

# Estudio teórico de fluidos simples confinados y volumétricos. Capilares, gotas, burbujas

Ariel Germán Meyra

Tesis presentada para el grado de  
DOCTOR EN INGENIERIA

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.  
Diciembre de 2007

Director de Tesis: Dr. Guillermo J. Zarragoicoechea

Codirector de Tesis: Dr. Fernando Vericat

## Agradecimientos

A mis padres, María Ester Blanco y Oscar Armando Meyra, mis hermanos Fabián, Eli, Juan, Daniel y Julieta por su incondicional apoyo. A Silvia y a nuestro hijo Nehuen, maravillosos seres con quienes comparto proyectos y sueños. A Guillermo Zarragoicoechea y Victor Kuz, sin ellos esta Tesis no era posible; no solo por los conocimientos académicos que de manera bondadosa y constructiva fueron capaces de brindarme, sino también por su paciencia y humildad ante mi arrogante ignorancia. Excelentes profesionales y hombres de cuantiosa valía motivos por los cuales me fue muy grato trabajar con ellos. Al personal del IFLYSIB por haberme hecho sentir como en casa. A todos mi sincero agradecimiento.

# Indice

Publicaciones durante el desarrollo de la tesis .....	5	
Nomenclatura .....	6	
 Indice de contenidos		
1	Introducción .....	7
2	Ecuación de van de Waals .....	10
2.1	Fluidos volumétricos. Aproximación de van der Waals.....	10
2.2	Extensión de la aproximación de van der Waals a fluidos confinados ..	12
3	Fluido confinado a escala nanométrica. Ecuaciones termodinámicas.....	14
3.1	Introducción.....	14
3.2	Fluidos confinados a escala nanométrica.....	16
3.3	Entalpía de vaporización y miscelánea .....	17
3.4	Discusión .....	23
4	Gotas en un vapor metaestable .....	24
4.1	Introducción .....	24
4.2	Aproximación de van der Waals para el sistema gota-vapor .....	25
4.3	Sistema gota-vapor .....	26
4.4	Discusión.....	30
5	Burbujas y cavidades.....	33
5.1	Introducción .....	33
5.2	Energía libre de dos fases separadas por una superficie esférica o plana	34
5.3	Sistema burbuja-líquido y cavidad-líquido .....	35
5.4	Discusión.....	39
6	Árboles: agua confinada bajo tensión y cavitación.....	41
6.1	Introducción .....	41
6.2	Air-seeding en la membrana del pit.....	42
6.3	Resultados .....	45
6.4	Discusión.....	48

7.1	Generalidades .....	51
7.2	Fluidos simples .....	52
7.3	Fluidos cuánticos .....	56
7.3.1	Introducción .....	56
7.3.2	Entalpía de vaporización de líquidos cuánticos.....	57
7.4	Discusión.....	61
8	Conclusiones.....	63
	Apendice .....	65
	Referencias.....	68

## Publicaciones durante el desarrollo de la Tesis

Autores: Ariel G. Meyra, Víctor A. Kuz y Guillermo J. Zarragoicoechea.

Título: Universal behavior of latent heat of vaporization. An empirical equation.

Fluid Phase Equilibria 218 (2004) 205-207.

Autores: Víctor A. Kuz, Ariel G. Meyra y Guillermo J. Zarragoicoechea.

Título: An empirical equation for the enthalpy of vaporization of a quantum liquids.

Thermochimica Acta 423 (2004) 43-47.

Autores: Ariel G. Meyra, Víctor A. Kuz y Guillermo J. Zarragoicoechea.

Título: Thermodynamics equations for a confined fluid at nanometric scale.

Fluid Phase Equilibria 230 (2005) 9-14.

Autores: Ariel G. Meyra, Víctor A. Kuz y Guillermo J. Zarragoicoechea.

Título: Drop in a metastable vapor. Laplace equation, surface tensión and minimum drop size.

Fluid Phase Equilibria 235 (2005) 191-195.

Autores: Ariel G. Meyra, Víctor A. Kuz y Guillermo J. Zarragoicoechea.

Título: Geometrical and physicochemical considerations at the pit membrane in relation with the air seeding problem. The pit membrane as a capillary valve.

Tree Physiology 27 (2007) 1401-1405.

Autores: Ariel G. Meyra, Víctor A. Kuz y Guillermo J. Zarragoicoechea.

Título: Bubbles and surface tensión.

Enviado a Physica A (2007).

## Nomenclatura

$F$	Energía libre de Helmholtz
$S$	Entropía
$U$	Energía interna
$H$	Entalpía
$h$	Entalpía adimensionalizada con cantidades macroscópicas
$A_p$	Sección transversal del poro
$a, b$	Parámetros volumétricos de van der Waals obtenidos microscópicamente
$a_{adj}, b_{adj}$	Parámetros volumétricos de vdW que ajustan el punto crítico en presión y temperatura
$c_p, c_v$	Calores específicos
$L_z$	Longitud del poro
$N$	Número de partículas
$k$	Constante de Boltzman
$p$	Presión
$T$	Temperatura
$t$	Temperatura adimensionalizada con cantidades macroscópicas
$T_B$	Temperatura de Boyle
$T_\lambda$	Temperatura lambda
$T_b$	Temperatura normal de ebullición
$V$	Volumen del poro
$v$	Volumen específico del poro
$Z_c$	Razon crítica
$\sigma$	Parámetro del potencial de Lennard-Jones (diámetro de la molécula)
$\epsilon$	Parámetro del potencial de Lennard-Jones (energía)
$\gamma$	Tensión superficial
$\rho$	Densidad
*	magnitud adimensional

# Introducción

A fines del siglo XIX fue propuesta por van der Waals una ecuación de estado que pretendía explicar las transiciones de fase líquido-vapor en equilibrio [1]. Esta idea, aunque sencilla, ha permitido entender y, al menos cualitativamente, predecir cantidades termodinámicas que determinan los estados de equilibrio de un sistema. Esta ecuación describe muy bien el comportamiento de un gas real a densidades relativamente bajas, siendo posible extender su uso a densidades mayores arribando así a la zona de equilibrio de fases para estimar, cualitativamente, cantidades tales como densidades, presión, entalpía de vaporización, etc, del equilibrio líquido-vapor. El vínculo entre la termodinámica y la mecánica estadística clásica [2] ha permitido darle una fundamentación teórica microscópica a esta ecuación de estado, y su formulación analítica se convierte en una ventaja fundamental para el estudio de las propiedades de las diferentes fases en equilibrio. De manera resumida, en esta Tesis se discuten las aproximaciones supuestas en su construcción para el caso de sistemas infinitos y su extensión natural, modificando los límites de integración, para un fluido confinado [3].

Algunas propiedades termodinámicas de un fluido confinado, tales como la entalpía de vaporización, temperatura de Boyle, calor específico, efecto de enfriamiento de Gay-Lussac y la temperatura de inversión de Joule-Thomson, se calculan a partir de la ecuación de estado propuesta por Zarragoicoechea y Kuz [3]. Se muestra que el confinamiento reduce los valores de estas propiedades respecto a los valores volumétricos correspondientes.

Siguiendo las ideas desarrolladas para un fluido confinado se estudia un sistema finito (gotas, burbujas o cavidades) embebido en vapor sobreenfriado o en un líquido sobrecalentado infinitos. Cuando se tiene un vapor en un recipiente cerrado volumétrico, que podría considerarse infinito, y de forma cuasiestática se incrementa su densidad tal que su presión sea mayor que la presión de equilibrio de interface plana para esa isoterma ( $p_{sat}$ ), se está en presencia de un vapor sobresaturado o en estado metaestable. En ausencia de inhomogeneidades (efectos de la pared, partículas o iones) este vapor puede permanecer períodos de tiempo relativamente largos sin condensar [4]. Aplicando una

teoría de campo de medio (aproximación de van der Waals) a un fluido de partículas interactuando via un potencial de Lennard-Jones se estudia la formación de gotas en un vapor sobresaturado. El modelo considera al volumen infinito separado en dos regiones homogéneas por una superficie matemática esférica sin espesor y sin masa [4]. Cada una de las regiones representa una fase, una de tamaño finito y otra infinita, con las partículas de cada región interactuando entre sí y con las de la región vecina. El modelo permite calcular las densidades, radio mínimo de gota, exceso de presión y tensión superficial, observándose una dependencia de todas estas variables termodinámicas con el radio de la fase finita. Este análisis es también aplicado al caso de una burbuja o cavidad inmersa en un líquido sobreenfriado (presión del líquido menor que  $p_{sat}$ ). Los resultados obtenidos para burbujas son similares a los de las gotas. Es interesante notar que en el caso de cavidades, cuando la densidad de la fase vapor tiende a cero, la tensión superficial es función del radio de la cavidad y presenta un máximo; es decir que para algunos valores del radio cercanos al radio mínimo, la tensión superficial de una cavidad es mayor que la correspondiente a una interface plana.

Un líquido contenido en un recipiente sin interfaces líquido-vapor libres al que con sumo cuidado se le disminuye la presión puede alcanzar presiones negativas, es decir se tiene un líquido bajo tensión. Dicha situación puede lograrse de varias maneras, incrementando lentamente el volumen del contenedor, disminuyendo suavemente la temperatura manteniendo el volumen constante (experimento de Berthelot), manteniendo el volumen constante y extrayendo partículas del líquido disminuyendo así su densidad (un ejemplo sería evaporar a través de nanoporos, de esta manera el proceso sería prácticamente cuasiestático). En todas estas situaciones se alcanza un estado metaestable de líquido sobrecalentado. El grado de sobrecalentamiento alcanzado dependerá de lo sutil del experimento y fundamentalmente de la interacción fluido-pared que debe ser fuertemente atractiva. Un caso interesante de líquido en estado metaestable, bajo tensión, se da en árboles, mas precisamente en el sistema xilemático [5, 6, 7]. Como se sabe el agua es absorbida, desde la tierra, por las raíces y transportada a través del xilema hasta las hojas, lugar del que evapora por acción de la radiación solar, debido a una baja humedad relativa en la atmosfera, o al arrastre del viento, etc. El sistema vascular xilemático de las angiospermas está formado por tubos de sección y longitud del orden de varias decenas de micrones interconectados lateral y longitudinalmente por tubos del orden de un micrón llamados "pits". A su vez estos numerosos pits poseen en su interior una membrana porosa, membrana del pit, que separa un tubo del otro. Uno de los problemas



importantes de este sistema es el bloqueo del flujo de agua desde la raíz a las hojas cuando el estado de tensión del fluido es elevado. Este bloqueo produce una disminución de la conductividad hidráulica, y es causado por la entrada de aire a través de la membrana del pit cuando dicha membrana está en contacto con un tubo embolizado (no contiene agua), hipótesis introducida por Zimmermann y conocida en botánica como proceso de air-seeding [6]. Aplicando la teoría capilar y teniendo en cuenta la geometría de la membrana porosa, y algunas propiedades fisicoquímicas de interacción del fluido y las fibras que forman la membrana se predice el valor para el cual ocurre el proceso de cavitación.

En la discusión acerca de los sistemas confinados, específicamente en el caso de la entalpía de vaporización, surgió la inquietud de investigar si en el proceso existía algún tipo de universalidad. Pero debido a la falta de datos experimentales en la literatura (estos son temas relativamente nuevos), la búsqueda se derivó a sistemas volumétricos. Cuando se hace referencia al equilibrio de fases de sistemas volumétricos, la entalpía de vaporización es una cantidad termodinámica relevante, pudiéndose definir como la energía asociada con el cambio de estado físico líquido-vapor de una sustancia a temperatura y presión constante [8]. En este trabajo se propone una ecuación empírica que correlaciona la entalpía de vaporización desde el punto crítico hasta el triple. Las constantes, no ajustables, que caracterizan esta ecuación son parámetros intrínsecos que identifican la curva de coexistencia de cada sustancia desde el punto de vista térmico: la temperatura crítica, y la temperatura y la entalpía de vaporización del punto triple, y para todas las sustancias la misma razón crítica universal. Se muestra que la entalpía de vaporización de todas las sustancias investigadas puede ser representada por la misma función universal sin ajustar ningún parámetro. La entalpía de vaporización de los fluidos con comportamiento cuántico puede representarse con la misma función universal, pero con parámetros ajustables. A la luz de este análisis se discute el caso de fluidos confinados.

## Ecuación de van der Waals

### 2.1 Fluidos volumétricos. Ecuación de van der Waals

A fines del siglo XIX van der Waals (vdW) propuso para explicar las transiciones de fase líquido-vapor la siguiente ecuación de estado conocida hoy día bajo su nombre

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (2.1)$$

donde  $P$  es la presión total,  $V$  es el volumen total del sistema,  $T$  es la temperatura absoluta,  $N$  es el número de moléculas,  $k$  es la constante de Boltzmann, y  $a$  y  $b$  son constantes que en principio se ajustaban empíricamente usando los valores de presión y temperatura críticas del fluido. Posteriormente a comienzos del siglo XX esta ecuación pudo ser construida desde la Mecánica Estadística Clásica, siendo  $a$  y  $b$  constantes que identifican microscópicamente a las partículas que conforman el sistema.

Resumamos sucintamente esta deducción. La energía libre de Helmholtz para un sistema de  $N$  partículas que interactúan de a pares para un fluido homogéneo puede ser escrita [8]

$$F = F_0 - \frac{kTN^2}{2V^2} \int \int \left( e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2 \quad (2.2)$$

siendo  $F_0$  la energía libre de Helmholtz de un gas ideal. Las partículas interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones (LJ)

$$U(r_{12}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

donde  $\sigma$  y  $\epsilon$  (parámetros estándar de LJ) son el diámetro de la partícula y el mínimo de potencial respectivamente, y  $r_{12}$  la distancia entre partículas. Integrando la Ecuación (2.2) sobre un volumen infinito se obtiene la energía libre de Helmholtz en la aproximación de vdW. El cálculo no es directo. Se debe separar la integral de la ecuación (2.2) en dos regiones, una para  $r_{12} < \sigma$  y la otra para  $r_{12} > \sigma$ , es decir

$$F = F_0 - \frac{kTN^2}{2V^2} \left[ \int \int_{r_{12} \leq \sigma} \left( e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2 + \int \int_{r_{12} > \sigma} \left( e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2 \right] \quad (2.4)$$

En la primera integral se aproxima  $e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} \simeq 0$  debido a que la energía de interacción  $U(r_{12})$  crece muy rápido para  $r_{12} \leq \sigma$ , y en la segunda se desarrolla  $e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} \simeq 1 - \frac{U(r_{12})}{kT}$ . Reemplazando estas aproximaciones en la Ecuación (2.4), se identifican  $a$  y  $b$  de la siguiente manera

$$a = \frac{1}{V} \int \int_{r_{12} > \sigma} \left( \frac{-U(r_{12})}{kT} \right) dV_1 dV_2 \quad (2.5)$$

$$b = \frac{1}{V} \int \int_{r_{12} \leq \sigma} (-1) dV_1 dV_2 \quad (2.6)$$

Resolviendo estas integrales y considerando la compresibilidad limitada de la materia [8] se tiene la energía libre de Helmholtz en la aproximación de vdW para un sistema infinito de partículas que interactúan a través de un potencial LJ

$$F = Nf(T) - NkT \ln(V - Nb) - \frac{N^2}{V}a \quad (2.7)$$

Aquí  $f(T)$  indica la parte de la energía libre de un gas ideal que es función solo de la temperatura. Derivando la Ecuación (2.7) con respecto al volumen se obtiene la ecuación de estado de vdW (Ec. 2.1)

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.8)$$

y derivando la Ecuación (2.7) con respecto a  $N$  se obtiene el potencial químico  $\mu$

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = f(T) - kT \ln(V - Nb) + \frac{kTNb}{V - Nb} - \frac{2Na}{V} \quad (2.9)$$

Las ecuaciones (2.8) y (2.9) resueltas simultáneamente para la presión versus el volumen dan cuenta de manera simple y satisfactoria de la transición líquido-vapor (L-V) de un sistema volumétrico.

## 2.2 Extensión de la aproximación de van der Waals a fluidos confinados

Se consideran fluidos confinados a aquellos en que al menos una de las dimensiones del sistema escala con el tamaño de las partículas del mismo. Estos fluidos o mejor dicho estos sistemas presentan comportamientos diferentes a sus homólogos volumétricos e.g. corrimientos en los parámetros críticos (presión, temperatura y densidad), comportamiento anisotrópico de la presión y la densidad, condensación en monocapas, histéresis, adsorción-desorción, etc. Esto se debe fundamentalmente a que una cantidad relevante de moléculas del fluido están en contacto con las paredes del sistema [9, 10]. Cuando se estudian teórica o experimentalmente transiciones de fase líquido-vapor en fluidos confinados se observa que las variables termodinámicas que determinan la curva de coexistencia (presión-temperatura-densidad) dependen no solo del tipo de interacción fluido-pared sino también de la geometría del sistema. Esta dependencia se debe a la competencia entre las fuerzas de interacción pared-fluido y fluido-fluido. Se han realizado experimentos y simulaciones moleculares (Monte Carlo y dinámica molecular) en matrices porosas de distintas geometrías y tipo de interacción fluido-pared, variando los resultados sustancialmente si el poro es cilíndrico [11, 12, 13, 14], si el poro tiene forma de tintero [15, 16], o cilíndrico de sección no uniforme y tortuoso [17, 18], etc.

Aquí resumiremos el trabajo de Zarragoicoechea y Kuz [3]. En este trabajo se da una expresión de la energía libre de Helmholtz usando una teoría de campo medio para un sistema de partículas LJ confinadas en un tubo de longitud infinita y sección cuadrada con interacción neutra fluido-pared. Además de estas hipótesis se supone que la presión es un tensor diagonal  $\hat{P}$  con componentes  $p_{ii}$  ( $i=x,y,z$ ). Resolviendo numericamente la integral de la Ec. 2.5 para un volumen infinito pero de sección finita, se obtiene que

$$F = f(T) - NkT \ln(V - Nb) - \frac{N^2}{V} \left( a - 2\varepsilon\sigma^3 \frac{c_1}{\sqrt{A}} - 2\varepsilon\sigma^3 \frac{c_2}{A} \right) \quad (2.10)$$

siendo  $A = L_x L_y / \sigma^2$  la sección transversal del tubo infinito,  $a = -2\varepsilon\sigma^3 c_0$ , y  $c_0 = -2.7925$ ,  $c_1 = 4.6571$ , y  $c_2 = -2.1185$ , obtenidas del ajuste de los resultados de la integral (Ec. 2.5). Lo remarcable aquí es que la energía libre de Helmholtz depende de la sección  $A$  del tubo, y cuando  $A \rightarrow \infty$  en la Ec. (2.10), se recupera la Ec. (2.7) que es la energía libre de un sistema infinito y homogéneo de partículas tipo LJ.

Las componentes del tensor de presión  $\hat{P}$  se obtienen derivando  $F$  de la siguiente manera

$$p_{ii} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ii}} \quad (2.11)$$

donde  $\epsilon_{ii}$  es la deformación específica. Entonces, las distintas componentes de  $\hat{\mathbf{P}}$  son

$$p_{xx} = p_{yy} = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2} \left( a - \epsilon \sigma^3 \left( 3 \frac{c_1}{\sqrt{A}} + 4 \frac{c_2}{A} \right) \right) \quad (2.12)$$

$$p_{zz} = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2} \left( a - 2\epsilon \sigma^3 \left( \frac{c_1}{\sqrt{A}} + \frac{c_2}{A} \right) \right) \quad (2.13)$$

En la Figura 2.1 se muestra una representación de las componentes del tensor de presiones para esta geometría capilar, de acuerdo a las ecuaciones anteriores.

La temperatura crítica y su dependencia con la sección del poro que este modelo predice está en excelente acuerdo con los experimentos de Morishige et al. [11] en tubos cilíndricos de sección uniforme. Como se verá más adelante esta ecuación de estado que resulta de un modelo perturbativo permite predecir diferentes propiedades termodinámicas de fluidos simples y su dependencia con el confinamiento en estas u otras geometrías, tales como gotas y/o burbujas.

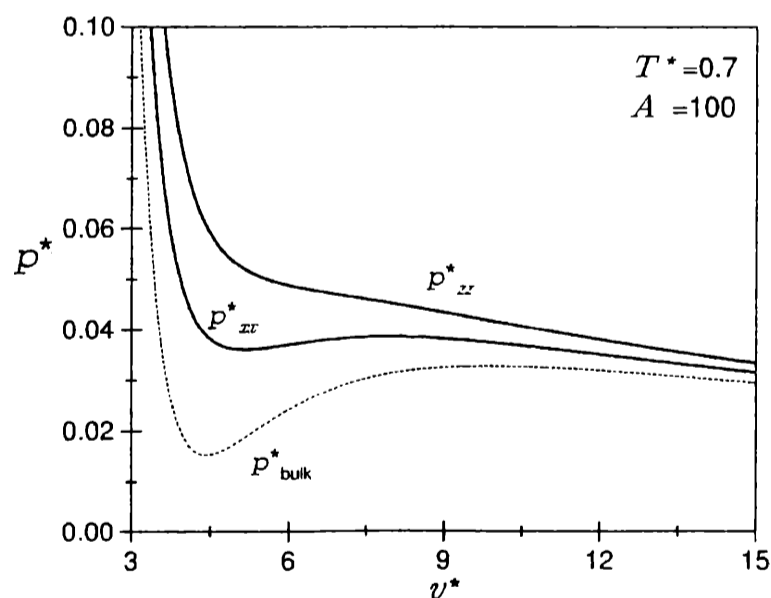


Figura 2.1 Dependencia volumétrica de las componentes del tensor de presiones  $p_{xx} = p_{yy}, p_{zz}$  (línea llena). La presión volumétrica para la misma temperatura es representada por la línea de trazos.

## Fluido confinado a escala nanométrica. Ecuaciones termodinámicas

En este capítulo se estudian algunas de las propiedades termodinámicas de un fluido confinado, y se comparan con las correspondientes a un fluido volumétrico. Estos resultados se obtienen utilizando las aproximaciones de van der Waals (vdW) para la energía libre de Helmholtz. Las propiedades termodinámicas estudiadas y su dependencia con el confinamiento son las siguientes: la entalpía de vaporización, la temperatura de Boyle, calores específicos, efecto de enfriamiento de Gay-Lussac y la temperatura de inversión de Joule-Thomson .

### 3.1 Introducción

El comportamiento de un fluido confinado es de interés en muchas áreas de la ciencia y la tecnología. Trabajos teóricos y experimentales muestran que las cantidades termodinámicas a esta escala dependen de la dimensión característica del confinamiento, e.g. radio del poro, ancho de la capas, etc. Algunos experimentos [11, 12] y trabajos teóricos recientes [3, 19] muestran un corrimiento del punto crítico de estos fluidos. El estudio de estos corrimientos así como la transición de fases en fluidos confinados han sido extensamente examinados por Gelb et al. [10] , y Evans [9]. La aproximación analítica de Zarragoicoechea y Kuz [3] para estudiar el comportamiento de un líquido confinado fue realizada vía una teoría de campo medio aplicada a partículas que interactúan a través de un potencial de Lennard Jones y que están confinadas en un nanoporo de paredes neutras. La buena predicción teórica de la temperatura crítica dada por el modelo para el fluido confinado sugirió la posibilidad de extender su aplicación a otras propiedades.

