

Estudio de una solución de moléculas diatómicas usando el método de variación de cúmulos

RICARDO A. GUIRADO-LÓPEZ Y F. AGUILERA-GRANJA

Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta"

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

San Luis Potosí, 78000 SLP, México

Recibido el 24 de mayo de 1994; aceptado el 13 de febrero de 1995

RESUMEN. Presentamos un estudio termodinámico de una solución de moléculas diatómicas homonucleares usando el método de variación de cúmulos en la aproximación de pares. Se obtienen expresiones analíticas para la presión osmótica, potencial químico y gran potencial de la solución, así como el cálculo de su diagrama de fases. Los resultados obtenidos son comparados con los proporcionados por la teoría de Flory para soluciones poliméricas.

ABSTRACT. The thermodynamic behaviour of a binary solution of diatomic molecules is studied using the pair approximation of the cluster-variation method. Analytical expressions for the osmotic pressure, the chemical potential and the grand potential are obtained. In addition, the phase diagram is calculated. The results are compared with Flory's theory.

PACS: 05.20.-y; 05.20.+q; 82.20.Db

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades termodinámicas de soluciones de moléculas diatómicas y en general de moléculas poliatómicas es un problema clásico que ha sido abordado y resuelto de diferentes maneras por diferentes autores [1-4]. Dentro de éstas destacan las formulaciones analíticas de Flory y Huggins, los cuales utilizan la idea fundamental de Meyer [7] de colocar las moléculas dentro de una red para poder evaluar las propiedades termodinámicas de una mezcla de moléculas y solvente. Cabe mencionar que las formulaciones de Flory y Huggins fueron obtenidas simultáneamente y en forma completamente independiente y que, por lo general, a la aproximación de Flory se le llama aproximación de Flory-Huggins para honrar el trabajo realizado por Huggins, el cual es estadísticamente más completo, pero con expresiones más difíciles de manejar que las obtenidas por Flory. El gran éxito de la teoría de Flory-Huggins es su sencillez y la facilidad con la que pueden ser interpretados los parámetros fenomenológicos que en ella aparecen, esto la ha llevado a ser una de las teorías más usadas en los últimos 50 años en el campo de las soluciones poliméricas. Una excelente descripción de las distintas aproximaciones utilizadas para describir moléculas en sistemas reticulares, así como el uso de estos para describir sistemas sólidos y líquidos en general, se encuentra en los libros de Guggenheim [3] y de Wannier [4]. En cuanto a una revisión histórica de los modelos de redes usados en mezclas oligómeras y poliméricas, así como sus limitaciones y ventajas en comparación con otros métodos, el

lector puede consultar los artículos de revisión de K.F. Freed y M.G. Bawendi [5] y D.S. Mckenzie [6].

En este trabajo, presentamos la solución analítica al problema de una mezcla de moléculas diatómicas y solvente en forma distinta a la utilizada por Flory y Huggins [1-2]. Aunque nuestra formulación utiliza una red como las aproximaciones de Flory y Huggins, este trabajo aplica el método de variación de cúmulos (MVC) [8], el cual fue inicialmente aplicado por Kikuchi para el estudio del modelo de Ising y aleaciones en su formulación original. Hay en la literatura sólo unos cuantos casos en que el MVC es aplicado al estudio de soluciones líquidas [11, 12], siendo el trabajo de Kurata [12] probablemente el más completo. Cabe mencionar también que la formulación aquí presentada difiere de la aproximación de pares de Kurata en la manera en que son definidos los segmentos monoméricos y por lo tanto la forma en la que se calcula el número de configuraciones. La formulación aquí presentada es similar a la utilizada recientemente para describir la separación de fases de soluciones poliméricas [11], la diferencia con este trabajo y la Ref. [11] consiste en que no es necesario definir monómeros internos para el soluto.

2. EL MODELO Y EL MÉTODO

El MVC es un formalismo en el cual la cantidad que cobra importancia es la entropía del sistema y para su cálculo es necesario suponer a las componentes de la solución colocadas en las celdas de una red caracterizada por un número de coordinación z . Las componentes de nuestra solución son partículas de solvente y moléculas diatómicas. Las moléculas diatómicas las vamos a modelar como dos esferas del mismo diámetro que no se pueden traslapar y que se encuentran unidas por un enlace químico, al cual llamaremos simplemente enlace; las partículas de solvente son esferas duras y de igual diámetro que el de las componentes de la molécula diatómica.

