

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**La Tensión Superficial y su
Relación con la Compresibilidad
Isotérmica Local**



TESIS

Para optar al grado de Doctor en Física
por
MARIO ALBERTO VILA
1989

El presente trabajo de Tesis se ha realizado en el Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos de la Facultad de Ciencias Exactas de la U.N.L.P., bajo la dirección del Dr. Victor A. Kuz, con la colaboración y asesoramiento del Dr. Antonio E. Rodríguez.

Como autor de este trabajo, deseo mencionar a algunas de las personas e instituciones que posibilitaron la concreción de esta tesis, a quienes les expreso mi agradecimiento:

A los Dres. Victor A. Kuz y Alfredo N. Garazo, con quienes compartí el trabajo durante varios años.

Al Dr. Antonio E. Rodríguez, quien aportó su solvente asesoramiento

Al Dr. Guillermo J. Zarragocoechea por su desinteresada colaboración

A los compañeros del IFLYSYD, quienes siempre me recibieron calurosamente.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, que apoyó económicamente mi trabajo

INDICE

Página

I.	INTRODUCCION.....	2
	Referencias bibliográficas.....	6
II.	ESTRUCTURA DE LA INTERFASE LIQUIDO-VAPOR	
II.1	Termodinámica superficial.....	7
II.2	Tensor de presiones y perfil de densidad....	12
II.3	Teoría de Van der Waals.....	20
II.4	Ondas capilares.....	25
	Referencias bibliográficas.....	31
III.	RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y VOLUMETRICAS	
III.1	Introducción.....	33
III.2	Termodinámica local.....	36
III.3	Tensión superficial y compresibilidad isotérmica.....	38
III.4	Propiedades superficiales y volumétricas a lo largo de la curva de coexistencia.....	44
	Referencias bibliográficas.....	49
IV.	CALCULO DE LA TENSION SUPERFICIAL DEL ARGON A T=148.16 K.	
IV.1	Ecuación de la compresibilidad de un medio inhomogeneo.....	51
IV.2	Compresibilidad isotérmica local de la interfase L-V del Ar a T=148.16 K.....	59
IV.3	Tensión superficial del Ar a T=148.16 K.....	64
	Referencias bibliográficas.....	70
V.	CONCLUSIONES	71

I.1 INTRODUCCION

Es usual en la Física de Fluidos tratar a líquidos y gases como sistemas homogéneos. Sin embargo cuando las condiciones de presión y temperatura son tales que los mismos se encuentran en un punto de la curva de saturación, esta característica deja de ser válida. Se tiene entonces un fluido compuesto de dos fases homogéneas y una región interfacial inhomogénea que se encuentran en equilibrio termodinámico y mecánico. En caso de estar sometido a un campo gravitatorio dicha interfase será plana.

Esta región interfacial, cuyo espesor puede ser del orden de pocos diámetros moleculares, posee propiedades que se agregan a las ya conocidas de las fases homogéneas. Su característica principal es la existencia de una tensión superficial. El espesor interfacial, tal como fue propuesto por Widom¹, puede ser considerado como del orden de magnitud de la longitud de correlación de las fases homogéneas.

Inicialmente Laplace y Young² ensayaron explicar la tensión superficial como resultado de fuerzas entre partículas, siendo en ese entonces aún impreciso el conocimiento de la naturaleza de dichas fuerzas.

En su trabajo "On the equilibrium of heterogeneous substances" Gibbs³ introduce, entre otros conceptos, el de la interfase superficial que divide las fases homogéneas. A partir de este concepto Gibbs encontró relaciones termodinámicas para dicha superficie análogas a las que existen en las fases homogéneas, siendo la tensión

superficial la energía libre de exceso.

También se define la tensión superficial desde el punto de vista mecánico suponiendo la interfase como una región inhomogénea y continua donde la presión es un tensor cuyas componentes normales y tangenciales difieren entre si, en tal caso será: $\sigma = \int [P_N(z) - P_T(z)] dz$.

Posteriormente el trabajo de van der Waals "The Thermodynamic Theory of Capillarity Under the Hypothesis of a Continuous Variation"⁴ desarrolla la primer teoría completa de la interfase inhomogénea utilizando argumentos termodinámicos en lugar de argumentos mecánicos. En esta teoría se considera que la densidad de energía libre está determinada no solamente por la densidad local $\rho(z)$ sino también por la densidad en puntos próximos, obteniéndose la densidad minimizando la energía libre total expresada como un funcional de $\rho(z)$.

El perfil de densidad obtenido de la teoría de van der Waals así como aquellos que surgen de la teoría de Campo Medio², se denomina perfil intrínseco y corresponde a la situación de equilibrio que existe localmente a tiempos cortos. Sin embargo experiencias de dispersión inelástica de luz⁵ muestran que a intervalos de tiempos superiores a los de colisión, la interfase intrínseca fluctúa alrededor de su posición de equilibrio, originando un ensanchamiento de la misma. Estas fluctuaciones tienen un comportamiento dinámico que es descrito por las ecuaciones hidrodinámicas cuya solución es llamada de Ondas Capilares⁶.

Estas distintas teorías, que establecen relaciones entre las propiedades superficiales, así como la derivación mecánico-estadística de Kirkwood y Buff⁷ de la tensión

superficial en términos del potencial intermolecular y de la función de distribución radial, serán mostradas brevemente en el cap.II, a modo de ubicación de esta tesis en el contexto de la Física de Interfases Fluidas.

Mas allá de las leyes termodinámicas y microscópicas que involucran propiedades superficiales, se han desarrollado relaciones empíricas y semiempíricas que vinculan cantidades superficiales con propiedades de las fases homogéneas. Entre las más importantes se menciona la relación debida a MacLeod⁶ y Sudgen⁷ que correlaciona tensión superficial y densidades. También la tensión superficial ha sido correlacionada con propiedades tales como: índice de refracción, entalpía de vaporización y viscosidad¹⁰. Pero la más importante y más extensamente estudiada es la relación que vincula la tensión superficial y la compresibilidad isotérmica del líquido¹¹.

Es en este último aspecto de las propiedades de la interfase donde se originan los trabajos en los cuales se basa esta tesis (V.Kuz y M.Vila, Int.J. of Thermophysic vol.9 nº1 p.145 (1988), V.Kuz, M.Vila, A.Garazo y G.Zarragoicoechea, J. Stat. Phys. 49 5/6 1987).

En los capítulos III y IV se exponen los resultados y desarrollos llevados a cabo con el objeto de estudiar la naturaleza de las relaciones fenomenológicas existentes entre la tensión superficial y la compresibilidad isotérmica. Estos resultados involucran correlaciones de datos experimentales, modelos continuos de la interfase y una formulación mecánico-estadística del problema.

Primeramente en III.3 se muestra un desarrollo funcional de la definición de tensión superficial, que conduce a una

expresión de la misma en términos de la derivada funcional del tensor de presiones respecto de una variación del perfil de densidad.

Se introduce luego una hipótesis de localidad¹², con la cual la definición mecánica conduce a una expresión integral de la tensión superficial en términos de la función denominada compresibilidad isotérmica local.

Los resultados surgen a partir de esta última expresión: por un lado en III.4 se obtiene la ecuación que vincula la tensión superficial y el espesor interfacial con las compresibilidades y densidades de las fases homogéneas; esta ecuación, válida para toda la curva de coexistencia, conduce asintóticamente a las encontradas anteriormente¹¹ para temperaturas próximas a los puntos triple y crítico. Se muestra una correlación de datos experimentales realizada a partir de esta ecuación.

Por otra parte en el capítulo IV se muestra una derivación mecánico-estadística de la tensión superficial en términos de las funciones de distribución. Para esto se desarrolló en IV.1 una generalización de la ecuación de la compresibilidad para medios inhomogéneos. En IV.2 y IV.3 se evaluó a una dada temperatura el perfil de compresibilidad isotérmica local y la tensión superficial a partir de aproximaciones simples de las funciones de distribución. Finalmente estos resultados se muestran y comparan con los obtenidos a partir de otras teorías bajo las mismas aproximaciones¹².

Referencias:

- 1-B.Widom, J. Chem. Phys. 43, 11, (1965)
- 2-J.S.Rowlinson and B.Widom , Molecular Theory of Capillarity, Clarendon Press, Oxford (1982)
- 3-J.W.Gibbs, The Collected Works, Vol.2 Longmans, Green New York (1928)
- 4-J.V.der Waals. Verhandel. Konink. Akad. Weten. Amsterdam (sec.I), vol.I, Nº8 (1983). (J.S.Rowlinson J.Stat.Phys. 20,2,(1972)).
- 5-J.C.Earnshaw, in "Fluid Interfacial Phenomena" Ed. C.A.Croxtton p.437 J.Wiley and Sons (1986).
- 6-V.G.Levich, Physicochemical Hydrodynamics, p.591 Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J. (1962).
- 7-J.G.Kirkwood and F.P.Buff, J.Chem.Phys. 17, 338 (1949).
- 8-D.B.MacLeod, Trans. Faraday Soc. 19, 38, (1923)
- 9-S.Sugden, J.Chem.Soc. 125, 1177 (1924)
- 10-A.Sivaraman, J.Zegan and R.Kobayashi, Fluid Phase Equil. 18, 225, (1984).
- 11-I.C.Sanchez, J.Chem.Phys. 79, 405, (1983),
M.R.Moldover, Phys.Rev.A 31, 1022 (1985),
S.Fisk. and B. Widom J. Chem Phys. 50, 3219 (1968),
P.A.Egelstaff and B.Widom J.Chem.Phys. 53, 2667, (1970),
A.B.~~Patia~~ and N.N.March, J.Chem.Phys. 68, 199 (1978),
A.B.~~Patia~~ and N.N.March, J.Chem.Phys. 68, 4651 (1978),
R.D.Present, J.Chem.Phys. 61, 4267 (1974).
- 12-V.Kuz, M.Vila, A.Garazo y G.Zarragoicoechea, J. Stat. Phys. 49 5/6 (1987)

II.1 TERMODINAMICA SUPERFICIAL

En este parágrafo se introduce la definición de tensión superficial en el marco de una formulación termodinámica del equilibrio y se muestran algunas relaciones entre las variables termodinámicas en el modelo interfacial de Gibbs^{1, 2}.

Consideremos un sistema compuesto de un gran número de partículas idénticas y esféricamente simétricas, que indicaremos con N , contenidas en un volumen V , en equilibrio a temperatura $T < T_c$, donde T_c es la temperatura crítica. El sistema se encuentra dividido en dos fases coexistentes, líquido y gas, que indicaremos con los subíndices L y G , y una zona de transición con densidad de partículas no homogénea $\rho(z)$. El volumen $V=l_1 l_2 l_3$ corresponde al de un prisma rectangular donde las longitudes l_1 , l_2 y l_3 coinciden con las direcciones de los ejes de un sistema de coordenadas rectangulares, donde el eje z es perpendicular a la interfase de área $A=l_1 l_2$. Llamaremos a la superficie $z=0$, superficie divisoria. La posición de esta superficie es arbitraria y es conveniente elegirla en la zona de transición.

Luego de haber elegido $z=0$ para la superficie divisoria el volumen queda dividido en V_L y V_G donde V_L representa el volumen de la fase líquida que contiene una pequeña cantidad de materia perteneciente a la zona de transición, y análogamente para V_G .

Imaginemos ahora que el área de la interfase, que designaremos con A , se incrementa en una cantidad dA a través

de un desplazamiento reversible e isotérmico de una de las paredes laterales del sistema, a presión constante p . El trabajo hecho sobre el sistema está compuesto de dos contribuciones, una cantidad $-pdV$ debida al incremento total del volumen y otra proveniente del aumento del área de la superficie divisoria, que indicaremos con σdA . Si a continuación las caras superior e inferior del prisma son desplazadas de modo que el sistema retorne a su volumen original (conservando constantes A y p), el trabajo hecho sobre el sistema es igual a pdV . El proceso isotérmico cerrado resulta solamente en un cambio de área de la interfase dA , e involucra una energía σdA . Luego la cantidad σ es el trabajo hecho sobre el sistema para incrementar la unidad de área de la interfase y es llamado tensión superficial. En el caso de una superficie plana, σ es independiente de la elección de la superficie divisoria y por razones de estabilidad siempre es positiva. De otra manera el sistema entregaría trabajo por un incremento espontáneo de su superficie.

Para un sistema de un componente y dos fases coexistentes, el diferencial total de la energía libre F es:

$$dF = -pdV - SdT + \sigma dA + \mu dN \quad (2.1)$$

donde S es la entropía, y μ el potencial químico.

Si el sistema es modificado bajo temperatura, presión y composición constantes, las cantidades F , V , A y N cambian en la misma proporción y obtenemos de (2.1):

$$F = \mu N - pV + \sigma A \quad (2.2)$$

En la formulación termodinámica de Gibbs¹ se propone un sistema hipotético compuesto de dos fases L y G, ambas estrictamente homogéneas en todas sus variables termodinámicas intensivas y una superficie divisoria con propiedades intrínsecas. El número total N de moléculas contenidas en el sistema puede ser expresado en la forma:

$$N = N^*_L + N^*_g + N_s \quad (2.3)$$

donde N^*_L y N^*_g son los números de partículas de los dos hipotéticos subsistemas y N_s representa el número de partículas de la fase superficial. Por lo tanto, en el caso de un sistema de un solo componente, se puede elegir la superficie divisoria tal de anular N_s ; en tal caso, la superficie divisoria es llamada equimolecular, y satisface la siguiente relación:

$$\int_0^{\infty} (\rho(z) - \rho_g) dz = \int_0^{\infty} (\rho_L - \rho(z)) dz \quad (2.4)$$

donde ρ_L y ρ_g son las densidades de las fases líquida y gaseosa respectivamente.

De la misma manera que para el número de partículas, cualquier propiedad termodinámica extensiva de todo el sistema puede ser considerada como la suma de tres contribuciones. Por ejemplo, la energía libre de Helmholtz F puede escribirse como:

$$F = F^*_L + F^*_g + F_s \quad (2.5)$$

donde F^*_L y F^*_g son las energías libres de las fases homogéneas, líquida y gaseosa respectivamente. El último

término de la ec.(2.5), F_s , es llamada la energía libre superficial ó energía libre de exceso.