La ecuación de estado derivada de este modelo, una ecuación de vdW generalizada, depende de las variables termodinámicas usuales y de la escala del confinamiento. A priori se puede inferir que las propiedades termodinámicas que de ella se deriven también tendrán este tipo de dependencia. Como el punto crítico de un líquido confinado depende del radio del poro entonces es claro que la entalpía de vaporización (EV) depen-

derá de la temperatura del fluido confinado y del radio del poro. Para una temperatura dada la EV de líquidos confinados es nula o menor que la correspondiente al líquido volumétrico. La predicción de la EV por la ecuación de vdW para un fluido volumétrico solo tiene un carácter cualitativo [20]. Una curiosidad interesante es que la predicción cualitativa de vdW de EV para un fluido volumétrico deviene cuantitativamente correcta si los valores de EV son multiplicados por un factor constante. Este factor es, para casi toda la zona de coexistencia, desde el punto triple hasta el punto crítico, aproximadamente igual al producto de la temperatura de Boyle de vdW adimensional para cada sustancia multiplicado por la razón universal crítica [21].

A continuación se escriben las expresiones para la diferencia de calores específicos, la temperatura de Boyle, el efecto de enfriamiento de Gay-Lussac y la temperatura de inversión del coeficiente de Joule-Thompson. Todas estas cantidades termodinámicas son evaluadas fácilmente vía el presente modelo pudiéndose estimar, al menos cualitativamente, su dependencia con la escala del confinamiento.

Es importante mencionar que las densidades y las presiones evaluadas por estas ecuaciones han sido obtenidas en condiciones de equilibrio aplicadas al sistema confinado utilizando las derivadas de la energía de Helmholtz y la ecuación de estado de vdW generalizada [3]. El fracaso aparente de la termodinámica clásica cuando, por ejemplo las ecuaciones de Kelvin o Laplace son aplicados a sistemas confinados con tamaño típicos menores a  $\sim 10$  nm, es principalmente debido a las suposiciones hechas para obtener estas ecuaciones. Algunas de las suposiciones son [22]: Las propiedades físicas del líquido confinado son las volumétricas, el menisco es controlado por el tamaño y forma del poro, o por la adsorción de una capa en las paredes del nanoporo considerada igual a la adsorción sobre una superficie libre. De modo que, por lo menos el volumen molar y la tensión superficial deberían ser ajustados con la disminución del tamaño del poro. Debajo de un radio de poro de aproximadamente 5 nm, la densidad y la tensión superficial de agua en poros de sílice [23] son menores que los correspondientes al líquido volumétrico y disminuyen al disminuir el tamaño de poro. En el estudio de gotas líquidas por dinámica molecular [24], la ecuación de Laplace predice resultados muy buenos cuando los valores de la tensión superficial son tomados de la simulación. En el estudio de la condensación capilar en nanoporos [25] una buena predicción puede ser obtenida con una expresión alternativa de la ecuación Kelvin que considera la existencia de una capa adsorbida en la pared del poro. En vista de estas consideraciones nosotros creemos que la conjunción de la termodinámica y mecánica estadística clásica puede proveernos

una buena descripción de fluidos confinados a escalas nanométricas.

## 3.2 Fluidos confinados a escala nanométrica

Consideremos un sistema de partículas confinadas en un dado volumen que interactúan via cualquier potencial. Debido a la asimetría producida por el confinamiento y la no elasticidad del fluido, la presión debe ser un tensor diagonal  $\hat{P}$  con componentes  $p_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ). La energía interna esta dada por [8]

$$dU = TdS - \sum p_{ii}d\epsilon_{ii}V \quad (3.1)$$

donde el segundo término de la derecha de esta igualdad representa un trabajo infinitesimal debido a un cambio específico  $d\epsilon_{ii} = dL_i/L_i$  del volumen  $V = L_xL_yL_z$ . De la energía libre de Helmholtz  $F = U - TS$  se obtiene

$$dF = -SdT - \sum p_{ii}d\epsilon_{ii}V \quad (3.2)$$

con las componentes de  $\hat{P}$  dadas por

$$p_{ii} = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ii}} \quad (3.3)$$

La energía libre de Helmholtz de un sistema de  $N$  partículas que interactúan vía un potencial  $U(r_{12})$  (paredes neutras) puede ser escrita como:

$$F = F_0 - \frac{kTN^2}{2V^2} \int \int \left( e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2 \quad (3.4)$$

siendo  $F_0$  la energía de un gas ideal y  $U(r_{12}) = 4\epsilon \left[ (\sigma/r_{12})^{12} - (\sigma/r_{12})^6 \right]$ , el potencial de Lennard-Jones. El volumen  $V$  del sistema corresponde a un poro de longitud infinita y sección cuadrada finita  $A_p$ . Separando la integral en dos regiones,  $r_{12} < \sigma$  y  $r_{12} > \sigma$ :

$$F = F_0 - \frac{kTN^2}{2V^2} \left[ \int \int_{r_{12} < \sigma} \left( e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2 + \int \int_{r_{12} > \sigma} \left( e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2 \right] \quad (3.5)$$

donde  $e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} \simeq 0$ , en la primera integral y  $e^{-\frac{U(r_{12})}{kT}} \simeq 1 - U(r_{12})/(kT)$ , en la segunda.

La ecuación (3.4) resulta

$$F = F_0 + \frac{kTN^2}{V} b + \frac{kTN^2}{2V^2} \int \int_{r_{12} > \sigma} \frac{U(r_{12})}{kT} dV_1 dV_2 \quad (3.6)$$



con  $b = (2/3)\pi\sigma^3$ , siendo  $L_x = L_y = L$  y  $L_z = L_z$ . En el límite termodinámico, cuando  $L_z \rightarrow \infty$  y  $N \rightarrow \infty$ ,  $\lim L_x L_y L_z / N = v$ , el volumen específico finito. Resolviendo numericamente la integral para  $r_{12} > \sigma$  se encuentra por ajustes el siguiente resultado:

$$\frac{1}{V} \int \int_{r_{12} > \sigma} \frac{U(r_{12})}{kT} dV_1 dV_2 = \frac{4\varepsilon}{kT} \sigma^3 I(A_p) \quad (3.7)$$

donde  $A_p = L_x L_y / \sigma^2$  es el área reducida de la sección cuadrada del poro. La función ajustada es  $I(A_p) = c_0 + c_1 / \sqrt{A_p} + c_2 / A_p$ , con  $c_0 = -2,7925$ ,  $c_1 = 4,6571$ ,  $c_2 = -2,1185$ . Los valores de  $c_0$  (valores volumétricos) fueron obtenidos analíticamente resolviendo la integral para  $A_p = \infty$ , y los valores de  $c_1$  y  $c_2$  resultaron de un ajuste numérico no lineal. Introduciendo la energía libre ideal en la ecuación (3.6) y escribiendo  $c_0 = a / (2\varepsilon\sigma^3)$ , se tiene

$$F = f(t) - NkT \ln(V - Nb) + 2 \frac{N^2}{V} \varepsilon \sigma^3 \left( -\frac{a}{2\varepsilon\sigma^3} + \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right) \quad (3.8)$$

donde se ha tenido en cuenta la compresibilidad limitada de la materia en la sustitución de  $\ln V - (N/V)b = \ln(V - Nb)$ . La ecuación (3.8) representa la energía libre de Helmholtz de un fluido confinado en un poro axialmente infinito de sección transversal  $A_p$ . Como es sabido, la ecuación de vdW para un fluido volumétrico no da un buen resultado cuantitativo para el punto crítico, a menos que los parámetros sean ajustados para cada sustancia. Usando los parámetros ajustados  $a_{adj}$  y  $b_{adj}$  para el fluido volumétrico [26], se corrige la energía libre para un fluido confinado:

$$F = f(t) - NkT \ln(V - Nb_{adj}) + 2 \frac{N^2}{V} \varepsilon \sigma^3 \frac{a_{adj}}{a} \left( -\frac{a}{2\varepsilon\sigma^3} + \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right) \quad (3.9)$$

Con esta ecuación para la energía libre, se estudió la transición de fase líquido-vapor y como la temperatura crítica predicha coincide con las medidas experimentales para diferentes radios [11, 12] nos propusimos estimar otras propiedades termodinámicas.

### 3.3 Entalpía de vaporización y miscelánea

La entalpía de vaporización es una cantidad muy importante en cualquier proceso termodinámico. Con el objeto de mostrar en forma explícita los resultados que pueden obtenerse de la ecuación (3.9) se escribe la variación de entalpía para fluidos confina-

dos

$$dH = dU + \sum p_{ii} d\epsilon_{ii} V \quad (3.10)$$

Considerando un proceso donde la sección transversal del poro es mantenida constante, el trabajo es solo hecho en la dirección axial  $zz$  del poro. Entonces

$$dH = dU + p_{zz} d\epsilon_{zz} V \quad (3.11)$$

En la transición de primer orden (líquido-vapor) la presión  $p_{zz}$  es constante, aunque debe remarcar que podría no serlo en la zona vecina a la interface. La entalpía de vaporización puede ser escrita

$$dH = d(U + p_{zz} V)$$

Entonces la EV para un fluido confinado es

$$\Delta H = H_g - H_l = U_g - U_l + p_{zz} (V_g - V_l) \quad (3.12)$$

Para evaluar  $\Delta H$  se debe saber la variación de energía interna  $\Delta U = U_g - U_l$ , la presión  $p_{zz}$  y los volúmenes ortobaricos  $V_g, V_l$ . Usando las relaciones generalizadas de Maxwell  $\frac{\partial S}{V \partial \epsilon_{zz}} = \frac{\partial p_{zz}}{\partial T}$ , y las ecuaciones (3.1) y (3.2), la derivada de la energía interna es

$$\frac{\partial U}{V \partial \epsilon_{zz}} = T \left( \frac{\partial p_{zz}}{\partial T} \right) - p_{zz} \quad (3.13)$$

donde por razones de claridad no se escriben las cantidades constantes en esas derivadas parciales. La presión  $p_{zz}$  se obtiene de las ecuaciones (3.3) y (3.9), dando

$$p_{zz} = \frac{NkT}{V - Nb_{adj}} - \frac{N^2 a_{adj}}{V^2 a} \left( a - 2\epsilon\sigma^3 \left( \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right) \right) \quad (3.14)$$

Sustituyendo la ecuación (3.14) en la ecuación (3.13), e integrando obtenemos

$$U = U_0 - \frac{N^2 a_{adj}}{V a} \left( a - 2\epsilon\sigma^3 \left( \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right) \right) \quad (3.15)$$

donde  $U_0$  es la energía interna de un gas ideal. Con estas expresiones de la energía interna y la presión se puede escribir la EV (ec. (3.12)) para el presente modelo en variables adimensionales como

$$\Delta H^* = \frac{\Delta H}{N \varepsilon} = \frac{a_{adj}^*}{a^*} \left[ a^* - 2 \left( \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right) \right] \left( \frac{1}{v_l^*} - \frac{1}{v_g^*} \right) + \left[ \frac{T^*}{v_g^* - b_{adj}^*} - \frac{1}{v_g^{*2}} \frac{a_{adj}^*}{a^*} \left( a^* - 2 \left( \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right) \right) \right] (v_g^* - v_l^*) \quad (3.16)$$

donde las coordenadas reducidas son:  $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$ ,  $T^* = kT/\varepsilon$ ,  $v^* = (V/N)\sigma^{-3}$ ,  $b_{adj}^* = b_{adj}\sigma^{-3}$ ,  $a_{adj}^* = a_{adj}/(\varepsilon\sigma^3)$ . Puede verse en estas expresiones que la EV de un fluido confinado es función de la temperatura y de la sección transversal del poro  $A_p$ . La EV de un fluido confinado  $\Delta H^*$  tiende al valor que predice van der Waals cuando el area del poro tiende a infinito.

La EV de un fluido volumétrico que predice la ecuación de vdW decrece a cero en el punto crítico y sigue a la EV experimental en la forma de la curva para menores temperaturas [20, 27] (ver Fig. 3.1 para  $N_2$ ). El cociente entre los valores volumétricos experimentales y aquellos predichos ajustando la ecuación de vdW es prácticamente una constante hasta temperaturas cercanas a la temperatura crítica. Esta constante cambia para cada sustancia y es aproximadamente igual al producto de la temperatura de Boyle que predice la ecuación de vdW de cada sustancia y la razón crítica universal. Para  $N_2$  es  $T_B^* Z_c = 1.704$ , donde  $T_B^* = a_{adj}^*/b_{adj}^*$  y  $Z_c = p_c V_c / (N k T_c) = 3/8$ .  $a_{adj}^*$  y  $b_{adj}^*$  son obtenidas de la referencia [26], con  $\varepsilon/k = 93.746$  K y  $\sigma = 3.5746$  Å [28]. Por lo tanto se propone en este trabajo la siguiente relación empírica para evaluar la EV para diferentes fluidos:

$$\overline{\Delta H}_{bulk} = [T_B^* Z_c] \Delta H_{bulk} \quad (3.17)$$

donde  $\Delta H_{bulk}$  es la entalpía volumétrica predicha con la ecuación de vdW. En la Figura 3.1 se puede ver  $\overline{\Delta H}_{bulk} \simeq \Delta H_{exp}$ . Esta ecuación es aplicable no solo a  $N_2$  sino a todos aquellos sustancias tales como argon, metano, etc. Asumiendo que el efecto del confinamiento es el de reducir la EV sin alterar la forma de la curva se pueden extender los argumentos antes mencionados para predecir la EV de un fluido confinado. Siguiendo las mismas ideas, la EV de un fluido confinado sería

$$\overline{\Delta H}^* = T_{Bc}^* Z_{cc} \Delta H^* \quad (3.18)$$

donde  $T_{Bc}^*$  es la temperatura de Boyle del fluido confinado correspondiente

$$T_{Bc}^* = \frac{a_{adj}^*}{a^*} \frac{a^* - 2 \left( \frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p} \right)}{b_{adj}^*} \quad (3.19)$$

y  $\Delta H^*$  esta dada por la ecuación (16). La razón crítica universal [3] es

$$Z_{cc} = Z_c = \frac{3}{8} \quad (3.20)$$

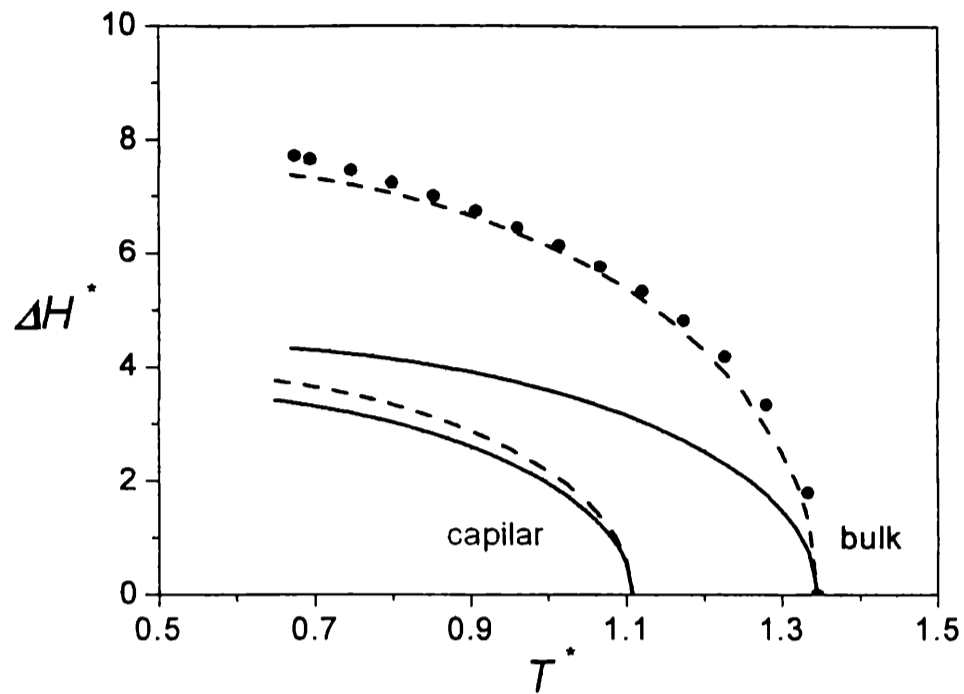


Figura 3.1 Entalpía de vaporización para  $N_2$ , confinado y volumétrico. Los puntos son los datos experimentales [26] y las líneas de trazos indican las relaciones empíricas (3.17) y (3.18). Las líneas llenas representan la EV sin corrección.

En la Fig. 3.1 se presenta la EV para  $N_2$  confinado en un capilar con  $A_p$  equivalente a un cilindro de radio de poro 1.8 nm. La curva tiene una forma similar a la dada para los valores experimentales volumétricos y está corrida hacia menores temperaturas.

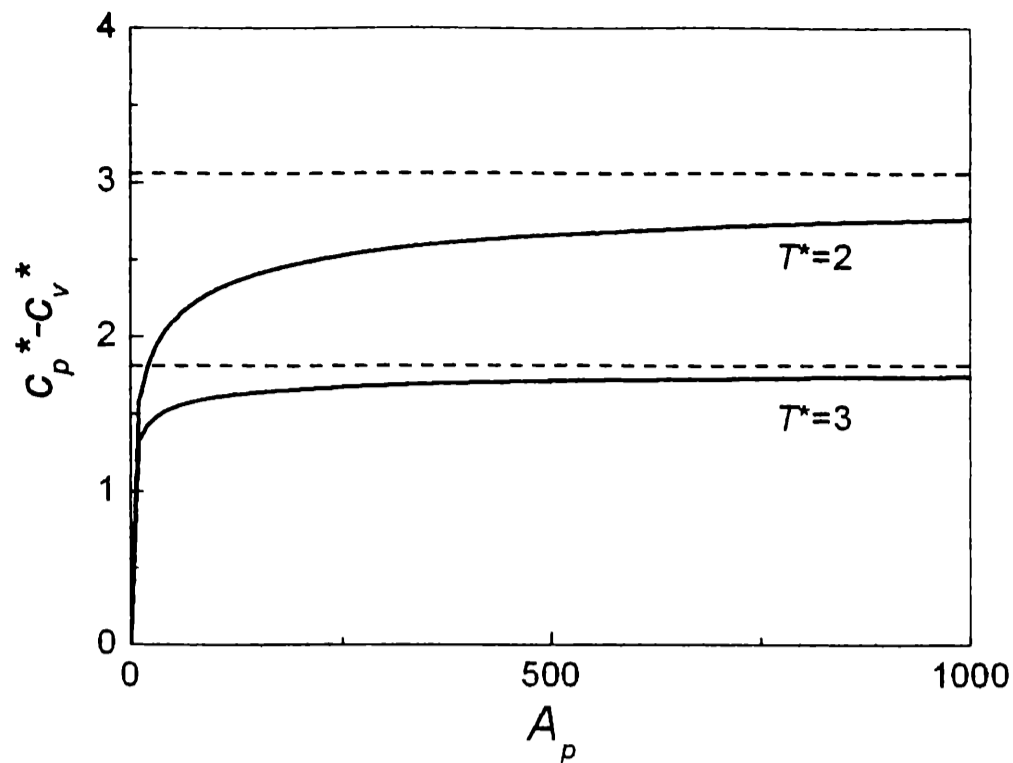


Figura 3.2 Calores específicos en función de la sección transversal del poro. Líneas de trazos muestran los valores asintóticos volumétricos.

Para completar la representación de los resultados de vdW, extenderemos la relación de Mayer,  $c_p - c_v$ , para el caso de un fluido confinado. Como en este caso  $c_v$  no cambia con el confinamiento entonces la diferencia adimensional  $c_p^* - c_v^*$  es

$$c_p^* - c_v^* = -T^* \frac{\left(\frac{\partial P^*}{\partial T^*}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P^*}{\partial v^*}\right)_T} = \frac{1}{1 - \frac{2}{T^* v^{*3}} (v^* - b_{adj}^*)^2 \frac{a_{adj}^*}{a^*} \left(a^* - 2\left(\frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p}\right)\right)} \quad (3.21)$$

Esta ecuación se reduce al resultado de vdW [8] cuando  $A_p \rightarrow \infty$ , de otro modo esta diferencia depende del confinamiento (ver Fig. 3.2).

En el experimento de Gay-Lussac una cantidad de gas está contenida en un volumen  $V_1$  y se le permite expandir dentro de otro recipiente de volumen  $V_2$ . Cuando la expansión ocurre a escalas nanométricas el enfriamiento no solo depende de las fuerzas de interacción que actúan entre las moléculas sino también de la escala de confinamiento. Si el volumen es un cilindro nanométrico de área  $A_p$  y longitud  $L$ , el cambio en la temperatura es, utilizando la ecuación (3.15) con  $U = \text{cte.}$ ,

$$\Delta T^* = \frac{1}{c_v^*} \frac{a_{adj}^*}{a^*} \left(a^* - 2\left(\frac{c_1}{\sqrt{A_p}} + \frac{c_2}{A_p}\right)\right) \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) \quad (3.22)$$

En la Fig. 3.3 se representa  $\Delta T^*$  de un fluido volumétrico [8] y uno confinado en función de  $A_p$ . En este experimento virtual se ve que el enfriamiento debido a la expansión no solo depende del tipo de interacción entre partículas sino también de la dimensión del

poro.

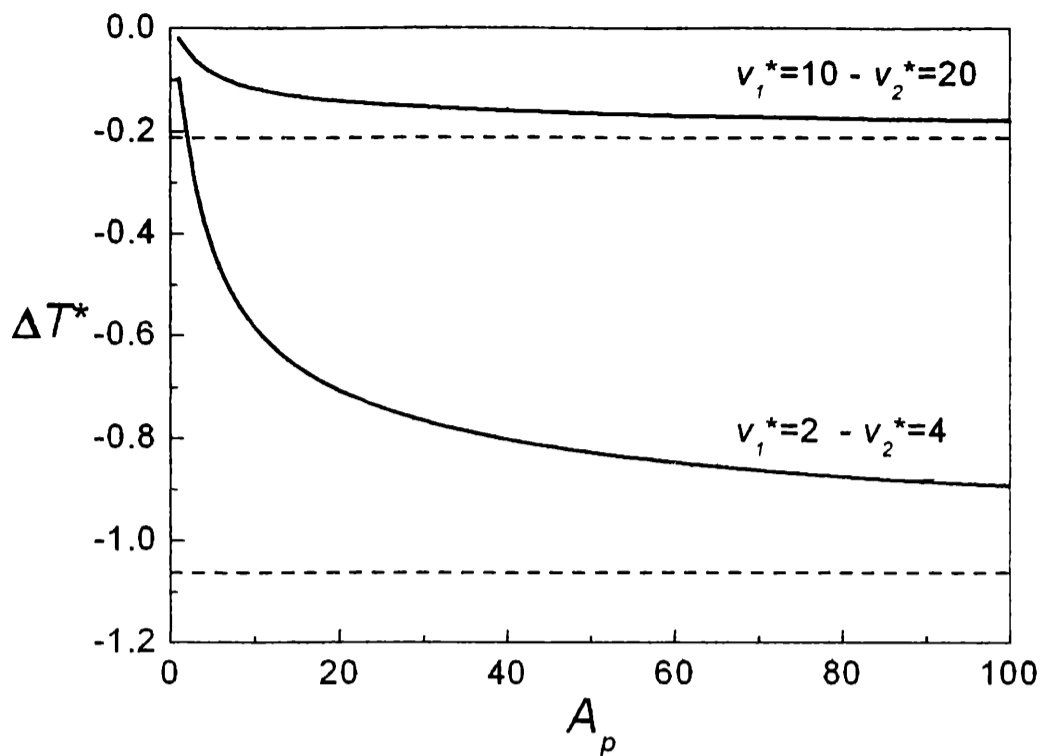


Figura 3.3 Variación de la temperatura en la expansión libre de un gas. Líneas punteadas muestran los valores asintóticos volumétricos.