Una vez definido el modelo para nuestra solución, lo siguiente es escribir la energía libre de Helmholtz F en términos de las variables de estado y minimizarla para encontrar el estado de equilibrio. Las variables de estado que se usan en la aproximación de pares del MVC son de dos tipos: uno es el conjunto de variables de probabilidad para la configuración en un punto que denotaremos por x_i y el otro es el conjunto de variables para la configuración de dos puntos vecinos dadas por y_{ij} . La energía libre F estará entonces en función de estas variables como

$$F(x_i, y_{ij}) = E(y_{ij}) - TS(x_i, y_{ij}), \quad (1)$$

o bien el gran potencial Ω

$$\Omega(x_i, y_{ij}) = E(y_{ij}) - TS(x_i, y_{ij}) - N \sum_i \mu_i \rho_i, \quad (2)$$

donde $E(y_{ij})$ corresponde a la energía, $S(x_i, y_{ij})$ la entropía, N es el número de puntos de la red en el sistema, μ_i y ρ_i son el potencial químico y la densidad de la i -ésima especie, respectivamente, y T es la temperatura absoluta. Nótese que la energía sólo depende de las probabilidades de pares debido a que no hay ningún campo externo.

TABLA I. Factores de peso w_i en sitios de la red.

| i | w_i |
|-----|-------|
| 1 | z |
| 2 | 1 |

TABLA II. Factores de peso para pares conectados $w_{ij}^{(1)}$.

| $i, \setminus j$ | $w_{ij}^{(1)}$ | |
|------------------|----------------|---|
| | 1 | 2 |
| 1 | 1 | 0 |
| 2 | 0 | 0 |

TABLA III. Factores de peso para pares desconectados $w_{ij}^{(2)}$.

| $i, \setminus j$ | $w_{ij}^{(2)}$ | |
|------------------|----------------|-----------|
| | 1 | 2 |
| 1 | $(z - 1)^2$ | $(z - 1)$ |
| 2 | $(z - 1)$ | 1 |

3. VARIABLES

Definimos a la variable x_i como la probabilidad de encontrar en una celda de la red a una componente de soluto ($i = 1$) o bien a una partícula de solvente ($i = 2$). Además de preguntarnos por la probabilidad de encontrar cierta especie de partícula en una celda de la red, nos podemos preguntar por las diversas formas en las que las podemos observar. Como las partículas de solvente no tienen enlace, el número de configuraciones posibles (w_2) para una de las partículas de solvente es 1. Para las componentes del soluto es diferente debido al enlace químico, el número de configuraciones posibles (w_1) en este caso es igual al número de primeros vecinos z . La Tabla I presenta los valores de las distintas configuraciones posibles en función del número de coordinación de la red.

El producto de las configuraciones posibles w_i por las probabilidades de sitio x_i nos da la fracción de la especie x_i y ésta, multiplicada por el número de celdas o sitios del sistema, nos da la concentración en el volumen X_i como

$$X_i = Nx_i = Nw_i x_i. \tag{3}$$

Ahora, consideremos los distintos pares primeros vecinos de sitios dentro de la red. La probabilidad de observar como primeros vecinos a una partícula de la especie i con una de la especie j la denotaremos por $y_{ij}^{(k)}$, donde el superíndice k tiene que ver con el hecho de que si el par observado es conectado ($k = 1$) o desconectado ($k = 2$). Los valores para las distintas configuraciones posibles $w_{ij}^{(k)}$ para cada uno de los distintos pares se muestran en las Tablas II y III.

El producto de las probabilidades de pares $y_{ij}^{(k)}$ por el número de configuraciones $w_{ij}^{(k)}$ nos da la fracción de pares primeros vecinos $y_{ij}^{(k)}$, y a su vez por el número de sitios de la red, nos da la concentración de pares en el volumen $Y_{ij}^{(k)}$:

$$Y_{ij}^{(k)} = Ny_{ij}^{(k)} = Nw_{ij}^{(k)} y_{ij}^{(k)}. \tag{4}$$

TABLA IV. Factores de semi-peso en función de z .

| Semi-pesos | | |
|------------|-------------|-------------|
| i | $w_i^{(1)}$ | $w_i^{(2)}$ |
| 1 | 1 | $(z - 1)$ |
| 2 | 0 | 1 |

Una observación sobre las configuraciones posibles o también llamados factores de peso, es que éstos se pueden descomponer como productos de otros factores denominados semi-pesos como sigue:

$$w_{ij}^{(k)} = w_i^{(k)} w_j^{(k)}; \tag{5}$$

además, se observa que estos factores de semi-peso cumplen con la siguiente propiedad:

$$w_i = w_i^{(1)} + w_i^{(2)}. \tag{6}$$

Los semi-pesos como función del número de coordinación se presentan en la Tabla IV.

4. RESTRICCIONES

Una vez definido el modelo y las variables de estado del sistema, imponemos las restricciones sobre el mismo. El modelo de redes que estamos utilizando nos restringe a considerar solamente el caso cuando el tamaño de las partículas de solvente y el de las componentes del soluto son iguales, de esta manera las celdas de la red estarán ocupadas sólo por una partícula. En este trabajo estamos considerando que las partículas de la solución están infinitamente alejadas de las fronteras del contenedor, dado el singular comportamiento de la distribución de las mismas en esas regiones. Sobre las variables de estado, tenemos las siguientes restricciones.