Puesto que las hipotéticas fases homogéneas no contienen términos debido a la interfase, tenemos:

$$F^*_L = \mu N^*_L - pV_L \quad (2.6)$$

$$F^*_s = \mu N^*_s - pV_L \quad (2.7)$$

Luego, sustrayendo las ecuaciones (2.6) y (2.7) de (2.2), obtenemos para la energía libre superficial F_s , la siguiente relación:

$$F_s = \mu N_s + \sigma A \quad (2.8)$$

Con $N_s=0$, la ec.(2.8) da:

$$\sigma = s_s = F_s/A \quad (2.9)$$

Si los diferenciales de energía libre de Helmholtz para las fases hipotéticas (ecuaciones (2.6) y (2.7)), son sustraídos de la ec. (2.1) obtenemos:

$$dF_s = -S_s dT + \sigma dA \quad (2.10)$$

donde la entropía superficial S_s se define de manera similar a F_s . Diferenciando la ec. (2.9) y usando la ec. (2.10) se obtiene:

$$d\sigma = -(S_s/A) dT \quad (2.11)$$

Se sigue de aquí que la energía interna superficial, U_s , obedece la siguiente relación

$$F_s = U_s - TS_s \quad (2.12)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.9) y (2.11) en la ecuación (2.12) se tiene que:

$$\sigma - T(d\sigma/dT) = u_s = U_s/A, \quad (2.13)$$

es decir que para conocer la energía interna de la interfase líquido-vapor es necesario conocer la tensión superficial y su variación con la temperatura.

Luego, la tensión superficial σ queda definida por la ec. (2.2) en relación con las variables termodinámicas del sistema, y las ecuaciones (2.8)-(2.13) conforman un conjunto de relaciones entre variables termodinámicas intrínsecas de la interfase.

II.2 TENSOR DE PRESIONES Y PERFIL DE DENSIDAD.

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, en el modelo termodinámico de Gibbs¹ se representa a la interfase como una superficie sin espesor. Sin embargo, ha sido mostrado en diversos experimentos^{2, 4, 5} que la interfase constituye una región finita del sistema L-V con una distribución de partículas no homogénea y un espesor efectivo que va desde los 5Å⁶ (Ar en el punto triple) a valores macroscópicos para temperaturas cercanas a la crítica. De aquí que para estudiar este sistema, se han desarrollado modelos que consideran a la interfase como una región donde las densidades varían continuamente, desde la del líquido hasta llegar a la del gas.

La presión, que en cada fase es un escalar, en la interfase es un tensor (el opuesto al tensor de tensiones), cuyas componentes normales difieren de las componentes tangenciales. La estabilidad mecánica del sistema requiere que la divergencia del tensor sea nula en cualquier región del fluido ($\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$). Para una interfase plana paralela al plano (x,y) \mathbf{P} que se expresa como:

$$\mathbf{P} = \check{e}_{xx}P_{xx} + \check{e}_{yy}P_{yy} + \check{e}_{zz}P_{zz}$$

resulta un tensor diagonal con:

$$P_{xx}(z) = P_{yy}(z) = P_T(z) \quad \text{y} \quad P_{zz}(z) = P_N(z) = p$$

donde la componente normal $P_N(z)$ debe ser igual a la presión de coexistencia debido al equilibrio mecánico del sistema.

La tensión superficial es, desde el punto de vista mecánico :

$$\sigma = \int_{-z}^{+z} [p - P_T(z)] dz \quad (2.14)$$

donde el origen de coordenadas de la variable z es coincidente con el plano equimolecular de Gibbs.

Hechas estas consideraciones generales, se desarrollan brevemente a continuación algunos de los resultados clásicos⁷ obtenidos a partir de una formulación mecanico-estadística de las propiedades interfaciales.

Consideremos en el conjunto Canónico un sistema de N partículas idénticas, esféricamente simétricas y a una temperatura T , encerradas en un volumen V . El Hamiltoniano del sistema es:

$$H(\vec{F}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U_N(\vec{F}^N) \quad (2.15)$$

donde \vec{F}^N y \vec{p}^N son las notaciones abreviadas de $\vec{F}_1, \vec{F}_2, \dots, \vec{F}_N$ y $\vec{p}^1, \dots, \vec{p}^N$, es decir de los vectores posición y momentos de cada una de las partículas de masa m_i .

La energía potencial U_N puede ser escrita como

$$U_N = u(\vec{F}^N) + \sum_{i,j} u(r_{i,j}) \quad (2.16)$$

donde $u(\vec{F}^N)$ es el campo externo, por ejemplo el gravitatorio, y $u(r_{i,j})$ la energía potencial de dos partículas separadas entre sí por la distancia intermolecular $r_{i,j}$.

Se supone que la magnitud del campo gravitacional es tal que su efecto es solamente el de generar la interfase líquido-vapor. El mismo no cambia las propiedades de estructura (funciones de distribución) de las fases coexistentes. En este cálculo se considera que el ancho de la interfase tampoco es afectado por el campo gravitacional.

La función de partición Z para este sistema, está relacionada con la energía libre de Helmholtz F por:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.17)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y Z está dada por:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int dr^N dp^N \exp(-\beta H) = Q_N / A^{3N} \quad (2.18)$$

siendo h la constante de Plank, β está definida como $1/k_B T$ y el coeficiente $A = h / (2\pi m k_B T)$ es la longitud de onda térmica.

Para evaluar la integral de configuración Q_N se construye ahora una expresión que dé la probabilidad de encontrar n de las N partículas en cierta configuración, donde el centro de una de las N partículas cae en el elemento de volumen dr_1 en la posición r_1 y el centro de la otra partícula en dr_2 alrededor de r_2 , etc. La probabilidad normalizada es llamada función de distribución de n partículas $\rho^n(\bar{r}^n)$ y está dada por:

$$\rho^{(n)}(\bar{r}^n) = \frac{N! \int_{\bar{r}^n} d\bar{r}^{N-n} \exp(-\beta u_N)}{(N-n)! Q_N} \quad (2.19)$$

donde $d\bar{r}^{N-n}$ denota $d\bar{r}^{n+1} \dots d\bar{r}^N$. Para el caso $n=1$ la función de distribución de una partícula $\rho(\bar{r}_1)$ es, en el caso de un fluido uniforme, la densidad media $\langle N \rangle / V$.

La función de distribución de dos partículas $\rho_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ se

normaliza introduciendo la función de distribución de pares:

$$g(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)}{\rho(\bar{r}_1) \rho(\bar{r}_2)} \quad (2.20)$$

En el caso de un fluido uniforme $g(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = g(r)$ es llamada la función radial de distribución, debido al hecho que depende solamente de la distancia entre dos partículas.

La tensión superficial puede ser calculada conociendo la expresión microscópica de p y P_T . La primera corresponde a la presión de un sistema homogéneo:

$$p = \rho k_B T - \frac{1}{6} \int r_{12} u'(r_{12}) g^{(2)}(r_{12}) d\bar{r}_{12} \quad (2.21)$$

La segunda fue obtenida por Harashima⁸ calculando la fuerza intermolecular entre dos partículas que se encuentran a ambos lados de un elemento de superficie. Eligiendo una dirección de interacción, P_T está dado por:

$$P_T(z) = k_B T \rho(z) - \frac{1}{4} \int d\bar{r}_{12} u'(r_{12}) \frac{x_{12}^2 + y_{12}^2}{r_{12}} g^{(2)}(r_{12}, z_1, z_2) \quad (2.22)$$

Puesto que la elección de la dirección de interacción no es única, el tensor de presiones así derivado resulta indeterminado. Sin embargo Mitsura⁹ demostró que la ecuación (2.22) es idéntica a aquella obtenida a partir de definir el tensor de presiones como la variación de la energía libre respecto de la deformación, considerando a ésta como una transformación local de coordenadas.

Otra manera de obtener la tensión superficial en el

conjunto Canónico es el desarrollado por Kirkwood y Buff¹⁰. En el mismo no aparece la indeterminación antes mencionada. A continuación se expone esta derivación clásica.

Las funciones termodinámicas del sistema pueden ser calculadas por diferenciación parcial de la función de partición respecto de T, V y el área A. Utilizando las ecuaciones (2.17) y (2.18) la tensión superficial es

$$\sigma = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial A} \right)_{T, V} \quad (2.23)$$

Para evaluar la expresión (2.23) consideremos el sistema contenido en un paralelepípedo rectangular como el mencionado en el paragrafo II.1; luego tenemos que:

$$V = l_1 l_2 l_3 \quad (2.24)$$

$$A = l_1 l_2 \quad (2.25)$$

Si la energía libre de Helmholtz del sistema de dos fases depende de A y V, se obtiene la siguiente relación

$$\left. \frac{\partial F}{\partial l_1} \right|_{l_2, l_3, T, N} = l_2 \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{V, T, N} + l_2 l_3 \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{A, T, N} \quad (2.26)$$

Ya que $(\partial F / \partial A)_{V, T, N}$ y $-(\partial F / \partial V)_{A, T, N}$ son iguales a la tensión superficial y a la presión p respectivamente, se obtiene que:

$$\sigma = p l_3 + (1/l_2) (\partial F / \partial l_1) \quad (2.27)$$

Alternativamente, haciendo uso de la relación $(\partial F / \partial V)_{A, T, N} = (1/l_1 l_2) (\partial F / \partial l_1)_{l_2, T, N}$, se puede escribir (2.26) en la siguiente forma

$$\sigma = (1/l_1 l_2) [l_1 (\partial F / \partial l_1) - l_2 (\partial F / \partial l_2)] \quad (2.28)$$

La presión del sistema, en términos de las funciones de distribución molecular, no puede ser obtenida directamente por diferenciación de $k_B T \ln Z$ con respecto a V , pero puede ser derivada usando el teorema virial ó a través de la técnica introducida por Bogoliubov y Green^{2 11}, que se aplica a continuación.

Para diferenciar la función de partición se introducen las siguientes variables reducidas

$$x^s = l_1 \bar{x}^s; \quad y^s = l_2 \bar{y}^s; \quad z^s = l_3 \bar{z}^s; \quad (2.29)$$

$$0 \leq \bar{x}^s, \bar{y}^s, \bar{z}^s \leq 1, \quad (s=1,2,\dots,N)$$

Luego la integral de configuración Q_N puede ser escrita en la siguiente forma

$$Q_N = \frac{(l_1 l_2 l_3)^N}{N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-u^*/kT) dx^1 \dots dx^N dy^1 \dots dy^N dz^1 \dots dz^N \quad (2.30)$$

donde u^* es la energía potencial u expresada en las variables reducidas dadas por (2.29). También tenemos que

$$\left(\partial r^{*s} / \partial l_1 \right) = \left(\partial / \partial l_1 \right) [l_1^2 (\bar{x}^s - \bar{x}^{*s})^2 + l_2^2 (\bar{y}^s - \bar{y}^{*s})^2 + l_3^2 (\bar{z}^s - \bar{z}^{*s})^2]^{1/2} \quad (2.31)$$

y de aquí

$$1_1 (\delta u^* / \delta l_1) = (1/2) \frac{(x^* - x^*)^2}{r^{*2}} u'(r^{*2}). \quad (2.32)$$

Usando estas relaciones se obtiene

$$(\delta F / \delta l_1)_{1,1_2,T,N} = -NkT + \frac{1}{2} \iint \rho(\bar{r}_1, \bar{r}_2) u'(\bar{r}_{12}) \frac{(x_{12})^2}{r_{12}} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (2.33)$$

donde $x_{12} = x_1 - x_2$ es la componente x del vector $\bar{r}_{12} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$ posición relativa de la partícula 2 medida desde el punto r_1 .

Si los efectos de borde debidos a las paredes del recipiente son despreciados, $\rho(\bar{r}_1)$ depende solamente de z_1 y $\rho(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ depende solamente de las coordenadas z_1 y r_{12} , luego la tensión superficial para una interfase plana resulta:

$$\sigma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \int_{-\infty}^{\infty} \rho^{(2)}(z_1, \bar{r}_{12}) u'(\bar{r}_{12}) \frac{(x_{12})^2 - (z_{12})^2}{r_{12}} d\bar{r}_{12} \quad (2.34)$$

Una expresión alternativa fue derivada por Triezenberg y Zwanzig¹², quienes obtuvieron una expresión para la tensión superficial válida para temperaturas vecinas al punto crítico en términos de la función de correlación directa de Ornstein-Zernike.

$$\sigma = \frac{1}{4} k_B T \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \rho'(z_1) \int d\bar{r}_2 \rho'(z_2) [(x_2)^2 + (y_2)^2] c(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (2.35)$$

Esta ecuación fue obtenida a partir de un análisis de la fluctuación de la energía libre. Como se observa, la misma no depende explícitamente del potencial intermolecular.

Estas dos expresiones de la tensión superficial (ecuaciones (2.34) y (2.35)) juntamente con la propuesta en esta tesis, evaluada a partir del estudio de la compresibilidad isotérmica local, serán comparadas numéricamente en el capítulo IV.

II.3.- TEORIA DE VAN DER WAALS.

Cuando una interfase es considerada en el marco de la termodinámica superficial¹, es posible definir propiedades observables experimentalmente como la tensión superficial y la adsorción; además, se establecen ecuaciones que relacionan a estas cantidades entre sí, como así también su comportamiento con la temperatura.

Las suposiciones fundamentales en este tratamiento son las siguientes: 1) la existencia de una superficie de separación sin espesor entre ambas fases homogéneas; 2) una tensión uniforme en dicha superficie.

Posteriormente se han desarrollado teorías locales que describen el comportamiento de la interfase en términos de funciones termodinámicas que varían con la posición y tienden asintóticamente a valores constantes en las fases homogéneas.

Todas las teorías locales suponen que los valores de las variables termodinámicas en sistemas inhomogéneos están definidos sin ambigüedad dentro de la región de transición, de manera análoga a lo ya mencionado en el párrafo anterior para la densidad $\rho(z)$ y el tensor $\mathbf{P}(z)$, de tal manera que la cantidad de partículas n y la energía libre de Helmholtz F están dadas por

$$n = A \int_{-}^{+} \rho(z) dz$$

$$F = A \int_{-}^{+} f(z) dz \quad (2.36)$$

donde $f(z)$ es la densidad de energía libre.

Tolman¹³ y Ono⁷ propusieron una teoría local para los sistemas inhomogéneos, extendiendo los resultados de la termodinámica usual de sistemas homogéneos donde la presión y la densidad de energía libre están unívocamente determinadas como funciones de la densidad y la temperatura. En esta teoría, llamada termodinámica puntual, se postula que el tensor de presiones y la densidad de energía libre varían con la coordenada z a través de $\rho(z)$. Percus¹⁴ ha mostrado que esta suposición es válida para un sistema de partículas muy diluido.