En el caso del efecto de Joule-Thomson en un sistema confinado [8], la temperatura de inversión está dada por

$$T_{inv}^* = \frac{2}{9} \frac{a_c^*}{b_{adj}^*} \left( 2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b_{adj}^{*2}}{a_c^*} p_{zz}^*} \right)^2 \quad (3.23)$$

donde  $a_c^* = (a_{adj}^*/a^*)(a^* - 2(c_1/\sqrt{A_p} + c_2/A_p))$ , y  $p_{zz}^*$  es obtenido de la ecuación (3.14). Para  $p_{zz}^* < a_c^*/(3b_{adj}^{*2})$  existen dos valores para la  $T_{inv}^*$ , entre los cuales una disminución en la presión a causa de la expansión del gas es seguida por una caída en la temperatura. La temperatura de inversión de un fluido confinado también disminuye cuando la sección transversal del capilar disminuye. En la Fig. 3.4 se grafica la temperatura de inversión como una función de la presión para el fluido volumétrico [8] y uno confinado.

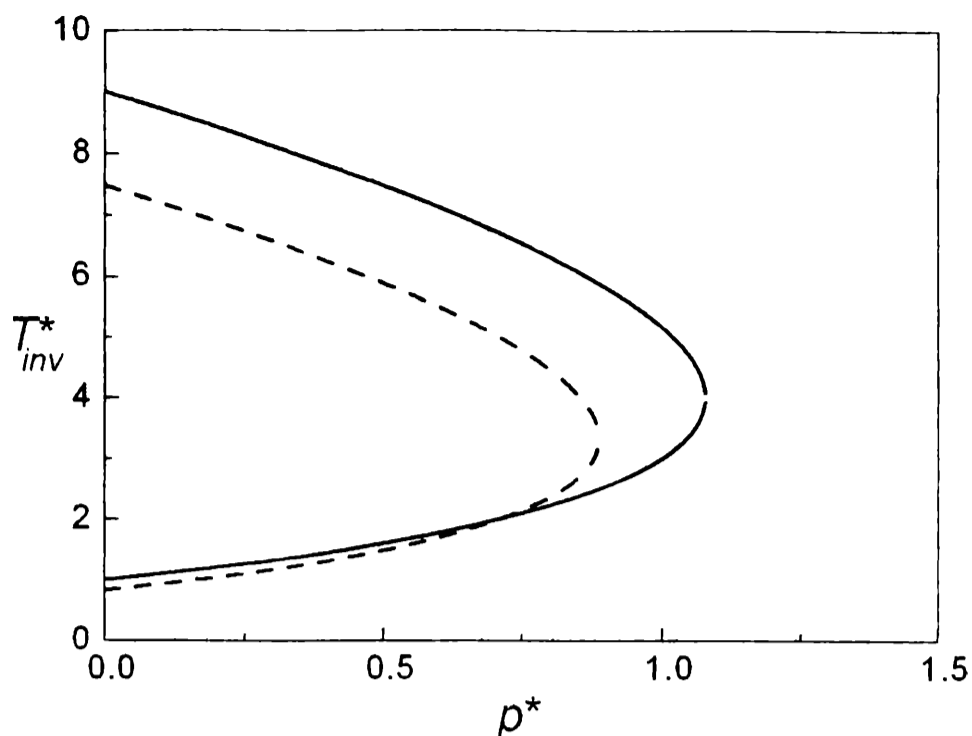


Figura 3.4 Temperatura de inversión en la expansión de Joule-Thomson. La línea sólida corresponde al sistema volumétrico y la línea de puntos al nanocapilar de radio=1.8 nm.

### 3.4 Discusión

En este capítulo se muestran las variaciones con la temperatura de diferentes cantidades termodinámicas cuando el fluido está confinado en un capilar nanométrico. El fluido puede ser visto como un sistema de partículas que interactúan entre sí bajo los efectos de un campo externo, las paredes del capilar.

Las propiedades de los sistemas volumétricos en equilibrio son bien conocidas a través de experimentos o cualitativamente a través de teorías de campo medio. En este último caso hacemos referencia a la ecuación de vdW que, cualitativamente, predice los resultados dados por los experimentos (ver Fig. 3.1). Alentados por el éxito de la ecuación de vdW generalizada para nanoporos en predecir la temperatura crítica [3] y el cambio de la temperatura crítica con el tamaño del poro [19] en buen acuerdo con los experimentos, nosotros calculamos la EV para  $N_2$ . Los valores experimentales volumétricos y aquellos que corresponden a la ecuación de vdW son representados en la Fig. 3.1. El punto crítico de un líquido confinado se corre a temperaturas más bajas por lo tanto también lo hace la EV, que no sólo depende de la temperatura, sino también del radio del capilar. Morishige y sus colaboradores [11] midieron el cambio de la temperatura crítica para varios líquidos. Este cambio de la temperatura depende de la escala del confinamiento [3]. Como no se dispone de otros puntos experimentales para comparar

mas allá del punto crítico en el modelo de Zarragoicoechea y Kuz se asume que la curva tiene una dependencia con la temperatura semejante a la del líquido volumétrico (ver Fig. 3.1). En el caso de la temperatura de Boyle para fluidos confinados, es claro desde la ecuación (3.19) que la temperatura de Boyle depende de la escala de confinamiento  $A_p$  y  $T_{Bc}^* < T_B^*$ . La temperatura de Boyle decrece con el radio del poro y tiene un punto de inflexión para muy pequeños valores de  $A_p$ . Los calores específicos a  $p_{zz}$  constante, el experimento virtual de Gay-Lussac y la temperatura de inversión de Joule-Thomson cambian (disminuyen) con la temperatura y el grado de confinamiento.

Finalmente se enfatiza que la EV predicha por el modelo de vdW es cuantitativamente correcta si el valor es multiplicado por un "factor". Este factor está dado por la ecuación (3.17). Los resultados de esta ecuación empírica están en excelente acuerdo con los datos experimentales al menos para moléculas no polares esféricas.



## Gotas en un vapor metaestable

En una mañana fría de invierno puede observarse el flujo de aire exalado, aire tibio mas vapor de agua. Es una mezcla de aire, vapor y microgotas lo que observamos? Las microgotas podrían existir en esas condiciones? cual sería su radio mínimo?, su densidad será igual a la volumétrica?, será su tensión superficial igual a la de interface plana?... Para estas y algunas otras preguntas se ensayan respuestas a través del modelo que se desarrolla en este capítulo. Aplicando un teoría de campo medio a un fluido Lennard-Jones se estudia el equilibrio metaestable de gotas inmersas en un vapor sobresaturado. Debo aclarar aquí que el modelado propuesto permite dar respuestas aproximadas del complejo proceso real mencionado más arriba.

### 4.1 Introducción

Pensar en la formación de gotas en un vapor saturado genera un sinnúmero de interrogantes para quienes desarrollan modelos teóricos y para quien intente capitalizar industrialmente este proceso. Desde el punto de vista teórico se han hecho grandes esfuerzos por saber como se desarrolla una gota en un vapor metaestable, para calcular los tiempos de nucleación, tamaños criticos de gotas, etc. Tecnologicamente las gotas son igualmente solicitadas, ejemplos serían los procesos de enfriamiento con fluidos criogénicos, inyectores de combustibles en los motores a combustión modernos, etc [24, 29, 30, 31]. El tratamiento termodinámico de la formación de gotas no es suficiente para describir el proceso dinámico real, pero cualquier descripción microscópica realista debe ser consecuente con ésta, en los casos límites. El presente trabajo es desarrollado con la intención de establecer cuantitativamente los parámetros que gobiernan la formación de embrios gotas en un vapor sobresaturado.

Desde los trabajos de van der Waals (vdW) es sabido que la transición líquido-vapor (L-V) de un fluido volumétrico puede ser descripta cualitativamente. Este enfoque a través de una teoría de campo medio para líquidos volumétricos proporciona un instrumento teórico para entender en términos de las interacciones microscópicas entre partículas las transiciones de fase L-V. Extendemos el uso de este modelo sencillo para estudiar

gotas de cualquier tamaño en equilibrio metastable con un vapor sobresaturado infinito. El sistema consiste en partículas fluidas que interactúan via un potencial LJ. Una superficie matemática esférica de radio  $R$  en el sentido de Gibbs, con masa y espesor nulo, delimita la gota del vapor sobresaturado. La energía de Helmholtz de este sistema es la suma de tres contribuciones [32], una correspondiente a las partículas de la gota, otra de las partículas de la fase vapor ( fase infinita) y la tercera debido a la interacción de las partículas interiores y exteriores a la superficie de Gibbs. Cuando el tamaño de la gota tiende a infinito o las densidades de ambas regiones se igualan, se recupera el valor de la energía libre de vdW de un sistema volumétrico. Igualando los potenciales químicos de la gota con el del vapor sobresaturado, el tamaño de gota es calculado en función de las densidades. El exceso de presión obtenido, comparado con ecuación de Laplace, da la dependencia de la tensión superficial con el tamaño de gota. Se predice el radio mínimo de gota para cada temperatura y un radio mínimo absoluto en la temperatura triple. Cuando el radio de la gota tiende a infinito, y haciendo uso de la ecuación de Laplace, se obtiene asintóticamente la tensión superficial volumétrica.

## 4.2 Aproximación de Van der Waals para el sistema gota-vapor

Consideremos un sistema de  $N$  partículas interactuando de a pares vía un potencial  $U(r_{ij})$  de Lennard-Jones. Asumiremos que las  $N$  moléculas del sistema están separadas por un superficie esférica virtual con  $N_1$  moléculas en el volumen interno, región 1, y  $N_2$  moléculas en el volumen externo, región 2 [4], siendo la densidad homogénea en cada región. La ecuación (2.2) para la energía libre de Helmholtz puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 F = F_0 & - \frac{kTN_1^2}{2V_1^2} \int_1 \int_1 (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1) dV_i dV_j \\
 & - \frac{kTN_1N_2}{V_1V_2} \int_1 \int_2 (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1) dV_i dV_j \\
 & - \frac{kTN_2^2}{2V_2^2} \int_2 \int_2 (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1) dV_i dV_j
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

donde la integración actúa sobre las regiones 1 y 2, como se indica. Las soluciones numéricas de las integrales en la ecuación (4.1) son ajustadas por las funciones  $F(R)$  y  $G(R)$  como se muestra en el apéndice, resultando la siguiente expresión para la energía

libre de Helmholtz del sistema gota-vapor sobresaturado

$$\begin{aligned}
F = & f(T) - N_1 kT \ln \left( \frac{V_1}{N_1} - b_{vdw} \sigma^3 \right) - N_2 kT \ln \left( \frac{V_2}{N_2} - b_{vdw} \sigma^3 \right) \\
& + kT \sigma^3 \left( \frac{N_1^2}{2V_1} + \frac{N_2^2}{2V_2} V_1 - \frac{N_1 N_2}{V_2} \right) F(R) \\
& + 4\epsilon \sigma^3 \left[ \left( \frac{N_1^2}{2V_1} + \frac{N_2^2}{2V_2} \right) \left( \frac{-a_{vdw}}{2} \right) + \left( \frac{N_1^2}{2V_1} + \frac{N_2^2}{2V_2} V_1 - \frac{N_1 N_2}{V_2} \right) G(R) \right]
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Aquí la compresibilidad limitada de la materia ha sido tenida en cuenta [8]. Desde la ecuación (4.2) se obtienen los potenciales químicos para cada fase:

$$\begin{aligned}
\mu_1^* = & -T^* \ln[(1 - \rho_1^* b_{vdw})/\rho_1^*] + \frac{T^*}{1 - \rho_1^* b_{vdw}} - 2 a_{vdw} \rho_1^* \\
& + T^* (\rho_1^* - \rho_2^*) F(R) + 4 (\rho_1^* - \rho_2^*) G(R)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

para la región 1, y

$$\mu_2^* = -T^* \ln[(1 - \rho_2^* b_{vdw})/\rho_2^*] + \frac{T^*}{1 - \rho_2^* b_{vdw}} - 2 a_{vdw} \rho_2^* \tag{4.4}$$

para la región 2. Las presiones respectivas son

$$\begin{aligned}
p_1^* = & \frac{\rho_1^* T^*}{1 - \rho_1^* b_{vdw}} - a_{vdw} \rho_1^{*2} + (\rho_1^{*2} - \rho_2^{*2}) \left( \frac{T^*}{2} F(R) + 2G(R) \right) \\
& - (\rho_1^* - \rho_2^*)^2 \frac{R}{3} \left( \frac{T^*}{2} F'(R) + 2G'(R) \right)
\end{aligned} \tag{4.5}$$

$$p_2^* = \frac{\rho_2^* T^*}{1 - \rho_2^* b_{vdw}} - a_{vdw} \rho_2^{*2} \tag{4.6}$$

En las ecuaciones previas las variables reducidas son  $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ ,  $T^* = kT/\epsilon$ , y  $\rho^* = (N/V)\sigma^3$ . Con el propósito de comparar con resultados existentes se usaron los siguientes parámetros para el  $N_2$ ,  $\epsilon/k = 95.05$  K y  $\sigma = 3.698$  Å [33]. Un mejor resultado se obtiene usando las constantes de vdW ajustadas para  $N_2$ ,  $a_{vdw} = 5.676$  and  $b_{vdw} = 1.267$  [26].

La ecuación (4.5) representa la presión dentro de la gota y es función de la densidad y el tamaño. La presión de la región 2 está dada por la usual ecuación para la fase volumétrica de vdW. Las ecuaciones (4.3), (4.4), (4.5) y (4.6) son expresiones generales de los potenciales químicos y las presiones de un fluido LJ separados por una superficie esférica.

### 4.3 Sistema gota-vapor

Como es sabido, un vapor sobresaturado puede estar en equilibrio metastable y una perturbación local del sistema puede provocar la condensación, dando como resultado final dos fases en el equilibrio. El proceso puede ser de dos maneras: condensación lenta sobre la gotas incrementando su masa y tamaño, coagulando luego para formar la fase líquida, o una aparición repentina del líquido producida por una gran perturbación. En este trabajo, como en el de Lewins [34, 35], se supone un proceso virtual en el cual la densidad de la gota puede cambiar reversiblemente y cuasiestáticamente. El proceso real es un proceso dinámico pero en este trabajo consideramos que en cada instante la igualdad de los potenciales químicos es satisfecha si la gota puede 'manipularse' cambiando su tamaño y densidad lentamente por una sucesión de estados virtuales metaestables. Entonces los resultados obtenidos pueden ser tomados como un límite del proceso real de formación de una gota. Para encontrar las diferentes presiones, las densidades, y los radios para una gota a una temperatura dada del sistema, se considera el siguiente proceso virtual [34, 35] el cual es esquematizado en la Fig. 4.1, sobre una isoterma de vdW. Manteniendo la densidad de vapor sobresaturado en el valor de la densidad espínodal  $\rho_2^* = \rho_{sv}^*$  (punto a en la Fig. 4.1), la densidad de la gota  $\rho_1^*$  es aumentada desde  $\rho_{sv}^*$  hasta la densidad de equilibrio del líquido volumétrico  $\rho_l^*$  (línea a'). Desde este punto la densidad del vapor sobresaturado cambia desde  $\rho_{sv}^*$  hasta la densidad de equilibrio volumétrico (camino abc), permaneciendo constante la densidad de gota  $\rho_1^* = \rho_l^*$  (camino a''b'c'). El proceso termina cuando el equilibrio L-V es alcanzado (interface plana).

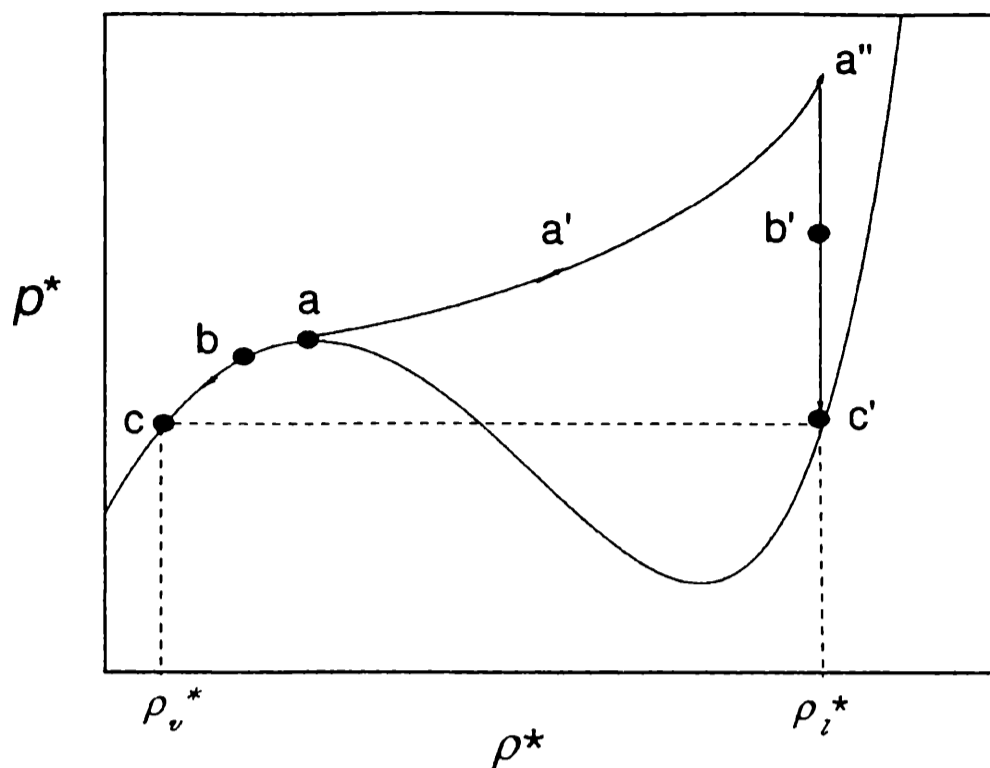


Figura 4.1 Proceso virtual isotérmico del crecimiento de una gota. El punto a representa la densidad espínodal y la presión de la fase volumétrica de vapor y los puntos sobre la curva aa'a'' corresponden a estados  $p^* - \rho^*$  de la gota. Los puntos b-b' son los correspondientes a los estados vapor-gota, y los c-c' representan los valores del equilibrio líquido-vapor para una interface plana con densidades  $\rho_v^*$  y  $\rho_l^*$ .

Para cada densidad de gota  $\rho_1^*$  y vapor sobresaturado  $\rho_2^*$ , el radio de la gota es obtenido igualando los potenciales químicos, ecuaciones (4.3) y (4.4), y el exceso de presión  $\Delta p^* = p_d^* - p_v^*$ , mostrado en la Figura 4.2, es calculado con las ecuaciones (4.5) y (4.6).

La ecuación de Laplace relaciona el exceso de presión con la curvatura de la superficie y con la tensión superficial  $\gamma^*$ . Para una superficie de separación esférica  $\Delta p^* = 2\gamma^*/R$ . Comparando el exceso de presión  $\Delta p^*$ , obtenido con nuestro modelo, con la ecuación de Laplace, podemos escribir  $\gamma^* = \Delta p^* R/2$ , por lo que  $\gamma^*$  es ahora  $\gamma^*(\rho_1^*, \rho_2^*, R, T^*)$  (ver Fig. 4.3). Cuando  $\rho_1^*$  y  $\rho_2^*$  tienden a los valores del equilibrio volumétrico (interface plana) con  $R \rightarrow \infty$ , la tensión superficial  $\gamma_\infty^*(T^*)$  es

$$\gamma_\infty^*(T^*) = C_0 - C_1 T^* \quad (4.7)$$

donde  $C_0 = -4 d \alpha$  y  $C_1 = -a \alpha$ , con  $\alpha = -\frac{2}{3} (\rho_1^*)^2 + \frac{1}{3} (\rho_2^*)^2 + \frac{1}{3} \rho_1^* \rho_2^*$  ( $d$  y  $a$  están dados en el apéndice). La tensión superficial disminuye cuando la temperatura se incrementa, y cuando  $T^* \rightarrow T_c^*$  (temperatura crítica),  $\gamma_\infty^*(T^*) \rightarrow 0$ . A temperaturas cercanas a la temperatura triple  $T_t^*$  la ecuación (4.7) tiene una dependencia con la densidad similar a la de la ecuación de MacLeod [36] y con la temperatura similar a la sugerida por

Jasper [37, 38].

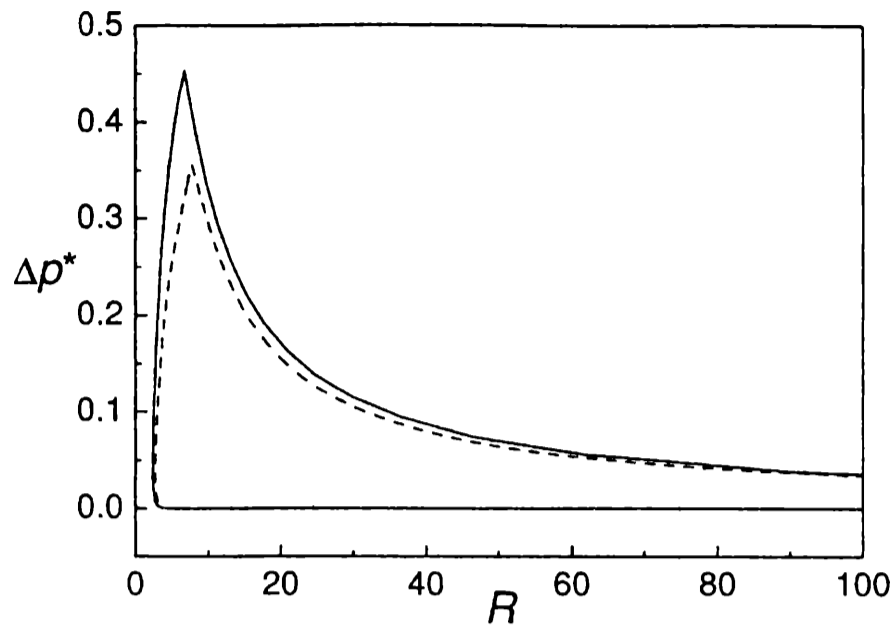


Figura 4.2 El exceso de presión como una función del radio de la gota para dos temperaturas diferentes,

$$T = 63.15 \text{ K (línea llena) y } T = 70.00 \text{ K (línea de trazos).$$

#### 4.4 Discusión

Se presenta aquí una extensión de la ecuación de vdW para estudiar gotas de cualquier tamaño en equilibrio metaestable con un vapor sobresaturado. Siguiendo un proceso virtual, como el indicado arriba, y usando la igualdad de los potenciales químicos, para, por ejemplo nitrógeno, se puede obtener numericamente  $R = R(\rho_1^*, \rho_2^*, T^*)$ , y luego la presión de la gota  $p_1^* = p_1^*(\rho_1^*, \rho_2^*, T^*, R)$ . Comparando el exceso de presión  $\Delta p^*$  con la ecuación de Laplace se encuentra la tensión superficial como una función del radio de la gota, las densidades y la temperatura  $\gamma^* = \gamma^*(T^*, \rho_1^*, \rho_2^*, R)$ .

