



Departament d'Enginyeria Química
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Determinación del Equilibrio Líquido- Vapor de Agua, Aromáticos y sus Mezclas mediante Simulación Molecular

Memoria presentada por

René Oliver Contreras Camacho

para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química

Tarragona, Octubre de 2002

ALLAN D. MACKIE, Professor Titular del departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili

FA CONSTAR

Que el present treball que porta per títol,

**DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE
AGUA, AROMÁTICOS Y SUS MEZCLAS MEDIANTE
SIMULACIÓN MOLECULAR**

Que presenta en RENÉ OLIVER CONTRERAS CAMACHO per optar al Grau de Doctor en Enginyeria Química, ha estat realitzat sota la meva direcció en els laboratoris del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Rovira i Virgili, i que tots els resultats presentats i la seva anàlisi són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat doctorant.

I per què se'n pregui coneixement i tingui els efectes que correspongui signo aquesta certificació.

Tarragona, 1 de Juliol de 2002

Dr. Allan D. Mackie

Professor Titular d'Universitat

A mi familia

Y

*En memoria de Guillermo Maceda y
Andrei Gomez, su sonrisa y juventud vivirán por siempre.*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas y organismos que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo.

Al los Drs. Joan Padró, Philippe Ungerer, Carlos Vega, Enrique de Miguel y Dieter Boer, por aceptar ser miembros del tribunal.

Al Dr. Allan D. Mackie por su supervisión, dirección y por supuesto, su amistad.

A Claudia Barba, ejemplo de fortaleza para afrontar situaciones difíciles; por todos estos años de alegría, cariño, apoyo y mucha paciencia.

A mis compañeros de grupo de investigación a la Dra. Lourdes Vega, Dr. Josep Bonet y Dr. Felipe J. Blas por todo lo que me enseñaron, a Silvia Diez, Zaid Al-Anber, Josep Pamiés, Carlos Nieto, Susana Figueroa, Luis Fer. Turrens y David Romero, por su compañerismo, por los buenos y malos momentos compartidos en el laboratorio.

Al Dr. Adolfo Rolan y Dr. Marco Argudo, por su ejemplo de responsabilidad, confianza y amistad en el laboratorio de Química II.

A los Drs. Philippe Ungerer, Anne Boutin, Bernard Rousseau, Alain Fuchs y mis compañeros, especialmente a Marie Lagache y Emeric Bourasseau, del Laboratoire de Chimie Physique de la Université de Paris-Sud. Francia. Por su cordial recibimiento, supervisión y dirección durante la optimización del potencial de benceno.

A los Drs. G. Brunner y I.M. Abdulagatov por los datos experimentales de la mezclas binarias y referencias proporcionadas.

A Israel Herrera, Antonio Rodríguez, Sonia Abelló, Ilham Kirm y David Isern, por hacer más agradable la última etapa de la tesis; el café y la hora de comer.

A Ana Belen Prieto por su ejemplo de vitalidad, las tardes de cine, café, chocolate y plátanos. Gracias por tu amistad.

A els amics de l'Escapada: Neus, Jordi, Ana, Joan, Marta, Manu, Carles, Eli, Fransec, José Miguel, Rosa y especialmente a los Maguis, Ana Eche y Magui,.Gracias por confiar y compartir su corazón con los "mejis" haciendo de Tarragona un segundo hogar.♪ Me gusta Tarragona ♪ ...

A la Universitat Rovira i Virgili por el soporte económico facilitado, sin el cual esta investigación no hubiera sido posible.

Finalmente quiero agradecer muy especialmente a mis padres y hermana, mi ejemplo a seguir, por su apoyo, cariño y ánimos desde un lugar más cerca de lo que parece.

*No man lives or works alone, he is molded by those who share his life,
who make him what he truly is.*

J.M. PRAUSNITZ

Índice General

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	xiii
Resumen	xvii
Summary	xix
1. Introducción	
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Descripción del trabajo	5
Introduction and objectives	7
2. Fundamentos	
2.1 Termodinámica del Equilibrio de fases líquido-vapor	11
La regla de las fases.	12
2.2 Predicción de Propiedades: Ecuaciones de estado	13
Ecuaciones cúbicas	13
Ecuaciones del Virial	16
Métodos de contribución de grupos	17
2.3 Mecánica Estadística	18
2.4 Potenciales de Interacción y Condiciones de contorno	19
Potencial de Lennard Jones	19
Potencial de Esferas Duras	23
Potencial de pozo cuadrado (square-well)	24
Potencial de Buckingham exp-6	24
Potenciales Anisotrópicos	25
Potenciales de Moléculas con Cargas	26

Fuerzas electrostáticas	27
3. Métodos y Técnicas de Simulación Monte Carlo	
3.1 Método Monte Carlo	29
3.2 Importancia en el Muestreo	31
3.3 El Método Metrópolis	32
3.4 Colectivos de Simulación Monte Carlo	33
3.5 Colectivo Canónico	34
Simulaciones en el Colectivo Canónico	34
3.6 Colectivo Gran Canónico	35
Simulaciones en el Colectivo Gran Canónico	37
3.7 Colectivo Isobárico-Isotérmico	38
Simulaciones en el Colectivo Isobárico-Isotérmico	40
3.8 Colectivo de Gibbs	40
Simulaciones en el Colectivo de Gibbs	42
Desplazamiento de partículas	42
Cambio de Volumen	43
Inserción/Destrucción de partículas	43
3.9 Método Histogram Reweighting	43
Método de Histogramas Simples	44
Método de Histogramas Múltiples	45
3.10 Histogram reweighting: dos dimensiones	46
3.11 Técnicas de Simulación: <i>Bias sampling</i> para fluidos asociantes.	47
Descripción del algoritmo aggregation-volume-bias Monte Carlo:	49
AVBMC	
Simulaciones Monte Carlo aplicando AVBMC	50
3.12 Sumatoria de Ewald	50
El término de Fourier	52
Contribución de la self interaction	53
Sumatoria en el espacio real	54
3.13 Puntos críticos	55
3.14 Método de Optimización	56
4. Simulaciones Moleculares Agua	
4.1 Introducción	59
4.2 Análisis de un modelo simple de agua	61
Potencial de Interacción	62
Método de simulación	63
Determinación del Equilibrio Líquido-Vapor del Modelo Sencillo de	65
Agua	
4.3 Optimización de los Parámetros de Potenciales Semiempírico de Agua.	71

4.3.1	Introducción	71
4.3.2	Optimización a partir del Potencial TIP4P	74
	Resultados de la Optimización	76
	Evaluación del Potencial	78
4.3.3	Optimización a partir del Potencial SPC/E	82
	Resultados de la Optimización	86
	Evaluación del Potencial	86
5.	Simulaciones Moleculares de Compuestos Aromáticos	
5.1	Introducción: Benceno	93
5.2	Aplicación de Modelos Existentes de Benceno	95
	Potenciales de Interacción y geometría del Benceno	97
5.3	Determinación del Equilibrio líquido-vapor de potenciales de interacción conocidos de Benceno	102
	Detalles de simulación	103
	Modelos anisotrópicos: Evans-Watts y Friedrich-Lustig	104
	Modelo de Jorgensen <i>et, al.</i>	105
	Modelo de Linse <i>et, al.</i>	109
	Modelo de Claessens <i>et, al.</i>	109
	Modelo de Errington y Panagiotopoulos	110
	Modelo TraPPE	110
5.4	Optimización de Parámetros de un Potencial Anisotrópico	114
5.4.1	Optimización del radical R-C a partir de Tolueno	114
	Resultados de la Optimización	118
	Evaluación del potencial	121
5.4.2	Optimización del radical R-C a partir de Tolueno	123
	Resultados de la Optimización	124
	Evaluación del potencial	126
5.4.3	Optimización del radical R-C a partir de P-Xileno	129
	Resultados de la Optimización	130
	Evaluación del potencial	134
5.4.3	Aplicación de los potenciales en mezclas	140
	Sistema binario: Benceno- Tolueno	140
	Sistema binario: Benceno- Agua	143
6.	Conclusiones	
	Compuestos Puros	
	Agua	149
	Benceno y Aromáticos	150
	Sistemas Binarios	

Mezcla binaria: Benceno-Tolueno	150
Mezcla binaria: Benceno-Agua	151
Conclusions	
Bibliografia	157

Índice de Figuras

Figura 2.1	Diagrama explicativo del problema de equilibrio de fases	12
Figura 2.2	Esquema que muestra las condiciones periódicas de contorno, además con el cuadro punteado se presenta la condición de mínima imagen	20
Figura 2.3	Representación gráfica del potencial de interacción Lennard Jones	21
Figura 2.4	Representación esquemática del desplazamiento del centro de fuerza a una distancia δ , alejado del centro del átomo unido situado entre el que sería el centro de interacción del carbono y el hidrógeno, en este caso se representa un radical CH como ejemplo	25
Figura 2.5	Tipos de interacciones entre átomos, iones y moléculas empleados en este trabajo de investigación.	27
Figura 3.1	Esquema del colectivo Gran Canónico en el cual el sistema de gas ideal (M-N, en un volumen V_0 -V) puede intercambiar partículas con un sistema de N partículas de volumen V.	35
Figura 3.2	Esquema del colectivo Isobárico-Isotérmico en el cual el sistema de gas ideal (m partículas, en un volumen V_0 -V) puede intercambiar volumen con un sistema de N partículas de volumen V	38

Figura 3.3	Esquema del colectivo de Gibbs en el cual dos sistemas intercambian tanto volumen como partículas; manteniendo siempre constante el volumen y el número de partículas total.	41
Figura 3.4	Pasos de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs: desplazamiento de partículas, cambio de volumen e intercambio de partículas	42
Figura 3.5	Descripción gráfica del método de histogramas simples, predicción de una condición T' a partir de una simulación a T_1 . La determinación del histograma a T' es función del ancho del pico a T_1 que da lugar a la ΔT_{\max} .	45
Figura 3.6	Descripción gráfica del método de histogramas múltiple, predicción de una condición intermedia T' a partir de dos simulaciones a T_1 y T_2	46
Figura 3.7	Representación gráfica de las regiones formadas en algoritmo AVBMC para permitir la formación/destrucción de agregados o enlaces del tipo puente de hidrógeno durante una simulación Monte Carlo. En la sección V_{in} toma lugar el enlace, en V_{out} , el enlace desaparece.	49
Figura 3.8	Esquema de un conjunto de cargas que pueden considerarse como ocultas restado por una pequeña variación de un fondo también oculto.	52
Figura 4.1	Representación esquemática de una molécula de agua. La carga negativa se sitúa en el átomo de oxígeno y las cargas positivas se encuentran sobre los átomos de hidrógeno	60
Figura 4.2	Esquemización del modelo sencillo de agua	63
Figura 4.3	Esquema de la evolución de la densidad frente a pasos de Monte Carlo: Efecto de incluir técnicas de <i>bias sampling</i> durante la simulación en el colectivo gran canónico	66
Figura 4.4	Diagrama de la forma de la función de probabilidad de densidad en el límite de la transición de fase líquido vapor	67
Figura 4.5	Diagrama de número de moléculas frente a pasos de Monte Carlo. Evolución del número de moléculas temperatura cercana al punto crítico, se observa claramente un cambio de fase	68
Figura 4.6	Diagrama de número de moléculas frente a pasos Monte Carlo. Se observa un cambio discontinuo de fases a pequeños cambios de actividad	70

Figura 4.7	Diagrama de actividad frente densidad del modelo sencillo de agua. Cada línea horizontal representa una línea de coexistencia de fases; las tres primeras líneas de abajo hacia arriba cuyas temperaturas son 3.5, 3.6 3.7 respectivamente. La línea que presenta una pendiente positiva esta relacionada con una línea de temperatura crítica (4.0) o cerca de ella	71
Figura 4.8	Representación esquemática de la geometría típica de algunos modelos de agua actualmente estudiados.	72
Figura 4.9	Diagrama de densidad de líquido saturado frente temperatura: Comparación del los cálculos obtenidos con el modelo TIP4P (triángulos) y los tres conjuntos de parámetros propuestos (círculos, cuadrados y diamantes). Los datos experimentales se representan mediante una línea continua	79
Figura 4.10	Diagrama de entalpía de vaporización frente temperatura: Comparación de las predicciones del modelo TIP4P (triángulos) y los tres conjuntos de parámetros propuestos (círculos, cuadrados y diamantes). Los datos experimentales se representan mediante una línea continua	80
Figura 4.11	Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del TIP4P, a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores de aplicando del Set1 (Op-TIP4P-1) $\epsilon=107.320$ (K), $\sigma=3.168$ (Å), $\delta=0.10153$ (Å), $q=0.52(e)$	81
Figura 4.12	Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del TIP4P, a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores del Set2 (Op-TIP4P-2) $\epsilon=106.360$ (K), $\sigma=3.161$ (Å), $\delta=0.10551$ (Å), $q=0.52(e)$	82
Figura 4.13	Diagrama de entalpía de vaporización frente temperatura. Las predicciones del potencial SPC/E se representan con cuadros, las predicciones del modelo AUA01 están representados con diamantes, los resultados del potencial AUA02 se muestran con círculos y la línea punteada representa los datos experimentales	88
Figura 4.14	Diagrama de la presión de saturación frente temperatura. Las predicciones del potencial SPC/E se representan con cuadros, las predicciones del modelo AUA01 están representados con diamantes, los resultados del potencial AUA02 se muestran con círculos y la línea punteada representa los datos experimentales	89

Figura 4.15	Diagrama de fases de agua, temperatura frente a densidad. Las predicciones del potencial SPC/E se representan con cuadros, las predicciones del modelo AUA01 están representados con diamantes, los resultados del potencial AUA02 se muestran con círculos y la línea punteada representa los datos experimentales.	90
Figura 4.16	Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del SPC/E, a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores del AUA01, $\epsilon=147.31(K)$, $\sigma=3.1166(A)$, $q=0.4341$	91
Figura 4.17	Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del SPC/E, a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores del AUA02, $\epsilon=56.0(K)$, $\sigma=3.166(A)$, $\delta=-0.0359(A)$, $q=0.4145(e)$	92
Figura 5.1	Primera estructura propuesta de benceno	94
Figura 5.2	Estructura actual de la molécula de benceno, se muestran dos configuraciones resonantes	94
Figura 5.3	Imagen del potencial electrostático de benceno (el color azul indica las cargas negativas, mientras que el rojo cargas positivas)	95
Figura 5.4	Esquematación de los modelos de benceno usados en simulaciones moleculares. De manera general se representan sobre una superficie plana de forma hexagonal. (a) Modelo de seis sitios de interacción (6LJ); (b) Modelo de 12 sitios de interacción (12LJ).	97
Figura 5.5	Diagrama de fases de benceno. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(♦) y FL(◀); la línea continua representa los datos experimentales. El punto crítico experimental se representa con un asterisco	107
Figura 5.6	Diagrama de temperatura frente a densidad de líquido saturado. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(♦) y FL(◀); la línea continua representa los datos experimentales.	107
Figura 5.7	Diagrama de la entalpía de vaporización de benceno frente a temperatura. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(♦) y FL(◀); la línea continua representa los datos experimentales.	108
Figura 5.8	Diagrama de presión de saturación de benceno frente al inverso de temperatura.. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(♦) y FL(◀); la línea continua representa los datos experimentales	108

Figura 5.9	Diagrama de fases de benceno. Predicciones de los modelos de Linse(■), Claessens(●), EP(◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales	112
Figura 5.10	Diagrama de temperatura frente a densidad de líquido saturado. Se representan las predicciones de los modelos de Linse(■), Claessens(●), EP(◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales.	112
Figura 5.11	Diagrama de la entalpía de vaporización de benceno frente a temperatura. Se representan las predicciones de los modelos Claessens (●), EP (◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales	113
Figura 5.12	Diagrama de presión de saturación de benceno frente al inverso de temperatura. Predicciones de los modelos de Claessens (●), EP (◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales	113
Figura 5.13	Dependencia de los cambios realizados en el parámetro σ con respecto a la predicción de la entalpía de vaporización frente a Temperatura. Punto inicial (○), Predicción a la condición $\sigma + \Delta\sigma$ (●), $\sigma - \Delta\sigma$ (▲). Valores del potencial optimizado (▲), la línea continua (verde) representa los datos experimentales	118
Figura 5.14	Dependencia de los cambios realizados en el parámetro ε con respecto a la predicción de la entalpía de vaporización frente a Temperatura. Punto inicial (○), Predicción a la condición $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ (●), $\varepsilon - \Delta\varepsilon$ (▲). Valores del potencial optimizado (▲), la línea continua (verde) representa los datos experimentales.	119
Figura 5.15	Dependencia de los cambios realizados en el parámetro δ con respecto a la predicción de la entalpía de vaporización frente a Temperatura. Punto inicial (○), Predicción a la condición $\delta + \Delta\delta$ (●), $\delta - \Delta\delta$ (▲). Valores del potencial optimizado (▲), la línea continua (verde) representa los datos experimentales.	119
Figura 5.16	Diagrama de fases de benceno: Comparación de las predicciones de los modelos anteriormente analizados; Ewans y Watts (●), Linse <i>et. al</i> (■), Jorgensen (◆), Errington y Panagiotopoulos (◆), Friedrich y Lustig (◀), AUA-benceno propuesto (▲). La línea continua indica los valores experimentales y el asterisco representa el punto crítico experimental.	121

Figura 5.17	Diagrama de la entalpía de vaporización de benceno frente a temperatura. Comparación de las predicciones de los modelos anteriormente analizados; Ewans y Watts (●), Jorgensen (◆), Friedrich y Lustig (◀), AUA-benceno propuesto (▲). La línea continua indica los valores experimentales y el asterisco representa el punto crítico experimental.	122
Figura 5.18	Diagrama de presión de saturación de benceno frente al inverso de temperatura; Comparación de las predicciones de los modelos anteriormente analizados; Ewans y Watts (●), Jorgensen (◆), Friedrich y Lustig (◀), AUA-benceno propuesto (▲). La línea continua indica los valores experimentales y el asterisco representa el punto crítico experimental.	122
Figura 5.19	Modelo de la molécula de tolueno. Representación de los diferentes grupos funcionales involucrados	123
Figura 5.20	Densidad de saturación frente temperatura. Benceno (▲), tolueno (◆) y p-xileno (■), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y los parámetros del grupo C de tolueno. Además se presenta una predicción de la misma propiedad para el p-xileno	127
Figura 5.21	.Diagrama de entalpía de vaporización frente a temperatura. Benceno (▲), tolueno (◆) y p-xileno (■), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y los parámetros del grupo C de tolueno. Además se presenta una predicción de la misma propiedad para el p-xileno	128
Figura 5.22.	Diagrama de presión de saturación frente al inverso de la temperatura. Benceno (▲), tolueno (◆) y p-xileno (■), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y los parámetros del grupo C de tolueno. Además se presenta una predicción de la misma propiedad para el p-xileno	128
Figura 5.23	Modelo de la molécula de p-xileno Representación de los diferentes grupos funcionales involucrados	129
Figura 5.24	Parámetro σ de los grupos funcionales de los potenciales anisotrópicos CH ₃ , CH ₂ , CH, C para alcanos lineales AUA4 obtenidos por Ungerer <i>et al.</i> , CH ₂ , CH y C, de AUA-Olefinas obtenidos por Bourasseau <i>et al.</i> y el presente trabajo CH y C AUA-Aromáticos	131

Figura 5.25	Parámetro ϵ de los grupos funcionales de los potenciales anisotrópicos CH ₃ , CH ₂ , CH, C para alcanos lineales AUA4 obtenidos por Ungerer <i>et al.</i> , CH ₂ , CH y C, de AUA-Olefinas y CH ₂ para cíclico-alcanos obtenidos por Bourasseau <i>et al.</i> y el presente trabajo CH y C AUA-Aromáticos	132
Figura 5.26	Parámetro δ de los grupos funcionales de los potenciales anisotrópicos AUA4 CH ₃ , CH ₂ y CH para alcanos lineales AUA4 obtenidos por Ungerer <i>et al.</i> , CH ₂ y CH de AUA-Olefinas y CH ₂ para cíclico-alcanos obtenidos por Bourasseau <i>et al.</i> y el presente trabajo CH AUA-Aromáticos	133
Figura 5.27	Densidad de saturación frente temperatura. Se presentan las predicciones de benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge), p-xileno (\blacksquare), o-xileno (\circ) y 135-trimetilbenceno (\blacktriangledown) aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y aquellos parámetros procedentes de la optimización del grupo C ajustando los datos del p-xileno.	135
Figura 5.28	Diagrama de entalpía de vaporización frente a temperatura. Se presentan las predicciones de benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge), p-xileno (\blacksquare), o-xileno (\circ) y 135-trimetilbenceno (\blacktriangledown) aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y aquellos parámetros procedentes de la optimización del grupo C ajustando los datos del p-xileno	136
Figura 5.29	Diagrama de presión de saturación frente al inverso de la temperatura. Se presentan las predicciones de benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge), p-xileno (\blacksquare), o-xileno (\circ) y 135-trimetilbenceno (\blacktriangledown), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y aquellos parámetros procedentes de la optimización del grupo C ajustando los datos del p-xileno.	137
Figura 5.30	Diagrama de fases de tolueno. Las líneas continuas representan los datos experimentales y los símbolos los resultados de simulación aplicando el potencial AUA -Aromáticos	138
Figura 5.31	Diagrama de fases de p-xileno. Las líneas continuas representan los datos experimentales y los símbolos los resultados de simulación aplicando el potencial AUA-Aromáticos	138
Figura 5.32	Diagrama de fases de 135-trimetilbenceno. Las líneas continuas representan los datos experimentales y los símbolos los resultados de simulación aplicando el potencial AUA-Aromáticos	139

Figura 5.33	Diagrama de densidad frente a composición de benceno de la mezcla benceno y tolueno. Predicción a tres temperaturas 298 (Δ), 323(\circ) y 343 (\square) K (\square), las líneas continuas representan los datos experimentales (Mamedov y Panchenkov)	141
Figura 5.34	Diagrama de temperatura frente a composición de benceno del sistema binario benceno y tolueno a una presión de 101.32 Kpa. Simulaciones (\blacklozenge), experimentos, Smith y Srivastava, (\circ), las líneas representan los resultados de la ley de Raoult.	142
Figura 5.35	Diagrama de presión frente a densidad del sistema binario benceno y agua a $T=573.15$ K. Se representan cuatro concentraciones diferentes 0.1301(\blacksquare), 0.532 (\blacklozenge), 0.801 (\blacktriangle), 0.9277 (\blacktriangledown). Los símbolos abiertos representan datos experimentales, las líneas punteadas se agregan como ayuda visual, los símbolos cerrados representan las simulaciones y las líneas continuas la predicción de la ecuación de estado Peng-Robinson	145
Figura 5.36	Diagrama de presión frente a densidad del sistema binario benceno y agua $T=623.15$ K. Se representan cuatro concentraciones diferentes 0.298(\blacksquare), 0.639 (\blacklozenge), 0.932(\blacktriangle), 1.0 (\blacktriangledown). Los símbolos abiertos representan datos experimentales, las líneas punteadas se agregan como ayuda visual, los símbolos cerrados representan las simulaciones y las líneas continuas la predicción de la ecuación de estado Peng-Robinson.	146
Figura 5.37	Diagrama de presión frente a densidad del sistema binario benceno y agua $T=648.15$ K. Se representan cuatro concentraciones diferentes 0.028(\bullet), 0.222 (\blacktriangledown), 0.522(\blacklozenge), 0.871 (\bullet), 1.0 (\blacksquare). Los símbolos abiertos representan datos experimentales, las líneas punteadas se agregan como ayuda visual, los símbolos cerrados representan las simulaciones y las líneas continuas la predicción de la ecuación de estado Peng-Robinson	147

Índice de Tablas

Tabla 4.1	Resumen de parámetros usados en el modelo sencillo de agua	63
Tabla 4.2.	Resumen de parámetros geométricos y del potencial de interacción de los modelos más populares de agua	73
Tabla 4.3	Resumen de los valores experimentales que fueron tomados como referencia para llevar a cabo la optimización, la presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	75
Tabla 4.4	Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ , σ y δ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma = 3.1537(\text{Å})$, $\epsilon = 78.0(\text{K})$, $\delta(\text{OM}) = 0.15(\text{Å})$, $q = 0.52(e)$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	77
Tabla 4.5	Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción TIP4P. Se presentan los valores optimizados de los parámetros ϵ (K), σ (Å) y δ (Å). Además el valor del promedio de error adimensional F para cada conjunto. El valor de F para el TIP4P es 7.0228	78
Tabla 4.6	Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados para los conjuntos 1 y 2. La presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	78

Tabla 4.7	Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción TIP4P. Se presentan los valores optimizados de los parámetros ϵ y δ . El valor de σ permanece constante. Además el valor del promedio de error adimensional F para cada conjunto. El valor de F para el TIP4P es 7.0228	79
Tabla 4.8	Resumen de los valores experimentales que fueron tomados como referencia para llevar a cabo la optimización, la presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	83
Tabla 4.9	Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ , σ y δ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma = 3.166(\text{Å})$, $\epsilon = 78.2(\text{K})$, $q = 0.4238(e)$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	85
Tabla 4.10	Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción SPC/E. Se presentan los valores optimizados de los parámetros ϵ, σ y δ . Además el valor del promedio de error adimensional F para cada conjunto. El valor de F para el SPC/E es 4.5282	85
Tabla 4.11	Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados para el conjunto 6. La presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	86
Tabla 4.12	Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción SPC/E. Se presentan los valores optimizados AUA01 y AUA02	87
Tabla 5.1	Geometría estándar de benceno: Modelos de 6 y 12 sitios de interacción	98
Tabla 5.2	Parámetros del potencial de interacción de los modelos anisotrópicos de Evans y Watts (EW) y Friedrich y Lustig (FL), además los parámetros del modelo (12LJ) de Jorgensen <i>et al.</i> (JOR)	106
Tabla 5.3	Parámetros del potencial de interacción de los modelos de átomo unido (UA) de Linse <i>et al.</i> , Claessens <i>et al.</i> , Errington y Panagiotopoulos y el modelo de Wick <i>et al.</i> (TraPPE)	111

Tabla 5.4	Resumen de los valores experimentales que fueron tomados como referencia para llevar a cabo la optimización, la presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	115
Tabla 5.5	Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ σ y δ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma=3.3188(\text{Å})$, $\epsilon=97.676(\text{K})$, $\delta=0.4071(\text{Å})$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	117
Tabla 5.6	Parámetros del potencial anisotrópico optimizado para el grupo CH de aromáticos	120
Tabla 5.7	Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados del modelo anisotrópico para el grupo CH propuesto. La presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	120
Tabla 5.8	Resumen de los resultados de simulación y datos experimentales, para la optimización de tolueno, las simulaciones corresponden al colectivo de Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ y σ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma=3.0147(\text{Å})$ y $\epsilon=68.431(\text{K})$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	125
Tabla 5.9	Parámetros del potencial anisotrópico optimizado para tolueno, benceno y CH ₃ -AUA4	126
Tabla 5.10	Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados del modelo anisotrópico propuesto para tolueno. la presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	126
Tabla 5.11	Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ y σ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma=3.0147(\text{Å})$ y $\epsilon=68.431(\text{K})$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	130
Tabla 5.12	Parámetros del potencial anisotrópico optimizado para el grupo C de p-xileno, benceno y CH ₃ -AUA4	133

Tabla 5.13	Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados del modelo anisotrópico para el grupo C de p-xileno propuesto. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m ³	134
Tabla 5.14	Puntos críticos calculados aplicando los parámetros del potencial AUA-aromáticos	139

Resumen

***Palabras clave.** Simulación molecular, Monte Carlo, Potenciales anisotrópicos, Agua, Aromáticos, Colectivo de Gibbs, Histogram Reweighting, Gran Canónico, Condiciones supercríticas, Equilibrio líquido-vapor.*

La simulación molecular presenta la ventaja de ofrecer un marco teórico importante para predecir propiedades termodinámicas y de transporte de fluidos con aplicaciones industriales. En este trabajo, se explotó esta ventaja para predecir el equilibrio líquido vapor de agua, compuestos aromáticos y sus mezclas a condiciones tanto sub- como supercríticas. Se realizó una comparación de diferentes potenciales intermoleculares conocidos mediante el cálculo de propiedades termodinámicas de sistemas puros que sirvió de punto de partida para llevar a cabo una optimización de parámetros transferibles para un potencial intermolecular de agua y compuestos aromáticos. En el caso de agua, se llevó a cabo el análisis y evaluación de propiedades termodinámicas de un modelo simple de agua. En este modelo, las contribuciones electrostáticas se aproximan mediante interacciones de corto alcance en vez de las típicas fuerzas de Coulomb de largo alcance. En general, se han encontrado grandes desviaciones con respecto a los datos experimentales, tal como un valor de temperatura crítica de 360K, valor 50% alejado del valor experimental. Debido a que estos resultados nos indican la importancia de incluir las fuerzas de Coulomb en el modelo molecular empleado para reproducir correctamente las propiedades de agua, el trabajo de investigación se ha enfocado en la optimización de los parámetros de los potenciales TIP4P y SPC/E. Los resultados obtenidos muestran que es posible encontrar una mejor aproximación al punto crítico experimental a partir de la optimización del modelo SPC/E. Sin embargo, el buen acuerdo con los experimentos del modelo original a condiciones ambiente se pierde usando los parámetros del modelo optimizado. Por otro lado, la estimación de propiedades de compuestos aromáticos está de acuerdo con los datos experimentales permitiendo la reproducción de la densidad de líquido saturado, presión de saturación y entalpía de vaporización para compuestos puros. Finalmente, en el caso de mezclas se ha aplicado el conjunto de parámetros obtenidos para aromáticos. Las propiedades termodinámicas de la mezcla binaria aromático-aromático y aromático agua son analizadas en un amplio rango de temperaturas y presiones. Las desviaciones encontradas entre los valores calculados y los experimentales sugieren aplicar un mejor método de optimización para sistemas puros o por otro lado, promover un potencial de interacción intermolecular más sofisticado. Las estimaciones a condiciones cercanas al punto crítico están en buen acuerdo con los datos experimentales

Resum

La simulació molecular presenta l'avantatge d'oferir un marc teòric important per a cercar propietats termodinàmiques i de transport de fluids amb aplicacions industrials. En aquest treball es va explotar aquesta avantatge per predir l'equilibri líquid vapor d'aigua, components aromàtics i les seves mescles, tant a condicions sub com supercrítiques. Es va realitzar una comparació de diferents potencials intermoleculars, coneguts mitjançant el càlcul de propietats termodinàmiques de sistemes purs, que ha servit de punt de sortida per portar a terme una optimització de paràmetres transferibles per a un potencial intermolecular de propietats termodinàmiques d'un model simple d'aigua. En aquest model, les contribucions electrostàtiques s'aproximen mitjançant interaccions de curt abast en lloc de les típiques forces de Coulomb de llarg abast. En general, s'ha trobat grans desviacions respecte a les dades experimentals, tal com un valor de temperatura crítica de 360K, valor 50% allunyat del valor experimental. Degut a que aquests resultats ens indiquen la importància d'incloure les forces de Coulomb en el model molecular emprat per reproduir correctament les propietats d'aigua, el treball d'investigació s'ha enfocat en l'optimització dels paràmetres dels potencials TIP4P i SPC/E. Els resultats obtinguts mostren que és possible trobar una millor aproximació al punt crític experimental a partir de l'optimització del model SPC/E. No obstant, el bon acord amb els experiments del model original a condicions ambientals es perden usant els paràmetres del model optimitzat. Per altre banda, l'estimació de propietats de compostos aromàtics està d'acord amb les dades experimentals permetent la reproducció de la densitat de líquid saturat, pressió de saturació i entalpia de vaporització per a compostos purs mitjançant el potencial AUA-Aromàtics proposat. Finalment, en el cas de mescles s'ha aplicat el conjunt de paràmetres obtinguts per aromàtics. Les propietats termodinàmiques de la mescla binària aromàtic-aromàtic i aromàtic-aigua són analitzades en un ample rang de temperatures i pressions. Les desviacions trobades entre els valors calculats i els experimentals suggereixen aplicar un millor mètode d'optimització per a sistemes purs o, per altre banda, promoure un potencial d'interacció intermolecular més sofisticat. Les estimacions en condicions properes al punt crític tenen un bon acord amb les dades experimentals.