Esta formulación termodinámica si bien es simple, conduce a una solución trivial, donde la tensión superficial es cero. Para mostrar esto se introduce la hipótesis de que $P_T(z) = P_T(\rho(z))$ en la definición mecánica de la tensión superficial (ec. (2.14)), con lo que σ resulta un funcional del perfil $\rho(z)$. Por otra parte, de la ecuación (2.9), σ es la energía libre superficial y debe ser un mínimo para el perfil $\rho(z)$ del equilibrio. Además como σ es una cantidad no negativa la función:

$$\rho(z) = \begin{cases} \rho_L, & z < 0 \\ \rho_0, & z > 0 \end{cases} \quad (2.37)$$

conduce a $\sigma=0$ cualquiera sea la función $P_T(\rho)$. Es decir que este perfil particular minimiza σ . Concluyendo, esta dependencia funcional de $P_T(\rho(z))$ no es la adecuada para describir interfaces reales.

Una manera de salvar la solución trivial fue propuesta por van der Waals¹⁵ en la que la tensión superficial está escrita en términos de la densidad de energía libre de

exceso $f^{\circ}(z)$ como:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} f^{\circ}(z) dz \quad (2.38)$$

donde $f^{\circ}(z) = f(z) - f^*$, siendo f^* igual a la densidad de energía libre del líquido para $z < 0$ y la del gas para $z > 0$

$f^{\circ}(z)$ es construida como la suma de dos términos, el primero es la prolongación de la función $f^{\circ}(\rho)$ de las fases homogéneas a densidades intermedias entre ρ_L y ρ_G y el segundo es un término correctivo proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad $\rho(z)$, es decir:

$$f^{\circ}(z) = f^{\circ}(\rho(z)) + (1/2)m[\rho'(z)]^2 \quad (2.39)$$

donde m es función solamente de la temperatura.

El perfil $\rho(z)$ y la tensión superficial se obtienen de minimizar la ecuación (2.38) usando las ecuaciones de Euler-Lagrange con la condición de Gibbs (ec(2.4)) como vínculo. Los resultados de esta teoría son:

$$\rho(z) = \rho_c + 1/2 (\rho_L - \rho_G) \operatorname{th}(2z/L) \quad (2.40)$$

donde L es el espesor del perfil, $\rho_c = (\rho_L + \rho_G)/2$ y

$$\sigma = -2 \int_{-\infty}^{\infty} (f^{\circ}(\rho(z))) dz = m \int_{-\infty}^{\infty} (\rho'(z))^2 dz \quad (2.41)$$

Un esquema más general que la teoría puntual y la teoría de van der Waals es interpretar a la densidad de energía libre $f^{\circ}(z)$ como un funcional de la densidad $\rho(z)$, $(f^{\circ}[\rho(z)])^{14}$, luego:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} f^{\infty}[\rho(z)] dz \quad (2.42)$$

Si el gradiente $\rho'(z)$ es pequeño pero distinto de cero se puede desarrollar $f^{\infty}[\rho(z)]$ en los gradientes y derivadas superiores de $\rho(z)$

$$f^{\infty}[\rho(z)] = f^{(0)}(\rho(z)) + \sum f_{\alpha}^{(1)}(\rho(z)) \nabla_{\alpha 0}(z) + \sum \sum f_{\alpha\beta}^{(2)}(\rho(z)) \nabla_{\alpha 0}(z) \nabla_{\beta 0}(z) + \dots$$

donde $f^{(0)}$, $f^{(1)}$, $f^{(2)}$, son funciones y no funcionales de $\rho(z)$. Puesto que $f^{\infty}[\rho(z)]$ debe ser rotacionalmente invariante, el término de primer orden se anula y el de segundo puede ser simplificado tal que:

$$f^{\infty}(z) = f^{\infty}[\rho] = f^{(0)}(\rho) + f^{(2)}(\nabla \rho(z))^2 + O(\nabla^4) \quad (2.43)$$

Se observa en este desarrollo que si los gradientes son pequeños, como sucede para temperaturas cercanas al punto crítico, podemos quedarnos con el primer y el segundo término de la expresión anterior. Por lo tanto se puede interpretar la teoría de van der Waals a partir de este desarrollo, donde la cantidad m definida en la ecuación (2.41) (considerada allí constante) es la función $f^{(2)}(\rho(z))$ en el desarrollo (2.43).

Cabe mencionar también en este contexto que se han realizado distintos cálculos¹⁷ considerando a m como función de ρ , extendiendo así la teoría de van der Waals.

Para finalizar este párrafo, diremos que tanto en este apartado como en el anterior se describe la estructura de la interfase esencialmente a partir del perfil de densidad $\rho(z)$,

el cual define el espesor interfacial L. Estos parámetros que caracterizan la interfase, son observados experimentalmente por medio de métodos ópticos. Se mencionan a continuación dos de estos métodos; el primero consiste en medir la reflectividad R, definida como el cuadrado del cociente de las amplitudes de luz reflejada e incidente. Debido a que R no es muy sensitiva a pequeñas variaciones del perfil abrupto, este método es solamente aplicable a zonas vecinas al punto crítico. Wu y Webb ¹⁶ midieron la reflectividad óptica para varios líquidos y longitudes de onda, la expresión para R en términos del perfil de densidad es

$$R = C(T - T_c)^{2n} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(-2ikz) \right)^2 \quad (2.44)$$

El segundo método consiste en medir el coeficiente de elipticidad de la luz reflejada por la interfase en el ángulo de Brewster, lo cual permite obtener información del perfil dieléctrico, vinculado éste con el perfil de densidad.

Estos resultados experimentales fueron ajustados para diferentes formas funcionales del perfil de densidad $\rho(z)$ obtenidos a partir de consideraciones teóricas ¹⁷.

II.4.- ONDAS CAPILARES.

En el párrafo anterior se ha descrito un perfil de transición entre las fases líquida y gaseosa utilizando teorías donde se supone que el equilibrio existe localmente en intervalos de tiempos cortos. A este perfil se lo denomina intrínseco y el mismo se observa en experimentos de reflectividad y elipticidad óptica (ver párrafo anterior).

Sin embargo, cuando se estudian experimentalmente las fluctuaciones térmicas de la interfase L-V con las técnicas de dispersión inelástica de luz, se observa que para bajas frecuencias (10-100kHz) la interfase intrínseca sufre deformaciones que provocan un ensanchamiento del perfil y que pueden ser descritas como modos hidrodinámicos (Ondas Capilares).

De manera análoga que para fluidos homogéneos, la descripción dinámica de las fluctuaciones térmicas se realiza a través del espectro en frecuencia $P(k,\omega)$, definido por la transformada de Fourier de la siguiente correlación temporal:

$$G(k,t) = \langle s_k(t) s_k(0) \rangle \quad (2.45)$$

donde $s_k(t)$ es la transformada espacial de Fourier del apartamiento vertical de la interfase intrínseca $s(x,y,t)$.

La intensidad de luz dispersada por reflexión en una interfase, $I(k,\omega)$, es proporcional al espectro en frecuencia $P(k,\omega)$. Esta intensidad ha sido extensamente medida para diferentes líquidos siendo las más precisas las realizadas por Earnshaw en agua y mercurio²⁰.

Es posible predecir teóricamente la curva $I(k, \omega)$ utilizando el teorema de fluctuación-disipación²¹

$$P(k, \omega) = (k_B T / \pi \omega) \text{Im} [X(k, \omega)] \quad (2.46)$$

donde $X(k, \omega)$ es la respuesta del sistema frente a una excitación periódica y puede ser calculada en el límite hidrodinámico resolviendo las ecuaciones de Navier-Stokes. Este cálculo fue realizado²² para un modelo de fluido compuesto de una fase líquida y otra gaseosa, ambas de densidad y viscosidad constantes, separadas por una fase superficial con dos propiedades intrínsecas: tensión y viscosidad superficiales. Estas últimas son el resultado de la existencia de una estructura propia de la región interfacial. La tensión superficial ya ha sido definida en los párrafos anteriores, y la segunda queda expresada por:

$$\eta_s = \int_{-\infty}^{\infty} dz [\eta_L - \eta(z)] + \int_0^{\infty} dz [\eta(z) - \eta_G] \quad (2.47)$$

siendo η_L y η_G las viscosidades del líquido y el gas respectivamente y $\eta(z)$ la del medio interfacial inhomogéneo.

Para este sistema se calculó la deformación y la velocidad de la interfase intrínseca, como respuesta a una perturbación periódica en la presión. Dado que para una dada longitud de onda, el rango de frecuencias es menor que el de los fonones, este cálculo se realizó resolviendo la ecuación de Navier-Stokes para un fluido incompresible:

$$\begin{aligned} \text{div } \vec{v} &= 0 \\ \rho \partial \vec{v} / \partial t &= \eta \text{div}(\text{grad } \vec{v}) - \text{grad}(p) \end{aligned} \quad (2.48)$$

donde \vec{v} es la velocidad.

Considerando además en $z=0$ las siguientes condiciones de

contorno:

$$2\eta \partial v_x / \partial z = -\sigma \partial^2 v_x / \partial x^2$$

$$\eta (\partial v_x / \partial z + \partial v_x / \partial x) = \eta_0 (\partial^2 v_x / \partial x^2 + \partial^2 v_y / \partial y^2) \quad (2.49)$$

Estas ecuaciones fueron derivadas por Baus y Tejero²³ a partir del balance de la cantidad de movimiento en una región inhomogénea, utilizando para ello la aproximación de Goodrich²⁴:

$$\int \eta(z) (\partial^2 v_x / \partial x^2) dz = (\partial^2 v_x / \partial x^2)_{z=0} \int \eta(z) dz \quad (2.50)$$

Esta aproximación fue estudiada²⁵ resolviendo numéricamente las ecuaciones hidrodinámicas de un fluido inhomogéneo y se mostró que la ecuación (2.50) en un régimen de bajas velocidades se aparta en 4% del valor exacto.

Resolviendo las ecuaciones (2.48) y (2.49) perturbativamente a partir del caso ideal ($\eta=0$ y $\eta_0=0$) y teniendo en cuenta la siguiente aproximación lineal:

$$s(x,y,t) = \int v_x(z=0) dt,$$

la deformación de la interfase para un dado número de onda k y una frecuencia w es de la forma:

$$s(x,t) = S_0(k_0) \exp(ikx + \alpha_0 t) \quad (2.51)$$

donde $\alpha_0 = \delta_0 + iw_0$, juntamente con la siguiente relación de dispersión:

$$(w_0)^2 = \sigma / (\rho k^3) \quad (2.52)$$

$$\rho \delta_0 = 2\eta k^2 + \eta_0 k^3 \quad (2.53)$$

A partir de estas ecuaciones se encuentra que $P(k,w)$ es:

$$P(k, \omega) = \frac{8k_0 \Gamma}{\rho} \frac{k^3}{[\omega - \omega_0(k)]^2 + 4\delta_0(k)\omega^2} \quad (2.54)$$

Ajustando los valores experimentales de $I(k, \omega)$ medidos por Earnshaw²⁰, conociendo los valores de las viscosidades y densidades de las fases puras y la tensión superficial, se obtienen los valores de las viscosidades superficiales respectivas.

Por último, en lo que resta expondremos brevemente el modelo de ondas capilares para una situación de equilibrio, propuesto por Buff et al.²⁶. Dicho modelo se elaboró a partir del conocimiento del comportamiento dinámico de la interfase en periodos de tiempo largos, tal como se ha descrito. El mismo supone que la interfase queda definida por la superficie $s(x, y)$ con $\langle s \rangle = 0$ y $\rho(z) = \rho_0$ para $z > s$ y $\rho(z) = \rho_L$ para $z < s$.

El trabajo necesario para distorsionar la interfase plana $s(x) = 0$ es:

$$W = \int_A dx [(\rho_L - \rho_0)mgdz + \sigma(1 + s_x^2 + s_y^2)^{1/2}] \quad (2.55)$$

donde m es la masa de una partícula y el subíndice indica la derivación parcial.

El primer término de esta ecuación representa el trabajo hecho contra la gravedad, mientras que el segundo el realizado contra la tensión superficial. Expandiendo la función s en modos de Fourier, es decir $s(x) = \sum_k \alpha(k) \exp(ikx)$, y tomando sólo los términos de primer orden, la ecuación (2.55) se convierte en:

$$W = \sigma A + \frac{1}{2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} \alpha(k_1) \alpha(k_2) \int_A dx \exp(i(k_1 + k_2) \cdot x) [\delta \rho mg - \sigma k_1 \cdot k_2] \quad (2.56)$$

donde $\delta\rho = \rho_L - \rho_0$ y g es la aceleración de la gravedad. Sobre un área $A = l_1 \cdot l_2$, con condiciones de contorno periódicas, los únicos valores permitidos de los números de onda k_1 y k_2 son múltiplos enteros de $2\pi/L$; integrando, se anulan todos los términos con $k_1 = k_2$, entonces la expresión se reduce a:

$$W = \sigma A [1 + 1/2 \sum_{k > 0} \alpha(k) \alpha(-k) (2a^{-2} + k^2)] \quad (2.57)$$

donde $a^2 = 2\sigma / mg\pi\rho$.

El cuadrado de la amplitud $s(x, y)$ es:

$$\langle s^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{A} \int s^2(x) dx \right\rangle = \sum_{k > 0} \langle \alpha(k) \alpha(-k) \rangle \quad (2.58)$$

La probabilidad de ocurrencia de una amplitud simple $\alpha(k)$, es proporcional a $\exp(-\beta W)$, la cual es una Gaussiana multidimensional, luego:

$$\langle s^2 \rangle = 1 / (\beta \sigma A) \sum (2a^{-2} + k^2)^{-1} \quad (2.59)$$

donde la densidad de modos se obtiene de la relación de dispersión $w^2 = \sigma / (\rho k^3)$, que corresponde a las Ondas Capilares de un líquido ideal no viscoso (ec. (2.52)).

Aproximando esta suma por una integral, donde el límite inferior es $k_{mín} = 2\pi/L$ y el límite superior está determinado por el diámetro atómico l , $k_{máx} = 2\pi/l$, tenemos:

$$\langle s^2 \rangle = 1 / (4\pi\beta\sigma) \ln[(1 + 2\pi a/l^2) / (1 + 2\pi a/L^2)] \quad (2.60)$$

Se puede interpretar a la raíz cuadrada de $\langle s^2 \rangle$ como una medida del ancho interfacial o bien del ensanchamiento del perfil intrínseco. Consideremos el comportamiento de la ec. (2.60) en los dos casos siguientes: 1) fijando g y tomando el límite $A \rightarrow \infty$, resulta:

$$\langle s^2 \rangle = 1 / (4\pi\beta\sigma) \ln(1 + 2\pi a / l^2) \quad (2.61)$$

que diverge como $(-\ln g)$ cuando $g \rightarrow 0$; 2) fijando A y haciendo tender $g \rightarrow 0$, luego $\langle s^2 \rangle$ diverge con $(\ln A)$ cuando $A \rightarrow \infty$. Así vemos que el ancho interfacial queda indefinido en el límite termodinámico.

