



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

UN MODELO DE NUCLEACIÓN
EN PRESENCIA DE FLUJOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:
RODRIGO LUGO FRIAS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. IVÁN SANTAMARÍA HOLEK



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

2010

Datos del jurado.

1. Datos del alumno

Lugo
Frias
Rodrigo
55 39967879
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
406029944

2. Datos del tutor

Dr.
Iván
Santamaría
Holek

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Rosalío Fernando
Rodríguez
Zepeda

4. Datos del sinodal 2

Dr.
Ramón
Peralta
y Fabi

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Carlos
Málaga
Iguñiz

6. Datos del sinodal 4

Dr.
Jesús Antonio
del Río
Portilla

7. Datos del trabajo escrito.

Un modelo de nucleación en presencia de flujos.
102 p
2010

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Un modelo de nucleación en presencia de flujos.

Autor:
RODRIGO LUGO FRIAS

Director de Tesis:
Dr. IVÁN SANTAMARÍA
HOLEK

*Todo lo que soy se lo debo
a mis padres y hermanos.
Gracias por todo.*

Índice general

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
1. Introducción.	1
2. Conceptos básicos.	7
2.1. Efectos de superficie en la formación de nuevas fases.	10
2.2. Cristales.	12
2.3. Anisotropía.	14
2.4. Parametrización.	16
3. Nucleación	23
3.1. Fundamentos de Nucleación.	23
3.1.1. Ritmo de nucleación.	24
3.1.2. Deducción termoquímica de las ecuaciones del sistema Becker/Döring.	25
3.1.3. Nucleación.	27
3.1.4. Nucleación homogénea.	32
3.1.5. Nucleación homogénea y ritmo de reacción.	35
3.2. Sobre la teoría de Becker y Döring.	36
3.2.1. Disponibilidad en un sistema de muchos agregados. . .	38
4. Termodinámica Irreversible Lineal.	41
4.1. Leyes de conservación.	42
4.1.1. Conservación de la masa.	43
4.1.2. Conservación de momento.	44
4.1.3. Balance de energía.	45
4.2. Leyes fenomenológicas lineales.	48
4.3. Procesos de reacción difusión.	49

4.3.1. Principio de Curie-Prigogine.	50
4.4. Ecuación de reacción difusión.	53
5. Reacción difusión en el esquema Becker/Döring.	57
5.1. Nucleación en el estado tardío.	58
5.1.1. Difusión de partículas pequeñas.	59
5.1.2. Reacción difusión y ecuación de Fisher.	62
6. Crecimiento del agregado durante la nucleación.	63
6.1. Crecimiento de radio: Becker/Döring.	63
6.2. Crecimiento de radio: Flujo de Partículas.	68
6.2.1. El problema de la tensión superficial.	72
6.2.2. Deformación del núcleo debido al flujo.	75
6.3. Ritmo de nucleación.	83
7. Conclusiones.	87

Agradecimientos

Este trabajo se debe a la valiosa ayuda de varias personas. Es para mi un placer extender mi agradecimiento a todos ellos por su tiempo y dedicación.

A mi familia y amigos, por ser la base de mi formación personal estaré eternamente agradecido.

A Iván Santamaría Holek que ha sido un verdadero mentor y cuya idea original desembocó en la formulación teórica de los modelos físicos aquí presentados; gracias por tu paciencia, discusión y análisis.

También debo agradecer a los profesores Rosalío Rodríguez Zepeda, Ramón Peralta y Fabi, Carlos Málaga Iguñiz y Antonio del Río Portilla, quienes revisaron todo el escrito; gracias a muchas de sus sugerencias y recomendaciones, se debe que este texto sea mucho mejor de lo que hubiera sido sin su ayuda.

Este trabajo fue llevado con el patrocinio del proyecto *PAPIIT IN 102609*.

Resumen

En este trabajo se propone un modelo de nucleación en presencia de flujos en términos de la termodinámica para sistemas abiertos, en particular, para un volumen de control. Este modelo está dividido en dos contribuciones. La primera contribución viene de la energía cinética de las partículas en solución y la segunda toma en cuenta la deformación del núcleo debido a la presencia del flujo.

En el primer caso se observa que la supersaturación del sistema aumenta en un término proporcional a la energía cinética del flujo. Este resultado confirma parcialmente las observaciones de A. Penkova et al. [1] y muestra que un modelo anterior, propuesto por R. Blaak et al [15], es consistente con este resultado encontrado a partir de la primera ley de la termodinámica.

En el segundo caso tomando en cuenta que el flujo impone esfuerzos en la superficie del núcleo, que resulta en su deformación, introducimos un nuevo término en la energía libre de Gibbs que es proporcional al volumen del agregado y toma en cuenta la energía guardada debido a la deformación, es decir, debido a su naturaleza elástica [3]. Este término reduce el efecto del flujo en la supersaturación originando la aparición de dos velocidades para el flujo. Una velocidad óptima c_{opt} y una velocidad crítica c_c . El valor de la velocidad crítica determina dos regímenes. Para velocidades $c < c_c$ la nucleación es favorecida, mientras que para $c > c_c$ es inhibida y eventualmente suprimida. Este comportamiento es consistente a lo observado en el crecimiento de proteínas como lisosimas, ferritina y apoferritina [1].

Capítulo 1

Introducción.

“Lo esencial no es la apertura, sino toda la compleja y original situación en la que el jugador no puede valerse de la ayuda ajena y debe tomar una determinación acertada.”

Mikhail Botvinnik

La formación de nuevas fases a partir de soluciones, líquidos o vapor es un problema que ha sido estudiado intensamente por físicos y químicos desde la primera mitad del siglo pasado. En el marco de la termodinámica, J. W. Gibbs estudió este problema en su libro *On the equilibrium of heterogeneous substances*. Ése es el objeto de estudio de este trabajo, donde se analiza desde la forma de equilibrio de las estructuras cristalinas hasta la formación de núcleos o agregados de materia debido a la presencia de flujos.

En este trabajo, inicialmente, se estudia la forma de equilibrio de las estructuras cristalinas y se utiliza el concepto de supersaturación, que es la diferencia de los potenciales químicos entre las distintas fases del sistema. Además se observa que cuando un cristal alcanza su forma de equilibrio se garantiza que se ha realizado el mínimo trabajo en su formación.

Cuando las soluciones son llevadas a un estado de alta supersaturación, las transiciones de fase se llevan a cabo a través del estado más estable que usualmente es reconocido como el estado de equilibrio entre el cristal y la solución. Sin embargo, cuando las soluciones están en estados metaestables, no es posible realizar el cambio de fase de manera espontánea.

Es común encontrar que en soluciones de proteínas en condiciones fisiológicas, como las lisosimas, no se pueda escapar de este estado metaestable y por lo tanto la cristalización nunca ocurra [17]. Por lo tanto, es importante conocer y estudiar las etapas tempranas de la cristalización. Esto origina la pregunta natural: ¿qué proceso ocurre antes de la formación de un cristal? Este proceso es llamado nucleación y la supersaturación asociada al sistema



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.

juega un papel muy importante en este proceso. Según este esquema general, el proceso de cristalización ocurre en dos etapas, una temprana en la que se forma un pequeño núcleo o semilla que dará lugar al cristal (la nucleación), y otra tardía que controla propiamente el crecimiento del cristal a partir del núcleo.

En 1935, R. Becker y W. Döring, inician el estudio moderno del proceso de nucleación publicando el primer trabajo sobre nucleación a partir de la condensación de una gota de líquido, siendo la fase madre el vapor. En él, se da a conocer un esquema de reacciones uno a uno que origina la formación del núcleo. Este esquema de reacciones, llamadas reacciones bimoleculares¹, origina el proceso de nucleación homogénea donde la energía libre de Gibbs es el potencial termodinámico que contiene con toda la información del proceso y del ritmo de reacción (nucleación) en el estado estacionario. El ritmo de nucleación es la cantidad que da cuenta de la rapidez con la que ocurre la nucleación, y es por tanto una medida de la eficacia del proceso. Cabe mencionar que en este texto se utiliza la palabra ritmo para referirse a la tasa de variación de lo que se esté hablando.

En la formación de núcleos se presenta una marcada competencia entre las fuerzas que actúan sobre el núcleo, una fuerza superficial, que tiene que ver con la tensión superficial del agregado, y una fuerza volumétrica, que tiene que ver con la supersaturación del mismo.

Originalmente, Becker y Döring estudiaron el proceso de nucleación a partir de soluciones o sustancias en fase fluida como un proceso que ocurre fuera del equilibrio termodinámico e hicieron la suposición adicional de que no había un flujo de materia a través del sistema. Sin embargo, en la práctica es frecuente encontrar que los reactores químicos operan bajo la presencia de flujos. En años recientes se han hecho experimentos donde se estudia cómo se ve afectada la nucleación en presencia de flujos. Para ello se utilizan flujos laminares tipo Couette o inclusive diferencias de potencial eléctrico que modifican la movilidad de partículas en solución, como en el trabajo de A. Penkova [1].

En 2004 R. Blaak propuso un modelo matemático y computacional que pretende explicar las repercusiones del flujo sobre el proceso de nucleación. En él supone que la tensión superficial y la supersaturación pueden escribirse como una serie de potencias de la velocidad de flujo. Sin embargo, este modelo origina una discusión sobre la magnitud de los parámetros utilizados, ya que predice la inhibición de la nucleación para cualquier velocidad de flujo, lo que parece contradecir las observaciones experimentales.

¹Este esquema será estudiado con detalle en el capítulo 2

Las observaciones experimentales de Penkova, que aparentemente fueron hechas para verificar las predicciones del modelo de Blaak, muestran que debe haber un cambio en los parámetros físicos del sistema debido a la presencia de flujos, así como también debe existir una velocidad para la cual la nucleación es óptima. Esta velocidad óptima asegura, a su vez, el máximo ritmo de nucleación. Estos experimentos fueron realizados aplicando un campo eléctrico, que es el causante de un flujo de iones que, a su vez, fomenta la nucleación.

En la figura (1.1) y en la tabla (1.2) se muestran algunos de los resultados obtenidos por Penkova donde se observa que al imponer un flujo de materia puede mejorarse la nucleación de proteínas, como la ferritina, antiferritina y lisosimas.

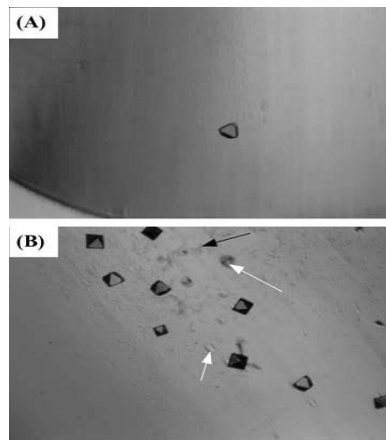


Figura 1.1: Ilustración de los efectos del campo eléctrico en el número de cristales de ferritina. (A) No hay campo (B) Campo de 50 kV/cm . Las flechas negras apuntan a precipitados amorfos y las blancas apuntan a cristales fuera del plano focal de la imagen. Imagen original del artículo.

En particular, el trabajo de Penkova muestra que la presencia de un flujo de materia da lugar a dos regímenes para la nucleación. A velocidades bajas se incrementa la nucleación hasta alcanzar la velocidad de flujo óptima a partir de la cual la nucleación empieza a ser inhibida hasta que se anula.

Composition of drop with protein solution	Composition of reservoir	Strength of electric field (kV cm ⁻¹)	Duration of experiment (hours)	Number of crystals with electric field	Number of crystals in reference cell	Number of experiments
Ferritin						
1.0 or 1.5 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	2.0 or 3.0	48 or 72	0-4	8-12	6
1.0 or 1.5 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	5.0 or 6.0	48 or 72	12	2	8
3.0 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	2.0 or 3.0	48 or 72	16-20	4-5	4
3.0 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	5.0	48 or 72	30-55	3-5	4
Apoferritin						
0.8 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	2.0 or 3.0	24	10-20	40-50	3
1.0 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	2.0 or 3.0	24	15-25	45-70	3
1.0 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	5.0 or 6.0	24	80-120	50-70	4
1.5 mg/mL ⁻¹ , 1.6 % CdSO ₄	5 % CdSO ₄	5.0	24	110-190	75-85	4
Lysozyme						
27 - 30 mg/mL ⁻¹ 0.5 M NaCl	0.5 M NaCl	2.0-4.0	72	6-41	0	8

Tabla 1.2: Efecto del campo eléctrico en la nucleación de ferritina, antiferritina y lisosima. Tabla original del artículo de Penkova et al [1].

En su artículo, Penkova afirma que tanto el modelo como las simulaciones realizadas por Blaak no muestran condiciones donde la nucleación se vea beneficiada por el flujo, y, por lo tanto, se encuentran en abierta contradicción con los experimentos.

El objetivo de esta tesis es modelar analíticamente el problema de nucleación en presencia de flujos en términos de la termodinámica de procesos irreversibles y en términos de la termodinámica para volúmenes de control. Como se verá en el desarrollo de la tesis, se hará un mayor énfasis en la segunda aproximación ya que permite calcular algunas cantidades de interés práctico de manera más sencilla. Para ello será necesario partir de la definición de la primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos, pues la dinámica de nucleación cambia, lo que implica una redefinición de la energía libre de Gibbs para la nucleación en sistemas cerrados.

En el primer capítulo se hará una revisión de los conceptos necesarios para describir la formación de nuevas fases a partir de una fase madre, así como los efectos que sobre este proceso tienen las superficies de los objetos, en particular cuando estas superficies no son planas. También se revisarán algunas características de los cristales como su forma y la parametrización de su superficie.

En el segundo capítulo se revisan los fundamentos de la teoría de nucleación homogénea y se discute el modelo de Becker y Döring, finalizando con una discusión reciente sobre su acuerdo con la segunda ley de la termodinámica y la teoría de procesos irreversibles (TPI). Esta última teoría se revisa brevemente en el tercer capítulo, haciendo énfasis en su aplicación a los procesos de reacción difusión, de los cuales la cristalización es un caso particular.

En el cuarto capítulo se hace uso de la TPI aplicándola al esquema de Becker y Döring para la nucleación homogénea y se discuten una serie de resultados interesantes. En particular, se muestra que en determinadas condiciones, dicho esquema lleva a una ecuación tipo Fisher para la concentración del núcleo que en principio predice y describe la formación y crecimiento del mismo.

En quinto capítulo se dedica al estudio de la nucleación en presencia de flujo usando la termodinámica de volúmenes de control y un esquema fuera de equilibrio tipo Onsager que no contempla las fluctuaciones de las variables termodinámicas. Se construye un modelo que contempla distintos efectos del flujo sobre el núcleo en formación y predice, de manera cualitativa, los comportamientos observados por Penkova. Finalmente, en el sexto capítulo se presentan las conclusiones de esta tesis.

La principal aportación de la tesis es que da un fundamento teórico a las observaciones experimentales hechas por el grupo de A. Penkova. En particular, se encuentra que si se toma en cuenta la energía guardada por el núcleo debido a la deformación, se agrega un término a la supersaturación, que reduce el efecto del flujo en el proceso, originando la aparición de dos velocidades. Una velocidad óptima c_{opt} y una crítica c_c . El valor de la velocidad crítica determina dos regímenes. Para velocidades $c < c_c$ la nucleación es favorecida, mientras que para $c > c_c$ es inhibida y eventualmente suprimida. Este comportamiento es consistente a lo observado en el crecimiento de proteínas como lisosimas, ferritina y apoferritina [1].

Capítulo 2

Conceptos básicos.

En este capítulo estudiaremos los conceptos básicos relacionados con el estudio del equilibrio de sistemas heterogéneos. Para ello se discutirán algunos aspectos de las transiciones de fase en sistemas infinitos y su generalización a los sistemas finitos, donde los efectos de superficie son importantes.

Para comenzar, imaginemos un sistema que consta de dos fases, α y β , que se encuentra en condiciones de presión y temperatura constantes, $P_\alpha = P_\beta = P$ y $T_\alpha = T_\beta = T$. El equilibrio entre ellas se alcanza cuando los potenciales químicos de ambas es el mismo

$$\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T). \quad (2.1)$$

La condición (2.1) implica que las fases son infinitamente grandes.

De la relación (2.1) se sigue que, $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$, es decir

$$\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_P dT. \quad (2.2)$$

Dadas las definiciones de entropía molar $s = \partial S/\partial N$ y del volumen molar $v = \partial V/\partial N$,

$$\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial P}\right)_T = v_\alpha, \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = -s_\alpha, \quad (2.4)$$

se reescribe (2.2) como

$$v_\alpha dP - s_\alpha dT = v_\beta dP - s_\beta dT. \quad (2.5)$$

De la relación (2.5) se obtiene la ecuación de Clapeyron dada por

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (2.6)$$

donde se define $\Delta v = v_\alpha - v_\beta$ y $\Delta s = s_\alpha - s_\beta$. La relación (2.6) es una consecuencia directa de (2.1) y marca la relación que existe entre P y T en equilibrio cuando hay coexistencia de fases.

Las condiciones de presión como función de la temperatura o del volumen de ambas fases son útiles para describir al sistema mediante un diagrama de fase. La gráfica de la función $P = P(T)$, obtenida a partir de la ecuación de Clapeyron es llamada la curva de coexistencia.

La temperatura en las curvas de coexistencia corresponde a la temperatura de transición fase. La ecuación de Clapeyron, (2.6), permite describir cómo ocurre una transición de fase en equilibrio. Por ejemplo, para una transición de líquido a gas a temperatura constante se requiere que la presión disminuya. Mientras que para hacer la misma transición a presión constante es necesario que la temperatura aumente, como se esquematiza en la figura (2.1).

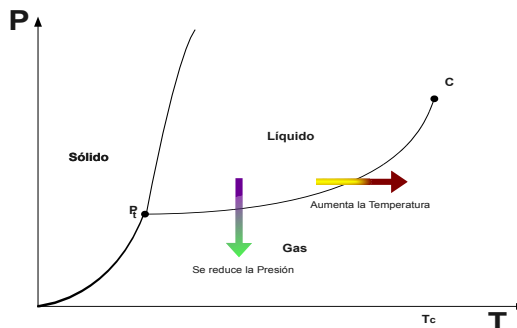


Figura 2.1: En este diagrama de fases se muestra a la presión como función de la temperatura y se suponen tres fases, sólido, líquido y gas. Además se marca con C el punto crítico de la curva de coexistencia líquido vapor, así como el punto triple con P_t . Las flechas denotan una transición de líquido a gas por dos mecanismos diferentes, aumentando la temperatura o disminuyendo la presión.

Al utilizar la definición de la entalpía molar, $h = u + Pv$, donde u es la energía interna molar y puesto que $h = h(s, P)$, y la transición ocurre a P

y T constantes, se reescribe la ecuación (2.6) como

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}. \quad (2.7)$$

En el caso de la transición líquido-gas, la entalpía de vaporización $\Delta h = h_g - h_l$ es siempre positiva, $\Delta h > 0$.

Como el volumen molar del vapor es mucho mayor que el del líquido, entonces $\Delta v = v_g - v_l > 0$ y por lo tanto se sigue que

$$\frac{dP}{dT} > 0, \quad (2.8)$$

es decir, la pendiente de la curva de coexistencia líquido-vapor es positiva.

En el caso de la fusión de un cristal se tiene que $\Delta h = h_l - h_c > 0$. La temperatura a la cual ocurre esta transición es llamada la temperatura de fusión, T_f . En la mayoría de las sustancias $\Delta v = v_l - v_c > 0$ y la curva de coexistencia líquido-sólido es positiva. En el caso especial del agua $\Delta v = v_l - v_c < 0$ lo que da lugar a una pendiente negativa para la curva de coexistencia líquido-sólido.

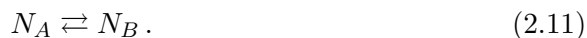
En el estudio de la cristalización para fases infinitamente grandes suele introducirse el concepto de *supersaturación*, que se define como la diferencia de los potenciales químicos entre la fase madre α y la nueva fase β a temperatura T y presión P dadas [13]. Esto es,

$$\Delta\mu \equiv \mu_\alpha - \mu_\beta. \quad (2.9)$$

Si consideramos al sistema de dos fases compuesto por un gas y su sólido (cristal) a temperatura constante T , la supersaturación esta dada por

$$\Delta\mu = \mu_g(P) - \mu_c(P). \quad (2.10)$$

Notemos que el concepto de supersaturación en el proceso de formación de cristales juega un papel similar al de la afinidad \mathcal{A} en una reacción química [14]. Por ejemplo, supongamos que tenemos la siguiente reacción



Se define la afinidad \mathcal{A} de la reacción como [14]

$$\mathcal{A} = \mu_{N_A} - \mu_{N_B}. \quad (2.12)$$

Por otro lado, si suponemos la formación de un cristal a partir de dos fases diferentes N_A y N_B , escribimos la supersaturación como

$$\Delta\mu = \mu_{N_A} - \mu_{N_B}. \quad (2.13)$$

Ambas cantidades denotan la diferencia que hay entre los potenciales químicos. El signo de $\Delta\mu$ y \mathcal{A} indica la dirección de formación o de reacción. Es decir, cuando $\Delta\mu > 0$ ($\mathcal{A} > 0$) en la ecuación (2.13) denotamos que se está formando la especie N_B a partir de la N_A .

Si la presión P_0 a la que ocurre la transición de fase es constante, es decir, la presión donde $\mu_c(P_0) = \mu_g(P_0)$, decimos que P_0 es la presión de equilibrio de la fase cristalina infinitamente grande.

Usando la ecuación (2.1) se puede reescribir (2.10) en la forma

$$\Delta\mu = [\mu_g(P) - \mu_g(P_0)] - [\mu_c(P) - \mu_c(P_0)]. \quad (2.14)$$

Para pequeñas fluctuaciones respecto al estado de equilibrio se reescribe ésta como sigue

$$\Delta\mu \cong \int_{P_0}^P dP \frac{\partial\mu_g}{\partial P} - \int_{P_0}^P dP \frac{\partial\mu_c}{\partial P}. \quad (2.15)$$

Si utilizamos la relación (2.3) obtenemos

$$\Delta\mu = \int_{P_0}^P dP (v_g - v_c) \cong \int_{P_0}^P dP v_g. \quad (2.16)$$

Si suponemos que el gas es ideal, $v_g = kT/P$ donde k es la constante de Boltzmann, se tiene

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (2.17)$$

Puesto que el cristal está inmerso en una solución ideal, la expresión para la supersaturación en función de las concentraciones está dada por

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{C}{C_0}, \quad (2.18)$$

donde C y C_0 son las concentraciones real y de equilibrio del soluto, respectivamente.

2.1. Efectos de superficie en la formación de nuevas fases.

En los sistemas reales las fases son finitas y las fronteras no son perfectamente planas. Las correcciones que este hecho introduce en el análisis anterior serán estudiadas en esta sección.