Summary

Keywords. *Molecular simulation, Monte Carlo, Anisotropic Potentials, Water, Aromatics, Gibbs Ensemble, Histogram Reweighting, Grand Canonical ensemble, Supercritical Conditions, Fluid Phase Equilibria.*

Molecular simulation presents the advantage of providing a unified theoretical framework to model fluid properties for industrial applications. In this work we exploit this advantage to predict thermodynamic properties of pure water and aromatics and their mixtures at sub- and supercritical conditions. A comprehensive comparison of different intermolecular potentials has been carried out in order to analyze model predictions for pure component properties. In addition, an optimization of transferable parameters has been performed for an intermolecular potential for aromatics and water. In the case of water, an analysis and evaluation of the thermodynamic properties of a simple model has been performed. In this model, the electrostatic contributions are approximated by short-range interactions instead of the typical long-range Coulombic forces. On the whole, we found huge deviations with experimental data, such as a critical temperature value of 360K, 50% far away from the experimental value. Since, these calculations indicate the importance of including the electrostatic contribution in order to correctly model water, we also focus on reproducing critical properties from an optimization of the well known TIP4P and SPC/E water model parameters. Results obtained show that a better approximation to the critical point prediction is possible from the optimization of the SPC/E parameters, however, the good agreement with experiments for the original model at room conditions vanishes using the optimized parameters. On the other hand, thermodynamic property estimations of aromatic molecules are in good agreement with experimental data and we are able to reproduce saturation liquid densities, saturation pressures, vaporization enthalpies and liquid structure for pure compounds. Finally, in the case of mixtures, we applied the optimized set of parameters obtained for aromatics. The thermodynamic properties of binary aromatic-aromatic and aromatic water mixtures are analyzed over a wide range of temperatures and pressures. Deviations between the predicted and experimental values are found at low temperatures and high densities suggesting that a better optimization process needs to be performed for the pure systems or a more sophisticated intermolecular interaction potential is needed. Nevertheless, the estimations close to critical conditions are in good agreement with experimental data.

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Introducción

En el mundo de la industria química, los datos termodinámicos experimentales son esenciales en el diseño, optimización, simulación y control de procesos. En particular, el equilibrio líquido vapor representa el corazón de la mayoría de las operaciones unitarias más comunes de separación en ingeniería química, tal como la destilación, la extracción o la absorción. De ahí que, el conocimiento de las propiedades termodinámicas es indispensable en cualquier actividad relacionada con el diseño y la optimización. Sin embargo, las propiedades termodinámicas de sustancias frecuentemente no se encuentran con facilidad debido a una variedad de causas. Por ejemplo, la degradación, o aún la aparición de reacciones secundarias de los componentes a condiciones extremas de temperaturas y presiones fuertemente impiden la determinación del equilibrio líquido vapor^{1,2} que puede llevarse a cabo. La corrosión es otro factor que puede tomarse en cuenta, así como el alto costo de experimentación o la toxicidad de los compuestos químicos, que en resumen no permiten la determinación. Por otro lado, algunos procesos nuevos requieren de esta información experimental, tal es el caso de el uso de fluidos supercríticos para el tratamiento de residuos que permite la separación y destrucción de contaminantes orgánicos con el mismo proceso².

Consecuentemente, se necesitan aplicar procedimientos alternativos con el objeto de obtener estas propiedades termodinámicas faltantes. Se han presentado métodos analíticos que presentan la ventaja de proveer buenas aproximaciones a datos experimentales teniendo en cuenta muy pocas necesidades de tiempo de cálculo, o tiempo de ordenador. Tal es el caso de las ecuaciones de estado clásicas donde las predicciones de compuestos no polares, moléculas simétricas o hidrocarburos presentan un buen acuerdo mediante un ajuste de sus parámetros a datos experimentales³. Aunque las ecuaciones de estado son comúnmente usadas con propósitos de ingeniería su capacidad para predecir propiedades de fluidos complejos tal como moléculas que forman puentes de hidrógeno, polímeros, etc., son extremadamente deficientes. Además, no existe alguna manera de usarlas para calcular propiedades dinámicas.

Una metodología alternativa que provee propiedades tanto termodinámicas como dinámicas esta dada por la simulación molecular. La simulación molecular presenta la ventaja de ofrecer un marco teórico importante basado en la mecánica estadística para calcular propiedades para aplicaciones industriales. En un principio, es posible modelar toda clase de moléculas a cualquier temperatura y presión en cualquier mezcla. Sin embargo explotar esta ventaja requiere de potenciales de interacción transferibles capaces de predecir las energías de interacción tanto intra como intermoleculares. Algunos autores han desarrollado potenciales que representan las propiedades de equilibrio de, por ejemplo, agua, moléculas alifáticas como alcanos^{4,5}, isoalcanos⁶, etc., Sin embargo, otros compuestos igualmente importantes han recibido menos atención como es el caso de los compuestos aromáticos⁷ y por otro lado los modelos de agua se ha encontrado su baja eficiencia en la reproducción de propiedades cerca del punto crítico.

En el caso de agua, se realiza el análisis y la evaluación de propiedades termodinámicas de agua de un modelo sencillo de agua. En este modelo, las contribuciones electrostáticas son aproximadas mediante interacciones de corto alcance en vez de usar las interacciones de Coulomb de largo alcance. Fue necesario llevar a cabo largas simulaciones en el colectivo gran canónico para equilibrar el sistema, aun cuando se incluyó la técnica denominada *Aggregation-Volume-Bias-Monte Carlo* (AVBMC), propuesta por Chen and Siepmann⁸. Se ha encontrado que las interacciones localizadas del modelo resultan en la formación de agregados. De hecho, un comportamiento de sólido ha sido observado a una temperatura de 298K. En general, se encuentran grandes desviaciones con respecto a los datos experimentales, tal es el caso de la predicción de la temperatura crítica de 360 K, 50% alejado del valor experimental⁹. De ahí que, los cálculos indican la importancia de incluir las contribuciones electrostáticas para modelar correctamente la molécula de agua.

Otra alternativa para modelar la molécula de agua es tomar en cuenta las fuerzas de Coulomb de largo alcance en interacciones efectivas por pares. En este trabajo de investigación, tomamos ventaja de los modelos de agua conocidos, TIP4P¹⁰ o SPC/E¹¹, como punto de inicio del proceso de optimización de un nuevo potencial de interacción. Donde nos enfocamos en reproducir las propiedades críticas sin perder la estructura de agua a condiciones ambiente dentro de lo posible. Los parámetros optimizados usando como punto inicial el potencial SPC/E reproducen mejor la temperatura crítica experimental de la molécula. Sin embargo, el buen acuerdo que presenta el modelo original con respecto a los datos experimentales a 298K se pierden usando el potencial optimizado.

En el caso de benceno y compuestos aromáticos, se aplica el llamado *anisotropic united atom (AUA)*^{12, 13} para predecir propiedades de equilibrio. Mientras el centro de fuerza se localiza en el átomo de carbono en un potencial de átomos unidos, se ha propuesto desplazar el centro de fuerza de manera que se coloca entre el átomo de carbón y el hidrogeno del grupo relacionado. El potencial resultante se le denomina como modelo de átomos unidos anisotrópico que ha sido usado para calcular simultáneamente tanto propiedades termodinámicas como de transporte. Recientemente, Ungerer y colaboradores⁴ han desarrollado un método de optimización de parámetros de potenciales de interacción. En particular han proporcionado mejoras en la predicción de

presiones de vapor, entalpías de vaporización, y densidades de líquido para alcanos puros. De esta manera, Bourasseau y Ungerer exitosamente han desarrollado un conjunto de parámetros transferibles anisotrópicos para la predicción de parámetros de olefinas.

En este trabajo, presentamos un nuevo potencial AUA para aromáticos y un potencial efectivo de agua para determinar el equilibrio líquido- vapor de sistemas puros y sus mezclas en condiciones sub y supercríticas. Las simulaciones moleculares se han realizado en los colectivos canónico, gran canónico, Gibbs, Isotérmico-Isobárico, además se han aplicado técnicas avanzadas como lo son el *histogram reweighting*^{15,16,17} o el muestreo *bias* que nos han permitido optimizar los modelos del potencial y reproducir propiedades termodinámicas de una forma eficiente.

El benceno ha sido típicamente modelado⁷ como un conjunto de seis átomos unidos doce sitios de interacción con y sin cargas electrostáticas. Estos modelos han sido usados para investigar la estructura de líquido y vapor. Sin embargo, el modelado de las propiedades de termodinámicas así como de transporte ha sido vagamente estudiadas. Jorgensen y colaboradores¹⁸ desarrollaron un conjunto de parámetros conocidos como OPLS que han sido usados varios compuestos aromáticos para describir las propiedades termodinámicas a condiciones atmosféricas. Más recientemente, Errington and Panagiotopoulos¹⁹ presentaron un modelo de átomos unidos basado en el potencial de Buckingham exp-6 el cual reproduce exitosamente el diagrama de equilibrio líquido vapor, pero pierde capacidad de predicción en propiedades como la entalpía de vaporización.

Para compuestos aromáticos puros la determinación de propiedades se ha llevado a cabo a partir de parámetros transferibles²⁰. De esta manera se han optimizado parámetros de interacción del potencial de Lennard-Jones para el grupo CH del benceno y del grupo para tolueno/p-xileno, incluyendo la distancia de separación que se ha tomado en cuenta en el concepto de anisotropía, es decir, aquella distancia que separa el átomo de carbón y la situación de centro de fuerza del punto de interacción. Con el objeto de generalizar el uso del potencial optimizado se ha usado como referencia datos experimentales que cubren un amplio rango de temperaturas (293K a 491K). Por la misma razón simultáneamente se han ajustado varias propiedades termodinámicas (presiones de saturación, entalpías de vaporización, y densidades de líquido). Lo que también ocasiona que cada un de las simulaciones realizadas se aproveche al máximo posible permitiendo un aprovechamiento de la información que se obtiene a partir de una simulación. Explícitamente no se ha ajustado el punto crítico debido a que el método de Gibbs requiere tiempos extremadamente largos de simulación. Por esta razón se han empleado técnicas como la *histogram reweighting* en combinación con simulaciones en el colectivo gran canónico para permitir la determinación del punto crítico.

A nuestro conocimiento, estos parámetros representan ser el primer grupo para aromáticos capaces de reproducir las propiedades de equilibrio que no solo se ajustan al diagrama de coexistencia, también se adaptan en predecir propiedades como la presión de saturación o la entalpía de vaporización. La capacidad predictiva de este potencial de interacción es mucho mejor de los que aquí se han presentado. El diagrama de fases de

sistemas binarios ha sido determinado usando los potenciales presentados en este trabajo. En particular, se presentan las simulaciones de la mezcla benceno-tolueno a condiciones ambiente obteniendo un buen acuerdo con los datos experimentales. Por otro lado, se presenta el diagrama presión frente a densidad del sistema binario benceno-agua a temperaturas y presiones cerca del punto crítico. Las desviaciones encontradas están directamente relacionadas con la eficiencia de los modelo en predecir las propiedades del sistema puro.

Objetivos

El trabajo que a continuación se presenta se ha centrado en la predicción del equilibrio líquido-vapor de agua, aromáticos y sus mezclas.

Para cumplir con este propósito general, se proponen los siguientes objetivos particulares:

- La evaluación y análisis de propiedades termodinámicas de agua a partir de un modelo simple cuya característica es la inclusión de interacciones de corto alcance, el estudio del efecto de las interacciones electrostáticas centran este objetivo específico.
- Optimización y evaluación de parámetros de un potencial de interacción de agua a partir de los potenciales conocidos TIP4P y SPC/E para la predicción de propiedades termodinámicas, estudio de la inclusión de anisotropía en la molécula
- Optimización y evaluación de parámetros de interacción de un modelo anisotrópico para el pseudo-átomo CH de benceno para la predicción del equilibrio líquido vapor.
- Optimización y evaluación de parámetros de interacción de un modelo anisotrópico para el pseudo-átomo C de Tolueno para la predicción del equilibrio líquido vapor.
- Optimización y evaluación de parámetros de interacción de un modelo anisotrópico para el pseudo-átomo C de p-xileno para la predicción del equilibrio líquido vapor.
- Aplicación de los parámetros obtenidos en la predicción de propiedades de compuestos aromáticos entre los cuales están tolueno, benceno, p-xileno, o-xileno y 135-trimetilbenceno.
- Aplicación de los parámetros obtenidos en la predicción del equilibrio líquido vapor de mezclas entre compuestos aromáticos y agua.

Organización del Trabajo

La memoria que se presenta a continuación se ha estructurado en cinco capítulos centrados cada uno de ellos en una parte específica del trabajo.

En el capítulo 1, se introducen brevemente los temas a tratar en este trabajo de investigación, especificando los objetivos principales que se pretenden cubrir.

En el capítulo 2 se tratarán los fundamentos teóricos que definen el equilibrio líquido vapor desde un punto de vista de la termodinámica clásica, la estadística y molecular mediante la descripción de los conceptos básicos y generalidades del problema a estudiar. Una descripción de la teoría de mecánica estadística nos permitirá definir el papel que juegan los potenciales de interacción molecular en la predicción de propiedades termodinámicas y de transporte. Además, nos enfocaremos en aquellas contribuciones del tipo de Coulomb de largo alcance indispensables en sistemas iónicos, cargados o polares que unidas a las interacciones intermoleculares darán como resultado una descripción a nivel microscópico o molecular del sistema a estudiar.

En el capítulo 3 se explican de manera detallada los principios básicos de la simulación molecular que tiene como base la teoría que proporciona la mecánica estadística. Se introduce el objetivo teórico de la mecánica estadística, el concepto de cadena de Markov, se explicará el método Metrópolis usado para resolver integrales multidimensionales, método que dará pie a tratar las diferentes algoritmos de simulación empleados en este trabajo de investigación, como lo son las simulaciones en los Colectivos Canónico, Gran Canónico, Isotérmico-Isobárico, Colectivo de Gibbs, además se describen los métodos conocidos como “*bias*”, tal es el caso del “*Association biased Monte Carlo (ABMC)*”, “*Bond Bias Monte Carlo (BBMC)*”, y el llamado “*Aggregation-Volume Bias Monte Carlo (AVBMC)*”, todos ellos aplicados en la simulación de sistemas altamente asociantes. Por último se hará referencia al método de optimización de parámetros empleado en la obtención de los parámetros del potencial anisotrópico para aromáticos presentado en este trabajo.

El estudio de las propiedades termodinámicas de agua es el tema central del capítulo 4. Se analizará un modelo sencillo de agua cuya característica principal es la de considerar interacciones de corto alcance para modelar las interacciones debidas a la contribución electrostática con el objeto de estudiar la influencia de este tipo de interacciones sobre el cálculo de propiedades termodinámicas. Resaltando que el modelo reproduce la energía de puente de hidrógeno y en general la energía del sistema a condiciones ambientales. Por otro lado, se presenta los resultados de la optimización de dos potenciales de interacción para predecir el equilibrio líquido vapor de agua a partir de dos potenciales conocidos del mismo componente, TIP4P y SPC/E.

En el capítulo 5 se presentan los parámetros de un potencial de interacción anisotrópico optimizado para determinar propiedades termodinámicas de compuestos aromáticos. Antes de proceder a la descripción del método de optimización y evaluación de los parámetros obtenidos, brevemente se darán a conocer los conceptos que definen la aromaticidad de las moléculas y características principales de esta familia química cuyo miembro principal es el benceno. Por otro lado, se hará un resumen de los trabajos

hasta ahora realizados sobre compuestos aromáticos mediante simulación molecular, en particular nos enfocaremos a aquellos que dediquen especial interés a la predicción de propiedades termodinámicas tanto en fase líquida, sólida o gas y más aún en el equilibrio líquido vapor. Por último, los conjuntos de parámetros optimizados se aplicaran en la determinación de propiedades termodinámicas de mezclas benceno-tolueno y benceno-agua.

Basándonos en los resultados obtenidos en los diferentes apartados, el capítulo 6 es un compendio de las conclusiones más relevantes. Finalmente, se presenta las referencias bibliográficas en las cuales se basó esta investigación.

Introduction and Objectives

Introduction

Experimental thermodynamic data are essential in the chemical industry in order to perform chemical process design, optimization, simulation and process control. In particular, vapor-liquid equilibria phenomena represents the core of the most common separation unit operations in chemical engineering, such as distillation, extraction or absorption. Thus, the knowledge of the thermodynamic properties is indispensable in any activity related to design or optimization. However, the thermodynamic properties of substances are frequently unavailable due to a variety of causes. For instance, the degradation or even the presence of secondary reactions of components at extreme conditions of temperature or pressure severely hinders the determination of any vapor-liquid equilibria that may take place^{1,2}. Corrosion is another factor that may be needed to be taken into account as well as high experimental costs or chemical toxicity. On the other hand, new fascinating chemical processes need precisely these experimental data. For example, the use of supercritical fluids in waste treatment of fluids permits the separation and destruction of organics pollutants in the same process².

Consequently, alternative procedures need to be applied in order to obtain these missing thermodynamic properties. Analytical predictions present the advantage of providing good approximations with no or small computational needs. Such is the case of classical equations of state (EoS) where predictions of non-polar compounds, symmetric molecules, or hydrocarbon properties, are in good agreement when their parameters are fitted to experimental data³. Although EoS are commonly used for engineering purposes their capability to reproduce complex fluid properties such as molecules that exhibit hydrogen bonding, polymers, etc, can be extremely poor. In addition, there is no way for dynamical properties to be estimated in a consistent fashion.

An alternative methodology to provide thermodynamic and dynamic properties is given by molecular simulation. Molecular simulation presents the advantage of providing a unified theoretical framework based on Statistical Mechanics to model fluid properties for industrial applications. In principle, it is possible to model every kind of molecule at any temperature or pressure in any mixture. However, exploiting this advantage requires that transferable potential models are available to describe the inter- and intra-molecular energies. Several authors have developed potentials to represent the equilibrium properties of, for example, water, aliphatic molecules such as *n*-alkanes^{4,5},

iso-alkanes⁶, etc. Nevertheless, other equally important chemical families such as aromatics⁷ have received far less attention and water models have been found to perform poorly close to the critical point.

In the case of water, an analysis and evaluation of the thermodynamic properties of a simple model has been performed. In this model, the electrostatic contributions are approximated by short-range interactions instead of the typical long-range Coulombic forces. Long simulations in the Grand Canonical Ensemble need to be carried out in order to equilibrate the system, even when additional Monte Carlo steps such as the inclusion of the Aggregation-Volume-Bias-Monte Carlo (AVBMC) technique proposed by Chen and Siepmann⁸ are included. We find that the localized short-range interactions results in the formation of clusters. In fact, a solid-like behavior has been observed at 298K. On the whole, we found huge deviations with experimental data, such as a critical temperature value of 360K, 50% far away from the experimental value⁹. Thus, these calculations indicate the importance of including the electrostatic contribution in order to correctly model water.

Another alternative to modeling water is to use long-range Coulombic forces in effective pair interactions. In this work, we take advantage of the well-known potential models for water, TIP4P¹⁰ or SPC/E¹¹, as a starting point for a new parameter optimization. We focus on reproducing critical properties taking into account as much as possible the reproduction of the local structure at room conditions. The optimized parameters using as a starting point the parameters of the SPC/E model better reproduce the experimental critical temperature, however, the good agreement with experiments for the original model at room conditions vanishes using optimized parameters.

In the case of benzene and aromatic molecules, the so-called anisotropic united atom (AUA)^{12,13} model has been claimed to account for equilibrium properties. While each force center is located on the carbon atom in the united atom potentials, it has been proposed to shift the force center so that it is placed between the carbon and hydrogen atoms of the related group. Recently, Ungerer and co-workers⁴ have developed a method to optimize intermolecular potential models. In particular, they provide systematic improvements of vapor pressures, vaporization enthalpies and liquid densities for pure *n*-alkanes. In this way, Bourasseau and Ungerer have successfully developed a set of transferable parameters for an AUA force field for olefins.

In this work, we present novel transferable parameters for an AUA force field for aromatics and a united atom potential model for water to determine the vapor-liquid equilibria of pure systems and their mixtures at sub- and supercritical conditions. Computer simulations have been carried out in the canonical, grand canonical, isobaric-isothermic as well as with the Gibbs Monte Carlo ensemble technique. Furthermore, the use of advanced techniques such as histogram reweighting^{15,16,17} or bias sampling allows us to optimize parameters for the potential models and reproduce thermodynamic properties in an efficient manner.

Benzene has typically been modeled as a set of six united atoms or twelve interaction sites with or without electrostatic interactions. These models have been used to investigate its liquid and solid structure. However, the modeling of its thermodynamic

and transport properties has barely been studied. Jorgensen and co-workers¹⁸ developed a set of *OPLS* parameters to be used for a large number of aromatic molecules to describe thermodynamic properties at room conditions. More recently, Errington and Panagiotopoulos¹⁹ have presented a united atom potential model, based on the Buckingham exp-6 potential that successfully reproduces the liquid-vapor coexistence densities, but poorly predicts related equilibrium property, such as the enthalpy of vaporization.

For pure aromatic properties determination, since the transferability of the potential is the principal objective²⁰ here, we optimize the Lennard-Jones interaction parameters of the CH group for benzene and the hidden C group of the toluene/*p*-xylene molecule, including the offset distances separating the interaction site from the related carbon atom. In order to maximize the generality of the optimized potential, we use a set of reference experimental data covering a broad range of temperatures (293K to 491K). For the same reason, we simultaneously fit various equilibrium properties (vapour pressures, vaporization enthalpies and liquid densities). This also maximizes the use of every simulation run in the optimization process. We do not fit the critical properties explicitly, because the Gibbs ensemble Monte Carlo method would require an excessive amount of computer time. Histogram reweighting method in combination with grand canonical ensemble simulations allows us to estimate the critical point.

We calculate the thermodynamic properties of other aromatic compounds with this optimized set of parameters for benzene and toluene/*p*-xylene. In particular, we present the comparison of the experimental vaporization enthalpy, saturation liquid density and saturation pressure values of benzene, toluene, *o*-xylene, and 1,3,5 trimethylbenzene, as well as their phase diagrams and critical points. We find that the *predictions* of the thermodynamic properties using the optimized parameters are in excellent agreement with experimental data.

To our knowledge, these parameters represent the first transferable set for aromatics capable of reproducing the equilibrium properties, and not just the phase coexistence diagram, including the properties such as saturation pressure or enthalpy of vaporization. This potential also performs better in the case of benzene than any of the tested models. The phase coexistence of binary mixtures has been determined using the potential models presented in the present work. In particular, benzene-toluene at room conditions have been carried out obtaining good agreement with experiments. On the other hand, the Pressure-density diagram of the benzene-water binary mixture at near critical point temperatures and pressures has been studied. A qualitative prediction of density has been found applying the SPC/E water model and the AUA-Aromatics for benzene. Deviations may be related to the inherent inefficiency of potentials to reproduce pure thermodynamic properties.

Objectives

The determination of the vapour-liquid equilibria of water, aromatics and their mixtures is the principal objective of this work.

In order to make this general goal possible, we propose the following specific objectives

- Analysis and evaluation of the thermodynamic properties of water from a simple water model which represents the electrostatic contribution as a short-range interaction instead of typical Coulomb long-range interaction.
- The optimization and evaluation of the parameters for the potential model of water starting from the well-known TIP4P and SPC/E water potentials in order to predict thermodynamic, and critical properties, as well as the structure at room conditions. An inclusion of a set-off distance to mimic an anisotropic model has also been considered.
- The optimization of the CH benzene group parameters for an anisotropic potential model for aromatics. The evaluation of this model measures the capability of the model to reproduce saturation liquid densities, saturation pressure and enthalpy of vaporization over a wide range of temperatures.
- The optimization of the hidden carbon toluene and/or p-xylene group parameters for an anisotropic potential model for aromatics. The evaluation of this model tests the capability of the model to reproduce saturation liquid densities, saturation pressure and enthalpy of vaporization over a wide range of temperatures.
- A test of parameter transferability for the prediction of thermodynamic properties of other aromatic compounds, such as toluene/p-xylene, o-xylene, 135-trimethylbenzene
- Phase equilibrium determination of aromatic-aromatic and aromatic water mixtures using the optimized sets of parameters

Capítulo 2

Fundamentos

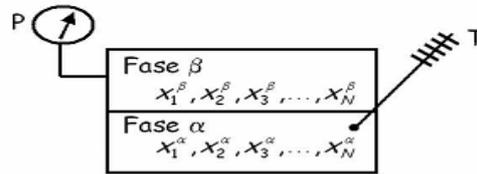
En este capítulo se tratarán los fundamentos teóricos que definen el equilibrio líquido vapor desde un punto de vista de la termodinámica clásica, la estadística y molécula mediante la descripción de los conceptos básicos y generalidades del problema a estudiar. Una descripción de la teoría de mecánica estadística nos permitirá definir el papel que juegan los potenciales de interacción molecular en la predicción de propiedades termodinámicas y de transporte. Además, nos enfocaremos en aquellas contribuciones del tipo de Coulomb de largo alcance indispensables en sistemas iónicos, cargados o polares que unidas a las interacciones intermoleculares darán como resultado una descripción a nivel microscópico o molecular del sistema a estudiar.