Hasta aquí hemos visto dos modelos fenomenológicos para describir la interfase. El primero, llamado Modelo de van der Waals y descrito en el párrafo II.3, predice que el perfil de densidad cambia como una tangente hiperbólica en la dirección normal a la interfase y establece un espesor interfacial bien determinado. El segundo, llamado de Ondas Capilares, trata la interfase como una superposición de modos de Fourier y predice que el ancho interfacial diverge en el límite termodinámico.

Ambos modelos son considerados usualmente como complementarios, con un perfil intrínseco definido por la teorías locales que es ensanchado por la presencia de los modos capilares térmicos. Por lo tanto el modelo local da una primera aproximación al perfil debido a los cambios extremadamente rápidos que se operan en la densidad. A partir de consideraciones de las fluctuaciones²⁷, que fueron ignoradas en la teoría de campo medio, se mostró la existencia de ondas capilares. Posteriormente se comprobó²⁸ que el factor de estructura dinámico, definido por:

$$S(k, z_1, z_2) = \langle \rho_k(z_1, t) \rho_{-k}(z_2, 0) \rangle \quad (2.62)$$

para pequeños valores del número de onda tiene la forma:

$$S(k, z_1, z_2) = \frac{1}{\beta} [\rho \cdot(z_1) \rho \cdot(z_2)] / \sigma k^2 = \int \rho'(z) u'(z) dz \quad (2.63)$$

que presenta el mismo comportamiento (k^{-2}) que el $\langle s^2 \rangle$ correspondiente al modelo de Ondas Capilares.

Referencias

- 1-J.W.Gibbs, The Collected Works, Vol.2 Logmans Green, New York (1928)
- 2-S.Toxvaerd "Statistical Mechanics of Surfaces" en Statistical Mechanics Vol 2 Ed. K.Singer, The Chem.Soc. Burlington House, London (1975).
- 3-D.Beaglehole, Physica, 100B, 163 (1980)
- 4-E.S.Wu and W.W.Webb, Phys.Rev.A 8, 2065 (1973)
- 5-J.S.Wang and W.W.Webb, J.Chem.Phys 50, 3677 (1969)
- 6-B.Widom, J.Chem.Phys. 43, 11, 3892 (1970)
- 7-S.Ono and S.Kondo, Hand.Phys. 10, 134, (1960)
- 8-A.Harashima, Adv.Chem.Phys. 1, 203, (1958)
- 9-L.Mitsura, Int. J. ThermoPhys. 8, 3, 397 (1987).
- 10-J.G.Kirkwood and F.P. Buff, J.Chem.Phys. 17, 338, (1949)
- 11-S.Toxvaerd, Progr.Surface Sci. 3, 189, (1973)
- 12-D.G.Tiezenberg and R.Zwanzig, Phys.Rev.Lett. 28, 1183, (1972)
- 13-R.C.Tolman, J.Chem.Phys. 17, 118, 333 (1949)
- 14-J.K.Percus, Int. J. Quant. Chem., 16, 33, 48 (1982)
- 15-J.S.Rowlinson J. Stat. Phys. 20, 2 (1972)
- 16-J.S.Rowlinson and B.Widom Molecular Theory of Capillarity Clarendon Press, Oxford (1982), pag.98.
- 17-Idem, pag.55.
- 18 E.S.Wu and W.W.Webb, Phys. Rev. A, 8, 2065 (1973)
- 19-D.Beaglehole, Physica, 100B, 163 (1980)
- 20-J.C.Earnshaw, Nature, 292, 138, (1981), Phys. Lett. A 92(1), 40, (1982)
- 21-J.P.Hansel and I.R.MacDonald, Theory of Simple Liquids Academic Press, New York 2a ed. (1986)
- 22-M.A.Vila, V.A.Kuz and A.E.Rodriguez, J. Coll. Int. Sci.

107, 314, (1985).

23-M.Baus and C.F.Tejero, Chem. Phys. Lett. 82, 222, (1981)

24-F.C.Goodrich, Proc. R. Soc. London, Ser.A 374, 341,
(1981)

25-A.N.Garazo, V.A.Kuz and M.A.Vila, J. Coll. Int. Sci.
119, 1, 49, (1987).

26-F.P.Buff, R.A.Lovett and F.H.Stillinger, Phys. Rev.
Lett. 15, 621, (1965)

27-M.S. Wertheim, J.Chem.Phys. 65, 2377, (1976)

28-M.H. Kalos, J.K. Percus, M. Rao, J.Stat.Phys. 17, 111,
(1977)

III. RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y VOLUMETRICAS

III.1. INTRODUCCION

Las teorías mencionadas en el capítulo anterior permiten explicar, por un lado resultados experimentales vinculados con la estructura de la interfase¹, y por otro el comportamiento de cantidades superficiales con la temperatura, obteniéndose también relaciones entre las distintas propiedades superficiales, ejemplo de estas son las ecuaciones (2.8), (2.12), (2.13) y (2.61).

Desde otro aspecto de la Física de Interfases Fluidas, se han formulado algunas leyes que involucran propiedades de las fases homogéneas y aquellas propias de la superficie. Empíricamente MacLeod² encontró, para la tensión superficial y las densidades líquidas y gaseosas, una ley de la forma:

$$\sigma = A(\rho_L - \rho_G)^4 \quad (3.1)$$

Desde entonces otras relaciones han sido establecidas, que vinculan la tensión superficial con el índice de refracción³; la entalpía de vaporización⁴; y la viscosidad.

De particular interés en la presente tesis, es la relación entre la tensión superficial σ y la compresibilidad del líquido K_L . Rodgen y Shneider⁵, en 1886, establecieron la primera de estas relaciones midiendo σ y K_L para soluciones

acuosas de varios componentes orgánicos. Recientemente han sido propuestas fórmulas semiempíricas para el producto $\sigma \cdot K_L$ y comparadas con abundantes datos experimentales⁶.

Egelstaff y Widom⁶, utilizando valores de $\sigma \cdot K_L$ medidos a temperaturas cercanas al punto triple para varios líquidos, incluyendo metales, metales alcalinos, sales fundidas, gases licuados, líquidos orgánicos y agua, encontraron que aún cuando σ y K_L toman valores que varían en un factor de 150, su producto varía entre 0.25 y 0.40 para estos líquidos. Además, extendiendo al punto triple el rango de aplicación del modelo de van der Waals, mostraron que el producto $\sigma \cdot K_L$ es proporcional al ancho interfacial L .

En la región cercana al punto crítico Widom⁷ encontró, utilizando una teoría modificada de van der Waals, una ecuación de la forma:

$$\sigma = K \frac{(\rho_L - \rho_0)^2 L}{\rho_L^2 K_L} \quad (3.2)$$

donde K es aproximadamente $1/7$. Si en este desarrollo se considera, como propone Widom, al espesor interfacial igual a la longitud de correlación del líquido; esta teoría coincide con la teoría de fluctuaciones de Ornstein-Zernike, Debye⁸

Tanto en esta última ecuación, como en la obtenida para el punto triple, se omite incluir la compresibilidad isotérmica de la fase gaseosa. Si bien esta cantidad es despreciable para temperaturas cercanas al punto triple, en la región del punto crítico resulta del mismo orden de magnitud que su equivalente en la fase líquida.

En lo que resta se expondrán los estudios realizados que son objeto de esta tesis. En los párrafos III.3 y III.4 se presentan: a) la ecuación funcional que vincula las

propiedades del medio inhomogéneo con la tensión superficial¹⁰, (eq. 3.31).

b) una hipótesis de localidad para las funciones que describen la interfase que permitirá aproximar la ecuación funcional por otra de carácter local, (eq. 3.39).

c) una relación entre la tensión superficial, las compresibilidades, las densidades de ambas fases y el espesor interfacial válida para toda la curva de saturación⁷. Al final del capítulo se muestra una correlación realizada en base a un relevamiento de datos experimentales de la tensión superficial, las densidades y las compresibilidades de las fases líquida y gaseosa, (eq. 3.45).

III.2 TERMODINAMICA LOCAL

En el presente párrafo se discute brevemente la suposición básica de la termodinámica local. La misma afirma que existen funciones termodinámicas que varían con la coordenada z y cuyas integrales conducen a las funciones superficiales definidas en el capítulo II.1

Se deben tener en cuenta aquí las siguientes observaciones señaladas por Rowlinson y Widom¹¹: a) Las funciones locales pueden ser definidas sin ambigüedad para propiedades tales como la densidad $\rho(r)$, que depende de la posición de cada molécula, $\rho(r) = \langle \sum \delta(r-r_i) \rangle$, b) se pueden definir localmente funciones que son constante a través de todo el sistema en equilibrio, como el potencial químico $\mu(z)$ ó la componente normal del tensor de presión $P_N(z)$, y c) otras funciones locales tales como la componente tangencial del tensor de presión $P_T(z)$ y la densidad de energía libre $f(z)$, no pueden ser definidas sin ambigüedad, pero están sujetas a vínculos tales como la invarianza de algunos momentos de estas funciones. Mitsura¹² ha mostrado que la última afirmación no es válida para el perfil $P_T(z)$, sino que este está unívocamente definido (ver el comentario de la pag.16).

Se considerará aquí que todas las funciones locales están definidas sin ambigüedad.

Como se ha mencionado en el párrafo II.3, la descripción de las funciones termodinámicas locales en el marco de la Termodinámica Puntual conduce a un valor nulo

de la tensión superficial. La teoría de van der Waals¹¹ soslaya este problema considerando que la densidad de energía libre es función del perfil de densidad de partículas y del gradiente del mismo. En este capítulo estudiaremos también cantidades definidas localmente en una región inhomogénea. Estas variables estarán regidas por una hipótesis de localidad particular y se establecerá relaciones termodinámicas similares a las ya conocidas para un medio homogéneo.

El punto de partida es suponer que las cantidades locales tales como la densidad de energía libre $f(z)$ y el tensor de presiones $P(z)$ dependen explícitamente de $\rho(z)$ y de z . Un ejemplo de esta dependencia de las funciones termodinámicas puede observarse en la ec. (2.43) para $f(z)$, donde $\rho(z)$ es el argumento de las funciones $f^{(1)}(\rho)$, $f^{(2)}$, etc. y la funcionalidad con z es a través de los gradientes y derivadas superiores de $\rho(z)$. A diferencia de la suposición que se hace en la teoría de van der Waals no se requiere aquí cortar el desarrollo de $f[\rho]$, ya que la suma completa de los términos en (2.43), si converge, conduce a una función $f(z)=F(\rho(z),z)$.

Como veremos en el siguiente párrafo en una región inhomogénea y continua, se definen también funciones que dependen de las posiciones de dos puntos del sistema; tales funciones surgen de derivadas funcionales de propiedades locales como el tensor de presión o la densidad. Veremos también las aproximaciones que surgen de aplicar a estas funciones la hipótesis de localidad mencionada arriba.

III.3 TENSION SUPERFICIAL Y COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA LOCAL

La relación existente entre la tensión superficial y la compresibilidad isotérmica en un fluido inhomogéneo local puede estudiarse a partir de la definición mecánica de la tensión superficial y las hipótesis postuladas para el tensor de presiones en el párrafo III.2.

Partiendo de la definición de σ dada por la ec.(2.14), una integración por partes conduce a:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{-} z dz \frac{dP_T}{dz} \quad (3.20)$$

donde se ha considerado¹:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} [z(p-P_T(z))] - \lim_{z \rightarrow -\infty} [z(p-P_T(z))] = 0 \quad (3.21)$$

Veremos a continuación los resultados que se obtienen como consecuencia de proponer dos hipótesis diferentes acerca de la dependencia del tensor de presiones con el perfil de densidad.

a) Hipotesis funcional

Consideremos ahora que la función $P_T(z)$ es un funcional del perfil $\rho(z)$ de manera análoga a la hipótesis hecha en (2.42):

$$P_T(z) = P_T[\rho] \quad (3.23)$$

Un ejemplo de este funcional está dado por la ecuación

(2.22).

Analicemos esta ecuación cuando se produce un cambio de volumen. El sistema, en equilibrio térmico, se encuentra en un punto sobre la curva de coexistencia, luego un cambio en el volumen solamente modificará la relación de masa entre el líquido y el vapor. La interfase no cambiará intrínsecamente y solamente se desplazará verticalmente hacia una nueva posición, porque la transformación es isotérmica e isobárica.

Se indicará con $\rho^0(z)$ y $P_T^0(z)$ a los perfiles de densidad y de la componente tangencial del tensor de presión antes de la transformación; luego de este cambio ellos serán:

$$\rho^1(z) = \rho^0(z+h) = \rho^0(z) + \frac{d\rho^0}{dz} h \quad (3.24)$$

$$P_T^1(z) = P_T^0(z+h) = P_T^0(z) + \frac{dP_T^0}{dz} h \quad (3.25)$$

Además, en estas condiciones la relación (3.23) es:

$$P_T^1(z) = P_T[\rho^1] \quad (3.26)$$

reemplazando las ecuaciones (3.24) y (3.25) en la (3.26), se tiene:

$$P_T[\rho^0] + \frac{dP_T^0}{dz} h = P_T[\rho^0 + \frac{d\rho^0}{dz} h] \quad (3.27)$$

luego:

$$\frac{dP_T^0(z)}{dz} = \frac{1}{h} (P_T[\rho^0 + \frac{d\rho^0}{dz} h] - P_T[\rho^0]) \quad (3.28)$$

Por otro lado tenemos que:

$$\begin{aligned} \delta P_T[\rho, \delta\rho] &= P_T[\rho + \delta\rho] - P_T[\rho] \\ &= \int \frac{\delta P_T}{\delta\rho} \delta\rho(\vec{r}') dr' \end{aligned} \quad (3.29)$$

En el caso particular en que $\delta\rho^0 = (d\rho^0/dz)h$, la ec. (3.28) conduce a:

$$\frac{dP_T(z)}{dz} = \int \frac{\delta P_T}{\delta\rho} \frac{d\rho(z')}{dz'} dr' \quad (3.30)$$

Luego, reemplazando esta ecuación en la (3.20), la tensión superficial queda expresada como:

$$\sigma = \int_{-z}^{-z} dz \int_{-z}^{-z} \frac{\delta P_T}{\delta\rho} \frac{d\rho(z')}{dz'} dr' \quad (3.31)$$

Esta ecuación constituye una relación entre la tensión superficial y la derivada funcional $\delta P_T(\vec{r})/\delta\rho(\vec{r}')$, la cual generaliza la definición de compresibilidad extendiéndola a una interfase inhomogénea. La tensión superficial puede calcularse a partir de la ec. (3.31)¹³ si se dispone del funcional $P_T[\rho]$, como por ejemplo el dado por la ecuación (2.22).

b) Hipótesis local

Analicemos la expresión (3.20) aplicada a un modelo del tipo de van der Waals, en donde P_T es una función de ρ y de $d\rho/dz$, es decir $P_T = P_T(\rho, d\rho/dz)$. La tensión superficial será

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} z dz [(\partial P_T / \partial \rho) \rho' + (\partial P_T / \partial \rho') \rho''] \quad (3.32)$$

Si consideramos que P_T es una función que depende de $\rho(z)$, $\rho'(z)$, $\rho''(z)$,etc., tenemos que incluir en la expresión (3.32) términos de la forma:

$$\frac{\partial P_T}{\partial \rho''} \rho'''' \quad ; \quad \frac{\partial P_T}{\partial \rho'''} \rho'''''$$

luego, llamando $\frac{\partial}{\partial z}$ al operador: $\frac{\partial}{\partial \rho'} \rho'' + \frac{\partial}{\partial \rho''} \rho'''' + \dots$ podemos escribir:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial P_T}{\partial \rho} \rho' z dz + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial P_T}{\partial z} z dz \quad (3.33)$$

El segundo término de esta ecuación puede ser integrado por partes:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial P_T}{\partial z} z dz = z \frac{\partial P_T}{\partial z} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} z^2 d(\partial P_T / \partial z) \quad (3.34)$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación es nulo si se cumplen las condiciones límites mencionadas en (3.22).