4.1. Restricción de normalización

Dado que las variables x_i y $y_{ij}^{(k)}$ son variables de probabilidad, éstas deben de estar normalizadas. Para las probabilidades de sitio

$$\sum_i w_i x_i = 1, \tag{7}$$

o bien en términos de las variables de probabilidad de pares

$$\sum_{ijk} w_{ij}^{(k)} y_{ij}^{(k)} = 1. \tag{8}$$

A esta restricción le llamaremos restricción de normalización y le asociaremos un multiplicador de Lagrange λ , el cual se incorpora mediante una ecuación de constricción de la siguiente forma:

$$C_\lambda = \lambda \left(1 - \sum_{ijk} w_{ij}^{(k)} y_{ij}^{(k)} \right). \quad (9)$$

4.2. Restricción de consistencia

La restricción de consistencia tiene que ver con el hecho de que las variables de probabilidad de sitio pueden ser expresadas como una suma de las variables de probabilidad de pares. Por ejemplo, para pares conectados

$$x_i = \sum_j w_j^{(1)} y_{ij}^{(1)}, \quad (10)$$

o bien en términos de pares desconectados como

$$x_i = \sum_j w_j^{(2)} y_{ij}^{(2)}. \quad (11)$$

La ecuación de constricción mediante la cual la igualdad entre las Ecs. (10) y (11) es incorporada y su respectivo multiplicador están dadas por

$$C_\Lambda = \Lambda \sum_{ijk} \delta_i^1 (\delta_k^1 - \delta_k^2) \frac{y_{ij}^{(k)}}{w_i^{(k)}}. \quad (12)$$

4.3. Restricción de composición

La concentración de partículas se fija utilizando el potencial químico μ_i . Para las partículas del soluto la concentración ya vimos que es

$$X_1 = N w_1 x_1, \quad (13)$$

y para las partículas de solvente

$$X_2 = N w_2 x_2. \quad (14)$$

Como no hay vacancias en el sistema, los potenciales químicos no son independientes y su suma es una cantidad constante, la cual podemos escoger sin pérdida de generalidad como la siguiente relación [11]:

$$\mu_1 + \mu_2 = 0. \quad (15)$$

La ecuación de constricción para la composición queda en este caso como sigue:

$$C_\mu = N \sum_{ijk} \mu_i y_{ij}^{(k)} = N \sum_i \mu_i \rho_i. \quad (16)$$

5. POTENCIALES TERMODINÁMICOS

5.1. *Energía libre*

El primer potencial a construir es la energía libre de Helmholtz. Este potencial tiene 2 contribuciones; una que tiene que ver con la energía de interacción de las partículas y otra que tiene que ver con las posibles configuraciones de las mismas o entropía.

La energía de interacción de pares del sistema considerando sólo interacciones a primeros vecinos es

$$\epsilon_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{pares entre partículas de la misma especie,} \\ \epsilon & \text{pares entre partículas de especies diferentes.} \end{cases}$$

Nótese que los pares entre partículas de especies diferentes corresponden a los pares desconectados solvente-soluto. Para un sistema de N puntos de red con un número de coordinación z , tenemos $Nz/2$ pares de partículas. De esto, el total de pares desconectados (solvente-soluto) presentes en la solución es una fracción de $Nz/2$ y está dada por

$$\frac{Nz}{2} (w_{12}^{(2)} y_{12}^{(2)} + w_{21}^{(2)} y_{21}^{(2)}); \quad (17)$$

considerando que cada par contribuye a la energía total con una cantidad ϵ la energía total del sistema será

$$E = \frac{Nz}{2} \sum_{ijk} \epsilon_{ij} y_{ij}^{(k)}. \quad (18)$$

Para el cálculo de la entropía usaremos la técnica del MVC en la aproximación de pares, la cual se deriva de la expresión que cuenta el número de configuraciones en un sistema binario [9]. El número de configuraciones se contabiliza acomodando inicialmente en forma descorrelacionada (o independiente) los sitios de la red, los cuales son posteriormente correlacionados o corregidos por factores de pares debido a que los sitios de la red no son independientes, una descripción detallada de esto puede encontrarse en la Ref. [10]. La formulación anterior ha sido usada recientemente en sistemas poliméricos en solución y en cercanía de superficies. Para nuestro sistema, el número de configuraciones queda expresado de la siguiente forma [8,9]:

$$W = \frac{\left[\prod_{i=1}^k (Nw_i x_i)! \right]^{(z-1)}}{\left[\prod_{i=1}^k \prod_{j=1}^k (Nw_{ij}^{(k)} y_{ij}^{(k)})! \right]^{z/2} [N!]^{(z-2)/2}}. \quad (19)$$