2.1 Termodinámica del Equilibrio de fases líquido vapor

El estudio de la termodinámica tuvo sus orígenes a mediados del siglo XIX, y aunque sus ecuaciones originales solo se aplicaban a un limitado número de fenómenos, como por ejemplo, las maquinas de calor, sentaron las bases para el estudio de problemas específicos. Los primeros científicos relacionados a la termodinámica estudiaban sistemas de un solo componente, así que no fue hasta la presentación del trabajo de J Willard Gibbs, cuando la termodinámica pudo ser aplicada en el estudio de sistemas multicomponentes. En la actualidad, es evidente que es un tema fundamental en ciencias como física o biología pero su importancia cobra especial interés en química e ingeniería química ya que muchas de las operaciones como por ejemplo, la extracción, la absorción, la destilación o la adsorción relacionan varias fases coexistiendo en equilibrio.

El equilibrio es una condición estática en la que no ocurren cambios en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo; esto implica un balance de todos los potenciales que podrían causar un cambio. En termodinámica un sistema en estado en equilibrio es aquél que se encuentra en condiciones tales que no presentan ninguna tendencia para que ocurra un cambio de estado.

La termodinámica del equilibrio de fases busca establecer las relaciones entre varias propiedades. Si la temperatura, la presión y la concentración de las fases alcanzan sus



Dado: fracciones molares y T (o P)

$$x_1^\beta, x_2^\beta, x_3^\beta, \dots, x_N^\beta$$

Encontrar: Fracciones molares y P(o T)

$$x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha, \dots, x_N^\alpha$$

Figura. 2.1 Diagrama explicativo del problema

valores finales, y en adelante permanecen constantes: el sistema esta en equilibrio, sin embargo, a nivel microscópico las condiciones no son estáticas; las moléculas que se encuentran en una fase en un momento dado no son las mismas en esa fase un instante después. Moléculas cercanas a la interfase, con velocidades suficientemente alta, vencen las fuerzas superficiales y pasan a la otra fase; no obstante, el flujo promedio de las moléculas es el mismo en ambas direcciones y no hay una transferencia de materia neta entre las fases.

El tipo de problemas que intenta resolver la termodinámica de equilibrio de fases se muestra esquemáticamente en la figura 2.1. Si suponemos que dos fases multicomponente, α y β , han alcanzado un estado de equilibrio, y de antemano conocemos la temperatura y composiciones, $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_n^\alpha$, de la fase α . Nuestra tarea, ahora será encontrar las fracciones molares, $x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_n^\beta$, de la fase β y la presión a la cual está el sistema. Alternativamente, podemos conocer $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_n^\alpha$ y presión y buscaremos en este caso además de las composiciones de la otra fase la temperatura. Ahora nuestro problema relaciona un número de combinaciones conocidas variables desconocidas. Por lo que el número de propiedades intensivas que deben ser especificadas con el fin de fijar un estado de equilibrio esta dado por la regla de las fases de Gibbs que se explicará en la siguiente sección.

La regla de las fases.

Es estado de un fluido puro y homogéneo queda determinado cuando se asignan valores fijos a dos propiedades termodinámicas intensivas. Sin embargo en sistemas más complejos este número no es necesariamente dos. El número de variables que se debe fijar arbitrariamente para establecer el estado *intensivo* del sistema, o sean los *grados de libertad* F , del sistema, está dado por la regla de fases de J.W. Gibbs quien la dedujo por razonamiento teórico en 1875.

El estado *intensivo* de un sistema PVT que contiene N componentes químicos y π fases en equilibrio, se caracteriza por la temperatura T , la presión p y $N-1$ fracciones

molares, ya que $\sum x_i = 1$, para cada fase. La ecuación de equilibrio de fases que puede escribirse para relacionar las variables de la regla de fases está dada por la siguiente ecuación

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1)$$

El conjunto anterior contiene $(\pi - 1)(N)$ ecuaciones independientes de equilibrio de fases, las cuales relacionan las variables de la regla de fases ya que los potenciales químicos son función de la temperatura, la presión y la composición. La diferencia entre el número de variables de la regla de fases y el número de ecuaciones que las relacionan, son los grados de libertad expresados como

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.2)$$

2.2 Predicción de Propiedades: Ecuaciones de estado

La relación matemática entre volumen, presión, temperatura y composición se le denomina ecuación de estado ³ que normalmente se expresa de forma explícita en la presión, es decir, toma una forma $p = f(T, V, n_1, \dots)$. A presiones bajas y moderadas, en ocasiones es posible describir las propiedades volumétricas de una mezcla de gases, para estos casos por ejemplo, se puede emplear una ecuación de estado explícita en volumen de la forma $V = f(T, p, n_1, \dots)$. Sin embargo, a menudo expresar las propiedades volumétricas mediante una forma explícita en presión, volviendo a la primera definición dada.

Las ecuaciones de estado juegan un papel central en el diseño de procesos para la ingeniería química. En esta sección no pretendemos hacer una revisión profunda del tema, simplemente describiremos brevemente las ecuaciones usadas así como las principales ventajas e inconvenientes de las mismas.

Ecuaciones cúbicas

La primera ecuación de estado que ha proporcionado una descripción cualitativa de las fases líquidas y de la transición de fases ha sido la ecuación de estado propuesta por van der Waals en 1873 ²¹ la forma de la ecuación es bien conocida

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.3)$$

donde a y b son dos parámetros ajustables a cada componente. La primera parte de la ecuación, dependiente de la temperatura, describe la parte repulsiva de las interacciones entre las moléculas. La parte que incluye el parámetro b , el volumen excluido, es la contribución a la presión debido al volumen que ocupan las moléculas. a es el parámetro que tiene en cuenta la atracción existente entre las moléculas.

Pese a su interés histórico la ecuación de van der Waals sólo describe el equilibrio de fases de forma cuantitativa, sin acuerdo cuantitativo para sistemas no ideales. La ecuación sobre estima la compresibilidad crítica de diferentes hidrocarburos y predice incorrectamente las presiones de vapor.

Cabe destacar que la ecuación de van der Waals se puede deducir desde un punto de vista microscópico haciendo uso de la mecánica estadística. Para ellos es necesario efectuar hipótesis restrictivas. Las más significativa es quizás el rango de densidades: la ecuación es aplicable únicamente en el límite de bajas densidades. Es lógico por tanto esperar que la ecuación no describa ni la fase líquida correctamente y por lo tanto, ni el equilibrio líquido vapor.

Se han propuesto multitud de modificaciones de la ecuación de van der Waals para tratar de corregirla, todas ellas modificando la dependencia funcional con la temperatura y el volumen molar de la parte atractiva de la ecuación. Es evidente que las modificaciones carecen de validez teórica puesto que el uso de la ecuación fuera de su rango de aplicabilidad no es correcto. Sin embargo, está establecido, como se comenta más adelante que la introducción a la dependencia con la temperatura en el parámetro atractivo hace que la ecuación pase a describir de forma cuantitativa el comportamiento de fases de compuestos puro y el mezcla.

La primera modificación importante la realizaron Redlich y Kwong en 1949²² al introducir una dependencia con la temperatura en la constante a y cambiando la dependencia funcional respecto al volumen molar. La ecuación conocida como Redlich-Kwong toma la forma

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (2.4)$$

Este cambio mejora las predicciones en la compresibilidad crítica que algunos hidrocarburos y el segundo coeficiente del virial, aunque las predicciones tanto de la presión de vapor como de la densidad líquida saturada continúan siendo imprecisas.

Wilson²³, en 1964, modificó la ecuación 2.2 cambiando la dependencia con la temperatura del parámetro a tomando la forma

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b)} \quad (2.5)$$

donde a_c es el parámetro de la ecuación original evaluado en el punto crítico, y α esta dada por

$$\alpha = T_r \left[1 + (1.57 + 1.62) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \quad (2.6)$$

y ω es el factor acéntrico introducido por Pitzer ^{24,25} que da cuenta de la no esfericidad de la molécula

$$\omega = -\log \frac{p(T_r = 0.7)}{P_c} - 1.0 \quad (2.7)$$

con $T_r = T/T_c$.

Soave ²⁶ introdujo una nueva modificación sobre el parámetro α , definido como

$$\alpha = \left[1 + (0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.8)$$

Peng y Robinson ²⁷ propusieron una nueva modificación para la dependencia del término respecto al volumen con el objeto de mejorar las predicciones del volumen de la fase líquida. También propusieron un cambio en la dependencia del parámetro α respecto a la temperatura, de modo que las predicciones de la presión de vapor para hidrocarburos ligeros (C₆-C₁₀) alcanzan un acuerdo aceptable con los resultados experimentales. La ecuación de Peng-Robinson se expresa

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a_c \alpha}{v(v-b) + b(v-b)} \quad (2.9)$$

donde el parámetro α se define

$$\alpha = \left[1 + (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.10)$$

Es importante destacar que las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson son ecuaciones muy usadas en la industria química, especialmente para simulación y diseño de procesos. Ambas ecuaciones presentan una serie de ventajas e inconvenientes comunes que describimos a continuación: la información que necesita es pequeña, tan solo las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada sustancia, requieren poco tiempo de cálculo en el ordenador, y predice el equilibrio de fases para algunos hidrocarburos de interés industrial, de suma importancia en el diseño, optimización de procesos. Los principales inconvenientes son que no predicen correctamente la densidad del líquido, son incapaces de describir fluidos polares y asociantes (con puentes de hidrógeno), no describen correctamente hidrocarburos pesados, no predicen el comportamiento crítico y las predicciones de la presión de vapor son pobres, especialmente a bajas densidades (presiones menores a 1.3 kPa).

Otros autores han introducido más parámetros han introducido más parámetros a la ecuación de van der Waals ²⁸⁻³¹, modificando la dependencia con el volumen molar, que aunque proporcionan una mejor predicción tanto de las presiones de vapor como de la densidad de líquido, no consiguen mejorar las predicciones cerca de la región crítica. Además, la introducción de más parámetros implica usar un número mayor de magnitudes experimentales para el ajuste (en el caso de las mezclas incluso precisan de

nuevas reglas de mezclado), sin conseguir una mejor descripción para el caso de fluidos asociantes y polares.

Otro acercamiento al problema consiste en dejar la misma dependencia del volumen molar y modificar la dependencia de a con la temperatura a través de nuevos parámetros. Así se consigue mejorar las predicciones de la presión de vapor en sustancias no polares, polares y asociantes además del equilibrio líquido vapor y líquido-líquido para algunos hidrocarburos³².

Para mejorar la predicción de la densidad líquida se ha intentado modificar la parte repulsiva de la ecuación introduciendo una dependencia con la temperatura a través del parámetro b ³³ partiendo de la ecuación de Peng-Robinson. Se ha conseguido mejorar las predicciones de ambas densidades y la presión de vapor, aunque los parámetros encontrados son específicos de cada sustancia.

Ecuaciones del Virial

La ecuación de estado del virial es un desarrollo de la compresibilidad en serie de potencias de v^{-1} , el inverso del volumen molar. Propuesta por primera vez por Thiesen³⁴, tiene la forma

$$z = 1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \frac{B_4(T)}{v^3} + \Lambda \quad (2.11)$$

donde los diferentes coeficientes $B_2(T)$, $B_3(T)$, $B_4(T)$, ..., se denominan coeficientes del virial³⁵ Desde el punto de vista molecular los coeficientes del virial están relacionados con las fuerzas entre partículas que forman el sistema, de modo que el segundo coeficiente del virial $B_2(T)$, tiene en cuenta las interacciones simultáneas de pares de partículas, $B_3(T)$, considera las ternas, etc. El uso de la ecuación de virial tal y como se muestra en la ecuación (2.11) no se ha usado excesivamente debido a la dificultad en encontrar los diversos coeficientes.

La ecuación (2.11) ha sido usada para obtener propiedades PvT, aunque la primera ecuación que ha proporcionado una descripción cuantitativa de gases reales es la ecuación de Beattie-Bridgeman.³⁶

$$Z = \left[1 + B_0 \left(\frac{1}{v} - \frac{b}{v^2} \right) \right] \left(1 - \frac{C}{vT^3} \right) - \frac{A_0}{RT} \left(\frac{1}{v} - \frac{a}{v^2} \right) \quad (2.12)$$

Una modificación a la ecuación anterior a dado lugar a la conocida ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR)³⁷.

$$Z = 1 + \left[\frac{B_o - (A_o/RT) - (C_o/RT^3)}{v} \right] + \left[\frac{b - (a/RT)}{v^2} \right] + \frac{\alpha a}{RTv^5} + \frac{c}{RT^2v^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \quad (2.13)$$

La ecuación anterior describe cuantitativamente los primeros hidrocarburos (metano, etano, propano y *n*-butano), así como propiedades termodinámicas derivadas, fugacidades, entalpías, densidades, calores latentes, etc. Pese a que las ecuaciones son parecidas, la ecuación BWR constituye una ecuación cercana al desarrollo del virial. Aunque ambas cortan el desarrollo en serie en cierto punto, en la ecuación (2.13) aparece un término exponencial que contiene, se desarrolla en serie, todos los términos en el volumen molar. De hecho, no sólo es más precisa que la ecuación Beattie-Bridgeman, sino que es una de las ecuaciones de estado más precisas que existen. Proporciona información PvT , dando lugar a datos de equilibrio líquido vapor y fugacidades en función de la presión, temperatura y la composición. Durante los años 40-50 fue la ecuación más popular en ingeniería química hasta el desarrollo de las ecuaciones cúbicas como la Soave-Redlich-Kwong y/o Peng Robinson.

Las principales desventajas de la ecuación original BWR, además de no predecir las propiedades de sustancias polares, son la mala predicción a temperaturas bajas, altas densidades en la región crítica y la extensión a mezclas. Sin embargo, cada una de estas desventajas, en cierta manera, se ha ido solucionando, o bien añadiendo nuevos términos dependientes de temperatura, o bien haciendo depender algunos parámetros, de la temperatura que antes se consideraban constantes.

Con Toffe³⁸ y Opfell³⁹ se establecieron ecuaciones modificadas de BRW capaces de describir no solo hidrocarburos ligeros y parafinas, sino también moléculas como CO, CO₂, N₂, Ar, H₂, He, H₂S, etc. además de conseguir una gran precisión en el cálculo de propiedades PvT para sustancias puras y mezclas a composición fija. Es interesante destacar que estas ecuaciones consiguen describir la región crítica con un error máximo en la densidad crítica del orden del 4%⁴⁰.

Métodos de contribución de grupos

Los desarrollos teóricos modernos de la termodinámica molecular sobre el comportamiento de soluciones líquidas se basan en el concepto de *composición local*. En una solución líquida, la composición local, diferente de la composición global de la mezcla; se supone que toma en cuenta el ordenamiento de corto alcance y orientaciones moleculares no al azar, debido a las diferencias en los tamaños moleculares y a las fuerzas intermoleculares. El concepto fue introducido por G. M. Wilson⁴¹ en 1964 con la publicación de un modelo de comportamiento de la solución, conocido como la ecuación de Wilson. El éxito de esta ecuación en la correlación de datos de Equilibrio líquido vapor impulsó el desarrollo de modelos alternos de composición local; el más notable es la ecuación de Renon y Prausnitz⁴² conocida como NRTL (*Non-Random-Two-Liquids*) y la ecuación de Abrams y Prausnitz⁴³ conocida como UNIQUAC

(*UNIversal QUAsi-Chemical*). Un importante desarrollo posterior basado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC, del que se hablará más adelante.

La importancia de los métodos de contribución de grupos radica en el hecho de que proporcionan información útil y en ocasiones necesaria para aplicar una ecuación de estado al cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos puros. Por ejemplo, en el caso de la ecuación de Peng Robinson, se necesitan las propiedades críticas y el factor acéntrico de cada componente y en caso de aplicar esta ecuación a mezclas necesitamos además información adicional de los parámetros de interacción entre especies diferentes. Por otro lado, mediante los métodos de contribución de grupos podemos además de tener acceso a los parámetros que una ecuación de estado necesita, también es posible encontrar la propia ecuación de estado.

Se pueden encontrar las propiedades críticas y el factor acéntrico de sustancias a partir de información estructural^{44,45}. Schwartzenruber y Renon^{46,47} propusieron procedimiento sencillo para obtener datos provenientes de una mezcla. Utilizan los datos semi empíricos obtenidos haciendo uso del modelo de coeficientes de actividad UNIFAC y datos experimentales de la presión de vapor, predicen el equilibrio líquido-vapor a bajas presiones. De este modo ajustan los parámetros de interacción de mezclas (independientes de temperatura) con una ecuación estado cúbica, las reglas de mezcla de van der Waals y sus reglas de combinación.

Propiamente dicho, para evaluar los coeficientes de actividad mediante el método UNIFAC⁴⁸ se toma en cuenta el concepto de que una mezcla líquida debe considerarse como una solución de unidades estructurales a partir de las cuales se han formado las moléculas mas que una solución de las propias moléculas. Donde cada una de esas unidades estructurales reciben el nombre de *subgrupos*. La gran ventaja que tiene el método UNIFAC es que un número de subgrupos relativamente pequeño se combina para formar un número muy grande de moléculas. Los parámetros de entrada

2.3 Mecánica estadística

La mecánica estadística es la rama de la física que estudia sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico o molecular. Tiene como objetivo el entendimiento y predicción de fenómenos macroscópicos así como el cálculo de propiedades macroscópicas a partir de las propiedades de las moléculas que conforman el sistema.

La hipótesis ergódica⁴⁹, fundamental en la mecánica estadística, postula que los promedios de las magnitudes termodinámicas efectuados sobre un colectivo dado son iguales al promedio temporal cuando el sistema se encuentra en equilibrio. Entiéndase por colectivo a un gran número de réplicas con diferentes configuraciones microscópicas y con estados termodinámicos (macroscópicos) idénticos. Esta hipótesis, apoyada por evidencias experimentales, hace posible la termodinámica estadística y por lo tanto los métodos de simulación molecular.

Tradicionalmente los métodos de simulación molecular se clasifican en dos grandes grupos^{50,51}:

- Dinámica Molecular (DM)
- Monte Carlo (MC)

En una la Dinámica Molecular si la temperatura del sistema es lo suficientemente alta como para despreciar los efectos cuánticos, la dinámica del sistema queda completamente descrita por las ecuaciones de movimiento de Newton para cada molécula

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i^{ext} + \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}^{int} \quad (2.14)$$

donde el índice i se refiere a una molécula determinada en el sistema r_i su vector de posición, \vec{F}_i^{ext} la fuerza externa que sufre la partícula i y \vec{F}_i^{int} la fuerza interna entre la molécula i y la j . El concepto de externo e interno al ser arbitrario se debe definir. Consideremos únicamente como sistema al conjunto de N moléculas, por tanto las fuerzas internas son las que sufren las moléculas debido a la presencia de otras partículas del sistema. Las fuerzas externas se deberán a la presencia de campos externos como eléctricos, magnéticos, gravitatorios, etc.

El problema fundamental de los métodos de Dinámica Molecular consiste en resolver el conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales acopladas y calcular las propiedades termodinámicas y dinámicas (macroscópicas) del sistema, haciendo uso de relaciones que ligán las magnitudes microscópicas con las macroscópicas. Así por ejemplo, la energía cinética del sistema está directamente relacionada con la temperatura del mismo o las fuerzas internas del sistema con la presión, etc.

Los métodos de Monte Carlo siguen una filosofía completamente diferente, en general se puede definir como un conjunto de técnicas para el cálculo de integrales multidimensionales. En los siguientes apartados se tratará este método Monte Carlo de forma detallada, basándonos en el concepto de cadena de Markov y el método Metropolis⁵⁰

2.4 Potenciales de Interacción y Condiciones de contorno

Potencial de Lennard-Jones

Las simulaciones moleculares son métodos para la obtención del comportamiento macroscópico y microscópico a partir de la interacción molecular de todo tipo de sistemas. Es importante tener en cuenta que al simular sistemas macroscópicos las técnicas de simulación molecular se ven limitadas principalmente por el tiempo de cálculo. Simular un sistema macroscópico real, hablando de un orden de N_A (número de Avogadro) es prácticamente imposible. Así que se debe limitar el tamaño del sistema

que se desea simular actualmente en un rango de valores del orden de $10 < N < 10000$. Donde el límite superior se ve favorecido por el avance informático actual.

El uso de un gran número de moléculas conlleva a que exista durante la simulación una gran proporción de las mismas cerca de la superficie que encierra el volumen del sistema. Como se sabe^{50,51}, las moléculas próximas a una interface experimentan fuerzas muy diferentes de las que sufren aquellas que se encuentran en el seno del fluido (“bulk”) Para evitar este problema se hace uso de las *condiciones de contorno periódicas* (figura 2.2) Donde una caja cúbica en la que se encuentran las partículas del sistema se repite periódicamente a lo largo de las tres direcciones del espacio para así formar una red infinita.

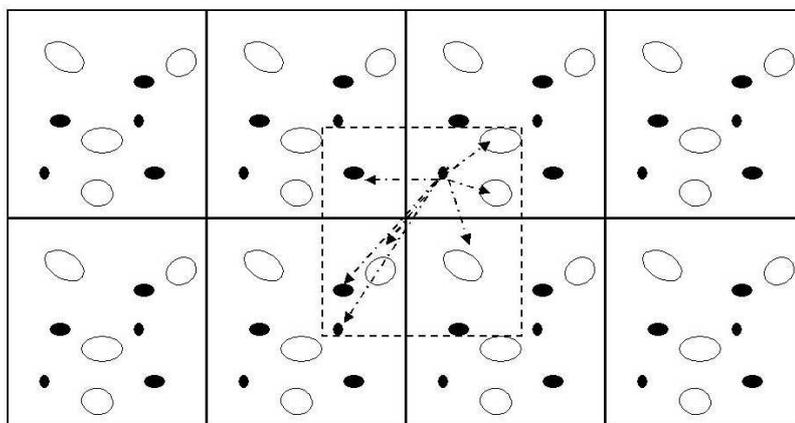


Figura 2.2 Esquema que muestra las condiciones periódicas de contorno, además con el cuadro punteado se presenta la condición de mínima imagen

En el curso de la simulación las moléculas se mueven dentro de la caja original y todas las imágenes periódicas se mueven de la misma manera. Cuando una molécula abandona la caja central, una de sus imágenes entra desde la cara opuesta. De este modo no existen paredes en la caja central evitando así los efectos de superficie. Cabe mencionar que las propiedades de los sistemas simulados pueden variar respecto a las del sistema macroscópico que representan, dependiendo del rango del potencial de interacción entre las moléculas y el fenómeno físico a estudiar. Si el potencial es de largo alcance existen interacciones entre moléculas y sus imágenes en otras cajas, imponiendo artificialmente una periodicidad al sistema. También puede ocurrir que el uso de las condiciones de contorno periódicas *inhiban* las fluctuaciones de larga longitud de onda (λ). Una caja de simulación cúbica de lado L anula todas las fluctuaciones con $\lambda > L$ siendo imposible simular por ejemplo un líquido demasiado cerca del punto crítico de la transición líquido-vapor donde las fluctuaciones críticas llegan a ser macroscópicas.

Ahora bien, si tomamos una partícula que interactúa con todas las otras partículas en el sistema periódico infinito es decir, con todas las partículas en la misma celda periódica y todas las partículas (incluyendo su propia imagen) en otra celda.

Además de asumir que las interacciones intermoleculares son aditivas por pares, la energía potencial total de N número de partículas en cualquier caja periódica queda expresado de la forma siguiente

$$u_{tot} = \frac{1}{2} \sum U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (2.15)$$

donde $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa la distancia entre las partículas i y j . $u(r_{ij})$ viene dada por el potencial de interacción, por ejemplo el potencial de Lennard-Jones dependiente solo de las coordenadas de las partículas

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.16)$$

donde ε representa el valor mínimo del potencial localizado $r_0 \approx 2^{1/6} \sigma$ y σ representa la distancia intermolecular a la cual el valor de la función es cero, como se observa en la figura 2.2

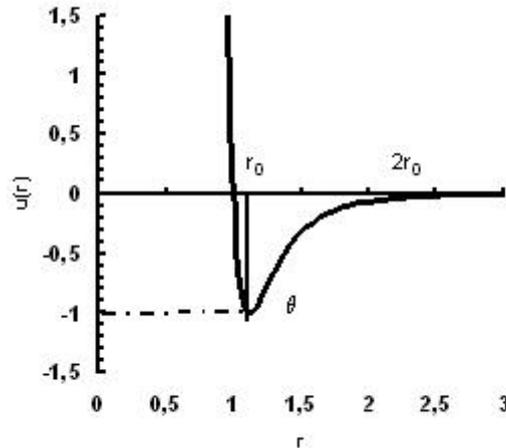


Figura 2.3 Representación gráfica del potencial de interacción Lennard Jones

En la simulación de un sistema con interacciones de corto alcance la energía potencial total de una partícula i esta dominada por interacciones con partículas vecinas que están más cerca a una distancia de corte r_c . El error en los resultados cuando ignoramos las interacciones con partículas a distancias más grandes puede ser arbitrariamente más pequeño escogiendo un valor de r_c suficientemente grande. Si se usan condiciones de contorno periódicas, el valor de r_c debe ser menor que $L/2$ (la mitad del diámetro de la caja de simulación) donde se considera la interacción de una

partícula i solo con la imagen periódica de cualquier otra partícula j , como se muestra con el cuadro punteado en la figura 2.1, concepto mejor conocido con el nombre de *condición de mínima imagen*. Si el potencial intermolecular no es rigurosamente cero para $r \geq r_c$, truncar las interacciones intermoleculares a r_c resultará en un error sistemático de u_{tot} . Si las interacciones decaen rápidamente, una manera de corregir este error será añadir una contribución de cola a u_{tot}

$$u_{tot} = \sum u_u(r_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2 \quad (2.17)$$

donde u_c se refiere a la función de la energía truncada y ρ es el valor de la densidad promedio. La ecuación anterior indica que la condición de mínima imagen puede ser aplicada solo si se puede aproximar el valor de la función $g(r)$ ¹ igual a uno. De la ecuación 2.17 podemos observar que las correcciones de cola a la energía (segundo término) es infinita a menos que la función de energía $u(r)$ decaiga más rápidamente que r^3 (en tres dimensiones). Esta condición se satisface si las interacciones de largo alcance entre moléculas están dominadas por fuerzas dispersivas. Sin embargo, para el caso específico de interacciones de Coulomb y dipolares las correcciones de cola divergen, de ahí que la condición de mínima imagen no puede ser utilizada para estos sistemas. En estos casos las interacciones con las imágenes periódicas deben tomarse de manera explícita.

$$u_i = (1/2) \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (2.18)$$

donde $\rho(r)$ denota el promedio de densidad a una distancia r de una partícula dada i . El factor $(1/2)$ se introduce para corregir el cálculo doble de las interacciones intermoleculares. Si truncamos el potencial a una distancia r_c , e ignoramos la contribución de cola u^{tail} .

$$u^{tail} \approx (1/2) \int_{r_c}^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (2.19)$$

donde ya no se refiere al átomo i debido a que todos los átomos en el sistema son idénticos. Para simplificar el cálculo de u^{tail} asumimos que para $r \geq r_c$, la densidad $\rho(r)$ es igual al promedio de densidad ρ . Si $u(r)$ es el potencial Lennard-Jones ecuación 2.16, encontramos para u^{tail}

¹ $g(r)$ es una función de distribución radial definida como la probabilidad de encontrar una partícula en cualquier punto de una capa de radio r .

$$\begin{aligned}
u^{tail} &= 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 u(r) \\
&= \frac{8}{3} \pi \rho \varepsilon \sigma^3 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]
\end{aligned} \tag{2.20}$$

a una distancia $r_c=2.5\sigma$ las correcciones de cola no son generalmente despreciables. Por ejemplo, a densidades aproximadas $\rho\sigma^3=1$ encontramos $u^{tail}=-0.535\varepsilon$. Este valor no es despreciable comparado con la energía potencial por átomo (siendo casi 10% de la típica densidad de un líquido), de ahí que aunque podamos truncar el potencial en 2.5σ no podemos olvidar los efectos de este corte. Existen diferentes caminos para truncar un potencial en una simulación. Aunque los métodos en general están diseñados para obtener resultados similares, pueden conducirnos a resultados significativamente diferentes, en particular cerca del punto crítico. Los métodos comúnmente usados para truncar el potencial son los siguientes:

- Truncación simple. El método más simple para truncar el potencial es ignorar todas las interacciones cercanas a r_c , el potencial queda expresado como

$$u^{trunc} = \begin{cases} u_{LJ}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \tag{2.21}$$

Anteriormente se mencionó que esto puede traer consigo errores apreciables en las estimaciones de la energía del potencial Lennard-Jones ecuación (2.16). Además se debe tener en cuenta que el potencial es una función discontinua en r_c que particularmente no puede ser usada en dinámica molecular.