El diferencial total $d(\partial P_T / \partial z)$ es:

$$d\left(\frac{\partial P_T}{\partial z}\right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial P_T}{\partial \rho}\right) \rho' dz + \frac{\partial^2 P_T}{\partial z^2} dz \quad (3.35)$$

Substituyendo la ecuaciones (3.33) y (3.34) se obtiene:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} z \frac{\partial P_T}{\partial \rho} \rho' dz - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial P_T}{\partial \rho}\right) \rho' dz - \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \frac{\partial^2 P_T}{\partial z^2} dz \quad (3.36)$$

Realizando luego (N-2) operaciones similares a las hechas en (3.34) y (3.35), la tensión superficial queda expresada como:

$$\sigma = \sum_{n=0}^N \frac{(-1)^n}{(n+1)!} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial^n}{\partial z^n} (\partial P_T / \partial \rho) \right] \rho' dz + \quad (3.37)$$

$$+ \frac{(-1)^N}{(N+1)!} \int_{-}^{\infty} z^{N+1} (\partial P_T^{N+1} / \partial z^{N+1}) dz$$

donde como antes, el primer término en cada integración parcial es nulo.

La suma (3.37) contiene la compresibilidad isotérmica local a través de $\partial P_T / \partial \rho$ y para cada valor de N tenemos una expresión de la tensión superficial. Esta expresión incluiría también los gradientes y derivadas superiores del perfil si la dependencia explícita con z propuesta aquí es identificada con aquellas propuestas por las teorías de campo medio a través de ρ' , ρ'' , ...etc .

Se considera ahora una ecuación de estado de la forma:

$$P_T(z, \rho(z)) = \sum_{i=0}^M A_i(\rho(z)) z^i \quad (3.38)$$

donde $A_i(\rho)$ es una alguna función de ρ . Esta expresión funcional de P_T satisface la condición: $(\partial^{M+1} P_T / \partial z^{M+1}) = 0$, con lo que el último término de la ec.(3.37) se anula quedando la tensión superficial expresada como:

$$\sigma = \sum_{n=0}^N \frac{(-1)^n}{(n+1)!} \int_{-}^{\infty} \left[\frac{\partial^n}{\partial z^n} (\partial P_T / \partial \rho) \right] \rho' dz \quad (3.39)$$

Esta expresión vincula la tensión superficial con la compresibilidad isotérmica local y con las derivadas $(\partial^n / \partial z^n) (\partial P_T / \partial \rho)$. Como veremos en el capítulo IV, la cantidad local $(\partial P_T / \partial \rho)$ es una de aquellas que pueden calcularse microscópicamente con las técnicas de la Mecánica

Estadística en el conjunto Gran Canónico.

La elección de una ecuación de estado como la (3.38) es arbitraria (aun cuando las funciones $A_i(\rho)$ podrían ser suficientemente generales), y su objetivo es cortar la suma en (3.37), dado que resulta difícil calcular valores de $(\delta NP_T / \delta z^N)$. El último término de la ecuación (3.37), el cual se desecha para el cálculo de la tensión superficial, puede ser pesado en un modelo de ecuación de estado de van der Waals, esta última conduce a una expresión de la componente tangencial del tensor de presiones de la forma:

$$P_T = p - W(\rho) + (m/2)\rho'^2 \quad (3.40)$$

Considerando el operador $\delta/\delta z$ equivalente a $\rho''\delta/\delta\rho' + \rho'''\delta/\delta\rho'' + \dots$, y usando la expresión de van der Waals para la tensión superficial:

$$\sigma^{vw} = m \int_{-}^{+} (\rho')^2 dz \quad (3.41)$$

el último término de la ecuación (3.37) es $\sigma^{vw}/2$. Luego los resultados obtenidos a partir de la ecuación (3.37) están afectados de este error, admitiendo la ecuación de estado de van der Waals.

III.4 PROPIEDADES SUPERFICIALES Y VOLUMETRICAS A LO LARGO DE LA CURVA DE COEXISTENCIA

La ecuación (3.39) asocia la tensión superficial a funciones termodinámicas de la interfase como la compresibilidad isotérmica local. A partir de aquí se construirá una relación que asocie variables características de la interfase, como la misma tensión superficial y el espesor interfacial con variables termodinámicas de las fases líquida y gaseosa para todo el rango de temperatura que comprende la curva de saturación y que va desde el punto triple hasta el punto crítico.

Consideremos que las funciones $\rho(z)$ y $(\partial P_T(z)/\partial \rho)$ tienen el siguiente comportamiento dimensional:

$$\rho(z) = a + b \epsilon_1(z/L) \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial P_T}{\partial \rho} = A + B \epsilon_2(z/L) \quad (3.43)$$

con:

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} \epsilon_1 = \lim_{z \rightarrow +\infty} \epsilon_2 = +1$$

$$a = (\rho_L + \rho_G)/2$$

$$b = (\rho_L - \rho_G)/2$$

$$A = [(\rho_L K_L)^{-1} + (\rho_G K_G)^{-1}]/2$$

$$B = [(\rho_L K_L)^{-1} - (\rho_G K_G)^{-1}]/2$$

donde: ρ_L y ρ_G son los valores de la densidad en ambos extremos de la curva de saturación; los coeficientes $K_L = (1/\rho)(\partial \rho / \partial p)_L$ y $K_G = (1/\rho)(\partial \rho / \partial p)_G$ son los valores de la compresibilidad isotérmica tomados sobre la misma isoterma en

la región de fases homogéneas y en las cercanías de la curva de saturación.

Se observa que las funciones $\rho(z)$ y $\partial P_T(z)/\partial \rho$ definidas de esta manera, toman los valores correspondientes a las fases líquida o gaseosa cuando $z \rightarrow \pm \infty$ respectivamente.

Las ecuaciones (3.42) y (3.43) suponen que hay un único parámetro de longitud relevante $L(T)$, y que las funciones ϵ_1 y ϵ_2 dependen de la temperatura esencialmente a través de $L(T)$

Sustituyendo las funciones $\rho(z)$ y $\partial P_T/\partial \rho$ dadas en (3.42) y (3.43) en la ecuación (3.39), se obtiene:

$$\sigma = bAL I_{00} + bBL \sum_{n=0}^N \frac{(-1)^n}{(n+1)!} I_n \quad (3.44)$$

donde:

$$I_{00} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \epsilon_1(\delta)}{\partial \delta} \delta \, d\delta$$

y

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \epsilon_1(\delta)}{\partial \delta} \frac{\partial^n \epsilon_2(\delta)}{\partial \delta^n} \delta^{n+1} \, d\delta$$

con $z/L = \delta$

La integral I_{00} se anula al imponer la condición de adsorción nula de Gibbs mencionada en (2.2), luego la tensión superficial se expresa como:

$$\sigma = K(\rho_L - \rho_G) \left(\frac{\rho_L}{\rho_L^2 K_L} - \frac{\rho_G}{\rho_G^2 K_G} \right) L \quad (3.45)$$

Esta es la relación buscada puesto que vincula parámetros de la superficie (tensión superficial, espesor interfacial) y propiedades termodinámicas del volumen (compresibilidad isotérmica, densidades). La misma será estudiada en la región de temperaturas cercanas al punto crítico y triple con el objeto de comparar resultados previamente obtenidos^{14,7}.

Además esta ecuación será utilizada para correlacionar datos experimentales para diferentes sustancias a lo largo de la curva de saturación.

Analícemos en primer lugar la ec.(3.45) en la región cercana al punto crítico. Para esto tenemos que tener en cuenta que muchas de las ecuaciones de estado cerca del punto crítico (p.ej. la ec. de van der Waals) tienen un comportamiento simétrico respecto del producto $\rho^2 \mathcal{K}$ sobre la curva de coexistencia, esto es: $\rho_L^2 \mathcal{K}_L = \rho_G^2 \mathcal{K}_G$. También las observaciones experimentales³³ sugieren que esta igualdad es válida. Luego teniendo en cuenta este comportamiento en la ec.(3.45), se obtiene:

$$\sigma = K \frac{(\rho_L - \rho_G)^2 L}{\rho_L^2 \mathcal{K}_L} \quad (3.46)$$

la cual es similar a la ec.(3.2), obtenida previamente por Widom⁷.

Cerca del punto crítico cada uno de los parámetros que aparecen en (3.46) se comportan como una ley de potencias de $(T-T_c)$; la diferencia de densidades $\rho_L - \rho_G$ se anula como $(T-T_c)^\alpha$. La compresibilidad isotérmica $\mathcal{K}_{L,G}$ como $|T-T_c|^{-\beta}$, el espesor interfacial L diverge como $(T-T_c)^{-\nu}$ y la tensión superficial σ se anula como $(T-T_c)^\mu$. Reemplazando estos comportamientos en la ec.(3.46) se obtienen las siguientes relaciones de escala:

$$\mu = 2\beta - \nu' + \gamma \quad (3.47)$$

Ahora, si el espesor interfacial sigue una ley de potencias igual a la longitud de correlación $\xi = \xi_0 (T-T_c)^{-\nu}$ resulta $\nu = \nu'$ y la ecuación (3.47) queda:

$$\mu = 2\beta - \nu + \gamma \quad (3.48)$$

La dependencia de la tensión superficial respecto de la diferencia de densidades cerca del punto crítico se establece introduciendo en la ec.(3.46) las leyes de potencias y el resultado de la ec.(3.48), obteniéndose que : $\sigma = (\rho_L - \rho_G)^{\mu/\beta}$. Esta es la relación de Macleod cuando $\mu/\beta=4$, la teoría de campo medio predice que $\mu/\beta=3$ mientras que los resultados experimentales indican que $\mu/\beta=3.88$.

En la región cercana al punto triple ρ_0 y $(\partial\rho/\partial\rho)_0$ son cantidades despreciables respecto a los valores correspondientes del líquido, luego la ec.(3.34) se reduce a:

$$\sigma K_L = K L \quad (3.49)$$

Esta ecuación, que relaciona la tensión superficial a la compresibilidad del líquido a través del espesor interfacial, fué obtenida anteriormente¹⁹. También fue mostrado que usando datos experimentales de σ y K_L , el producto de ambas es una longitud que va de 0.25 a 0,40 Å¹⁹ para una gran variedad de líquidos.

De manera análoga a la correlación estudiada en el punto triple se analiza aquí la cantidad KL obtenida a partir de la ecuación (3.45) como función de la temperatura reducida definida como $(T-T_c)/(T_c-T_c)$ para diferentes sustancias. La misma se realiza correlacionando datos experimentales correspondientes a la tensión superficial, la diferencia de densidades y las compresibilidades isotérmicas en las proximidades de la curva de saturación.

Los datos experimentales fueron recopilados de las

siguiente fuentes:

Tensión superficial: Argón y Nitrógeno: Stanfield¹⁶; Dióxido de Carbono: International Critical Tables¹⁷; Benzeno: Muratov¹⁸, Vargaftic¹⁷; y Kriptón: Amoros²⁰.

Densidades y compresibilidades: Argón: Rowlinson and Swinton²¹, Michels et al²², Weir²³; Nitrógeno: Rowlinson and Swinson²¹, IUPAC Tables²⁴; Dióxido de Carbono: Michels-Veraart²⁵, IUPAC Tables²⁶; Benzeno: Rowlinson and Swinson²¹, API Tables²⁷ y Kriptón: Amoros²⁰, Gladum and Menzel²⁸, Weir²³.

Los valores de la cantidad KL (en Amstrongs) obtenidos de esta manera para las sustancias mencionadas, son graficados en la Fig III.1 en todo el rango que va desde el punto triple hasta el punto crítico

Como se puede ver en la Fig III.1, L es una longitud característica de la interfase de los líquidos, tal como se consideró en las ecuaciones (3.42) y (3.43). Anteriormente Egelstaff y Widom¹⁹ propusieron esta idea para puntos cercanos al punto triple.

También puede observarse en la Fig III.1 que el producto KL para todo el rango de temperaturas estudiadas, es del mismo orden de magnitud para diferentes sustancias.