La expresión para la entropía por partícula se relaciona con el número de configuraciones por la ecuación

$$S = k_B \ln W, \quad (20)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Aplicando logaritmo natural a la expresión para W y usando la aproximación de Stirling tenemos que la entropía está dada en forma aproximada por

$$S = k_B N \left(\frac{z}{2} - 1 + \sum_i (z-1) w_i \mathcal{L}(x_i) - \frac{z}{2} \sum_{ijk} w_{ij}^{(k)} \mathcal{L}(y_{ij}^{(k)}) \right); \quad (21)$$

ecuación que es equivalente a la aproximación cuasi-química de Guggenheim [3] y donde el término $\mathcal{L}(v)$ es

$$\mathcal{L}(v) = v(\ln(v) - 1). \quad (22)$$

Con estas dos cantidades definidas, la energía libre de Helmholtz F queda como sigue:

$$\frac{F}{N} = \frac{z}{2} \sum_{ijk} \epsilon_{ij} w_{ij}^{(k)} y_{ij}^{(k)} - k_B T \left(\frac{z}{2} - 1 + \sum_i (z-1) w_i \mathcal{L}(x_i) - \frac{z}{2} \sum_{ijk} w_{ij}^{(k)} \mathcal{L}(y_{ij}^{(k)}) \right). \quad (23)$$

5.2. Gran potencial

Construir el gran potencial es inmediato, ya que éste se encuentra expresado en términos de la energía libre F de la siguiente forma:

$$\Omega = F - N \sum_i \mu_i \rho_i. \quad (24)$$

6. RESULTADOS

6.1. Presión osmótica

Usando la aproximación de pares del MVC, podemos derivar la ecuación de estado de la solución. La presión osmótica Π la calculamos a partir de la energía libre F como sigue:

$$\Pi = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (25)$$

donde V es el volumen del sistema y la derivada se calcula manteniendo la temperatura y el número de partículas constante. La ecuación de estado resulta ser

$$\frac{\Pi V_0}{k_B T} = (z-1) \ln x_2 - \frac{z}{2} \ln y_{22}^{(2)}, \quad (26)$$

donde x_2 es la concentración de solvente, $y_{22}^{(2)}$ es la probabilidad de pares desconectados entre dos partículas de solvente y V_o es el volumen de una celda de la red. Un desarrollo de esta expresión en potencias de la concentración de soluto ρ es el siguiente:

$$\frac{\Pi V_0}{k_B T \rho} = \frac{1}{2} + \frac{61 - 50 \exp(2j)}{24} \rho + \frac{971 - 1650 \exp(2j) + 750 \exp(4j)}{216} \rho^2 + \frac{12481 - 36300 \exp(2j) + 36750 \exp(4j) - 12500 \exp(6j)}{1728} \rho^3 + \dots, \quad (27)$$

donde j está dado por $\epsilon/k_B T$.

Para poder identificar de la expresión anterior los coeficientes del virial, definiremos una función de la forma

$$g(\rho) = \frac{\Pi V_0 L}{k_B T \rho}, \quad (28)$$

donde L es la longitud del soluto y se mide contando el número de componentes de la molécula o monómeros. La función $g(\rho)$ tiende a 1 cuando tomamos el límite de bajas concentraciones, caso en el cual la solución se comporta como gas ideal. Directamente de ella, podemos identificar los coeficientes del virial como función de la temperatura, longitud de la molécula y del número de coordinación de la red. La función $g(\rho)$ para diferentes temperaturas se muestra en la Fig. 1 para el caso de una red cúbica simple ($z = 6$) y varias temperaturas. Es importante notar que la función $g(\rho)$ presenta para una determinada temperatura un comportamiento prácticamente horizontal para un intervalo de concentraciones, esta temperatura, comúnmente llamada temperatura Θ , se presenta cuando el segundo coeficiente del virial se anula, de la Ec. (27) obtenemos que $k_B \Theta / \epsilon = 10.06$. La importancia de la temperatura Θ es que en ese punto los efectos de exclusión de volumen se cancelan y el sistema presenta un comportamiento de "gas ideal" en una muy amplia región de concentraciones. La termodinámica de la mezcla en la cercanía del punto Θ se vuelve trivial debido a que las correcciones a la ecuación para $g(\rho)$ resultan de segundo orden en la concentración ($g(\rho) \approx 1 - 0.172\rho^2$).

El comportamiento de gas ideal de la solución lo obtenemos cuando consideramos el límite de no interacción o temperatura infinita; con esto, la ecuación de estado desarrollando el logaritmo a primer orden es la siguiente:

$$\frac{\Pi V_0}{k_B T \rho} \simeq \frac{1}{2}, \quad (29)$$

la cual coincide con la ecuación de Flory [1] para moléculas diatómicas ($L = 2$) en el límite de bajas concentraciones.