Consideremos un recipiente de volumen V a temperatura constante T , que contiene gas a presión P_g y volumen V_g , en equilibrio con una gota de radio r a una presión P_l y volumen V_l . El sistema está constituido por dos fases de una misma sustancia, de tal forma que $\mu_g = \mu_l = \mu$, y están separadas por una superficie¹ de área A caracterizada por una tensión superficial σ . Para estudiar las condiciones de equilibrio de este sistema se hará uso de la energía libre de Helmholtz, $F = F(V, T)$, también definida como $F = U - TS$. Diferenciando la relación anterior se obtiene,

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (2.19)$$

Utilizando la primera ley de la termodinámica, cuando la temperatura es constante y el potencial químico de ambas fases es el mismo, se obtiene

$$dU = TdS - P_l dV_l - P_g dV_g - \sigma dA. \quad (2.20)$$

Sumando (2.19) y (2.20) en el caso isotérmico se llega a la ecuación

$$dF = -P_g dV_g - P_l dV_l + \sigma dA. \quad (2.21)$$

Dado que el volumen total $V = V_g + V_l$ es constante entonces $dV_g = -dV_l$. Además, sabemos que la energía libre de Helmholtz es mínima en equilibrio, $dF = 0$. Por lo tanto, la ecuación (2.21) se reescribe como

$$P_l - P_g = \sigma \frac{dA}{dV_l}. \quad (2.22)$$

Si consideramos en primera aproximación que la gota es esférica, su volumen esta dado por $\frac{4\pi r^3}{3}$ y su área por $4\pi r^2$, de tal forma que $dS = 8\pi r dr$ y $dV = 4\pi r^2 dr$. Por lo tanto, la ecuación (2.22) se reduce a

$$P_l - P_g = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.23)$$

que es la ecuación de Laplace [13].

El problema de formación de una gota es muy interesante debido a la competencia que existe entre las fuerzas involucradas. Por un lado una fuerza de superficie y por otro lado una fuerza volumétrica.

Una relación similar a la relación (2.23) se puede obtener para este caso si consideramos el mismo sistema del ejemplo anterior pero ahora las condiciones de presión P y temperatura T son constantes. En este caso, una

¹Se entiende por superficie una capa delgada de partículas con energía de ligadura distinta a la energía de ligadura de las partículas en el bulto.

condición adicional es que la suma del número de moles de gas y de líquido es constante $N = n_g + n_l$, por lo que $dn_g = -dn_l$. En este ejemplo la energía libre de Gibbs, $G = G(n_g, n_l, P, T)$, definida como $G = U + PV - TS$, es el potencial termodinámico adecuado para estudiar al sistema.

Al usar la energía libre de Gibbs, la relación (2.23), que muestra una diferencia de presiones, se manifestará como una diferencia de potenciales químicos.

Minimizando la energía libre de Gibbs con $n_l = 4\pi r^3/3v_l$ encontramos la ecuación de Gibbs-Thomson dada por

$$\mu_V - \mu_l = \frac{2\sigma v_l}{r}, \quad (2.24)$$

donde v_l es el volumen molar de la especie líquido.

A partir de las ecuaciones (2.23) y (2.24) es posible deducir que el trabajo que se hace para formar una gota en una fase inestable de vapor es

$$(P_l - P_V)V = n_l \Delta\mu. \quad (2.25)$$

Ésta relación se puede deducir a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem, $Nd\mu = -SdT + VdP + Ad\sigma$, considerando a la temperatura T y a la tensión superficial σ constantes e integrando la ecuación desde un punto arbitrario en el bulto de la gota hasta la superficie, y suponiendo que en ella la presión y el potencial químico están dados por los valores externos. Aquí V y N son el volumen molar y el número de moles del líquido.

De esta manera los conceptos de diferencia de presión y de potencial químico manifiestan su importancia en el proceso de cristalización.

2.2. Cristales.

Usando las ecuaciones de Laplace y de Gibbs-Thomson se puede describir cualquier tipo de superficie de un cristal, si se conoce o se calcula de alguna forma el radio de curvatura de la misma. De hecho, se puede conocer la forma final del cristal, cuando se calcula la energía superficial mínima. Para poder determinarla debemos considerar sitios de equilibrio local.

Cuando se estudia la formación de cristales se trata de encontrar la forma que es termodinámicamente favorable en las condiciones físicas dadas. Esto es, cuando el trabajo de formación del cristal es el mínimo posible para un volumen dado del cristal.

El trabajo de formación tiene una contribución volumétrica, que es debida al intercambio de partículas entre las fases y una parte superficial, que es

la que se gasta en la formación de las fronteras del cristal. Pero el problema no es tan fácil como el de la formación de una gota de líquido en un vapor, porque en la formación de cristales hay que tomar en cuenta que los cristales están confinados a fronteras con diferentes orientaciones cristalográficas e incluso con energía superficial diferente. Esto quiere decir que el medio es, en general, anisotrópico.

El trabajo necesario para crear superficies nuevas se llama energía libre específica superficial y no importa la forma en la que se esté formando esta nueva superficie, porque el trabajo específico es el mismo. Al formarse estas nuevas superficies agregando materia a una fase o juntando dos superficies antes formadas, se rompen o crean nuevos enlaces químicos. Entonces, mientras más suave sea la cara de un cristal, más pequeña es la energía libre específica superficial.

Para determinar la forma del cristal puede usarse el teorema de Gibbs-Curie-Wulff [13], que establece que si tenemos un cristal y marcamos dentro de él un punto, llamado el punto de Wulff, la distancia entre cualquiera de las caras del cristal a él son proporcionales a la energía específica superficial de cada cara.

Si seguimos dicho teorema, podemos construir la forma de equilibrio del cristal siguiendo los siguientes pasos

- Dibujamos vectores normales a todas las caras del cristal desde un punto arbitrario.
- Después, las distancias proporcionales a los valores correspondientes de energía específica superficial, σ_n , se marcan en los vectores y construimos planos, normales a los vectores, que pasen por esas marcas.
- El poliedro cerrado resultante es la forma de equilibrio.

Para determinar el valor de la energía específica superficial, se deben tomar en cuenta las variables termodinámicas del sistema como las presiones que ejercen el vapor y el cristal.

De hecho, Markov [13] nos dice que podemos dividir al cristal en un conjunto de pirámides con un vértice en común, el punto de Wulff. Si le asignamos una altura h_i a cada una de estas pirámides, ver (2.2), encontramos que la razón entre la energía específica superficial y la altura de la pirámide es constante

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const.} \quad (2.26)$$

La relación (2.26) expresa el teorema de disposición de equilibrio de las caras de un cristal de Wulff y es conocida como la relación Wulff-Kaischew.

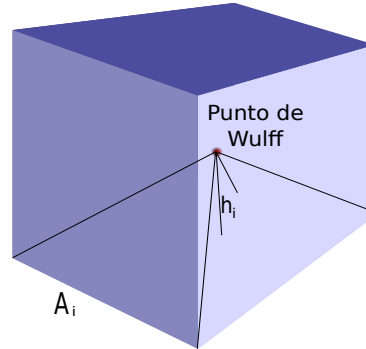


Figura 2.2: En la figura se muestra la forma en la que el volumen del cristal es fraccionado por medio de pirámides construidas en las caras A_i y cuyos ápices convergen en el punto de Wulff, h_i representa la altura de la i -ésima pirámide.

La constante de proporcionalidad se determina por la diferencia de presión entre ambas fases. El papel importante de la supersaturación en este problema es que determina la escala o el tamaño del cristal, y es muy parecido a la ecuación de Gibbs-Thomson, (2.24), o de Laplace (2.23).

Si hacemos ciertas consideraciones sobre la forma de equilibrio, pero ahora con dos especies distintas, o más bien con la presencia de un sustrato, también es posible determinar la relación Wulff-Kaischew, (2.26).

2.3. Anisotropía.

Analicemos la forma de equilibrio del cristal debido a la anisotropía del medio. Para hacerlo se recurre a la fórmula de Herring. Recordemos que en el caso anterior la energía libre de Helmholtz, F , se minimiza, mientras que el volumen, V , se mantiene constante.

Considerando el caso bidimensional² se cambia la energía específica superficial, $\sigma(\theta)$, por una energía por unidad de longitud de contorno, κ . Esto quiere decir que estamos cambiando el problema de tres dimensiones a dos dimensiones, le restamos un grado de libertad al crecimiento del cristal. En este caso es importante señalar que el área es constante y la energía de contorno del cristal bidimensional, Φ , se minimizará.

²En la siguiente sección se analiza más de cerca el problema para la supersaturación de un cristal en tres dimensiones.

La energía específica total de contorno se define como

$$\Phi = \int_L \kappa(\theta) dl, \quad (2.27)$$

donde θ es la variable que utilizaremos como parámetro para hacer la integración a través de todo el contorno del cristal bidimensional. El ángulo θ da una medida de la curvatura del contorno. Es importante señalar que el tipo de curvas que se pueden parametrizar utilizando el ángulo tienen que ser suaves y sencillas, estamos pensando en elipsoides, ya que es posible determinar, para un mismo ángulo, diferentes puntos en el cristal, si tiene una forma complicada. Se debe tomar en cuenta que el área superficial se mantenga constante y la energía de contorno se minimice.

Como Φ está definida por una integral que en realidad es una funcional, se debe cumplir que

$$\mathfrak{F} = \int_a^b F(x, y, y', y'') dx = \min. \quad (2.28)$$

La razón para que exista y'' es que estamos pensando en el radio de curvatura. Ahora bien, la ecuación de Euler Lagrange correspondiente al funcional (2.28) es

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial F}{\partial y''} \right) = 0. \quad (2.29)$$

Entonces la forma de equilibrio de un cristal está dada por una ecuación de segundo orden, que en general puede ser no lineal dependiendo de la funcional, y su solución nos da una regla para construir esta forma de equilibrio.

De manera similar a la ecuación (2.24), la supersaturación se asocia con la energía específica de contorno como [13]

$$\Delta\mu = \frac{a_c}{R} \left(\chi(\theta) + \frac{d^2\chi}{d\theta^2} \right), \quad (2.30)$$

donde a_c es el área de cada partícula, R es el radio de curvatura del cristal y $\chi(\theta)$ es la energía específica de contorno.

En el caso de un cristal tridimensional, la supersaturación tiene la forma

$$\Delta\mu = \frac{v_c}{R_1} \left(\sigma(\theta_1) + \frac{d^2\sigma}{d\theta_1^2} \right) + \frac{v_c}{R_2} \left(\sigma(\theta_2) + \frac{d^2\sigma}{d\theta_2^2} \right), \quad (2.31)$$

donde R_1 y R_2 son los respectivos radios de curvatura para los parámetros θ_1 y θ_2 , mientras que σ es la energía específica superficial. La ecuación (2.31) es la llamada fórmula de Herring y en la siguiente sección la obtendremos paso a paso.

2.4. Parametrización.

En esta sección se analiza la fórmula de Herring para la supersaturación en un cristal de tres dimensiones. La idea general es reducir el problema de tres dimensiones a dos problemas de dos dimensiones acoplados. Esta reducción se realiza de la manera siguiente.

En la figura (2.3a) se toma un punto de referencia O dentro del cristal que será el origen de nuestro sistema de coordenadas cartesianas. Escogemos un punto M en la superficie S del cristal y tomamos la distancia OM a la que llamaremos r . Por M se hace pasar un plano tangente T .

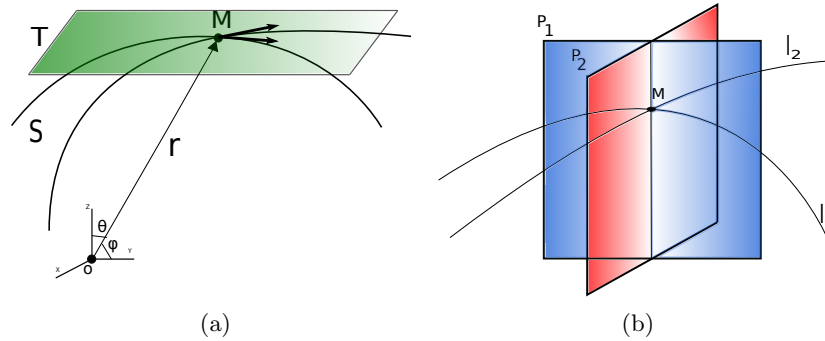
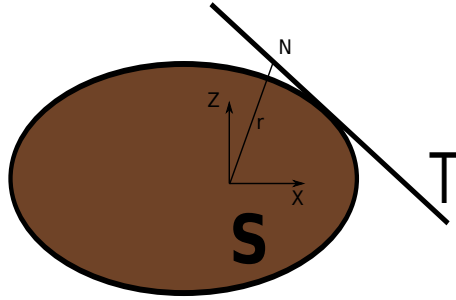
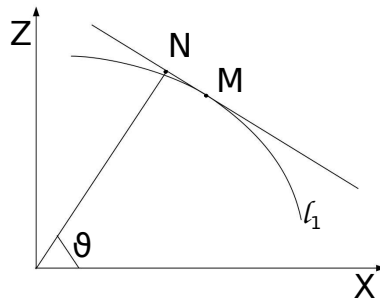


Figura 2.3: (a) En esta figura se muestra el origen del sistema de coordenadas O y el punto M por el que pasa el plano T tangente a la superficie S . La distancia entre los puntos O y M se llama r . (b) P_1 y P_2 son dos planos ortogonales que contienen dos direcciones características del cristal l_1 y l_2 .

Una vez definida la figura (2.3a) tomamos dos planos ortogonales P_1 y P_2 entre sí y a su vez ortogonales a T como se observa en la figura (2.3b). Estos planos contienen dos direcciones características del cristal l_1 y l_2 a parametrizar. De una manera más simple imaginemos que el cristal es como un balón de fútbol americano, si cortamos el balón con dos planos ortogonales se tiene por un lado una elipse (2.4a) y por otro lado un círculo. Centrems nuestra atención en la elipse, es decir, la figura (2.4). Tomemos un punto N en el plano T y tracemos una línea que va desde O a N que llamaremos n , como se muestra en la figura (2.4a) y es un poco más claro en la figura (2.4b).



(a) Corte longitudinal del cristal, obtenemos una elipse.



(b) Plano donde identificamos los puntos dentro y fuera del cristal, N y M . l_1 es la superficie del cristal

Figura 2.4: En esta figura se encuentran los puntos N y M que servirán para determinar el ángulo θ .

Desde el punto de vista termodinámico, lo que nos importa conocer de la superficie es la energía libre Φ necesaria para formar el cristal. Como se mencionó en la sección anterior, la energía libre de Helmholtz, en este caso se define como

$$\Phi_i = \int_{l_i} dl_i \kappa(\theta). \quad (2.32)$$

donde $\kappa = \kappa(\theta)$ es la energía por unidad de longitud de contorno. Mientras que la superficie asociada a este contorno se define como

$$S_i = \int_{s_i} ds \quad (2.33)$$

La idea ahora es parametrizar el contorno y así expresar S_i y l_i en términos de un sólo parámetro. En este caso el parámetro natural para hacerlo es el ángulo θ . Para esto definimos dos funciones que dependen de θ , $x = x(\theta)$ y $z = z(\theta)$, que son puntos que no están en el cristal sino que se encuentran en la intersección del plano tangente y la normal. Por definición podemos parametrizar l_1 y S_1 como sigue [4]

$$dl_1 = (x'^2 + z'^2)^{1/2} d\theta, \quad (2.34)$$

$$ds_1 = \frac{1}{2}(xz' - zx')d\theta, \quad (2.35)$$

donde $x' = \frac{dx}{d\theta}$ y $z' = \frac{dz}{d\theta}$ con θ en el intervalo $[0, 2\pi]$.

Usando (2.34) y (2.35) tenemos que (2.32) y (2.33) las podemos escribir como

$$\Phi_i = \int_0^{2\pi} d\theta \kappa(\theta) (x'^2 + z'^2)^{1/2}, \quad (2.36)$$

$$S_i = \int_0^{2\pi} d\theta \frac{1}{2}(xz' - zx'). \quad (2.37)$$

De la figura (2.2) sabemos que,

$$x = n \cos(\theta), \quad (2.38)$$

$$z = n \sen(\theta), \quad (2.39)$$

entonces

$$x^2 = xn \cos(\theta), \quad (2.40)$$

$$z^2 = zn \sen(\theta). \quad (2.41)$$

Además, si usamos el teorema de Pitágoras,

$$x^2 + z^2 = xn \cos(\theta) + zn \sen(\theta) = n^2. \quad (2.42)$$

Por lo tanto, encontramos que la magnitud de la normal n está dada por,

$$n = x \cos(\theta) + z \sen(\theta). \quad (2.43)$$

Ahora veamos cómo es la primera derivada de la normal respecto al parámetro θ ,

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{dx \cos(\theta)}{d\theta} + \frac{dz \sen(\theta)}{d\theta}. \quad (2.44)$$

Si consideramos que el cambio que tienen la dirección x y z con respecto del ángulo es muy pequeño, es decir, que $x' = z' = 0$, entonces

$$\frac{dn}{d\theta} \approx x \sin(\theta) - z \cos(\theta). \quad (2.45)$$

O bien,

$$n' \simeq x \sin(\theta) - z \cos(\theta). \quad (2.46)$$

Si tomamos las ecuaciones (2.43) y (2.46) y las invertimos de tal forma que x y z estén en términos de n y n' tenemos³,

$$x = n \cos(\theta) - n' \sin(\theta), \quad (2.47)$$

$$z = n \sin(\theta) + n' \cos(\theta). \quad (2.48)$$

La derivada de x y z con respecto de θ es,

$$x' = -\sin(\theta)(n + n''), \quad (2.49)$$

$$z' = \cos(\theta)(n + n''). \quad (2.50)$$

Ahora, si usamos las ecuaciones (2.49) y (2.50) en (2.36) y (2.37), se tiene que

$$\Phi_i = \int_0^{2\pi} d\theta \kappa(\theta) (n + n''), \quad (2.51)$$

$$S_i = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\theta n(n + n''). \quad (2.52)$$

En equilibrio la energía libre Φ debe ser mínima manteniendo la superficie S constante. De este modo sabemos que,

$$\Phi_i = \int_0^{2\pi} d\theta \kappa(\theta) (n + n'') = \min, \quad (2.53)$$

$$S_i = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\theta n(n + n'') = \text{const.} \quad (2.54)$$

Puesto que Φ_i es un funcional, para minimizarla podemos usar el método de los multiplicadores de Lagrange.

³Recordemos que $n' = \frac{dn}{d\theta}$ y por tanto $n'' = \frac{d^2n}{d\theta^2}$.

Ya que ambas integrales están en el mismo dominio tomando la ecuación (2.54) y multiplicándola por un escalar arbitrario λ , se puede sumar el resultado a la ecuación (2.53), de tal manera que

$$\int_0^{2\pi} d\theta \kappa(\theta) (n + n'') - \frac{1}{2} \lambda n (n + n'') = \min. \quad (2.55)$$

Llamemos $\mathfrak{F}(\theta, n, n', n'')$ al integrando de (2.55). Claramente, en el dominio $[0, 2\pi]$, $\mathfrak{F}(\theta, n, n', n'')$ es continua, así como lo son también sus derivadas, de tal manera que cumplen con el teorema de cálculo variacional de Euler, por lo que se puede usar la ecuación de Euler [9].

La ecuación de Euler para $\mathfrak{F}(\theta, n, n', n'')$ queda finalmente,

$$\frac{d^2 \kappa(\theta)}{d\theta^2} + \kappa(\theta) - \lambda(n + n'') = 0. \quad (2.56)$$

Sea $\xi = \xi(\theta)$ una función tal que $\xi = \kappa(\theta) - \lambda n$. Entonces se tiene que, $\xi(\theta)$ satisface la ecuación del oscilador armónico lineal

$$\frac{d^2 \xi(\theta)}{d\theta^2} + \xi(\theta) = 0. \quad (2.57)$$

La ecuación (2.57) es una ecuación diferencial lineal, ordinaria, de segundo orden con una exponencial imaginaria como solución. Entonces

$$\xi(\theta) = A \exp(i\theta) = \kappa(\theta) - \lambda n. \quad (2.58)$$

Por lo tanto, si se despeja n de la ecuación (2.58) se tiene,

$$n = \frac{\kappa(\theta) - A \exp(i\theta)}{\lambda}. \quad (2.59)$$

El término exponencial podemos reescribirlo para que sea una función senoidal que depende del parámetro θ más una fase ϕ , por tanto la ecuación (2.59) se reescribe como

$$n = \frac{\kappa(\theta) - A \operatorname{sen}(\theta - \phi)}{\lambda}. \quad (2.60)$$

El término senoidal es una función periódica de periodo 2π . Sin embargo, para cada cristal hay una simetría específica y por lo tanto, un periodo diferente. Para eliminar tal restricción, se toma la aproximación $A = 0$ [13], de tal manera que,

$$n = \frac{\kappa(\theta)}{\lambda}. \quad (2.61)$$

En (2.61), n es adimensional. Como $\kappa(\theta)$ es una energía por unidad de longitud y mol entonces λ representa una energía característica por unidad de longitud y mol. Para los cristales dicha energía está asociada con la supersaturación $\Delta\mu$ y el área de cada cada partícula. Esto implica que

$$\lambda \simeq \frac{\Delta\mu}{a_c}, \quad (2.62)$$

por lo tanto

$$\Delta\mu = \frac{\kappa(\theta)a_c}{n(\theta)}. \quad (2.63)$$

La anterior ecuación (2.63), es el teorema de Gibbs-Curie-Wulff para cristales de dos dimensiones.

A partir de la ecuación (2.56) se tiene que,

$$n + n'' = \frac{\kappa + \kappa''}{\lambda}. \quad (2.64)$$

Por otro lado, teniendo en cuenta la definición del radio de curvatura [11]

$$n + n'' = \frac{(x'^2 + z'^2)^{3/2}}{x'z'' - z'x''} = R_i, \quad (2.65)$$

y usando (2.63), (2.64) y (2.65), se tiene finalmente que,

$$\Delta\mu_i = \frac{a_c}{R_i} [\kappa_i(\theta_i) + \kappa_i''(\theta_i)]. \quad (2.66)$$

El subíndice $i = 1, 2$ denota el plano P_i en el que estamos trabajando.

Si bien hasta ahora se ha considerado que la energía específica κ_i es sólo de contorno, en el caso de tres dimensiones se piensa en sumar dos energías libres Φ_1 y Φ_2 una en cada dirección, formando así una energía libre para todo el cristal $F = \Phi_1 + \Phi_2$, pero que ahora depende de la energía específica de superficie $\sigma_i(\theta_i)$. Esto también requiere de un cambio en el multiplicador de Lagrange λ , ya que ahora las dimensiones son de volumen.

El hacer $F = \Phi_1 + \Phi_2$ quiere decir que la supersaturación total del cristal depende de la suma de la supersaturación en ambas direcciones, es decir,

$$\Delta\mu = \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2. \quad (2.67)$$

Esto significa que se cuentan los átomos del cristal en ambas direcciones.

Usando (2.66) en (2.67), se tiene finalmente que,

$$\Delta\mu = \frac{v_c}{R_1} [\sigma_1(\theta_1) + \sigma_1''(\theta_1)] + \frac{v_c}{R_2} [\sigma_2(\theta_2) + \sigma_2''(\theta_2)], \quad (2.68)$$

la cual es conocida como la fórmula de Herring [13].

Capítulo 3

Nucleación

3.1. Fundamentos de Nucleación.

En el capítulo anterior estudiamos la forma de equilibrio de las estructuras cristalinas mediante la fórmula de supersaturación de Herring y vimos que cuando un cristal alcanza su forma de equilibrio se garantiza que se ha realizado el mínimo trabajo en su formación.

En esta sección vamos a examinar la formación de nuevas fases a partir de fases más grandes y voluminosas.

La gestación de nuevas fases requiere de la aparición de cúmulos de partículas (agregados) con características de presión o de potencial químico similares entre ellos. En los sistemas compuestos por más de dos fases la densidad ρ juega un papel muy importante ya que nos da una medida de la distribución de una especie o fase determinada en el volumen de partículas. El sistema puede estar compuesto por muchas sustancias y muchas fases en las que las fluctuaciones de la densidad son importantes, como por ejemplo la atmósfera terrestre o el interior de una célula. Aun si consideramos un sistema molecular homogéneo, éste siempre va a estar sujeto a pequeñas fluctuaciones de la densidad. Son estas fluctuaciones las que originan la formación de agregados de sustancia en las nuevas fases.