Como se puede ver en la Fig. 4.2 el exceso de presión es aproximadamente constante y muy pequeño en la región donde comienza a diferenciarse el embrio del vapor sobresaturado a  $\rho_2^* = \rho_{sv}^*$ . Esta situación cambia cuando la gota alcanza su mínimo radio, situación que ocurre a densidades vecinas a la espinodal del líquido  $\rho_1^* \sim \rho_{sl}^*$ . Luego el exceso de presión crece monotonamente con el radio de la gota alcanzando un máximo cuando  $\rho_1^* = \rho_i^*$ . Con el incremento del radio de la gota el exceso de presión disminuye a cero asintóticamente como  $1/R$ , dependencia ya predicha por la ecuación de Laplace. El comportamiento del exceso de presión  $\Delta p^*(R)$  para  $2.4 \lesssim R \lesssim 8$  y  $T^* \sim T_t^*$  coincide con simulaciones de dinámica molecular para gotas pequeñas de un fluido LJ [24].

Debido a que la ecuación de Laplace puede ser aplicada para gotas de cualquier tamaño, la tensión superficial puede ser obtenida del exceso de presión. En la Fig. 4.3 se grafica la tensión superficial. Esta es aproximadamente cero cuando  $\rho_1^* \simeq \rho_{sn}^*$  y crece lentamente hasta el radio mínimo de la gota ( $\rho_1^* \sim \rho_{sl}^*$ ) con  $\gamma^* \sim 10^{-2}$ . Cuando  $R$  va desde 2.5 a 8 ( radios adimensionales), la tensión superficial crece rápidamente de  $\sim 10^{-2}$  hasta un 80 % de su valor correspondiente a la interface plana ( $\gamma_\infty^*$ ) [24, 34, 39] y finalmente cuando  $R \rightarrow \infty$ ,  $\gamma^* \rightarrow \gamma_\infty^*$ . Esta descripción fue hecha para  $T_t^*$  pero para temperaturas mayores la dependencia de  $\gamma^*(R)$  es similar. El mínimo radio crece y  $\gamma_\infty^*$  disminuye de tal manera que cuando  $T^* \rightarrow T_c^*$ , el radio mínimo tiene a infinito y  $\gamma_\infty^* \rightarrow 0$ . El valor asintótico para  $T^* \sim T_t^*$  de la tensión superficial es un 38 % mayor que el experimental [40]. Este resultado es aceptable, dado que se representa al fluido como un fluido de vdW.

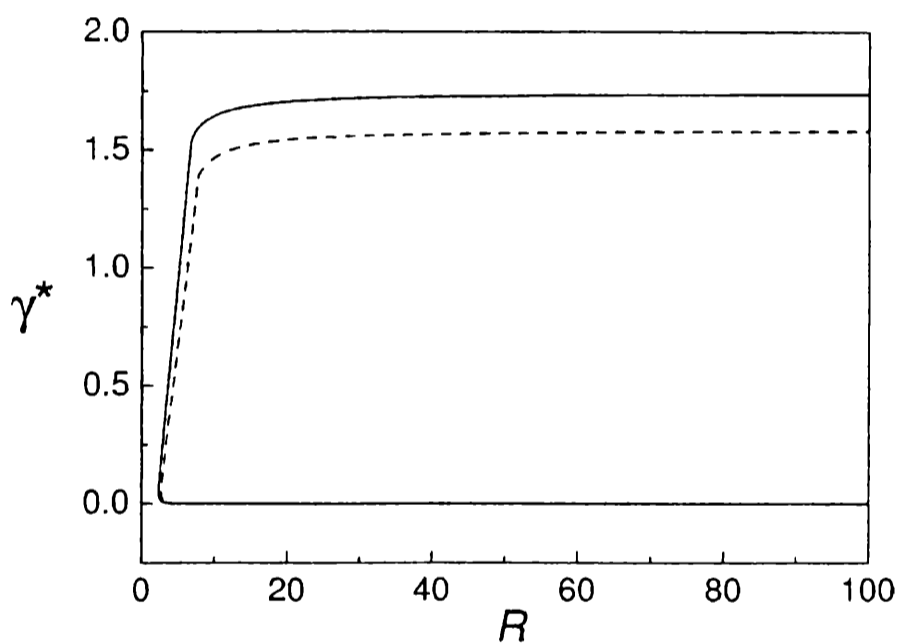


Figura 4.3 Tensión superficial como una función del radio de la gota para dos temperaturas diferentes,  $T = 63.15$  K (línea llena) y  $T = 70.00$  K (línea de trazos).

Las gotas crecen en densidad reduciendo su tamaño hasta que un radio mínimo es alcanzado. El mínimo absoluto se encuentra para  $R \sim 2.4$  at  $T^* \simeq T_t^*$  [4]. Este resultado coincide con el estudio de rotura de filamentos fluidos a escala nanométrica [41], donde la rotura de la región del cuello es producida a  $R \sim 2$  en el caso del mercurio. Mas allá de este tamaño mínimo la densidad de la gota continúa creciendo con el crecimiento del radio. En todo el proceso  $\gamma^*$  crece desde cero (todo el sistema es un vapor sobresaturado) al valor del asintótico (equilibrio líquido-vapor), siguiendo la curva descrita en la

Fig. 4.3. Este comportamiento a bajos valores de  $\gamma^*$  no ha sido mencionado en la literatura. No se puede afirmar si esto ocurre en un proceso natural o si este hecho es un artefacto de la teoría. Pero de todas maneras esta situación puede ser pensada como una región generada por las fluctuaciones en el vapor sobresaturado que comienza a crecer en densidad disminuyendo en tamaño o como una gota, que inyectada de alguna manera en el vapor, con un radio menor al mínimo evoluciona hacia el vapor sobresaturado disminuyendo su densidad y aumentando su tamaño, con una muy baja tensión superficial. Las nanogotas pueden crecer desde  $\rho_{sl}^*$  a  $\rho_l^*$  cambiando el radio desde el valor mínimo hasta  $R \rightarrow \infty$ , o desaparecer en el vapor sobresaturado aumentando su tamaño y decreciendo su densidad.

Entonces, se puede decir, sin olvidar las aproximaciones de la teoría, que el modelo predice la existencia de gotas de un radio mínimo que depende de la temperatura, siendo el mínimo absoluto a  $T^* \simeq T_t^*$  y también gotas de muy baja densidad que coexisten con un vapor sobresaturado.



## Burbujas y cavidades

Sabemos que, si a un líquido homogéneo le incrementamos la temperatura en algún momento aparecen burbujas. Si la presión externa es la presión atmosférica se denomina punto de ebullición normal. Una alternativa para visualizar burbujas sería llenando una jeringa de líquido, por ejemplo agua, obturando su extremo y tirando del émbolo de manera suave. El proceso podría desarrollarse a temperatura constante. Lo que hemos hecho es disminuir la presión de líquido recorriendo una isoterma. Debe remarcarse que en el experimento 'ideal planteado' no hay entrada de aire debido al imperfecto sellado del émbolo. La situación ideal propuesta es solo para ubicarnos en el modelo que se expondrá a continuación. En este capítulo intentaremos predecir, al menos cualitativamente, los valores límites de las variables termodinámicas de aparición o formación de una burbuja en un líquido homogéneo que se expande isotermicamente, disminuyendo así su presión. Las preguntas que naturalmente surgen son similares a las del caso de las gotas. Además podríamos agregar: una gota y una burbuja tienen el mismo exceso de presión?... además de la densidad hay alguna otra diferencia entre una burbuja y una cavidad?.

Haciendo las mismas consideraciones del capítulo anterior, para un sistema formado por una fase finita, esférica y homogénea de vapor, la burbuja, embebida en una fase líquida infinita, la energía libre total puede aproximarse como la suma de la energía de cada fase separada más la que surge de la interacción de las fases líquido-vapor. Aplicando una teoría de campo medio a un fluido LJ es posible calcular densidades, radios, radios mínimos y excesos de presión, y comparando el exceso de presión con la ecuación de Laplace se obtiene la tensión superficial y sus valores asintóticos para la interface plana.

### 5.1 Introducción

Las burbujas en líquidos metaestables o líquidos sobrecalentados juegan un papel importante en varios fenómenos encontrados en la naturaleza o inducidos en el laboratorio. Entre ellos pueden ser mencionados el ascenso de la savia en árboles [42], la erosión por

cavitación [43], sonoluminiscencia, laserluminiscencia [44], sonoquímica [45, 46]. La comprensión de estos fenómenos está ligada íntimamente con la formación de burbujas en un líquido metaestable. Estos fenómenos de transición de fases que ocurren en un líquido bajo tensión son diferentes de aquellos que suceden en líquidos libres de tensión, como lo es la transición L-V volumétrica. A pesar de la gran cantidad de trabajos publicados en estos temas, algunos aspectos no son aún bien comprendidos.

El exceso de presión dentro de una burbuja está relacionado con las propiedades geométricas, el radio de la burbuja, y con una propiedad física, la tensión superficial. La explicación fenomenológica de muchos de los fenómenos relacionados con el comportamiento de líquidos tensos está asociada básicamente con los nombres de Laplace y Kelvin.

En el capítulo anterior estudiamos un sistema de gota-vapor desarrollando un modelo microscópico de campo medio [47] para calcular la energía libre total de una gota esférica coexistiendo con un vapor metastable del mismo líquido a otra densidad. Esta energía es escrita como la suma de tres contribuciones: una surge de las interacciones de la partícula dentro del volumen esférico, la segunda de las partículas exteriores y la última proviene de la interacción de las partículas interiores con las exteriores. Aquí aplicamos el mismo modelo para estudiar el sistema burbuja-líquido sobreenfriado siendo el fluido partículas LJ. La interface es una superficie esférica, en el sentido de Gibbs, de radio  $r_b$  sin masa ni espesor. La energía libre del sistema es diseñada de tal manera que cuando las densidades interiores y exteriores tienden al mismo valor, la energía libre de una sola fase volumétrica es recuperada. Pero cuando  $r_b \rightarrow \infty$ , y las densidades interiores y exteriores son las densidades volumétricas de coexistencia, el modelo proporciona la energía libre total de dos fases en el equilibrio. De esta energía total, cuando  $r_b \rightarrow \infty$ , las propiedades volumétricas tales como las presiones, las densidades, etc, y propiedades de superficie como la tensión superficial, son evaluados.

## 5.2 Energía libre de dos fases separadas por una superficie esférica o plana

Consideramos una fase homogénea esférica (la burbuja), inmersa en una fase homogénea macroscópica (el líquido).  $N$  es el número total de moléculas del sistema con  $N_1$  moléculas dentro del volumen esférico (la región 1) y  $N_2$  moléculas en la fase líquida (la región 2) [4]. Las dos fases son homogéneas hasta la superficie que las divide. La interface que separa estas dos fases es de espesor nulo y no tiene masa. Asumimos que la

energía libre de Helmholtz del sistema se puede considerar compuesta por tres contribuciones, las interacciones partícula-partícula de las moléculas en la burbuja, la de las moléculas en el líquido, y la de las moléculas en la burbuja con las moléculas en el líquido. Las energías libres de la fase interior y exterior son las contribuciones intrínsecas al sistema. Ellas dependen sólo de la interacción de partículas en cada fase respectiva pero la energía libre que surge de la interacción de partículas entre las dos fases es un tipo de energía libre cohesiva que actúa a través de la superficie de separación.

Si aplicamos una teoría de campo medio de vdW a un fluido de  $N$  partículas interactuando via un potencial  $U(r_{ij}) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma}{r_{ij}})^6]$ , la energía libre de Helmholtz es fácilmente obtenida [8]. En el capítulo anterior (Ec 4.2 a 4.6), fueron obtenidas las expresiones para una gota embebida en un vapor metaestable. Las mismas ecuaciones se aplican para una burbuja, fase finita, inmersa en un líquido metaestable infinito.

### 5.3 Sistema burbuja-líquido y cavidad-líquido

Aquí, como en el trabajo de Lewins [35], suponemos un proceso virtual en el que la densidad de la burbuja puede cambiar reversible y cuasi-estáticamente. El proceso real es un proceso dinámico pero en este trabajo nosotros consideramos que en cada instante la igualdad de los potenciales químicos se satisface si la burbuja puede cambiar su tamaño y densidad lentamente por una sucesión de estados virtuales metastables. Entonces los resultados obtenidos se podrían tomar como un límite del proceso real de la formación de la burbuja. Para calcular la diferencia de presiones, las densidades, y los radios para una burbuja a una temperatura dada del sistema, nosotros consideramos el siguiente el proceso virtual [47] el cual se representa gráficamente en Fig. 5.1, sobre un isoterma de vdW. Manteniendo la densidad del líquido constante en el valor de la densidad espino-dal  $\rho_2^* = \rho_{sl}^*$  (punto a en la Fig. 5.1), la densidad de la burbuja  $\rho_1^*$  es disminuida desde  $\rho_{sl}^*$  hasta la densidad de vapor volumétrica de equilibrio  $\rho_v^*$  (línea aa'a").

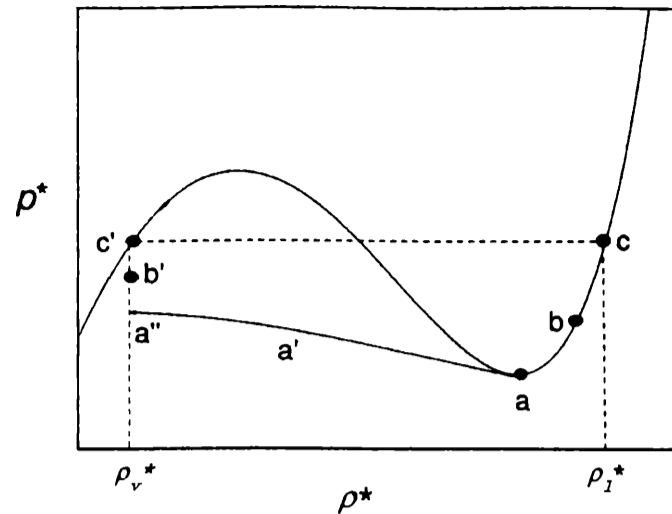


Figura 5.1 Proceso virtual isotérmico de crecimiento de una burbuja. El punto a representa la densidad espinodal y la presión volumétrica del líquido y los puntos sobre la curva aa'a'' corresponden a estados  $p^* - \rho^*$  de la burbuja.

Los puntos b-b' son los correspondientes a los estados líquido-burbuja, y los c-c' representan el equilibrio líquido-vapor para densidades de  $\rho_l^*$  y  $\rho_v^*$ .

Desde este punto la densidad del líquido sobreenfriado es variada desde  $\rho_{sl}^*$  hasta la densidad de líquido volumétrica en equilibrio (camino abc), manteniendo la densidad de la burbuja constante  $\rho_1^* = \rho_v^*$  (camino a''b'c'). El proceso termina cuando las densidades de equilibrio volumétrico líquido-vapor son alcanzadas (superficie plana). Para cada densidad de burbuja  $\rho_1^*$  y cada densidad de líquido  $\rho_2^*$ , el radio de la burbuja es calculado igualando los potenciales químicos, y el exceso de presión  $\Delta p^* = p_1^* - p_2^*$  es calculado como fue explicado en el capítulo anterior.

En la figura 5.2 se representa el exceso de presión  $\Delta p^*$ , obtenido siguiendo el proceso virtual descrito anteriormente.

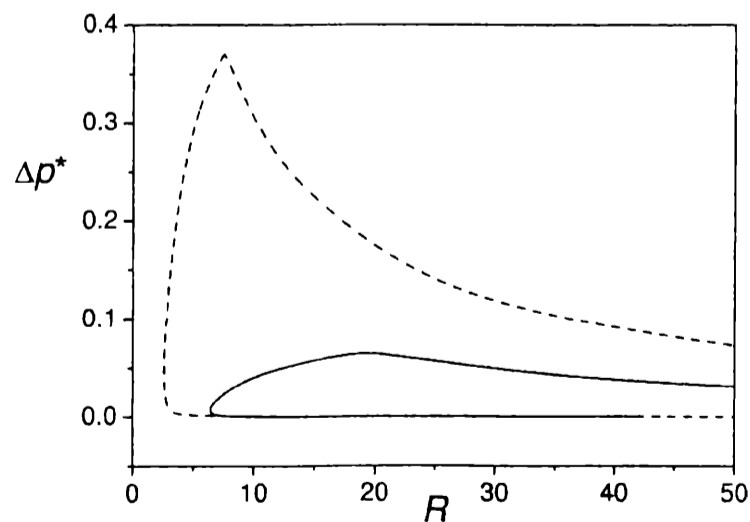


Figura 5.2 La presión de exceso para una burbuja de nitrógeno como una función del radio para  $T = 63.148 \text{ K}$  (línea de trazos) y  $T = 100 \text{ K}$  (línea llena).

Como puede observarse, a una temperatura dada existe un radio mínimo de la burbuja y un valor máximo de  $\Delta p^*$ . Para diferentes temperaturas el radio mínimo y el máximo valor de  $\Delta p^*$  se modifican. Aplicando, como en el capítulo anterior para la gota, la ecuación de Laplace  $\Delta p^* = 2\gamma^*/R$ , la tensión superficial puede escribirse:

$$\gamma^* = \Delta p^* R/2 \quad (5.1)$$

siendo  $\gamma^* = \gamma^*(\rho_1^*, \rho_2^*, R, T^*)$ , como lo era para el caso de la gota.

Como se observa en la Figura 5.3 la tensión superficial de una burbuja es similar a la de una gota [47] con la diferencia de que la mayor contribución al valor asintótico volumétrico  $\gamma_\infty$ , tensión superficial volumétrica, proviene de la contribución volumétrica al exceso de presión. Cuando  $\rho_1^*$  y  $\rho_2^*$  tienden a los valores de equilibrio volumétricos, y  $R \rightarrow \infty$  (interface plana),  $\Delta p^* \rightarrow 0$ , pero el producto  $\Delta p^* R$  permanece finito tal que  $\gamma^* \rightarrow \gamma_\infty^*$ . Cuando la temperatura tiende a la temperatura crítica,  $R \rightarrow \infty$  y  $\gamma_\infty^* \rightarrow 0$  hecho corroborado experimentalmente [36]. Debe ser remarcado que la tensión superficial  $\gamma_\infty^*$  de gotas o burbujas no son distinguibles, esto significa que podemos arriar a una interface plana haciendo crecer una gota o una burbuja. Un comportamiento similar para  $\gamma^*$  al representado en la Fig. 5.3 fue encontrado por Schmelzer et al. [48] usando una aproximación modificada de Gibbs, y por Hooper et al. [49] con una teoría funcional simple para la energía libre.

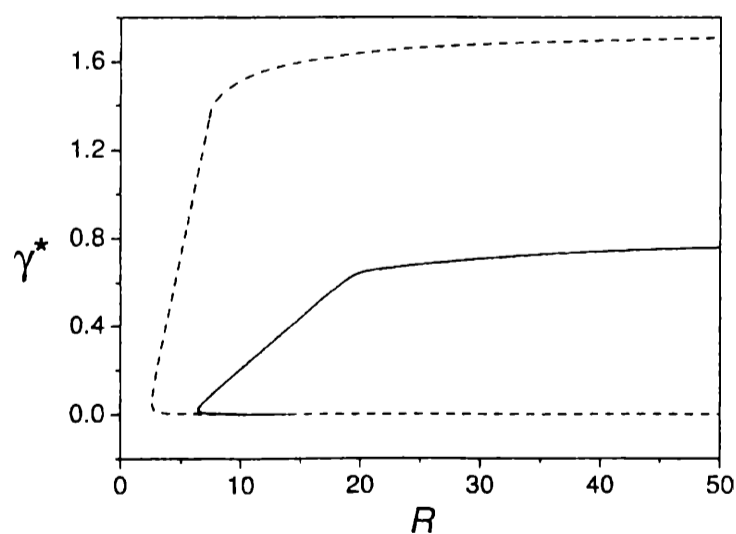


Figura 5.3 Tensión superficial para burbujas en función del radio para  $T = 63.148$  K (línea de trazos) y  $T = 100$  K (línea llena).

Usando las variables adimensionales para la variación de la energía libre [50] defi-

nida como  $\Delta G^* = \left( \frac{\gamma^*}{\rho_2^* R} \right) / \left( \frac{\gamma^*}{\rho_2^* R} \right)_{\text{máx}}$  versus  $R^\dagger = R/R_{\text{mín}}$  (ver Fig. 5.4) las burbujas muestran un comportamiento de escala. El valor máximo de  $\Delta G^*$  es el mismo para cualquier temperatura y ocurre alrededor de  $R^\dagger \simeq 3$ . El radio mínimo de la burbuja crece pero también la energía de tal manera que en  $R^\dagger \simeq 1$ ,  $\Delta G^* \simeq 0.08$ . En la Fig. 5.4 se muestra también que una 'burbuja' crece al aumentar su densidad de tal manera que cuando su densidad tiende a densidades cercanas a la de la espinodal líquido el radio de esta 'burbuja' tiende a infinito y  $\Delta G^* \rightarrow 0$ . Este resultado,  $\Delta G^* \rightarrow 0$  está de acuerdo con las diferentes versiones dadas por la teoría de nucleation [51, 52, 53, 54, 55]. El modelo predice la existencia de burbujas con un radio mínimo  $R^\dagger \simeq 1$  y  $\Delta G^* \simeq 0.08$ . Este análisis es también válido para gotas.