El comportamiento con la concentración de la función $g(\rho)$ obtenida usando el MVC y la teoría de Flory se muestra en las Figs. 2 y 3. En la Fig. 2 podemos ver que las diferencias mas notables están en la región intermedia de concentración y que dichas diferencias se desvanecen al aumentar la temperatura como se muestra en la Fig. 3. La diferencia que se aprecia entre ambas aproximaciones estriba en que la escala de temperaturas está fijada por la temperatura crítica, la cual es diferente en ambas aproximaciones. Siendo la temperatura de Flory mayor que la calculada usando el MVC, podemos decir que los cálculos de Flory corresponden a un sistema "relativamente más frío".

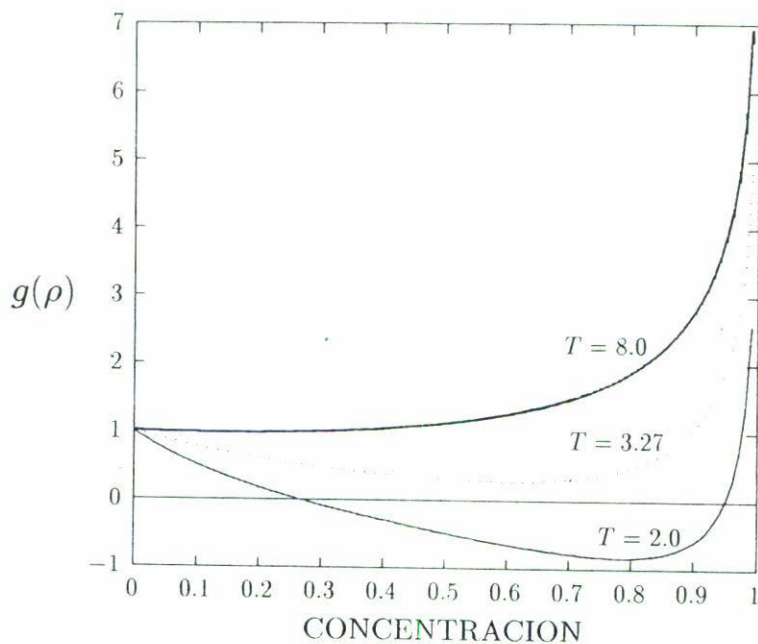


FIGURA 1. La función $g(\rho)$ para diferentes temperaturas de la solución, $z = 6$.

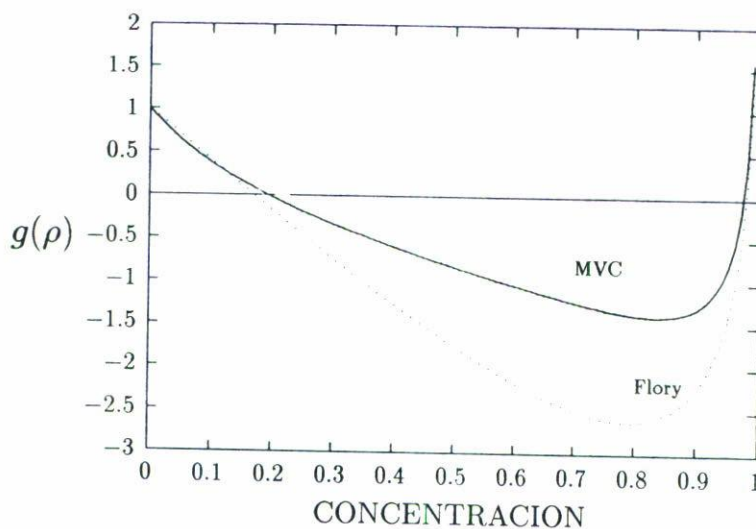


FIGURA 2. La función $g(\rho)$ dada por la teoría de Flory y por el MVC para $T = 1.7$, $z = 6$.

6.2. Diagrama de fases

Las condiciones para el estado de equilibrio entre dos fases en un sistema binario se expresan por la igualdad de los potenciales químicos y del gran potencial en ambas fases [13]:

$$\mu_1 = \mu'_1 \quad \text{y} \quad \Omega = \Omega', \quad (30)$$

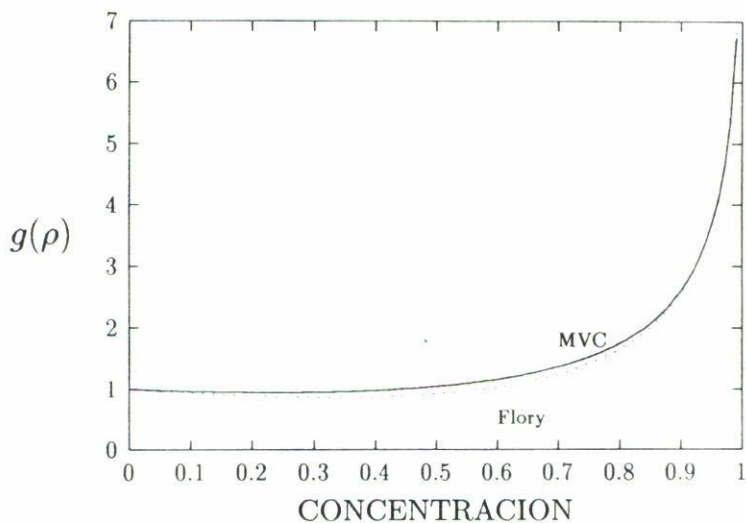


FIGURA 3. La función $g(\rho)$ dada por la teoría de Flory y por el MVC para $T = 7.0$, $z = 6$.