El equilibrio entre fases se alcanza una vez que $\Delta\mu = \mu_\alpha - \mu_\beta = 0$. En otras palabras, si tenemos una fase inicial α y una fase final β , $\mu_\alpha = \mu_\beta$. Cuando α es estable la supersaturación es negativa, es decir, $\mu_\alpha < \mu_\beta$ y las fluctuaciones de la densidad son muy pequeñas y por tanto poco apreciables. Sin embargo, en el momento en que la supersaturación aumenta hasta hacerse positiva, $\mu_\alpha > \mu_\beta$, la tendencia de las fluctuaciones en la densidad es crecer hasta que se alcance un valor crítico en la supersaturación.

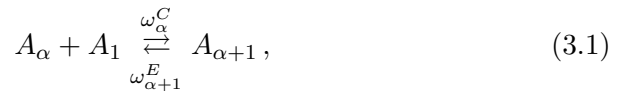
Una vez alcanzado dicho valor crítico es cuando tiene lugar la formación del núcleo de la fase nueva.

3.1.1. Ritmo de nucleación.

Imaginemos un recipiente cerrado lleno de vapor en el que vamos a estudiar el ritmo de formación de núcleos de líquido (gotas) en un intervalo de tiempo dado. Es importante mencionar que a lo largo del texto usaremos ritmo para referirnos a la tasa de cambio o la tasa de formación de núcleos. Ahora bien, el recipiente tiene un volumen V y el vapor supersaturado una presión P y una temperatura T . El número total de átomos en el sistema los denotaremos por N . El número de núcleos que se forman dentro de la caja es una cantidad aleatoria, por lo que si repetimos el mismo experimento muchas veces no siempre observaremos la misma cantidad de núcleos. Por ello el número de núcleos es una cantidad aleatoria. Sin embargo, los valores promedio pueden ser calculados y están sujetos a la teoría cinética de nucleación [13]. El ritmo de nucleación es el número promedio de núcleos formados por unidad de tiempo y volumen.

Para el cálculo del ritmo de nucleación, de acuerdo con la teoría clásica de Becker y Döring [13], es necesario hacer las siguientes suposiciones:

1. Al momento de pegado, los agregados conservan una forma geométrica constante y estable que coincide con la forma de equilibrio, asegurando que se gaste la mínima energía en el proceso.
2. En el sistema la supersaturación $\Delta\mu$ es constante. Para asegurar este punto debemos considerar que los agregados que contengan N átomos no existen en el sistema y en su lugar son reemplazados por un número equivalente de átomos aislados.
3. La nucleación consiste en una serie de reacciones bimoleculares del tipo



donde ω_α^C y $\omega_{\alpha+1}^E$ son los ritmos a los que ocurre la reacción α -ésima en ambas direcciones. La C indica condensación y la E evaporación.

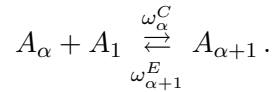
A los agregados de α átomos que se encuentran en el sistema los llamaremos agregados de clase α . Según el esquema de reacciones bimoleculares no se pegan agregados de clases distintas, es decir, uno de clase k y uno de clase

l , sino que el crecimiento de los agregados se hace partícula por partícula. Este hecho indica que los agregados de clase α provienen del decaimiento de agregados de clase $\alpha + 1$ o del crecimiento de agregados de clase $\alpha - 1$. Por lo que es necesario el conocimiento de la concentración $Z_\alpha = Z_\alpha(t)$ de los agregados de clase α en un intervalo de tiempo.

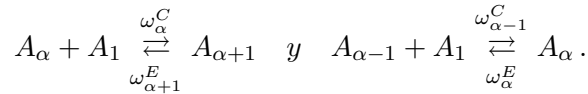
En el siguiente apartado, deduciremos las ecuaciones del sistema Becker/Döring a partir del esquema de reacciones bimoleculares utilizando la cinética química.

3.1.2. Dedución termoquímica de las ecuaciones del sistema Becker/Döring.

El esquema de reacciones bimoleculares propuesto por Becker y Döring para el agregado de α partículas está dado por (3.1)



Analicemos la forma en la que un agregado de clase α crece a uno de clase $\alpha + 1$ o decae a uno de clase $\alpha - 1$. Las reacciones bimoleculares que modelan este proceso están dadas por



La cinética de las reacciones químicas se obtiene a partir de la regla general para reacciones químicas dada por [16]

$$\frac{dZ_\alpha}{dt} = \sum_{\rho=1}^k (\nu'_{\rho\alpha} - \nu_{\rho\alpha}) \left[\omega_+ \prod_{\alpha=1}^r Z_\alpha^{\nu_{\rho\alpha}} - \omega_- \prod_{\alpha=1}^r Z_\alpha^{\nu'_{\rho\alpha}} \right], \quad (3.2)$$

donde $\rho = 1, \dots, k$ es el número de reacciones químicas, $\alpha = 1, \dots, r$ es el número de reactivos (especies) disponibles, $\nu_{\rho\alpha}$ es el coeficiente estequiométrico de los reactivos de la especie α en la reacción ρ , $\nu'_{\rho\alpha}$ es el coeficiente estequiométrico de los productos de la especie α en la reacción ρ , y K_+ , K_- son los ritmos de reacción. Escribimos la evolución temporal de la concentración de A_α como

$$\frac{d[A_\alpha]}{dt} = \omega_{\alpha+1}^E [A_{\alpha+1}] - \omega_\alpha^C [A_\alpha][A_1] - \omega_\alpha^E [A_\alpha] + \omega_{\alpha-1}^C [A_{\alpha-1}][A_1], \quad (3.3)$$

donde definimos los ritmos de formación de agregados de clase α y $\alpha - 1$ como

$$\omega_{\alpha}^{+} = \omega_{\alpha}^{C}[A_1], \quad (3.4)$$

y

$$\omega_{\alpha-1}^{+} = \omega_{\alpha-1}^{C}[A_1]. \quad (3.5)$$

Las ecuaciones (3.4) y (3.5) muestran la relación que hay entre los ritmos de reacción y los de formación de agregados. Esto indica que en el sistema se está llevando a cabo el proceso de formación de núcleos mediante una reacción química. Los ritmos de formación para el decaimiento de agregados de orden superior ω_{α}^{-} y $\omega_{\alpha+1}^{-}$ son iguales a los ritmos de evaporación, esto es

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha}^{-} &= \omega_{\alpha}^{E}, \\ \omega_{\alpha+1}^{-} &= \omega_{\alpha+1}^{E}. \end{aligned}$$

En función de los ritmos de formación reescribimos (3.3) como

$$\frac{d[A_{\alpha}]}{dt} = \omega_{\alpha+1}^{+}[A_{\alpha+1}] - \omega_{\alpha}^{-}[A_{\alpha}] - \omega_{\alpha}^{+}[A_{\alpha}] + \omega_{\alpha-1}^{-}[A_{\alpha-1}]. \quad (3.6)$$

En la siguiente sección se reformula y discute a detalle la relación dada por (3.6).

En el esquema Becker/Döring se supone que los ritmos de formación de agregados [6] están dados por

$$\omega_{\alpha}^{+} = 4\pi r_{\alpha}^2 \frac{[A_1](t)}{V_V(t)} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \quad (3.7)$$

donde r_{α} es el radio del agregado de tamaño α y $V_V(t)$ es el volumen de la fase gaseosa que depende del tiempo en un proceso no estacionario a presión P y temperatura T constantes. Este resultado se encuentra utilizando la teoría cinética de gases y muestra el número de partículas en estado gaseoso a temperatura T que se agregan por segundo en una superficie de área $4\pi r_{\alpha}^2$ y de masa m .

Aunque $Z = Z_1(t) = [A_1](t)$ y $V_V = V_V(t)$ son funciones del tiempo, la razón entre ellos, $Z_1(t)/V_V(t)$, es independiente del tiempo ya que la ecuación de estado para un gas ideal puede escribirse como [6]

$$P = \frac{Z_1(t)}{V_V(t)} kT. \quad (3.8)$$

Concluimos que ω_{α}^{+} depende de una densidad volumétrica que involucra a $Z_1(t)$ está relacionada al volumen del gas y no al volumen total del recipiente que lo contiene.

3.1.3. Nucleación.

Imaginemos que se tiene un agregado de clase α . En la figura (3.1) se tiene un esquema de cuáles son los ritmos de formación ω que intervienen en el cambio de la concentración Z_α entre los puntos (a) y (b)¹.

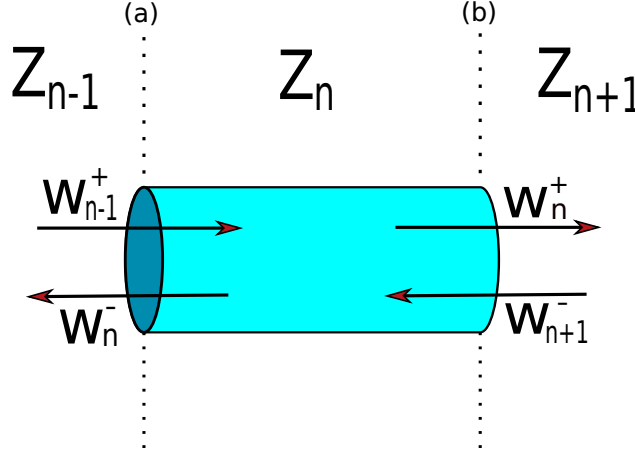


Figura 3.1: Esquema de los ritmos ω_i^j , $i = n - 1, n, n + 1$ y $j = +, -$ que intervienen en el cambio de Z_n entre los puntos (a) y (b).

En el punto (a) de la figura (3.1) se observa que el flujo neto de agregados de clase α , J_α , está dado por

$$J_\alpha(t) = \omega_{\alpha-1}^+ Z_{\alpha-1} - \omega_\alpha^- Z_\alpha. \quad (3.9)$$

Mientras que el flujo neto de agregados en (b) está dado por

$$J_{\alpha+1}(t) = \omega_\alpha^+ Z_\alpha - \omega_{\alpha+1}^- Z_{\alpha+1}. \quad (3.10)$$

Las relaciones (3.9) y (3.10) no son más que las velocidades de reacción que aparecen en la relación (3.6), por lo tanto, se escribe el cambio total de Z_α por unidad de tiempo como la diferencia del flujo entrante y el flujo saliente, es decir

$$\frac{dZ_\alpha(t)}{dt} = J_\alpha(t) - J_{\alpha+1}(t). \quad (3.11)$$

¹Notemos que $\omega = \omega_i^j$ es el ritmo en el que ocurre la i -ésima reacción, en la figura $i = n - 1, n, n + 1$ y $j = +, -$. En la imagen utilizamos n para denotar el tipo del agregado, en el resto del texto utilizaremos el subíndice α .

En el estado estacionario $\frac{dZ_\alpha(t)}{dt} = 0$, lo cual implica que

$$J_0 = J_\alpha(t) = J_{\alpha+1}(t), \quad (3.12)$$

donde J_0 denota la formación de agregados de cualquier clase en el estado estacionario. Entonces se tienen $N - 1$ ecuaciones para J_0 , que son

$$J_0 = \omega_1^+ Z_1 - \omega_2^- Z_2, \quad (3.13)$$

$$J_0 = \omega_2^+ Z_2 - \omega_3^- Z_3, \quad (3.14)$$

$$J_0 = \omega_3^+ Z_3 - \omega_4^- Z_4, \quad (3.15)$$

⋮

$$J_0 = \omega_\alpha^+ Z_\alpha - \omega_{\alpha+1}^- Z_{\alpha+1}, \quad (3.16)$$

⋮

$$J_0 = \omega_{N-1}^+ Z_{N-1} - \omega_N^- Z_N. \quad (3.17)$$

Debido a que hemos supuesto que la supersaturación es constante y no se permite que existan agregados que contengan el número total de átomos, se tiene que $Z_N = 0$ [13]. Reescribimos entonces la ecuación (3.17) como

$$J_0 = \omega_{N-1}^+ Z_{N-1}.$$

Trabajemos ahora con los flujos estacionarios para agregados de clase α . Multiplicando (3.13) por $1/\omega_1^+$ se tiene

$$\frac{1}{\omega_1^+} J_0 = Z_1 - \frac{\omega_2^-}{\omega_1^+} Z_2.$$

Si multiplicamos (3.14) por $\omega_2^-/\omega_1^+\omega_2^+$ obtenemos

$$\frac{\omega_2^-}{\omega_1^+\omega_2^+} J_0 = \frac{\omega_2^-}{\omega_1^+} Z_2 - \frac{\omega_2^- \omega_3^-}{\omega_1^+\omega_2^+} Z_3.$$

Si hacemos lo propio para todas las demás $N - 1$ ecuaciones, de tal forma que multipliquemos la n -ésima ecuación por

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_\alpha^+},$$

obtendremos así

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_\alpha^+} J_0 = \frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_{\alpha-1}^+} Z_\alpha - \frac{\omega_2^- \cdots \omega_{\alpha+1}^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_{\alpha+1}^+} Z_{\alpha+1}.$$

Si sumamos las $N - 1$ ecuaciones y reagrupamos los términos que contienen a J_0 , teniendo en cuenta que $Z_N = 0$, se tiene

$$J_0 \left[\frac{1}{\omega_1^+} + \frac{\omega_2^-}{\omega_1^+ \omega_2^+} + \cdots + \frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_\alpha^+} + \cdots + \frac{\omega_2^- \cdots \omega_{N-1}^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_{N-1}^+} \right] = Z_1.$$

Notemos que podemos reescribir los términos entre paréntesis condensando la notación con ayuda de los operadores de suma y multiplicación como sigue

$$\frac{1}{\omega_1^+} + \frac{\omega_2^-}{\omega_1^+ \omega_2^+} + \cdots + \frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_\alpha^+} + \cdots + \frac{\omega_2^- \cdots \omega_{N-1}^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_{N-1}^+} = \frac{1}{\omega_1^+} + \sum_{n=2}^{N-1} \frac{\prod_{k=2}^n \omega_k^-}{\prod_{k=1}^n \omega_k^+}.$$

De tal forma que el flujo estacionario J_0 como función de los ritmos ω_α^- y ω_α^+ se reescribe como

$$J_0 = Z_1 \left[\frac{1}{\omega_1^+} + \sum_{n=2}^{N-1} \frac{\prod_{k=2}^n \omega_k^-}{\prod_{k=1}^n \omega_k^+} \right]^{-1}. \quad (3.18)$$

La ecuación (3.18) es la expresión general del ritmo de nucleación del estado estacionario.

Ahora analicemos el caso en el que $J_\alpha = 0$. Este es el caso del estado de equilibrio. Usando ésta condición sobre la ecuación (3.9) se sigue que

$$\omega_{\alpha-1}^+ Z_{\alpha-1}^{eq} = \omega_\alpha^- Z_\alpha^{eq}, \quad (3.19)$$

donde Z_α^{eq} denota la concentración de equilibrio de los agregados de clase α en la ausencia de flujo [13]. Reescribiendo la ecuación (3.19) se tiene

$$\frac{\omega_{\alpha-1}^+}{\omega_\alpha^-} = \frac{Z_\alpha^{eq}}{Z_{\alpha-1}^{eq}}, \quad (3.20)$$

relación que es conocida como la ecuación de balance detallado [5].

Si multiplicamos todas las razones entre los ritmos de reacción y por lo tanto las concentraciones de equilibrio desde que $k = 2$ hasta α tenemos

$$\frac{Z_\alpha^{eq}}{Z_1^{eq}} = \frac{Z_2^{eq}}{Z_1^{eq}} \frac{Z_3^{eq}}{Z_2^{eq}} \cdots \frac{Z_\alpha^{eq}}{Z_{\alpha-1}^{eq}} = \prod_{k=2}^{\alpha} \frac{\omega_{k-1}^+}{\omega_k^-}, \quad (3.21)$$

que a su vez se puede reescribir como

$$\frac{Z_\alpha^{eq}}{Z_1^{eq}} = \frac{\prod_{k=1}^{\alpha} \omega_k^+}{\prod_{k=2}^{\alpha} \omega_k^-}. \quad (3.22)$$

Sustituyendo esta última relación en la ecuación para el ritmo de nucleación del estado estacionario (3.18) obtenemos finalmente

$$J_0 = Z_1 \left[\frac{1}{\omega_1^+} + \sum_{n=2}^{N-1} \frac{Z_1^{eq}}{Z_\alpha^{eq}} \right]^{-1}. \quad (3.23)$$

La expresión (3.23) es muy interesante ya que nos dice que podemos encontrar el flujo de formación de agregados en el estado estacionario a partir de la concentración inicial de las moléculas de vapor dado el ritmo de la primera reacción bimolecular.

Los ritmos de las reacciones bimoleculares ω_α indican cómo se está formando el agregado de clase α . Lo que físicamente se tiene son partículas adhiriéndose una a una al agregado. Si analizamos el problema desde el punto de vista de la física clásica, lo que ocurren son colisiones entre los agregados y las partículas que los rodean.

Los ritmos de formación de agregados de clase α a partir de agregados de clase $\alpha - 1$ son proporcionales al número de colisiones N_c entre los agregados y las partículas a su alrededor. Es decir, para el caso de crecimiento del agregado

$$\omega_{\alpha-1}^+ \propto N_c. \quad (3.24)$$

Para el decaimiento de agregados también se cumple una relación similar dada por

$$\omega_\alpha^- \propto N_d, \quad (3.25)$$

donde denotamos por N_d al número de colisiones que originan el decaimiento.

Un resultado importante de la física estadística es el conteo del número total de colisiones N_c que ocurren por unidad de área y a una presión P entre partículas de masa m y el agregado. Este número está dado por [12]

$$N_c = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}},$$

donde T es la temperatura del sistema y k es la constante de Boltzmann. Para el decaimiento de agregados se tiene que

$$N_d = \frac{P_\alpha}{(2\pi mkT)^{1/2}};$$

P_α es el equivalente de la presión interna de una gota.

La constante de proporcionalidad para las relaciones (3.24) y (3.25) es el área donde ocurren las colisiones. En el caso del crecimiento de agregados se denota por $S_{\alpha-1}$ al área de colisión.

Intuitivamente uno pensaría que los ritmos de formación de agregados de clase $\alpha - 1$ a partir de agregados de clase α deberían tomar como constante de proporcionalidad a la superficie S_α , pero el hecho es que mientras que el agregado de clase α pierde una partícula su superficie se encoge, por lo que se considera a $S_{\alpha-1}$ como la constante de proporcionalidad adecuada para este proceso.

Sustituyendo las relaciones anteriores para N_c y N_d en las ecuaciones (3.24) y (3.25) y tomando en cuentas el factor de proporcionalidad $S_{\alpha-1}$, obtenemos

$$\omega_{\alpha-1}^+ = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} S_{\alpha-1}, \quad (3.26)$$

$$\omega_\alpha^- = \frac{P_\alpha}{(2\pi mkT)^{1/2}} S_{\alpha-1}. \quad (3.27)$$

Notemos que la razón entre los ritmos ω_α^- y $\omega_{\alpha-1}^+$ está dada por

$$\frac{\omega_\alpha^-}{\omega_{\alpha-1}^+} = \frac{P_\alpha}{P}. \quad (3.28)$$

En la sección anterior se encontró la relación para la supersaturación de Thomson-Gibbs que lleva a una relación para las presiones del agregado P_r y el medio P_∞ . Suponiendo que el medio es infinitamente grande, tenemos entonces que

$$P_r = P_\infty \exp\left(\frac{2\sigma v_a}{rkT}\right), \quad (3.29)$$

donde r es el radio del agregado. A $\Gamma = 2\sigma v_a/kT$ se le llama constante de Thomson-Gibbs, donde v_a es el volumen molar del agregado.

Por lo tanto reescribimos la relación (3.28) tomando r_α como el radio del agregado de clase α y r^* el radio del agregado crítico $\alpha - 1$,

$$\frac{\omega_\alpha^-}{\omega_{\alpha-1}^+} = \exp\left[\frac{2\sigma v_a}{kT} \left(\frac{1}{r_\alpha} - \frac{1}{r^*}\right)\right]. \quad (3.30)$$

Reemplazando los radios r_α y r^* por el número de átomos $n = 4\pi r^3/3v_a$, del agregado de clase α y n^* el número crítico de átomos² se tiene finalmente

$$\frac{\omega_\alpha^-}{\omega_{\alpha-1}^+} = \exp\left[\frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{4\pi v_a^2}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{n^{1/3}} - \frac{1}{n^{*1/3}}\right)\right]. \quad (3.31)$$

²Nos referimos al número suficiente de átomos para formar completamente un núcleo. En realidad el agregado puede tener más átomos pero n^* es el número mínimo necesario para que sea estable.

Utilizando esta relación en la ecuación (3.21) se obtiene

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \cdots \omega_{\alpha-1}^+} = \exp \left[\frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{4\pi v_a^2}{3} \right)^{1/3} \sum_{n'=1}^n \left(\frac{1}{n'^{1/3}} - \frac{1}{n'^{*1/3}} \right) \right]. \quad (3.32)$$

Si aproximamos la suma $\sum_{n'=1}^n$ por la integral tenemos

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \cdots \omega_{\alpha-1}^+} = \exp \left[\frac{2\sigma}{kT} \left(\frac{4\pi v_a^2}{3} \right)^{1/3} \left(\frac{3n^{2/3}}{2} - \frac{n}{n^{*1/3}} \right) \right]. \quad (3.33)$$

Simplificando la relación anterior se tiene finalmente que

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \cdots \omega_{\alpha-1}^+} = \exp \left[\frac{\sigma}{kT} \left(\frac{4\pi v_a^2}{3} \right)^{1/3} \left(3n^{2/3} - 2 \frac{n}{n^{*1/3}} \right) \right]. \quad (3.34)$$

3.1.4. Nucleación homogénea.

Analicemos la termodinámica del problema. El recipiente mencionado en la sección anterior se encuentra a P y T constantes por lo que analizaremos su energía libre de Gibbs G . La energía libre de Gibbs del vapor G_v está dada por

$$G_v = n_v \mu_v, \quad (3.35)$$

donde n_v es el número de partículas en estado vapor y μ_v su potencial químico. Por otro lado la energía libre de Gibbs del complejo agregado-vapor G_a se escribe

$$G_a = (n_v - n_a) \mu_v + n_a \mu_a + 4\pi \sigma r^2. \quad (3.36)$$

Si tomamos la diferencia de las energías libres $\Delta G = G_a - G_v$ se tiene

$$\Delta G = -n_a \Delta \mu + 4\pi \sigma r^2, \quad (3.37)$$

donde $\Delta \mu = \mu_a - \mu_v$ es la supersaturación del sistema. El número de partículas en el agregado n_a se puede escribir en términos del volumen molecular del mismo como $n_a = 4\pi r^3 / 3v_a$, por lo que la ecuación (3.37) se reescribe como

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3v_a} \Delta \mu + 4\pi \sigma r^2. \quad (3.38)$$

La relación (3.38) tiene una fuerte dependencia con el radio r , el primer término de la relación anterior va como el volumen y el segundo término como la superficie del agregado.

La gráfica de la energía libre como función del radio se puede observar en la figura (3.2).

