

INMISCIBILIDAD GAS-GAS EN MEZCLAS BINARIAS DE LENNARD-JONES EN DOS DIMENSIONES

O.H. Scalise*

Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (IFLYSIB) – (CICPBA- CONICET- UNLP)
CC 565- La Plata (1900) - Argentina
e-mail: ohs@iflysib.unlp.edu.ar

En este trabajo se investiga si una mezcla binaria fluida de Lennard-Jones en dos dimensiones (2D) presenta el tipo de equilibrio de fases que se ha observado experimentalmente en mezclas binarias en tres dimensiones (3D) y que es conocido como inmiscibilidad gas-gas. Los resultados obtenidos muestran que el sistema en 2D presenta los dos tipos de equilibrio de fases observados experimentalmente en mezclas binarias fluidas en 3D. No existen, a la fecha, resultados similares en la literatura para realizar la comparación con los que aquí se presentan

It is investigated whether a Lennard-Jones binary mixture in two dimensions (2D) presents phase equilibrium diagrams known as gas-gas equilibrium observed experimentally in three-dimensional (3D) fluid binary mixtures. The two different types of gas-gas immiscibility experimentally found for 3D real binary mixtures are predicted for 2D binary mixtures. Neither similar studies nor experimental data have been reported so far on 2D binary mixtures showing the phase equilibrium presented in this work.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio teórico de equilibrio de fases de mezclas binarias fluidas ha resultado ser un campo de investigación muy interesante y útil. Puede proporcionar, por ejemplo, información sobre la relación existente entre fuerzas intermoleculares y diferentes tipos de transiciones de fases que tienen lugar en las mezclas binarias fluidas.

Este trabajo es parte de un proyecto cuya meta consiste en, partiendo de las interacciones entre las moléculas, describir el comportamiento de fases de mezclas fluidas que conforman monocapas. En general, el comportamiento de fases de monocapas puede pensarse como un ejemplo de fenómeno cooperativo cuasi-bidimensional⁽¹⁾. Este tipo de estudio, como el que aquí se presenta, espera contribuir a describir el comportamiento de fases de dos fluidos que conforman mezclas fluidas cuasi-bidimensionales. Si bien existe una gran cantidad de información experimental en este campo de estudio, es para el caso de fluidos puros.

En la interfase agua-aire, por ejemplo, los lípidos y proteínas que conforman monocapas poseen propiedades superficiales activas. Las mismas, están asociadas con la naturaleza dual de las moléculas (hidrófila e hidrofóbica). Estas moléculas tienen 'una cabeza' polar (hidrófila) a la cual se adhieren 'las colas' que son cadenas de alcanos (hidrofóbicas). Es precisamente la parte hidrofóbica de la molécula que juega un papel de menor importancia en el equilibrio de fases ya que las interacciones tienen lugar fuera del plano. Por tal razón, una suposición simple pero razonable para el estudio de estos sistemas consiste en

no considerar las interacciones fuera del plano que constituye la interfase. Esto es lo mismo que decir que solo las interacciones laterales entre moléculas en dicho plano prevalecen: modelo molecular bidimensional (2D). En un trabajo anterior⁽²⁾, hemos supuesto que una monocapa fluida que conforma una mezcla binaria, se puede pensar como un sistema de discos rígidos iguales que interactúan vía el potencial de Lennard Jones (LJ), (2D-LJ), y consideramos conveniente utilizar la teoría de perturbaciones termodinámica (TPT) como una aproximación válida para estudiar el equilibrio de fases fluidas de tales sistemas. El fluido de referencia utilizado en la TPT es el que corresponde a un sistema de discos rígidos (HD)⁽³⁾ de igual diámetro. Además, hemos supuesto que el sistema obedece las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot y consideramos que la clasificación de Scott y Konynenburg (SK)⁽⁴⁾ propuesta para las mezclas binarias fluidas reales puede utilizarse para mezclas binarias fluidas en dos dimensiones (2D-LJ). Esta clasificación proporciona información sobre la relación entre fuerzas intermoleculares y los tipos diferentes de transiciones de fase que tienen lugar en las mezclas binarias fluidas reales. SK los han clasificado en seis Tipos principales de diagramas de fases. Aparte de esos diagramas de fases observados en los sistemas reales, recientes estudios han predicho los Tipos Vm, VII y VIII. (ver ref. 5, 6, 7 y 8).