donde la prima se utiliza para la fase de alta concentración y el subíndice uno especifica equilibrio con respecto al soluto. Aunque la condición anterior puede utilizarse en el cálculo de los diagramas de fase, en este trabajo se usa la construcción de Maxwell en el potencial químico debido a la simplicidad numérica como se verá mas adelante. A diferencia de la formulación con la energía libre, cuando el gran potencial Ω es usado no se requiere que el número de partículas esté fijo. El estado de equilibrio se obtiene ahora minimizando el gran potencial Ω en vez de la energía libre F , manteniendo el potencial químico constante. Para este sistema en particular Ω está dado como

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{N} = & \frac{z}{2} \sum_{ijk} \epsilon_{ij} y_{ij}^{(k)} - k_B T \left(\frac{z}{2} - 1 + \sum_i (z-1) \mathcal{L}(x_i) - \frac{z}{2} \sum_{ijk} \mathcal{L}(y_{ij}^{(k)}) \right) \\ & + \lambda \left(1 - \sum_{ijk} y_{ij}^{(k)} \right) + \Lambda \sum_{ijk} \delta_i^1 (\delta_k^1 - \delta_k^2) \frac{y_{ij}^{(k)}}{w_i^{(k)}} - \sum_{ijk} \mu_i y_{ij}^{(k)}, \end{aligned} \quad (31)$$

en donde hemos tomado en cuenta las restricciones sobre las variables de estado. El estado de equilibrio para la solución, lo encontramos como el mínimo del gran potencial para valores dados de la energía de interacción ϵ , la temperatura y el potencial químico. El estado de equilibrio está dado por

$$\frac{\partial \Omega}{\partial y_{ij}^{(k)}} = 0. \quad (32)$$

El valor de nuestras variables en el estado de equilibrio es

$$y_{ij}^{(k)} = (x_i x_j)^{(z-1)/z} \exp \left(\frac{1}{k_B T z} \left(\mu_i + \mu_j + 2\lambda - z\epsilon_{ij} - \Lambda(\delta_k^1 - \delta_k^2) \left(\frac{\delta_i^1}{w_i^{(k)}} + \frac{\delta_j^1}{w_j^{(k)}} \right) \right) \right). \quad (33)$$

Conocida la forma de las variables de estado en equilibrio podemos calcular los multiplicadores de Lagrange.

6.2.1. Multiplicador de normalización

El multiplicador de normalización, el cual resulta ser el gran potencial del sistema [14], tiene la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{k_B T z}{2} \ln \left[\frac{y_{12}^{(2)} \exp(j)}{(x_1 x_2)^{(z-1)/z}} \left(\frac{y_{11}^{(1)}}{y_{11}^{(2)}} \right)^{1/2z} \right], \quad (34)$$

y su comportamiento con la concentración se muestra en la Fig. 4. En esta figura la presencia de los dos máximos revela que no existe una completa miscibilidad entre las componentes de la solución y por lo tanto está presente una separación de fases, las concentraciones que localizan a los máximos son las concentraciones coexistentes y los puntos situados entre el máximo y el mínimo son estados de equilibrio inestables del sistema. A medida que aumenta la temperatura, los dos máximos tienden a hacerse cada vez menos pronunciados hasta que se obtiene un solo máximo, lo anterior habla entonces de una completa miscibilidad entre las componentes de la solución.

6.2.2. Multiplicador de consistencia

El multiplicador de consistencia está dado por

$$\Lambda = \frac{k_B T z}{2} \left(\frac{w_1^{(1)} w_1^{(2)}}{w_1} \right) \ln \left(\frac{y_{11}^{(2)}}{y_{11}^{(1)}} \right), \quad (35)$$

el cual no tiene un significado físico simple de interpretar.