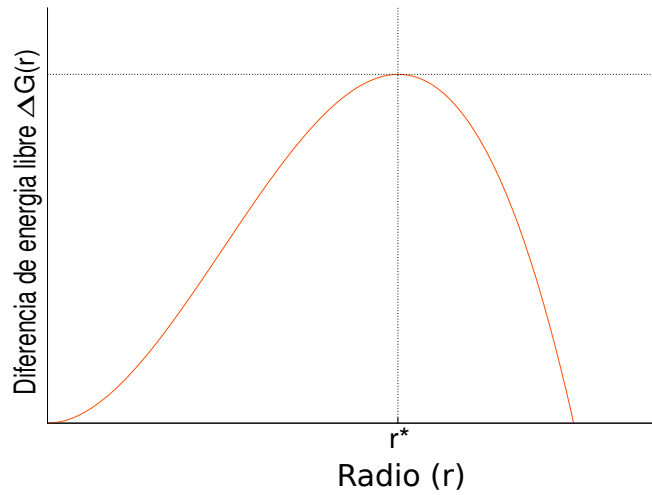


Figura 3.2: Dependencia de la diferencia de la energía libre del agregado con el radio. En la gráfica se marca el radio máximo r^* que la función alcanza. Si el radio del agregado r es menor que r^* la tendencia es a colapsar, mientras que si $r > r^*$ la tendencia es de crecimiento.

Si calculamos las primeras dos derivadas de $\Delta G(r)$ para buscar los puntos críticos se tiene

$$\frac{d\Delta G(r)}{dr} = -\frac{4\pi}{v_a} \Delta\mu r^2 + 8\pi\sigma r, \quad (3.39)$$

$$\frac{d^2\Delta G(r)}{dr^2} = -\frac{8\pi}{v_a} \Delta\mu r + 8\pi\sigma. \quad (3.40)$$

Ahora de la ecuación (3.39) se tiene que el punto crítico está en

$$r^* = \frac{2\sigma v_a}{\Delta\mu}, \quad (3.41)$$

y es una cantidad positiva ya que para que el agregado sea estable se necesita que $\Delta\mu > 0$. Además es el máximo de la función pues para que la segunda

derivada, ecuación (3.40), sea menor que 0 se necesita que

$$\frac{\Delta\mu}{v_a} r^* - \sigma > 0.$$

La importancia de haber encontrado el radio máximo r^* radica en que ahora sabemos como es la tendencia de crecimiento del agregado. Esto es, si el radio de un agregado r es menor que el radio crítico r^* entonces la tendencia del agregado es a colapsar ya que la energía libre ΔG debe minimizarse. Sin embargo, cuando $r > r^*$ la tendencia del agregado es de crecimiento, asegurando la minimización de ΔG . Si sustituimos (3.41) en (3.38) se obtiene que el valor máximo de la energía libre de Gibbs es

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v_a^2 \sigma^3}{3 \Delta\mu^2}. \quad (3.42)$$

El valor de ΔG^* es la magnitud de la barrera de potencial que se debe sobrepasar para que ocurra la formación del agregado.

Para reescribir la relación (3.38) en términos de ΔG^* y r^* , sigamos el siguiente procedimiento. Primero reescribamos la supersaturación de (3.41) en términos de r^* que es

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma v_a}{r^*}.$$

Sustituyendo la expresión anterior en (3.38) se obtiene

$$\Delta G = 4\pi\sigma \left(r^2 - \frac{2r^3}{3r^*} \right),$$

multiplicando por $3r^{*2}/3r^{*2}$ se sigue que

$$\Delta G = 4\pi\sigma \left[\frac{r^{*2}}{3} \right] \left[\frac{3}{r^{*2}} \right] \left(r^2 - \frac{2r^3}{3r^*} \right).$$

Reescribiendo $r^{*2}/3$ a partir de la definición (3.41) resulta que

$$\Delta G = 4\pi\sigma \left[\frac{4\sigma^2 v_a^2}{3\Delta\mu^2} \right] \left[\frac{3}{r^{*2}} \right] \left(r^2 - \frac{2r^3}{3r^*} \right).$$

Simplificando y utilizando (3.42) se obtiene finalmente que

$$\Delta G(r) = \Delta G^* \left[3 \left(\frac{r}{r^*} \right)^2 - 2 \left(\frac{r}{r^*} \right)^3 \right]. \quad (3.43)$$

Recordemos que el número de átomos α lo podemos escribir en términos del radio como $n = 4\pi r^3/3v_a$ por lo que la relación anterior la podemos escribir como

$$\Delta G(n) = \Delta G^* \left[3 \left(\frac{n}{n^*} \right)^{2/3} - 2 \left(\frac{n}{n^*} \right) \right]. \quad (3.44)$$

El reescribir la energía libre en términos del número de partículas α es muy útil ya que es muy natural usar $G = G(n)$ debido a las condiciones del problema.

3.1.5. Nucleación homogénea y ritmo de reacción.

En esta subsección mostraremos la relación existente entre los análisis realizados en las dos subsecciones anteriores, en particular, encontraremos la expresión del ritmo de nucleación en términos de la energía de Gibbs crítica. Para lograr este objetivo revisemos la ecuación (3.34) dada por

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \cdots \omega_{\alpha-1}^+} = \exp \left[\frac{\sigma}{kT} \left(\frac{4\pi v_a^2}{3} \right)^{1/3} \left(3n^{2/3} - 2 \frac{n}{n^{*1/3}} \right) \right].$$

Veamos el argumento $A' = A/kT$ de la exponencial sin tomar en cuenta kT , es decir fijémonos en A .

Multipliquemos A por $n^{*2/3}/n^{*2/3}$,

$$A = \frac{n^{*2/3}}{n^{*2/3}} \sigma \left(\frac{4\pi v_a^2}{3} \right)^{1/3} \left(3n^{2/3} - 2 \frac{n}{n^{*1/3}} \right).$$

Como $n^* = 4\pi r^{*3}/3v_a$ y a partir de la relación (3.41) se escribe $n^{*2/3}$ como

$$n^{*2/3} = \left(\frac{32\pi v_a^2}{3} \right)^{2/3} \frac{\sigma^2}{\Delta\mu^2}.$$

Por lo que podemos reescribir A como

$$A = \frac{\sigma^2}{\Delta\mu^2} \left(\frac{32\pi v_a^2}{3} \right)^{2/3} \left(\frac{4\pi v_a^2}{3} \right)^{1/3} \frac{\sigma}{n^{*2/3}} \left[3n^{2/3} - 2 \frac{n}{n^{*1/3}} \right].$$

Simplificando se tiene que

$$A = \left(\frac{16\pi v_a^2}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta\mu^2} \right) \left[3 \left(\frac{n}{n^*} \right)^{2/3} - 2 \left(\frac{n}{n^*} \right) \right].$$

Si comparamos el anterior resultado con la ecuación (3.44) y se reescribe la ecuación (3.34) se tiene finalmente que

$$\frac{\omega_2^- \cdots \omega_\alpha^-}{\omega_1^+ \cdots \omega_{\alpha-1}^+} = \exp \left[\frac{\Delta G}{kT} \right]. \quad (3.45)$$

El resultado anterior es muy interesante ya que nos dice que la distribución de los ritmos de reacción en la nucleación tiene dependencia exponencial y que está relacionada al cambio en la energía libre de Gibbs. La relación (3.45) en cinética química es llamada la exponencial de Arrhenius e indica la dependencia del ritmo de la reacción química con la temperatura T . Nosotros llamaremos a este resultado el ritmo de nucleación normalizado.

Normalmente se escribe el ritmo de nucleación, J , de tal forma que

$$J = \exp \left[\frac{\Delta G}{kT} \right]. \quad (3.46)$$

El ritmo de nucleación normalizado en el estado estacionario, para la ecuación (3.45), depende únicamente de la energía libre de Gibbs crítica como

$$J_0 = \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} \right]. \quad (3.47)$$

Esta última relación es muy importante y la usaremos en el capítulo 4.

3.2. Sobre la teoría de Becker y Döring.

En 1935 Becker y Döring calcularon el ritmo de nucleación de gotas de líquido en vapor para un proceso estacionario. Estableciendo así el proceso Becker/Döring, donde las gotas de líquido crecen o se colapsan exclusivamente por evaporización y condensación de átomos individuales o moléculas. En la sección anterior, estudiamos el proceso Becker/Döring, y llegamos a la relación de Arrhenius para el ritmo de las reacciones bimoleculares que se llevan a cabo en la nucleación. En esta sección estudiaremos con detalle la teoría de nucleación Becker/Döring, haciendo incapié en las razones físicas que dictan el proceso de nucleación.

Recordemos que en el sistema propuesto N es el número total de átomos. Presentamos anteriormente que una suposición fuerte es la no existencia de agregados con N átomos. Según el artículo de Dreyer y Duderstadt [6], esta suposición es un tanto artificial pero medular para resolver problemas de convergencia de sumas infinitas y así facilitar la solución numérica del problema.

De esta suposición se obtienen dos relaciones importantes

$$\omega_N^+ = 0 \text{ y } Z(t, N) = 0, \quad (3.48)$$

donde ω_N^+ es el ritmo de condensación del agregado con N átomos y $Z(t, N)$ nos dice cual es el número de precipitados con N átomos a cualquier tiempo. Denotamos por ω_N^+ el proceso de condensación y ω_N^- el de evaporización. Escribimos $Z(t, \alpha)$ para denotar explícitamente la concentración del agregado que contiene α partículas. En esta nueva notación el sistema Becker/Döring se escribe como sigue

$$\begin{aligned} \frac{dZ(t, \alpha)}{dt} = & \omega_{\alpha-1}^+ Z(t, \alpha - 1) - \omega_{\alpha}^- Z(t, \alpha) \\ & - \omega_{\alpha}^+ Z(t, \alpha) + \omega_{\alpha+1}^- Z(t, \alpha + 1), \end{aligned} \quad (3.49)$$

para $\alpha = 2, \dots, N$.

La formulación de relaciones constitutivas que sean acordes a la segunda ley de la termodinámica es un problema sutil. El no hacer este tratamiento correctamente lleva a una violación de la misma [6]. Becker y Döring realizaron el análisis de la nucleación en 1935, mucho antes de que S. R. de Groot et al. [5] desarrollaran, utilizando las ideas de Onsager en los años 30 y de Prigogine en los 40, un estudio formal de la teoría de Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), que ocurrió alrededor de los años 50. Sin embargo, el trabajo realizado por Becker y Döring es consistente con la TIL. Trabajos posteriores realizados por J. M. Ball, J. Carr y O. Penrose retoman el trabajo de Becker y Döring, desarrollando herramientas matemáticas muy fuertes como la función de Lyapunov, pero que no son completamente consistentes con la TIL [6].

De acuerdo al trabajo hecho por Dreyer y Duderstadt [6], para hacer un análisis termodinámicamente correcto es necesario definir una energía libre \mathcal{A} llamada disponibilidad (availability). La definición de \mathcal{A} está dada en términos de la energía interna E , la presión externa p_0 y la temperatura del sistema T_0 como

$$\mathcal{A} = E - T_0 S + p_0 V. \quad (3.50)$$

Esta nueva función termodinámica es muy parecida a la energía libre de Gibbs. Además $\mathcal{A} = \mathcal{A}(t)$, por lo que tiene sentido escribir la derivada de \mathcal{A} respecto de t , que por segunda ley de la termodinámica debe ser

$$\frac{d\mathcal{A}}{dt} \leq 0. \quad (3.51)$$

La relación anterior (3.51) es consistente con la idea central de la TIL que es que la producción de entropía sea siempre positiva

$$\sigma \geq 0. \quad (3.52)$$

En el siguiente capítulo indagaremos en el significado de la expresión dada por (3.52) y estudiaremos los conceptos básicos de la TIL.

3.2.1. Disponibilidad en un sistema de muchos agregados.

Sea \mathcal{A}_α la energía libre disponible de un sistema que contiene un sólo agregado con α moléculas y fijemos la disponibilidad para un sistema de una sola gota con una sola molécula $\mathcal{A}_1 = 0$. Se escribe la energía libre disponible de un sistema de muchos agregados como

$$\mathcal{A} = \sum_{\alpha=1}^N Z(t, \alpha) \mathcal{A}_\alpha + kT \sum_{\alpha=1}^N Z(t, \alpha) \ln \left(\frac{Z(t, \alpha)}{N_D(t)} \right), \quad (3.53)$$

donde

$$N_D(t) = \sum_{\alpha=1}^N Z(t, \alpha). \quad (3.54)$$

La función $N_D(t)$ da el número total de agregados en el sistema a cualquier tiempo t , es decir, la concentración de agregados [6]. La primera contribución es debida a la suma de las energías libres disponibles de sistemas de un solo agregado, y el segundo término indica la entropía de mezclados de un sistema que consiste en N especies químicas diferentes.

La forma final de \mathcal{A}_α está dada por el sistema que estemos analizando. Por ejemplo, en el sistema de formación de sólidos en líquidos en el que hay una interface, \mathcal{A}_α está dada por

$$\mathcal{A}_\alpha = N_0(m_\alpha^S g_\alpha^S - m_0^S g_0^S) + \alpha(m_\alpha^L g_\alpha^L - m_\alpha^S g_\alpha^S) + \omega_\alpha^I, \quad (3.55)$$

donde m_α^S es la masa atómica media de los subsistemas en estado sólido, m_0^S es la masa atómica media de los subsistemas puramente sólidos y g_α^L , g_α^S denotan las energías libres de Gibbs específicas; S denota sólido, L líquido e I la interface. La función ω_α^I se refiere a los esfuerzos de los que es objeto la interface y está dada por

$$\omega_\alpha^I = \frac{4\pi}{3} \sigma r_\alpha^2 + \sigma_{r_\alpha}^{\langle rr \rangle} \frac{4\pi}{3} r_\alpha^3, \quad (3.56)$$

que es válido para toda $\alpha \geq 2$. Aquí σ es la tensión superficial y $\sigma_{r_\alpha}^{(rr)}$ es la parte sin traza del tensor de esfuerzos en $r = r_\alpha$.

Los procesos termodinámicos aquí presentados son debidos a 4 procesos fundamentales. Se deben a reacciones químicas que determinan la transformación de la materia en el sistema y además están involucrados procesos de difusión, procesos que determinan el movimiento de las interfaces y finalmente procesos mecánicos, que determinan las componentes del tensor de esfuerzos, la presión del líquido y las densidades molares de las sustancias involucradas [6]. En procesos a altas temperaturas es razonable asumir que se establece en el sistema, equilibrio entre los procesos de reacción y difusión, por lo que la dinámica del sistema involucra exclusivamente al movimiento de la interfase. Si quisieramos considerar un sistema a bajas temperaturas, de tal forma que no exista un equilibrio de reacción difusión, es necesario agregar a la expresión (3.55) los términos adecuados.

Capítulo 4

Termodinámica Irreversible Lineal.

Hemos mencionado antes la importancia que tiene en nuestro análisis el estudio de la Termodinámica Irreversible Lineal (TIL), por lo que en esta sección presentaremos los conceptos básicos de la TIL y dirigiremos nuestro estudio a encontrar las ecuaciones de reacción difusión. Para esto debemos empezar por definir qué es un proceso irreversible.

Cuando un sistema macroscópico es llevado fuera de equilibrio termodinámico debido a una perturbación externa o a una fluctuación interna, aparecen en él mecanismos que tienden a llevarlo de regreso al equilibrio. Para que el equilibrio se alcance es necesario esperar a que pase cierto tiempo de relajación τ , que depende de la naturaleza del sistema y del tipo de perturbación del que fue objeto. Si esperamos un tiempo suficientemente largo, $t \gg \tau$, el sistema llega a un estado en el que las variables macroscópicas que lo caracterizan no dependen del tiempo. En el estudio de la termodinámica de equilibrio, el estado de los sistemas se caracteriza por un número pequeño de variables, llamadas variables de estado. Las variables de estado son atributos medibles macroscópicos [16].

A diferencia de la termodinámica de equilibrio, en la termodinámica de no equilibrio las variables de estado son campos. Lo que esto quiere decir, es que todas las variables de estado presentan una dependencia con la posición \vec{r} y el tiempo t , así, decimos que la temperatura es un campo si $T = T(\vec{r}, t)$. En este contexto, los potenciales termodinámicos como la energía interna U o la energía libre de Helmholtz F , que tienen dependencia con el volumen V , la temperatura T , el número de partículas N y la entropía S , tienen además dependencia espacial y temporal.

La TIL, al igual que la termodinámica de equilibrio está basada en la ley de conservación de energía y la segunda ley de la termodinámica. Es la teoría que da sustento a la descripción de procesos de transporte y da un fundamento teórico a leyes empíricas como la ley de Fourier, la ley de Ohm y la ley de Fick, entre otras.

Recordemos que la termodinámica estudia el cambio de la entropía de los sistemas. En general el cambio de entropía puede ser debido al intercambio de energía, en forma de trabajo o calor, con los alrededores o debido a procesos internos. El cambio total de entropía esta dado por

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (4.1)$$

donde $d_e S$ representa el intercambio de energía, trabajo y materia con los alrededores y $d_i S$ es el cambio de entropía debido a procesos irreversibles [14]. La segunda ley de la termodinámica establece que $d_i S$ debe ser siempre creciente, $d_i S \geq 0$. Mientras que $d_e S$ puede ser una cantidad positiva o negativa, dependiendo de las interacciones del sistema con los alrededores.

Se define el ritmo de producción de entropía de un sistema $\tilde{\sigma}$ como el cambio de $d_i S$ respecto el tiempo, es decir,

$$\tilde{\sigma} = \frac{d_i S}{dt} \geq 0. \quad (4.2)$$

Por tanto, la producción de entropía de un sistema es siempre no negativa. La producción de entropía juega un papel medular en el estudio de la TIL.

La TIL tiene como fundamento la hipótesis de equilibrio local, que dice que la evolución del sistema puede ser estudiada si todas las relaciones termodinámicas, que sirven para describir sistemas en equilibrio, pueden ser aplicadas para las variables termodinámicas asignadas a un elemento de volumen [14].

4.1. Leyes de conservación.

Es importante notar que la primera ley de la termodinámica da pie a leyes de conservación. En el contexto de la TIL las cantidades físicas, como la masa, el momento, la energía y la entropía, son estudiadas mediante sus ecuaciones de balance. A continuación presentaremos un resumen de estas cuatro leyes. Un análisis detallado del procedimiento matemático necesario para obtenerlas las podemos encontrar en las referencias [5] y [16].

4.1.1. Conservación de la masa.

En un sistema con n componentes el ritmo de cambio de masa del k -ésimo componente en un volumen V es

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_k dV = \int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV, \quad (4.3)$$

donde ρ_k es la densidad de masa por unidad de volumen de la k -ésima componente, ρ_k es una función de la posición y del tiempo, es decir, $\rho_k = \rho_k(\vec{r}, t)$. Además ρ_k satisface la relación

$$\rho = \sum_{k=1}^N \rho_k. \quad (4.4)$$

En un sistema en el que no ocurren reacciones químicas, la relación (4.3) es igual al flujo de materia del componente k en el volumen V a través de una superficie S , esto es,

$$\int_V \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = - \int_S \rho_k \vec{v}_k \cdot d\vec{S}, \quad (4.5)$$

donde $\vec{v}_k = \vec{v}_k(\vec{r}, t)$ es la velocidad de la componente k -ésima en el espacio al tiempo t , $-d\vec{S}$ es la diferencial de superficie y esta definida por $-\hat{n}dS$ y el signo menos es debido a la forma en que tomamos la normal n a la superficie.

Usando el teorema de Gauss en (4.5) obtenemos,

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \vec{v}_k), \quad (4.6)$$

que es válida para cualquier volumen arbitrario V .

Cuando en el sistema hay reacciones químicas tenemos que agregar un término asociado a la producción de masa de la componente k -ésima en el volumen V . Esto es

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \vec{v}_k) + \sum_{i=1}^R \nu_{ki} \omega_i, \quad (4.7)$$

donde R es el número de reacciones químicas, el término $\sum \nu_{ki} \omega_i$ es la producción de k en la i -ésima reacción, ν_{ki} es el coeficiente estequiométrico respectivo y ω_i es la velocidad (ritmo) de la reacción química. La relación (4.7) es conocida como la ecuación de continuidad e indica el balance de masa en un sistema en el que ocurren reacciones químicas.

4.1.2. Conservación de momento.

En el sistema de n componentes necesitamos saber cómo es la relación entre la aceleración de los componentes y las fuerzas que actúan sobre ellos. Para ello es necesario hacer un balance de momento. Las fuerzas que actúan sobre los componentes del sistema son esencialmente dos, las fuerzas de superficie, como los esfuerzos viscosos y las fuerzas de cuerpo, como la gravedad. Un balance de momento tiene el siguiente esquema

$$\text{Aceleración} = \text{Fuerza de superficie} + \text{Fuerzas de cuerpo}. \quad (4.8)$$

El balance de momento está dado por

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbb{P} + \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k, \quad (4.9)$$

donde del lado derecho de la igualdad tenemos la componente de la aceleración baricéntrica del sistema y del lado izquierdo \mathbb{P} representa las componentes cartesianas del tensor de presiones, que corresponden a las fuerzas de superficie, \vec{F}_k es la fuerza por unidad de masa ejercida por un campo externo sobre la componente k -ésima [16]. En general, \mathbb{P} es un tensor con simetría no definida. Esto depende de la forma de las partículas que constituyen el medio. En la aproximación de partículas esféricas se puede considerar simétrico [5].

Balance de energía cinética y potencial.

Dos ecuaciones de balance de energía surgen naturalmente al explorar un poco más la ecuación de balance de momento (4.9), la ecuación de balance de energía cinética y potencial.

Obtener la ecuación de balance de energía cinética no es muy difícil. Es necesario partir de la ecuación (4.9) y multiplicarla por la velocidad de las partículas v_α . En notación de índices se escribe

$$\rho v_\alpha \frac{dv_\alpha}{dt} = -v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\beta\alpha} + \rho_k v_\alpha F_{k\alpha}, \quad (4.10)$$

donde conviene notar que índices repetidos implican suma y que el término para las fuerzas va sumado desde que $k = 1$ hasta n . Posteriormente, después de realizar el álgebra adecuada, expresamos el balance de energía cinética como

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\nabla \cdot \left[\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \mathbb{P} \cdot \vec{v} \right] + \mathbb{P} : \nabla \vec{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{v}. \quad (4.11)$$

Para deducir la ecuación de balance de energía potencial es necesario tomar en cuenta la ecuación de balance de momento y la conservación de la energía potencial en una reacción química

$$\sum_{k=1}^R \Psi_k \nu_{kj} = 0, \quad (4.12)$$

donde Ψ_k es la energía potencial que siente cada partícula dentro del sistema. Combinando estas dos relaciones se obtiene la ecuación de balance de energía potencial

$$\frac{\partial \rho \Psi}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho \Psi \vec{v} + \sum_{k=1}^n \Psi_k \vec{J}_k \right) - \sum_{k=1}^n \rho_k \vec{F}_k \cdot \vec{v} - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k. \quad (4.13)$$

donde Ψ es la energía potencial total, $\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v})$, con \vec{v} la velocidad del centro de masa.

Como corolario de (4.11) y (4.13), si las sumamos obtenemos la ecuación de evolución de la energía mecánica dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho \left(\frac{1}{2} v^2 + \Psi \right) = -\nabla \cdot \left[\rho \left(\frac{1}{2} v^2 + \Psi \right) \vec{v} + \mathbb{P} \cdot \vec{v} + \sum_{k=1}^n \Psi_k \vec{J}_k \right] \\ + \mathbb{P} : \nabla \vec{v} - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k, \end{aligned} \quad (4.14)$$

donde la energía mecánica del sistema e_{mec} esta definida como

$$\mathbf{e}_{mec} = \frac{1}{2} v^2 + \Psi, \quad (4.15)$$

La relación (4.14) expresa que la suma de la energía cinética y la potencial no se conserva, pues hay dos términos fuente en el lado derecho de la ecuación (4.14).