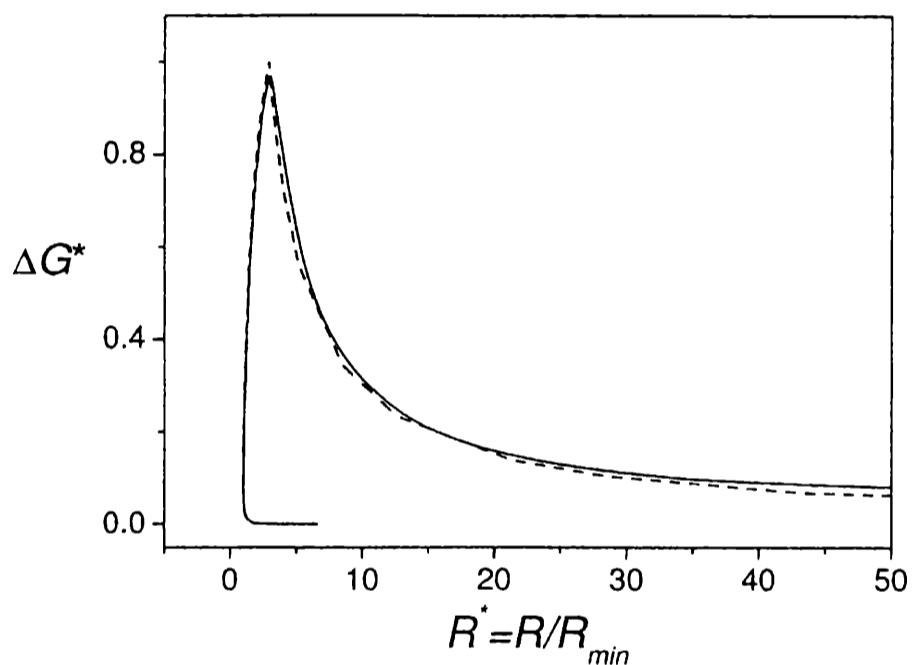


Figura 5.4 Variación de la energía libre  $\Delta G^*$  en función del radio de la burbuja ( $R^\dagger = R/R_{\text{mín}}$ ) para dos temperaturas,  $T = 63.148$  K (línea de trazos) y  $T = 100$  K (línea llena).

Consideremos ahora el caso en que la densidad de la fase interior disminuye a valores  $\rho_1^* < \rho_v^*$  (desarrollo de una cavidad). Para calcular la tensión superficial se sigue el procedimiento usado anteriormente. Manteniendo la densidad de líquido constante en  $\rho_{sl}^*$ , mientras la densidad de la burbuja disminuye desde  $\rho_1^* = \rho_v^*$  y, variando luego  $\rho_1^*$  y  $\rho_2^*$  hasta los valores del equilibrio  $\rho_1^* = \rho_v^*$  y  $\rho_2^* = \rho_l^*$ , de tal manera que, siempre  $\mu_1^*(\rho_1^*, \rho_{sl}^*, R, T^*) = \mu_2^*(\rho_{sl}^*, T^*)$ . Los valores de la tensión superficial calculados se graficaron en la figura 5.5 y son comparados con los resultados obtenidos por Park et al. por dinámica molecular [56]. Como vemos, la tensión superficial alcanza un máximo que es levemente mayor que  $\gamma_{\infty}^*$ , y luego decrece asintóticamente hasta su valor volumétrico.

Resultado, que, al menos cualitativamente, esta en acuerdo con los de simulación [56].

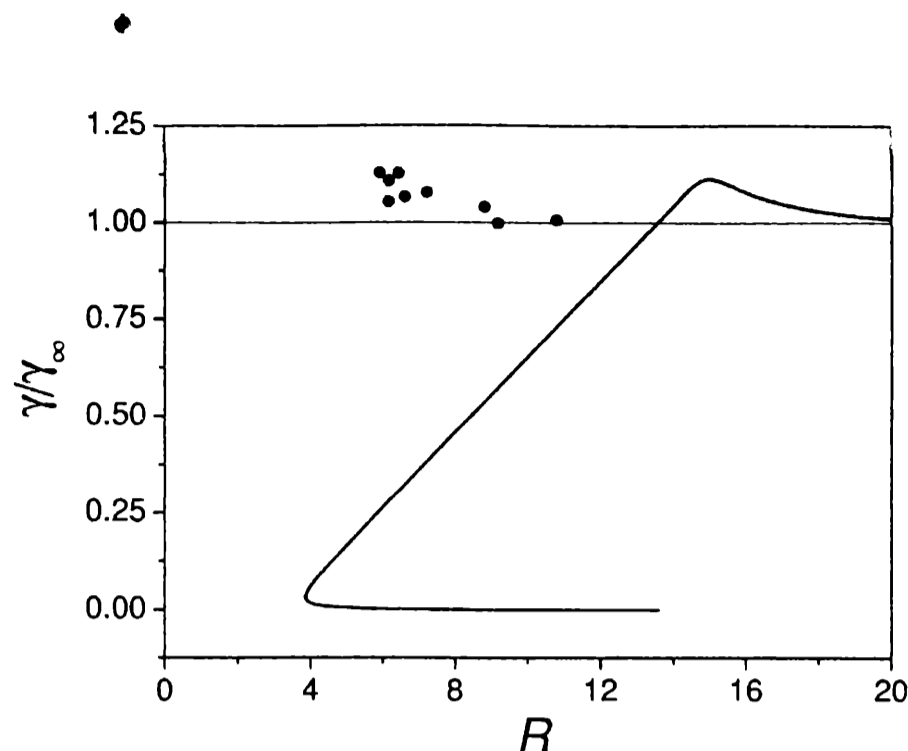


Figura 5.5 Tensión superficial (línea llena, este trabajo) y simulación de dinámica molecular (círculos) para Ar a  $T^* = 0.818 \text{ K}$ .

## 5.4 Discusión

Aplicando el modelo desarrollado en el capítulo anterior para gotas se estudiaron los casos de burbujas y cavidades embebidas en un líquido infinito homogéneo.

Las burbujas se comportan como si fuesen gotas en relación al exceso de presión y a la tensión superficial [47, 35, 24, 57] o  $\Delta G^*$ . La tensión superficial obtenida desde el exceso de presión vía la ecuación de Laplace está representada en la figura 5.3. La tensión superficial comienza desde cero cuando  $\rho_1^* = \rho_{sl}^*$  y lentamente crece hasta  $\gamma^* \sim 10^{-2}$  que corresponde al valor mínimo del radio de la burbuja. Cuando  $R$  va desde 2.6 hasta 7.6,  $\gamma^*$  crece rápidamente desde  $\sim 10^{-2}$  hasta el 80 % del valor volumétrico ( $\gamma_\infty^*$ ) y finalmente cuando  $R \rightarrow \infty$ ,  $\gamma^* \rightarrow \gamma_\infty^*$ . Un comportamiento similar de  $\gamma^*(R)$  para burbujas o gotas fue encontrado por Schmelzer et al. [48] usando el método de Gibbs para sistemas heterogéneos en equilibrio. Estos autores encontraron un mínimo en el tamaño de cluster para  $r \sim 3\sigma$  del orden de 12 nm y la tensión superficial relativa  $\gamma^*/\gamma_\infty^* \sim 0.2$ . Estos resultados están en correspondencia con el presente modelo. La tensión superficial decrece desde la temperatura triple, donde tiene su máximo valor, al punto crítico donde vale cero y guarda un comportamiento similar respecto a  $R$ . El radio mínimo crece y  $\gamma_\infty^*$  disminuye de tal manera que cuando  $T^* \rightarrow T_c^*$ , el radio mínimo

tiende a infinito y  $\gamma_{\infty}^* \rightarrow 0$ . La tensión superficial volumétrica, el valor asintótico en este modelo, predicha aquí a  $T^* \sim T_t^*$  es 38 % mayor que el valor experimental [40]. Este es un buen resultado dado que se utiliza aquí una aproximación de vdW. El radio de burbuja o de una gota presenta un comportamiento similar con respecto a la temperatura, y tienen tensiones superficiales aproximadamente iguales [47].

En relación con la existencia de nanoburbujas y la disminución de tensión superficial con el radio [48, 57], es importante mencionar el trabajo experimental de Byakov et al.[58]. Estos autores midieron la tensión superficial de nanoburbujas para diferentes líquidos. En el caso del Nitrógeno para  $T = 77.3 \text{ K}$  encontraron un radio de burbuja  $R \simeq 3$  con una tensión superficial relativa  $\gamma^*/\gamma_{\infty}^* = 3.7 \times 10^{-1}$ . En el presente trabajo para la misma temperatura se predice un radio de  $R \simeq 4$  y  $\gamma^*/\gamma_{\infty}^* = 3 \times 10^{-2}$ . Este es el radio mínimo para esta temperatura. El radio experimental y el predicho por el modelo son del mismo orden de magnitud, pero no así para  $\gamma^*$ , donde el modelo predice un valor de un orden menor.

Estudiamos también el comportamiento de  $\Delta G^*$  versus  $R^\dagger$ , ver Fig. 5.4. En esta representación las burbujas parecen tener un comportamiento de escala. El máximo valor corresponde a  $\Delta G^* = 1$ . Este valor es el mismo para cualquier temperatura y ocurre para  $R^\dagger \simeq 3$ . Para  $R^\dagger \simeq 1$  (mínimo radio) la energía correspondiente es  $\Delta G^* \simeq 0.08$ . Este comportamiento universal es también válido para gotas. Es interesante mencionar que este resultado podría estar en conexión con el problema de la barrera de energía en la teoría homogénea de nucleation [51, 52, 53, 55]. Si suponemos que una burbuja comienza a desarrollarse con densidades próximas a la del líquido, entonces la barrera de energía es cero pero si las burbujas existen a una densidad que corresponde a la del radio mínimo, entonces la barrera energética adimensional no es cero sino 0.08.

El modelo predice tensiones superficiales mayores a  $\gamma_{\infty}^*$  en el caso de densidades de burbuja menores que las correspondientes densidades del equilibrio, lo que consideramos cavidades (ver la figura 5.5). Este resultado, si bien el recorrido virtual parece improbable, esta en aceptable acuerdo con simulaciones de dinámica molecular.



# 6

## Árboles: agua confinada bajo tensión y cavitación

En árboles, el sistema xilemático es un arreglo de tubos interconectados por donde el agua fluye desde la raíz hasta las hojas. Del total del fluido que arriba a la hoja, alrededor del 95 % se evapora. La solución diluida de nutrientes, savia ascendente, fluye con velocidades del orden del m/h, y en estado metaestable, con presiones negativas de hasta varias decenas de atmósferas. Precisamente debido a esta última condición es que el sistema xilemático de árboles cavita. Cúal es el valor mínimo de presión que podemos observar en estos sistemas y de que factores depende? A partir de un modelo muy sencillo se intenta dar respuesta a estos interrogantes.

### 6.1 Introducción

La anatomía ramificada de los tubos del xilema provee el soporte estructural de las plantas, y constituye la topografía elemental del sistema vascular xilemático. Los tubos del xilema, de longitudes del orden del milímetro o centímetro y sección transversal micrométrica, se interconectan longitudinalmente a través de una perforación [7] y lateralmente por un número importante de conductos o pits, formados por una cámara y una membrana porosa [59, 60, 61, 62] ( ver Fig. 6.1) La savia ascendente, básicamente agua, iones, oxígeno, nutrientes inorgánicos, y formas orgánicas de nitrógeno, moja parcialmente las paredes interiores de los tubos del xilema y la membrana del pit [6]. Un tubo dado de xilema lleno de agua es conectado lateralmente vía la membrana porosa del pit con un tubo vecino que contiene agua o con un tubo que contiene una mezcla de vapor-aire a presión atmosférica [60]. La interface líquido-vapor en el pit  $(l-v)_p$  está conformada por un grupo de regiones de tamaño nanométrico y pueden ser vistas como polígonos curvilíneos delimitados por fibras cilíndricas de sección transversal nanométrica [62, 63]. Cada  $(l-v)_p$  está caracterizada por dos radios de curvatura. Aplicando la teoría capilar clásica a esta geometría, mostraremos como la  $(l-v)_p$  cambia sincrónicamente con la tensión del xilema y controla la presión a la que una burbuja entra en el

sistema (air-seeding) disparando el proceso de cavitación.

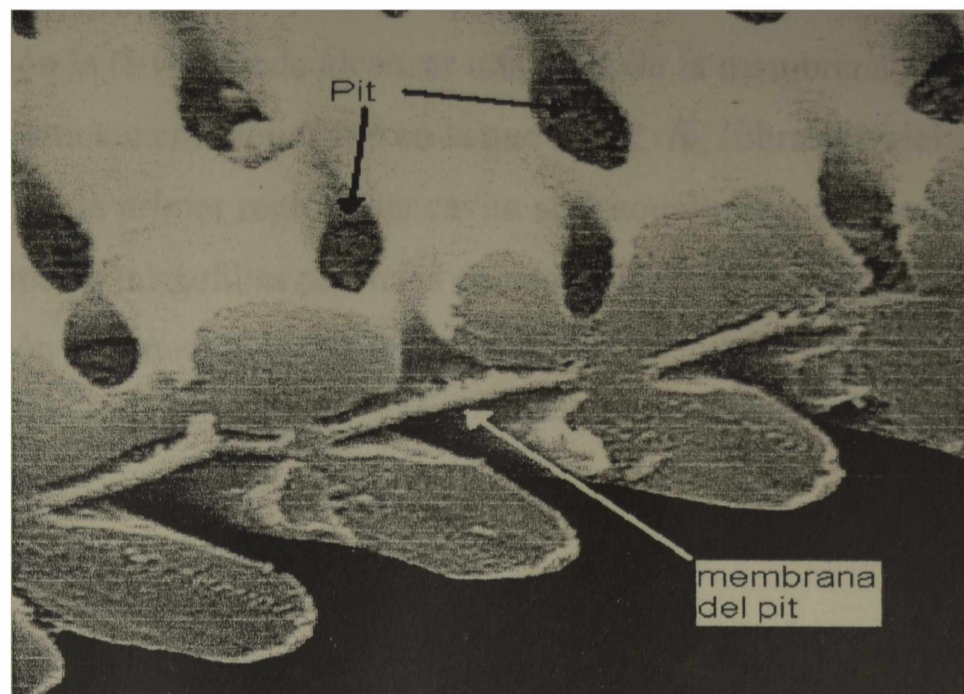


Figura 6.1 Corte longitudinal de un tubo del sistema xilematico. Se observa como los pits conectan dos tubos adyacentes separados por la membrana dentro del pit.

## 6.2 Air-seeding en la membrana del pit

Estudios experimentales recientes de la membrana del pit muestran que esta es una malla con numerosas regiones intersticiales de diferentes formas geométricas (polígonos curvilíneos) formada por fibras cilíndricas de sección transversal nanométrica y separadas entre si por distancias de este orden [62, 63]. La membrana tiene forma circular y esta formada por dos o tres capas entrelazadas de estas microfibrillas. Esta configuración de multicapas genera "poros" que pueden ser vistos como un túnel tortuoso. Para analizar la  $(l-v)_p$  generada por esta configuración se utiliza la expresión de Young-Laplace [64, 50]

$$p_c = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6.1)$$

donde la presión capilar  $p_c = p_{at} - p_l$  con  $p_{at}$  y  $-p_l$  la presión atmosférica y la tensión del líquido en el xilema respectivamente.  $R_1$  y  $R_2$  son los radios principales de curvatura en cualquier  $(l-v)_p$ , y  $\gamma$  la tensión superficial. En el caso que  $R_1 = R_2 = R_c$  ( $R_c$  radio relevante de curvatura), la ecuación 6.1 se reduce a  $p_c = 2\gamma/R_c$ , pero si  $R_1 = R_c \ll R_2$ , entonces la ecuación 6.1 se transforma en  $p_c = \gamma/R_c$ .

Un incremento en la diferencia de presión capilar trasladada por el tunel tortuoso la interfase  $(l-v)_p$  (proceso de dewetting) desde la primer capa de microfibras hasta la última. En esta situación la  $(l-v)_p$  puede alcanzar una zona de la membrana en la que  $R_1 \approx R_2$  (fibras simétricamente entrelazadas) o en la que  $R_1 \ll R_2$  (fibras paralelas). Es claro que para una dada  $p_c$ , la primer región que cavita será aquella en que  $R_1 \ll R_2$ . Es el caso de la última capa de microfibras paralelas en contacto con el líquido del tubo xilemático. En esta situación la ecuación 6.1 se reduce a

$$p_c = \frac{\gamma}{R_c} \quad (6.2)$$

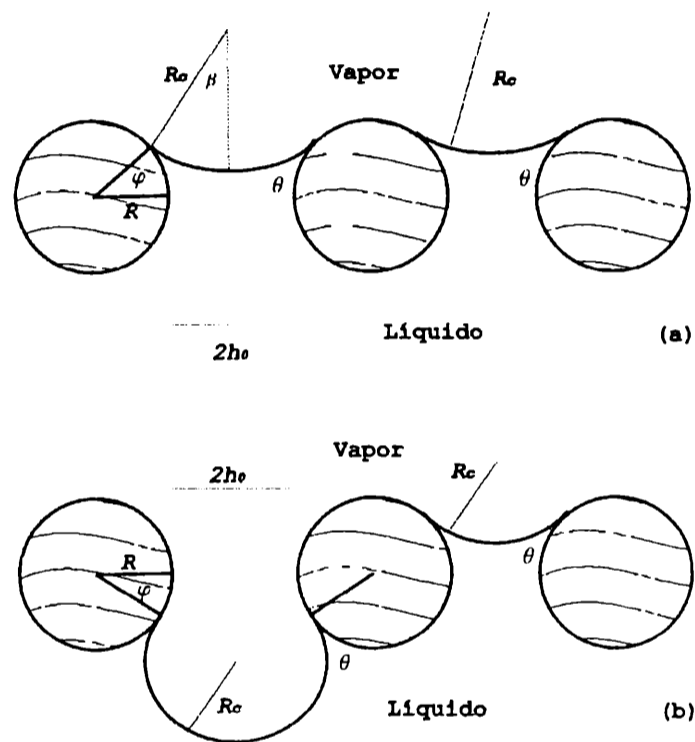


Figura 6.2 Sección transversal de la membrana del pit.  $R$ ,  $R_c$  y  $2 h_o$  indican el radio de la fibra, el radio de curvatura de la  $(l-v)_p$  y la distancia de separación entre dos fibras respectivamente. Figuras a) y b) indican dos posibles configuraciones. La superficie de separación entre dos fases contiguas: fase aire-vapor (zona superior) y la fase líquido tenso (zona inferior), con  $p_{at}$  y  $- p_l$  la presión atmosférica y la presión del líquido xilemático respectivamente. Cuando el exceso de presión crece  $R_c$  decrece, y el sistema va de a) a b). En b) se esquematiza una situación límite, entre varios poros el air-seeding al xilema ocurre para aquel poro donde  $2 h_o$  es mayor. Un pequeño incremento de  $R_c$  no es posible porque  $R_c$  alcanza su mínimo valor.

En la figura 6.2 se representa una posible sección transversal de una región intersticial de la última capa de la  $(l-v)_p$ . Consideraciones geométricas en esta figura, teniendo en cuenta que  $R_c$  y  $R$ , sobre el plano definido por la última capa, están relacionados por

$R_c \sin \beta = h_o + R - R \cos \varphi$ , siendo  $\beta = \frac{\pi}{2} - (\theta + \varphi)$ , permiten deducir la siguiente relación

$$R_c = \frac{h_o + R(1 - \cos \varphi)}{\cos (\theta + \varphi)} \quad (6.3)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de mojado de las tres fases adyacentes (aire/vapor-agua-fibras),  $R$  es el radio de la fibra,  $2h_o$  es la distancia fibra-fibra y  $\varphi$  es el ángulo contado desde la línea de contacto hasta el segmento que une los centros de dos fibras. Sustituyendo la ecuación 6.3 en la ecuación 6.2 se obtiene:

$$p_c = \frac{\gamma \cos (\theta + \varphi)}{h_o + R(1 - \cos \varphi)} \quad (6.4)$$

Shonherr and Bukovac [65], en una geometría cónica, obtuvieron una expresión similar en el estudio de la penetración de fluidos en los poros de la superficie de las hojas (estomas), pero en esta geometría la presión capilar es independiente del radio de la fibra ( $R$ ). La ecuación 6.4 permite calcular el exceso de presión y su máximo valor (la presión del ingreso de la burbuja al xilema). Si  $h_o$ ,  $R$ ,  $\gamma$  y  $\theta$  son considerados constantes entonces  $p_c = f(\varphi)$ . El máximo valor de  $p_c$  es  $p_{ca}$  (presión de cavitación) y esta presión es calculada usando la siguiente condición de máximo

$$\left( \frac{\partial(p_c)}{\partial \varphi} \right)_{h_o, R, \gamma, \theta} = 0 \quad (6.5)$$

Con las ecuaciones 6.4 y 6.5 se utilizarán valores experimentales de  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $R$ ,  $h_o$  y  $p_{ca}$  publicados en la literatura botánica.

En general la tensión superficial de la savia es tomada como la de agua pura  $\gamma = 72 \cdot 10^{-3} N/m$  a  $20^\circ C$ .

El ángulo de contacto aire/vapor-agua-fibra  $\theta$  aún no ha sido medido. Pickard [66], en su análisis de la pared xilemática (excluyendo las fibras del pit) sugiere que el ángulo de contacto  $\theta_x$ , varía entre  $0^\circ < \theta_x < 45^\circ$ . Medidas recientes de  $\theta_x$  para diferentes especies [67, 68, 69] muestran que varía entre  $42^\circ < \theta_x < 55^\circ$ .

La membrana del pit está formada por paredes de células primarias degradadas y una laminilla intermedia de microfibrillas fuertemente entretrejidas en una matriz de polisacáridos de hemicelulosa y pectina [70, 63]. Las observaciones de la membrana del pit están en la frontera de la resolución espectroscópica. Boyce et al. [71] sugiere que la composición química de la pared primaria dentro del pit es similar a la pared primaria

adyacente al pit, esto permite inferir la posibilidad de un ángulo de mojado diferente de cero.

Como el ángulo de contacto exhibe la magnitud de las fuerzas de interacción aire/vapor-agua-fibra, suponer  $\theta \simeq 0^\circ$  (mojado total) implicaría, también, una conductividad hidráulica baja. Esto es debido a que la viscosidad de fluidos mojantes confinados aumenta en varios ordenes de magnitud [72, 73]. Pero si el líquido moja parcialmente, el deslizamiento es posible [73] y habría consecuentemente un aumento de la conductividad hidráulica. Por lo tanto asumir  $\theta$  diferente de cero tiene no sólo implicancia en el proceso de desarrollo del embolismo, sino también, en la eficiencia de transporte de savia. En este trabajo se consideran valores de  $\theta$  entre  $0^\circ$  y  $80^\circ$ . Se debe indicar, que, efectos tales como el cambio del ángulo de contacto debido a la rugosidad y/o inhomogeneidades de las microfibras [74] no son tenidos en cuenta en la descripción presente.

Los experimentos indican que la distancia entre fibras de la membrana del pit son del orden de 20 nm [62, 63]. No consideramos aquí que esta distancia puede cambiar por efectos de tensiones laterales no compensadas en la línea de mojado o efectos de atracción entre fibras vecinas.

De los experimentos de Choat et al., y Sperry et al. [63, 75], no existen datos directos del radio de la fibra  $R$ , pero pueden ser estimados de fotografías dadas en los mencionados trabajos. Este radio podría variar entre 20 – 60 nm.

Datos experimentales de  $p_{ca}$  dados por Choat et al., y Sperry and Hacke en raíces y ramas muestran que  $1 \leq p_{ca}$  (MPa)  $\leq 12$ , [63, 75]. Cochard [76] también midió esta presión usando técnicas centrífugas en este mismo rango. Choat et al. midieron  $p_{ca}$  en ramas de *Fraxinus americana* L. [62] usando técnicas de perfusión con agua ( $\gamma = 72$  mN/m) y con soluciones de Triton X ( $\gamma = 31$  mN/m), siendo  $p_{ca}$  (H<sub>2</sub>O) = 1.93 MPa y  $p_{ca}$  (Triton X) = 1.17 MPa.