Para mezclas binarias 2D-LJ se realizaron cálculos de las curvas críticas en el espacio termodinámico de la presión (P), la temperatura (T) y composición (X) para los valores diferentes de los pozos potenciales de LJ⁽²⁾. Las proyecciones del P-T del corte de las superficies P-T-X con planos a X=cte., mostraron, un

* Investigador Científico, CICPBA.

comportamiento similar al encontrado en las mezclas binarias reales ⁽⁹⁾. Un trabajo siguiente ⁽¹⁰⁾, mostró la superficie termodinámica P-T-X para el Tipo I (ver Fig. 1d) de las mezclas binarias 2D-LJ. Se encontró un comportamiento similar al obtenido experimentalmente para las mezclas binarias reales ⁽⁹⁾. Recientemente ⁽¹¹⁾, sin embargo buscando la transición de diagramas de fase del Tipo III al Tipo IV observadas en las mezclas binarias fluidas reales, encontramos que para la mezcla 2D-LJ la transición que tiene lugar es del Tipo III al Tipo I. Era de interés entonces verificar si esferas rígidas iguales interactuando a través del potencial de LJ mostraban tal transición entre los diagramas de fases. El resultado fue que precisamente es así y las conclusiones fueron que interacciones radiales en mezclas binarias tanto en 2D como en 3D no resultan suficientes para describir el Tipo IV de diagrama de fases en mezclas binarias reales. Este trabajo ha sido presentado recientemente en el GPD3 ⁽¹²⁾.

En el presente trabajo se investiga si las transiciones de fases que muestran equilibrio gas-gas de mezclas binarias 2D-LJ son descritas por la teoría. Los resultados muestran que el sistema de discos rígidos interactuando a través del potencial de LJ presenta tal comportamiento de fases.

Brevemente en la próxima sección se presenta el esquema teórico utilizado. En la Sec. III se presentan los resultados; en la Sec IV las discusiones y finalmente en la Sec. V se presentan las conclusiones.

II. TEORIA

El potencial entre dos partículas de componentes α y β que interactúan en un plano a través del potencial de LJ, se puede escribir como

$$u_{\alpha\beta}(r_{12}) = u_{\alpha\beta}^0(r_{12}) + u_{\alpha\beta}^{LJ}(r_{12}) \quad (1)$$

donde r , es la distancia entre el centro de la partícula 1 de la especie α , al centro de la partícula 2 de la especie β ; $u_{\alpha\beta}^0(r)$ es el potencial de interacción correspondiente al sistema de referencia de discos rígidos y $u_{\alpha\beta}^{LJ}(r)$ es el potencial de LJ. Además, suponemos que los diámetros efectivos de las moléculas de las dos especies coinciden con el valor para el cual el potencial de LJ se anula, $\sigma_{\alpha\beta}$. Considerando, además, que las reglas de combinación propuesta por Lorentz-Berthelot son validas para la mezcla de discos interactuantes, tenemos:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \sigma_{\beta\beta} = \sigma_{\alpha\beta} = \sigma \quad ; \quad \epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta})^{1/2} \quad (2)$$

Al segundo orden en la Teoría de Perturbaciones Termodinámica (TPT) ⁽¹³⁾, la energía libre de Helmholtz (HFE) A , para la mezcla binaria es:

$$A \equiv A_0 + A_1 + A_2 = A_0 + A_P, \quad (3)$$

donde A_0 es la HFE del sistema de referencia de discos rígidos y A_P es la contribución a la energía libre total del sistema de discos interactuantes que proviene de los términos de primero y segundo orden del desarrollo perturbativo.

En este trabajo, utilizamos para el sistema de referencia la ecuación de estado (EOS) generalizada de Carnahan-Starling (GCS) propuesta por González et al. ⁽³⁾. Al integrar la EOS, del sistema de referencia se obtiene la energía libre de exceso de Helmholtz ,

$$\Delta A_{HD}^* = \frac{A_{HD} - A^{id}}{N k_B T} \quad (4)$$

donde A^{id} es la energía libre de Helmholtz correspondiente al gas ideal.