- Potencial truncado y fijo. En simulaciones de dinámica molecular es común usar potenciales tal que sea nulo el valor de energía al alcanzar el radio de corte (*cutoff*)

$$u^{tr-sh} = \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \tag{2.22}$$

Para este caso no existen discontinuidades en el potencial intermolecular de ahí que no se tomen en cuenta las correcciones impulsivas de presión. En este tipo de potenciales las fuerzas intermoleculares son siempre finitas² característica ventajosa en simulaciones de dinámica molecular.

Condición de mínima imagen. En los casos donde se toma la condición de mínima imagen el corte no se toma de forma esférica, por lo que la interacción de una partícula dada con la imagen más cercana de todas las partículas en la caja de simulación debe ser siempre calculada o tomada en cuenta. Como consecuencia, el potencial no es una

² Refiriéndose a que la primera derivada de la fuerza es discontinua al radio de corte (*cutoff*).

constante sobre la superficie del cubo alrededor de la partícula, por lo que, esta condición, nunca debe ser usada en dinámica molecular.

Potencial de Esferas Duras ^{50,51}

El potencial de esferas duras se caracteriza por no tomar en cuenta el término atractivo del potencial. Considerando a las moléculas como si fuesen "bolas de billar", para las cuales no existen fuerzas entre ellas cuando su distancia de separación es más grande al valor σ , valor también relacionado con el diámetro de la molécula. Sin embargo, la fuerza de repulsión se convierte en infinita cuando la distancia de separación es igual a σ . La función de este potencial esta dado por

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty & r < \sigma, \\ u(r) &= 0 & r \geq \sigma \end{aligned} \quad (2.23)$$

Potencial de pozo cuadrado (*square-well*) ^{50,51}

Para simplificar los cálculos del potencial de Lennard-Jones se ha propuesto una función que tenga de manera general la misma forma de la función original Lennard-Jones. El potencial es obviamente una simplificación no real desde el punto que presenta dos discontinuidades, pero debido a su sencillez matemática y flexibilidad lo hace útil para determinados cálculos. La concepto de flexibilidad surge del hecho que el potencial de pozo cuadrado (*square well*) contiene tres parámetros ajustables. el diámetro de partícula o también conocido distancia de choque, σ , la profundidad del pozo o el valor mínimo de la energía del potencial, ε , y la amplitud reducida, R . EL potencial de pozo cuadrado en términos generales se escribe como

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= \infty & r < \sigma \\ \Gamma &= -\varepsilon & \sigma < r < R\sigma \\ \Gamma &= 0 & r > R\sigma \end{aligned} \right\} \quad (2.24)$$

El modelo de pozo cuadrado tiene una pendiente infinitamente repulsiva y por lo tanto no predice un valor máximo para el segundo coeficiente del virial. De manera particular, este tipo de potenciales han sido aplicados en el estudio de propiedades termodinámicas de sistemas cuando se toma en cuenta una interacción de corto alcance (refiriéndonos al capítulo 4).

Potencial de Buckingham exp-6 ^{50,51}

Los cálculos teóricos de Mie y Lennard-Jones, indican que el término repulsivo de su potencial es inversamente proporcional a la distancia de separación intermolecular, r , elevado a una potencia 12: Cálculos teóricos, sin embargo, sugieren que el potencial repulsivo no debe ser una función inversa elevada a una potencia, Buckingham *et. al*

sugiere una función exponencial de r . A este tipo de potenciales donde el término repulsivo es una función exponencial de r y el término atractivo se considera como una función inversa de r elevada a una potencia 6 se le denomina, potencial 6. Dicho potencial contiene tres parámetros ajustables escrito como

$$u = \frac{\varepsilon}{1 - (6/\alpha)} \left\{ \left(\frac{6}{\alpha} \right) \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.25)$$

donde $-\varepsilon$ indica la profundidad del potencial o la energía mínima que ocurre a una distancia de separación intermolecular r_m . El tercer parámetro, α , determina la pendiente de la pared repulsiva, en el límite cuando $\alpha \rightarrow \infty$, el potencial exponencial 6 se convierte en un potencial repulsivo del tipo esfera dura.

El parámetro, σ , que representa a su vez el diámetro de la molécula o la distancia de separación en la cual $u = 0$, la cual solo es un poco menor a la distancia r_m . La relación exacta entre estas dos magnitudes depende someramente del valor α . La ecuación 2.1 es válida para $r > s$ donde s (distancia muy pequeña) es aquel valor para r en el cual u tiende a un valor máximo. De ahí que se debe de añadir que la cantidad s aun cuando no es un parámetro independiente y no tiene significado físico, debe ser determinado ya que cuando $r < s$ $u \rightarrow \infty$.

Potenciales Anisotrópicos

Al presentar el benceno una importante anisotropía, como se comentará en el capítulo 5 son de especial interés los potenciales anisotrópicos en este trabajo de investigación.

Nuevamente, la forma que toma el potencial anisotrópico es del tipo Lennard-Jones (ecuación (2.16)), donde los parámetros involucrados son el valor de la mínima energía ε , y el tamaño de la partícula σ distancia también conocida como el valor donde el potencial de interacción presenta un valor de cero en la energía.

Ante de entrar en los detalles prácticos de este potencial debemos definir el concepto de átomo unido (UA). Un átomo unido será aquel punto de interacción donde estén incluidas las contribuciones de dos o más átomos, es decir se define un pseudo átomo casi siempre representado un radical o especie química, de esta manera se pueden mencionar los radicales, metil, CH_3 ; metileno, CH_2 ; metilo, CH ; bien representa aquel carbono sustituido R-C que sirve de enlace entre la parte alifática y el anillo bencénico de compuestos aromáticos, entre los cuales están el tolueno y los xilenos.

Mientras en los átomos unidos el sitio de interacción molecular se encuentra localizado sobre el átomo de carbón, en otras palabras, en el centro de la esfera, se ha propuesto un desplazamiento del centro de fuerza^{12,13,52,53} de tal manera que es colocado entre el átomo de carbón e hidrógeno del radical referido. Esquemáticamente en la figura 2.4 se representa mediante un cuadrado la nueva posición del punto

interacción que define la anisotropía. El potencial resultante se le denomina AUA, (Anisotropic United Atoms) que ha sido utilizado tanto para describir propiedades de equilibrio como de transporte^{4,12-14,20,52-53}.

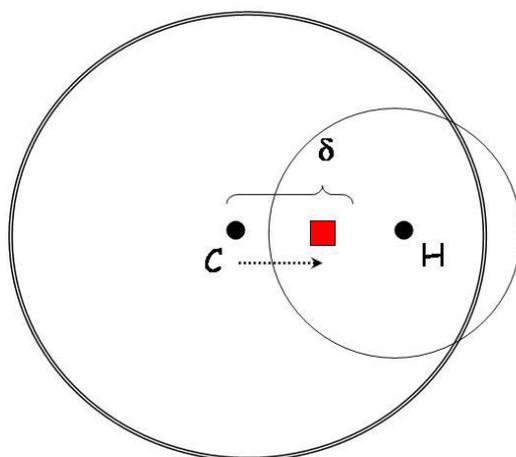


Figura 2.4 Representación esquemática del desplazamiento del centro de fuerza a una distancia δ , alejado del centro del átomo unido situado entre el que sería el centro de interacción del carbono y el hidrógeno, en este caso de representa un radical CH como ejemplo.

Potenciales de Moléculas con Cargas

Las fuerzas intermoleculares de sistemas con cargas pueden ser clasificadas en tres categorías^{54,55}: (1) fuerzas puramente electrostáticas, producto de la fuerza de Coulomb entre cargas. La interacción entre cargas, dipolos permanentes, cuadrupolos, etc, caen en esta categoría; (2) Existen fuerzas de polarización que surgen como producto de momentos dipolares inducidos en átomos y en moléculas ocasionado por campos eléctricos de cargas vecinas y dipolos permanentes, por ejemplo todas las interacciones en un medio donde interviene un disolvente implican efectos de polarización. (3) existen fuerzas naturales de la mecánica cuántica, como son las producidas por enlaces químicos o covalentes y a las interacciones repulsivas estéricas o de intercambio, debidas al principio de exclusión de Pauli, que balancean las fuerzas atractivas a distancias muy cortas.

En este trabajo de investigación los modelos empleados para caracterizar las moléculas polares de interés, específicamente, agua, se modelan tomando en cuenta la energía de Coulomb. En la figura 2.5 se resumen las características más importantes de las interacciones tomadas en cuenta.

Otra clasificación menos formal divide a las fuerzas de interacción debidas a cargas en dos grupos, aquellas de corto alcance y por otro lado las llamadas de largo alcance, de forma intuitiva podemos definir a las interacciones de corto alcance como aquellas

que ocurren a sobre o una distancia cercana a un átomo o también, son las interacciones debida a contactos moleculares.

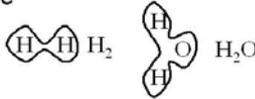
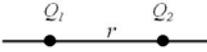
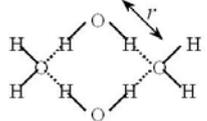
Tipo de interacción	Energía de Interacción $w(r)$
Covalente 	Corto alcance
Carga-carga 	$\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (Energía deCoulomb)
Puentes de hidrógeno 	Corto alcance, energía aproximadamente $-1/r^2$

Figura 2.5 Tipos de interacciones entre átomos, iones y moléculas empleados en este trabajo de investigación. $w(r)$ representa la energía (J); Q representa la carga(C); r ,representa la diancia de separación entre átomos o moléculas; ϵ_0 permitividad eléctrica del espacio libre ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$)

Fuerzas electrostáticas

Las fuerzas intermoleculares entre átomos con cargas o iones es sin duda, la interacción física más fuerte que existe; precisando que es la mayoría de los casos más fuerte que la energía de un enlaces químicos. La energía libre entre dos cargas Q_1 y Q_2 se caracterizan mediante la ecuación de Coulomb (*inverse-square law*) dada por la siguiente ecuación

$$w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (2.26)$$

donde ϵ es la permitividad relativa o constante dieléctrica del medio y r es la distancia entre dos cargas. La expresión del lado derecho es comúnmente usada para caracterizar interacciones iónicas dende la magnitud y el signo de cada carga del ion esta dado en términos de la carga elementaria ($e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) multiplicado por la valencia iónica z .

La fuerza de Coulomb F viene dada por

$$F = \frac{dw(r)}{dr} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (2.27)$$

para cargas iguales, el valor correspondiente de w y F será positivos por lo que la fuerza será repulsiva, en cambio si tenemos dos cargas de signo contrario los la fuerza será de atracción.

Por otro lado, hacemos notar que el campo eléctrico formado E a una distancia de separación r entre una carga Q_1 se define como

$$E = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad Vm^{-1} \quad (2.28)$$

Este campo cuando actúa sobre una segunda carga Q_2 a r da como resultado una fuerza proporcional a

$$F = \frac{Q_1Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (2.29)$$

que es la misma que la ecuación (2.27).

Cuando se habla de las fuerzas de Coulomb un aspecto importante a tomar en cuenta es el rango de interacción el cual se convierte de largo alcance, ya que como se ve en la ecuación (2.29) las fuerzas electrostáticas entre iones o átomos cargados es proporcional al cuadrado de la separación entre ellos, por lo tanto, tiene un rango de interacción de más largo alcance que otras fuerzas intermoleculares que dependen de distancias elevadas a potencias superiores. La importancia de esta clase de interacciones, se observa por ejemplo, en el cristal de una sal (NaCl) donde las fuerzas electrostáticas corresponden a la contribución dominante de ahí que sea la responsable del elevado punto de fusión de las sales.

Las fuerzas electrostáticas pueden encontrarse aún para aquellas partículas que no tiene una carga neta. Si consideramos una partícula con dos cargas eléctricas de la misma magnitud e pero con signo contrario separados por una distancia l . Esta partícula tiene un momento dipolar μ definido como

$$\mu = el \quad (2.30)$$

Las moléculas asimétricas poseen momentos dipolares permanentes resultantes de una distribución desigual de cargas electrónicas sobre un núcleo cargado positivamente. Las moléculas simétricas, como argón o metano, tienen un momento dipolar nulo y aquellas moléculas con una asimetría ligera generalmente tienen momento dipolares pequeños. Comúnmente la unidad usada par representar un momento dipolar es el Debye ($1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{ esu} - \text{cm}$).

Capítulo 3

Métodos y Técnicas de Simulación Monte Carlo

En este capítulo se explican de manera detallada los principios básicos de la simulación molecular que tiene como base la teoría que proporciona la mecánica estadística. Se introduce el objetivo teórico de la mecánica estadística, el concepto de cadena de Markov, se explicará el método Metropolis^{50,51} usado para resolver integrales multidimensionales, método que dará pie a tratar las diferentes algoritmos de simulación empleados en este trabajo de investigación, como lo son las simulaciones en los Colectivos Canónico, Gran Canónico, Isotérmico-Isobárico, Colectivo de Gibbs, además se describen los métodos conocidos como “*bias*”, tal es el caso del “*Association biased Monte Carlo (ABMC)*”⁵⁶, “*Bond Bias Monte Carlo (BBMC)*”⁵⁷, y el llamado “*Aggregation-Volume Bias Monte Carlo (AVBMC)*”⁸, todos ellos aplicados en la simulación de sistemas altamente asociantes. Por último se hará referencia al método de optimización de parámetros empleado en la obtención de los parámetros del potencial anisotrópico para aromáticos presentado en este trabajo.

3.1 Método Monte Carlo

Para poder entrar en los detalles técnicos de las simulaciones Monte Carlo, es apropiado definir lo que se entiende por equilibrio usando como referencia el colectivo canónico.

El principio fundamental de la mecánica estadística menciona que un estado de equilibrio en el colectivo canónico puede ser aquel con N estados donde la probabilidad de tener en el sistema un valor de energía E_n es $(1/Q)\exp(-E_n/k_B T)$ observando que la función de partición del colectivo Canónico Q se expresa como

$$Q = \sum_{n=1}^N \exp(-E_n/k_B T) \quad (3.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y Q es llamada función de partición del colectivo Canónico.

Ahora bien, si tomamos a A como el valor de una propiedad termodinámica podemos esperar que el valor promedio de dicha propiedad sea:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{|i\rangle} \exp(-E_n/k_B T) \langle i|A|i\rangle \quad (3.2)$$

donde esta última ecuación es la ley fundamental de la mecánica estadística, que en principio se aplica a varios casos o puede ser llevada al punto donde se deriva o se entienden los conceptos de equilibrio térmico y temperatura.

En este trabajo de investigación nos interesa obtener propiedades termodinámicas a partir de la teoría que proporciona la mecánica estadística, de ahí que definamos un lazo que la una con la termodinámica. Esta unión la podemos referir a la expresión que relaciona la función de partición Q con la energía libre de Helmholtz F .

$$F = -k_B T \log Q \quad (3.3)$$

El siguiente paso describirá como el método Monte Carlo será la herramienta para calcular los promedios de las propiedades en estudio. Hablando dentro del contexto de la mecánica estadística clásica se tiene la siguiente expresión para la función de partición Q .

$$Q = a \int dp^N dq^N \exp(-H(p^N, q^N)/k_B T) \quad (3.4)$$

donde q^N se refiere a las coordenadas y p^N corresponde al momento de todas las partículas N . La función $H(p^N, q^N)$ es el hamiltoniano del sistema, en el que se expresa la energía total de un sistema aislado como función de la posición y momento de las partículas involucradas: $H=K+U$, donde K es la energía cinética del sistema y U es la energía potencial. Finalmente, a es una constante de proporcionalidad elegida de tal manera que la suma sobre todos los estados en la ecuación se aproxime a la función de partición clásica en el límite $\hbar \rightarrow 0$. De primera instancia, para un sistema de N átomos idénticos $a = 1/(h^{3N} N!)$. La ecuación clásica correspondiente a la ecuación (3.2) es

$$\langle A \rangle = \frac{\int dp^N dq^N A(p^N, q^N) \exp(-\beta H(p^N, q^N))}{\int dp^N dq^N \exp(-\beta H(p^N, q^N))} \quad (3.5)$$

donde $\beta = 1/k_B T$. En la ecuación anterior, el valor A se expresa como función de la coordenada y del momento. En la expresión se observa que K es una función cuadrática de momento (de manera implícita en el término H), por lo que la integración de esta variable puede ser resuelta analíticamente. De ahí que los promedios que solo son función del momento son fácilmente evaluados en la mayoría de los casos. El problema más difícil al cual nos enfrentamos es el cálculo de promedios cuya función es del tipo

$A(q^N)$. En casos excepcionales una integral multidimensional puede ser evaluada analíticamente sobre las coordenadas de las partículas para obtener un valor aproximado de la propiedad que se desea obtener. Entonces una solución posible es recurrir a métodos numéricos. Una vez establecido el problema numérico a resolver, se propone el método Monte Carlo para cumplir el objetivo evaluando la integral configuracional y con ello conocer el promedio de las variables termodinámicas del sistema macroscópico en estudio.

3.2 Importancia del Muestreo

Antes de discutir la importancia del muestreo, veamos la técnica Monte Carlo más simple; el muestreo aleatorio. Supongamos la integral uni-dimensional I

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (3.6)$$

en vez de usar la forma convencional donde el integrando sea evaluado a valores predeterminados de abscisa, la ecuación 2.6 se puede evaluar como

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle \quad (3.7)$$

donde $\langle f(x) \rangle$ denota el promedio “no ponderado” de $f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. Este promedio se determina evaluando $f(x)$ en un amplio rango L de valores de x aleatoriamente distribuidos en un intervalo $[a, b]$. Esta claro que como $L \rightarrow \infty$, este procedimiento debería guiarnos al valor correcto de I ; sin embargo, el método no es muy usado para evaluar promedios tal como la ecuación (3.6), debido a que la mayoría de los valores caerían en la zona donde el factor de Boltzmann se anula (cuando la energía tiende a infinito), por lo que se define la importancia en el muestreo.

Un camino a seguir para generar configuraciones de modo aleatorio es utilizando una cadena de Markov cuya distribución límite tiende a una función determinada, dependiendo del colectivo en que se lleve a cabo la simulación. Dichas cadenas constituyen un caso especial de proceso Markov. Recordando que un proceso de este tipo se define como un proceso estocástico en el que la probabilidad condicional de pasar de un estado determinado a otro únicamente depende del valor de la variable en un instante cualquiera anterior. La generación de nuevas configuraciones se lleva a cabo realizando una serie de movimientos sobre el sistema dependiendo de las condiciones que se deseen simular. En los sistemas naturales las variables físicas que las caracterizan (vectores de posición q^N y velocidad de partículas p^N) no toman valores cualesquiera, sino que toman valores determinados con probabilidades dadas por las condiciones termodinámicas del sistema y las restricciones impuestas sobre el mismo.

Existen diversas formas de generar las configuraciones para llegar al equilibrio. La más usada y estandarizada de todas es la que determina el método Metrópolis^{50,51} que a continuación se describe.

3.3 El Método Metrópolis

El principio básico del método Metrópolis es encontrar la probabilidad de transición $\pi(o \rightarrow n)$ de ir del estado (anterior) o a un estado (nuevo) n . Supongamos que la probabilidad de encontrar el sistema en una configuración o es proporcional a $N(o)$ y en la configuración n es proporcional a $N(n)$. En el equilibrio se debe cumplir que el número promedio de movimientos aceptados al abandonar una configuración o debe ser igual al promedio de movimientos aceptados al pasar de la configuración n a la o . Situación que nos lleva a definir la ecuación que se conoce con el nombre de *Principio de Balance Detallado*

$$N(o)\pi(o \rightarrow n) = N(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (3.8)$$

Ahora bien, si representamos la matriz de transición como

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad (3.9)$$

donde $\alpha(o \rightarrow n)$ es una matriz de la cadena de Markov que determina la probabilidad de pasar de una configuración o a una n . El término $acc(o \rightarrow n)$ se refiere a la decisión de aceptar o rechazar el movimiento. En el esquema original del método Metropolis α se elige como una matriz simétrica $acc(o \rightarrow n) = acc(n \rightarrow o)$, por lo que la ecuación (3.9) en términos de $acc(o \rightarrow n)$ se escribe

$$N(o) \times acc(o \rightarrow n) = N(n) \times acc(n \rightarrow o) \quad (3.10)$$

de la ecuación anterior encontramos

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{N(n)}{N(o)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(o)]\} \quad (3.11)$$

En todos los colectivos definidos en mecánica estadística como una colección (mental o virtual) de un número muy grande de sistemas, donde cada uno de ellos está construido alrededor de un nivel termodinámico (macroscópico) de un sistema en particular o estado termodinámico. la probabilidad de aceptación de un movimiento se puede expresar de la forma

$$acc(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{N(o \rightarrow n)}{N(n \rightarrow o)}\right) \quad (3.12)$$

La densidad de estados es siempre conocida y viene dada por las funciones de distribución de los diferentes colectivos definidos en mecánica estadística. El procedimiento para aplicar el método Metropolis es el siguiente:

-
- Se genera un intento de movimiento para cambiar la configuración del sistema desde un estado o a otro n .
 - La probabilidad de aceptación se calcula mediante la ecuación (3.12)
 - Se compara frente a un número r generado aleatoriamente, siendo $r \in [0,1]$.
 - Si $r < acc(o \rightarrow n)$ entonces el movimiento se acepta en otro caso, se rechaza.
 - Los promedios de cualquier magnitud física se evalúan en el colectivo correspondiente mediante un promedio de la forma condensada de la ecuación (3.5)

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \quad (3.13)$$

donde n es el número de configuraciones que se han muestreado a lo largo de la simulación y A_i es el valor de la magnitud A en la configuración i .

El método Metropolis asegura que los diferentes estados accesibles al sistema están correctamente pesados, el algoritmo usa una probabilidad de aceptación específica para cada movimiento intentado (como se explicará en las secciones descriptivas de cada colectivo).

3.4 Colectivos de Simulación Monte Carlo

El cálculo de propiedades termodinámicas por el método Monte Carlo se realiza en diferentes colectivos. En cada uno de ellos, el estado termodinámico se define haciendo uso de correlaciones y definiciones de la termodinámica clásica relacionando, por ejemplo, el cambio de la energía del sistema con el número de moléculas, N , de la especie i , con el potencial químico, μ^3 , de esa misma especie. O a su vez, cualquier cambio energía relacionado con un cambio de volumen, V , nos define la presión³, P , siempre considerando la temperatura constante. De esta manera, las variables que caracterizan cada colectivo en mecánica estadística son: el número de partículas, el potencial químico, la Presión, el Volumen y la Temperatura del sistema.

La combinación de cada una de las variables antes mencionadas darán como resultado la definición del colectivo Canónico (NVT), el gran Canónico (μ VT), el Isotérmico-Isobárico (NpT) o el colectivo de Gibbs, el cual se desarrollo para estudiar la coexistencia de fases sistemas moderadamente densos que en resumen podemos decir es una mezcla de un colectivo canónico e isobárico-isotérmico.

$$^3 \mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S,T}, P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,T}$$

A continuación, se describen los algoritmos de simulación en cada uno de los colectivos, recalcando la importancia de mantener el *balance detallado* en cada uno de los colectivos usados durante este trabajo de investigación.

3.5 Colectivo Canónico

En el colectivo canónico el número de moléculas, la temperatura y el volumen son constantes. La función de partición es entonces

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\vec{r} \exp[-\beta u(\vec{r}^N)] \quad (3.14)$$

donde $\Lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi m k_B T)}$ es la longitud de onda térmica de Broglie. De la función de partición se deduce que la probabilidad de encontrar una configuración \vec{r}^N esta dada por

$$\mathfrak{N}(\vec{r}^N) \propto \exp(-\beta u(\vec{r}^N)) \quad (3.15)$$

las ecuaciones 2.21 y 2.22 representan las ecuaciones básicas para una simulación en este colectivo canónico.

Simulaciones en el Colectivo Canónico

En el colectivo canónico se debe tomar muestras de la distribución 2.22 siguiendo los pasos siguientes

- Seleccionar aleatoriamente una partícula y calcular la energía de esta configuración $u(o)$
- Se da un desplazamiento aleatorio a esta misma una partícula (ver figura 2.3) de la forma

$$\vec{r}(o) \rightarrow \vec{r}(o) \pm \Delta \text{Desp_max} \quad (3.16)$$

donde $\Delta/2$ es el máximo desplazamiento. El valor de Δ debe de ser elegido de tal forma que sea optimo en función de la probabilidad de aceptación del paso de Monte Carlo. La nueva configuración denotada como n y su energía como $u(n)$.

- El movimiento es aceptado con una probabilidad

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min\left(1, \exp\{-\beta[u(n) - u(o)]\}\right) \quad (3.17)$$

si el paso de Monte Carlo es rechazado la configuración antigua $\vec{r}(o)$ se mantiene.

3.6 Colectivo Gran Canónico

En la sección 3.4, se introdujo el esquema del método Metrópolis, método por el cual se calculan promedios de funciones térmicas del tipo $A(r^N)$ que dependen explícitamente de las coordenadas de las moléculas en el sistema de N -cuerpos a estudiar. Sin embargo, con el método Metropolis no se puede determinar la integral $\int d\vec{r} \exp[-\beta u(r^N)]$ con la que se calcula el volumen efectivo en el espacio configuracional accesible al sistema, de ahí que el esquema original del método Metropolis no se puede usar para determinar aquellas propiedades que dependen de la integral configuracional del mismo, tal es el caso de la energía libre de Helmholtz F , la entropía S o la energía libre de Gibbs G . Es importante recalcar la posibilidad de calcular la diferencia de estas propiedades entre dos estados posibles de un sistema con N -cuerpos. Este hecho, es fuertemente explotado en el método Monte Carlo Gran Canónico (MCGC) implementado por primera vez por Norman y Filinov⁵⁸ para fluidos clásicos. La idea básica del colectivo Gran Canónico se explica a continuación.

La mecánica estadística básica de la técnica del colectivo Gran Canónico, toma como base la función de partición de un sistema combinado de N partículas que interactúan en un volumen V y $M-N$ moléculas de un gas ideal en un volumen V_0-V representada como

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\vec{s}^{M-N} \int d\vec{s}^N \exp[-\beta u(s^N; L)] \quad (3.18)$$

donde Λ se refiere a la ecuación de onda de Broglie

Si permitimos que el sistema de la figura 3.1 intercambie moléculas entre los volúmenes V_0-V y V , asumimos que las partículas en los dos subvolúmenes son exactamente iguales, la única diferencia es que las partículas en el volumen V interactúan entre ellas, mientras que en el volumen V_0-V no lo hacen. Si transferimos una partícula i de la coordenada reducida \vec{s}_i del volumen V_0-V a una coordenada reducida en el volumen V , la función energía potencial u cambia de $u(\vec{s}^N)$ a $u(\vec{s}^{N+1})$. La expresión para la función de partición total del sistema incluyendo todas las distribuciones posibles de M partículas en los dos sub volúmenes es

$$Q(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\vec{s}^{M-N} \int d\vec{s}^N \exp[-\beta u(\vec{s}^N)] \quad (3.19)$$

definamos ahora la densidad de probabilidad para encontrar un sistema con $M-N$ partículas en las coordenadas reducidas \vec{s}^{M-N} en un volumen $V' \equiv V_0 - V$ y N partículas a una coordenada reducida \vec{s}^N en un volumen V .

$$N(\vec{s}^M; N) = \frac{V^N V'^{M-N}}{Q(M, V, V', T) \Lambda^{3M} N! (M-N)!} \exp[-\beta u(\vec{s}^N)] \quad (3.20)$$

a partir de la expresión anterior si intentamos transferir una partícula del volumen V' a la misma coordenada en V , debemos de estar seguros que consideramos un movimiento simétrico de acuerdo a la cadena de Markov. Esta simetría en este caso implica que, en principio, la probabilidad de mover la partícula de V' a V debe ser igual a la probabilidad del movimiento inverso, donde la probabilidad de aceptar la traslación de una partícula del volumen V es determinada por la relación de la densidad de probabilidades correspondiente

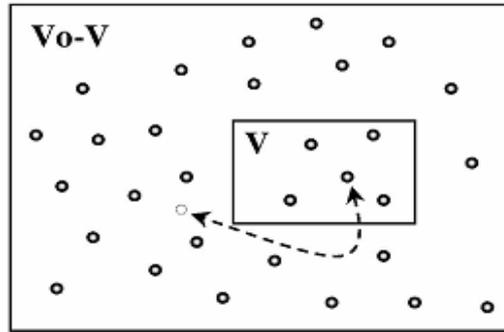


Figura 3.1 Esquema del colectivo Gran Canónico en el cual el sistema de gas ideal ($M-N$, en un volumen V_0-V) puede intercambiar partículas con un sistema de N partículas de volumen V .

$$\alpha(N \rightarrow N+1) = \frac{V(M-N)}{V'(N+1)} \exp(-\beta[u(\vec{s}^{N+1}) - u(\vec{s}^N)]) \quad (3.21)$$

$$\alpha(N+1 \rightarrow N) = \frac{V'(N+1)}{V(M-N)} \exp(-\beta[u(\vec{s}^N) - u(\vec{s}^{N+1})]) \quad (3.22)$$

Si consideramos el límite donde el sistema del gas ideal es más grande que el sistema de partículas interaccionantes: $M \rightarrow \infty$, $V' \rightarrow \infty$, $(M/V') \rightarrow \rho$. Además, se conoce que el potencial químico μ para un gas ideal se relaciona con la densidad ρ mediante

$$\mu = k_B T \ln \Lambda^3 \rho \quad (3.23)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y Λ corresponde a la función de onda de Broglie. De esta expresión podemos concluir que en el límite $(M/N) \rightarrow \infty$ por lo que la función de partición se transforma en

$$Q(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)^N}{\Lambda^{3M} N!} \int d\vec{s}^N \exp[-\beta u(\vec{s}^N)] \quad (3.24)$$

con su densidad de probabilidad correspondiente

$$\mathfrak{N}_{\mu, V, T}(\vec{s}^N; N) \propto \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta u(\vec{s}^N)] \quad (3.25)$$

Las ecuaciones (3.24) y (3.25) son las ecuaciones básicas de las simulaciones en el colectivo Gran Canónico, nótese que en ellas, toda referencia explícita sobre el gas ideal ha desaparecido.