### 6.3 Resultados

Resolviendo la Eq. 6.2 para la presión de cavitación  $p_{ca}$  experimental dadas en la sección anterior, se obtienen  $R_c = 37.31$  nm y  $R_c = 26.50$  nm, para el agua y Tritón X respectivamente. Con estos valores de  $R_c$ , y con  $0^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$  y  $20 \text{ nm} \leq R \leq 40 \text{ nm}$  como datos de entrada, con las ecuaciones 6.4 y 6.5 se calculan  $h_o$  and  $\varphi$ . Los resultados son mostrados en la Tabla 6.1.a y en la Tabla 6.1.b para el agua y Tritón X respectivamente. En la figura 6.3 se grafica  $p_c = p_c(\varphi)$  para los sistemas antes mencionados. Pueden observarse los valores máximos de  $p_c(\varphi)$  en los que se dispara la cavitación.

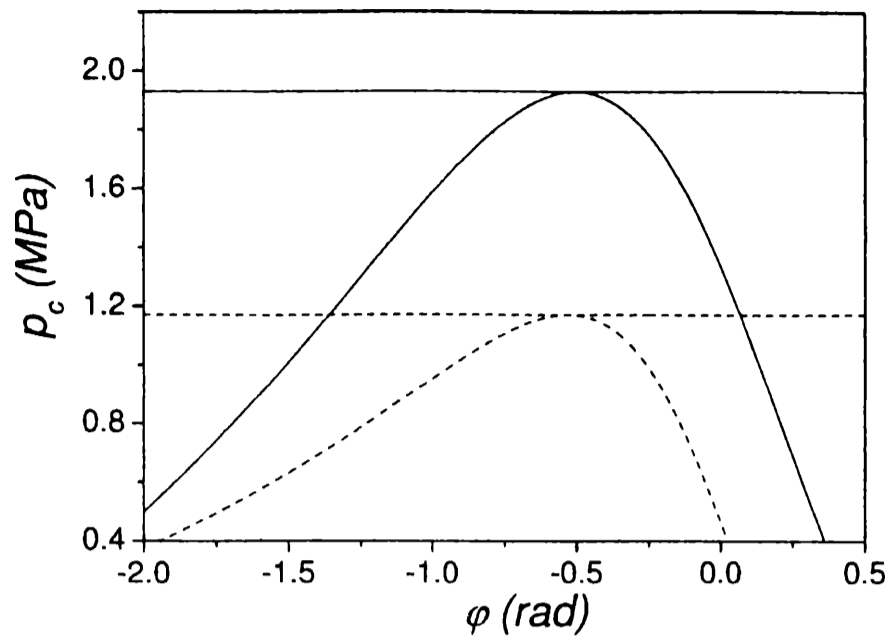


Fig. 6.3 Gráfico de la función  $p_c(\varphi)$  (Eq. 4) para *Fraxinus americana* L. (línea sólida, agua, línea de trazos, TritonX).  $p_c(\varphi)$  es calculada usando  $\theta = 60^\circ$ ,  $R = 40$  nm y  $h_o = 26.96$  nm para agua, y  $\theta = 80^\circ$ ,  $R = 40$  nm, y  $h_o = 11.67$  nm para Triton X (ver Tabla 6.1). Los máximos indican los valores experimentales de la presión de air-seeding (1.93 MPa para agua, y 1.17 MPa para Triton X) [62]. Estos máximos ocurren para  $\varphi = -28.65^\circ$  y para  $\varphi = -30.37^\circ$ , respectivamente.

En la Figura 6.4 se muestra la variación de  $p_{ca}$  con  $h_o$  para diferentes valores del radio  $R$  y ángulo de mojado  $\theta$ . En esta figura es incluida también la suposición de mojado total  $\theta = 0^\circ$  ( $R_c = h_o$ ), implicando que la presión de entrada de la burbuja es independiente del radio de la microfibrilla  $R$ . Para pequeños ángulos de mojado ( $\theta = 30^\circ$ ),  $p_{ca}(h_o)$  muestra una dependencia débil con  $R$ , pero esta dependencia llega a ser significativa para mayores valores de  $\theta$ .

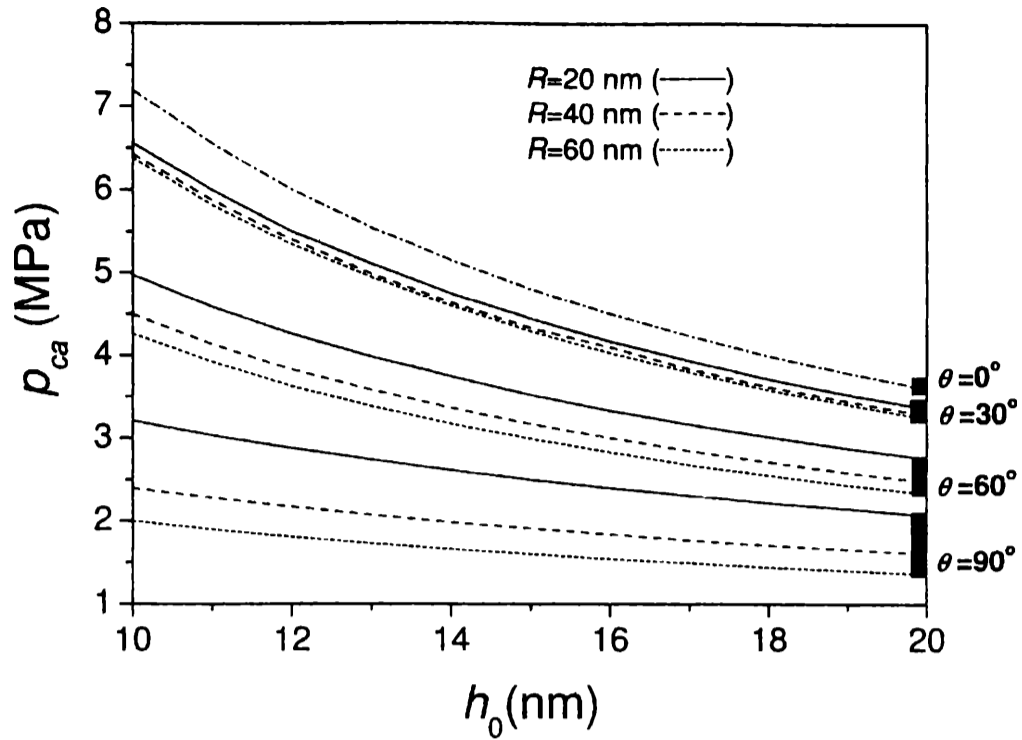


Figura 6.4 En esta figura se muestra la variación de la presión de air-seeding  $p_{ca}$  con  $h_o$  para diferentes radios de microfibrillas  $R$  y ángulo de contacto  $\theta$ . Las diferentes curvas son obtenidas por sustitución de la ecuación 6.5 en la ecuación 6.4 con  $\gamma = 72$  mN/m. Las barras negras sobre el margen derecho de la figura indican, para diferentes radios  $R$ , los correspondientes ángulos  $\theta$ . La curva para  $\theta = 0^\circ$  ( $R_c = h_o$ ) es independiente del radio de la fibra  $R$ .

$\theta$ (grados)	$R$ (nm)	a		
		$\varphi$ (grados)	$h_o$ (nm)	$R_c$ (nm)
0	20	0.0	37.31	37.31
0	30	0.0	37.31	37.31
0	40	0.0	37.31	37.31
30	20	-19.48	35.53	37.31
30	30	-16.61	35.04	37.31
30	40	-14.32	34.68	37.31
60	20	-39.53	30.38	37.31
60	30	-33.80	28.40	37.31
60	40	-28.64	26.96	37.31
80	20	-54.43	25.29	37.31
80	30	-45.26	21.77	37.31
80	40	-38.39	19.24	37.31

$\theta$ (grados)	$R$ (nm)	b		
		$\varphi$ (grados)	$h_o$ (nm)	$R_c$ (nm)
0	20	0.0	26.50	26.50
0	30	0.0	26.50	26.50
0	40	0.0	26.50	26.50
30	20	-17.18	24.94	26.50
30	30	-14.32	24.56	26.50
30	40	-12.03	24.32	26.50
60	20	-34.38	20.40	26.50
60	30	-28.07	18.96	26.50
60	40	-23.5	17.92	26.50
80	20	-46.41	15.86	26.50
80	30	-37.24	13.34	26.50
80	40	-30.37	11.67	26.50

Tabla 6.1. Resultados para las ecuaciones 6.4 y 6.5 para *Fraxinus americana* L. con la presión de air-seeding experimental  $p_{ca} = 1.93$  MPa y 1.17 MPa para agua (6.1.a) y Triton X (6.1.b) respectivamente [62].  $\theta$  (efecto de mojado total o parcial) y  $R$  (diferentes radios de fibras) son considerados como datos de entrada. La presión de air-seeding se alcanza para diferentes valores de  $h_o$  y  $\varphi$  como función de los valores de entrada.

## 6.4 Discusión

Las predicciones teóricas para la entrada de una burbuja de aire al xilema, derivadas de las ecuaciones 6.4 y 6.5, son consistentes con los datos experimentales recogidos en angiospermas. Este modelo de membrana del pit es también coherente con el hecho de que en equilibrio la curvatura debe ser constante sobre cualquier superficie de separación libre [64]. En este sentido, la membrana del pit es vista como una válvula capilar variable, que ajusta su curvatura local a las diferentes diferencias de presión entre el interior y el exterior. Cada una de las múltiples regiones nanométricas que conforman la superficie aire/vapor-agua en cada membrana del pit deben tener necesariamente la misma curvatura, y el diseño geométrico intrínseco puede responder "instantáneamente" a las variaciones temporales de la tensión de xiléma cambiando en cada región nanométrica la curvatura local. Las variaciones de la tensión pueden ser originadas por cambios en la intensidad de radiación, velocidad del viento, etc. La explicación presente del mecanismo de la cavitación de los tubos del xilema bajo tensión no es sólo diferente en el sentido que la  $p_{ca}$  está determinada por parámetros tales como el radio de fibra  $R$ , la interdistancia  $h_o$ , y por las magnitudes fisicoquímicas  $\gamma$  and  $\theta$ , sino que ofrece una nueva perspectiva de cómo funciona la membrana del pit.

Debemos mencionar la importancia de la investigación experimental realizada por Martin Zimmermann para demostrar la hipótesis de air-seeding, como causa de la cavitación, introducida a finales de los setenta [6]. En este contexto la estructura de la



membrana del pit ha sido estudiada por Choat et al. [62, 63] utilizando microscopía electrónica y técnicas de perfusión. Con suspensiones coloidales de partículas de oro, midieron la interdistancia fibra-fibra y la presión de entrada de aire. Aplicando una forma simplificada de la ecuación de Laplace, con la presión de cavitación medida experimentalmente, no les fue posible encontrar correspondencia entre la distancia fibra-fibra medida y la calculada. En la presente notación estos autores asumieron  $h_o = R_c$  and  $\theta = 0$ , es decir negaron la posibilidad de un mojado parcial (ver Tabla 6.1). Considerar  $h_o = R_c$  puede ser una buena aproximación para placas paralelas pero no para fibras cilíndricas paralelas que son mojadas lateralmente como sucede en la membrana del pit. En esta clase de válvulas, la topología de la fibra juega un papel muy importante. Esta estructura permite cambiar la curvatura de  $(l-v)_p$  sincrónicamente con la variación de la tensión del xilema (ver la figura 6.1). Las ecuaciones 6.4 y 6.5 tienen en cuenta este hecho y proporcionan una explicación no sólo de los valores bastante bajos de la presión de air-seeding a pesar de los pequeños radios de poros que la membrana del pit tiene, sino también explican como la variación de la curvatura de la  $(l-v)_p$  con la presión en el sistema vascular xilemático (a diferentes alturas) depende del diseño de la membrana del pit y de la variación de  $\theta$  con el envejecimiento del tejido. Se consideró que las fibras tienen forma cilíndrica y el mismo radio de curvatura  $R$  (radios diferente de fibra no cambiarán sustancialmente el modelo). Si la forma de fibra es irregular tanto que la curvatura  $\kappa = 1/R$  varíe continuamente sobre la superficie de la fibra de positivo a valores negativos (la curvatura de fibra tiene un punto de la inflexión [77]), entonces en algún lugar en la vecindad del punto de inflexión (dependiendo del ángulo de mojado)  $R_c$  tenderá a infinito. Según la ecuación 6.2 la relación entre la diferencia de la presión y radio de curvatura no será satisfecha. Si se diera este caso en la geometría de la fibra, con los aumentos de la tensión de xilema el radio de curvatura aumenta también y la entrada de una burbuja de aire al xilema podría ocurrir espontáneamente independientemente de la distancia entre las fibras.

El análisis presente podría ser aplicado también a otras válvulas capilares, en apariencia diferentes, como las llamadas torus-margo presentes en las gimnospermas. En esta válvula la superficie impermeable y áspera del torus [78] bloquea el flujo en el pit en proporción a la diferencia de presión sobre sus caras  $p_c$  y puede soportar presiones de air-seeding del mismo orden o más alto que la membrana del pit en las angiospermas [79]. Los sistemas de torus-margo son mas eficientes, desde el punto de vista hidráulico, que las membranas en las angiospermas [78]. El torus libremente suspendido en la

cámara del pit puede cambiar su posición relativa a la pared interior del pit cambiando el radio de la curvatura del  $(l-v)_t$  sincrónicamente con la presión capilar. La  $(l-v)_t$  no es simétrica a causa de la rugosidad de la superficie del toro y la pared del pit. En esta escala nanométrica,  $p_c$  sigue a  $R_c$  que es controlado por la rugosidad estocástica de ambas superficies. Por lo tanto si hay correspondencia entre rugosidad superficial y  $R$ , y entre la distancia del toro a la pared del pit con  $h_o$ , entonces el torus-margo y la membrana de pit son sistemas capilares equivalentes dado que controlan  $p_c$  y  $p_{ca}$  por parámetros similares a  $h_o$ ,  $R$ ,  $\theta$  and  $\varphi$ .

Los argumentos previos indican que las válvulas capilares variables son relevantes no solo en el proceso de desarrollo del embolismo sino también en el control del flujo de la savia. El cambio en el radio de curvatura inducido por la evaporación produce elevadas presiones capilares que mueven la savia desde la raíz a las hojas.

## Entalpía de vaporización. Ecuación empírica universal

La entalpía de vaporización o calor latente es la energía asociada con el cambio de estado físico, líquido-vapor o viceversa, de una sustancia en condiciones de equilibrio.

Valores de la entalpía de vaporización (EV) desde el punto crítico hasta el triple son correlacionados por una ecuación empírica. La ecuación contiene parámetros intrínsecos que caracterizan cada sustancia: la temperatura crítica, la triple y la entalpía de vaporización del punto triple, y para todas las sustancias vale la misma razón crítica universal. Se muestra que una amplia clase de fluidos, con excepción de los líquidos cuánticos para los que deben ajustarse parámetros, presentan el mismo comportamiento universal a lo largo de la curva de coexistencia.

### 7.1 Generalidades

Existe un vasto conocimiento experimental del equilibrio líquido-vapor de un fluido simple. Ecuaciones empíricas de la presión de vapor son conocidas desde Dalton [80, 81]. Todas estas ecuaciones relacionan la presión con la temperatura, y los coeficientes deben ser evaluados para cada sustancia ajustando los datos de la curva experimental y su aplicación está limitada al intervalo de temperatura donde el ajuste es aceptable. No existe todavía una ecuación general y universal para la presión de vapor que pueda ser aplicada a cualquier sustancia. Los volúmenes de coexistencia son predichos teóricamente con errores considerables y las ecuaciones empíricas son aplicables en un rango limitado de temperaturas [82]. Esta situación es diferente para entalpías o entropías a lo largo de la curva de coexistencia. Existen correlaciones para sustancias orgánicas o inorgánicas, y para metales y líquidos cuánticos [83, 84]. Estas cantidades son de gran importancia en los procesos donde la energía térmica de transición de fase es requerida.

La entalpía de vaporización para los fluidos clásicos es cero en el punto crítico y tiene su máximo valor en el punto triple. Es una función acotada como todas las funciones a lo largo de la curva de coexistencia. Análisis teóricos [8] predicen que la entalpía de

vaporización es proporcional a  $(T_c - T)^{1/2}$ , para todos los puntos vecinos al punto crítico  $T_c$ . También debe mencionarse que la ecuación de van der Waals predice valores de la entalpía de vaporización demasiado pequeños excepto para aquellos puntos cercanos al punto crítico [20]. La ecuación de van der Waals solo predice cualitativamente los resultados experimentales, la EV decrece a cero en el punto crítico y ambas curvas tienen la misma forma.

Ecuaciones empíricas como la de Watson [83], o la de Fish and Lielmezs [84] usan la temperatura crítica y la temperatura de ebullición normal (presión = 1 atm) para construir diferentes temperaturas adimensionales. Siguiendo esta línea de razonamiento, es decir el principio de los estados correspondientes introducidos por van der Waals, se propone una ecuación empírica universal para la EV que correlaciona los datos experimentales disponibles y es válida para toda la curva de coexistencia. Esta ecuación tiene menos dispersión que la propuesta por los autores antes mencionados.

## 7.2 Fluidos simples.

Comenzamos representando los datos experimentales de la entalpía de vaporización  $\Delta H(T)$  en función de la temperatura para nitrógeno, propileno [85], agua, argón, y metano [80], en variables adimensionales. La temperatura  $T$  está siempre acotada entre la temperatura crítica  $T_c$  y la temperatura triple  $T_t$ , tal que  $T_t \leq T \leq T_c$ . Para cualquier sustancia la EV es cero en el punto crítico y tiene un máximo en la temperatura triple [80, 85, 26]. Hacemos una transformación de escala para  $\Delta H(T)$  con su máximo valor  $\Delta H(T = T_t) = \Delta H_t$ , siendo  $\Delta H_t$  la EV en el punto triple. La temperatura adimensional y la EV son escaladas de tal manera que la temperatura varía entre cero en el punto triple y uno en el punto crítico, mientras que la EV adimensional va desde uno a cero respectivamente.

$$t = \frac{(T - T_t)}{(T_c - T_t)} \quad (7.1)$$

y

$$\Delta h(t) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_t} \quad (7.2)$$

Usando estas cantidades adimensionales para representar los datos experimentales se puede ver en la Fig. 7.1 que todas los puntos experimentales de las sustancias mencionadas arriba, caen sobre una curva universal.

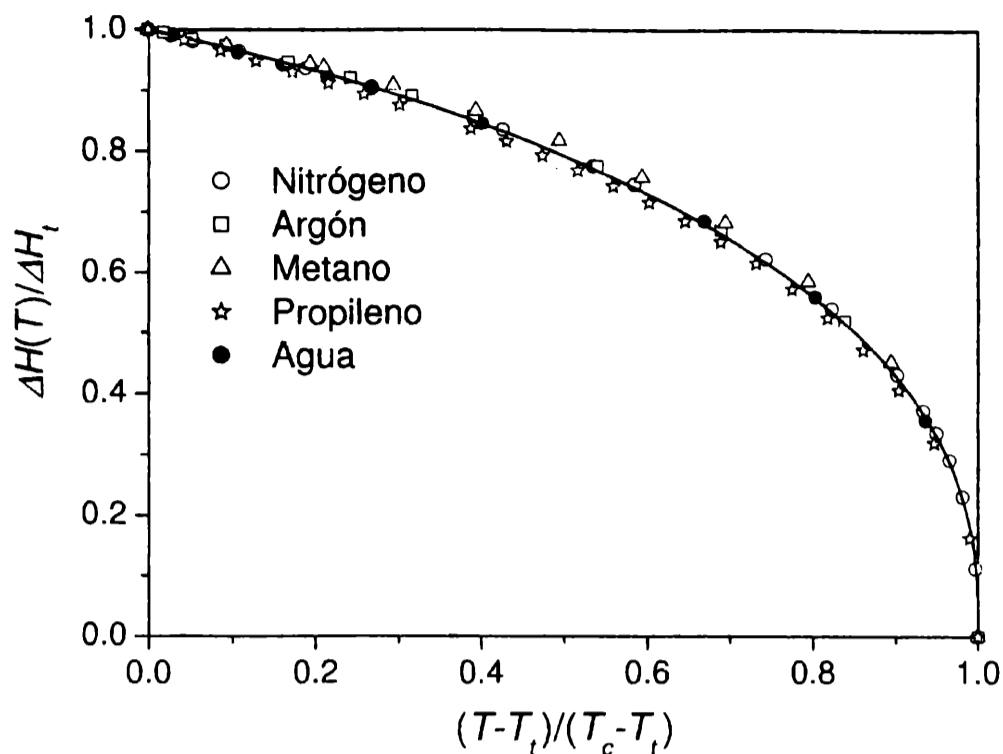


Figura 7.1 Entalpía de vaporización reducida en función de la temperatura adimensional. Los puntos son datos experimentales [80, 85], línea sólida Eq. (7.3).

La siguiente función es la que se propone para ajustar la curva experimental universal

$$\Delta h(t) = (1 - t)^{Z_c^2 t + Z_c} \quad (7.3)$$

donde  $Z_c = 0.292$  es la razón universal crítica sugerida por Guggenheim [82]. Este valor se calcula del segundo virial para un potencial Lennard-Jones [33], donde

$$\frac{\varepsilon}{kT_B} = 0.292 \quad (7.4)$$

$\varepsilon$  es el parámetro energía en el potencial de Lennard-Jones y  $T_B$  es la temperatura para la cual el segundo virial es nulo (temperatura de Boyle). Como se ve en la Fig. 7.1, la función  $\Delta h(t)$  ajusta muy bien los datos experimentales adimensionales sin parámetros ajustables. Es importante mencionar que cuando  $t \rightarrow 1$ , la Eq. (7.3) tiende a la ecuación de Watson, pero la desviación estandar es menor que la de Watson y la de Fish y Lielmezs (ver Tabla 7.1).

Sustancia	N	Meyra et al.	Watson	Fish and Lielmezs
agua	12	0.329	1.211	0.683
Propileno	25	0.721	1.384	0.802
Argon	11	0.383	1.732	0.829
Nitrogeno	14	0.305	1.893	1.085
Metano	11	1.443	3.070	1.116

Tabla 7.1 Desviación estándar de las ecuaciones empíricas para la entalpía de vaporización de fluidos clásicos. N, cantidad de puntos experimentales.

Desde la ecuación (7.3), y usando las definiciones (7.1) y (7.2) se puede escribir la EV como:

$$\Delta H(T) = \Delta H_t \left[ \frac{(T_c - T)}{(T_c - T_t)} \right]^{Z_c^2 \left( \frac{T - T_t}{T_c - T_t} \right) + Z_c} \quad (7.5)$$

Los valores de  $T_c$ ,  $T_t$ ,  $\Delta H_t$  son característicos de cada sustancia, por lo tanto se tiene una curva de  $\Delta H(T)$  para cada una de ellas. En la Fig. 7.2 representamos la Eq. (7.5) y los valores experimentales de nitrógeno, propileno, agua, argón y metano. Como se observa, la transformación no introduce errores significativos dando una aceptable correspondencia con los datos experimentales.