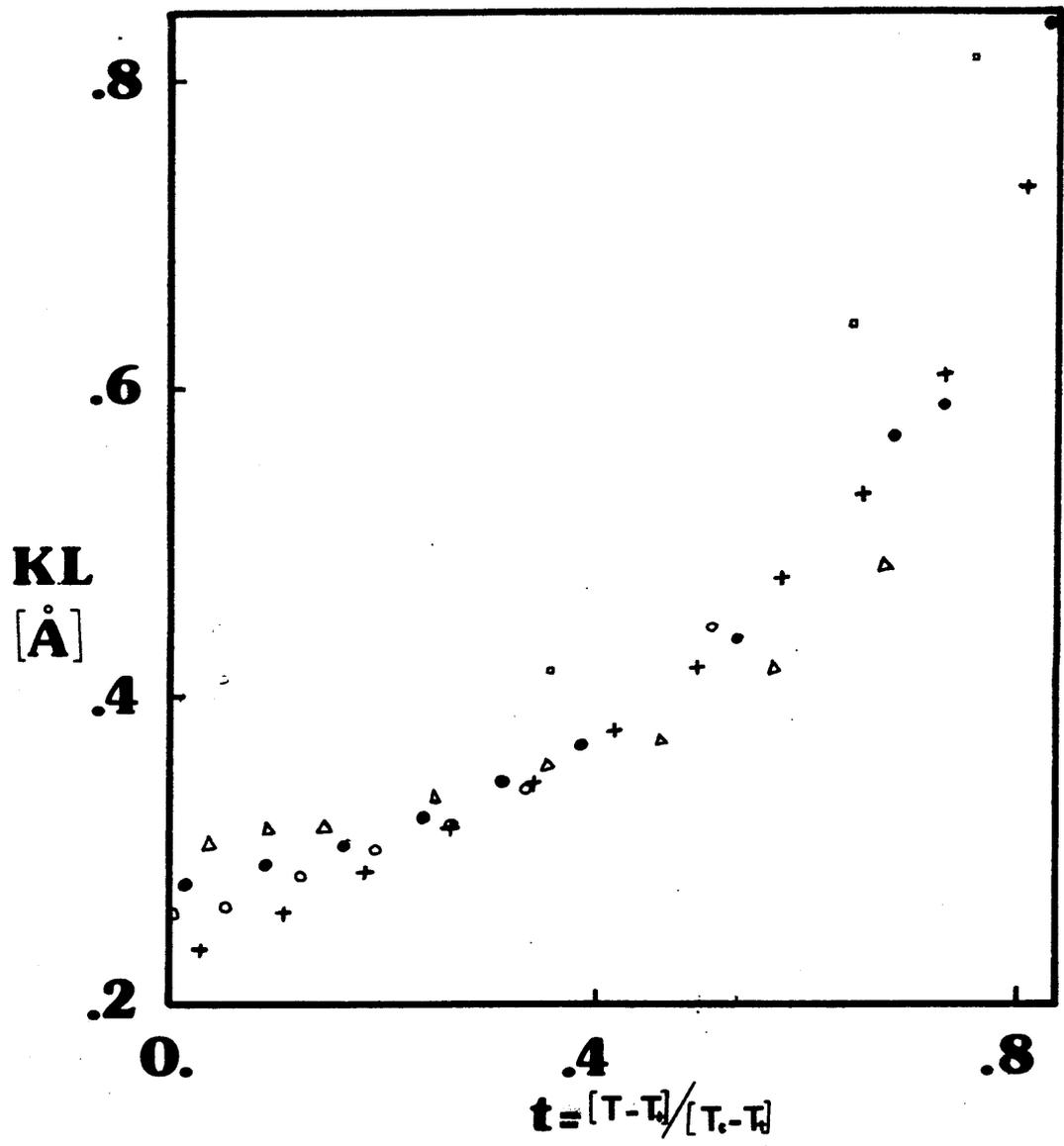


Fig. III.1

Valores de $KL = \sigma / [(\rho_L - \rho_v)(1/\rho_L K_L - 1/\rho_v K_v)]$ para diferentes fluidos en función de la temperatura reducida. Los símbolos representan las siguientes sustancias: ●, Ar; +, Ne; ○, C₆H₆; Δ, Kr; ◻, CO₂.

- Mixtures, 3er. edn. (Butterworth, London 1982)
- 22-A. Michels, J.M.Levelt and W.De Graaf, Physica 24, 659
(1958)
- 23-R.D.Weir, I.W.Jones, J.S.Rowlinson and G.Saville, Trans.
Farad. Soc. 63, 1020 (1967)
- 24-International Thermodynamic Tables of the Fluid State-5,
compiled by S. Angus, B.Armstrong and K.M.de Reuck, IUPAC
Project Centre (1976) Pergamon Press.
- 25-C.A.M.Michels-Veraart (thesis) "Some Physical Properties
of Compressed Carbondioxyde" University of Amsterdam,
Amsterdam (1937)
- 26-ref.24 para Dióxido de Carbono
- 27 American Petroleum Institute, Reserch Project nº44, A
and M College of the Texas Station, Texas.
- 28-C. Gladun and F. Menzel, Cryogenics 10, 210 (1970).

IV CALCULO DE LA TENSION SUPERFICIAL DE ARGON A T=148.16°K

IV.1 ECUACION DE LA COMPRESIBILIDAD DE UN SISTEMA INHOMOGENEO

En el presente capítulo se dan expresiones microscópicas del perfil de compresibilidad isotérmica y de la tensión superficial, que como se ha mostrado en el capítulo anterior están vinculadas entre sí (ec.(3.39)).

En este párrafo se obtiene la "Ecuación de la Compresibilidad" para un sistema inhomogéneo en el conjunto Gran Canónico, de manera similar al camino que se sigue para un sistema homogéneo.

La extensión de las definiciones dadas en II.2 al caso del conjunto Gran Canónico puede ser llevada a cabo introduciendo la densidad de n-partículas $\rho^{(n)}_N$ definida como:

$$\rho^{(n)}_N(\bar{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z} \int \dots \int e^{-\beta V_N(\bar{r}^N)} d\bar{r}^{n+1} \dots d\bar{r}^N \quad (4.1)$$

La cantidad $\rho^{(n)}_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) d\bar{r}_1, \dots, d\bar{r}_n$ es la probabilidad de encontrar simultáneamente cualquier partícula en $d\bar{r}_1$ alrededor de \bar{r}_1 , otra partícula en $d\bar{r}_2$ alrededor de \bar{r}_2 , etc., independientemente de las posiciones de las restantes (N-n) partículas. La condición de normalización de la probabilidad $\rho^{(n)}_N$ está dada por

$$\int \rho^{(n)}_N(\bar{r}^n) d\bar{r}^n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (4.2)$$

en particular:

$$\int \rho_N^{(1)}(\bar{r}) d\bar{r} = N \quad (4.3)$$

En el caso de un fluido homogéneo se define la densidad media como $\rho^{(1)}_N = N/V = \rho$.

La función de distribución se expresa en términos de $\rho^{(n)}_N$ como:

$$g_N^{(n)}(\bar{r}_N) = \frac{\rho_N^{(n)}(\bar{r}_N)}{\pi_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\bar{r}_i)} \quad (4.4)$$

para un sistema homogéneo:

$$\rho_N^{(n)}(\bar{r}_N) = \rho^n g_N^{(n)}(\bar{r}_N) \quad (4.5)$$

En el conjunto Gran Canónico definimos las densidades como:

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(\bar{r}_n) &= \frac{1}{T} \sum_{N \geq n} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \dots \int e^{-\beta V_N(\bar{r}^N)} d\bar{r}_{n+1} \dots d\bar{r}_N \\ &= \frac{1}{T} \sum_{N \geq n} \frac{z^N}{N!} Z_N \rho_N^{(n)}(\bar{r}_n) \end{aligned} \quad (4.6)$$

con la normalización:

$$\int \rho^{(n)}(\bar{r}_n) d\bar{r}_n = \langle N! / (N-n)! \rangle \quad (4.7)$$

La relación entre la función de distribución de n-partículas y la densidad de n-partículas es la misma que en el conjunto Canónico (ec.4.4).

La condición de normalización (4.7) aplicada a la densidad de 2-partículas está dada por:

$$\int \int \rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (4.8)$$

Sustrayendo de $\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ su forma asintótica $\rho^{(1)}(\bar{r}_1)\rho^{(1)}(\bar{r}_2)$, podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\int \int [\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - \rho^{(1)}(\bar{r}_1)\rho^{(1)}(\bar{r}_2)] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (4.9)$$

Para un sistema homogéneo se sustituye $\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ por $\rho^2 g^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ y $\rho^{(1)}(\bar{r}_1)$ por $\rho = N/V$ y se encuentra que:

$$1 + \rho \int [g^{(2)}(r) - 1] d\bar{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (4.10)$$

Consideremos ahora un sistema inhomogéneo en la dirección z , como ocurre en una interfase líquido-vapor plana; luego la densidad de una partícula $\rho(\bar{r})$ es solamente una función de z mientras $\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$ puede ser expresada por:

$$\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \rho^{(2)}(x, y, z_1, z_2) \quad (4.11)$$

con: $x = x_2 - x_1$ e $y = y_2 - y_1$.

Usando esta invariancia traslacional sobre el plano $(x-y)$, la ec. (4.9) puede ser reescrita como:

$$\begin{aligned} A \int dz_1 \int \int \int [\rho^{(2)}(x, y, z_1, z_2) - \rho^{(1)}(z_1)\rho^{(1)}(z_2)] dx dy dz_2 = \\ = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2 \end{aligned} \quad (4.12)$$

donde el nuevo origen de coordenadas es coincidente con la posición de la partícula 1 de tal manera que: $dx_2 = dx$, $dy_2 = dy$ y $dz_2 = dz$ y A es el área de la superficie horizontal.

Veremos primero el resultado que se obtiene de considerar

a la interfase como un conjunto de capas homogéneas, las que serán tratadas independientemente en el conjunto Canónico.

Aplicando la ec.(4.12) a un volumen elemental $V=Az_1$, el cual contiene $\delta N(z_1)$ partículas, se sigue que:

$$1 + \int dr \frac{\rho^{(2)}(r, z_1) - \rho^{(1)}(z_1)\rho^{(1)}(z_2)}{\rho^{(1)}(z_1)} = \frac{\langle \delta N^2(z_1) \rangle - \langle \delta N(z_1) \rangle^2}{\langle \delta N(z_1) \rangle} \quad (4.13)$$

donde la integración sobre z_2 ha sido efectuada en el intervalo δz_1 , y se ha usado la igualdad $\delta N = \rho(z_1)A\delta z_1$. El miembro derecho de la ec.(4.12) puede ser expresado en una forma alternativa en función del potencial químico.

En un sistema homogéneo de volumen V que contiene N partículas, el cuadrado de la fluctuación media de partículas es:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T (\delta N / \delta \mu)_{\nu, T} = \rho N k_B T \chi_T \quad (4.14)$$

donde χ_T es la compresibilidad isotérmica.

Esta relación sustituida en la ec.(4.10) es conocida con el nombre de Ecuación de la Compresibilidad y tiene la ventaja de que su aplicación no está limitada a sistemas en los cuales la interacción es de a pares.

Para un sistema inhomogéneo donde cada capa contiene $\delta N(z_1)$ partículas, la fluctuación es:

$$\langle \delta N(z_1)^2 \rangle - \langle \delta N(z_1) \rangle^2 = k_B T \left. \frac{\delta \delta N(z_1)}{\delta \mu} \right|_{\nu, T}$$

En el marco de la termodinámica local vale la siguiente relación:

$$\rho^{-1} (\delta P_T / \delta \rho)_T = (\delta \mu / \delta \rho)_T \quad (4.15)$$

con lo que resulta:

$$\langle \delta N^2(z_1) \rangle - \langle \delta N(z_1) \rangle^2 = k_B T \langle \delta N(z_1) \rangle \left(\frac{\partial \rho}{\partial P_T} \right)_{z_1, T} \quad (4.16)$$

donde $[1/\rho(z_1)][\partial \rho(z_1)/\partial P_T]$ es la compresibilidad isotérmica local.

Sustituyendo la ec. (4.16) en la (4.13) se obtiene:

$$\frac{\partial P_T(z_1)}{\partial \rho} = k_B T \frac{\rho(z_1)}{\rho(z_1) + \iint dr_1 dr_2 [\rho^{(2)}(r_1, r_2) - \rho(z_1)\rho(z_2)]} \quad (4.17)$$

y considerando que:

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(z_1)\rho(z_2)g(r, z_1)$$

la expresión final para la compresibilidad isotérmica local es:

$$\mathcal{K}_T^{-1}(z_1) = \rho(z_1) \frac{\partial P_T(z_1)}{\partial \rho} = k_B T \frac{\rho(z_1)}{1 + \rho(z_1) \int dr [g(r, z_1) - 1]} \quad (4.18)$$

Esta expresión es una generalización de la ecuación de la compresibilidad para el modelo de capas propuesto. Si bien esta ecuación puede ser útil para calcular la compresibilidad isotérmica local en una interfase inhomogénea líquido-vapor, la misma contiene aproximaciones que provienen de simplificaciones inherentes al modelo, a saber: 1) la interfase se considera "cuasi homogénea" en la región de alcance de las interacciones, ya que se asume que $\rho(z_2) = \rho(z_1)$

y 2) el sistema considerado para definir las densidades estadísticas y la función de partición no presenta potencial externo con lo que, además de perder generalidad no es compatible con la existencia de una región interfacial inhomogénea¹.

A continuación se considera el caso general, en el conjunto Gran Canónico, de un sistema de partículas interactuantes entre sí en una región de campo externo que dá lugar a una separación de fases, líquida y gaseosa, y a una región interfacial inhomogénea. Este desarrollo permitirá obtener una expresión mas general de la ecuación (4.18)

La densidad de una partícula se define como:

$$\rho^{(1)}(\bar{r}_1) = T^{-1} \sum_{N \geq 1} \frac{e^{\mu N}}{A^{3N} (N-1)!} \int e^{(-U_N - V_N)/kT} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N \quad (4.19)$$

donde T is la Gran Función de Partición, μ el potencial químico, $A = (h^2 / (2\pi mkT))$ es la longitud de onda térmica, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta. U_N is la energía configuracional de las N moléculas y V_N el potencial externo.