4.1.3. Balance de energía.

La energía total de un sistema E debe considerar a la energía interna y se puede escribir como

$$E = \frac{1}{2} v^2 + \Psi + U. \quad (4.16)$$

Desde el punto de vista macroscópico se considera que la relación anterior es la definición de la energía interna específica, U . Microscópicamente, U

contiene las contribuciones de la agitación térmica y las interacciones de corto alcance entre las partes que componen al sistema [16].

Definimos el flujo de energía \vec{J}_E como

$$\vec{J}_E = \mathbb{P} \cdot \vec{v} + \sum_{k=1}^n \Psi_k \vec{J}_k + \vec{J}_q, \quad (4.17)$$

donde \vec{J}_q es el flujo de calor en el sistema. El flujo total de energía \vec{J}_E incluye un término convectivo $\mathbb{P} \cdot \vec{v}$ debido al trabajo mecánico ejercido sobre el sistema por las fuerzas de superficie, un flujo de energía potencial $\sum \Psi_k \vec{J}_k$ debido a la difusión de las k componentes en un campo de fuerzas y finalmente un flujo de calor \vec{J}_q . Dada la definición de \vec{J}_E se encuentra que la ecuación de balance de energía interna en el sistema es

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho U = -\nabla \cdot [\rho U \vec{v} + \vec{J}_q] - \mathbb{P} : \nabla \vec{v} + \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k. \quad (4.18)$$

Normalmente se reescribe la ecuación utilizando la definición del tensor de esfuerzos que es

$$\mathbb{P} = p\mathbb{I} + \mathbf{\Pi}, \quad (4.19)$$

donde \mathbb{I} es el tensor identidad. Finalmente a la ecuación de balance de energía interna

$$\rho \frac{dU}{dt} = \rho \frac{dq}{dt} - \frac{d\nu}{dt} - \nu \mathbf{\Pi} : \vec{v} + \nu \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k, \quad (4.20)$$

donde $\nu = \rho^{-1}$ es el volumen específico y satisface que

$$\rho \frac{d\nu}{dt} = \nabla \cdot \vec{v}. \quad (4.21)$$

Nótese que $\frac{d}{dt}$ es la derivada material que se define por

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla.$$

Balance de entropía.

Para encontrar la ecuación de balance de entropía debemos partir del cambio temporal en el cambio total de entropía, esto es

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}. \quad (4.22)$$

En un volumen arbitrario V la entropía contenida es

$$S = \int_V \rho S dV. \quad (4.23)$$

El intercambio de entropía con los exteriores se da a través de un flujo \vec{J}_S que cruza la superficie S que encierra el volumen V . De tal forma que

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_S \vec{J}_S \cdot \hat{n} dS, \quad (4.24)$$

donde $\hat{n} dS$ es el vector normal a la superficie.

Además sabemos que el ritmo de producción de entropía en términos de su densidad σ esta dada por¹

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV. \quad (4.25)$$

Si sustituimos las ecuaciones (4.23), (4.24) y (4.25) en (4.22) y utilizamos la ley de Gauss obtenemos finalmente la ecuación de balance de entropía que es

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho s + \nabla \cdot \vec{J}_S - \sigma = 0. \quad (4.26)$$

En términos de la derivada material reescribimos la ecuación (4.26) como

$$\rho \frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_S + \sigma. \quad (4.27)$$

La ecuación de balance de entropía (4.27), junto con las ecuaciones de balance de masa, energía y momento, constituyen la base de la termodinámica irreversible lineal.

Para encontrar la forma explícita del flujo de entropía \vec{J}_S y la densidad de producción de entropía σ se parte de la primera ley de la termodinámica, $T ds = du - \sum \mu_k dn_k$, que para sistemas fuera de equilibrio está dada por

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} \frac{\partial n_k}{\partial t}. \quad (4.28)$$

Utilizando la ecuación de continuidad (4.7) y la ecuación de balance de energía interna (4.18), se reescribe la ecuación (4.28) como

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_u}{T} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k \vec{J}_k}{T} \right) = \vec{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_{i=1}^R \frac{A_i \nu_i}{T}, \quad (4.29)$$

¹La relación que hay entre σ y $\tilde{\sigma}$ se da mediante la relación $\tilde{\sigma} = \int_V \sigma dV$.

donde A_i es la afinidad de la reacción química y se define como

$$A_i = \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_{ki}. \quad (4.30)$$

Comparando la relación (4.28) con la relación (4.29) podemos identificar como

$$\vec{J}_s = \left(\frac{\vec{J}_u}{T} - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k \vec{J}_k}{T} \right), \quad (4.31)$$

al flujo de entropía y como

$$\sigma = \vec{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} + \sum_{i=1}^R \frac{A_i \nu_i}{T} \geq 0, \quad (4.32)$$

a la densidad de producción de entropía.

Esto permite clasificar los flujos y fuerzas termodinámicas que actúan sobre el sistema. Para las reacciones químicas, por ejemplo, el flujo termodinámico es la velocidad de reacción ν_i , mientras que la fuerza termodinámica está dada por el cociente de la afinidad y la temperatura A_i/T . El flujo de difusión \vec{J}_k tiene como fuerza termodinámica al gradiente del potencial químico entre la temperatura $-\nabla \mu_k/T$. Todo flujo termodinámico \vec{J}_α tiene asociada una fuerza termodinámica \vec{F}_α . Lo cual permite escribir la densidad de producción de entropía como la suma de las fuerzas por los flujos, esto es

$$\sigma = \sum_{\alpha} \vec{F}_\alpha \cdot \vec{J}_\alpha. \quad (4.33)$$

4.2. Leyes fenomenológicas lineales.

Cuando un sistema está cerca del equilibrio, se puede generar una teoría general basada en las relaciones lineales entre las fuerzas termodinámicas y los flujos termodinámicos [14].

Las fuerzas termodinámicas producen los flujos. En equilibrio, todas las fuerzas y los flujos desaparecen, por lo que podemos decir que los flujos \vec{J}_k son funciones de las fuerzas \vec{F}_k . Esto significa que para regímenes cercanos a cero, los flujos, de ahora en adelante, se suponen como funciones lineales de las fuerzas. De tal forma que

$$\vec{J}_k = - \sum_{\beta} L_{k\beta} \vec{F}_\beta, \quad (4.34)$$

donde $L_{k\beta}$ son constantes llamadas coeficientes fenomenológicos o coeficientes de Onsager.

La ecuación (4.34) implica que en el sistema puede haber una gran cantidad de fuerzas que originen un solo flujo, a este fenómeno se le llama de *efectos cruzado*. Un ejemplo común de los efectos cruzados es la termodifusión, donde las fuerzas involucradas son el gradiente de temperaturas ∇T y el gradiente de concentraciones ∇n_k .

También es posible que sólo exista un tipo de flujo en el sistema. Si es generado por el gradiente de temperaturas, es decir

$$\vec{J}_q = -\kappa \nabla T,$$

tenemos la ecuación de conducción de calor de Fourier, donde κ es el coeficiente de conductividad. Mientras que si el gradiente de concentración genera el flujo,

$$\vec{J}_k = -D_k \nabla n_k,$$

obtenemos la ecuación de difusión de Fick, donde D_k es el coeficiente de difusión. En la siguiente sección se hará un ejemplo detallado del uso de las leyes fenomenológicas lineales, en particular para el proceso de reacción difusión.

4.3. Procesos de reacción difusión.

Lo que vamos a hacer ahora es utilizar los conceptos básicos de la Termodinámica Irreversible Lineal para estudiar un sistema en el que hay dos flujos termodinámicos. Uno es debido a la difusión de sustancias en el medio y otro a las reacciones químicas o de formación que se llevan a cabo en el sistema.

La difusión es un proceso asociado al transporte de masa que tiende a compensar la diferencia de concentración en una solución o suspensión de partículas. El flujo de difusión está dado por la primera ley de Fick que establece que el flujo de materia va de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración, es decir, va como el gradiente de $[c_i]$ que es la concentración de especie i -ésima,

$$\vec{J}_D = -D_i \nabla [c_i], \quad (4.35)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie i -ésima.

Por otro lado, las reacciones químicas o de formación son las que nos indican cómo ocurre la transformación de la materia. En general, en un

sistema pueden haber n partículas y hasta R reacciones químicas, por lo que estudiar este tipo de sistemas es complicado. En la TIL, se escribe la velocidad de la reacción j -ésima ω_j como

$$\omega_j = -K_j \mathcal{A}_j, \quad (4.36)$$

donde K_j es el ritmo de la reacción j -ésima y \mathcal{A}_j la afinidad correspondiente.

La afinidad de una reacción es la fuerza que origina las reacciones químicas. Una afinidad distinta de cero implica que el sistema no está en equilibrio termodinámico y que las reacciones químicas seguirán ocurriendo hasta llevar al sistema al equilibrio [14].

En general si estudiamos un sistema a temperatura T constante en el que ocurren r reacciones químicas y está compuesto por N partículas, la producción de entropía está dada por

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left[\sum_{i=1}^n \vec{J}_i \cdot \frac{\nabla \mu_i}{T} + \sum_{j=1}^r \mathcal{A}_j \omega_j \right], \quad (4.37)$$

donde $i = 1, 2, \dots, n$ es el número de especies en la mezcla, $j = 1, 2, \dots, r$ es el número de reacciones químicas que ocurren, T es la temperatura del sistema, \vec{J}_i es el flujo de difusión y μ_i el potencial químico de la i -ésima especie, \mathcal{A}_j es la afinidad y ω_j la velocidad de la j -ésima reacción.

A partir de (4.37) escribimos las relaciones lineales entre los flujos por especie y por reacción química como sigue

$$\vec{J}_i = -\frac{1}{T} [L_{ii} \nabla \mu_i + \mathbb{L} \mathcal{A}_j], \quad (4.38)$$

$$\omega_j = -\frac{1}{T} [\mathbb{L} \cdot \nabla \mu_i + L_{jj} \mathcal{A}_j], \quad (4.39)$$

donde \vec{J}_i representa el flujo de masa por especie, ω_j el flujo por reacción y \mathbb{L} , L_{ii} y L_{jj} son los denominados coeficientes de Onsager [5].

4.3.1. Principio de Curie-Prigogine.

Si analizamos cuidadosamente las ecuaciones (4.38) y (4.39) notamos que \mathbb{L} es un vector y L_{ii} , L_{jj} son cantidades escalares. Esto implica que las cantidades que tenemos que encontrar tienen un carácter tensorial diferente, lo que complica más nuestro análisis.

La pregunta inmediata es si puede haber acoplamiento entre flujos con carácter tensorial diferente. La respuesta es que sí es posible hacerlo pero en

medios donde no exista simetría espacial, es decir, medios anisotrópicos. Sin embargo, en sistemas isotrópicos, donde las propiedades de equilibrio son las mismas en todas direcciones, no todos los modos de acomplamiento son admisibles [10].

En un medio isótropo las ecuaciones (4.38) y (4.39) se escriben en la forma simplificada

$$\vec{J}_i = -\frac{1}{T} L_{ik} \nabla \mu_i, \quad (4.40)$$

$$\omega_j = -L_{jj} \mathcal{A}_j, \quad (4.41)$$

donde los coeficientes L_{ii} y L_{jj} son cantidades escalares. La razón de este comportamiento es que en un sistema isotrópico un cambio de signo debe mantener todos los coeficientes fenomenológicos invariantes. La condición de no acoplamiento entre cantidades escalares y vectoriales se conoce como el principio de Curie-Prigogine ya que esta basado en el trabajo de Curie que indica las relaciones de causa efecto en sistemas de diferente simetría y fue extendido por Prigogine a sistemas irreversibles [10].

Ejemplo de procesos de reacción difusión en medios isotrópicos.

El problema que vamos a analizar en seguida le llamamos el problema de la *Caja Negra* y consiste en un reactor químico a temperatura T constante que convierte elementos A en B a un ritmo K_+ . Esto es



La razón por la que le llamamos así es porque en realidad no es relevante en el análisis lo que ocurra adentro de la caja, lo que si es importante es reconocer que tenemos dos flujos de materia \vec{J}_A y \vec{J}_B y un flujo de reacción química ω . En la figura (4.1) se esquematiza lo que ocurre en el sistema.

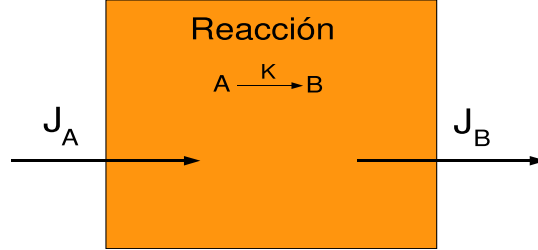


Figura 4.1: Reactor químico que convierte elementos A en B a un ritmo K . Por el lado izquierdo hay un influjo de partículas A y por el lado derecho hay un eflujo de partículas B .

Supongamos que el medio donde ocurre es isotrópico, por lo que escribimos las relaciones lineales para los flujos como sigue

$$\vec{J}_A = -\frac{1}{T} [L_{11}\nabla\mu_A + L_{12}\nabla\mu_B], \quad (4.42)$$

$$\vec{J}_B = -\frac{1}{T} [L_{21}\nabla\mu_A + L_{22}\nabla\mu_B], \quad (4.43)$$

$$\omega = -K_+A. \quad (4.44)$$

Lo que queremos encontrar es la forma que tienen los potenciales químicos en función de la afinidad en el estado estacionario, que se alcanza cuando hacemos el flujo neto de partículas a través del reactor cero, es decir,

$$\frac{d[A_i]}{dt} = 0, \quad (4.45)$$

donde denotamos por A_i a la concentración de la sustancia i -ésima. El sistema está confinado en un volumen V con área de permeación efectiva S , por lo que usando la ecuación de continuidad se tiene

$$\frac{d[A_i]}{dt} = -\int_S \vec{J}_i \cdot \hat{n} dS + \int_V \nu_i \omega dV = 0, \quad (4.46)$$

donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la sustancia i -ésima en la reacción, en este caso $i = A, B$. Por lo tanto podemos escribir la norma del vector \vec{J}_i como función de la velocidad de reacción ω como sigue

$$J_i = \frac{V}{S} \nu_i \omega. \quad (4.47)$$

Usando el resultado de la ecuación (4.47) y el hecho que en la reacción química que estamos tratando $\nu_A = -\nu_B = -1$, se sigue que

$$J_A = -\frac{V}{S}\omega, \quad (4.48)$$

$$J_B = \frac{V}{S}\omega. \quad (4.49)$$

Las ecuaciones (4.42) y (4.43) se pueden invertir de tal forma que se tengan los gradientes de potenciales químicos como función de los flujos, es decir,

$$\nabla\mu_A = T \left\{ -\frac{L_{22}}{\det(\mathbb{L})}\vec{J}_A + \frac{L_{12}}{\det(\mathbb{L})}\vec{J}_B \right\}, \quad (4.50)$$

$$\nabla\mu_B = T \left\{ \frac{L_{21}}{\det(\mathbb{L})}\vec{J}_A - \frac{L_{11}}{\det(\mathbb{L})}\vec{J}_B \right\}, \quad (4.51)$$

donde $\det(\mathbb{L})$ es el determinante de la matriz de coeficientes de Onsager \mathbb{L} definida por

$$\mathbb{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{pmatrix}$$

Si usamos la ecuación (4.44) en las relaciones (4.48) y (4.49) y sustituimos en las ecuaciones (4.50) y (4.51) se tiene finalmente que la norma de los potenciales químicos está dada por

$$|\nabla\mu_A| = - \left\{ \frac{L_{22} + L_{12}}{\det(\mathbb{L})} \right\} \frac{KVT}{S} \mathcal{A}, \quad (4.52)$$

$$|\nabla\mu_B| = - \left\{ \frac{L_{21} - L_{11}}{\det(\mathbb{L})} \right\} \frac{KVT}{S} \mathcal{A}. \quad (4.53)$$

Llegamos al resultado esperado, en el estado estacionario los potenciales químicos de cada lado de la caja están determinados directamente por el ritmo de la reacción química K .

4.4. Ecuación de reacción difusión.

A continuación vamos a deducir la ecuación de reacción difusión para un sistema compuesto de N partículas de s especies distintas y en el que ocurren r reacciones químicas.

Definimos la concentración de partículas de la especie k-ésima, $[c_k]$, como la razón entre el número de partículas de tal especie entre el volumen que las contiene, es decir

$$[c_k] = \frac{n_k}{V}.$$

El número total de partículas N esta dado por la suma de todas las partículas de cualquier especie esto es,

$$N = n_1 + n_2 + \cdots + n_k + \cdots + n_s.$$

La ecuación de continuidad (4.7) indica la conservación de masa en un sistema. Si escribimos la ecuación de continuidad para la concentración de la especie k-ésima se tiene

$$\frac{\partial [c_k]}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_k + \sum_{i=1}^r \nu_{ki} \omega_i, \quad (4.54)$$

donde \vec{J}_k es el flujo de difusión asociado a la concentración de la especie k-ésima.

Si recordamos que la primera ley de Fick (4.35), relaciona el flujo difusivo de la especie k-ésima con el gradiente de la concentración,

$$\vec{J}_D = -D_k \nabla [c_k],$$

y lo sustituimos para la especie k-ésima en (4.54) tenemos

$$\frac{\partial [c_k]}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D_k \nabla [c_k]) + \sum_{i=1}^r \nu_{ki} \omega_i. \quad (4.55)$$

Dado que en primera aproximación los coeficientes D_k son constantes entonces D_k sale de la derivada y se tiene

$$\frac{\partial [c_k]}{\partial t} = D_k \nabla^2 [c_k] + \sum_{i=1}^r \nu_{ki} \omega_i. \quad (4.56)$$

La ecuación (4.56) es conocida como la ecuación de reacción difusión de la especie k-ésima y es utilizada para estudiar distintos tipos de sistemas físicos, sistemas biológicos e inclusive algunos sistemas geológicos. Es una ecuación parabólica no lineal en $[c_k]$ y por su complejidad sus soluciones analíticas se desconocen, por lo que generalmente se resuelven mediante métodos computacionales. La no linealidad en ésta ecuación en particular, depende de la complejidad de la reacción química.

Algunas aproximaciones a las ecuaciones de reacción difusión dan origen a los llamados patrones de Turing de gran interés teórico y experimental pues representan sistemas químicos lejos del equilibrio. También son llamadas estructuras espaciales estacionarias [14]. Hay algunas soluciones exactas de las ecuaciones de reacción difusión como por ejemplo la bien conocida ecuación de onda de Fisher [2]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u + u(1 - u), \quad (4.57)$$

donde u generalmente representa la concentración o la población local que caracteriza el estado del sistema. Fisher la obtuvo cuando estudiaba la dinámica de la invasión de una población estable en una inestable [2]. La solución general de (4.57) esta dada por

$$u(x, t) = \frac{v}{4D} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{4Dt}} \right), \quad (4.58)$$

donde v es la velocidad de reacción. Esta solución implica que existe un frente de concentración o población u que se mueve con velocidad $v/2$ [2].

Capítulo 5

Reacción difusión en el esquema Becker/Döring.

En éste capítulo se aplicará la teoría de reacción difusión, estudiada en el capítulo anterior, para el esquema de nucleación clásico de Becker y Döring.

Imaginemos un sistema compuesto por un número total N de partículas de una misma especie el cual, al evolucionar, permite que en él ocurran cambios de densidad tales que propicien la fomación de núcleos de partículas. Estos núcleos se forman bajo el esquema de reacciones bimoleculares dado por



La reacción (5.1) representa la formación de un agregado de clase α .

En este esquema, la supersaturación $\Delta\mu$ es constante por lo que no existen agregados de N átomos en el sistema. Trabajar con este esquema implica la suposición de que estamos formando núcleos cada vez más grandes pero sólo se esta pegando una partícula a la vez a un ritmo ω_α^C . Así como se pega, ésta u otras partículas, se pueden separar del agregado a un ritmo ω_α^E .

Las ecuaciones de reacción difusión asociadas a este esquema son

$$\frac{\partial[A_\alpha]}{\partial t} = D_{A_\alpha} \nabla^2[A_\alpha] - \omega_\alpha^C[A_\alpha][A_1] + \omega_\alpha^E[A_{\alpha+1}], \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D_{A_1} \nabla^2[A_1] - \omega_\alpha^C[A_\alpha][A_1] + \omega_\alpha^E[A_{\alpha+1}], \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial[A_{\alpha+1}]}{\partial t} = D_{A_{\alpha+1}} \nabla^2[A_{\alpha+1}] - \omega_\alpha^E[A_{\alpha+1}] + \omega_\alpha^C[A_\alpha][A_1], \quad (5.4)$$

donde D_{A_α} , D_{A_1} y $D_{A_{j+1}}$ son los coeficientes de difusión de cada especie y los estamos considerando constantes, lo cual implica que el medio que estamos estudiando es isótropo.

Decimos que el núcleo está plenamente formado cuando tiene n^* partículas que es el número crítico de partículas. Por lo tanto, $\alpha \in \{1, \dots, n^*\}$. Esto significa que por cada α existen tres ecuaciones de reacción difusión asociadas. Las ecuaciones son recursivas y dependen del producto de la reacción anterior. Una vez que se ha alcanzado el número crítico de partículas comienza una etapa de crecimiento que no tiene marcha atrás, en la figura (5.1) se esquematiza este fenómeno.

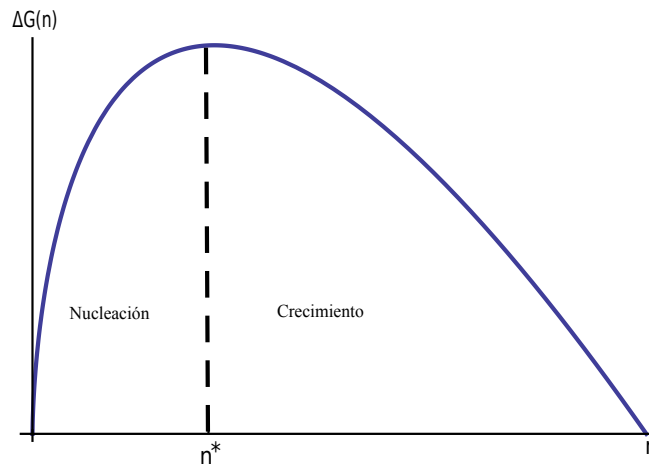


Figura 5.1: En esta figura se muestra la energía libre de Gibbs como función del número de partículas en el agregado. Antes del número crítico de partículas n^* el proceso que ocurre es de nucleación y después de ese punto el ocurre el crecimiento del cristal.

5.1. Nucleación en el estado tardío.

Ahora centremos nuestra atención en una vecindad alrededor del número crítico de partículas n^* ; esto es, fijémonos en la reacción que origina el agregado de clase n^* , dada por

$$A_{n^*-1} + A_1 \xrightarrow{\omega_{n^*}^C} A_{n^*} . \tag{5.5}$$

Notemos que en esta reacción ya no aparece $\omega_{n^*+1}^E$ y esto es debido a que una vez que se ha alcanzado el número crítico de partículas ocurre sólo crecimiento. Matemáticamente lo que estamos suponiendo es que $\omega_{n^*+1}^E \ll \omega_{n^*}^C$. Las ecuaciones de reacción difusión asociadas a esta última reacción están dadas por

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D_1 \nabla^2[A_1] - \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1], \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial[A_{n^*-1}]}{\partial t} = D_{n^*-1} \nabla^2[A_{n^*-1}] - \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1], \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial[A_{n^*}]}{\partial t} = D_{n^*} \nabla^2[A_{n^*}] + \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1]. \quad (5.8)$$

Las ecuaciones (5.6), (5.7) y (5.8) representan el esquema general de reacción difusión en el estado tardío. A continuación analizaremos algunos casos especiales de este esquema.