La energía libre de Helmholtz para una mezcla binaria de N moléculas interactuantes sobre un plano y concentración x_α para la componente α , esta dada por

la Eq. (3), pero donde ahora $A_P^* = \frac{A_P}{N k_B T}$ es el

aproximante de Padé ⁽¹⁴⁾, $A_P^* = \frac{A_{1LJ}^*}{1 - \frac{A_{2LJ}^*}{A_{1LJ}^*}}$ con ⁽¹⁵⁾,

$$\beta A_{1LJ} / N = \pi \beta \rho \int_0^\infty r u^{(LJ)}(r) g^{(0)}(r) dr =$$

$$A_{1LJ}^* = \frac{4\pi\rho^*}{T^*} \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta \epsilon_{\alpha,\beta}^* [I_2^{(12)}(\rho^*) - I_2^{(6)}(\rho^*)], \quad \alpha, \beta = 1, 2; \quad (5)$$

$$A_{2LJ}^* = -\frac{\beta\rho^2}{4} \int [u^{(LJ)}(r)]^2 kT \frac{\partial}{\partial \rho} \{ \rho g_2^{(0)}(r) \}_{(0)} 2\pi r dr =$$

$$A_{2LJ}^* = -\frac{8\pi\rho^*}{T^*} \left(\frac{\partial \rho^{(6)}}{\partial \rho^*} \right)^{-1} \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta \epsilon_{\alpha,\beta}^* \frac{\partial}{\partial \rho^*} \{ \rho^* [I_2^{(24)}(\rho^*) - I_2^{(18)}(\rho^*)], \quad (6)$$

para, α y $\beta = 1, 2$; $X_2 = X = (1 - X_1)$. $P^{(0)}$ es la presión del sistema de referencia de discos rígidos ⁽³⁾. En las Eqs. (5) y (6) se utilizan las siguientes variables reducidas (con σ como unidad de longitud y ϵ_{22} como unidad de energía), para la densidad $\rho^* = N\sigma^2 / A$, temperatura $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{22}}$, presión $P^* = P\sigma^2 / \epsilon_{22}$ y valores correspondientes a las profundidades del pozo de los potenciales de Lennard-Jones $\epsilon_{\alpha\beta}^* = \frac{\epsilon_{\alpha\beta}}{\epsilon_{22}}$. Los

símbolos $I^{(n)}$, representan a las integrales:

$$I^{(n)}(\rho^*) = \int_0^\infty dr^* g_{\alpha\beta}^{HD}(r^*) r^{*-(n-1)}, \quad r^* = r / \sigma \quad (7)$$

$g_{\alpha\beta}^{HD}(r)$, son las funciones de distribución de discos rígidos de la mezcla binaria. Al considerar que los discos tienen diámetros iguales, las funciones de distribución se reducen a:

$$g_{11}^{HD}(r) = g_{22}^{HD}(r) = g_{12}^{HD}(r) = g^{HD}(r)$$

Partiendo de la ELH dada por la Ec. (3), y teniendo en cuenta que,

$$G^*(T^*, P^*, x) = A^* + P^* / \rho^* T^* ;$$

$$P^*(T^*, x, \rho^*) = A^* + \rho^{*2} T^* \left(\frac{\partial A^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*, x} \quad (8),$$

las ecuaciones a resolver numéricamente son las que siguen, para, respectivamente:

a) Puntos críticos de las sustancias puras,

$$\left(\frac{\partial P^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*} = \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial \rho^{*2}} \right)_{T^*} = 0; \left(\frac{\partial^3 P^*}{\partial \rho^{*3}} \right)_{T^*} < 0 \quad (9),$$

b) Curvas de equilibrio de fases,

$$\mu_i(\rho^{(a)}, x^{(a)}, P^{(a)}, T^{(a)}) = \mu_i(\rho^{(b)}, x^{(b)}, P^{(b)}, T^{(b)});$$

$$P^{(a)} = P^{(b)} = P; T^{(a)} = T^{(b)} = T \quad (10),$$

c) Puntos críticos de la mezcla,

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial x^2} \right)_{P^*, T^*} = 0, \left(\frac{\partial^3 G^*}{\partial x^3} \right)_{P^*, T^*} = 0, \left(\frac{\partial^4 G^*}{\partial x^4} \right)_{P^*, T^*} > 0 \quad (11).$$

III. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con el esquema teórico de la Sec. II para mezclas binarias fluidas de discos rígidos iguales que interactúan a través del potencial de L-J.

A efectos de investigar el comportamiento crítico y los tipos diferentes de transiciones que pueden tener lugar en las mezclas binarias fluidas 2D-LJ, se realizaron cálculos numéricos de a) los puntos críticos y de las curvas de presión de vapor de las componentes puras y; b) de las curvas críticas y curvas de equilibrio fases de mezclas binarias usando las ecuaciones de la Sec. II.