V_N puede ser escrito como:

$$V_N = \sum_{i=1}^N \gamma_{\Delta i}(r) \quad (4.20)$$

Consideremos $\rho^{(1)}$ como un funcional de $v_{\Delta}(r)$ para un dado potencial químico μ .

$$\rho^{(1)} = \rho_{\mu}^{(1)}[v_{\Delta}(r)] \quad (4.21)$$

De la primer ecuación de Yvon² sabemos que:

$$-kT \frac{\delta \rho^{(1)}(\bar{r}_1)}{\delta v(\bar{r}_2)} = \rho^{(1)}(\bar{r}_2) \delta(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) + \rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - \rho^{(1)}(\bar{r}_1) \rho^{(1)}(\bar{r}_2) \quad (4.22)$$

Esta ecuación permite obtener la variación $\delta \rho$ para cualquier cambio δv ; la variación $\delta \rho^{(1)}$ puede ser escrita como:

$$\delta \rho^{(1)}(\bar{r}_1) = \int \frac{\delta \rho^{(1)}(\bar{r}_1)}{\delta v(\bar{r}_2)} \delta v(\bar{r}_2) d\bar{r}_2 \quad (4.23)$$

Si se elige un cambio particular de v tal que $\delta v_0 = \delta \mu$, luego de la ecuación (4.19) se obtiene:

$$\rho^{(1)}[v(\bar{r}) + \delta v_0] = \rho^{(1)}_{\mu + d\mu}[v(\bar{r})] \quad (4.24)$$

Usando las ecuaciones (4.23) y (4.24) se tiene:

$$d\rho^{(1)}(\bar{r}_1) = d\mu \int \frac{\delta \rho^{(1)}(\bar{r}_1)}{\delta v(\bar{r}_2)} d\bar{r}_2 \quad (4.25)$$

Finalmente sustituyendo (4.22) en (4.25) resulta:

$$\frac{d\rho^{(1)}}{d\mu} = -\frac{1}{kT} [\rho^{(1)}(\bar{r}_1) + \int [\rho^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - \rho^{(1)}(\bar{r}_1) \rho^{(1)}(\bar{r}_2)] d\bar{r}_2] \quad (4.26)$$

Esta ecuación es válida para un sistema inhomogéneo en general. Sin embargo a los efectos del cálculo del perfil de compresibilidad isotérmica utilizaremos la expresión local dada por la ecuación (4.15), que junto con la ecuación (4.26) dá:

$$\chi_T^{-1}(z_1) = \rho(z_1) \frac{\partial P_T(z_1)}{\partial \rho} = k_B T \frac{\rho(z_1)}{1 + \int dF \rho(z_2) [g(r, z_1) - 1]} \quad (4.27)$$

Se puede observar que esta relación se reduce a la ec. (4.18) cuando las interacciones son tales que $\rho(z_1) = \rho(z_2)$.

En el próximo párrafo daremos un ejemplo numérico utilizando esta expresión.

IV.2 COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA LOCAL DE LA INTERFASE LIQUIDO-VAPOR DE Ar a T=148,16°K.

A temperaturas cercanas al punto crítico, el perfil de densidad tiene un comportamiento suave, el espesor de la interfase adquiere valores macroscópicos y la diferencia de densidades sobre la curva de saturación tiende a cero.

Para evaluar el perfil de compresibilidad isotérmica (ec.(4.27) es necesario conocer las funciones de distribución de una y dos partículas. Veremos seguidamente un ejemplo de cálculo, para el cual se hacen las siguientes consideraciones:

a) Se elige una temperatura (T=148,16°K) tal que corresponda a un valor cercano al punto crítico (Argón: T_c=150.73°K) y para la que existen datos experimentales de las fases homogéneas a ambos lados de la curva de saturación.

b) Se aproxima la función de distribución de dos partículas $g^{(2)}(r_1, r_2)$ para un sistema inhomogéneo por la siguiente interpolación:

$$g(r_1, r_2) = \frac{\rho(z_1) - \rho_0}{\rho_L - \rho_0} g_0(r) + \frac{\rho_L - \rho(z_1)}{\rho_L - \rho_0} g_L(r) \quad (4.28)$$

donde $g_L(r)$ y $g_0(r)$ son las funciones de distribución de las fases líquida y gaseosa respectivamente. Se usan los valores experimentales obtenidos por Pings et al.³ dados sobre la

curva de coexistencia a $T=148,16^{\circ}\text{K}$ con densidades $\rho_L=0.780\text{g/cm}^3$ y $\rho_V=0.280\text{g/cm}^3$ de las fases puras respectivamente. El trabajo de Einsenstein et al.⁴ contiene valores experimentales de ρ_L y ρ_0 pero ellos son inadecuados para este cálculo porque la ecuación de la compresibilidad es muy sensitiva respecto de la cola de la función de distribución, en la cual el trabajo mencionado no provee suficiente información. Una confirmación de esta afirmación está dada por el cálculo de la tensión superficial y las compresibilidades del líquido y el vapor para Argón empleando las funciones de distribución obtenidas por Pings truncadas al mismo intervalo que aquellas medidas por Einsenstein. Los valores obtenidos muestran una discrepancia de varios órdenes de magnitud con los valores experimentales para la misma temperatura.

c) Tres perfiles de densidad diferentes fueron empleados, estos son: el de Fisk-Widom, la función Error y el Tangente Hiperbólica cuyas expresiones analíticas son:

Perfil de Fisk-Widom:

$$\rho(z) = \rho^+ + \rho^- \frac{2^{1/2} \tanh(6^{1/2} z/L)}{[3 - \tanh^2(6^{1/2} z/L)]^{1/2}} \quad (4.29)$$

Perfil ERF:

$$\rho(z) = \rho^+ + \rho^- \text{erf}(zn^{1/2}/L) \quad (4.30)$$

Perfil Tangente Hiperbólica:

$$\rho(z) = \rho^+ + \rho^- \tanh(2z/L) \quad (4.31)$$

donde $\rho^+ = \rho_L + \rho_0$ y $\rho^- = \rho_L - \rho_0$

d) el espesor interfacial L para Ar a 120°K es conocido experimentalmente para el perfil Erf, luego usando la siguiente relación

$$L^{\text{Ar}} = L_0^{\text{Ar}} (1 - T/T_c)^{-\gamma'}$$

y considerando $\gamma' = 0.62 \pm 0.01$, $T_c = 150.73^\circ\text{K}$ obtenemos L_0^{Ar} y finalmente el $L^{\text{Ar}}(148.16^\circ\text{K})$. No se han encontrado en la literatura medidas del ancho interfacial $L(T)$ que consideren el perfil de densidad representado por la función de FW o Tangente Hiperbólica.

Sin embargo, el espesor interfacial para SF_6 como una función de T para los perfiles mencionados es conocido. Luego suponiendo que a una dada temperatura, el ancho interfacial por diámetro molecular $(L/d_{\text{mol}})v$ es constante e independiente de la sustancia considerada, entonces conociendo el diámetro molecular $d_{\text{mol}}(\text{SF}_6)$ y $d_{\text{mol}}(\text{Ar})$ podemos calcular $L^{\text{Ar}}(T)$. Los valores obtenidos por este procedimiento están representados en la tabla 1

En la fig IV.1 se muestra la compresibilidad isotérmica local para los tres perfiles diferentes mencionados anteriormente. Como se ve en todos los casos la función $K_T(z)$ tiende asintóticamente a los valores de las compresibilidades isotérmicas de las fases homogéneas respectivas.

	TANH	ERF	FW
L(SF ₆)	47	117	100
n=L(SF ₆)/a (nº de diám. molec.)	9	21	18
L(Ar)	30.6	71.5	61.3

TABLA 1

espesor interfacial L para Ar a T=148.16°K obtenidos a partir de L de SF₆ a la misma temperatura.

(a) $d_{m^{SF_6}} = 5.51 \text{ \AA}$ es el diámetro molecular para SF₆ obtenido del 2do coeficiente virial. Para Ar el valor correspondiente es $d_{m^{Ar}} = 3.405 \text{ \AA}$.

(b) Utilizando la expresión $L=L_0(1-T/T_c)^{-0.62}$ con los valores de la ref.5 para un perfil ERF a T=120°K, se ha extrapolado el siguiente resultado para T=148,16°K $L(148.16^\circ K) = 5.907 \text{ \AA} (1 - 148,16/150.8)^{-0.62} = 71,55 \text{ \AA}$, el cual es virtualmente el mismo que el valor tabulado, que fue obtenido utilizando el criterio de igualdad del número de diámetros moleculares.

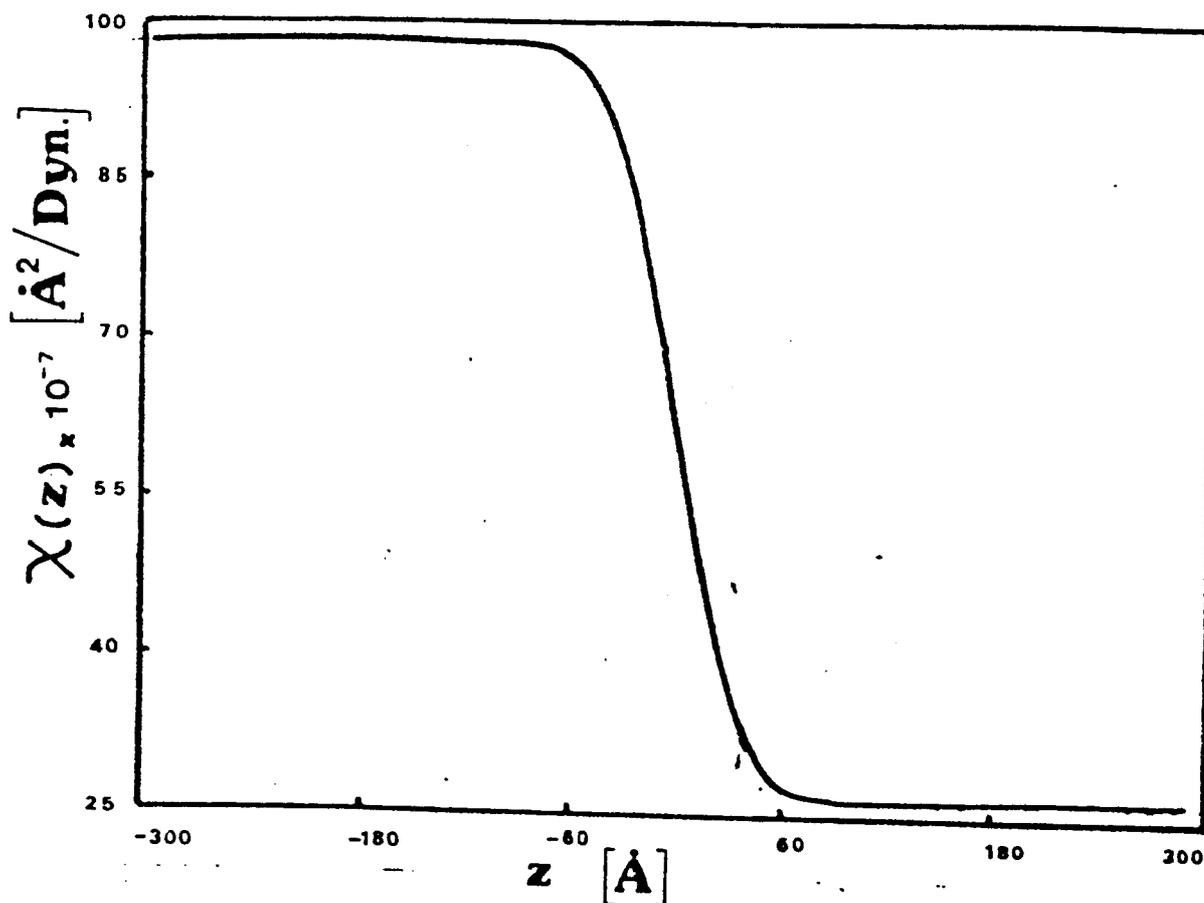


Fig-IV.1

Compresibilidad isotérmica local para Argon a $T=148.16^\circ\text{K}$ en función de la coordenada z .

Otro parámetro interesante de la interfase es la compresibilidad adiabática local que ha sido estudiado por Baus et al⁶. De la misma manera que en el caso isotérmico este parámetro puede ser expresado en términos de la densidad local y de la función de distribución de dos partículas.

IV.3 TENSION SUPERFICIAL DEL ARGON a T=148.16°K

En el capítulo III se ha mostrado la relación existente entre la tensión superficial y la compresibilidad isotérmica local, a partir de un modelo donde las funciones termodinámicas locales dependen explícitamente de la posición y del perfil de densidad local. En los párrafos 1 y 2 del presente capítulo se ha encontrado una expresión microscópica para la compresibilidad isotérmica local (ec.(4.27)) que sustituida en (3.39) con M=1 resulta:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} z_1 \frac{k_B T}{1 + \int \rho(z_2) [g(r, z_1) - 1] dr} \rho'(z_1) dz_1 + \quad (4.32)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} z_1^2 \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \left[\frac{k_B T}{1 + \int \rho(z_2) [g(r, z_1) - 1] dr} \right] \rho'(z_1) dz_1$$

En este párrafo se aplica esta expresión al cálculo de la tensión superficial del Argón para una temperatura cercana a la crítica (T=148.16°K). Como se ve esta expresión depende funcionalmente de $\rho(z)$, $g(r, z)$. No depende explícitamente del potencial molecular como las expresiones obtenidas de las teorías de Kirkwood en sus diferentes versiones⁷. Efectuaremos aproximaciones similares a las del párrafo anterior para las funciones de distribución de dos partículas.

También serán utilizadas las mismas expresiones analíticas para los tres perfiles de densidad (FW, TANH y ERF) mencionados en el capítulo anterior y sus correspondientes

anchos interfaciales.

Bajo estas aproximaciones la tensión superficial, dada por la ecuación (4.32), fue evaluada para cada uno de los tres perfiles mencionados. El cálculo del 2do término se efectuó utilizando la siguiente relación:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\partial P_T / \partial \rho) = \frac{d}{dz}(\partial P_T / \partial \rho) - \frac{\partial}{\partial \rho}(\partial P_T / \partial \rho) \rho' \quad (4.33)$$

donde el primer término de esta igualdad se obtuvo diferenciando numéricamente los valores obtenidos anteriormente de $(\partial P_T / \partial \rho)$. Para el cálculo del 2do término de la ec. (4.33) se consideró la aproximación: $\rho(z_2) = \rho(z_1 + z) = \rho(z_1)$ en la ec. (4.27), de donde se obtiene:

$$\frac{\partial P_T}{\partial \rho} = \frac{k_B T}{1 + \rho(z_1) \int d^3r [g(r, z_1) - 1]} \quad (4.34)$$

por lo tanto:

$$\frac{\partial^2 P_T}{\partial \rho^2} = \frac{-k_B T \int d^3r [g(r, z_1) - 1]}{(1 + \rho(z_1) \int d^3r [g(r, z_1) - 1])^2} \quad (4.35)$$

La contribución de este término a la tensión superficial fue calculada y varía entre el 1% y el 2% para los perfiles mencionados

Los valores de la tensión superficial obtenidos para los tres perfiles están dados en la tabla II, donde se comparan con los resultados provenientes del empleo de otras teorías y con el valor experimental

Temperatura [°K]	σ (exp.) [dinas/cm]	σ (teor.) [dinas/cm]
149.0	0.16	5.28 ^c 4.85 ^d 1.52
148.16	0.20	1.62 ^e 0.71 ^f 0.64 ^f 0.68 ^g 0.31 ^g 0.36 ^g
145.0	0.57	2.10 ^h
143.8	0.73	1.80 ⁱ
135.0	2.10	4.60 ^j

Tabla II

Valores experimentales y teóricos de la tensión superficial.

