nishioka, "Foaming behavior of partially
miscible liquids as related to their phase diagrams",
Academic Press 1976.

- (34) "Techniques of Chemistry, Organic Solvents", Editado por J.A. Riddick y W.B. Bunger, volumen II, tercera edición, Wiley Interscience 1970.
- (35) "Handbook of Chemistry and Physics", Editado por R. West y M. Astle, 63rd. edición, CRC Press 1982-83.
- (36) "The Merck Index", Editado por P. Stecher, M. Windholz y D. Leahy, octava edición, Merck & Co., Inc. U.S.A.
- (37) A.E. Hill y W.M. Malisoff, J. Amer. Chem. Soc., 48, 918(1926).
- (38) D.C. Jones y A. Simon, J. Chem. Soc. 1316(1930).
- (39) A.W. Francis, Ind. Eng. Chem. 36, 764(1944).
- (40) E.L. Eckfeldt y W.W. Lucasse, J. Phys. Chem., 47, 164(1943).
- (41) R.W. Kiser, G.D. Johnson y M.D. Shetlar, J. Chem. Eng. Data, 6, 338(1961).
- (42) B. Viswanathan, K. Govindarajan y E.S.R. Gopal, Indian J. Pure Appl. Phys. 11, 157(1973).
- (43) "Solubilities of Organic and Inorganic compounds", Editado por H. Stephen y T. Stephen, volumen I, parte 1 y 2 Sistemas binarios, Edit. Pergamon Press 1979.
- (44) A.J. Gordon y R.A. Ford, "The Chemist's Companion" A handbook of practical data, techniques and references, John Wiley & Sons 1972.
- (45) D. Balasubramanian y P. Mitra, J. Phys. Chem. 83, 2724 (1979).
- (46) B.J. Hales, G.L. Bertrand y L.G. Hepler, J. Phys. Chem. 70, 3970(1966).
- (47) N.G. Van Kampen, Phys. Rev. A 135, 362(1964).