6.2.3. Multiplicador de composición

El multiplicador de composición, que resulta ser el potencial químico, tiene la siguiente forma:

$$\mu_1 = \frac{k_B T z}{4} \ln \left[\left(\frac{y_{11}^{(2)}}{y_{22}^{(2)}} \right) \left(\frac{y_{11}^{(1)}}{y_{11}^{(2)}} \right)^{1/z} \left(\frac{x_2}{x_1} \right)^{2(z-1)/z} \right]. \quad (36)$$

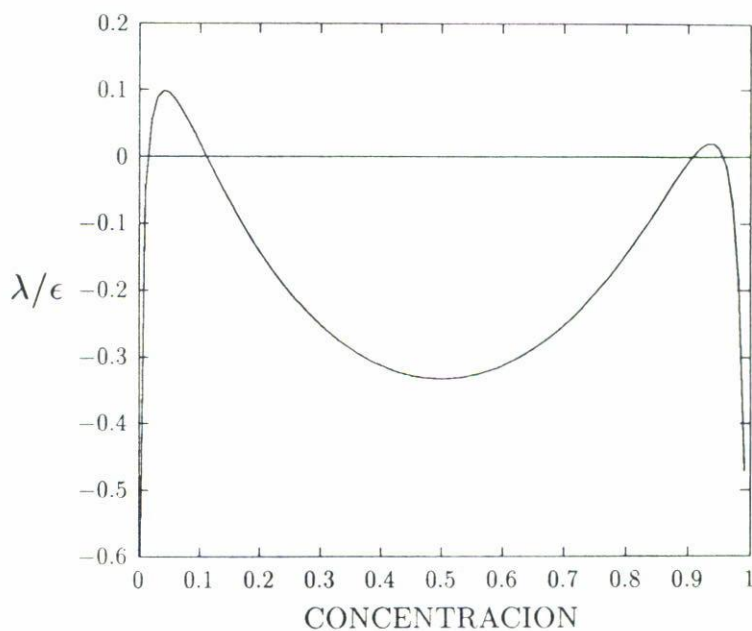


FIGURA 4. Comportamiento del multiplicador de normalización λ como función de la concentración, $T = 0.7$, $z = 6$.

El comportamiento de este potencial para una temperatura de $T = 2.4$ se muestra a continuación en la Fig. 5. Al igual que en el caso de la presión osmótica, el potencial químico es una función creciente con la concentración, sin embargo, como podemos apreciar en la figura anterior, para una temperatura de 1.7 se observa un máximo y un mínimo para $\mu_1(\rho)$; estados situados antes del máximo y después del mínimo son físicamente posibles para el sistema, pero aquellos situados entre el máximo y el mínimo son el resultado de la aproximación que estamos usando. A medida que aumentamos la temperatura se observa que el máximo y el mínimo de la curva se van haciendo cada vez menos pronunciados, hasta que para temperaturas altas ($T = 7$) $\mu_1(\rho)$ se convierte en una función creciente con la concentración, el cual es el comportamiento esperado.

6.2.4. Diagrama de fases

Usando las curvas para el potencial químico y la condición sobre el mismo para el equilibrio entre dos fases, formaremos el diagrama de fases de la solución y veremos si el máximo del mismo (ρ_c, T_c) coincide con el cálculo teórico hecho por Flory [1]. El procedimiento a seguir es el siguiente; para cada isoterma del potencial químico los estados que se encuentran entre el máximo y el mínimo de la curva no son físicamente posibles para la solución; lo que se hace, entonces, para corregir este comportamiento es una construcción de Maxwell para cada isoterma donde la región plana resultante representa estados de equilibrio inestable y las concentraciones coexistentes están dadas por los límites de la misma. El resultado de este procedimiento lo podemos ver en la Fig. 6, donde se muestra la forma del diagrama de fases.

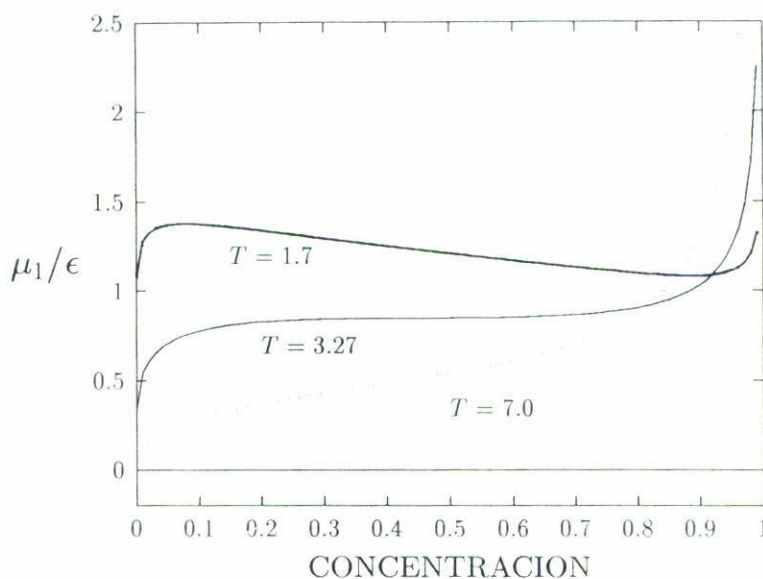


FIGURA 5. Comportamiento del potencial químico con la concentración para temperaturas de $T = 1.7$, $T = 3.2$ y $T = 7.0$, $z = 6$.