Simulaciones en el Colectivo Gran Canónico

En las simulaciones en este colectivo se muestrea la distribución de la ecuación 2.28. Permitiendo dos clases de movimientos.

Desplazamiento de partículas. Una partícula es aleatoriamente seleccionada y desplazada para dar una nueva configuración. Este tipo de paso es aceptado con una probabilidad

$$acc(o \rightarrow n) = \min\left(1, \exp\left\{-\beta\left[u(\vec{s}_n^N) - u(\vec{s}_o^N)\right]\right\}\right) \quad (3.26)$$

Inserciones y desapariciones de partículas. Una partícula se inserta en una posición aleatoria dentro del espacio del sistema o se elige una partícula aleatoriamente para ser eliminada. La creación de una partícula se acepta con una probabilidad de:

$$acc(N \rightarrow N+1) = \min\left[1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp\left\{\beta\left[\mu - u(N+1) + u(N)\right]\right\}\right] \quad (3.27)$$

por otro lado, eliminar una molécula del sistema se acepta con una probabilidad de

$$acc(N \rightarrow N-1) = \min\left[1, \frac{\Lambda^3 (N)}{V} \exp\left\{-\beta\left[\mu + u(N-1) - u(N)\right]\right\}\right] \quad (3.28)$$

La característica principal de la técnica MCGC considera que el potencial químico (μ) de cada simulación es impuesto con el fin de permitir que el número de partículas N sea una cantidad fluctuante. Por esta razón, durante la simulación se pueden *medir* cantidades termodinámicas, como presión P , se obtiene un promedio de densidad ρ o energía u . Además el hecho de conocer el valor de μ , permite derivar propiedades “térmicas” como la energía libre de Helmholtz o la entropía.

Para sistemas atómicos se sabe que la máxima densidad a la cual el método puede ser empleado está en las cercanías de $2\rho_c$ (ρ_c es la densidad crítica)⁵¹ condición

limitante en sistemas relativamente densos que nos lleva a usar alguna técnica del tipo *bias* para la obtención de datos a densidades más altas. De hecho, el método es fácilmente aplicable para mezclas y para sistemas heterogéneos, tal como fluidos cerca de interfaces.

3.7 Colectivo Isobárico-Isotérmico

Probablemente el colectivo isobárico-isotérmico (NpT) ha sido, hasta la aparición del colectivo Gibbs, el más usado en la obtención de propiedades termodinámicas y de transporte, hecho cuyos fundamentos prácticos resultan de considerar que durante la experimentación las variables de control son la temperatura y la presión, variables que permanecen constantes durante las simulaciones en este colectivo. Las primeras aplicaciones a sistemas con interacciones continuas de este método se refieren al trabajo realizado por McDonald⁵¹, metodología que actualmente se aplica

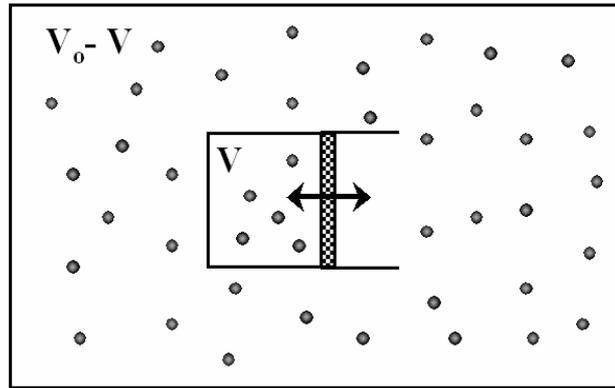


Figura 3.2 Esquema del colectivo Isobárico-Isotérmico en el cual el sistema de gas ideal (m partículas, en un volumen $V_0 - V$) puede intercambiar volumen con un sistema de N partículas de volumen V.

La base de mecánica estadística del colectivo (NpT) se derivan a partir de la función de partición del colectivo Canónico 2.21, sin embargo es necesario escalar las coordenadas de cada partícula suponiendo que tenemos una caja cúbica de volumen V y longitud $L = V^{1/3}$, como $\vec{r}_i = L\vec{s}_i$ para $i=1, 2, 1, \dots, N$. De esta manera obtenemos la función de partición expresada como

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 \dots \int_0^1 d\vec{s}^N \exp[-\beta u(\vec{s}^N; L)] \quad (3.29)$$

Si suponemos que el sistema esta separado por un pistón de un *resevorio* que contiene partículas de gas ideal (ver figura 3.2). El volumen total del sistema es fijo igual a V_0 . El número total de partículas es M . De ahí que, el volumen accesible a las M -

N moléculas de gas ideal es $V_0 - V$. La función de partición del sistema total es simplemente el producto de la función de partición de los sub-sistemas que lo forman

$$Q(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\Lambda^{3M} N! (M-N)!} \int d\bar{s}^{M-N} \int d\bar{s}^N \exp[-\beta u(\bar{s}^N; L)] \quad (3.30)$$

Cabe hacer notar que la integral de las coordenadas escaladas \bar{s}^{M-N} de gas ideal es igual a uno, hasta este punto hemos asumido que la longitud de onda térmica del gas ideal es igual a Λ . La energía libre del sistema combinado se define como $F^{tot} = -k_B T \ln Q(N, M, V, V_0, T)$. Ahora asumimos que el pistón entre los dos subsistemas se mueve con libertad, por lo que el volumen V de las N partículas pueden fluctuar. Naturalmente el valor más probable de V sera el que minimiza la energía mas probable del sistema combinado. La densidad de probabilidad $\aleph(V)$ de la partícula N para tener un volumen V esta dado por

$$\aleph(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int d\bar{s} \exp[-\beta u(\bar{s}^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int d\bar{s}^N \exp[-\beta u(\bar{s}^N; L)]} e^{i\theta} \quad (3.31)$$

Consideraremos que el tamaño del *reservorio* tiende a infinito ($V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty, (M-N)/V_0 \rightarrow \rho$). En este límite, un cambio reducido de volumen en el sistema pequeño no cambio la presión P del sistema grande. Es decir, que el sistema mayor trabaja como un manostato para el sistema corto. En este caso, podemos simplificar las ecuaciones 2.33 y 2.34. Nótese que en el límite $V/V_0 \rightarrow 0$ podemos escribir $(V_0 - V)^{M-N} = V_0^{M-N} [1 - (V/V_0)]^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp(-mV/V)$.

Para $M - N \rightarrow \infty, \exp(-(M - N)V/V_0) \rightarrow \exp(-\rho V)$. Pero como el *reservorio* contiene un gas ideal, ρ puede ser escrito como βP . Con estas substituciones, la función de partición combinada puede ser escrito como

$$Q(N, P, T) \equiv \frac{\beta P}{\Lambda^{3N} N!} \int dV V^N \exp(-\beta P V) \int d\bar{s}^N \exp[-\beta u(\bar{s}^N; L)] \quad (3.32)$$

donde tenemos incluido un factor βP para hacer $Q(N, P, T)$ adimensional, la ecuación (3.31) queda expresada de la siguiente forma

$$\aleph(V) = \frac{V^N \exp(-\beta P V) \int d\bar{s}^N \exp[-\beta u(\bar{s}^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta P V') \int d\bar{s}^N \exp[-\beta u(\bar{s}^N; L)]} \quad (3.33)$$

La ecuación anterior define el punto de partida de una simulación en el colectivo isotérmico- isobárico. La densidad de probabilidad de encontrar el sistema en una configuración particular de N átomos en un volumen dado se expresa

$$\begin{aligned}
N(V; s^N) &\propto V^N \exp(-\beta PV) \exp[-\beta u(\vec{s}^N; L)] \\
&= \exp\left\{-\beta\left[u(\vec{s}^N, V) + PV - N\beta^{-1} \ln N\right]\right\}
\end{aligned} \tag{3.34}$$

Durante una simulación en este colectivo el volumen, V , se trata como una coordenada adicional, los intentos para mover V deben de satisfacer las mismas reglas como las usadas para mover una partícula entre coordenadas \vec{s} . Los cambios de volumen se pueden asumir a partir de V a un valor $V' = V + \Delta V$, donde ΔV es una magnitud aleatoria uniformemente distribuida entre un intervalo $[-\Delta V_{\max}, +\Delta V_{\max}]$. En el esquema del *Metropolis* cualquier cambio del volumen será aceptado con una probabilidad

$$acc(o \rightarrow n) = \min\left(1, \exp\left\{\begin{array}{l} -\beta\left[u(\vec{s}^N, V') - u(\vec{s}^N, V)\right] + \\ P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln(V'/V) \end{array}\right\}\right) \tag{3.35}$$

Simulaciones en el Colectivo Isobárico-Isotérmico

En la sección anterior se definieron los términos generales en los cuales se lleva a cabo una simulación en el colectivo Isobárico-Isotérmico. El cambio de volumen en el sistema es un cálculo costoso en términos de tiempo de computación, por lo que es necesario definir la frecuencia en la cual se hará cada uno de estos movimientos. Además, la eficiencia del muestreo del espacio de las fases se ve fuertemente influenciado por dicha frecuencia de muestreo.

De manera general, definimos que en cada paso Monte Carlo debe de haber una probabilidad $1/N$ para hacer un cambio de volumen en vez de mover una partícula.

3.8 Colectivo de Gibbs

El colectivo de Gibbs⁵⁹ supone uno de los avances más importantes en los métodos de Monte Carlo de los últimos tiempos. El método permite la determinación del equilibrio de fases con una única simulación a una condición dada. Antes del establecimiento del Gibbs eran necesarias largas simulaciones para poder calcular el equilibrio de fases en un punto determinado del diagrama de fase. Su aplicación ha sido fundamental en la comprensión del equilibrio de fases de multitud de sistemas complejos.

Mediante este método se pueden simular dos fases coexistiendo en equilibrio usando dos cajas de simulación donde cada una de las cuales corresponde a una de las fases. Una de las principales ventajas del método es que las cajas de simulación no están en contacto físico real, aunque interaccionan entre sí. Esto supone por un lado, que no requiere tiempos extremadamente largos de simulación, ni grandes tamaños de celdas de simulación ya que no se simula directamente la interfaz, así que, no es posible conocer

detalles de la interface y por lo tanto conocer la distribución de las moléculas sobre ella es imposible.

El colectivo de Gibbs de forma global es un colectivo canónico o isobárico-isotérmico donde no cambia el número de partículas N , el volumen V ni la temperatura T considerando las dos cajas como el sistema total (figura 3.3).

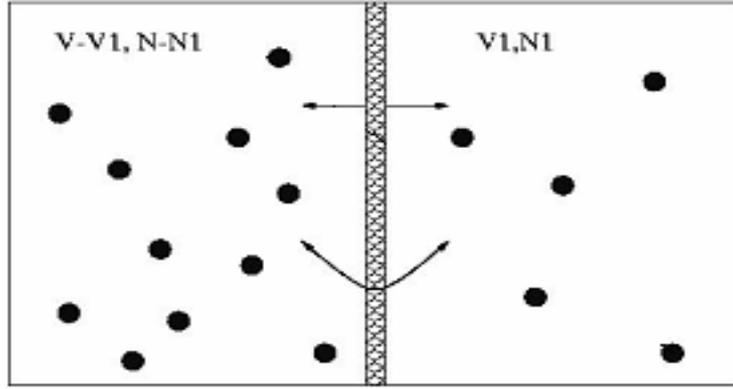


Figura 3.3 Esquema del colectivo de Gibbs en el cual dos sistemas intercambian tanto volumen como partículas; manteniendo siempre constante el volumen y el número de partículas total.

Para definir el colectivo en términos de la mecánica estadística, retomaremos donde asumimos que las partículas en un volumen V_2 son moléculas de gas ideal. Ahora, si suponemos que las partículas en ambos volúmenes están sujetas a las mismas interacciones y que el volumen V_1 y V_2 pueden cambiar de modo que el volumen total sea $V=V_1+V_2$ manteniéndose constante (ver figura 2.5). En este caso integramos sobre el volumen V_1 , dando como resultado la función de partición en el colectivo de Gibbs

$$Q_G(N, V, T) \equiv \sum_{n_1=0}^N \frac{1}{V \Lambda^{3N} n_1! (N-n_1)!} \int_0^V dV_1 V_1^{n_1} (V-V_1)^{N-n_1} \times \int d\vec{s}_1^{n_1} \exp[-\beta u(\vec{s}_1^{n_1})] \int d\vec{s}_2^{N-n_1} \exp[-\beta u(\vec{s}_2^{N-n_1})] \quad (3.36)$$

De la expresión anterior, podemos decir que la probabilidad de encontrar una configuración con n_1 partículas en la caja 1 con un volumen V_1 con una posición $\vec{s}_2^{N-n_1}$ se escribe

$$N(n_1, V_1, \vec{s}_1^{n_1}, \vec{s}_2^{N-n_1}) \propto \frac{V_1^{n_1} (V-V_1)^{N-n_1}}{n_1! (N-n_1)!} \exp(-\beta [u(\vec{s}_1^{n_1}) + u(\vec{s}_2^{N-n_1})]) \quad (3.37)$$

La ecuación (3.37) servirá de base para derivar las reglas de aceptación en cada uno de los movimientos permitidos en las simulaciones en el colectivo de Gibbs. En la siguiente sección se hablará en más detalle acerca de ellos.

Simulaciones en el Colectivo de Gibbs

En una simulación en el colectivo de Gibbs las moléculas se (1)desplazan dentro de cada una de las cajas (equilibrio térmico o interno para mantener la temperatura igual y constante); 2) Existen cambios de volumen acoplados (equilibrio mecánico determinado con la igualdad de presiones) además, 3)existen intercambios de partículas de una caja a otra (equilibrio químico mediante la igualdad de potenciales químicos). Si las condiciones termodinámicas son tales que el sistema se encuentra en una región del diagrama de fases en el que coexisten dos fases, las densidades y composiciones (en el caso de mezclas) de las dos cajas de simulación se separan proporcionando valores en equilibrio.

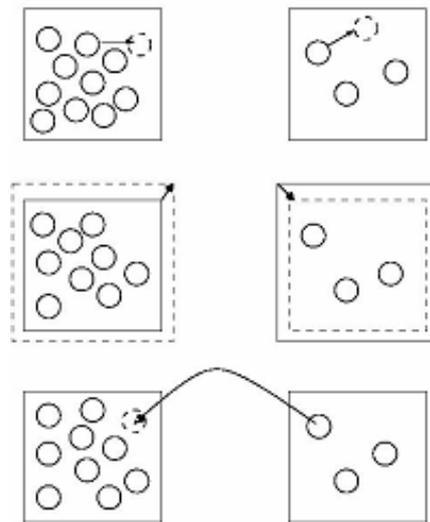


Figura 3.4 Pasos de Monte Carlo en el colectivo de Gibbs: desplazamiento de partículas, cambio de volumen e intercambio de partículas

Desplazamiento de partículas

Consiste en desplazar una molécula desde una determinada posición a otra para equilibrar la energía interna manteniendo fija la temperatura (ver figura 3.4). La probabilidad de aceptación en el desplazamiento viene dada por la expresión:

$$P^{acc} = \min \{1, \exp(-\beta\Delta u)\} \quad (3.38)$$

donde Δu es el cambio de energía al pasar de una configuración a otra. Los movimientos de desplazamiento se intentan por separado en cada caja.

Cambio de Volumen

En el caso de un sistema monocomponente los cambios de volumen de las dos cajas están acoplados de modo que el cambio de volumen total, $\Delta V_1 + \Delta V_2$, es nulo $\Delta V_1 = -\Delta V_2$. En este caso, un cambio de volumen se aceptará con una probabilidad dada por la expresión:

$$P^{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left(-\beta \Delta u_1 - \beta \Delta u_2 + N_1 \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} \right) \right\} \quad (3.39)$$

donde ΔV es el cambio de volumen intentado y el resto de magnitudes físicas poseen el mismo significado físico que en las expresiones anteriores cuyos subíndices indican la caja de simulación. En el caso de sistemas multicomponentes es necesario modificar la expresión (3.39) para tener en cuenta el aumento de grados de libertad del sistema o considerar sistemas a presión constante.

Inserción/Destrucción de partículas

En este colectivo, las inserciones y destrucciones de partículas van unidas de modo que la destrucción de una de ellas en una de las cajas supone la creación de la misma en la otra caja. La probabilidad de aceptación para trasladar una partícula de la caja 2 a la caja 1 esta dada por:

$$P^{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left(-\beta \Delta u_1 - \beta \Delta u_2 - \ln \frac{(N_1 + 1)V}{N_2 V_1} \right) \right\} \quad (3.40)$$

donde N_1 y N_2 son las partículas de las cajas 1 y 2 respectivamente y el resto de las magnitudes físicas que aparecen se han definido con anterioridad. En el caso de que el sistema tenga varios componentes, el número de partículas se refiere al tipo de moléculas elegido de manera aleatoria para destruir y crear.

3.9 Método Histogram Reweighting

Las simulaciones de Monte Carlo han sido utilizadas durante muchos años para estudiar propiedades físicas, químicas y termodinámicas de modelos físicos y compuestos químicos. Para poder obtener mejores predicciones es necesario contar con una infraestructura computacional muy fuerte además de contar con algoritmos que serán la herramienta para realizar un estudio de sistemas complejos.

Actualmente el avance tecnológico nos permite realizar cálculos que hace algunos años sólo eran una utopía. Sin embargo, debemos tener en cuenta otro tipo de técnicas para mejorar la eficiencia de las simulaciones reduciendo el tiempo de cálculo. Una de estas aproximaciones es aprovechar la información generada durante una simulación. Ferrenberg y Swendsen^{16,17}, dieron a conocer las ventajas de un nuevo método de análisis de información generada durante una simulación Monte Carlo, método que

actualmente recibe el nombre de histogram reweighting, donde se generan distribuciones de valores en lugar de solamente obtener promedios a lo largo de una importante región en el espacio para el estudio de transiciones de fase por ejemplo. Se han calculado una amplia variedad de propiedades, especialmente sobre el punto crítico del modelo de *Ising* en tres dimensiones, determinando temperaturas y exponentes críticos debido a que tenemos la capacidad de conocer la distribución de probabilidad de observar estados durante una simulación de tamaño finito. Una de las nuevas áreas de aplicación del método es el cálculo de propiedades de moléculas biológicas, campo en el cual la determinación de las diferencias en la energía libre y los potenciales de fuerza media es de gran importancia (dependencia de la energía libre sobre una coordenada de interés).

El estudio del *histogram reweighting* se divide en dos grupos

- **Método de histograma simple.** Se usa un histograma que se construye alrededor de un punto dado, por ejemplo, a una temperatura, T_1 , con el fin de interpolar o extrapolar el cálculo de una propiedad de interés a otra condición, o T_2 .
- **Método de histogramas múltiples.** Este método implica la unión de dos o más histogramas a diferentes condiciones, con el fin de aumentar el rango en el cual se puede interpolar o extrapolar una propiedad de interés.

Método de Histogramas Simples

Considérese una simulación Monte Carlo durante la cual cada configuración generada provee de valores de energía E . Aunque el procedimiento habitual de una simulación es guardar los promedios de las propiedades medidas, en este caso también guardaremos un histograma del número de veces $N(E)$, que cada valor (o conjunto de valores) de energía es generado durante una simulación de n número de pasos. Los valores esperados de un histograma, $\overline{N(E)}$, equivalente al promedio de observaciones con respecto a un número infinito de pasos expresado como

$$\overline{N(E)} = nW(E)\exp(-\beta E + C) \quad (3.41)$$

donde $C = \beta F(\beta)$ se refiere a la energía libre al inverso de la temperatura $\beta = 1/k_B T$ a la cual se realizó la simulación. Resolviendo la ecuación para $W(E)$ se muestra que el histograma $N(E)$, obtenido en una simulación de tamaño finito da una aproximación directa de la densidad de estados a un factor constante, $\exp(-C)$. De esta manera, dada una densidad de estados, el cálculo de cualquier función de E a otra temperatura se realiza mediante la siguiente ecuación

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_E E W(E) \exp(-\beta E)}{Z(\beta)} \quad (3.42)$$

y la función de partición está representada por

$$Z(\beta) = \sum_E W(E) \exp(-\beta E) \quad (3.43)$$

Estudios recientes,¹⁵ indican que a partir de estas ecuaciones podemos obtener la localización y anchura de los histogramas de las propiedades termodinámicas¹⁶ aumentando el interés sobre las aproximaciones al estudio de transiciones de fases.

La buena determinación de $W(E)$ esta limitada por la exactitud del histograma generado. Se debe considerar la ecuación (3.41) para predecir el comportamiento del sistema a una temperatura lejana a la que se hizo la simulación. Los valores importantes de $W(E)$ provienen de las *colas* del histograma las cuales son pocos (o no tienen) datos, de ahí que se presenten desviaciones considerables. Podemos ver que el valor máximo en temperatura ΔT_{\max} a predecir, corresponde a una cantidad proporcional al ancho de la distribución (ver figura 3.5).

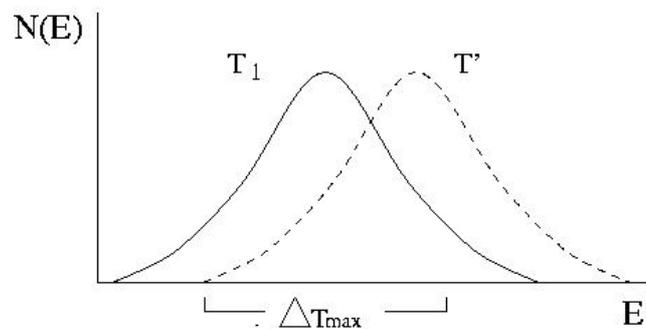


Figura 3.5 Descripción gráfica del método de histogramas simples, predicción de una condición T' a partir de una simulación a T₁. La determinación del histograma a T' es función del ancho del pico a T₁ que da lugar a la ΔT_{\max} .

Una vez establecidas las bases para realizar un análisis de datos en función a una simulación el siguiente paso, mediante el método de histogramas múltiple, será indicar que sucede con este método si tenemos más de una simulación.

Método de Histogramas Múltiples

Aunque el análisis de los resultados de una simulación es suficiente para muchas aplicaciones, el rango de temperaturas es limitado como se mencionó en la sección anterior. Por consiguiente al combinar los resultados de varias simulaciones se puede obtener una mejor predicción, de esta manera si procuramos tener histogramas cuyas distribuciones se traslapen en ciertas regiones, podemos contar con una información más completa sobre el sistema. Cabe hacer notar que la ecuación (3.41) necesita contar con la diferencia en energías libres a las temperaturas de cada simulación dado por la constante C. Ferrenberg y Swendsen¹⁷ optimizaron un método para unir la información proporcionada por un número arbitrario de simulaciones Monte Carlo a partir de la

ecuación (3.41) y mediante una minimización de los errores relativos al hecho de unir varios histogramas, se puede calcular la densidad de estados mediante una combinación lineal a partir de R histogramas $N_i(E)$ medidos en cada simulación a una temperatura β_i usando la ecuación (3.44) descrita por la figura 3.6

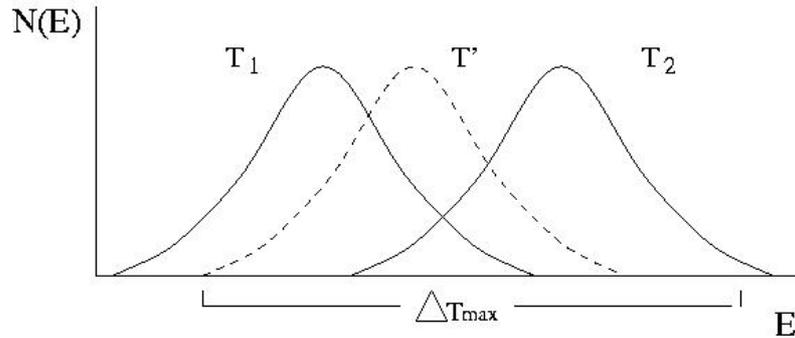


Figura 3.6 Descripción gráfica del método de histogramas múltiple, predicción de una condición intermedia T' a partir de dos simulaciones a T_1 y T_2

$$W(E) = \frac{\sum_{i=1}^R N_i(E)}{\sum_{j=1}^R n_j \exp(\beta_j E - C_j)} \quad (3.44)$$

Las C_j 's, que representan la diferencia de la energía libre a cada Temperatura de simulación con respecto a una Temperatura de referencia, se encuentran de manera recursiva combinando la siguiente expresión con la ecuación (3.45)

$$\exp(-C_i) = \sum W(E) \exp(-\beta_i E) \quad (3.45)$$

Como las ecuaciones son invariables al agregar una constante, solo $R-1$ constantes independientes necesitan ser determinadas para un conjunto de histogramas.

3.10 Histogram reweighting: dos dimensiones

La importancia del método *histogram reweighting* en dos dimensiones radica en el hecho de poder conocer las distribuciones de probabilidad de estados como función de dos variables que pueden ser, por ejemplo, el número de moléculas, N , y la energía, E , provenientes de una simulación en el colectivo gran canónico, donde cambio de densidad del sistema se ve favorecido por el valor constante de potencial químico impuesto en la simulación. Por otro lado, se guardan los valores de la energía a cada uno de los estados visitados como función de la densidad. Esta funcionalidad sobre la densidad permite la predicción de diagramas de fase mediante esta técnica.

Las ecuaciones para encontrar la densidad de estados con respecto a energías y densidades a partir de resultados generados en una simulación en el colectivo Gran Canónico provienen de la función de partición del colectivo microcanónico $W(N, V, E)$ donde N , V y E son el número de moléculas, el volumen y la energía respectivamente, a partir de la información obtenida de un histograma $f(N, V, E)$. a potencial químico, μ , volume, V , y temperatura, T , constantes. La relación que existe entre la función de partición y $f(N, V, E)$ está dada por la siguiente expresión:

$$f(N, V, E) = nW(N, V, E) \exp(\beta\mu N - \beta E + C) \quad (3.46)$$

donde C es una constante específica relacionada con la presión del sistema, n de la misma manera que en la ecuación (3.41) se refiere al total de puntos tomados durante la simulación, en otras palabras número de pasos Monte Carlo. Nótese que un histograma se forma mediante la suma del número de veces que un número específico de partículas y de energía se ha observado durante la simulación. La estimación de la función de partición del colectivo microcanónico permite estimar las propiedades termodinámicas del sistema a una determinada temperatura y potencial químico mediante el *repesado*⁴ del histograma original a las condiciones de simulación para predecir propiedades a condiciones diferentes.

Con el objeto de cubrir un amplio rango de temperaturas y potenciales químicos, se hace necesario aplicar el método de histogramas múltiples, donde la combinación de varias simulaciones permitirán una mejor predicción de propiedades a condiciones diferentes. Del mismo modo se propone resolver de manera recursiva las ecuaciones (3.44) y (3.45), que expresadas en términos de $f(N, V, E)$ se escriben como

$$W(N, V, E) = \frac{\sum_{i=1}^R f_i(N, V, E)}{\sum_{j=1}^R n_j \exp(\beta_j \mu_j N - \beta_j E + C_j)} \quad (3.47)$$

y

$$\exp(-C_j) = \sum_N \sum_E W(N, V, E) \exp(\beta_j \mu_j N - \beta_j E) \quad (3.48)$$

donde las C_j 's dan información relativa a la presión entre dos simulaciones diferentes.