5.1.1. Difusión de partículas pequeñas.

Supongamos que $D_{n^*} = D_{n^*-1} = 0$, esto es, que únicamente se difunden las partículas pequeñas. Bajo esta suposición el esquema general mostrado en las ecuaciones (5.6), (5.7) y (5.8) se ve modificado de tal forma que

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D_1 \nabla^2[A_1] - \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1], \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial[A_{n^*-1}]}{\partial t} = -\omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1], \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial[A_{n^*}]}{\partial t} = \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1]. \quad (5.11)$$

Si sumamos las ecuaciones (5.10) y (5.11) se tiene

$$\frac{\partial([A_{n^*}] + [A_{n^*-1}])}{\partial t} = 0. \quad (5.12)$$

Esto quiere decir que

$$[A_{n^*-1}] = [A_{max}] - [A_{n^*}], \quad (5.13)$$

donde $[A_{max}]$ es una constante con unidades de concentración y determina la concentración máxima que se puede alcanzar en el agregado de clase n^* .

Si utilizamos el resultado de (5.13) en las ecuaciones (5.9) y (5.11) tenemos

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D_1 \nabla^2[A_1] - \omega_{n^*}^C[A_1]([A_{max}] - [A_{n^*}]), \quad (5.14)$$

$$\frac{d[A_{n^*}]}{dt} = -\omega_{n^*}^C[A_1]([A_{max}] - [A_{n^*}]). \quad (5.15)$$

Las ecuaciones (5.14) y (5.15) determinan el esquema general de nucleación en estado tardío cuando los agregados de clase $n^* - 1$ y n^* no se difunden.

Sistema a presión constante.

En el capítulo 2 definimos el ritmo de formación de agregados de clase α a presión constante como

$$\omega_\alpha^+ = \omega_\alpha^C[A_1]. \quad (5.16)$$

Los ritmos de formación en el esquema Becker/Döring son constantes con respecto al tiempo debido a la razón entre la concentración $[A_1](t)$ y el volumen en fase gaseosa $V_V(t)$. Sustituyendo los ritmos de reacción por los ritmos de formación dados por (5.16) en las ecuaciones (5.14) y (5.15) se tiene

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D_1 \nabla^2[A_1] - \omega_{n^*}^+([A_{max}] - [A_{n^*}]), \quad (5.17)$$

$$\frac{d[A_{n^*}]}{dt} = -\omega_{n^*}^+([A_{max}] - [A_{n^*}]). \quad (5.18)$$

Por lo tanto, tenemos dos ecuaciones acopladas para $[A_1]$ y $[A_{n^*}]$. Para resolver (5.17) y (5.18), es indispensable definir las condiciones iniciales y de frontera a las que está sujeto el sistema.

Resolviendo la ecuación (5.18), cuando en $t = 0$ $[A_{n^*}] = 0$, tenemos

$$[A_{n^*}^*](t) = [A_{max}](1 - e^{-\omega_{n^*}^+ t}). \quad (5.19)$$

La figura (5.2) muestra a $[A_{n^*}^*]$ como función de t . Se observa que la concentración $[A_{n^*}^*]$ es una función creciente que tiende a $[A_{max}]$ cuando $t \rightarrow \infty$, que es lo que se espera; físicamente los núcleos se saturan de partículas y empieza la etapa de crecimiento, también llamada cristalización.

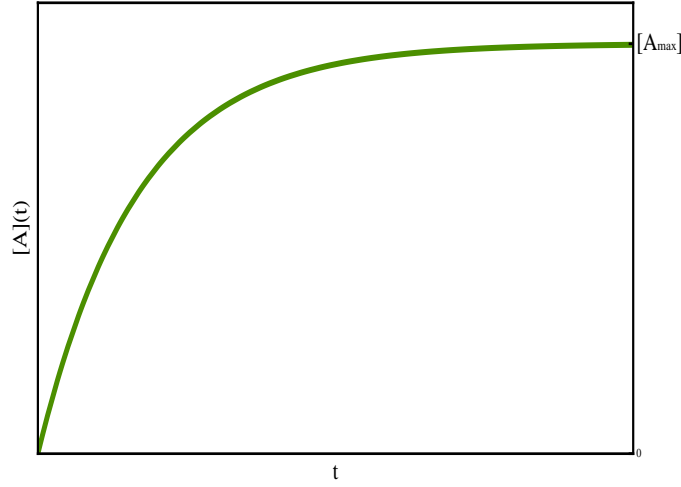


Figura 5.2: Gráfica de la concentración del agregado de clase n^* , $[A_{n^*}]$ como función del tiempo. Cuando t tiende a infinito la concentración $[A_{n^*}]$ tiende a $[A_{max}]$.

Sustituyendo el resultado (5.19) en (5.17) tenemos finalmente

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D_1 \nabla^2[A_1] - \omega_{n^*}^+ [A_{max}] e^{-w_{n^*}^+ t}. \quad (5.20)$$

Esta ecuación de evolución para las partículas en solución, $[A_1]$, da la información necesaria para conocer el ritmo en el que se pierden, bajo este esquema, partículas en solución y se forman núcleos de materia. Sin embargo, para resolver (5.20) analíticamente o numéricamente, es necesario determinar las condiciones de frontera de nuestro sistema.

En primera aproximación se piensa en condiciones de frontera donde la función $[A_1]$ o su derivada se anulen o sean constantes, pero esto no es del todo aplicable a nuestro sistema. De hecho, el gran problema con la implementación de las ecuaciones de reacción difusión en sistemas donde ocurre nucleación se encuentra en determinar las condiciones de frontera apropiadas.

Este trabajo no se va a centrar en la determinación de las condiciones de frontera necesarias para resolver completamente la ecuación (5.20), sin embargo, este rápido análisis de la nucleación utilizando ecuaciones de reacción difusión es para mostrar que es un problema abierto y muy interesante.

Se han hecho algunas aproximaciones a esquemas de reacción difusión similares como el estudio de caminatas aleatorias para ondas de Fisher he-

cho por Werner Horsthemke [7] donde se muestra la existencia de ondas viajeras en este sistema. Podemos pensar al esquema de nucleación de Becker/Döring como un esquema tipo caminata aleatoria de las partículas en solución regidas por una probabilidad dada de agregación.

5.1.2. Reacción difusión y ecuación de Fisher.

Supongamos que las partículas en solución y los agregados se difunden de igual manera, esto es, $D = D_1 = D_{n-1} = D_{n^*}$. Por lo tanto las ecuaciones (5.6), (5.7) y (5.8) se ven modificadas como

$$\frac{\partial[A_1]}{\partial t} = D\nabla^2[A_1] - \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1], \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial[A_{n^*-1}]}{\partial t} = D\nabla^2[A_{n^*-1}] - \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1], \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial[A_{n^*}]}{\partial t} = D\nabla^2[A_{n^*}] + \omega_{n^*}^C[A_{n^*-1}][A_1]. \quad (5.23)$$

Utilizando la definición del grado de avance de reacción, ξ , [14] para la reacción química (5.5) tenemos

$$d\xi = -d[A_1] = -d[A_{n-1}] = d[A_{n^*}]. \quad (5.24)$$

De tal forma que

$$[A_1] = a_0 - \xi, \quad (5.25)$$

$$[A_{n-1}] = a_1 - \xi, \quad (5.26)$$

$$[A_{n^*}] = a_2 + \xi, \quad (5.27)$$

donde a_0 , a_1 y a_2 son constantes que denotan concentraciones iniciales. Si hacemos la suposición inicial de que $a_1 = a_2 = 0$ entonces

$$[A_1] = a_0 - \xi, \quad [A_{n-1}] = -\xi, \quad [A_{n^*}] = \xi. \quad (5.28)$$

Utilizando al grado de avance de reacción se reescriben las ecuaciones (5.21), (5.22) y (5.23) como

$$\frac{\partial\xi}{\partial t} = D\nabla^2\xi + \omega_{n^*}^C(a_0 - \xi)\xi. \quad (5.29)$$

Notemos que se han reducido el número de ecuaciones, de ser tres ecuaciones no lineales para las concentraciones $[A_1]$, $[A_{n-1}]$ y $[A_{n^*}]$ a sólo una ecuación no lineal para ξ . La ecuación (5.29) es una ecuación tipo onda de Fisher, como la ecuación (4.57) mencionada en el capítulo anterior.

En un futuro, se planea abordar el problema de reacción difusión en el esquema Becker/Döring utilizando caminatas aleatorias y la ecuación de onda de Fisher.

Capítulo 6

Crecimiento del agregado durante la nucleación.

En este capítulo estudiaremos el problema del crecimiento del radio de un agregado como función del tiempo en la etapa de nucleación. En particular, se analizarán los problemas de la formación del núcleo en el esquema Becker/Döring en equilibrio y en presencia de un flujo de materia.

Como se mencionó en la introducción, se han realizado varios experimentos en los cuales se ha visto que si existe un flujo de materia, la nucleación se ve beneficiada. Un ejemplo es el trabajo realizado por A. Penkova et al en 2006 [1] donde se afirma que dependiendo de la velocidad del flujo, se promueve o suprime la nucleación. Más aún, este hecho asegura un máximo ritmo de nucleación y por tanto un radio crítico óptimo. Experimentalmente el flujo de materia puede ser originado de muchas formas ya sea mediante una celda de Couette, o bien, sometiendo al sistema a una diferencia de potencial eléctrico o a una diferencia de presiones, por ejemplo.

En el capítulo 3 se mostró que la TIL lleva a ecuaciones complicadas, sobre todo en la definición de las condiciones de frontera. En este capítulo se propone una forma alternativa a la TIL para abordar el problema de nucleación. Esta forma de proceder es adoptando un esquema tipo Onsager [14] que más adelante se estudiará con detenimiento.

6.1. Crecimiento de radio en el esquema propuesto por Becker y Döring.

Hasta ahora hemos estudiado el proceso de nucleación en el esquema Becker/Döring, que corresponde al caso en equilibrio, y encontramos una

64 Capítulo 6. Crecimiento del agregado durante la nucleación.

expresión para el cambio de energía libre de Gibbs como función del radio

$$\Delta G(R) = \Delta G^* \left[3 \left(\frac{R}{R^*} \right)^2 - 2 \left(\frac{R}{R^*} \right)^3 \right], \quad (6.1)$$

donde ΔG^* es la altura de la barrera de nucleación dada por

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v_a^2 \sigma^3}{3 \Delta\mu^2}. \quad (6.2)$$

Las constantes σ , v_a y $\Delta\mu$ se refieren a la tensión superficial, el volumen molecular del agregado y la supersaturación del sistema, respectivamente. R^* es el radio crítico de formación del núcleo. La gráfica de la ecuación (6.1) para distintos valores de la supersaturación $\Delta\mu$ la podemos observar en la figura (6.1).

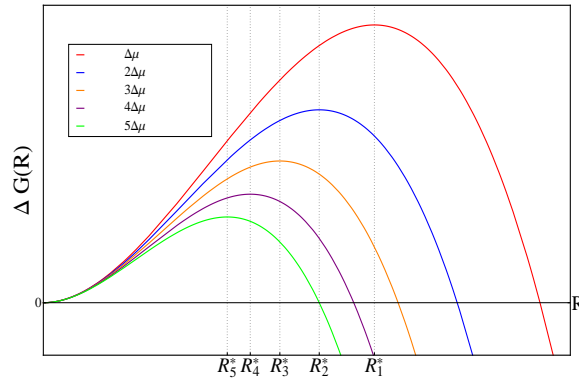


Figura 6.1: Gráfica de la función $\Delta G(R)$ dada en la ecuación (6.1). La figura representa los diferentes valores de la barrera de energía libre de Gibbs para diferentes valores de la supersaturación.

Una forma sencilla y potente de describir el crecimiento de radio del agregado como función del tiempo, $R = R(t)$, es adoptar un esquema tipo Onsager [14], [16] en el que se consideran sólo los valores globales de las funciones de estado como función del tiempo en procesos fuera de equilibrio.

Para formular este modelo dinámico para la nucleación partimos de la segunda ley de la termodinámica, que establece que el cambio temporal en la producción de entropía es siempre mayor que cero, es decir,

$$\frac{d_i S}{dt} > 0. \quad (6.3)$$

Como la energía libre de Gibbs, a presión P y temperatura T constante, es ([14], [16])

$$dG = -Td_iS < 0,$$

por lo tanto,

$$\frac{dG}{dt} < 0. \quad (6.4)$$

Si derivamos (6.1) con respecto del tiempo, es decir,

$$\frac{d\Delta G(R(t))}{dt} = \Delta G^* \frac{d}{dt} \left[3 \left(\frac{R(t)}{R^*} \right)^2 - 2 \left(\frac{R(t)}{R^*} \right)^3 \right], \quad (6.5)$$

obtenemos la ecuación de evolución

$$\frac{d}{dt} \Delta G(R(t)) = 6\Delta G^* \left[\frac{R(t)}{R^{*2}} - \frac{R(t)^2}{R^{*3}} \right] \frac{dR(t)}{dt}. \quad (6.6)$$

De la expresión dada por (6.6) notamos que la fuerza termodinámica X_R que origina el no equilibrio está dada por

$$X_R = 6\Delta G^* \left[\frac{R(t)}{R^{*2}} - \frac{R(t)^2}{R^{*3}} \right],$$

mientras que el flujo que esta fuerza propicia es

$$J_R = \frac{dR(t)}{dt}.$$

Si utilizamos las relaciones lineales de Onsager [5] podemos escribir la siguiente relación para el flujo termodinámico

$$\frac{dR(t)}{dt} = -\ddot{L}\Delta G^* \left[\frac{R(t)}{R^{*2}} - \frac{R(t)^2}{R^{*3}} \right], \quad (6.7)$$

con $\ddot{L} = 6L$ llamado el coeficiente de Onsager. El signo garantiza que se cumpla la segunda ley de la termodinámica.

La ecuación (6.7) es interesante pues da una relación diferencial que permite encontrar cómo depende el radio del núcleo como función del tiempo, es decir, describe la dinámica de la nucleación.

Resolviendo la ecuación (6.7) para $R(t)$ tenemos

$$R(t) = \frac{R^* e^{8\pi\sigma Lt + R^* C}}{e^{8\pi\sigma Lt + R^* C} - 1}, \quad (6.8)$$

donde C es una constante a determinar y hemos usado la relación (6.2) y el hecho que $R^* = 2\sigma v_a / \Delta\mu$.

Para encontrar el valor de la constante C debemos suponer adicionalmente que las partículas que se están agregando tienen una forma aproximadamente esférica y de radio r_a , como se muestra en la figura (6.2). Si las partículas tienen esta forma aseguramos que en el tiempo $t = 0$ el radio del agregado, $R(t = 0)$, es igual a $2r_a$.

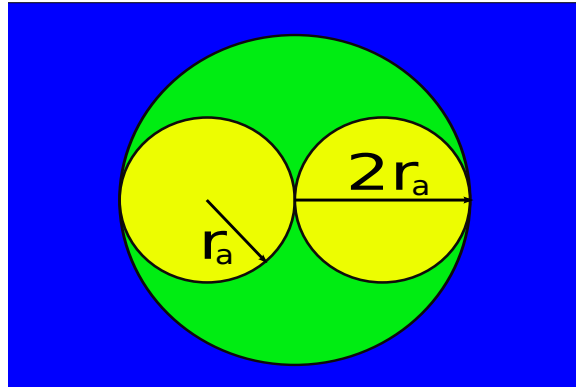


Figura 6.2: Esquema en el que se muestra el radio del agregado que se forma cuando ocurre la primera reacción bimolecular. El radio del primer paso en la agregación es de dos veces el radio de la partícula, r_a .

Si hacemos $t = 0$ en la ecuación (6.8) se sigue que

$$e^{R^*C} = \frac{2r_a}{2r_a - R^*}.$$

Si sustituimos la relación anterior en la ecuación (6.8) y reordenamos los términos tenemos finalmente que

$$R(t) = \frac{2r_a R^* e^{8\pi\sigma L t}}{2r_a (e^{8\pi\sigma L t} - 1) + R^*}, \quad (6.9)$$

y si hacemos un análisis dimensional podemos conocer qué magnitud física representa el coeficiente de Onsager. Las dimensiones de $[L]$ son $1/[\sigma T]$ es decir $[T/M]$, que son unidades de movilidad o de ritmo de reacción por unidad de masa.

En la figura (6.3) se grafica la función $R(t)$. Observamos que la función es creciente hasta que es alcanzado el radio crítico R^* , que es el radio máximo

que puede tener el núcleo, lo cual implica está completamente formado, antes de iniciar la etapa de crecimiento, que se describe por otro tipo de mecanismos que no estudiaremos aquí.

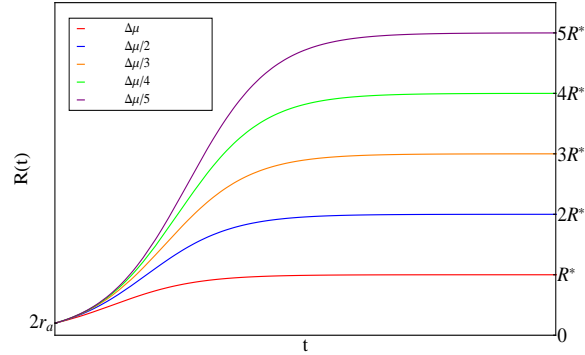


Figura 6.3: Gráfica de la función $R(t)$ dada en la ecuación (6.9). Se muestra una función creciente hasta que se alcanza el radio crítico, R^* . En esta gráfica fijamos el radio crítico, R^* , para que fuera 10 veces mayor que el radio de cada partícula, r_a . Como se observa en la figura, al incrementar el valor de la supersaturación, $\Delta\mu$, se disminuye el tamaño del radio crítico.

Ahora veamos como se comporta la energía libre de Gibbs como función del tiempo. Si sustituimos (6.9) en (6.1) tenemos

$$\Delta G(t) = \Delta G^* \left[3 \left(\frac{2r_a e^{8\pi\sigma Lt}}{2r_a(e^{8\pi\sigma Lt} - 1) + R^*} \right)^2 - 2 \left(\frac{2r_a e^{8\pi\sigma Lt}}{2r_a(e^{8\pi\sigma Lt} - 1) + R^*} \right)^3 \right]. \quad (6.10)$$

Si tomamos el límite cuando $t \rightarrow 0$, de (6.10) tenemos que el valor inicial de la energía libre de Gibbs, en el proceso de formación del núcleo es

$$\Delta G_0 = \frac{4r_a^2 \Delta G^*}{R^{*3}} (3R^* - 4r_a).$$

Por otro lado cuando $t \rightarrow \infty$ el cambio en la energía libre de Gibbs tiende a ΔG^* , como es de esperarse.

6.2. Crecimiento de radio en presencia de un flujo de las partículas en solución.

Supongamos un sistema abierto que tiene una entrada y una salida de materia. Se puede pensar a este sistema como un volumen de control VC . La materia que entra al sistema son partículas en solución que tienen una masa \bar{m} y se mueven en promedio a una velocidad c . El sistema se encuentra a una temperatura T constante.

Para sistemas abiertos, la primera ley de la termodinámica se escribe como

$$\Delta E = Q + W ,$$

donde E es la energía total del sistema, Q el calor intercambiado entre los exteriores y el sistema y W es el trabajo realizado por el sistema. Debemos aclarar que, la energía total E contabiliza la contribución de la energía interna, U , y todo tipo de trabajo externo, ya sea eléctrico o bien debido a la energía cinética o potencial de las partículas en solución. Este hecho permite escribir la energía total del volumen de control como

$$E_{VC} = U_{VC} + \frac{1}{2}\bar{m}Nc^2 , \quad (6.11)$$

donde N es el número de partículas de la especie en solución, de tal forma que la masa total es $m = \bar{m}N$.

En equilibrio la energía libre de Gibbs, asociada al volumen de control, G_{VC} , es

$$G_{VC} = U_{VC} - TS_{VC} + PV .$$

Sin embargo, en presencia de un flujo de materia la energía libre de Gibbs para el volumen de control toma la forma [8]

$$\tilde{G} = E_{VC} - TS_{VC} + PV . \quad (6.12)$$

Utilizando la ecuación termodinámica de Euler, podemos escribir a la energía libre de Gibbs como $G = \mu N$ donde μ es el potencial químico en equilibrio de cada especie.

Por lo tanto reescribimos (6.12) como

$$\tilde{G} = \mu N + \frac{1}{2}\bar{m}Nc^2 , \quad (6.13)$$

de donde se sigue que

$$\tilde{\mu} = \mu + \frac{1}{2}\bar{m}c^2 . \quad (6.14)$$

Esta expansión para el potencial químico fuera de equilibrio $\tilde{\mu}$ nos dice que el flujo de partículas a través del volumen de control incrementa el potencial químico con un término proporcional a la energía cinética de las partículas.

El sistema que vamos a analizar está compuesto por partículas de dos tipos, partículas en solución y partículas en el agregado. Las partículas en solución, afectadas por el flujo, tienen una energía libre de Gibbs, \tilde{G}_s , dada por

$$\tilde{G}_s = \tilde{\mu}_s n_s = \mu_s n_s + \frac{1}{2} \bar{m} n_s c^2. \quad (6.15)$$

La expresión (6.15) implica que las partículas en solución se mueven con una velocidad promedio c .

Por otro lado, dentro del volumen de control se está formando un complejo agregado-solución. Si suponemos que el agregado no se mueve, lo que implica que $\tilde{\mu}_a = \mu_a$, escribimos la energía libre de Gibbs del complejo agregado-solución, \tilde{G}_a , como

$$\tilde{G}_a = (n_s - n_a) \tilde{\mu}_s + \mu_a n_a + \sigma A = n_s \tilde{\mu}_s - n_a \Delta \tilde{\mu} + \sigma A, \quad (6.16)$$

donde σ es la tensión superficial del agregado y A es el área del mismo.

Si tomamos la diferencia de energía libre de Gibbs entre ambas expresiones, (6.15) y (6.16), tenemos

$$\Delta \tilde{G} = -n_a \Delta \tilde{\mu} + \sigma A, \quad (6.17)$$

donde

$$\Delta \tilde{\mu} = \tilde{\mu}_v - \mu_a = \Delta \mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2. \quad (6.18)$$

Notemos que la ecuación (6.18) es una modificación de la supersaturación en equilibrio $\Delta \mu$ por el factor proporcional a c^2 .

Si escribimos n_a en términos del volumen molecular como $n_a = 4\pi R^3 / 3v_a$ y suponemos que en primera aproximación la superficie del agregado es de la forma $4\pi R^2$, reescribimos la ecuación (6.17) como

$$\Delta \tilde{G} = -\frac{4\pi}{3v_a} R^3 \Delta \tilde{\mu} + 4\pi \sigma R^2. \quad (6.19)$$

En términos de la supersaturación en equilibrio $\Delta \mu$ tenemos finalmente que

$$\Delta \tilde{G} = -\left(\Delta \mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2\right) \frac{4\pi}{3v_a} R^3 + 4\pi \sigma R^2. \quad (6.20)$$

La ecuación (6.19) es idéntica a la expresión (2.39) encontrada en el capítulo 2 salvo que en este sistema se ve modificada por la velocidad de

70 Capítulo 6. Crecimiento del agregado durante la nucleación.

las partículas que formarán al agregado. Siguiendo un análisis análogo al realizado en el capítulo 2, encontramos que el radio crítico \tilde{R}^* está dado por

$$\tilde{R}^* = \frac{2\sigma v_a}{\Delta\tilde{\mu}} = \frac{2\sigma v_a}{\left(\Delta\mu + \frac{1}{2}\tilde{m}c^2\right)}. \quad (6.21)$$

Además sabemos que el valor máximo de la energía libre de Gibbs $\Delta\tilde{G}^*$ está dada por

$$\Delta\tilde{G}^* = \frac{16\pi v_a^2 \sigma^3}{3 \Delta\tilde{\mu}^2} = \frac{16\pi v_a^2 \sigma^3}{3 \left(\Delta\mu + \frac{1}{2}\tilde{m}c^2\right)^2}. \quad (6.22)$$

Debemos notar que si la velocidad promedio del flujo c aumenta, entonces, la altura máxima de la energía libre de Gibbs $\Delta\tilde{G}^*$, así como el radio crítico \tilde{R}^* , disminuye como se muestra en la figura (6.4).