Cuando los componentes de las mezclas reales no difieren demasiado en el tamaño y/o polaridad, la mezcla desarrolla el Tipo III^(4,9). Diferentes tipos de curvas críticas se observan en mezclas binarias que muestran el Tipo III.

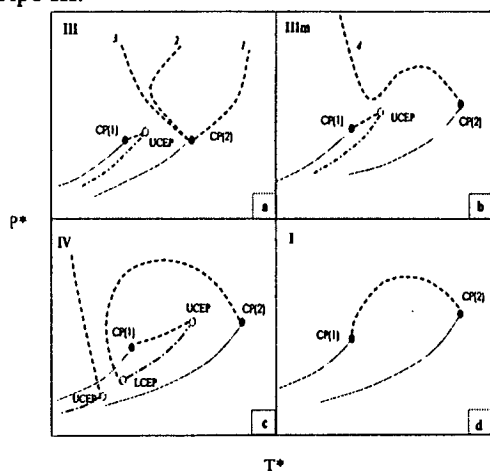


Figura 1. Proyección $P^* - T^*$ de los diagramas de fases de mezclas binarias. Los Tipos mostrados son diagramas de Tipo III en Fig. 1a); Tipo IIIIm en Fig. 1b); Tipo IV en Fig. 1c) y

Tipo I en Fig. 1d). (●) son puntos críticos CP (1) y CP (2) y (—) son las curvas de presiones vapor de las componentes puras. (- - -) son las curvas críticas y (- . - . -) las curvas de fase gas-líquido-líquido de la mezcla binaria. (○) son los puntos críticos finales, superior (UCEP) e inferior (LCEP) respectivamente, de la mezcla binaria.

En la Fig. 1a, esquemáticamente se muestran las proyecciones P-T de curvas críticas para el Tipo III emergiendo del punto crítico de la componente menos volátil CP(2). En la Fig. 1a la curva crítica puede a) al aumentar la temperatura elevarse hacia la zona de altas presiones (equilibrio gas-gas del Tipo I, GG(I)); b1) tomar valores crecientes en la presión pasando por un valor mínimo en la temperatura; b2) presentar una pendiente negativa en el plano P-T y elevarse hacia la región de altas presiones (equilibrio gas-gas del Tipo II, GG(II)) y; c) presentar una pendiente negativa en el plano P-T, pasando por valores máximo y mínimo de la presión, para luego elevarse hacia la zona de altas presiones, (ver Fig. 1b).

Dado que las componentes de mezclas binarias de discos rígidos iguales interactuando a través del potencial de L-J (2D-LJ) sólo difieren en los valores de profundidades de los potenciales de L-J, el único parámetro ajustable en los cálculos es $\epsilon_{11}^* = \epsilon_{11} / \epsilon_{22}$.

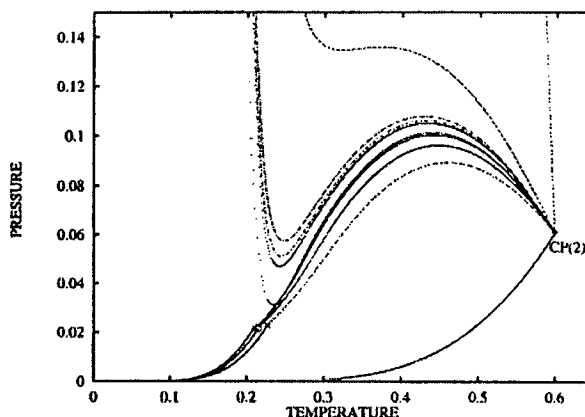


Figura 2. Proyección $P^* - T^*$ de las curvas críticas de mezclas binarias de Lennard-Jones para distintos valores de ϵ_{11}^* . Las curvas críticas que emergen en CP(2) y se muestran de derecha a izquierda corresponden a valores del $\epsilon_{11}^* = 0.005$ hasta 0.5.