3.11 Técnicas de Simulación: *Bias sampling* para fluidos asociantes.

La simulación molecular es, en principio, capaz de proveer una conexión exacta entre un modelo microscópico y sus propiedades macroscópicas⁵⁰. La exactitud de los resultados de simulación depende de las aproximaciones que se han hecho en el modelo

⁴ Entendiendo por repesado la determinación de la función de la densidad de estados a partir de una distribución conocida

de potencial de interacción para reproducir las características físicas del sistema, mientras que la precisión de la simulación solo depende de la extensión del espacio de las fases en el cual se tomaron las muestras a lo largo de toda la simulación. Específicamente, las simulaciones Monte Carlo en el colectivo gran canónico, como las que se han realizado en este trabajo de investigación, dependen de la creación y destrucción de partículas como se ha explicado en el apartado 3.6 La probabilidad de aceptación de estos movimientos se ve influenciada por el tamaño, forma o arquitectura en general de la molécula del sistema. Por ejemplo, para fluidos asociantes como es conocido, las configuraciones enlazadas resulta en trampas para el sistema, es decir, las configuraciones resultantes tienen asociado un factor de Boltzmann grande y por lo tanto tienen la energía suficiente como para generar *agregados*. Sin embargo, este tipo de configuraciones representan solo una pequeña fracción del total del espacio de las fases si lo comparamos con la gran cantidad de configuraciones "sin enlazar". De ahí que un algoritmo de muestreo eficiente para fluidos asociantes es aquel que nos permite encontrar las "trampas" sin ser atrapado por las mismas.

Actualmente, algunos autores han sido publicado varias técnicas de simulación novedosas capaces de ayudar en el muestreo de las fases durante una simulación de fluidos asociantes. Tal es el caso de Busch *et al.*⁵⁶ quien presentó el denominado *association biased Monte Carlo* (ABMC) especialmente diseñado para simular fluidos asociantes con interacciones de largo alcance entre cada uno de los centros de los puntos de interacción. Tsangaris y de Pablo⁵⁷ propusieron el algoritmo denominado *bond-bias Monte Carlo* (BBMC) para explorar eficientemente el espacio configuracional y así obtener estimaciones de propiedades termodinámicas confiables, incluyendo el equilibrio líquido vapor del sistema. Aunque el método *bond-bias Monte Carlo* es relativamente sencillo para implementar, presenta la desventaja ser muy específico a una estructura molecular o sistema determinado, ya que excluye la posibilidad de tener más de una molécula dentro del volumen de enlace de otra. Visco y Kofke⁶⁰ presentaron el esquema denominado *monomer-addition-subtraction algorithm* (MASA) que también se aplica a un modelo específico de moléculas permitiendo la formación de anillos o cadenas. Sin embargo, el tiempo de computación suele ser largo, ya que se debe de guardar la trayectoria de cada uno de los segmentos, o más aun, relacionar cada segmento con un oligómero específico con el fin de conservar el balance detallado.

Por otro lado, el llamado *aggregation-volume-bias Monte Carlo algorithm* (AVBMC) desarrollado por Chen and Siepmann⁸ es otro ejemplo de este tipo de algoritmos aplicados para modelar fluidos asociantes. Según algunas comparaciones realizadas por Chen *et al.*, el algoritmo AVBMC es más simple, general y robusto que los algoritmos: *bond-bias Monte Carlo* y el *monomer-addition-subtraction algorithm* (MASA) desarrollado por Visco y Kofke⁶⁰. Sus afirmaciones se basan en estudios realizados con varios procesos y sistemas, como lo son la vaporización de una gota de metano líquido o un agregado de agua, la investigación de la dependencia de temperatura y presión sobre las propiedades de vapor sobrecalentado de ácido fluorhídrico y la curva de coexistencia de fases líquido vapor del ácido acético.

Estudios posteriores llevaron a Chen y Siepmann⁶¹ a reanalizar el método AVBMC proponiendo dos extensiones al algoritmo mejorando la eficiencia en el muestreo para fluidos fuertemente asociantes manteniendo las cualidades del algoritmo inicial. Los

autores mediante una combinación del AVBMC y la técnica conocida como *umbrella sampling*, demostraron la eficiencia del algoritmo en el estudio de la nucleación homogénea líquido vapor de un fluido Lennard-Jonesium⁶². Sus resultados proveen una buena descripción del tamaño crítico de los agregados del sistema.

Wierzchowski y Kofke han propuesto un esquema similar al recientemente desarrollado (AVBMC) permitiendo que los movimientos de Monte Carlo vayan tanto a una zona de enlace como a una zona fuera de él, detalle importante si se toma en cuenta que el objetivo de esta clase de técnicas es, en efecto, el permitir un mejor muestreo del espacio de las fases del sistema bajo estudio. Debido a que los dos métodos reunían características similares se eligió uno de ellos en el estudio de las propiedades termodinámicas de un modelo simple de agua altamente asociante descrito en el capítulo 4.

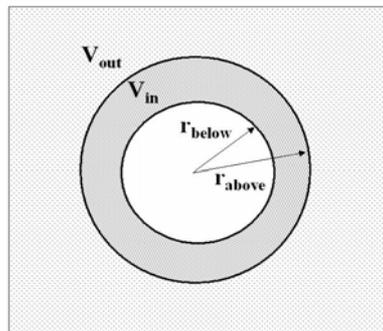


Figura 3.7 Representación gráfica de las regiones formadas en algoritmo AVBMC para permitir la formación/destrucción de agregados o enlaces del tipo puente de hidrogeno durante una simulación Monte Carlo. En la sección V_{in} toma lugar el enlace, en V_{out} , el enlace desaparece.

Descripción del algoritmo AVBMC

Además de los movimientos típicos de una simulación en el colectivo gran canónico (3.6), se añadió el método AVBMC para estudiar las propiedades termodinámicas de un potencial altamente asociante de agua como se dijo con anterioridad.

En general, el algoritmo define dos regiones principales la denominada V_{in} , o región donde se produce un enlace, y la región V_{out} , zona en la cual no es posible formar enlaces con partículas vecinas. La definición de estos volúmenes depende de la relación entre la una distancia, r_{below} , que define una capa interna (*inner-shell*) donde se produce un enlace y la distancia, r_{above} , de capa externa (*outer-shell*) que limita la región V_{in} . (ver fig. 3.7)

Simulaciones Monte Carlo aplicando AVBMC

El algoritmo *aggregation-volume-bias Monte Carlo* (AVBMC) introduce un nuevo movimiento que relaciona dos partículas, i y j , seleccionadas aleatoriamente de entre todo el sistema. Donde una de ellas será movida a la región de enlace de la otra partícula o fuera de ella. El balance detallado queda definido tomando en cuenta tres movimientos diferentes dependiendo del punto de partida de la partícula i y la zona de inserción final de la partícula j . En base a lo anterior se define un conjunto de probabilidades de aceptación definidas como:

El movimiento se hace entre dos partículas entrando o saliendo de la región de enlace (tal sea el caso de $out \rightarrow out$, $in \rightarrow in$) se aplica la regla de aceptación estándar del Metrópolis.

El movimiento resulta en la formación de una configuración enlazada (caso $out \rightarrow in$) se usa la siguiente regla de aceptación

$$acc(A_{out} \rightarrow B_{in}) = \min \left[1, \frac{(1 - P_{bias}) \times V_{in} \times \exp(-\Delta E/k_B T)}{P_{bias} \times V_{out}} \right] \quad (3.49)$$

El movimiento implica la destrucción de un enlace (caso $in \rightarrow out$).

$$acc(A_{in} \rightarrow B_{out}) = \min \left[1, \frac{P_{bias} \times V_{out} \times \exp(-\Delta E/k_B T)}{(1 - P_{bias}) \times V_{in}} \right] \quad (3.50)$$

Mientras tanto, con una probabilidad P_{bias} se permite que la partícula i se desplace solo a la zona de enlace de la partícula, j . El *bias* que se introduce en la matriz de Markov es proporcional a P_{bias}/V_{in} , mientras que con probabilidad $(1 - P_{bias})$ la partícula i , es desplazada fuera de la región de enlace de la partícula j . y el *bias* relacionado a la matriz de Markov es proporcional a $(1 - P_{bias})/V_{out}$. Debido a que la matriz de Markov resultante es asimétrica, la probabilidad de transición de intentar formar una nueva configuración en la zona de enlace puede ser incrementada mediante el ajuste del valor de las funciones P_{bias} y V_{in} .

3.12 Sumatoria de Ewald

En este apartado, brevemente se darán los conceptos básicos de la aplicación de la sumatoria de Ewald^{50,51} para el cálculo de la contribución a la energía total del sistema por parte de las fuerzas electrostáticas del mismo.

La sumatoria de Ewald (*Ewald sum*) es un método comúnmente utilizado en simulación molecular para calcular la energía potencial debida a interacciones de largo alcance para sistemas con condiciones periódicas de contorno. Primeramente, consideremos un sistema que consiste de partículas cargadas positiva y negativamente y que el sistema es eléctricamente neutro. Y además asumimos que a distancias cortas las

partículas se repelen unas a otras, de manera que $\sum_i z_i = 0$. El cálculo de la contribución de Coulomb bajo estas características queda expresado como

$$u_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i \phi(r_i) \quad (3.51)$$

donde $\phi(r_i)$ es el potencial electrostático en la posición del ion i

$$\phi(r_i) = \sum_{j,n} ' \frac{z_j}{|r_{ij} + nL|} \quad (3.52)$$

en la expresión anterior la sumatoria prima indica que la sumatoria es sobre todas las imágenes periódicas n y sobre todas las partículas j , excepto para $j=i$, si $n=0$.

Durante una simulación molecular no puede aplicarse la ecuación (3.52) debido a que contiene una sumatoria condicionalmente convergente. Para mejorar la convergencia de la expresión para el cálculo de la energía potencial electrostática, reescribimos la expresión en términos de la densidad de carga. En la ecuación (3.52) hemos representado la densidad de carga como una función δ y la contribución al potencial electrostático provocado por estas cargas decae como $1/r$. Ahora consideremos que una partícula i de carga z_i esta rodeada por una distribución de carga difusa de signo contrario de tal forma que la carga total de esta nube cancele de manera exacta el valor de z_i . El potencial electrostático de la partícula i esta exclusivamente provocado por la fracción de z_i que no esta oculto por esta nube. A distancias alejadas de esta partícula i la fracción rápidamente tiende a 0. En adelante asumiremos que la nube de cargas obedece a una distribución gaussiana.

La contribución al potencial en el punto r_i debido a un conjunto de cargas ocultas puede fácilmente ser calculado mediante una sumatoria directa debido a que este conjunto de cargas es una función de r que decae rápidamente. Sin embargo, no tenemos interés por conocer las cargas ocultas, lo que es interesante conocer son los puntos con cargas. De ahí que existe la necesidad de hacer correcciones para eliminar el efecto de añadir la carga que oculta a cada partícula. Lo anterior se esquematiza en la figura 3.8

La distribución de compensación de cargas es una función que varia fácilmente en el espacio. Si necesitamos calcular la energía electrostática en un punto ionico i , naturalmente debemos excluir la contribución de la carga z_i al potencial. Sin embargo, es conveniente añadir a la carga oculta alrededor del ion i para compensar la distribución de carga que debemos de sustraer. Para este caso, la distribución de carga se convierte en una función periódica. La idea es que esta función puede representarse con una serie de Fourier. Naturalmente, debemos hacer una corrección por incluir una interacción "falsa" entre el ion i y la nube de compensación de carga conocida como *self interaction*.

Después de este esquema breve del método para evaluar la contribución electrostática al potencial de interacción. El siguiente paso será describir cada uno de los términos involucrados en el cálculo.

Comenzaremos por definir que la distribución de cargas compensantes alrededor de un ion i se expresa como una distribución gaussiana con una anchura proporcional a $\sqrt{2/\alpha}$

$$\rho_{Gauss}(r) = -z_i (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2) \quad (3.53)$$

donde la elección de α se toma de acuerdo a la eficiencia computacional, es decir, una vez que converge la sumatoria de Ewald el valor total de la energía potencial es constante y no se ve afectado por cualquier cambio infinitesimal del valor α .

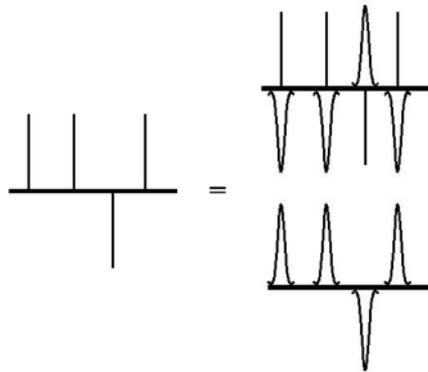


Figura 3.9 Esquema de un conjunto de cargas que pueden considerarse como ocultas restado por una pequeña variación de un fondo también oculto.

Primeramente, se evaluará la contribución a la energía de Coulomb debida a las cargas continuas de fondo, después se calculara la energía de la falsa *self interaction* para finalmente determinar la contribución de las cargas ocultas en el espacio real.

El término de Fourier

Se ha de calcular el potencial electrostático en el punto r_i proveniente de la distribución de cargas $\rho_1(r)$ que consiste de una sumatoria de gaussianos periódicos representado como

$$\rho_1(r) = \sum_{j=1}^N \sum_n z_j (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\alpha \left| r - (r_j + nL) \right|^2\right] \quad (3.54)$$

Para calcular el potencial de interacción electrostático $\phi_1(r)$ provocado por la distribución de carga usamos la ecuación de Poisson

$$-\nabla^2 \phi_1(r) = 4\pi\rho_1(r) \quad (3.55)$$

o expresado en términos de Fourier

$$k^2 \phi_1(k) = 4\pi\rho_1(k) \quad (3.56)$$

Aplicando la transformada de Fourier a la densidad de carga ρ_1 nos lleva a

$$\rho_1(r) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N z_j \exp(-ik \cdot r_j) \exp(-k^2/4\alpha) \quad (3.57)$$

Ahora sustituimos la ecuación anterior en la ecuación de Poisson (3.55) obtenemos

$$\phi_1(k) = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N z_j \exp(-ik \cdot r_j) \exp(-k^2/4\alpha) \quad (3.58)$$

donde tenemos que tener en cuenta que esta expresión esta definida solamente para $k \neq 0$. Esta consecuencia directa de la convergencia condicional de la sumatoria de Ewald. En adelante, asumiremos que el término $k=0$, de hecho puede ser despreciable.

Ahora calculamos la contribución al potencial debido a ϕ_1 , usando la ecuación, (3.51) pero antes que eso debemos conocer $\phi_1(r)$

$$\begin{aligned} \phi_1(r) &= \sum_{k \neq 0} \phi_1(k) \exp(ik \cdot r) \quad (3.59) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi z_j}{k^2} \exp[ik \cdot (r - r_j)] \exp(-k^2/4\alpha) \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} u_1 &\equiv \frac{1}{2} \sum_i z_i \phi_1(r_i) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi z_i z_j}{Vk^2} \exp[ik \cdot (r_i - r_j)] \exp(-k^2/4\alpha) \end{aligned} \quad (3.60)$$

Contribución de la *self interaction*

La contribución al potencial de interacción dado en la expresión (3.60) incluye el término $(1/2)z_i \phi_{self}(r_i)$ debido a la interacción entre una nube Gaussiana continua de la carga z_i y el punto de la carga z_i localizado en el centro de la Gaussiana. Este término se

le considera como falso y se debe corregir. Por lo que calculamos el potencial en el origen de la nube de la carga Gaussiana. La distribución de carga que hemos recontado es proporcional a $\rho_{Gauss}(r) = z_i (\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2)$.

El potencial electrostático debido a la distribución de carga puede ser calculado usando la ecuación de Poisson

$$-\frac{\partial^2 r \phi_{Gauss}(r)}{\partial r^2} = 4\pi r \rho_{Gauss}(r) \quad (3.61)$$

Después de dos integraciones parciales de la expresión anterior llegamos a

$$\begin{aligned} r \phi_{Gauss}(r) &= 2z_i (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \int_0^r dr \exp(-\alpha r^2) \\ &= z_i \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha r}) \end{aligned} \quad (3.62)$$

donde en la última línea hemos empleado la definición de la función de error $\operatorname{erf}(x) \equiv (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-u^2) du$ de ahí que

$$\phi_{Gauss}(r) = \frac{z_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha r}) \quad (3.63)$$

Para el cálculo del término falso debemos de considerar y llevar a cabo el cálculo de la función $\phi_{Gauss}(r)$ cuando $r=0$, donde fácilmente se comprueba que $\phi_{Gauss}(r=0) = 2z_i (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}}$

Por lo tanto, la contribución al potencial de interacción del término falso esta dado por

$$\begin{aligned} u_{self} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i \phi_{Self}(r_i) \\ &= (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N z_i^2 \end{aligned} \quad (3.64)$$

Nótese que la ecuación (3.64) no depende de la posición de las partículas por lo que puede ser considerado como un término constante durante una simulación.

Sumatoria en el espacio real

Finalmente, el cálculo de la contribución a la energía electrostática debido a los puntos ocultos por sus cargas gaussianas opuesta. Usando la ecuación (3.63) podemos

escribir el potencial electrostático de corto alcance debido al punto de carga z_i rodeado por el Gaussiano de carga neta igual a $-z_i$.

$$\begin{aligned}\phi_{Corto\ Alcance}(r) &= \frac{z_i}{r} - \frac{z_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha r}) \\ &= \frac{z_i}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r})\end{aligned}\quad (3.65)$$

donde en la última línea se define la error complementaria de error $\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x)$. La contribución total al potencial de la interacciones ocultas de Coulomb esta dado por

$$u_{Corto\ Alcance} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N z_i z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r_{ij}}) / r_{ij} \quad (3.66)$$

Por lo tanto la contribución total a la energía se expresa como la suma de las ecuaciones (3.60), (3.64), (3.66).

$$\begin{aligned}u_{Coul} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi V}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp(-k^2/4\alpha) \\ &\quad - (\alpha/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N z_i^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N z_i z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha r_{ij}})\end{aligned}\quad (3.67)$$

3.13 Puntos críticos

La aproximación a la región crítica viene dada por los exponentes críticos en la transición de fases ⁶³.

$$\lim_{T \rightarrow T_c} (v - v_c) \approx (T - T_c)^\beta \quad (3.68)$$

con el valor de $\beta=0.325$, cuando nos desplazamos a lo largo de la curva de saturación hacia el punto crítico por cualquiera de las fases, y

$$\lim_{v \rightarrow v_c} (p - p_c) \approx (T - T_c)^\delta \quad (3.69)$$

con $\delta=4.8$ cuando nos desplazamos por la isoterma crítica hacia el punto crítico.

Las leyes e escala dadas por las ecuaciones (3.68) y (3.69) se pueden derivar a partir de desarrollos teóricos (grupos de renormalización) y están confirmadas por los experimentos.

3.14 Método de Optimización

El método de optimización empleado en la obtención de los modelos anisotrópicos presentados en este trabajo, es el propuesto por Ungerer *et al.*⁴ definiendo la siguiente función de error adimensional para ajustar simultáneamente varias propiedades.

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}})^2}{s_i^2} \quad (3.70)$$

donde s_i es la incertidumbre estadística relacionada al número n de propiedades termodinámicas calculadas X_i^{mod} , mientras que X_i^{exp} corresponde al valor experimental asociado al cálculo. Las propiedades termodinámicas que se usaran en el ajuste de parámetros son la entalpía de vaporización, la densidad de líquido y la presión de saturación del compuesto en estudio a ciertas condiciones de temperatura.

Debido a que F es función los parámetros que se quieren ajustar, ε y σ del potencial de Lennard-Jones (ecuación 2.16) y la distancia de desplazamiento del punto de anisotropía, δ . La condición para encontrar el mínimo de la función F se cumple cuando cada una de las derivadas de la función F con respecto al cambio de cada uno de los parámetros a ajustar, $\partial F / \partial y_j$, es igual a cero

$$\frac{\partial F}{\partial y_j} = \frac{1}{n} \sum \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}}) \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_j}}{s_i^2} = 0 \quad (3.71)$$

para $j = 1, 2, \dots, m$ parámetros a ajustar.

Esta expresión es estimada mediante una expansión de Taylor de primer orden del valor de X_i^{mod} , alrededor del punto y^0 correspondiente al valor inicial de cada parámetros j .

$$X_i^{\text{mod}}(y^0 + \Delta y) = X_i^{\text{mod}}(y^0) + \sum_{k=1}^m \frac{\partial X_i^{\text{mod}}(y^0)}{\partial y_k} \Delta y_k \quad (3.72)$$

Por lo tanto, la ecuación 2.55 que representa la condición del mínimo queda finalmente expresada como

$$\sum_{i=1}^n \frac{\left(X_i^{\text{mod}}(y^0) - X_i^{\text{exp}} + \sum_{k=1}^m \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_k} \hat{\Delta} y_k \right) \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_j}}{s_i^2} = 0 \quad (3.73)$$

Las derivadas $\partial X_i^{\text{mod}} / \partial y_k$ son evaluadas por diferencias finitas alrededor del punto y^0 . Una vez que las derivadas son calculadas, la Δy_k se obtiene resolviendo el sistema lineal de m ecuaciones con en mismo número de incógnitas o parámetros, dando como resultado los parámetros optimizados a través de $y_k = y_k^0 + \Delta y_k$.

Capítulo 4

Simulaciones Moleculares Agua

El estudio de las propiedades termodinámicas de agua es el tema central de este capítulo. Se analizará un modelo sencillo de agua cuya característica principal es la de considerar interacciones de corto alcance para modelar las interacciones debidas a la contribución electrostática con el objeto de estudiar la influencia de este tipo de interacciones sobre el cálculo de propiedades termodinámicas. Resaltando que el modelo reproduce la energía de puente de hidrógeno y en general la energía del sistema a condiciones ambientales. Por otro lado, se presenta los resultados de la optimización de dos potenciales de interacción para predecir el equilibrio líquido vapor de agua a partir de dos potenciales conocidos del mismo componente, TIP4P y SPC/E.

4.1 Introducción

El agua, sin lugar a dudas, es el fluido más importante en la naturaleza formando parte primordial tanto de procesos biológicos, químicos, industriales, etc. En general, se le conoce como el disolvente universal, ya que tiene la capacidad de disolver mucho más sustancias que cualquier otro líquido; donde quiera que vaya el agua, ya sea en la tierra como en nuestros cuerpos recogerá una serie de compuestos químicos, minerales y nutrientes que serán absorbidos o desechados por el entorno en que se encuentre. El agua es única, solo este compuesto se puede encontrar en estado natural en los tres estados físicos de la materia, tanto en sólido, líquido y gas (vapor). A cualquier temperatura encontrada en la faz de la tierra, el agua esta en constante cambio y movimiento. De hecho el agua marca la línea base de la escala de temperaturas *celsius* a 0° C ya que a esta temperatura se produce su punto de congelación a una presión de 101.32 Kpa (presión atmosférica a nivel del mar). A la misma presión el agua hierve a una temperatura de 100° C. Insólitamente, el agua en su forma sólida, el hielo, es menos denso que el líquido, de ahí que flote, encontrando un punto máximo de densidad a 4° C.

El agua, a su vez, tiene un alto índice de calor específico, lo que significa que puede absorber una gran cantidad de calor antes de que empiece a calentarse. Por tal motivo es

muy valiosa y altamente usada como refrigerante en la industria o tan simple que parezca en el radiador de un coche. Este alto índice de calor específico del agua también ayuda a regular la relación a la cual el aire cambia de temperatura, produciendo un cambio de manera gradual más que repentino producido durante la transición de las estaciones climáticas, especialmente cerca de los océanos. Otra característica importante del agua es su alta tensión superficial, propiedad que es la responsable de la acción capilar que permite al agua a moverse a través de las raíces de las plantas o a través de las venas del cuerpo humano. En otras palabras el agua es pegajosa y elástica, cualidad que permite a las moléculas juntarse para formar gotas más que a expandirse y formar películas finas.

Si analizamos la estructural atómica del agua es comprensible la facilidad del agua en formar gotas o desde un punto de vista microscópico, redes o agregados difíciles de deformar o alterar. Como se sabe, la descripción molecular del agua es H_2O . Como se muestra en la figura 4.1. Un átomo de oxígeno está unido a dos átomos de hidrógeno uno a cada lado del átomo de oxígeno resultando en una molécula que tiene una carga positiva situada en cada sitio donde se encuentran los hidrógenos y dos cargas negativas localizada en el átomo de oxígeno. La molécula de agua, al tratarse de una molécula polar, presenta propiedades íntimamente ligadas a su polaridad afectando así profundamente al punto de fusión y ebullición, y la solubilidad. También determina el tipo de reacción que puede suceder en ese enlace e incluso, afecta la reactividad de los enlaces cercanos

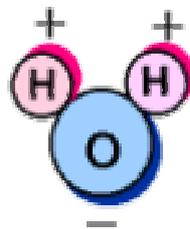


Figura 4.1 Representación esquemática de una molécula de agua. La carga negativa se sitúa en el átomo de oxígeno y las cargas positivas se encuentran sobre los átomos de hidrógeno

Siguiendo una interacción dipolo-dipolo las cargas opuestas de dos moléculas diferentes se atraen haciendo que la molécula del agua se "pegue" con dos moléculas vecinas, este enlace se le conoce como puente de hidrógeno. El átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente, y al otro, con fuerzas puramente electrostáticas. Para que un puente de hidrógeno sea importante, ambos átomos electronegativos deben ser de los grupos F; N, O. Solo es suficientemente positivo un hidrógeno unido a uno de estos elementos y sólo estos tres son suficientemente negativos para que exista la atracción necesaria, es decir, la carga negativa se concentra sobre átomos muy pequeños. De manera general, los líquidos cuyas moléculas se mantienen unidas por puentes de hidrógeno también se

denominan líquidos asociados. La ruptura de estos puentes requiere de una energía considerable, por lo que un líquido asociado tiene un punto de ebullición que es normalmente elevado para un compuesto de su peso molecular y momento dipolar. La molécula posee un momento dipolar μ , que es igual a la magnitud de la carga e , multiplicada por la distancia d entre los centros de las cargas.

$$\mu = e \times d \quad (4.1)$$

en Debye, D en u.e.s en cm

En general, como se mencionó con anterioridad, las características moleculares del agua influyen a sus propiedades físico- químicas y de transporte. Durante las últimas décadas, se han presentado numerosos trabajos experimentales dedicados a la obtención de propiedades, tal es el caso de la obtención de diagramas de equilibrio termodinámico, entalpías molares, calores específicos, coeficientes de auto difusión, viscosidades, conductividad térmica, etc. El interés en reproducir analíticamente estas propiedades ha llevado a la comunidad científica a desarrollar y/o aplicar tanto ecuaciones analíticas aprobadas por la *International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS-95)*, ecuaciones de estado que en general fallan en predecir las propiedades termodinámicas de agua y modelos moleculares quienes han servido para estudiar la relación microscópica existente con el comportamiento macroscópico.

Análisis de un modelo simple de agua

En este apartado se analiza la capacidad de predicción de las propiedades termodinámicas y de transporte de un modelo sencillo de agua que no incluye de manera explícita la contribución electrostática mediante las fuerzas de Coulomb. El modelo que representa dicha contribución mediante cuatro puntos fuertemente asociantes de corto alcance que reproducen de manera puntual la energía de formación de puente de hidrógeno de las moléculas de agua. La ventaja aparente en aplicar este modelo radica en la reducción de tiempo de cálculo al no tomar en cuenta las fuerzas de Coulomb. Entre otras de las razones por la cuales surge el interés por usar modelo sencillo, además del ahorro de tiempo se tiene interés por estudiar propiedades termodinámicas y de transporte de manera cualitativa de sistemas complejos como lo son las mezclas acuosas de aromáticos, alcoholes o compuestos alifáticos. En particular, la determinación de los coeficientes de difusividad mutua, o el efecto Soret Dufour con tiempos razonables de cálculo.

Nezbeda y colaboradores⁶⁴ aplicando una serie de modelos "primitivos" de agua para el estudio del efecto de interacciones tanto de corto y largo alcance sobre la estructura de agua a condiciones ambientales han llegado a la conclusión que la estructura del agua básicamente se debe a las fuerzas de corto alcance. Los autores han propuesto varios modelos de fluidos altamente asociantes considerando desde tres puntos hasta 5 puntos de interacción de corto alcance. Los resultados obtenidos parecen indicar que el modelo de 5 puntos de interacción reproduce mucho mejor de manera cuantitativa la estructura real de agua, los autores de acuerdo a lo encontrado proponen aplicar el modelo tanto para estudios de agua como fluido de referencia en una teoría de perturbaciones.

Siguiendo con esta misma línea, Müller *et al.*⁶⁵ mostró que es posible describir la adsorción de agua sobre carbón activado, considerando un modelo con cuatro puntos asociantes arreglados sobre los vértices de un tetraedro además de considerar un punto central cuya interacción de largo alcance se refiere al potencial de Lennard-Jones. El efecto más representativo de este modelo es la formación y destrucción de puentes de hidrógeno.