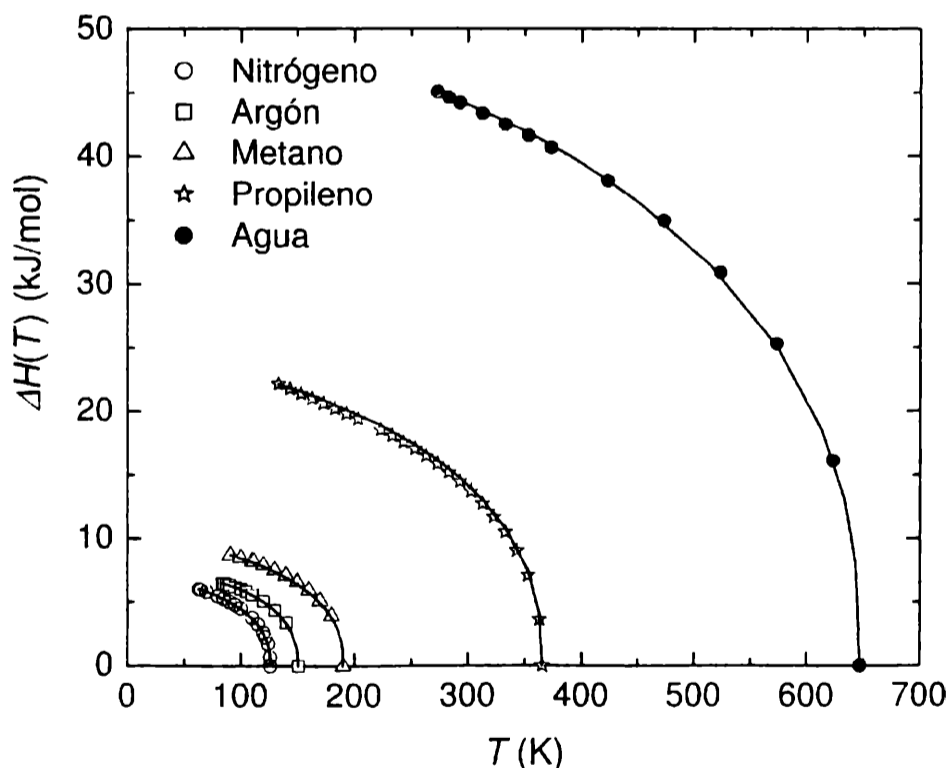


Fig. 7.2 Entalpía de vaporización en función de la temperatura. Los puntos son datos experimentales [80, 85], y las líneas sólidas representan la Ec. (7.5) con los correspondientes valores de  $T_c$ ,  $T_t$ , and  $\Delta H_t$ .

Podemos ver ahora que capacidad tiene la Eq. (7.5) para predecir la EV cuando los

datos experimentales son incompletos. Por ejemplo, tenemos la temperatura crítica y algunos datos experimentales de la EV, pero no disponemos de la temperatura triple ni de la EV en el punto triple, como es el caso del mercurio [26]. En este caso se hace la siguiente aproximación:  $T_t$  y  $\Delta H_t$  son reemplazados por  $T_{\text{mín}}$  y  $\Delta H(T_{\text{mín}})$ , siendo  $T_{\text{mín}}$  la mínima temperatura disponible.

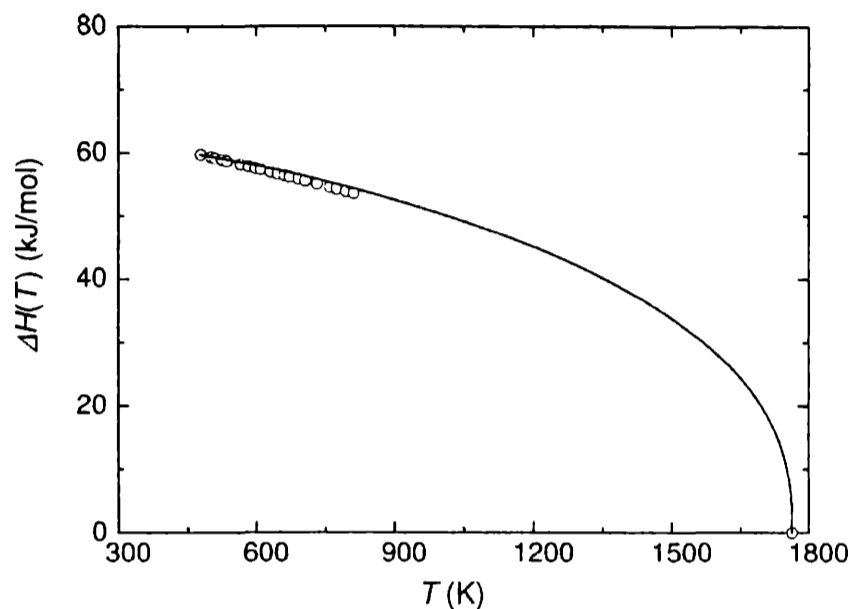


Fig. 7.3 Entalpía de vaporización de mercurio. Los puntos indican los valores experimentales [26], mientras que la línea sólida muestra la predicción de la ecuación (7.5).

Como se ve en la Fig. 7.3, la Eq. (7.5) representa muy bien los datos experimentales de la EV disponibles. La aplicabilidad de la Eq. (7.5) es válida solo en el rango  $T_{\text{mín}} - T_c$ .

Debido al comportamiento de la función  $\Delta H(T)$ , podemos ir un poco más lejos y usando la Eq. (7.5) podemos predecir la EV en el punto triple. Por ejemplo, para butano las temperaturas crítica y triple son  $T_c = 425.16$  K [86] and  $T_t = 134.86$  K [87], respectivamente. Para un valor conocido  $\Delta H(173.15\text{K}) = 26.88$  kJ/mol [86], de la Ec. (7.5) se despeja  $\Delta H_t$  obteniéndose el valor para el punto triple  $\Delta H_t = 28.06$  kJ/mol. Procediendo de la misma manera, para el hierro se dispone de una estimación de la temperatura crítica  $T_c = 10000$  K [88], y desde la Tabla Periódica de los elementos, el punto de ebullición normal es  $T_b = 3023$  K, la EV para esta temperatura  $\Delta H_b = 349$  kJ/mol, y la temperatura de fusión  $T_f = 1802.2$  K. Es una aceptable aproximación suponer que  $T_t \simeq T_f$ . Despejando  $\Delta H_t$  en la Eq. (7.5), aplicada en  $T = T_b$ , se obtiene  $\Delta H_t = 366.6$  kJ/mol, un valor razonable si se lo compara con  $\Delta H_b$ .

Después que los resultados de este trabajo fueran publicados, Roman et al. [89] pre-

sentaron un trabajo sobre el comportamiento universal de algunas propiedades termodinámicas. Estos autores, partiendo de una ley de escala, dedujeron una ley de potencias para una propiedad termodinámica adimensional. En el caso de la entalpía, truncando esa ley de potencias a primer orden, se obtiene la ecuación (7.5), dando así un fundamento teórico a la relación empírica propuesta.

## 7.3 Fluidos cuánticos.

Se propone una ecuación empírica, definida de la misma manera que para los fluidos clásicos, para la EV de líquidos cuánticos, utilizando las mismas variables adimensionales para definir la EV y la temperatura. Los datos experimentales representados en estas variables adimensionales presentan dos comportamientos diferentes y exhiben diferentes valores máximos de la EV. El valor máximo de la EV es diferente para los fluidos cuánticos con punto triple y para los fluidos cuánticos con punto lambda (anomalía en la capacidad calorífica, transición de segundo orden). La estructura funcional de esta ecuación correlaciona los datos experimentales con una desviación estandar de alrededor del 1 %.

### 7.3.1 Introducción

Desde Kamerlingh Onnes en 1908 algunos de los fluidos cuánticos han sido extensamente estudiados y aplicados en procesos industriales en este último siglo [90]. Se han desarrollado plantas capaces de producir grandes cantidades de estos gases en estado líquido para usos industriales o militares. También son usados en programas espaciales o en la generación y transmisión de energía eléctrica [91]. La EV es una propiedad física indispensable en el diseño y desarrollo de sistemas de refrigeración a bajas temperaturas. La EV de fluidos clásicos y cuánticos es cero en el punto crítico. Los fluidos clásicos tienen un máximo en su EV en el punto triple pero no ocurre lo mismo con los fluidos cuánticos, estos muestran un corrimiento de su EV máxima. Las ecuaciones empíricas para la EV como las de Watson [83], o Fish y Lielmezs [84] presentan un máximo en el punto triple o en el punto lambda, por esta razón dichas correlaciones fallan a bajas temperaturas. La estructura de estas ecuaciones [83, 84], una ley de potencia de la temperatura adimensional, son incapaces de reproducir los datos experimentales. En este trabajo se propuso una ecuación empírica universal para la EV. La ecuación en variables adimensionales que se propone ajusta con gran precisión los máximos de EV de ambos fluidos (fluido con punto triple o punto lambda) a lo largo de toda la curva de



coexistencia.

### 7.3.2 Entalpía de vaporización de líquidos cuánticos.

Cuando el líquido cuántico posee punto triple la temperatura adimensional es

$$t = \frac{(T - T_t)}{(T_c - T_t)} \quad (7.6)$$

y cuando la temperatura mínima de coexistencia es el punto lambda definimos

$$t = \frac{(T - T_\lambda)}{(T_c - T_\lambda)} \quad (7.7)$$

En ambos casos la nueva variable  $t$  está acotada entre cero y uno ( $0 \leq t \leq 1$ ).

Esta definición de temperatura reducida es una extensión de la dada por van der Waals y permite encontrar clases universales de fluidos, no solo en el punto crítico, sino también a lo largo de la curva de coexistencia. Las expresiones adimensionales para las EV correspondientes serían

$$\Delta h(t) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_t} \quad (7.8)$$

$$\Delta h(t) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_\lambda} \quad (7.9)$$

donde  $\Delta H_t = \Delta H(T = T_t)$  y  $\Delta H_\lambda = \Delta H(T = T_\lambda)$  son los valores de EV en el punto triple y en el punto lambda respectivamente. Representando los datos experimentales de hidrógeno normal, para-hidrógeno y helio-4 [86] en estas variables adimensionales (ver Fig. 7.4), los máximos valores  $\Delta h_{\text{máx}}$  no están en  $t = 0$ , como era el caso de los fluidos clásicos.

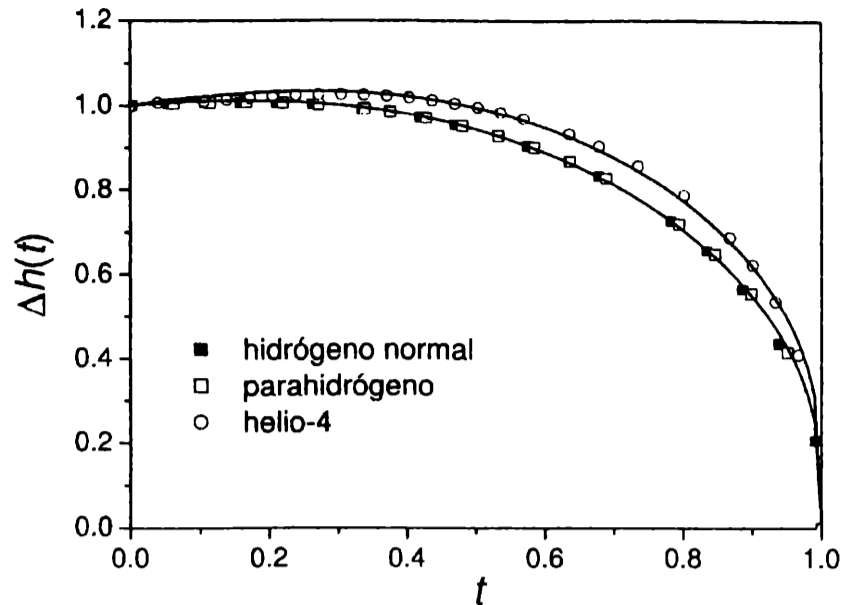


Figura 7.4 Entalpía de vaporización reducida en función de la temperatura adimensional. Los puntos son los valores experimentales [86], las líneas sólidas representan los resultados de la eq. (7.10).

Los datos experimentales son bien correlacionados por la siguiente expresión, similar a la propuesta para fluidos clásicos,

$$\Delta h(t) = (1 - t)^{at+b} \quad (7.10)$$

donde  $a$  y  $b$  son ahora dos constantes ajustables. Para fluidos con punto triple se obtiene:

$$a = 0.440, \quad b = -0.137 \quad (7.11)$$

Para fluidos con punto lambda el resultado es:

$$a = 0.499, \quad b = -0.242 \quad (7.12)$$

Si queremos recuperar las variables  $\Delta H$  y  $T$  con dimensiones para líquidos cuánticos con punto triple sustituyendo las Eq.(7.6), (7.8) y (7.11) en la Eq.(7.10) obtenemos

$$\Delta H(T) = \Delta H_t \left[ \frac{(T_c - T)}{(T_c - T_t)} \right]^{0,44 \left( \frac{T - T_t}{T_c - T_t} \right) - 0,137} \quad (7.13)$$

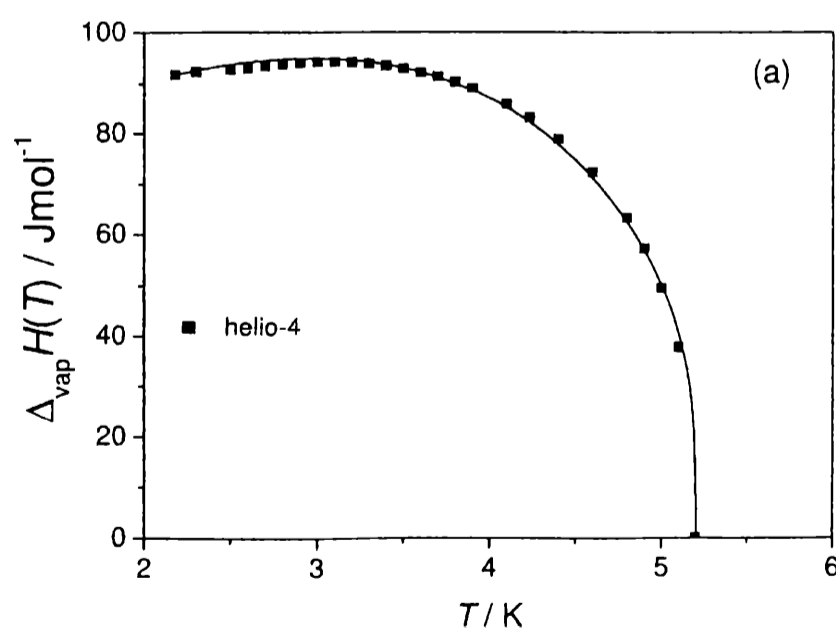
y para fluidos con punto lambda en las mismas variables,  $\Delta H$  y  $T$  se deben sustituir las Eq.(7.7), (7.9) y (7.12) en Eq.(7.10), dando

$$\Delta H(T) = \Delta H_\lambda \left[ \frac{(T_c - T)}{(T_c - T_\lambda)} \right]^{0,499 \left( \frac{T - T_t}{T_c - T_t} \right) - 0,242} \quad (7.14)$$

Los valores de  $T_c$ ,  $T_t$ ,  $T_\lambda$ ,  $\Delta H_t$ ,  $\Delta H_\lambda$  dependen de la sustancia, por lo tanto para cada sustancia tendremos una curva distinta de  $\Delta H(T)$ . En las Figuras 7.5 a y 7.5 b se representa en estas variables los puntos experimentales para el helio-4, hidrógeno normal y para-hidrógeno, respectivamente y las correlaciones (7.13) y (7.14). Una simple inspección muestra una buena correspondencia entre los puntos experimentales y las funciones. En la Tabla 7.2 se pueden observar las desviaciones estandar ( $SD = (\sum | \Delta H(T)_{calc.} - \Delta H(T)_{exp.} | / N \Delta H(T_{t/\lambda}))$ ) de las ecuaciones empíricas (7.13) y (7.14), la de Watson [83], y Fish y Lielmezs [84]. Las ecuaciones propuestas aquí, correlacionan mejor los valores experimentales que las ecuaciones empíricas previamente propuestas [83, 84]. La dispersión entre los datos experimentales y la correlación sugerida es del orden del 1%.

Sustancia	N	Meyra et al.	Watson	Fish and Lielmezs
normal hidrogeno	32	1.215	16.079	5.049
parahidrogeno	26	0.308	13.267	11.945
helio-4	22	0.573	11.649	15.412

Tabla 7.2 Desviación estándar de las ecuaciones empíricas de la EV para fluidos cuánticos. N, número de puntos experimentales.



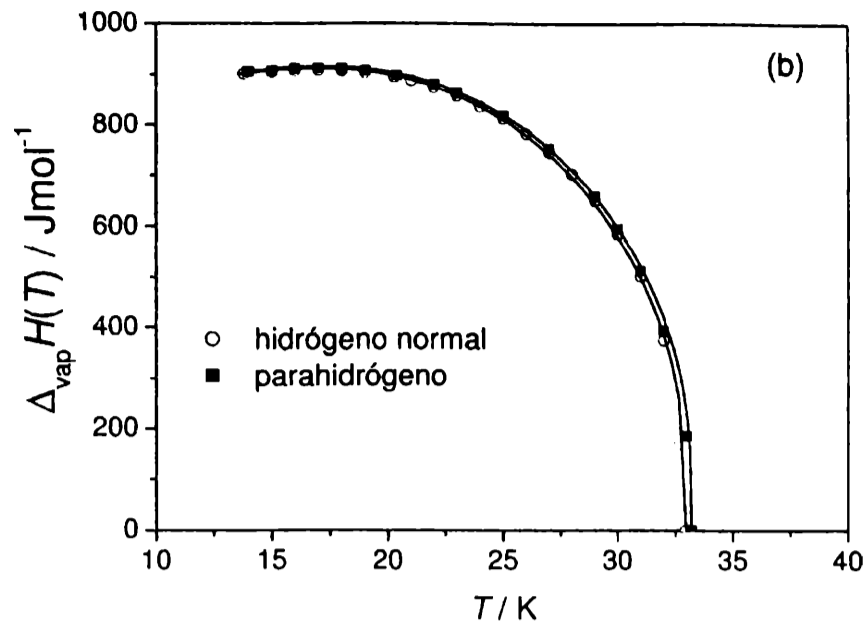


Figura 7.5 Entalpía de vaporización  $\Delta H$  en función de la temperatura  $T$  para helio-4 (a), y para hidrógeno normal y para-hidrógeno (b). Los puntos son los datos experimentales [86], las líneas sólidas representan las Ecs. (7.13) y (7.14) con sus correspondientes valores de  $T_c, T_t, T_\lambda, \Delta H_t$  and  $\Delta H_\lambda$ .

En el caso de no disponer de datos experimentales de la EV se procede de la siguiente forma: primero se estima la EV en el punto triple via la regla de Trouton [80]. La constante de Trouton para líquidos comunes tiene un valor entre  $9R$  and  $14R$ , donde  $R$  es la constante de los gases. Hidrógeno y helio no son comparables con otros líquidos simples por las correcciones cuánticas de largo alcance [80]. Asumiendo que los mismos isótopos tienen la misma constante de Trouton, entonces por ejemplo para el hidrógeno [86],

$$\frac{\Delta H(T_b)}{T_b} \simeq 44 \frac{J}{mol K} \quad (7.15)$$

Entonces  $\Delta H(T_b)$  para n-deuterio y n-tritio pueden ser evaluadas desde la ecuación (7.15) y la Tabla 7.3 [90, 91]. Similarmente, con la constante de Trouton para helio-4 [86]:

$$\frac{\Delta H(T_b)}{T_b} \simeq 19,63 \frac{J}{mol K} \quad (7.16)$$

se puede estimar  $\Delta H(T_b)$  para helio-3. Con estas EV en el punto normal de ebullición y las ecuaciones (7.13) y (7.14) se pueden calcular EV en el punto triple y en el punto lambda respectivamente. Los valores son mostrados en la Tabla 7.4. Con los datos de temperatura de la Tabla 7.3 y los valores de EV estimados dados en la Tabla 7.4 se puede

ajustar la EV a cualquier temperatura (ver Fig.7.6).

Sustancia	$T_\lambda [K]$	$T_t [K]$	$T_b [K]$	$T_c [K]$
helio-3	0.0027		3.2	3.3
n-deuterio		18.7	23.7	38.4
n-tritio		20.6	25.0	42.5

Tabla 7.3 En esta tabla mostramos los valores de las temperaturas triple, lambda, de ebullición y críticas para helio-3 [90,91], deuterio y tritio [90].

Sustancia	$\Delta H(T_b) [\frac{J}{mole \cdot K}]$	$\Delta H(T_\lambda) [\frac{J}{mole \cdot K}]$	$\Delta H(T_t) [\frac{J}{mole \cdot K}]$
helio-3	62.82	146.338	
n-deuterio	1042.8		1035.1
n-tritio	1100		1088.08

Tabla 7.4 Valores estimados de  $\Delta H(T_b)$  y  $\Delta H(T_\lambda)$  para helio-3, y de  $\Delta H(T_b)$  y  $\Delta H(T_t)$  para n-deuterio y n-tritio.

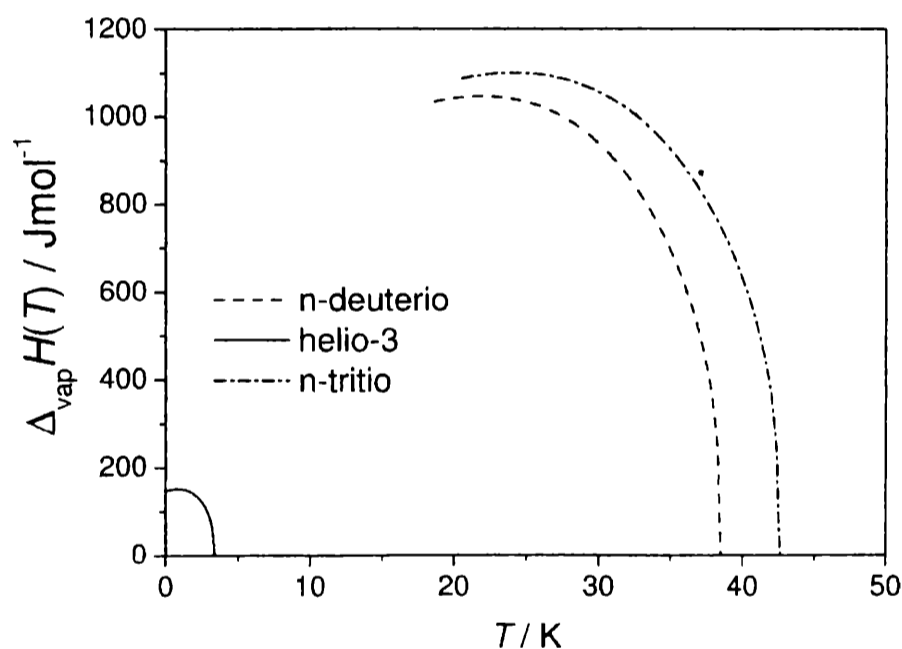


Figura 7.6 Entalpía de vaporización estimada por las Ecs. (7.13) y (7.14) de n-deuterio, n-tritio y helio-3.