La asimetría en el diagrama de fases (el cual es un efecto debido a la diferencia de tamaño de las moléculas involucradas) se puede apreciar y se ve que la concentración crítica que localiza el máximo tiene un valor aproximado de 0.42. Este valor coincide aproximadamente con el que se obtiene de la teoría de Flory, el cual da un valor para ρ_c de 0.41. El máximo de la curva binodal se alcanza para una temperatura aproximadamente de 3.27; el cálculo de Flory da un valor de 4.1, el cual es un valor muy alto para este tipo de sistemas [3].

7. CONCLUSIONES

Como podemos apreciar, el empleo del método de variación de cúmulos nos ha permitido obtener toda la termodinámica de la solución; desde el cálculo de la ecuación de estado hasta la construcción de su diagrama de fases. Los resultados que se han obtenido los hemos comparado con la teoría de Flory. Para el caso de la ecuación de estado se logró obtener un desarrollo del virial en potencias de la concentración de soluto y se encontró que ésta coincide con la expresión calculada por Flory en el límite de bajas concentraciones. En el cálculo del diagrama de fases observamos que el valor para la concentración crítica que se obtuvo ($\rho_c \approx 0.42$) coincide aproximadamente con el valor predicho por la teoría de Flory ($\rho_c = 0.41$) y que el valor para T_c da una mejor estimación de la temperatura crítica del sistema [14]. Finalmente, vale la pena mencionar que esta formulación se ha aplicado recientemente en forma exitosa a problemas de adsorción de polímeros con distintas arquitecturas sobre superficies planas [15].

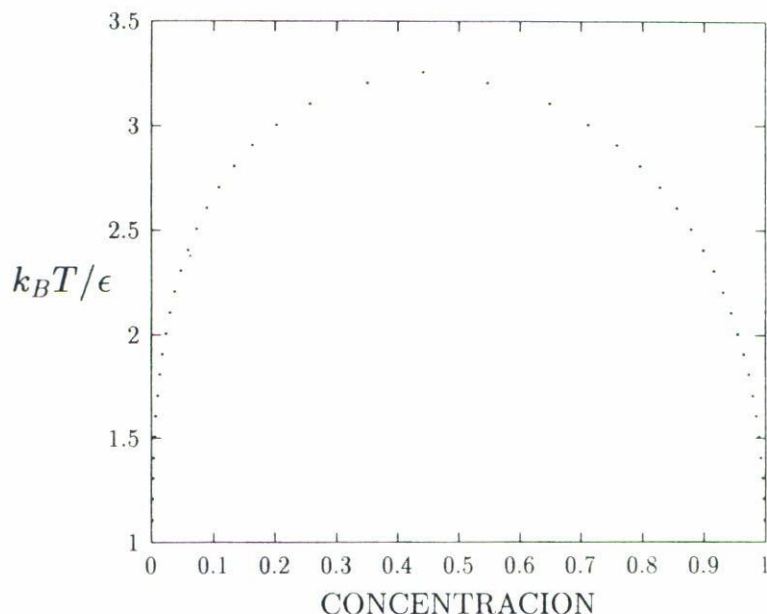


FIGURA 6. En este diagrama de fases, puntos dentro de la curva cóncava representan estados de equilibrio inestable de la solución y las concentraciones coexistentes para una temperatura dada se encuentran sobre la misma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen cordialmente al CONACyT, el cual apoya a través del proyecto 1774-E9210.

REFERENCIAS

1. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 660; **10** (1942) 51; **12** (1944) 425.
2. M.L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 440.
3. E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, NY (1952).
4. G.H. Wannier, *Statistical Physics*, Dover, NY (1987).
5. K.F. Freed and M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2194.
6. D.S. McKenzie, *Physics Reports* **27** (1976) 35.
7. K.H. Meyer, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **44** (1939) 383.
8. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81** (1951) 988.
9. Y. Takagi, *Proc. Phys. Math. Japan* **23** (1941) 44.
10. F. de J. Guevara-Rodriguez and F. Aguilera-Granja, Continuous Formulation in the pair approximation of the Cluster Variation Method, *Lectures on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, M. Costas, R. Rodriguez and A.L. Benavides (eds.), World Scientific, Singapore (1994) p. 106.
11. F. Aguilera-Granja and R. Kikuchi, *Physica A* **176** (1991) 514; **182** (1992) 331.
12. M. Kurata, M. Tamura and T. Watari, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 991.
13. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Parte 1, Pergamon Press, NY (1981).
14. F. Guevara-Rodriguez, F. Aguilera-Granja and R. Kikuchi, *J. de Physique II* **4** (1994) 589.
15. F. Aguilera-Granja and R. Kikuchi, *J. Phys. II* **4** (1994) 1651.