Potencial de Interacción

El modelo original el potencial de agua presentado en este trabajo de investigación se basa en el presentado por Müller y colaboradores el cual representa a la molécula de agua por un monómero rígido con cuatro interacciones de corto alcance arregladas en los vértices de un tetraedro, donde dos de los puntos corresponden a los protones y electrones de la molécula respectivamente, el enlace o formación de puentes de hidrogeno se lleva a cabo mediante la interacción de sitios desiguales, es decir, no se toman en cuenta interacciones electrostáticas. Los sitios están localizados a una distancia 0.42σ a partir del centro de la esfera de Lennard-Jones. Este desplazamiento es consistente con las observaciones del primer pico que aparece en la función de correlación radial OH de agua obtenida a 0.19 nm encontrada mediante experimentos de difracción de electrones. Los parámetros del potencial de interacción fluido- fluido del modelo original se obtuvieron ajustando a propiedades experimentales usando la teoría de perturbaciones de Wertheim^{66,67} para describir la densidad de líquido saturado a presión atmosférica y su entalpía de vaporización. El modelo ha sido utilizado para describir la adsorción de moléculas de agua sobre carbón activado. Los autores claramente observaron el fenómeno de adsorción por capas sobre la superficie del modelo sencillo de agua, adsorción caracterizada por la formación de redes o tejidos tridimensionales; alineación que recaen en un efecto cooperativo entre las interacciones fluido- fluido y fluido- sólido con sitios activos adecuadamente colocados. McCallum *et al.*⁶⁸ presenta un nuevo estudio de adsorción de agua medido alrededor de presiones cercanas a $P/P_0=10 \times 10^{-3}$. Para llevar a cabo estas simulaciones los parámetros reportados por Müller fueron ajustados nuevamente a través de una serie de simulaciones en el colectivo de Gibbs y el Isobárico-Isotérmico a 298K con el fin de obtener la presión de vapor y las densidades de coexistencia líquido vapor del agua. En particular la fuerza del puente de hidrógeno, ϵ_{HB} .

El modelo presentado en este trabajo de investigación geoméricamente corresponde al modelo de Müller (ver figura 4.2), sin embargo los parámetros del potencial toman en cuenta pequeños pero significantes cambios con el fin de evitar la divergencia en el cálculo de la fuerza durante simulaciones de dinámica molecular⁹ Las interacciones de corto alcance en vez de ser representadas por un potencial de pozo cuadrado (ver detalles del potencial en el capítulo 2) se toma en cuenta un potencial armónico. Donde la energía de interacción de dos partícula a y b es el resultado de combinar el potencial de Lennard-Jones (12-6) cortado y fijo (ec. 2.22) y la contribución de corto alcance expresada como

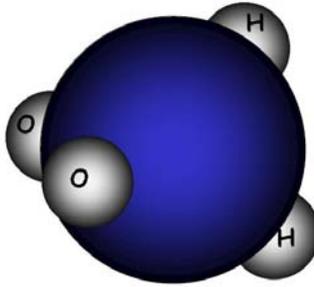


Figura 4.2 Esquemización del modelo sencillo de agua

$$u(r_{ab}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \varepsilon_{HB} \left[\frac{(r_{ij} - r_o)^2}{k} \right] \quad (4.2)$$

donde ε corresponde al mínimo de energía del potencial LJ, σ representa el diámetro del átomo de oxígeno y ε_{HB} mide la fuerza atractiva de la interacción de las "cargas". r representa la distancia de separación oxígeno-oxígeno; los índices i y j separados por una distancia r_{ij} son las interacciones de corto alcance. La interacción entre los puntos i - i o j - j no existe contribución a la energía total. El factor k , es un valor empírico usado para modular la amplitud de la distribución. Los parámetros del potencial de interacción se resumen en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Resumen de parámetros usados en el modelo sencillo de agua

ε_o/k_b (K)	ε_{HB}/k_b (K)	σ (Å)	r_o (Å)	K (Å ²)	$R_{oh}=R_{oe}$ (Å)	HOH (grad)
90	3800	3.06	0.306	0.000729	1.2852	104.45

Método de simulación

La simulación molecular es, en principio, capaz de proveer una conexión directa entre un modelo microscópico dado y sus propiedades macroscópicas. La exactitud de los resultados de simulación depende de las aproximaciones realizadas en el potencial de interacción para reproducir el sistema físico real, la precisión de los de resultados de simulación dependen someramente de la eficacia en muestrear el espacio de configuraciones posibles y encontradas en el curso de la simulación. La eficacia de muestreo, entonces dependerá de las características del propio modelo que se este aplicando y de las condiciones del sistema en estudio, es decir a densidades y temperaturas bajas la probabilidad de encontrar un sitio disponible en el cual podamos hacer un movimiento de Monte Carlo es casi imposible.

Para cumplir con el objetivo planteado en este apartado, y en base a lo anteriormente citado, analicemos las características del modelo "sencillo" de agua. Se trata de un modelo cuyas interacciones de corto alcance permitirán estudiar el efecto de formación y destrucción de puentes de hidrogeno. Sin embargo, un enlace de estas características solo se formará si un sitio de la especie i se encuentra separado por el sitio j a una distancia r_{ij} tal que se cumpla la condición $0 \leq r_{ij} < r_0$, y además se debe mantener la condición que tanto el sitio i como j sean diferentes, uno representa a un protón y otro a un electrón. Durante una simulación en el colectivo canónico (sección 3.5) donde solo se permiten desplazamientos o rotaciones de la partícula dentro de la caja de simulación, la probabilidad de que dos sitios se encuentren para formar un llamado puente de hidrogeno es baja.

En el contexto anterior cobra un mayor interés si el objetivo central es la determinación del equilibrio líquido vapor del modelo sencillo de agua que se realizará mediante la recopilación de información referente al espacio de las fases a través de simulaciones en el colectivo gran canónico, descrito en la sección 3.6, donde no solo es importante el desplazamiento de partículas a lo largo de la caja de simulación, también las inserciones y eliminación de moléculas juegan un papel de suma importancia, ya que de estos movimientos depende el muestreo del espacio de las fases coexistiendo en equilibrio termodinámico líquido- vapor. La importancia del contexto anterior toma mayor interés si el método que nos servirá para encontrar el equilibrio propiamente dicho es el *histogram reweighting*, que como se ha explicado en la sección 3.9, si la información del espacio de las fases es suficientemente grande podemos hacer una aproximación de la función de partición del colectivo microcanónico por lo que podemos extrapolar propiedades a través del espacio observado aplicando las ecuaciones 3.46, 3.47 y 3.48, si los datos provienen, precisamente, de simulaciones en el colectivo gran canónico.

La importancia del muestreo del espacio configuracional, cobra mayor importancia si el modelo se trata de un fluido fuertemente asociante, como se puede suponer, cuando dos sitios asociantes se encuentran, el enlace resultante tiene una energía favorable para no ser separado, lo que es más, puede producir redes o *clusters* si el enlace se produce entre más partículas. Sin embargo, estas configuraciones representan una fracción muy pequeña del espacio total comparado con la alta cantidad de configuraciones no enlazadas. Así que, se plantea un problema donde es necesario contar con un algoritmo capaz de encontrar estas trampas de energía, formar enlaces y permitir la destrucción de los mismos con el fin de visitar el mayor número de configuraciones.

Haciendo referencia al apartado 3.11 de esta memoria, se han mencionado una serie de trabajos relacionados con el desarrollo de algoritmos del tipo *bias* para permitir el muestreo de las fases durante una simulación, además, se han planteado las ventajas y desventajas de aplicar cada uno de ellos a este caso en particular. De acuerdo a las características geométricas del modelo sencillo de agua se ha aplicado el llamado AVBMC⁸ desarrollado por Chen y Siepmann. En general, en el algoritmo se definen dos regiones principales denominadas como V_{in} y V_{out} con el objeto de definir tanto la región de enlace como fuera de ella. La definición de cada región depende del la

relación de las distancias, r_{below} y r_{above} , que definen una capa inferior (*inner-shell*) donde toma lugar el enlace o la capa exterior (*outer-shell*) fuera del área de interacción.

Durante las simulaciones en el colectivo gran canónico se incluyó el movimiento que relaciona el intercambio de dos moléculas aleatoriamente seleccionadas para ser colocadas aleatoriamente tanto dentro de la sección de enlace como fuera de ella. El movimiento de intercambio conocido como *swap* obedece y mantiene el balance detallado o principio de reversibilidad microscópica definido en el capítulo 2, donde se conserva la igualdad de probabilidades de pasar de un estado anterior, o , a un nuevo estado n . Para detalles de las expresiones de pasar de una zona de enlace o no enlace a otra, refiérase a los detalles del método en la sección 3.11. Para centrarnos y dar a conocer el valor de los parámetros utilizados al aplicar esta metodología, recordamos que existe el valor, tratándose de la probabilidad de elegir una partícula en una zona de enlace, y por otro lado la probabilidad $(1 - P_{\text{bias}})$ corresponde a la probabilidad de elegirla molécula fuera de esta región. En general, la tendencia o *bias* introducido en la Matriz de Markov es proporcional a $P_{\text{bias}}/V_{\text{in}}$ o $(1-P_{\text{bias}})/V_{\text{out}}$ respectivamente. Como se puede observar la probabilidad de crear configuraciones enlazadas puede ser incrementado ajustando los valores iniciales de P_{bias} y V_{in} . Durante las simulaciones en el colectivo gran canónico se eligió un valor de P_{bias} proporcional al 50%. la distancia interna, r_{below} , es igual a 0.84 (Å) cuyo valor corresponde a la distancia mínima en la cual dos sitios pueden estar completamente pegados. Recordando que los sitios están situados a una distancia de 0.42σ desde el centro de la esfera Lennard-Jones. La distancia externa, r_{above} , es igual a 1.04 (Å), distancia máxima donde la interacción de corto alcance da lugar.

En la figura 4.3 se muestra esquemáticamente la evolución de dos simulaciones en el colectivo gran canónico, en una de ellas, se aplica el método AVBMC observando en un principio, un rápido acercamiento a lo que se supone es la densidad de equilibrio del sistema si lo comparamos con aquella simulación donde no se incluye el movimiento. En un principio, la alta probabilidad de aceptación en las inserciones se ve reflejada en el rápido aumento de densidad del sistema, sin embargo, paulatinamente el sistema llega a una densidad de equilibrio, sin ser una coincidencia, posiblemente alcanzamos la condición final de equilibración a la misma velocidad a la que llega aquella simulación que no incluye la opción añadida para acelerar tal efecto, es decir la inclusión del *bias sampling*. No es coincidencia desde el momento en que al tener una concentración considerablemente alta de moléculas asociantes, el sistema por si solo tiende a formar agregados, siendo casi imposible la formación/destrucción de enlaces, aún aplicando el AVBMC. Detalle importante a ser tomado en cuenta en la determinación de las propiedades termodinámicas y de transporte como se explicará más adelante.

Determinación del Equilibrio Líquido-Vapor del Modelo Sencillo de Agua

El cálculo del diagrama de fase del modelo sencillo de agua es un requisito esencial antes de proceder al cálculo de las propiedades dinámicas del modelo. Si se conoce el comportamiento termodinámico del sistema podremos realizar simulaciones de dinámica molecular en regiones específicas del diagrama de fase, de esta manera se podrán estudiar tanto fases líquidas como gaseosas a condiciones tanto sub como

supercríticas sin cruzar o permanecer en la zona de dos fases y realizar simulaciones en condiciones metaestables.

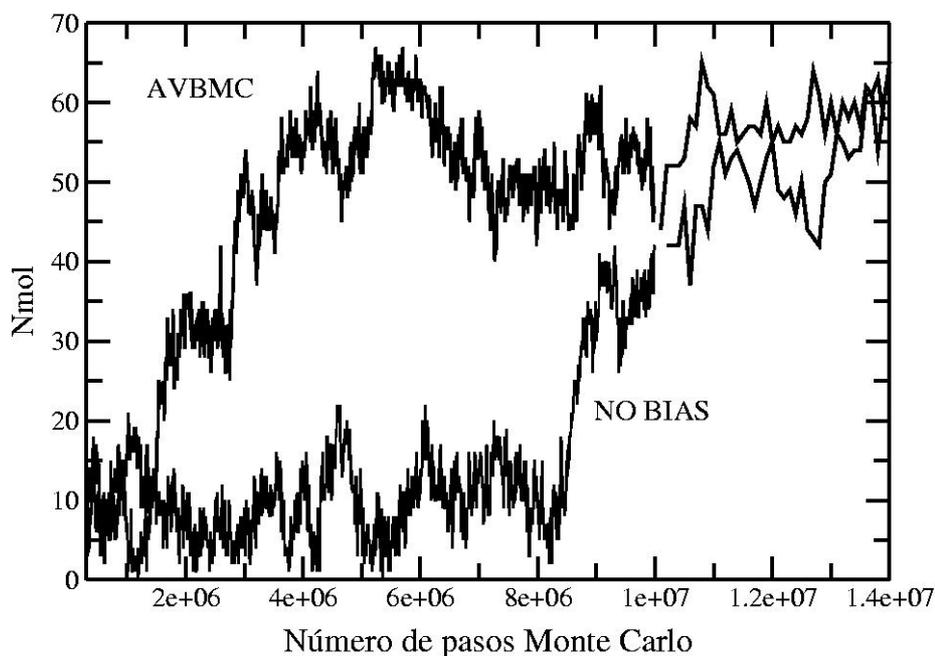


Figura 4.3 Esquema de la evolución de la densidad frente a pasos de Monte Carlo: Efecto de incluir técnicas de *bias sampling* durante la simulación en el colectivo gran canónico.

Antes de describir los resultados obtenidos en la determinación del diagrama de equilibrio líquido vapor del modelo simple de agua, es necesario resumir las características necesarias y esperadas tanto para encontrar la coexistencia de fases en una caja de simulación como para aplicar el método *histogram reweighting*.

Se dice que un sistema alcanza un estado de equilibrio termodinámico cuando manteniendo constantes los valores de temperatura, presión y potencial químico encontramos dos fases coexistiendo en equilibrio. Durante una simulación en el colectivo gran canónico, donde se mantiene constante tanto el potencial químico, μ , el volumen de sistema, V , y la temperatura, T , se observan fluctuaciones estocásticas de la energía configuracional total y el número de partículas, es decir, la densidad del sistema ($\rho = N/V$), por supuesto como función de temperatura y potencial químico. Estas dos últimas variables definen el diagrama de fases mediante un ajuste de sus valores, de tal forma que se induce la transición de fase durante una simulación en el colectivo gran canónico. Razón por la cual es interesante examinar como se comportan las simulaciones en el colectivo gran canónico cerca de una transición de fases. Primeramente, debemos centrar nuestra atención en el número de partículas y el valor de la energía del sistema., ya que la densidad nos da una mejor idea de la coexistencia de fases en un sistema de tamaño finito. Durante una simulación podemos recolectar una función de

probabilidad de densidad en forma de histograma. La forma de esta función en las inmediaciones de la coexistencia de fase líquido - vapor se observa en la figura 4.4.

La característica más representativa de esta distribución es el carácter bimodal que presenta, es decir, la aparición de dos picos. Cada uno de los picos corresponde a una de las fases, el pico con el número menor de moléculas representa la fase menos densa, la fase gas, contrariamente, aquella con un número elevado de moléculas representa la fase líquida. La localización del límite de transición se debe realizar entonces mediante un ajuste tanto de la temperatura como del potencial químico hasta la aparición de la curva bimodal. La ruta para alcanzar estas condiciones necesariamente atraviesa una región donde las configuraciones de las una mezcla de fases coexisten en una misma caja de simulación, que es precisamente lo que se busca durante una simulación en el colectivo gran canónico. Tales configuraciones tienen *a priori*, tomando en cuenta su tensión superficial, una probabilidad baja comparada con aquella que presenta una fase pura. Este hecho, precisamente es el origen físico de que observemos el carácter bimodal o la separación en dos picos de $P(N_{mol})$, lo que encontramos es una probabilidad (o energía libre) de la barrera que es necesario cruzar para estar en una fase u otra. La altitud de esta barrera depende de la relación entre el valor máximo de uno de los picos y el valor mínimo de tomado en el canal que se forma entre ellos. Para barreras grandes, la energía libre asociada para formar una mezcla de configuraciones de ambas fases es alta, por lo que la aparición de dichas fases se hace casi imposible en la escala de tiempo accesible en una simulación. Entonces, se dificulta la acumulación de puntos estadísticamente independientes y por consiguiente, también se dificulta la localización exacta de la separación de fases.

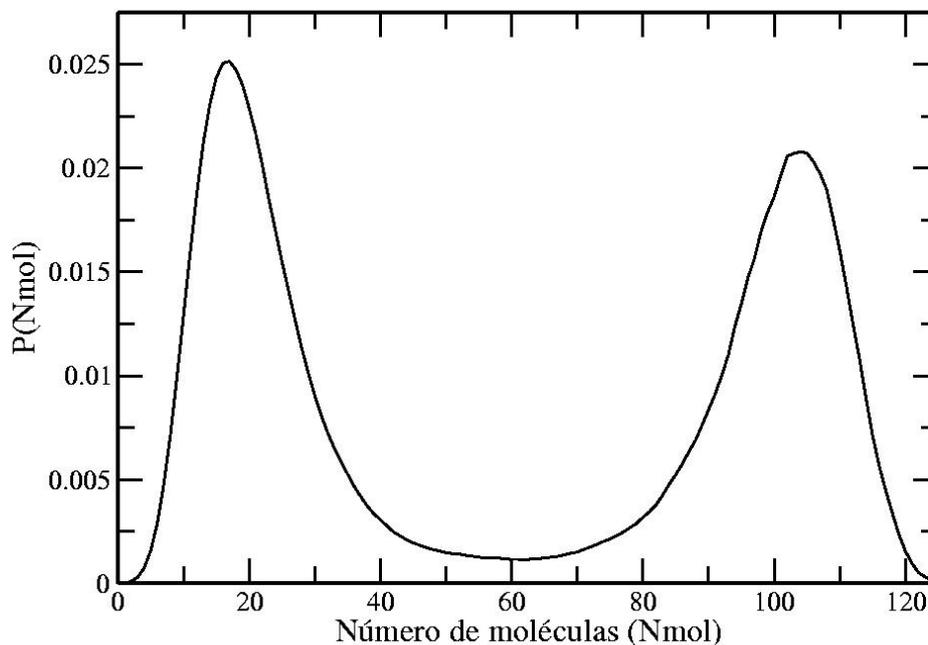


Figura 4.4 Diagrama de la forma de la función de probabilidad de densidad en el límite de la transición de fase líquido vapor

Sin embargo, la barrera que hay que vencer es función de la temperatura. En las proximidades de temperatura crítica la tensión superficial se desvanece y con ella la energía libre relacionada con el cambio de fases⁵. Si seguimos la línea que separa la coexistencia de fases, hacia temperaturas subcríticas, encontramos que la tensión superficial se incrementa y las fluctuaciones térmicas disminuyen, hecho que provoca que la altura de los picos de la función de probabilidad se incremente acompañada del estrechamiento de los mismos. El resultado es evidente, es casi imposible observar cambios de fase durante una misma simulación. En la figura 4.5 el número de moléculas a lo largo de la simulación varía de tal forma que el espacio de configuraciones visita la fase vapor de la misma manera que la fase líquida.

Hasta el momento se han resumido las características a tomar en cuenta en la búsqueda de fases coexistiendo en equilibrio durante una simulación en el colectivo gran canónico.

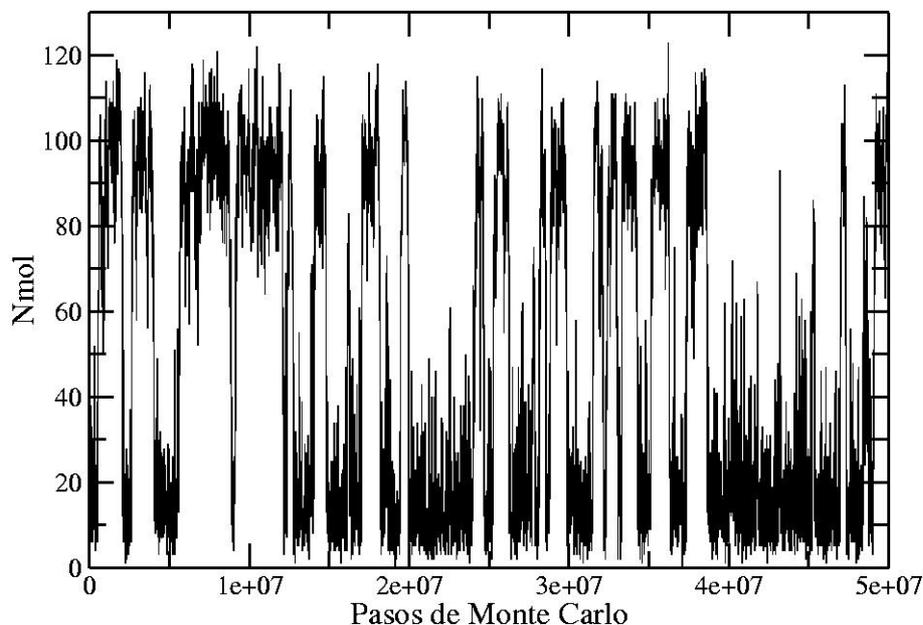


Figura 4.5 Diagrama de número de moléculas frente a pasos de Monte Carlo. Evolución del número de moléculas temperatura cercana al punto crítico, se observa claramente un cambio de fase.

Siguiendo esta metodología, se realizaron simulaciones en el colectivo gran canónico a varias temperaturas con la idea de encontrar precisamente, una temperatura lo suficientemente cerca del punto crítico con el fin de poder sobrepasar la barrera de energía libre. Obviamente para cada valor de temperatura se debe de hacer una búsqueda secundaria variando el valor de potencial químico para encontrar aquel valor

⁵ Sin olvidar que el punto crítico se caracteriza por fluctuaciones muy grandes en densidad presentando diversos desafíos cuando se aplican métodos de simulación o teoría

que permita el cambio de fases; recordando que si $\mu \rightarrow 0$, la densidad, $\rho \rightarrow 0$; por otro lado, para $\mu \rightarrow \infty$, la densidad, $\rho \rightarrow \rho_{\text{sólido}}$.

Durante el transcurso de las simulaciones, y aunque la introducción del algoritmo AVBMC agilizó el proceso de equilibración del sistema. Las simulaciones resultaron ser excesivamente largas, aproximadamente 250 millones de pasos de Monte Carlo fueron necesarios para llegar a equilibrar el sistema, mas otras 250 millones de configuraciones son necesarias para tomar el promedio de alguna propiedad, que para fines de obtener un histograma de la función de probabilidad de densidad, la recolección de datos se realizó en las últimas 250 millones de configuraciones. Aunque estos números podrían ser preocupantes notamos un avance en la velocidad de cálculo. Los resultados de simulación presentados por McCallum *et al.* fueron obtenidos después de 500 millones de configuraciones para equilibrar el sistema seguidas de otros 500 millones para promediar propiedades.

Sin embargo, el largo tiempo de equilibración, y en particular, la dificultad que presenta este sistema altamente asociante durante el muestreo correcto del espacio de las fases, dificultaron la búsqueda de aquella temperatura y aquel potencial químico del sistema donde el tamaño de la barrera de energía libre fuese lo suficientemente pequeño como para saltar de una fase a otra, como se observa en la figura 4.6 donde se presenta la evolución de la densidad con respecto al tiempo de cálculo, o pasos de Monte Carlo a una temperatura reducida de $T^*=3.5$ ($T^*=T/\epsilon k_b$) como función del valor de la actividad, z , definiendo a esta como $z=\exp(\beta\mu)/\Lambda^3$. En la figura se observa la evolución del sistema a dos valores de actividad diferentes, el menor que ubica la densidad del sistema en una fase vapor igual a 0.025 y la evolución del sistema a una actividad cercana a la anterior igual a 0.026, correspondiendo a una densidad de líquido. Destacando el hecho de que cada valor de actividad corresponde a una simulación independiente. Pequeñas variaciones e actividad en este rango deberían dar como resultado un comportamiento similar al presentado en la figura 4.5.

Sin embargo, nos encontramos a una temperatura subcrítica lo suficientemente alejada del punto crítico con una alta energía libre a vencer con el fin de observar las dos fases coexistiendo. Por otro lado, no se debe olvidar la formación de estructuras tridimensionales provocadas por las cuatro interacciones de corto alcance de cada una de las moléculas. Se ha observado en simulaciones de dinámica molecular que estos clusters impiden al sistema relajarse o facilitar el movimiento de las partículas, aún cuando el movimiento adicional del *bias* permite un mejor muestreo del espacio de las fases no es suficiente. El cálculo de los coeficientes de auto-difusividad⁹ obtenidos mediante simulaciones de dinámica molecular indican la posible formación de estos agregados, como un ejemplo, el coeficiente de auto difusión a una temperatura de 298 K es igual a 5.23×10^{-7} si comparamos este valor con el experimental a una temperatura menor 248 K, es decir si comparamos con el coeficiente de auto difusión de agua en fase sólida, hielo, cuyo valor es igual a 3.82×10^{-6} D(cm²/s), nos hace ver, que en efecto lo que tenemos es una aglomeración de partículas que parecen ser más un sólido que una fase fluida.

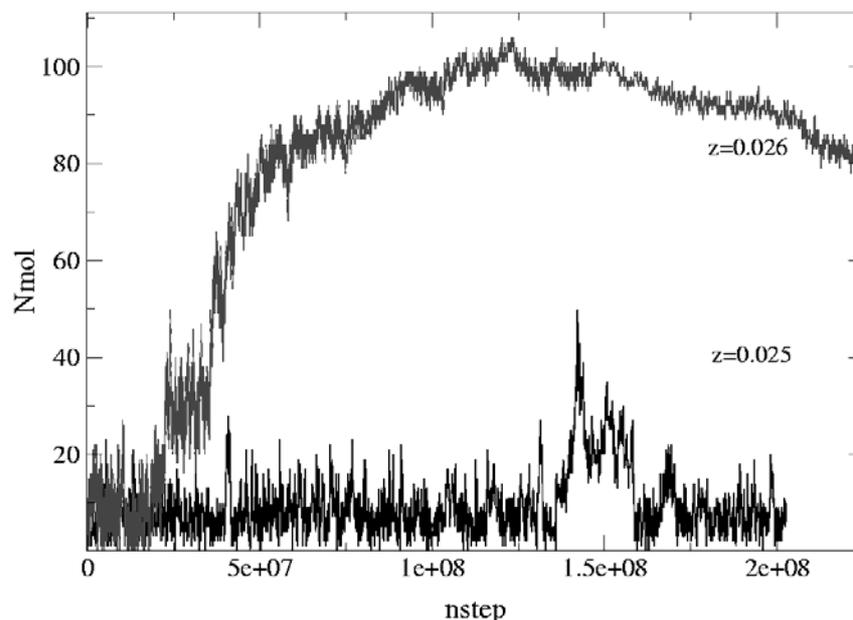


Figura 4.6 Diagrama de número de moléculas frente a pasos Monte Carlo. Se observa un cambio discontinuo de fases a pequeños cambios de actividad.

Se llevaron a cabo tres simulaciones adicionales a temperaturas reducidas de 3.6, 3.8 y 4.0, A cada una de las temperaturas, varios valores de actividad se fueron probando de manera consecutiva, cada 200 millones de configuraciones un nuevo valor de actividad comprendido en un rango limitado, por ejemplo de 0.025 a 0.026 a $T^*=3.5$, con el fin de encontrar el valor de actividad en el cual el sistema cruza de una fase a otra. Se ha obtenido como resultado la figura 4.7. De abajo hacia arriba las tres primeras líneas de la figura representan los valores de temperaturas reducidas de 3.5, 3.6 y 3.8, respectivamente. Fácilmente se observa que se trata de temperaturas subcríticas ya que aproximadamente a un mismo valor de potencial químico o actividad coexisten en equilibrio dos fases. Entonces cada uno de los puntos representa una larga simulación a una T^* y actividad. Mientras tanto si centramos la atención en la última línea, $T^*=4.0$, no observamos indicios de la existencia de dos fases, es decir nos encontramos en las proximidades del punto crítico del modelo. En términos de unidades reales el punto crítico de 4.0, que equivale a una temperatura de 360K. Predicción que se encuentra 50% por debajo del punto crítico experimental del agua. Razón por la cual no se invirtió más tiempo de cálculo o más aún, no se incluyeron otras técnicas de simulación como la *umbrella sampling* que permitiesen un mejor muestreo del espacio de las fases facilitando minimizando la energía libre que separa el cambio de fases líquido vapor. La figura 4.7 se presenta, entonces, como el diagrama de fases del modelo sencillo de agua.