- a) Valor experimental reproducido de Stansfield⁸.
- b) Extrapolación, usando $\sigma_{exp.}(149^{\circ}K)$ como valor de referencia.
- c) utilizando $g_L(r)$ dada por Zwanzig et al⁷ y el potencial intermolecular de Lenard-Jones
- d) Usando $g(cr)$, dada por Zwanzig et al⁷ donde c es un factor correctivo
- e) Siguiendo la aproximación de Mac Lellan¹⁰
- f) Resultado correspondiente a la ec.(4.32) de la presente teoría, usando los perfiles TANH, ERF y FW respectivamente.
- g) Resultados correspondientes a la teoría de Triezenberg y Zwanzig¹¹, ec.(4.4i), para los perfiles TANH, ERF y FW respectivamente
- h) Método de Montecarlo¹²
- i) Teoría de perturbaciones¹³
- j) Dinámica molecular¹⁴

Con el objeto de evaluar el grado de aproximación realizado en la función de distribución $g^{(2)}(r, z_1)$ y en los perfiles de densidad $\rho(z_1)$ se calcula a continuación el valor de la tensión superficial a $T=148.16^{\circ}K$ utilizando la expresión de la tensión superficial derivada por Triezenberg y Zwanzig¹¹ que involucra a la función de correlación directa $c^{(2)}(r_1, r_2)$.

La relación entre la función de correlación directa $c^{(2)}(r_1, r_2)$ y la función de distribución $g^{(2)}(r_1, r_2)$ está dada por la ecuación de Ornstein - Zernike¹⁵ para un medio inhomogéneo:

$$c(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = h(\bar{r}_1, \bar{r}_2) - \int \rho(\bar{r}_3) c(\bar{r}_1, \bar{r}_3) h(\bar{r}_2, \bar{r}_3) d\bar{r}_3 \quad (4.36)$$

Considerando la inhomogeneidad en la dirección z y la función de correlación total $h(r_1, r_2) = g(r_1, r_2) - 1$ con $g(r_1, r_2)$ dada por la ec. (4.29), la ec. (4.36) en una aproximación local conduce a:

$$c(r_{12}, z_1) = h(r_{12}, z_1) - \rho(z_1) a_L(z_1) \int_{-\infty}^{\infty} c(r_{13}, z_1) h(r_{23}) d\bar{r}_3 - \\ - \rho(z_1) a_V(z_1) \int_{-\infty}^{\infty} c(r_{13}, z_1) h_V(r_{23}) d\bar{r}_3 \quad (4.37)$$

Tomando la transformada de Fourier de la ec. (4.37) se obtiene:

$$c^*(k, z_1) = \frac{h^*(k, z_1)}{1 + h^*(k, z_1)} \quad (4.38)$$

donde:

$$h^*(k, z_1) = a_L(z_1) \frac{i_L(k)}{\rho_L} + a_V(z_1) \frac{i_V(k)}{\rho_V}$$

$i_L(k)$ e $i_V(k)$ son las intensidades de scattering de Rayos X para el líquido y el vapor respectivamente³ dadas por:

$$i(k) = \rho \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi r^2 h(r) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr \quad (4.39)$$

Luego, la transformada inversa de Fourier de la $c^*(k, z_1)$ dada en (4.38), da la función de correlación directa para el caso inhomogéneo.

$$c(r, z_1) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_{-\infty}^{\infty} k dk \frac{h^*(k, z_1) \text{sen}(kr)}{1 + \rho(z_1) h^*(k, z_1)} \quad (4.40)$$

En la evaluación de esta última expresión se ha incluido

la corrección para pequeños ángulos de scattering ($k \rightarrow 0$) sugerida por Pings²⁰.

Una expresión aproximada de la tensión superficial dada por Triezenber y Zwanzig derivada de la ec. (2.35) es:

$$\sigma = \frac{2\pi}{3} kT \int_{-}^{\infty} dz_1 [\rho^2(z_1)]^2 \int_{-}^{\infty} dr r^2 c(r, z_1) \quad (4.41)$$

-Sustituyendo el resultado de la ec. (4.40) en esta ecuación se calcula σ para los diferentes perfiles de densidad. Los resultados obtenidos a partir de esta ecuación se incluyen en la tabla II.

Referencias:

- 1-J.S.Rowlinson and B.Widom Molecular Theory Of Capillarity
Clarendon Press, Oxford, (1983), cap.4.2.
- 2-J.Yvon, Nuovo Cimento (Suppl.), 9, 144, (1958)
- 3-P.G.Mikolaj and C.J.Pings, J. Chem. Phys. 46, 1401, (1967).
- 4-A.Eisenstein and N.S.Gingrich, Phys. Rev. 62, 261, (1942).
- 5-E.S.Wu and W.W.Webb, Phys. Rev. A, 8, 2065, (1973).
- 6-M.Baus, J. Chem. Phys. 76, 2003 (1982).
- 7-C.A.Croxton, Statistical Mechanics of the Liquid Surfaces,
Wiley, New York (1980) cap.2.
- 8-D.Stansfield, Proc. Phys. Soc. 72, 854, (1958)
- 9-R.W.Zwanzig, J.G.Kirkwood, K.F.Stripp and I.Oppenheim,
J.Chem.Phys. 21, 1268, (1963).
- 10-A.G.MacLellan, Proc. R. Soc. A 213, 274, (1952)
- 11-D.G.Triezenberg and R.Zwanzig, Phys. Rev. Lett. 28, 1183
(1972)
- 12-K.S.Liu, J. Chem. Phys. 60, 4226, (1974).
- 13-S.Toxvaer, J. Chem. Phys. 55, 3116, (1971).
- 14-G.A.Chapela, G.Saville, S.M.Thompson, and J.S.Rowlinson,
J.Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 1133, (1977).
- 15-J.S.Rowlinson and B.Widom, Molecular Theory of
Capillarity, Clarendon Press, Oxford, (1982), pag. 74.

V CONCLUSIONES

Para sintetizar los resultados obtenidos, tengamos en cuenta el objetivo inicial, consistente en profundizar el estudio de las leyes que vinculan a la tensión superficial con la compresibilidad isotérmica. Como vimos, de ellas se destacan la ley empírica válida en el punto triple¹ y aquella obtenida a partir de una modificación de la teoría de van der Waals², que se verifica en la vecindad del punto crítico.

En base a los resultados obtenidos podemos concluir que ha sido adecuado el camino de considerar a la tensión superficial definida mecánicamente por la ecuación (2.14), en un modelo interfacial continuo.

Como se ha visto en el párrafo III.3, para poder definir la compresibilidad isotérmica en un medio inhomogéneo, es necesario precisar el carácter de la ecuación de estado que vincula los perfiles de densidad y presión en dicha región. Esta ecuación en su forma más general fue considerada como una relación funcional. La compresibilidad aparece así ligada a la derivada funcional de la componente tangencial del tensor de presiones. Una posible variación del perfil de densidad correspondería a una deformación de la interfase plana.

De manera formal, si consideramos juntamente con la hipótesis funcional anterior la invariancia de los perfiles de densidad en una interfase plana frente a cambios del volumen total, la definición mecánica de la tensión superficial conduce a una primera expresión integral que

vincula dicha tensión con la compresibilidad isotérmica de un medio inhomogéneo (ec. (3.31)).

Las ecuaciones (2.14) y (3.31) corresponden a dos versiones de la definición mecánica de la tensión superficial. En forma análoga a lo que ocurre con la ecuación de estado de los líquidos homogéneos, aparecen aquí dos caminos para el cálculo explícito a partir de las funciones de distribución microscópicas.

Uno de los caminos fue seguido por Kirkwood y Buff³, quienes partieron de una expresión microscópica de la componente tangencial del tensor de presiones. El otro implicaría el cálculo de la compresibilidad isotérmica $\delta P_T / \delta \rho$, el cual aun no ha sido realizado. Sin embargo en esa dirección Grant y Dessai⁴ han mostrado usando la primer ecuación de Yvon⁵ e imponiendo la condición de equilibrio mecánico, que la divergencia de $\delta P_T / \delta \rho$ está asociada a la función de correlación de Ornstein-Zernike, $c(r_1, r_2)$. Esta función de correlación aparece también en la expresión de la tensión superficial obtenida por Triezenberg-Zwanzig⁶, cuya derivación exhibe alguna similitud con este segundo camino, aunque no aparece en forma explícita la compresibilidad.

Otra hipótesis alternativa acerca de la ecuación de estado fue propuesta y estudiada en esta tesis; se basó en una particular dependencia, de carácter local, de P_T con ρ y z . En este contexto la compresibilidad se define a partir de la derivada parcial de P_T respecto de ρ . Estudiada en este modelo la definición mecánica condujo nuevamente a una expresión de la tensión superficial en términos de la compresibilidad isotérmica local (ec.(3.39)).

En el parágrafo III.4 se mostró que un análisis dimensional, sujeto a hipótesis simples respecto del

comportamiento asintótico de los perfiles, permite obtener una ecuación que vincula propiedades de la interfase como la tensión superficial y el ancho interfacial, con las compresibilidades y densidades de las fases homogéneas (ec.(3.48)). Se observa que esta ecuación, válida sobre toda la curva de coexistencia, tiende asintóticamente a ecuaciones ya conocidas para estados cercanos a los puntos triple¹ y crítico². Usando la ecuación aquí obtenida se correlacionaron datos experimentales de varios líquidos (ver Fig. III.1), lo que permitió extender más allá del punto triple la observación realizada por Egelstaff y Widom¹ en el sentido de que la cantidad $K.L$ de la ecuación (3.45), es una longitud de orden molecular que varía relativamente poco para líquidos cuyas propiedades son muy diferentes.

En el capítulo IV la hipótesis de localidad propuesta permitió realizar un análisis Mecánico-Estadístico de σ y $\delta P_T / \delta \rho$ en el Conjunto Gran Canónico. En el párrafo IV.1 se construyó una generalización de la Ecuación de la Compresibilidad, que permite expresar el perfil de $\delta P_T(z) / \delta \rho$ en términos de las funciones de distribución de una y dos partículas.

Conocido el perfil de compresibilidad fue posible expresar la tensión superficial con ayuda de la ecuación (3.39), que vincula ambas cantidades. La misma, que no involucra explícitamente al potencial intermolecular, puede considerarse en esta aproximación local, como el camino de la compresibilidad en analogía a lo que sucede en fluidos homogéneos.

A los efectos de estimar órdenes de magnitud de la tensión superficial calculada con la ecuación aquí derivada se realizó un análisis numérico eligiendo una temperatura en la

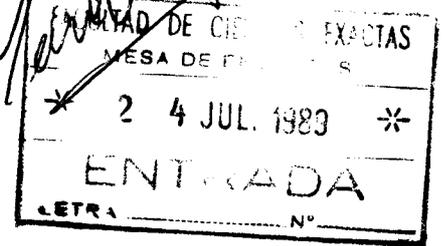
cual se disponia de datos experimentales. Los resultados de este cálculo se compararon con otros obtenidos a partir de la ecuación de Triezenberg-Zwanzig⁶, sujetos todos a las mismas aproximaciones en lo concerniente a las funciones de distribución de una y dos partículas. La Tabla II muestra que los resultados son del mismo orden de magnitud, siendo fuertemente influenciados por el perfil de densidad de prueba utilizado. Otros cálculos realizados con las ecuaciones de Kirkwood-Buff⁷ y con teoría de perturbaciones⁸, a temperaturas próximas, muestran una gran dispersión numérica y una mayor diferencia con los valores experimentales que en los casos anteriores.

Para finalizar podríamos resumir las siguientes conclusiones. La definición misma de una cantidad superficial en una interfase líquido-vapor en equilibrio, conduce a relaciones simples que la vinculan con propiedades de las fases homogéneas adyacentes. En nuestro caso se consideró el caso de la tensión superficial y la compresibilidad isotérmica.

La otra conclusión es que análogamente a lo que sucede en fluidos homogéneos, se puede acceder al conocimiento microscópico de una interfase fluida a partir de la compresibilidad isotérmica de un medio inhomogéneo

Referencias:

- 1-Egelstaff and B.Widom
- 2-B.Widom, J. Chem. Phys. 43, 11, (1965).
- 3-J.G.Kirkwood and F.P.Buff, J. Chem. Phys. 17, 338, (1949)
- 4-M.Grant and R.C.Dessai, Phys. Rev. A, 25, 2727 (1982)
- 5-J.Yvon, Nuovo Cimento (suppl.), 9, 144, (1958)



6-D.G.Tiegenberg and R.Zwanzig, Phys. Rev. Lett. 28, 1183,
(1972)

7-Ver referencias c), d) y e) de la Tabla II.

8-S.Toxvaer, J. Chem. Phys. 55, 3116, (1971).

Presentes

Dr. R. J. Fernandez Prini

Dr. H. Fauchioti

Dr. F. Vericat

Dr. A. E. Rodriguez

Dr. V. A. Kuz

En el día de la fecha se reúne el

Jurado designado en su oportunidad

para dictaminar sobre el Trabajo

de Tesis presentado por el licenciado

Mario A. Vila para optar al

Título de Doctor en Física, titulado

La Tensión Superficial y su Relación

con la Compresibilidad Isotérmica local.

En el presente trabajo de Tesis, presentado y expuesto por el

lic. Vila se analiza simultáneamente desde el punto de vista

fenomenológico y microscópico la relación existente entre

la Tensión Superficial y la Compresibilidad Isotérmica.

Después de hacer una exposición de generalidades de

la interfaz líquido-vapor y comentar algunas de las teorías

microscópicas existentes de la tensión superficial, el trabajo se

concentra en desarrollar la definición mecánica en

un modelo funcional y otro local. Luego de un análisis

dimensional de los perfiles, se obtienen resultados que

generalizan anteriores relaciones semiempíricas. Este original

tratamiento permite además, evaluar microscópicamente la

tensión superficial, definiendo "el camino de la compresibilidad"

análogo al de los medios homogéneos. Cabe notar también que

fueron completados algunos aspectos teóricos no desarrollados

anteriormente (e.g. definición de compresibilidad y

ecuación de compresibilidad de medios inhomogéneos). Acto se-

guinto se procede a discutir la nota que el mismo mereció, re-

solviendo el Jurado por unanimidad, aprobarlo y calificarlo con

la calificación de sobresaliente diez (10). (Firma)

en Plata 3 de Agosto de 1989.

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]
H. FAUCHIOTTI