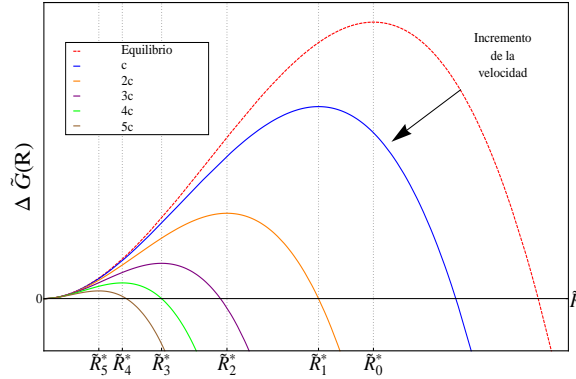


Figura 6.4: Gráfica de la función $\Delta\tilde{G}(R)$ para diferentes velocidades de flujo. En la figura hemos fijado las velocidades de tal forma que $\tilde{R}_1^* > \tilde{R}_2^* > \tilde{R}_3^* > \tilde{R}_4^* > \tilde{R}_5^*$.

Simplificando la ecuación (6.20) y poniéndola en términos de \tilde{R}^* y $\Delta\tilde{G}^*$ tenemos

$$\Delta\tilde{G}(\tilde{R}) = \Delta\tilde{G}^* \left[3 \left(\frac{\tilde{R}}{\tilde{R}^*} \right)^2 - 2 \left(\frac{\tilde{R}}{\tilde{R}^*} \right)^3 \right]. \quad (6.23)$$

La ecuación (6.23) es esencialmente la misma ecuación que la ecuación (6.1), salvo que en este caso la energía libre de Gibbs $\Delta\tilde{G}(\tilde{R})$ depende del parámetro c que es la velocidad de las partículas.

Análogamente al análisis fuera de equilibrio realizado en la sección anterior, para la ecuación (6.1), supondremos que $\tilde{R} = \tilde{R}(t)$. De manera tal que si se utilizan las relaciones lineales de Onsager escribimos el flujo $\frac{d\tilde{R}(t)}{dt}$ como

$$\frac{d\tilde{R}(t)}{dt} = \tilde{L}6\Delta\tilde{G}^* \left[\frac{\tilde{R}(t)}{\tilde{R}^{*2}} - \frac{\tilde{R}(t)^2}{\tilde{R}^{*3}} \right], \quad (6.24)$$

donde \tilde{L} al igual que en la sección anterior tiene dimensiones de movilidad. En este caso, al igual que en el de la sección anterior encontraremos la solución de (6.24) utilizando las condiciones iniciales donde el radio inicial es dos veces el radio de la partícula. Haciendo esto tenemos

$$\tilde{R}(t) = \frac{2r_a\tilde{R}^* e^{8\pi\sigma\tilde{L}t}}{2r_a(e^{8\pi\sigma\tilde{L}t} - 1) + \tilde{R}^*}. \quad (6.25)$$

Ahora bien, si escribimos \tilde{R}^* en términos de la velocidad media del flujo obtenemos finalmente la relación que buscamos,

$$\tilde{R}(t) = \frac{8\pi\sigma r_a^3 e^{8\pi\sigma\tilde{L}t}}{3(\Delta\mu + \frac{1}{2}\bar{m}c^2)(e^{8\pi\sigma\tilde{L}t} - 1) + 4\pi\sigma r_a^2}, \quad (6.26)$$

donde hemos usado la relación (6.21) y hemos escrito el volumen molecular en términos del radio como $v_a = 4\pi r_a^3/3$.

En la figura (6.5) se muestra el radio de crecimiento del núcleo como función del tiempo para distintas velocidades. Al aumentar la velocidad el radio crítico \tilde{R}^* decrece debido a la dependencia que tiene con la velocidad, (6.21). Esto implica que al aumentar la velocidad de flujo la nucleación ocurre con mayor facilidad.

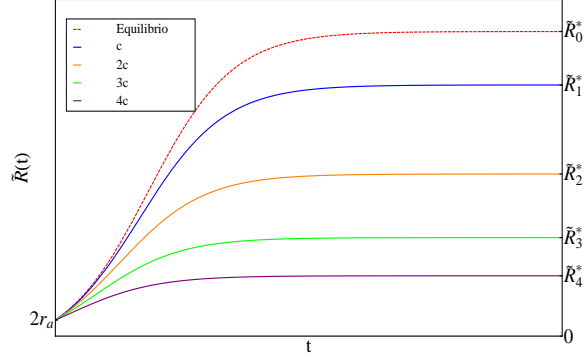


Figura 6.5: En esta figura se presenta el radio de crecimiento de un núcleo en presencia de un flujo dado en la ecuación (6.26). Al aumentar la velocidad de flujo c el valor del radio crítico decrece. El valor de la supersaturación $\Delta\mu$ es igual en todos los casos.

Para escribir la energía libre de Gibbs como función del tiempo es necesario sustituir (6.26) en (6.19) y escribir el volumen molecular en términos del radio de cada partícula. La expresión resultante está dada por

$$\Delta\tilde{G}(t) = \frac{256\pi^3\sigma^3r_a^6 e^{16\pi\sigma\tilde{L}t} \left(\Delta\tilde{\mu}(e^{8\pi\sigma\tilde{L}t} - 3) + 4\pi\sigma r_a^2 \right)}{\left(3\Delta\tilde{\mu}(e^{8\pi\sigma\tilde{L}t} - 1) + 4\pi\sigma r_a^2 \right)^3}. \quad (6.27)$$

6.2.1. El problema de la tensión superficial.

Cuando existe un flujo en el volumen de control se ha mostrado hasta ahora que el potencial químico cambia debido a la energía cinética de las partículas en solución. En el trabajo realizado en 2004 por R. Blaak et al. [15], se estudia la nucleación homogénea en presencia de flujos y se hace la suposición de que para flujos pequeños, tanto el potencial químico como la tensión superficial pueden expandirse en una serie de potencias que involucra la magnitud del flujo c . Esto es,

$$\Delta\mu = \Delta\mu^{(eq)}(1 + a_0c^2 + \mathcal{O}(c^4)), \quad (6.28)$$

$$\sigma = \sigma^{(eq)}(1 + b_0c^2 + \mathcal{O}(c^4)), \quad (6.29)$$

donde a_0 y b_0 son constantes que tienen dimensiones de inverso de energía por unidad de masa. Esta suposición les permite definir los valores que las

constantes pueden tomar. Cabe señalar que en el trabajo de R. Blaak et al no se indica qué signo debe tener la constante b_0 . Es más, se considera siempre positiva. Es importante enfatizar que si supusiéramos $b < 0$, esto implicaría una reducción de la tensión superficial conforme la velocidad del flujo aumenta. Esto, sin embargo, carece de sentido físico ya que los esfuerzos de fase fluida sobre la superficie del núcleo tienden a incrementar la tensión superficial, no a disminuirla. La pregunta ahora es qué efecto tiene este nuevo término para la tensión superficial.

Notemos que la expresión (6.28) propuesta por R. Blaak es consistente con la expresión (6.14), que es exacta, es decir, se ha obtenido de los principios generales de la termodinámica en el volumen de control.

Las ecuaciones (6.26) y (6.27) muestran el efecto que tiene el flujo de partículas en el crecimiento del núcleo, tanto para $\tilde{R} = \tilde{R}(t)$ como para $\Delta\tilde{G} = \Delta\tilde{G}(t)$ bajo la suposición de que sólo afecta a la supersaturación. En particular, éstas ecuaciones nos dicen cómo cambia el potencial químico con la acción del flujo. Sin embargo, no contabilizan el efecto del flujo sobre la tensión superficial.

Utilizando la propuesta dada por (6.29) para la tensión superficial y despreciando órdenes superiores, la ecuación (6.19) es ahora

$$\Delta\check{G} = -\frac{4\pi}{3v_a} R^3 \Delta\tilde{\mu} + 4\pi(\sigma + bc^2)R^2. \quad (6.30)$$

Mientras que la ecuación (6.26) es

$$\check{R}(t) = \frac{8\pi(\sigma + bc^2)r_a^3 e^{8\pi(\sigma + bc^2)\tilde{L}t}}{3(\Delta\mu + \frac{1}{2}\bar{m}c^2)(e^{8\pi(\sigma + bc^2)\tilde{L}t} - 1) + 4\pi(\sigma + bc^2)r_a^2}, \quad (6.31)$$

donde hemos escrito $b = b_0\sigma$.

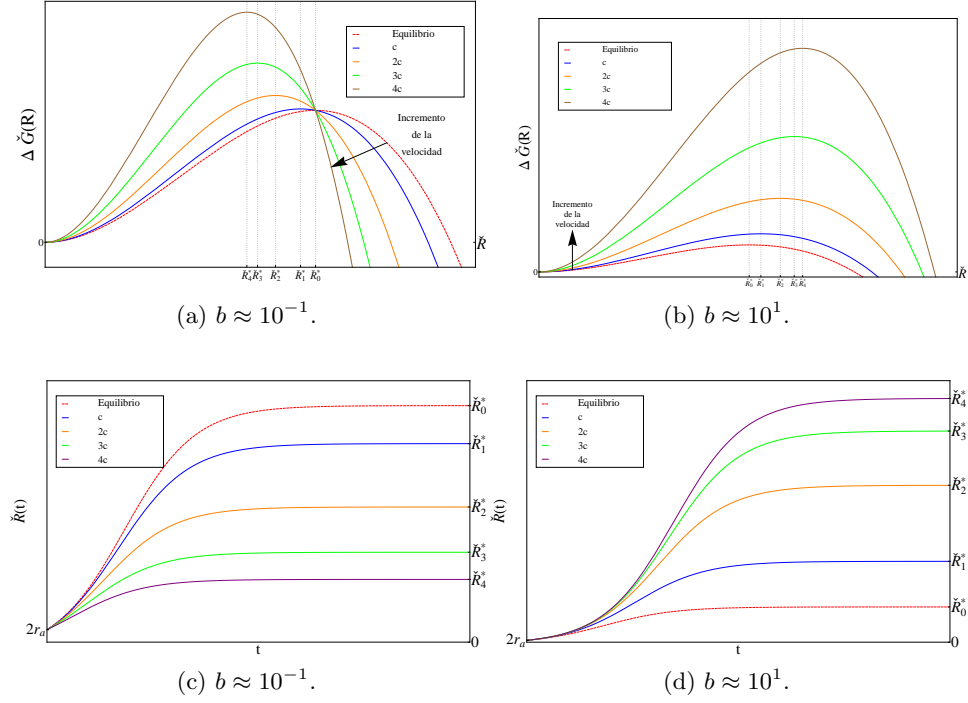


Figura 6.6: En (6.6a) y (6.6b) se grafica la energía libre de Gibbs como función del radio para el esquema propuesto por R. Blaak et al, (6.30). Se observa cómo al aumentar la velocidad del flujo la barrera de energía libre de Gibbs aumenta en todos los casos. Además, en (6.6a) notamos que todas las curvas pasan por el punto $(\Delta G^*, R^*)$. En las figuras (6.6c) y (6.6d) se grafica la ecuación (6.31) tomando dos valores diferentes para el parámetro b .

En la figura (6.6) se ha graficado $\Delta \check{G} = \Delta \check{G}(R)$ dada por la ecuación (6.30). Podemos observar que al aumentar la velocidad del flujo la barrera de energía libre de Gibbs aumenta y el radio el valor del radio crítico \check{R}^* disminuye. Además, en la figura (6.6a) todas las curvas pasan por el punto $(\Delta G^*, R^*)$ lo que muestra que existe un punto de convergencia para todas ellas.

Por otro lado, en las figuras (6.6c) y (6.6d) se grafica $\check{R} = \check{R}(t)$ dada por la ecuación (6.31) para distintos valores del parámetro b . Notemos como para b pequeño la aproximación de R. Blaak es muy buena, pues para distintas velocidades se reduce la magnitud del radio crítico. Mientras que el modelo de R. Blaak predice que al aumentar la magnitud del parámetro b aumenta

el tamaño del radio crítico. Esto se opone a las observaciones experimentales de A. Penkova [1] para la formación de proteínas como lisosimas y ferritina.

Esto último da lugar a la pregunta de qué es lo que está pasando físicamente en el sistema. Se sabe que en el proceso de nucleación existe una competencia entre la supersaturación y la tensión superficial, este o no el sistema en presencia de un flujo. La suposición de R. Blaak implica que en presencia de flujo el núcleo se deforma, entonces ¿qué fuerzas mantienen unido al núcleo?

6.2.2. Deformación del núcleo debido al flujo.

En la subsección anterior mencionamos que la tensión superficial del núcleo puede cambiar y expandirse en una serie de potencias de c . Es importante mencionar que físicamente lo que ocurre es que el flujo deforma al núcleo, esto es, que pierde su forma esférica idealizada. Al deformarse aparece en él una fuerza de restitución que hace que tienda a recobrar una forma aproximadamente esférica. Esta fuerza restitutiva está asociada a la traza del tensor de esfuerzos elásticos \mathbb{P}^E del fluido compuesto por las partículas en solución y, en un caso más general, los agregados. En la figura (6.7) esquematizamos esta idea.

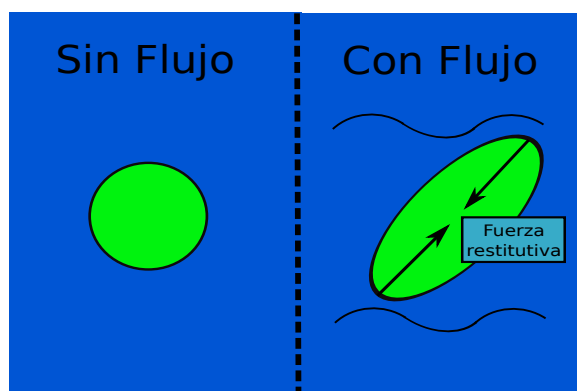


Figura 6.7: En presencia del flujo el núcleo se deforma y el papel de la fuerza restitutiva es mantener una forma aproximadamente esférica para bajas velocidades.

En el trabajo de 2006 de C. Málaga et al. [3] se encontró que la contribución elástica al tensor de presiones \mathbb{P}^E de una solución polimérica está aso-

76 Capítulo 6. Crecimiento del agregado durante la nucleación.

ciada a un tensor de deformación \mathbb{A} del mismo como

$$\mathbb{P}^E = -\xi_0 F_0 \mathbb{A}, \quad (6.32)$$

donde ξ_0 es el coeficiente de restitución por unidad de masa de la molécula y F_0 es una función adimensional de la traza de \mathbb{A} , que aquí consideraremos aproximadamente constante. \mathbb{A} es el promedio de las dirección característica de la deformación del núcleo.

Se encontró que el tensor de deformación \mathbb{A} tiene una ecuación de evolución dada por

$$\frac{d\mathbb{A}}{dt} - 2[\mathbb{A} \cdot \nabla \vec{v}_0]^s = 2 \left\{ L_{RR} \cdot \left[\frac{kT}{m} \mathbb{I} - \langle \vec{F} \vec{R} \rangle \right] \right\}^s + 2 [L_{Rr} \cdot (\nabla \vec{v}_0 \cdot \nabla \vec{v}_0^T) \cdot \mathbb{A}]^s,$$

donde \vec{v}_0 es la velocidad del flujo impuesto y m la masa del polímero, \vec{F} y \vec{R} son la fuerza restitutiva y el vector de deformación de la molécula, y finalmente L_{Rr} y L_{RR} son constantes de Onsager¹ que caracterizan la movilidad y el acoplamiento entre la deformación de la molécula y las fuerzas de arrastre, respectivamente.

Tomando el caso estacionario donde

$$\frac{d\mathbb{A}}{dt} - 2[\mathbb{A} \cdot \nabla \vec{v}_0]^s = 0,$$

se deduce que la traza del tensor de deformación es de la forma

$$A = Tr(\mathbb{A}) = \frac{kT}{F_0} \left(2 + \frac{F_0 L_{RR}}{F_0 L_{RR} - L_{Rr} c^2} \right), \quad (6.33)$$

donde c es la velocidad del flujo.

A partir de las ecuaciones (6.32) y (6.33) escribimos la traza del tensor de presión elástica como

$$\begin{aligned} P^E = Tr(\mathbb{P}^E) &= -\xi_0 kT \left(2 + \frac{F_0 L_{RR}}{F_0 L_{RR} - L_{Rr} c^2} \right) \\ &\approx -\xi_0 kT \left(\frac{F_0 L_{RR}}{F_0 L_{RR} - L_{Rr} c^2} \right). \end{aligned} \quad (6.34)$$

Para facilitar la notación renombraremos las constantes por $g = F_0 L_{RR}$ y $a = L_{Rr}$ de tal forma que la presión elástica es aproximadamente

$$P^E \approx -\xi_0 kT \left(\frac{g}{g - ac^2} \right). \quad (6.35)$$

¹En el trabajo original de C. Málaga las constantes de Onsager son cantidades tensoriales, aquí, por simplicidad son consideradas escalares.

Mientras que la energía libre de Gibbs de las partículas en solución dada por (6.15) no se ve afectada, este efecto sí modifica la energía libre de Gibbs del agregado dada por la ecuación (6.16) mediante la suma de la presión elástica por el volumen del agregado V_a . Hasta ahora hemos mostrado que P^E está relacionado con los esfuerzos elásticos que siente el agregado, elemento antes mencionado en el capítulo 2 en las ecuaciones (3.55) y (3.56) donde Dreyer [6] asocia al elemento $\sigma^{(rr)}$ con los esfuerzos de los que es objeto la interface.

Escribimos la energía libre de Gibbs del agregado, con esta nueva corrección, como

$$\hat{G}_a = \tilde{G}_a + P^E V_a = n_v \tilde{\mu}_v - n_a \Delta \tilde{\mu} + \sigma A + P^E V_a. \quad (6.36)$$

Por lo tanto escribimos la nueva diferencia de la energía libre de Gibbs entre las partículas en solución y el agregado como

$$\Delta \hat{G} = -n_a \Delta \tilde{\mu} + \sigma A + P^E V_a, \quad (6.37)$$

donde

$$\Delta \tilde{\mu} = \tilde{\mu}_v - \mu_a = \Delta \mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2. \quad (6.38)$$

Análogamente a como se obtuvo la expresión (6.19) escribimos el volumen del agregado como $V_a = 4\pi R^3/3$ y sustituyendo (6.35) en (6.37) tenemos

$$\Delta \hat{G} = -\frac{4\pi}{3v_a} R^3 \Delta \tilde{\mu} + 4\pi \sigma R^2 - \xi_0 kT \left(\frac{g}{g - ac^2} \right) \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (6.39)$$

Agrupando y escribiendo $\Delta \tilde{\mu}$ en términos de la supersaturación en equilibrio obtenemos finalmente

$$\Delta \hat{G} = - \left[\Delta \mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2 - v_a \xi_0 kT \left(\frac{g}{g - ac^2} \right) \right] \frac{4\pi}{3v_a} R^3 + 4\pi \sigma R^2. \quad (6.40)$$

En forma condensada reescribimos (6.40) como

$$\Delta \hat{G} = -\frac{4\pi}{3v_a} R^3 \Delta \hat{\mu} + 4\pi \sigma R^2. \quad (6.41)$$

donde

$$\Delta \hat{\mu} = \Delta \mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2 - v_a \xi_0 kT \left(\frac{g}{g - ac^2} \right). \quad (6.42)$$

Es importante notar que la ecuación (6.42) muestra explícitamente cómo es el potencial químico como función de la velocidad de flujo y de la temperatura del sistema. En la figura (6.8a) hemos graficado el potencial químico

78 Capítulo 6. Crecimiento del agregado durante la nucleación.

como función de la velocidad del flujo. Se observa que existe un valor de la velocidad c_{opt} para el cual la nucleación es óptima y un valor crítico c_{crit} para el cual la nucleación se anula. El valor crítico ocurre cuando la supersaturación se anula. Cabe mencionar que es particularmente complicado encontrar el valor de c_{opt} analíticamente, sin embargo es posible hallarla utilizando métodos numéricos.

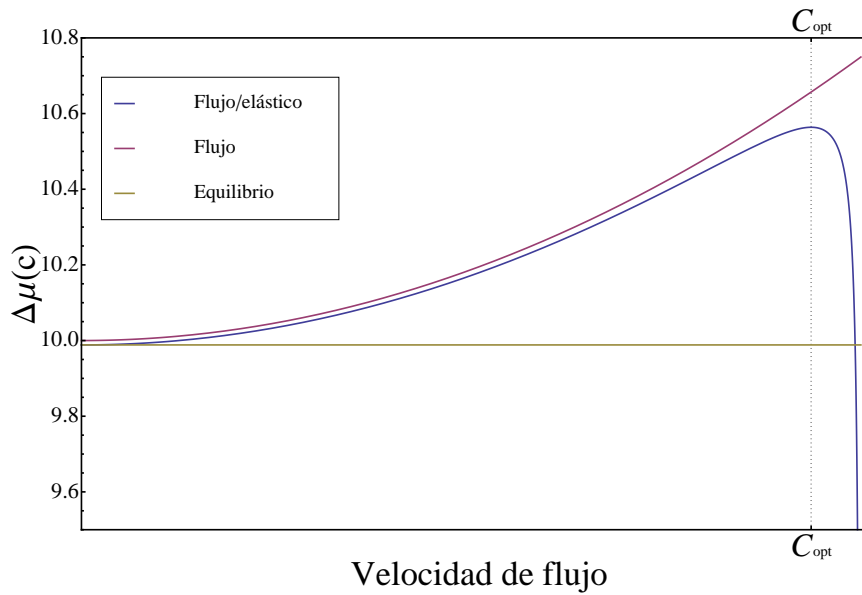
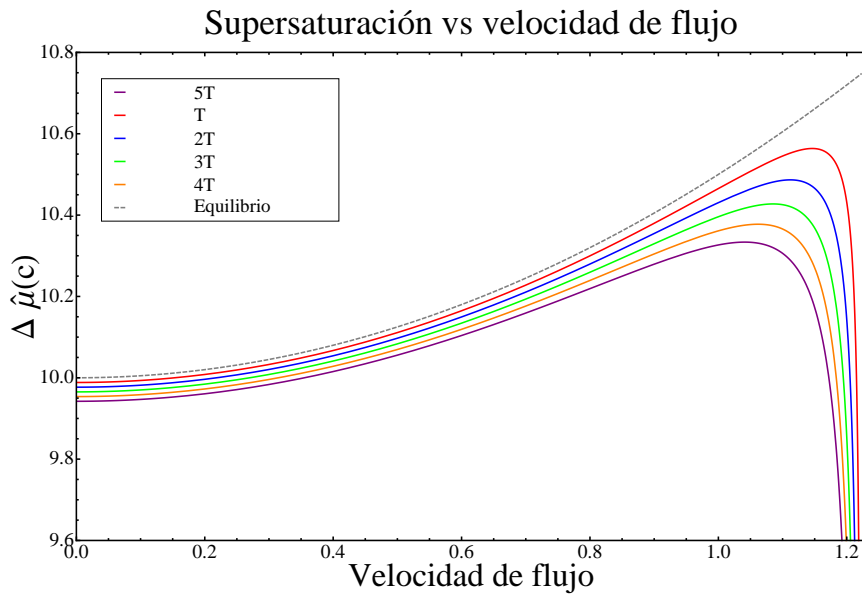


Figura 6.8: (a) Gráfica de los potenciales químicos como función de la velocidad de flujo. Notemos como al aumentar la temperatura la velocidad de flujo óptima para la nucleación crece. (b) Gráfica de la supersaturación $\Delta\hat{\mu}$ dada por la ecuación (6.36) como función de la velocidad de flujo. La supersaturación que contiene la contribución de la energía cinética y de la fuerza restitutiva va por en medio del valor de la supersaturación en equilibrio y en presencia de flujo.