La Fig. 2 muestra las curvas críticas obtenidas para distintos valores de ϵ_{11}^* desde $\epsilon_{11}^* = 0.005$ hasta $\epsilon_{11}^* = 0.50$. Como se observa, a medida que la parte inferior de la curva crítica se acerca a la zona cercana donde se encuentra el punto crítico CP (1) para la componente más volátil de las mezclas binarias 2D-LJ, esto es, a medida que disminuyen los valores de P y T (ver curva 4 en Fig. 1b) la curva crítica no se divide en dos ramas como se ha observado experimentalmente⁽⁹⁾. Los resultados obtenidos muestran que la curva crítica finaliza en CP (1). Este tipo de comportamiento es el que corresponde al observado en mezclas binarias reales que desarrollan el Tipo I⁽⁹⁾ (ver Fig. 1d). Este último

resultado coincide con el que recientemente se obtuviera ⁽¹²⁾ para mezclas de esferas rígidas interactuando en 3D según el potencial de L-J, pero difiere con los resultados experimentales ⁽⁹⁾ y con los que teóricamente se obtuvieron ⁽¹⁶⁾ para los sistemas binarios dipolares en 3D.

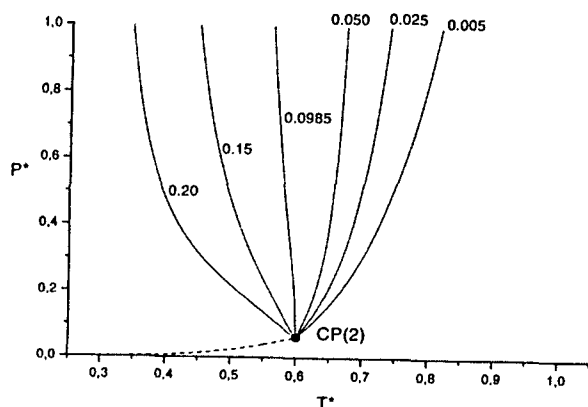


Figura 3. Proyección $P^* - T^*$ de las curvas críticas de mezclas binarias 2D-LJ que presentan equilibrio GG(I) y GG(II). Los valores indicados corresponden al parámetro ϵ_{11}^* ; (ver texto).

En Fig.3 se muestran las curvas críticas para mezclas binarias 2D-LJ. Como se observa, sólo un tipo del comportamiento GG(II) no es predicho por la teoría, (ver curva 2 en Fig. 1a).

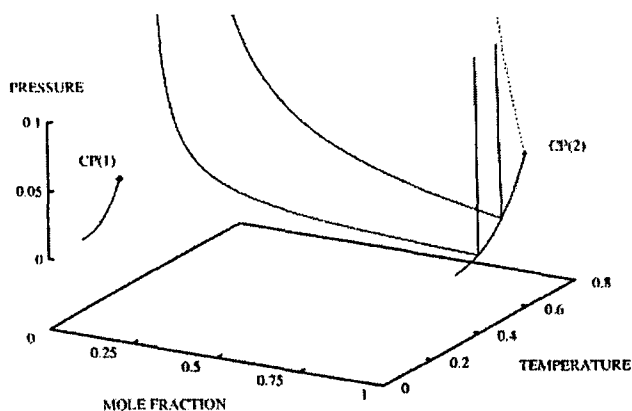


Figura 4. Superficie termodinámica $P^* - T^* - X$ de las curvas de fase de mezclas binarias 2D-LJ que presentan equilibrio gas-gas; (ver texto).

En la Fig.4 se presentan resultados preliminares de las curvas de fase (isotermas) a $T^* = 0.4$ y 0.5 para la mezcla binaria 2D-LJ correspondiente a $\epsilon_{11}^* = 0.005$ la cual muestra el equilibrio GG(I). Como se observa, las curvas de fase presentan un comportamiento análogo al que presentan las mezclas binarias en 3D, ⁽⁹⁾.

IV. DISCUSIÓN

En este trabajo hemos investigado el comportamiento crítico de la mezcla binaria de fluidos conformados por moléculas que interactúan según el potencial de LJ mediante la aplicación de un esquema teórico enmarcado en la TPT que desarrolláramos previamente ⁽²⁾. Las curvas críticas calculadas muestran un comportamiento análogo al que se observa experimentalmente y presenta una mezcla binaria de fluidos en tres dimensiones ⁽¹⁵⁾

Los resultados de los cálculos obtenidos mostrados en la Fig. 2, presentan el comportamiento crítico conocido como Tipo III ^(4,9) (ver Fig. 1a y 1b) como una función del cociente de los valores correspondientes a los pozos de potenciales LJ de los componentes de la mezcla. Dicho comportamiento ha sido observado en mezclas binarias en 3D ⁽⁹⁾