## 7.4 Discusión

En este trabajo se presenta una ecuación empírica para la entalpía de vaporización de una sustancia pura. La función usada para ajustar los datos experimentales no es usual para representar cantidades termodinámicas, y su característica más importante es que no posee parámetros ajustables, hacemos referencia, claro, solo a los fluidos cuyo comportamiento es puramente clásico. Para la aplicación de esta ecuación se necesita como

datos de entrada  $T_c$ ,  $T_t$ , and  $\Delta H_t$ , que caracterizan la sustancia y, la razón crítica universal  $Z_c$ . En la representación adimensional  $\Delta h(t)$  es una función única para todas las sustancias estudiadas (Fig. 7.1). La ecuación no representa a ninguna sustancia real en particular pero, a su vez, a todas ellas simultáneamente. Con dimensiones,  $\Delta H(T)$  da la curva de cada sustancia (Figs. 7.2 and 7.3) con una muy buena correlación entre los datos experimentales y los calculados.

La ecuación no solo es novedosa sino también de uso muy simple y puede ser aplicada a lo largo de toda la curva de coexistencia. Ecuaciones empíricas para la EV previamente propuestas [83, 84] proporcionan también buenos resultados pero con mayores dispersiones que la ecuación (7.5). Faizullin [92] recientemente ha sugerido una nueva correlación para líquidos no asociados (tipo Lennard-jones) pero en esta ecuación es necesario conocer el volumen específico del líquido sobre la curva de saturación.

La ecuación (7.10) es válida para fluidos clásicos y cuánticos. En el caso de los fluidos clásicos  $b=Z_c=0.292$  (la razón crítica universal, [82]), y  $a = b^2$ , por lo tanto es suficiente para estos fluidos solo una ecuación sin parámetros ajustables. Para fluidos cuánticos  $a$  y  $b$  son dados por las Equations (7.11) and (7.12), respectivamente. Para estos tipos de fluidos no es posible encontrar una relación universal como en el caso antes mencionado.

En la Tabla 7.2 se muestra la desviación estandar de la ecuación, aplicada a fluidos cuánticos, y es comparada con las ecuaciones de Watson, y Fish y Lielmezs.

Finalmente un comentario acerca de la EV de deuterio, tritio y helio-3. Como no disponemos de datos experimentales de la EV, asumimos la validez de la regla de Trouton para los isótopos. Esta suposición nos permite estimar al menos la EV en el punto de ebullición normal y entonces, vía las ecuaciones (7.13) y (7.14), la EV a lo largo de toda la curva de coexistencia. Suponer la validez de la regla de Trouton es aceptable si miramos los valores publicados para sustancias similares [33].

## Conclusiones

Como se puede observar a lo largo de la presente exposición se ha hecho uso sistemático de una teoría de campo medio, como la de van der Waals. La misma no predice correctamente propiedades termodinámicas tales como: densidades y presiones de equilibrio, punto crítico, etc, de un fluido volumétrico, pero tiene la cualidad de ser analítica y fundamentalmente su bella simplicidad. Construida desde la mecánica estadística, permite desentrañar el rol que juega la interacción microscópica en los procesos de transición de fase líquido-vapor.

En la primera parte de esta Tesis, se introduce la ecuación de van der Waals, y de manera resumida se explica su obtención desde la mecánica estadística, remarcando las aproximaciones hechas en su construcción para el caso volumétrico, y así poder naturalmente extenderla a fluidos confinados. De esta manera fue obtenida la energía libre de Helmholtz y la ecuación de estado de van der Waals generalizada para un fluido confinado por Zarragoicoechea y Kuz [3]. Esta ecuación predice exitosamente las temperaturas críticas de fluidos simples confinados y además otras cantidades termodinámicas, tales como entalpía de vaporización volumétrica y confinada, calores específicos, temperatura de Boyle, temperatura de inversión de Joule-Thomson y de enfriamiento de Gay-Lussac. Si bien estas últimas predicciones tienen un carácter cualitativo debido a las aproximaciones realizadas en la teoría, la simetría del modelo de poro y la interacción fluido-pared considerada dan idea de la dependencia de estas cantidades con el grado de confinamiento. En relación a la entalpía de vaporización volumétrica las predicciones de la teoría clásica es insuficiente. Desde el punto de vista tecnológico este parámetro es muy importante. En cambio puede decirse que la correlación presentada en el capítulo VII desarrollada en base al principio de los estados correspondientes, representa un avance en relación al conocimiento previo en este tema.

En los capítulos IV y V, se extendieron estas ideas al tratamiento mecánico-estadístico de dos fases, separadas por una interface curva, en estado metaestable. Gotas, burbujas y cavidades embebidas en una fase volumétrica han sido tratadas obteniéndose resultados sumamente interesantes. Se logran predecir cantidades termodinámicas, tales como:

densidades, presiones, exceso de presión, radios mínimos, tensión superficial, de la fase finita, y se obtiene para el caso volumétrico la tensión superficial, que no era posible anteriormente utilizando la ecuación de van der Waals. Las cantidades mencionadas anteriormente dependen, como era de esperar, del tamaño de la fase finita, siendo a su vez el radio de la gota o burbuja función de la temperatura, encontrándose el mínimo radio absoluto para temperaturas cercanas al punto triple, en cambio éste tiende a infinito para la temperatura crítica.

Un caso interesante de fluido confinado es el que ocurre en el sistema xilemático en árboles. Se analiza en esta tesis, a través de un modelo sencillo, el fenómeno de cavitación y air seeding. Se predice cuál es el límite de la cavitación, por entrada de aire en el sistema, y de que parámetros fisicoquímicos depende. El modelo es sumamente sencillo, hecho este que lo hace interesante. El mismo incluye parámetros estructurales y fisicoquímicos del sistema xilemático de árboles. Estos parámetros que determinan la estructura funcional del pit pueden evolucionar en el tiempo de tal manera que la pérdida de elasticidad por envejecimiento de las fibras del pit o cambio del ángulo de contacto etc. pueden conducir el sistema del air seeding hacia el embolismo.



# Apéndice

Se indica en este apéndice como han sido evaluadas las integrales para las diferentes regiones. Las integrales en la región 1, región de la gota,

$$I_{11} = -\frac{kTN_1^2}{2V_1^2} \int_1 \int_1 (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1) dV_i dV_j \quad (\text{A1})$$

es separada en dos partes:

$$I_{11} = -\frac{kTN_1^2}{2V_1} \left( \frac{1}{V_1} \int_1 \int_1 (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1) dV_i dV_j \right. \\ \left. + \frac{1}{V_1} \int_1 \int_1 (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1) dV_i dV_j \right) \quad (\text{A2})$$

Cuando  $r_{ij} \leq \sigma$ , se aproxima  $e^{-U(r_{ij})/kT} \simeq 0$ , y cuando  $r_{ij} > \sigma$  la aproximación hecha es  $e^{-U(r_{ij})/kT} \simeq 1 - \frac{U(r_{ij})}{kT}$ . Luego la ecuación (A2) es

$$I_{11} = -\frac{kTN_1^2}{2V_1} \left( \frac{1}{V_1} \int_1 \int_1 dV_i dV_j + \frac{1}{V_1} \int_1 \int_1 \frac{U(r_{ij})}{kT} dV_i dV_j \right) \\ = -\frac{kTN_1^2}{2V_1} \left( \sigma^3 I_{11}^< + \frac{4\varepsilon}{kT} \sigma^3 I_{11}^> \right) \quad (\text{A3})$$

Las mismas aproximaciones son aplicadas en las otras integrales de la ecuación (4.2).

Para las regiones 1 y 2, las integrales se escriben como:

$$I_{12} = -\frac{kTN_1N_2}{V_2} \left( \frac{1}{V_1} \int_1 \int_2 dV_i dV_j + \frac{1}{V_1} \int_1 \int_2 \frac{U(r_{ij})}{kT} dV_i dV_j \right) \\ = -\frac{kTN_1N_2}{V_2} \left( \sigma^3 I_{12}^< + \frac{4\varepsilon}{kT} \sigma^3 I_{12}^> \right) \quad (\text{A4})$$

y para la región 2 es:

$$I_{22} = -\frac{kTN_2^2V_1}{2V_2^2} \left( \frac{1}{V_1} \int_2 \int_2 dV_i dV_j + \frac{1}{V_1} \int_2 \int_2 \frac{U(r_{ij})}{kT} dV_i dV_j \right) \\ = -\frac{kTN_2^2V_1}{2V_2^2} \left( \sigma^3 I_{22}^< + \frac{4\varepsilon}{kT} \sigma^3 I_{22}^> \right) \quad (\text{A5})$$

La suma de las integrales en la ecuación (4.2) debe ser igual a aquella dada por la

ecuación (4.1) si las densidades son las mismas a ambos lados de la superficie esférica. Por lo tanto se necesita calcular solamente dos de las integrales, e.g.  $I_{11}^<$  y  $I_{11}^>$ , y las otras son evaluadas usando la condición asintótica  $N_1/V_1 \rightarrow N_2/V_2$  ya que en este límite

$$I_{11}^< + 2I_{12}^< + I_{22}^< = \left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) 2b_{vw} \quad (\text{A6})$$

y

$$I_{11}^> + 2I_{12}^> + I_{22}^> = - \left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) \frac{1}{2} a_{vw} \quad (\text{A7})$$

donde  $b_{vw}$  y  $a_{vw}$  son las constantes de vdW que ajustan la presión y temperatura crítica. Después de una integración numérica para los diferentes tamaños de gotas  $R$ , los resultados para  $I_{11}^<$  son ajustados por la función

$$I_{11}^< = 2b_{vdw} + F(R) \quad (\text{A8})$$

siendo

$$F(R) = \frac{a}{R} + \frac{b}{R^2} + \frac{c}{R^3} \quad (\text{A9})$$

Los valores de las constantes son  $a = -2.33093$ ,  $b = -0.08749$ , y  $c = 0.19656$ .

Similarmente

$$I_{11}^> = -\frac{1}{2} a_{vdw} + G(R) \quad (\text{A10})$$

con

$$G(R) = \frac{d}{R} + \frac{e}{R^2} + \frac{f}{R^3} \quad (\text{A11})$$

Los valores de  $d$ ,  $e$  y  $f$  son  $d = 3.57315$ ,  $e = -0.64815$ , y  $f = -0.45904$ . De estas relaciones, y con las ecs. A6 y A7, se obtienen las integrales restantes

$$\begin{aligned} I_{12}^< &= -F(R) \\ I_{12}^> &= -G(R) \\ I_{22}^< &= \frac{V_2}{V_1} 2b_{vdw} + F(R) \\ I_{22}^> &= -\frac{a_{vdw}}{2} \frac{V_2}{V_1} + G(R) \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

La energía total del sistema es:

$$\begin{aligned}
F = F_0 &- \frac{kTN_1^2}{2V_1}(\sigma^3 I_{11}^< + \frac{4\varepsilon}{kT}\sigma^3 I_{11}^>) \\
&- \frac{kTN_1N_2}{V_2}(\sigma^3 I_{12}^< + \frac{4\varepsilon}{kT}\sigma^3 I_{12}^>) \\
&- \frac{kTN_2^2V_1}{2V_2^2}(\sigma^3 I_{22}^< + \frac{4\varepsilon}{kT}\sigma^3 I_{22}^>)
\end{aligned}
\tag{A13}$$

## Referencias

- [1] T. E. Keshavarzi, R. Sohrabi, and G. Ali Mansoori. *J. Comput. Theor. Nanosci.* 3, 1 (2006) y referencias incluidas.
- [2] J.P. Hansen and I.R. Mc Donald, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London (1976). Capítulos I y II.
- [3] G. J. Zarragoicoechea and V. A. Kuz. *Physical Review E* 65, 02110/1-4 (2002).
- [4] F.F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*. Academic Press, London (1974).
- [5] P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids Concepts and Principles*. Princeton University Press, New Jersey (1996). Capítulo I.
- [6] Zimmermann M. H. *Xylem structure and the ascent of sap*. Springer-Verlag, Berlin, Germany (1983). Capítulo III.
- [7] P.S. Nobel, *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*, eds. Harcourt Brace Jovanovich, Academic Press, INC., San Diego (1991). Capítulos II y IX.
- [8] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Física estadística*, Reverte, Barcelona (1969) Capítulo IV.
- [9] R. Evans, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 8989 (1990).
- [10] LD Gelb, KE Gubbins, R Radhakrishnam and M. Sliwinska-Bartkowiak. *Rep. Prog. Phys.* 62, 1573 (1999).
- [11] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga, and D. Kinukawa, *Langmuir* 13, 3494 (1997).
- [12] K. Morishige and M. Shikimi, *J. Chem. Phys.* 108, 7821 (1998).
- [13] K. Morishige and M. Ito, *J. Chem. Phys.* 117, 8036 (2002).
- [14] A. Neimark, P. I. Ravikovitch, and A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E* 65, 031505 (2002).
- [15] K. Morishige and N. Tateishi, *J. Chem. Phys.* 119, 2301 (2003).
- [16] P. I. Ravikovitch and A. Neimark, *Langmuir* 18, 9830 (2002).
- [17] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, and A. Neimark, *Langmuir* 22, 756 (2006).
- [18] B. Coasne, R. J. M. Pellenq, *J. Chem. Phys.* 88, 2913 (2004).
- [19] G.J. Zarragoicoechea and V.A. Kuz; *Fluid Phase Equilibria* 220, 7 (2004).
- [20] J.C. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, ( McGraw-Hill, New York, ( 1939), p. 189.
- [21] E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* 13, 253 (1945).
- [22] K.S.W. Sing, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241, 3 (2004).
- [23] T. Takei, K. Mukasa, M. Kofuji, M. Fuji, T. Watanabe, M. Chikazawa, and T. Kanazawa, *Colloid Polym. Sci.* 278, 475 (2000).
- [24] S.M. Thompson, K.E. Gubbins, J.P.R.B. Walton, R.A.R. Chantry, and J.S. Rowlinson, *J. Chem. Phys.* 81, 530 (1984).
- [25] F. Celestini, *Physics Letters A* 228, 84 (1997).
- [26] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edited by R. C. Weast, The Chemical Rubber Co. Ohio 1972-1973.
- [27] *International thermodynamic tables of the fluid state-6, Nitrogen*, edited by S. Angus, K.M. de Reuck, and B. Armstrong, Pergamon Press, Oxford (1979).
- [28] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, M. Grun, F. Schuth, and K.K. Unger, *J. Colloid Interface Sci.* 207, 159 (1998).

- [29] L.E. Magnusson, J.A. Koropchak, M.P. Anisimov, V.M. Poznjakovskiy, and J. Fernandez de la Mora, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 32, 1387 (2003).
- [30] D. Everett, *Colloids and Surfaces A* 141, 279 (1998).
- [31] S. H. Park, J. G. Weng, and C. L. Tien, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 1849 (2001).
- [32] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface tension and Adsorption*, Longmans, London (1966), p. 366.
- [33] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1964).
- [34] J.D. Lewins, *Proc. Royal Soc. London* (2004), en prensa.
- [35] J.D. Lewins, *J. Chem. Thermodynamics* 36, 977 (2004).
- [36] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon Press, Oxford (1982), p. 251.
- [37] J.J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 841 (1972).
- [38] V.P. Carey, *Liquid-vapor phase change phenomena*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1992), p. 42.
- [39] V. P. Skripov, *Metastable liquids*, John Wiley & Sons, New York (1974), pp. 220-222.
- [40] D. Stansfield, *Proc. Phys. Soc. LXXII*, 854 (1958).
- [41] J.C. Burton, J.E. Rutledge, and P. Taborek, *Phys. Rev. Letters* 92, 244505 (2004).
- [42] U. Zimmermann, H. Schneider, L.H. Wegner, A. Haase, *New Physiologist* 162, 575 (2004).
- [43] X. Chen, R.Q. Xu, Z.H. Shen, J. Lu, X.W. Ni, *Optics and Laser Technology* 36, 197 (2004).
- [44] M.O. Barbaglia, F.J. Bonetto, *Journal of Applied Physics* 95, 1756 (2004).
- [45] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Research* 38, 1215 (1999).
- [46] K.S. Suslick, *Sonoluminescence and Sonochemistry*, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3er Ed., R.A. Meyers (ed.), Academic Press, San Diego (2001), pp. 1-22.
- [47] A.G. Meyra, G.J. Zarragoicoechea, V.A. Kuz, *Fluid Phase Equilibria* 235, 191 (2005).
- [48] J.W.P. Schmelzer, V.G. Baidakov, G.Sh. Boltachev, *J. Chem. Phys.* 119, 6166 (2003).
- [49] M.A. Hooper, S. Nordholm, *J. Chem. Phys.* 81, 2432 (1984).
- [50] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Willey & sons, New York (1982).
- [51] S. Punnathanam, D.S. Corti, *J. Chem. Phys.* 119, 10224 (2003).
- [52] S. Punnathanam, D.S. Corti, *J. Chem. Phys.* 120, 11658 (2004).
- [53] D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.* 120, 3749 (2004).
- [54] D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.* 118, 1837 (2003).
- [55] V.K. Shen, P. G. Debenedetti, *J. Chem. Phys.* 114, 4149 (2001).
- [56] S.H. Park, J.G. Weng, and C.L. Tien, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 44, 1849 (2001).
- [57] V.P. Skripov, *Metastable liquids*, John Wiley & Sons, Toronto (1974) p. 21, p. 221.
- [58] V.M. Byakov, S.V. Stepanov, *Radiation Physics and Chemistry* 58, 687 (2000).
- [59] J. S. Sperry, *Hydraulic constraints on plant gas exchange. Agricultural and Forest Meteorology* 104, 13 (2000).
- [60] Jansen S., Baas P., Gasson P., Lens F. and Smets E., *Variation in xilema structure from tropics to tundra: Evidence from vested pits. PNAS* 101, 8833 (2004).

- [61] R. Schmid and R. D. Machado, Pit membranes in Hardwoods-fine structure and development. *Protoplasma* 66, 185 (1968).
- [62] B. Choat, S. Jansen, M. A. Zwieniecki, E. Smets and N. M. Holbrook, Changes in pit membrane porosity due to deflection and stretching: the role of vestured pits. *Journal Experimental Botany*. 55, 1569 (2004).
- [63] B. Choat, M. Ball, J. Luly and J. Holtum, Pit membrane porosity and water stress-induced cavitation in four co-existing dry rainforest tree species. *Plant Physiology* 131, 41 (2003).
- [64] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*. Academic Press New York (1959) Capítulo VII.
- [65] J. Shonherr and M. J. Bukovac, Penetration of Stomata by Liquids. *Plant Physiology* 49, 813 (1972).
- [66] W. F. Pickard, How might a tracheary element which is embolized by day be healed by night ?. *Journal of Theoretical Biology* 141, 259 (1989).
- [67] M. A. Zwieniecki and N. M. Holbrook, Bordered pit structure and vessel wall surface properties. Implications for embolism repair. *Plant Physiology* 123, 1015 (2000).
- [68] W. van Ieperen, J. Nijse, C. J. Keijzer and U. Van Meeteren, Induction of air embolism in xilema conduits of pre-defined diameter. *Journal of Experimental Botany* 52, 981 (2001).
- [69] W. van Ieperen, U. van Meeteren and J. Nijse, Embolism repair in cut flower stems: a physical approach. *Postharvest Biology and Technology* 25, 1 (2002).
- [70] C. Brett and K. Waldron, *Physiology and biochemistry of plant cell walls*. In: Black M., Charlwood B, eds. *Topics in plant functional biology*. London, Chapman and Hall (1996).
- [71] C. K. Boyce, M. A. Zwieniecki, G. D. Cody, C. Jacobsen, S. Wirick, A. H. Knoll and N. M. Holbrook, Evolution of xilema lignification and hydrogel transport regulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101, 17555 (2004).
- [72] B. V. Derjaguin and N. V. Churaev, *Properties of layers adjacent to the interfaces*. In *Fluid Interfacial Phenomena*. Edited by C. A. Croxton. John Wiley & Sons. New York (1985). Capítulo XV.
- [73] E. Bonaccorso, M. Kappl and H. J. Butt, Hydrodynamics Force Measurements: Boundary Slip of Water on Hydrophilic Surfaces and Electrokinetic Effects. 2002. *Physical Review Letters* 88, 076103 (2002).
- [74] P. G. de Gennes, F. B. Wyart and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer. (2003). Capítulo IX.
- [75] J. S. Sperry and U. G. Hacke, Analysis of circular bordered pit function I. Angiosperm vessels with homogenous pit membranes. *American Journal of Botany* 91, 369 (2004).
- [76] H. Cochard, A technique for measuring hydraulic conductance under negative pressures. *Plant, Cell and Environment* 25, 815 (2002).
- [77] M. Lipschutz, *Differential Geometry*. McGraw Hill Book Company, New York (1969). Capítulo IV.
- [78] J. Pittermann, J. S. Sperry, U. G. Hacke, J. K. Wheeler and E. H. Sikkema, Torus-margo pits help conifers compete with angiosperms. *Science* 310, 1924 (2005).
- [79] U. G. Hacke, J. S. Sperry and J. Pittermann, Analysis of circular bordered pit function II. Gymnosperm Tracheids with torus-Margo pit membranes. *American Journal of Botany* 91, 386 (2004).
- [80] J.S. Rowlinson and F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth Scientific,

London (1981) pp. 50-51, regla de Trouton pp. 23-24.

- [81] D. Ambrose, in M.L. McGlashan (Ed.), *Chemical Thermodynamic Volume 1*, The Chemical Society, Burlington House, London (1973).
- [82] E.A. Guggenheim, *J.Chem. Phys.* 13, 253 (1945).
- [83] K.M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 398 (1943).
- [84] L.W. Fish and J.Lielmezs, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 14, 248 (1975).
- [85] *International Thermodynamic Tables of the Fluid State*, Volumes 6 and 7, edited by S. Angus, K.M. de Reuck and B. Armstrong, Pergamon Press, Oxford (1979).
- [86] *Ashrae Handbook Fundamentals*, edited by American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning, (2001) p. 20.43.
- [87] *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und funktionen*, 4 Teil, Bandteil C, edited by H. Hausen Berlin (1980) p. 825.
- [88] A.R. Ubbelohde, *The Molten State of Matter*, John Wiley, Chichester, (1978) p. 24.
- [89] F.L. Román, J.A. White, S. Velasco, and A. Mulero, *J. Chem. Phys.* 123, 124512 (2005).
- [90] F. J. Edeskuty, K. D. Williamson and W. E. Keller, *Cryogenics in McGraw-Hill Encyclopedia of Physics*, edited by S. P. Parker, McGraw-Hill Book Company, New York (1982) pp.189-192.
- [91] A. Fetter; *Quantum Fluids in Encyclopedia of Physics*, edited R. G. Lerner and G. L. Trigg; Addison- Wesley; London (1982) pp.808-810.
- [92] M.Z. Faizullin, *Fluid Phase Equilibria* 211, 75 (2003).