En la figura (6.8b) se hace un comparativo de la supersaturación de equilibrio, en presencia de flujo y en presencia de flujo con fuerza restitutiva, $\Delta\mu$, $\Delta\tilde{\mu}$ y $\Delta\hat{\mu}$ respectivamente, como función de la velocidad. Notemos como la supersaturación que contiene la contribución de la energía cinética y de la fuerza restitutiva está entre el valor de la supersaturación en equilibrio y la supersaturación en presencia de flujo.

De nuevo hemos encontrado una relación similar a (6.19) y (2.39) de tal forma que el radio crítico y la energía libre de Gibbs crítica toman la forma

$$\hat{R}^* = \frac{2\sigma v_a}{\Delta\hat{\mu}} = \frac{2\sigma v_a}{\left(\Delta\mu + \frac{1}{2}\bar{m}c^2 - v_a\xi_0 kT \left(\frac{g}{g-ac^2}\right)\right)}, \quad (6.43)$$

y

$$\Delta\hat{G}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{v_a^2 \sigma^3}{\Delta\hat{\mu}^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{v_a^2 \sigma^3}{\left(\Delta\mu + \frac{1}{2}\bar{m}c^2 - v_a\xi_0 kT \left(\frac{g}{g-ac^2}\right)\right)^2}. \quad (6.44)$$

La energía libre de Gibbs como función del radio, dada por la ecuación (6.41), es una función tal que si se aumenta la velocidad de flujo disminuye el valor de la barrera de energía libre, como se muestra en la figura (6.9)

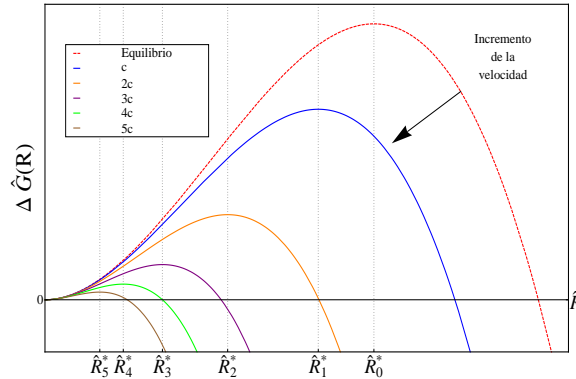


Figura 6.9: Energía libre de Gibbs como función del radio de crecimiento. Al aumentar la velocidad del flujo se reduce considerablemente la barrera de energía libre.

donde se toman valores para la velocidad c no mayores que al valor de la velocidad óptima mostrada en la figura (6.8b). Sin embargo es importante ver el comportamiento de la energía libre de Gibbs para velocidades cercanas

a la velocidad óptima, inclusive para velocidades superiores. En la figura (6.10) se muestra lo que ocurre a la energía libre de Gibbs para diferentes valores, ligeramente menores y mayores a la velocidad del flujo óptima c_{opt} . Una vez que se ha cruzado la velocidad crítica, la energía libre deja de presentar un máximo local en R^* y por lo tanto manifestando que el único estado estable es el de la solución.

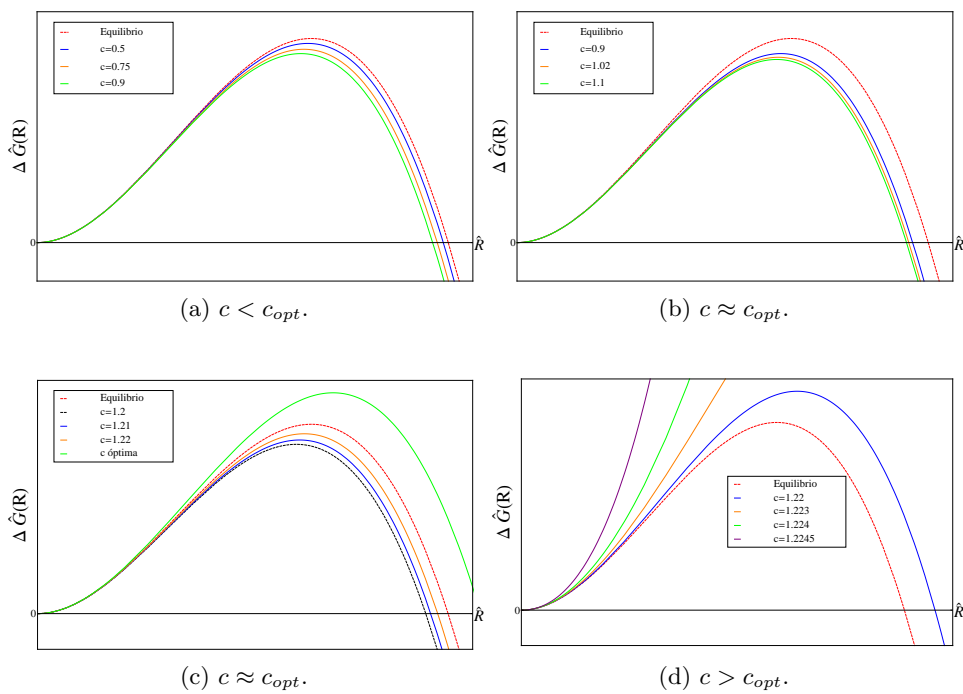


Figura 6.10: En esta figura se presenta la dependencia de la energía libre de Gibbs como función del radio dada por la ecuación (6.41). Se ha graficado para distintos valores de c cercanos a la velocidad c_{opt} para esquematizar el cambio que existe en la barrera de energía libre cuando se acerca a c_{opt} y cuando se rebasa.

Ahora es necesario encontrar la forma del radio como función del tiempo, para ello usaremos los resultados obtenidos en secciones anteriores. A partir de la ecuación (6.26) y utilizando la supersaturación dada por (6.42) tenemos

que

$$\hat{R}(t) = \frac{8\pi\sigma r_a^3 e^{8\pi\sigma\hat{L}t}}{3\left(\Delta\mu + \frac{1}{2}\bar{m}c^2 - \frac{4\pi}{3}r_a^3\xi_0kT\left(\frac{g}{g-ac^2}\right)\right)(e^{8\pi\sigma\hat{L}t} - 1) + 4\pi\sigma r_a^2}, \quad (6.45)$$

donde \hat{L} es el coeficiente de Onsager asociado. En la figura (6.11) se ha graficado la ecuación (6.45) para velocidades menores que la velocidad óptima. Recordemos que para velocidades ligeramente mayores a la velocidad óptima o incluso mucho mayores resulta en valores del radio crítico menores que el valor inicial, lo que carece de sentido físico.

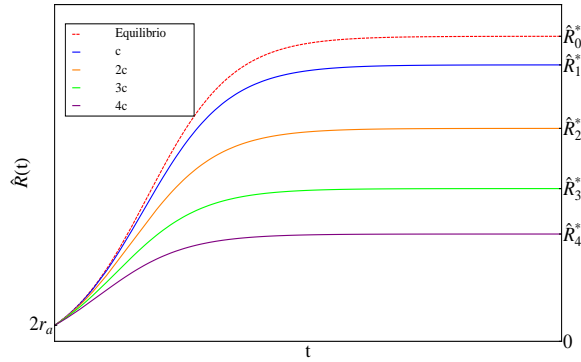


Figura 6.11: Gráfica de la radio como función del tiempo dado por la ecuación (6.45). Esta gráfica es para velocidades menores que la velocidad c_{opt} .

Si utilizamos el resultado de la ecuación (6.27) encontramos la energía libre de Gibbs asociada a este efecto como función del tiempo, $\Delta\hat{G}$, dada por

$$\Delta\hat{G}(t) = \frac{256\pi^3\sigma^3 r_a^6 e^{16\pi\sigma\hat{L}t} \left(\Delta\hat{\mu}(e^{8\pi\sigma\hat{L}t} - 3) + 4\pi\sigma r_a^2\right)}{\left(3\Delta\hat{\mu}(e^{8\pi\sigma\hat{L}t} - 1) + 4\pi\sigma r_a^2\right)^3}. \quad (6.46)$$

En la figura (6.11) observamos que al aumentar la velocidad en este nuevo esquema se nota una tendencia a disminuir el radio crítico. Si aumentamos la velocidad del flujo por encima de la crítica, entonces ya no hay nucleación para esta aproximación. Esto quiere decir que debe existir una velocidad óptima del flujo para la cual la nucleación es máxima, como ya hemos señalado antes. Esto coincide con las observaciones realizadas por A.

Penkova en su trabajo de 2006 [1] donde encuentra que dependiendo de la velocidad del flujo, se promueve o se suprime la nucleación. Más aún, Penkova afirma que este hecho asegura un máximo ritmo de nucleación y por tanto un radio crítico óptimo.

La deformación del núcleo se ha estudiado en detalle en el caso donde cambia solamente en la supersaturación del sistema; sin embargo, además de la revisión del análisis de R. Blaak, en este nuevo esquema no hemos contabilizado el cambio en la tensión superficial. La pregunta natural es qué pasa si hacemos esto. La respuesta es que no se mejora nuestro modelo. Esto se debe a que, como ya hemos mencionado anteriormente, los mejores valores que puede tomar el parámetro b son del orden de 10^{-1} y aún así no se logra reducir la barrera de energía libre de Gibbs más de lo que se logra si utilizamos el valor de la velocidad óptima.

6.3. Ritmo de nucleación.

Hasta ahora hemos explorado el problema de un flujo de materia a través del volumen de control y hemos visto las repercusiones que esto tiene, principalmente modificando la supersaturación en equilibrio. Esta redefinición de la supersaturación también permite redefinir la energía libre de Gibbs. Utilizando las expresiones para la energía libre de Gibbs encontradas a lo largo de este capítulo, (6.1), (6.23) y (6.41), y las nuevas definiciones de la energía libre de Gibbs crítica, veremos qué tanto disminuye la barrera de energía libre debido a la presencia de un flujo de materia y la deformación del núcleo. En la figura (6.12) comparamos los comportamientos de las diferentes energías libres de Gibbs. En ella podemos notar que mientras aumentamos los efectos a la supersaturación y, por lo tanto a la energía libre de Gibbs, la barrera de energía libre disminuye.

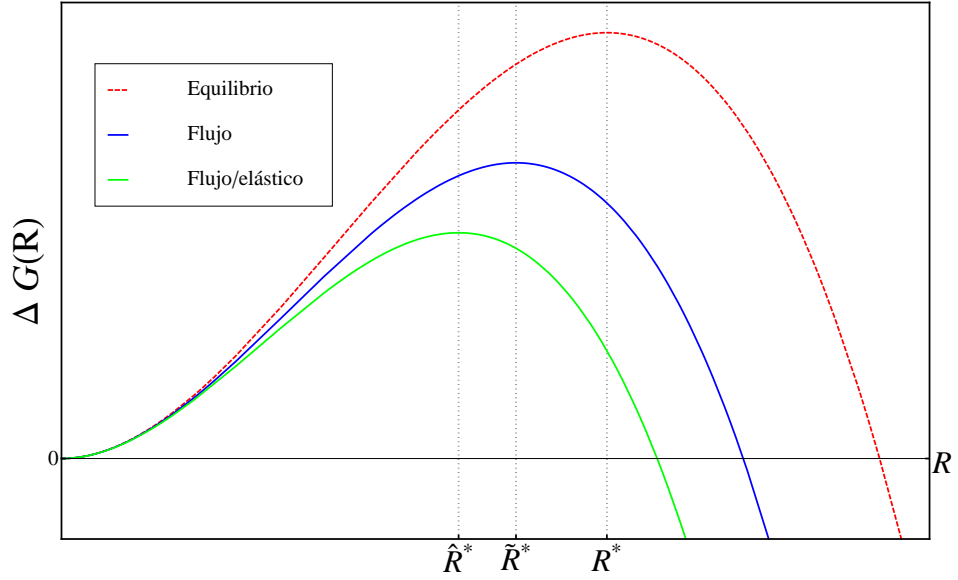


Figura 6.12: Energía libre de Gibbs como función del radio dadas por las ecuaciones (6.1), (6.23) y (6.41). Al aumentar los efectos a la supersaturación y por lo tanto a la energía libre de Gibbs se observa una disminución de la barrera de energía libre.

La gráfica anterior ilustra muy bien la reducción de la barrera de energía libre, sin embargo, también es útil ver cómo se ve afectado el ritmo de nucleación al considerar estos efectos en la supersaturación. Como vimos en el capítulo 2, el ritmo de nucleación está dado por

$$J_0 = \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{kT} \right]. \quad (6.47)$$

Si utilizamos las definiciones de ΔG^* dadas por (6.2), (6.22) y (6.44), tenemos en 3 diferentes ritmos de nucleación, el ritmo en equilibrio J_0 , el ritmo debido al flujo J_0^f y el ritmo debido al flujo y a las fuerzas elásticas J_0^{fE} , que están dados por

$$J_0 = \exp \left[-\frac{16\pi}{3kT} \frac{v_a^2 \sigma^3}{\Delta\mu^2} \right], \quad (6.48)$$

$$J_0^f = \exp \left[-\frac{16\pi}{3kT} \frac{v_a^2 \sigma^3}{(\Delta\mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2)^2} \right], \quad (6.49)$$

$$J_0^{fE} = \exp \left[-\frac{16\pi}{3kT} \frac{v_a^2 \sigma^3}{\left(\Delta\mu + \frac{1}{2} \bar{m} c^2 - v_a \xi_0 kT \left(\frac{g}{g-ac^2} \right) \right)^2} \right]. \quad (6.50)$$

Se puede observar que todos los ritmos de nucleación son dependientes de la supersaturación, de hecho, es el punto clave para diferenciar entre uno u otro. En la figura (6.13) hemos graficado los ritmos de nucleación (6.48), (6.49) y (6.50) como función de la velocidad.

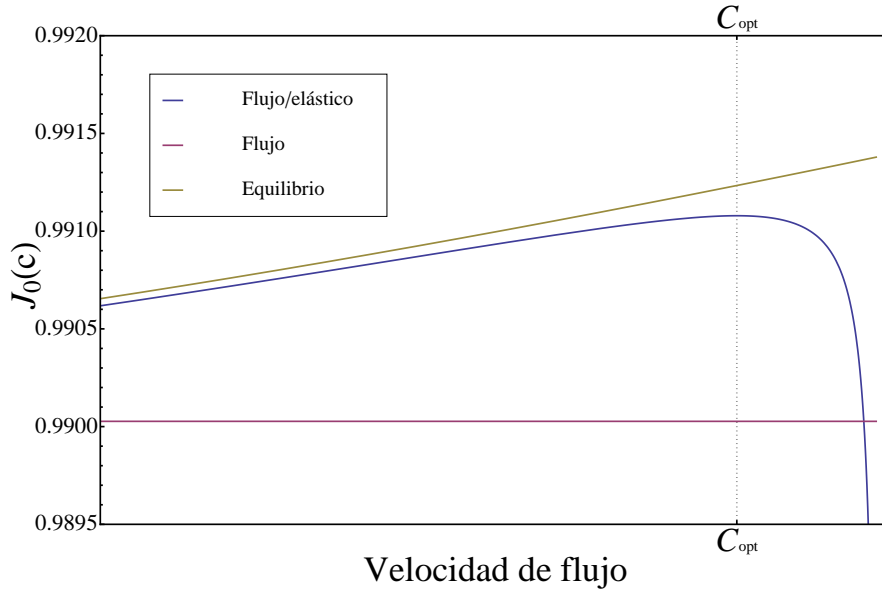


Figura 6.13: Ritmo de nucleación como función de la velocidad. Se aprecia como el ritmo de nucleación que considera los efectos de flujo y elástico va entre el ritmo de equilibrio y el ritmo debido al flujo. A partir de cierto valor de la velocidad media del flujo dicho ritmo se anula, lo que implica que la nucleación cesa.

Al igual que cuando representamos la supersaturación en función de la velocidad se observa que el ritmo de nucleación debido al flujo y a los efectos elásticos va entre el ritmo de equilibrio y el ritmo debido al flujo. Sin embargo, nuestro modelo también indica que a partir de cierto valor de la velocidad el ritmo de nucleación se anula, lo que implica que la nucleación se anula por completo para este caso.

Al ver las figuras (6.12) y (6.13) podemos concluir que el modelo ex-

86 Capítulo 6. Crecimiento del agregado durante la nucleación.

puesto en este capítulo es enteramente consistente con las observaciones experimentales de A. Penkova.

Capítulo 7

Conclusiones.

Partiendo de una detallada introducción al proceso de nucleación en equilibrio y preguntándonos cómo se modificaría en presencia de flujos, fue posible formular un modelo que describe correctamente, al menos desde el punto de vista cualitativo, las observaciones experimentales. Además, utilizando las relaciones lineales en un esquema de termodinámica de no equilibrio tipo Onsager, se encontró una ecuación dinámica para el crecimiento del radio como función del tiempo, encontrando una expresión analítica exacta.

Inicialmente se introdujo al proceso de nucleación destacando la competencia que hay entre las fuerzas volumétricas y superficiales. Asimismo, sobresale que la energía libre de Gibbs es el potencial termodinámico adecuado para describir este proceso puesto que el sistema se encuentra a presión y temperatura constante.

Para describir el proceso de nucleación fuera de equilibrio se partió de la definición de la energía libre de Gibbs como función del radio, considerando adicionalmente que el radio es una función del tiempo. Esto, aunado a las relaciones lineales de Onsager, permitió derivar una ecuación dinámica para el radio como función del tiempo que fue resuelta explícitamente al considerar la condición de que el radio inicial del núcleo es el diámetro de una partícula en solución y que a partir de ese momento el radio del agregado crece hasta alcanzar un valor máximo. Este valor máximo coincide con el valor del radio crítico, que a su vez es el punto cuya función es la altura máxima de la energía libre de Gibbs.

Ahora bien, para formular el modelo de nucleación en presencia de flujos se hizo una primera aproximación, en la que se considera solamente el efecto de la energía cinética de las partículas en solución. Este hecho modifica a la supersaturación en equilibrio, aumentándola por un término de orden

cuadrático para la velocidad de flujo. Esta primera aproximación muestra que la nucleación se ve favorecida en presencia de un flujo de materia; sin embargo, esta aproximación no es completa pues no contiene información sobre la acción del flujo sobre el núcleo.

Por otro lado, se estudió el trabajo de Ronald Blaak en el que se considera que la tensión superficial y la supersaturación pueden escribirse como una serie de potencias de la velocidad del flujo hasta segundo orden. Esta suposición es consistente a la primera aproximación propuesta en esta tesis, resultado que, por otro lado, es exacto y representa un acuerdo parcial con las observaciones experimentales de Anita Penkova. No obstante, al considerar a la tensión superficial como una serie de potencias se dejan abiertas muchas preguntas sobre los valores permitidos para las constantes de proporcionalidad y sobretodo, el significado físico que tienen.

Para formular el modelo final fue necesario considerar que el flujo deforma al núcleo y que por esa razón aparece una fuerza de carácter restitutivo que lo mantiene unido y con una forma cercana a la esférica. De hecho, la fuerza restitutiva juega un papel fundamental en la competencia entre las fuerzas superficiales y volumétricas.

Este último modelo permite redefinir de nueva cuenta a la supersaturación, y esta nueva definición contiene el efecto de la deformación del núcleo ocasionado por el flujo. Para encontrar este modelo final se utilizó el trabajo reportado en la referencia [3], donde se estudian los esfuerzos de carácter elástico que sienten polímeros en solución en presencia de flujos.

La redefinición de la supersaturación es el resultado más relevante de esta tesis, ya que permite modificar a la energía libre de Gibbs y por tanto, el valor de la barrera de energía libre de Gibbs crítica como función de la velocidad media del flujo.

Este último modelo presenta un acuerdo todavía mayor con las observaciones experimentales pues predice la existencia de una velocidad óptima de nucleación.

También se mencionó a lo largo del trabajo la importancia del ritmo de nucleación en el estado estacionario como la función termodinámica que da cuenta de la eficacia del proceso de nucleación. Utilizando el resultado de esta tesis se encuentra que éste modelo si determina un máximo ritmo de nucleación, más aún, este ritmo de nucleación máximo coincide con la velocidad óptima de nucleación.

Queda aún abierto el análisis de la nucleación utilizando las ecuaciones de reacción difusión, problema que seguramente será abordado en un futuro.

Bibliografía

- [1] A. PENKOVA, W. PAN, F. H., AND VEKILOV, P. Nucleation of protein crystals under the influence of solution shear flow. *Annals of the New York Academy of Sciences 1077* (2006), 214–31.
- [2] BEN AVRAHAM, D., AND HAVLIN., S. *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*. Cambridge, 2004.
- [3] C. MÁLAGA, F. M., AND SANTAMARÍA-HOLEK, I. Mesoscopic constitutive relations for dilute polymer solutions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications 369*, No. 2 (2006), 291–300.
- [4] COURANT, R. *Introducción al cálculo y al análisis matemático*. Limusa, 1999.
- [5] DE GROOT, S. R., AND MAZUR, P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, 1984.
- [6] DREYER, W., AND DUDERSTADT, F. On the Becker/Döring Theory of Nucleation of Liquid Droplets in Solids. *Journal of Statistical Physics 123*, No. 1 (2006), 55–87.
- [7] HORSTHEMKE, W. Fisher waves in reaction random walks. *Physics Letters A 263* (1999), 285–292.
- [8] HUGUET, A. T. *Ingeniería Térmica: Fundamentos de Termodinámica*. Alfaomega, 2004.
- [9] IZE, J. *Cálculo de Variaciones*. IIMAS-FENOMECC, UNAM, 2002.
- [10] KATCHALSKY, A., AND CURRAN, P. F. *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard University Press, 1975.
- [11] KREYSZIG, E. *Differential Geometry*. Dover, New York, 1991.

-
- [12] LANDAU, L. D. *Course of theoretical physics. Vol. 5 Statistical Physics*. Pergamon Press, 1980.
- [13] MARKOV, I. V. *Crystal Growth for Beginners. Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. World Scientific, 2004.
- [14] PRIGOGINE, I., AND KONDEPUDI, D. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley and Sons, 1998.
- [15] R. BLAAK, S. AUER, H. L., AND FRENKEL, D. Homogeneous nucleation of colloidal melts under the influence of shearing fields. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, No. 28 (2004), S3873–S3884.
- [16] SANTAMARÍA-HOLEK, I. *Notas del Curso de Termodinámica de Procesos Irreversibles*.
- [17] TANAKA, S. Slow molecular dynamics close to crystal surfaces during crystallization of a protein lysozyme studied by fluorescence correlation spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* 133, 9 (2010).