En este trabajo hemos probado que el equilibrio de fases observado en mezclas binarias en 3D y conocido como inmiscibilidad gas-gas ⁽⁹⁾ existe en mezclas binarias 2D-LJ. Los resultados muestran los dos tipos conocidos como GG(I) y GG(II) que pudieran ser observados experimentalmente en sistemas cuasi-bidimensionales. La Fig. 3 presenta las curvas críticas obtenidas para la mezcla binaria 2D-LJ. Como se observa solo un Tipo de inmiscibilidad gas-gas no es predicho por la teoría; es el que presenta un valor mínimo en la T (ver Fig.1a). Tales curvas críticas son obtenidas experimentalmente en mezclas binarias polares. En un trabajo previo ⁽¹⁵⁾ obtuvimos resultados que mostraron el comportamiento GG(II) con valor mínimo en la T . Tales resultados fueron comparados con resultados de simulación realizados posteriormente ⁽¹⁷⁾, mostrando muy buen acuerdo con nuestros resultados.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se aplica la teoría de perturbaciones que desarrolláramos previamente ⁽²⁾ a una mezcla binaria de discos rígidos de igual diámetro interactuando a través del potencial de LJ a efectos de investigar el comportamiento crítico conocido como inmiscibilidad gas-gas ⁽⁹⁾.

De los diferentes tipos de curvas críticas que presentan el equilibrio gas-gas observado en mezclas binarias reales ⁽⁹⁾, (ver Fig. 1a-1b) solo una curva crítica no es predicha para el sistema binario estudiado. Tal curva crítica es la que muestra el equilibrio GG(II) ⁽⁹⁾ y que presenta un valor mínimo en la T crítica. Dicho comportamiento crítico es el que presentan las mezclas binarias polares ⁽⁹⁾

Las conclusiones son:

- 1- El esquema teórico en el marco de la TPT permite obtener los diagramas de Tipo III y Tipo I que han sido observados experimentalmente en mezclas binarias reales en 3D.

2- Las interacciones radiales, como por ejemplo los potenciales de LJ, no son suficientes para describir interacciones complejas que tienen lugar en las mezclas binarias polares que exhiben el comportamiento GG(II) con una curva crítica que presenta un valor mínimo en la T.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica PICT 03-04517.

Referencias

- 1 - K. S. Birdi, *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*, Plenum Press, New York (1989).
- 2 - O. H Scalise, G. J. Zarragoicoechea and M. Silbert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4241 (1999).
- 3 - D. J. González, L. E. Gonzalez and M. Silbert, *Mol. Phys.*, **74**, 61 (1991).
- 4 - R. L. Scott and P. van Konynenburg, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 87 (1970).
- 5 - L.Z. Boshkov, *Dokl.Acad.Nauk SSSR*, **294**, 901 (1987).
- 6 - A. Van Pelt, C.J. Peters and J. De Swaan Arons, *J.Chem.Phys.*, **95**, 7569 (1991).
- 7 - L.Z. Boshkov and L.V. Yelash, *Fluid Phase Equilibria*, **141**, 105 (1997).
- 8 - L.V. Yelash and T. Kraska, *Ber Bunsenges, Phys. Chem.*, **102**, 213 (1998).
- 9 - J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth Scientific, London, 3rd. Edition (1982).
- 10 - O. H Scalise, *Fluid Phase Equilibria*, **182**, 59 (2001).
- 11 - O. H Scalise, and M. Silbert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 909-913 (2002).
- 12 - O.H. Scalise, trabajo presentado en Third International Workshop on Global Phase Diagrams, Odessa, Ukraine September 15-21, (2003).
- 13 - J. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587 (1976).
- 14 - G. Stell, J.C. Rasaiah and H. Narang, *Mol. Phys.*, **27**, 1393 (1974).
- 15 - O. H Scalise, G. J. Zarragoicoechea, A.E. Rodriguez and R.D. Gianotti, *J.Chem.Phys.*, **86**, 6432 (1987).
- 16 - W. R. Smith, O. H. Scalise and T. W. Melnyk, *Fluid Phase Equilibria*, **44**, 237 (1989).
- 17 - M.R. Stapleton, D.J. Tildesley, A.Z. Panagiotopoulos and N. Quirke, *Molecular Simulation*. Vol. 2, 147-162 (1989).