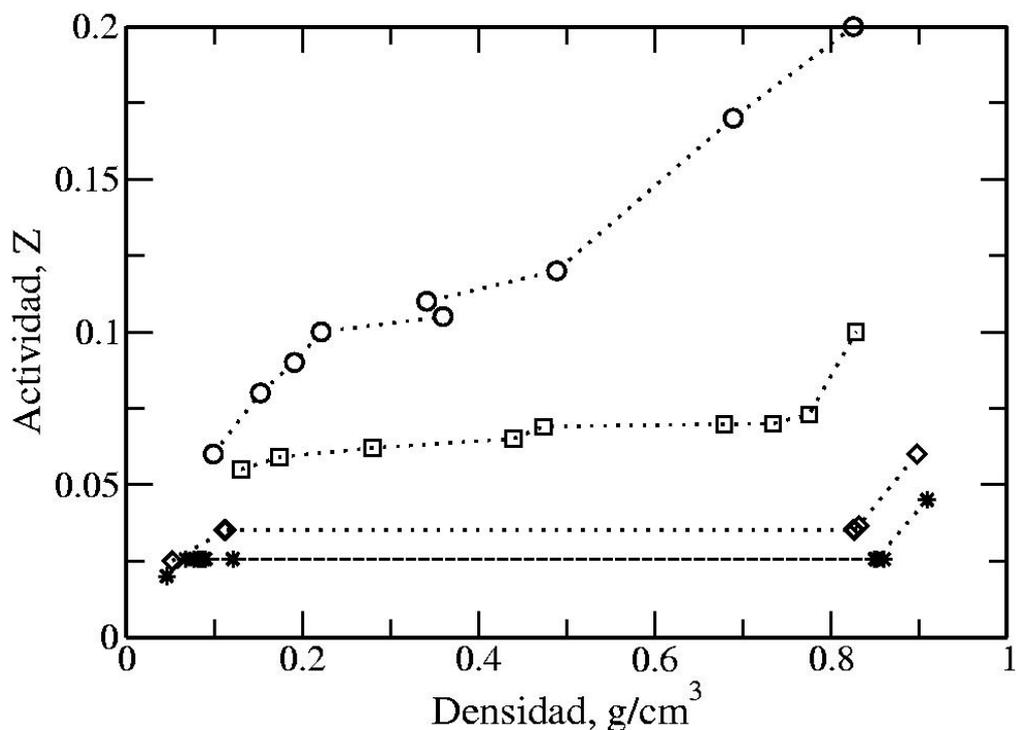


Figura 4.7 Diagrama de actividad frente densidad del modelo sencillo de agua. Cada línea horizontal representa una línea de coexistencia de fases; las tres primeras líneas de abajo hacia arriba cuyas temperaturas son 3.5, 3.6 3.7 respectivamente. La línea que presenta una pendiente positiva esta relacionada con una línea de temperatura crítica (4.0) o cerca de ella

4.3 Optimización de los Parámetros de Potenciales Semiempírico de Agua.

La obtención de un potencial semi empírico de agua capaz de reproducir las propiedades termodinámicas de agua, y en particular tener un acercamiento al punto crítico experimental de la transición líquido vapor es el objetivo que se presenta en este apartado. Dos potenciales existentes el TIP4P¹⁰ y el SPC/E¹¹ serán los puntos iniciales para la optimización de parámetros que se propone.

Introducción

La representación molecular de agua se ha hecho siguiendo la estructura real de la molécula a través de potenciales efectivos cuya energía total es el producto de la suma de la contribución energética de la interacción de los átomos de oxígeno, cuya interacción es repulsiva a corto alcance presentando fuertes fuerzas de dispersión de largo alcance ambas representadas por el potencial de Lennard-Jones, la otra contribución a tomar en cuenta es la electrostática representada por las fuerzas de Coulomb. (ecuación (4.3)), como se ha descrito en el capítulo 2.

$$u_{tot} = u_{LJ} + u_{Coulomb}$$

(4.3)

$$u_{tot} = \sum_{i,j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{n,m} \frac{q_n q_m e^2}{r_{nm}}$$

Dicha estructura de cargas puede variar dependiendo del modelo que nos estemos refiriendo. En la figura 4.8 se resumen algunas de las geometrías típicas con las que se ha representado la molécula de agua divididas en cuatro grupos. Señalando que todos los modelos comparten la filosofía de considerar un centro de interacción molecular de largo alcance del tipo Lennard-Jones o Buckingham exp-6. Tan sólo las cargas son las que presentan variaciones geométricas y/o numéricas entre los modelos.

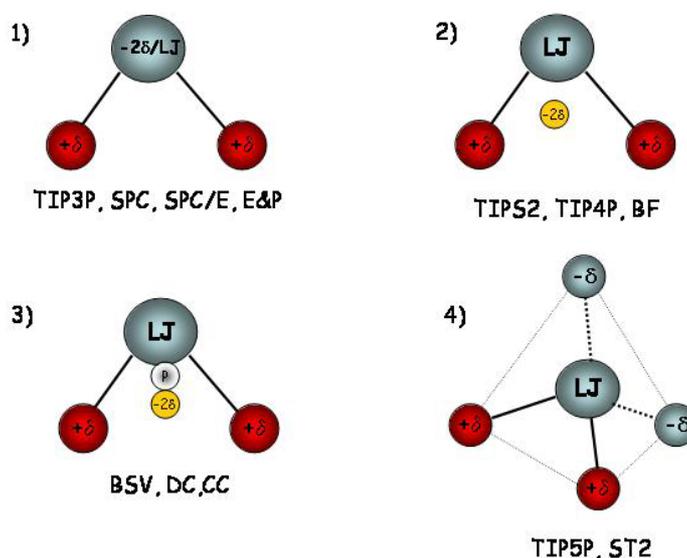


Figura 4.8 Representación esquemática de la geometría típica de algunos modelos de agua actualmente estudiados.

El primero de ellos involucra aquellos modelos que consideran un modelo de agua tradicional de tres sitios donde una carga positiva (+ δ) se sitúa sobre cada uno de los átomos de hidrógeno y por otro lado una carga negativa cuyo valor es igual a la suma de las cargas de hidrógeno (- 2δ) se sitúa sobre el átomo de oxígeno. A esta geometría, por mencionar solo unos ejemplos encontramos los potenciales desarrollados por Jorgensen *et al.* (1983), *TIP3P*, los propuestos por Berendsen *et al.* (1981 y 1987), *SPC*, *SPC/E*, y el potencial de Errington y Panagiotopoulos (1998), *E&P*. El segundo grupo lo forman aquellos modelos cuya geometría corresponde a los potenciales efectivos de tres sitios, la diferencia sustancial es la posición de la carga negativa del oxígeno, que en vez de estar situada en el centro de interacción de Lennard-Jones del átomo de oxígeno, lo encontramos en la bisectriz del ángulo formado por los enlaces Hidrogeno-Oxígeno-Hidrogeno a una distancia OM. Los modelos que corresponde a esta categoría son: el *TIP52* y el *TIP4P* desarrollados por Jorgensen *et al.* (1985), y el potencial desarrollado por Bernal y Fowler, *BF*, (1933). El tercer grupo lo comprenden aquellos modelos

polarizables que además de incluir el desplazamiento de las cargas negativas del oxígeno, se incluye un punto de polarizabilidad a una distancia OP situada entre el centro del oxígeno y el punto OM o posición de la carga, por supuesto a la expresión de la energía total se le ha de añadir la contribución energética debida a la polarizabilidad

$$u_{Pol}. u_{Pol} = -\frac{1}{2} \sum_i \underline{\mu}_i^{ind} \cdot \underline{E}_i^q, \text{ donde } \underline{\mu}_i^{ind} \text{ corresponde al momento dipolar inducido y } \underline{E}_i^q$$

es el campo eléctrico debido a las cargas de otras partículas en la posición del centro de polarización de la molécula i . Tal es el caso de los modelos presentados por Dang y Chang (DC)⁷³, Chialvo y Cummings (CC)⁷⁴ y Brodholt-Sampoli-Vallauri (BSV)⁷⁵ por mencionar unos ejemplos. Por último, se nombran aquellos modelos que ubican las cargas de la molécula de agua en cada uno de los cuatro vértices de un tetraedro, a esta clase de geometría obedecen los modelos ST2 desarrollado por Stillinger y Rahman⁷⁶ y el TIP5P presentado por Mahoney y Jorgensen⁷⁷. Los valores de los parámetros tanto geométricos como de los potenciales de interacción de cada uno de los potenciales anteriormente enumerados, se resumen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resumen de parámetros geométricos y del potencial de interacción de los modelos más populares de agua

Modelo	$r_{OH}/$	$r_{OM}/ \text{Å}$	$r_{OP}/ \text{Å}$	$\sphericalangle HOH /$ $\sphericalangle eOe(^{\circ})$	q_M/ e	$\sigma/ \text{Å}$	$(\epsilon/k_b)/$ Å	$\alpha/ \text{Å}$
TIP3P	0.9572	0.0	...	104.52 / 0.0	-0.834	3.1508	76.489	...
SPC	1.0	0.0	...	109.47 / 0.0	-0.8200	3.167	78.00	...
SPC/E	1.0	0.0	...	109.47 / 0.0	-0.8476	3.166	78.20	...
E&P			...					
TIP4P	0.9572	0.15	...	104.52 / 0.0	-1.0400	3.154	78.07	...
BSV	0.9572	0.20	0.073	104.52 / 0.0	-0.9980	3.200	108.25	1.444
CC	1.0	0.20	0.072	109.47 / 0.0	-1.0241	3.427	60.00	1.444
DC	0.9572	0.215	0.215	104.52 / 0.0	-1.0380	3.234	91.90	1.444
TIP5P	0.9572	0.0	...	104.52/ 109.47	-0.241 ^a	3.120	80.515	...

^a El TIP5P al tener cuatro cargas el valor corresponde a un sólo electrón, cada uno de los protones conservan el valor puntual con signo contrario.

La actual variedad de modelos semi empíricos de agua han permitido la reproducibilidad cuantitativa de algunas características especiales de la molécula de agua, tal es el caso del aumento de la densidad a 4° C o la frecuencia de formación y destrucción de puentes de hidrógeno, la vibración de la molécula, o el estudio del decrecimiento de la solubilidad de compuestos orgánicos en agua a condiciones super críticas, etc. Sin embargo, muy pocos son los modelos existentes que logran una buena determinación de propiedades termodinámicas de agua, en particular el cálculo del equilibrio líquido vapor y la reproducción del punto crítico experimental ha sido posible por Errington y Panagiotopoulos⁷⁰, quienes ajustaron los parámetros del potencial de Buckingham exp-6 para reproducir las densidades de saturación, el modelo predice de manera eficaz el punto crítico experimental.

4.3.1 Optimización a partir del Potencial TIP4P

La optimización de parámetros del potencial de interacción para agua a partir del modelo TIP4P, tiene como objetivo principal el estudio de la influencia de la distancia de separación entre el sitio de interacción del centro de Lennard-Jones y la ubicación física de la carga negativa (-2δ), obviamente, directamente como parte de la misma optimización es posible medir la influencia de cada uno de los parámetros. El método de optimización que se ha aplicado es el propuesto por Ungerer y colaboradores⁴. Los parámetros a ajustar serán el valor de la energía, ε, del potencial de interacción, el diámetro de partícula, σ, y la distancia de separación entre el oxígeno y la ubicación de los electrones en el modelo, OM. Tres propiedades termodinámicas sirvieron como criterio de ajuste. Naturalmente, la eficacia del procedimiento de optimización será función de la información experimental usada para tal efecto. De ahí que se eligieron aquellas propiedades significativamente importantes y normalmente obtenidas en el laboratorio, tal es el caso de la presión de saturación, la entalpía de vaporización, y la densidad de líquido saturado. El cálculo de cada una de estas propiedades se realiza llevando a cabo simulaciones en el colectivo de Gibbs, simulaciones bifásicas, y en el colectivo Isobárico-Isotérmico, simulaciones monofásicas.

La selección de las temperaturas de simulación dependen del criterio de estabilidad del colectivo de Gibbs, a temperaturas reducidas aproximadas a $T/T_c \approx 0.8$ obtenemos valores más confiables ya que a estas condiciones las perturbaciones ocasionadas en las proximidades del punto crítico, en un sistema finito no afectan al promedio de la propiedad de interés, Las simulaciones en el colectivo de Gibbs nos proveerán de las tres propiedades termodinámicas a la temperatura señalada. Gracias a la introducción de la entalpía de vaporización, y a la densidad de líquido como datos de referencia, una buena capacidad de extrapolación hacia bajas o altas temperaturas es de esperarse, debido a que estas propiedades controlan la dependencia de la temperatura de la presión de vapor a través de la ecuación de Clapeyron.

La densidad de líquido saturado se calcula de manera directa en cualquiera de los colectivos de simulación. La entalpía de vaporización, en cambio se define según el colectivo, en el colectivo de Gibbs, la diferencia de entalpías de cada una de las fases dará como resultado el valor esperado $\Delta H_{vap} = -E_{liq}^{int} + E_{vap}^{int}$.

Por otro lado, con el fin de extender la aplicabilidad del potencial a bajas temperaturas, hemos introducido el cálculo de la densidad del líquido y la entalpía de vaporización a una temperatura reducida $T/T_c \approx 0.5$. Una simulación monofásica de la fase líquida en el colectivo Isobárico-Isotérmico (NpT) a $P=0$ es necesaria calcular la energía de vaporización mediante la siguiente definición $\Delta H_{vap} = -E_{liq}^{int} + RT$. Usando la aproximación de gas ideal $PV = RT$. En resumen, la optimización se lleva a cabo con 5 propiedades termodinámicas a dos temperaturas diferentes para ajustar 3 parámetros. Los datos experimentales de agua que se usaron como referencia se indican en la tabla 4.3. Las simulaciones bifásicas se llevaron a cabo a 457 K, mientras que a 298 K se llevaron a cabo las simulaciones monofásicas.

Tabla 4.3 Resumen de los valores experimentales que fueron tomados como referencia para llevar a cabo la optimización, la presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

Fluido de referencia	T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor experimental
Agua	457	P^{sat}	GEMC	1098.27
		ΔH_{vap}		36.01
		ρ_l		882.61
	298	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	44.00
		ρ_l		997.01

Una vez establecidas las condiciones de las simulaciones necesarias. Se aplica la definición de la función de error adimensional, propuesta por Ungerer, expresado con la ecuación (3.70)

$$F = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \frac{(X_i^{mod} - X_i^{exp})^2}{s_i^2}$$

donde s_i es la incertidumbre estadística sobre la propiedad calculada X_i^{mod} , mientras que X_i^{exp} es el valor experimental asociado al $\ln(P_{sat})$, la ΔH_{vap} y la ρ_{liq} a dos temperaturas diferentes. Los valores de la incertidumbre estadística permitida s_i se define de antemano con un valor igual a $s = 0.1$ para $\ln(P_{sat})$, $s = 0.5$ kJ/mol para el valor de ΔH_{vap}

y por último $s = 10 \text{ Kg/m}^3$ para $\rho_{\text{liq. F}}$, entonces, es función de los tres parámetros ajustables.

La condición del mínimo se expresa mediante la ecuación 3.71

$$\sum_{i=1}^5 \frac{\left(X_i^{\text{mod}}(y^0) - X_i^{\text{exp}} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_k} \right) \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_j}}{s_i^2} = 0$$

Cada una de las variables y_i de la ecuación 3.71 se definen como $y_1 = \varepsilon(\text{O})$, $y_2 = \sigma(\text{O})$ and $y_3 = \delta(\text{OM})$. A partir de este punto, debemos de definir las derivadas $\partial X_i^{\text{mod}} / \partial y_k$ quienes relacionan el cambio de cada propiedad X_i con respecto al cada valor de los parámetros y , Estas derivadas han de ser evaluadas por diferencias finitas alrededor de un punto inicial y^0 , este valor corresponderá el conjunto de parámetros del potencial de agua TIP4P. La buena predicción de las propiedades termodinámicas del potencial TIP4P a condiciones ambientales y una diferencia del valor predicho del punto crítico con respecto al experimental, alrededor de 60K, son las razones por las cuales se ha elegido el TIP4P como punto inicial de la optimización. Los valores de los parámetros del punto inicial son

$$\sigma = 3.1537(\text{Å}), \quad \varepsilon = 78.0(\text{K}), \quad \delta(\text{OM}) = 0.15(\text{Å}), \quad q = 0.52(e).$$

Para obtener cada una de las derivadas necesaria, cambio de la propiedad termodinámica con respecto a un cambio en el valor de los parámetros del potencial a optimizar, se propone dar un salto con un valor dado de $\pm \Delta$ a cada una de los parámetros, de esta manera se deberán realizar simulaciones para determinar cada una de las propiedades variando de uno a uno cada parámetro, así que tendremos dos simulaciones correspondientes para cada $\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$, $\sigma \pm \Delta\sigma$ y $\delta \pm \Delta\delta$.

Un total de 14 simulaciones fueron necesarias para evaluar el cambio de la función F y las derivadas parciales requeridas. En la tabla 4.4 se presentan los resultados de simulación de cada uno de los valores para determinar la derivada.

Resultados de la Optimización

Una vez calculadas las derivadas para cada una de las variables en las dos direcciones, $\pm \Delta$, mediante una combinación de los 3 parámetros fuimos capaces de encontrar ocho diferentes conjuntos de parámetros. Es decir. el resultado de combinar las dos opciones de los 3 parámetros. El criterio de elección de cada uno de los conjuntos se basa en la comparación directa del resultado del error promedio adimensional de la expresión 3.70.

Al comparar el promedio del error adimensional producido por cada conjunto de parámetros optimizados del potencial TIP4P, todos resumidos en la tabla 4.5, dos de ellos promueven una reducción en la función de error, el valor de $F^{1/2} = 7.0228$

aplicando los parámetros del TIP4P, pasa a ser un valor de $F^{1/2} = 1.0382$ y 1.0696 para los conjuntos etiquetados como OP-TIP4P-1 y OP-TIP4P-4 respectivamente.

Tabla 4.4 Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ , σ y δ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma = 3.1537(\text{\AA})$, $\epsilon = 78.0(\text{K})$, $\delta(OM) = 0.15(\text{\AA})$, $q = 0.52(e)$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

Propiedad	Punto Inicial	$\sigma+\Delta\sigma$	$\sigma-\Delta\sigma$	$\epsilon+\Delta\epsilon$	$\epsilon-\Delta\epsilon$	$\delta+\Delta\delta$	$\delta-\Delta\delta$
$\ln(P_{\text{sat}})$	2046.1	4075.7	592.29	2479.9	1987.	5038.1	346.09
450K							
ΔH_{vap}	29.732	22.430	41.45	28.39	30.62	21.27	42.97
450K							
ρ_{liq}	814.04	730.36	1019	808.93	830.4	752.46	925.88
450K							
ΔH_{vap}	43.101	38.138	53.615	41.791	43.993	37.690	53.883
293K							
ρ_{liq}	999.02	933.6	1168.5	993.05	1011.2	974.3	1021.8
293K							

Aun cuando el promedio del error adimensional F se mejora, no existe un cambio sustancial en el valor de los diámetros, o de la distancia de separación, σ . Como puede observarse en la tabla 4.5 donde se presentan los valores de los parámetros optimizados,

Evaluación del Potencial

Aplicando los conjuntos 1 y 4 que presentaron el valor de la función de error adimensional menor se calcularon las propiedades termodinámicas a las mismas condiciones a las cuales se realizaron las simulaciones para el potencial TIP4P original. En la tabla 4.6, se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 4.5 Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción TIP4P. Se presentan los valores optimizados de los parámetros ϵ (K), σ (Å) y δ (Å). Además el valor del promedio de error adimensional F para cada conjunto. El valor de F para el TIP4P es 7.0228

y_k	<u>OP-TIP4P-1</u>	OP-TIP4P-2	OP-TIP4P-3	<u>OP-TIP4P-4</u>	OP-TIP4P-5	OP-TIP4P-6	OP-TIP4P-7	OP-TIP4P-8
ϵ	<u>107.32</u>	82.375	110.58	<u>106.36</u>	93.76	111.32	101.01	82.891
σ	<u>3.168</u>	3.1446	3.1429	<u>3.161</u>	3.1143	3.1542	3.0871	3.1512
δ	<u>0.1015</u>	0.1341	0.1042	<u>0.1055</u>	0.1429	0.0976	0.1513	0.1325
Error	<u>1.038</u>	3.2577	2.0016	<u>1.0696</u>	2.7081	2.0976	2.7485	2.8127

Tabla 4.6 Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados para los conjuntos 1 y 4. La presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m³

T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor calculado set1	Valor calculado set4	Valor experimental
457	P^{sat}	GEMC	668.09	837.88	1098.27
	ΔH_{vap}		37.83	37.16	36.01
	ρ_l		839.06	849.44	882.61
298	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	47.1704	46.632	44.00
	ρ_l		992.23	1005.6	997.01

Tabla 4.7 Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción TIP4P. Se presentan los valores optimizados de los parámetros ϵ y δ . El valor de σ permanece constante. Además el valor del promedio de error adimensional F para cada conjunto. El valor de F para el TIP4P es 7.0228

y_k	SET3	SET4
ϵ	82.453	95.161
σ	3.1537	3.1537
q	0.5363	0.5475
Error	1.038	3.2577

En base a los resultados obtenidos, se propone hacer una segunda optimización a partir del potencial TIP4P, la diferencia fundamental con la primera sugiere realizar una optimización de los valores energéticos ϵ y de carga q . A partir de los valores presentados en la tabla 4.4. En la tabla 4.7, se resumen los valores de los parámetros optimizados al igual que el valor de la función de error adimensional. Para fines comparativos el mejor de los conjuntos será llamado como SET3, que se unen a los dos conjuntos anteriormente analizados cuyos resultados se presentaron en la tabla 4.6.

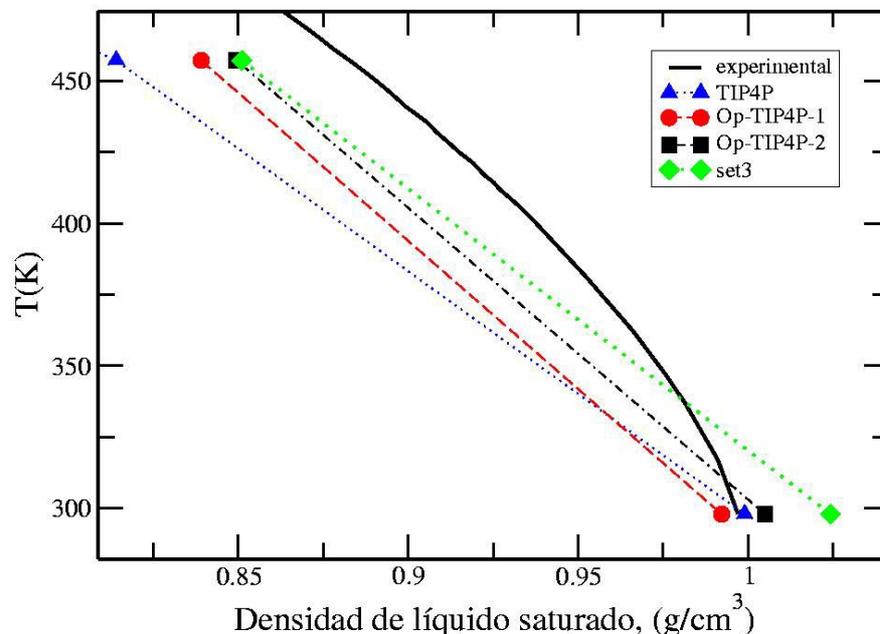


Figura 4.9 Diagrama de densidad de líquido saturado frente temperatura: Comparación del los cálculos obtenidos con el modelo TIP4P (triángulos) y los tres conjuntos de parámetros propuestos(círculos, cuadrados y diamantes). Los datos experimentales se representan mediante una línea continua

Las propiedades calculadas para cada uno de los conjuntos optimizados, se presentan en las figuras 4.9 y 4.10, la representación del cálculo de la densidad del líquido saturado y entalpía de vaporización, respectivamente. Muestran una de las dificultades aparentemente más trascendentales en la obtención de un potencial de interacción para agua capaz de reproducir tanto el punto crítico como las propiedades a temperaturas ambientales. Se observa una pendiente aparentemente constante que va siendo desplazada "constantemente" independientemente del valor que los parámetros tomen, más aun para predichos para los conjuntos Op-TIP4P-1 y Op-TIP4P-2. Mientras el valor de la variable σ , se mantuvo constante, el valor de la pendiente, es decir, en las predicciones del set3 sufrió un breve cambio, sin embargo aunque nos acercamos al valor experimental de densidad a 457K, a densidad a temperatura ambiente completamente se observa una desviación considerable del valor experimental.

En la predicción de la entalpía de vaporización, se observa de la misma manera un desplazamiento de las curvas predichas por los dos primeros grupos de parámetros, mientras que el cambio en el valor de la pendiente es evidente cuando solo se optimizó el valor de las variables energéticas, ϵ y q . Sin embargo, no se encuentra un cambio considerable y bueno con respecto a las predicciones del modelo original TIP4P

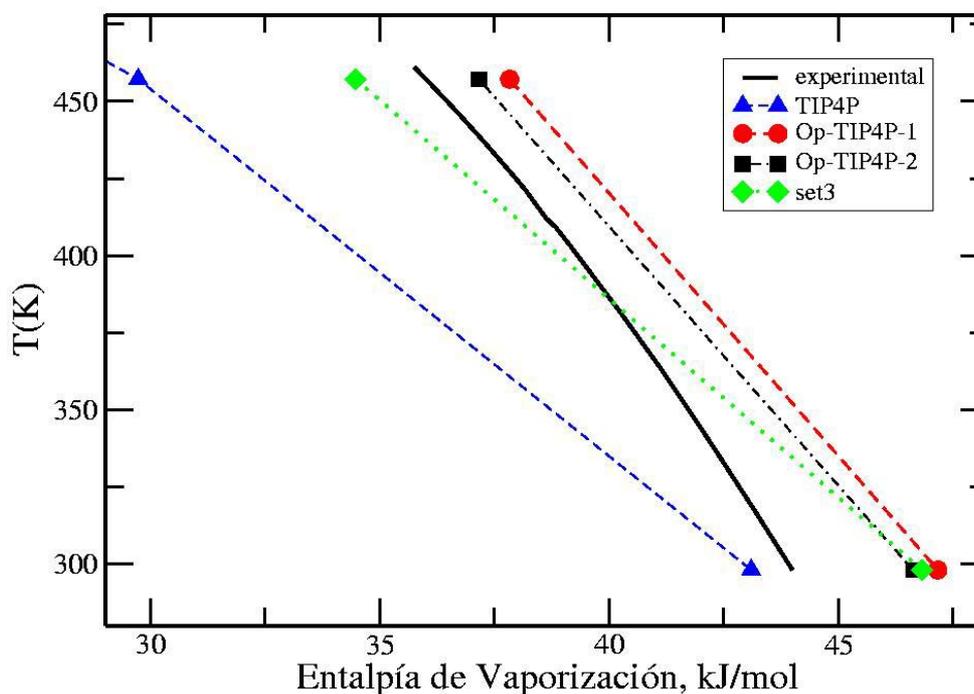


Figura 4.10 Diagrama de entalpía de vaporización frente temperatura: Comparación de las predicciones del modelo TIP4P (triángulos) y los tres conjuntos de parámetros propuestos (círculos, cuadrados y diamantes). Los datos experimentales se representan mediante una línea continua

Por otro lado, se calcularon las funciones de distribución radial a 298K para las interacciones O-O, O-H y H-H, en las figuras 4.11 y 4.12 se presenta una comparación directa entre la predicción del potencial TIP4P y los conjuntos del set1 (Op-TIP4P-1) y

set2 (Op-TIP4P-2). Aunque la diferencia entre el cálculo de las propiedades termodinámicas discutidas con anterioridad es relativamente más marcada entre estos dos conjuntos, la función de distribución radial presenta el mismo comportamiento, cuya tendencia por ubicar el primer pico de cada una de las interacciones es evidente. Tendencia que se le atribuye al aumento el valor de la σ . Una vez más y mediante una propiedad estructural como lo es la función de distribución radial, se dice que los conjuntos optimizados a partir del potencial TIP4P de agua. No mejora de manera significativa la predicción del punto crítico. y por el contrario se pierde capacidad de predicción a condiciones ambientales 298 K lugar donde el potencial de interacción TIP4P da resultados de acuerdo a los datos experimentales. Valores a los cuales fue ajustado. En base a lo observado, el paso a seguir será hacer una optimización del potencial SPC/E el cual presenta una mejor descripción de la temperatura crítica experimental del agua. Por lo que una segunda optimización se llevará a cabo usando como punto inicial los parámetros de dicho potencial de interacción

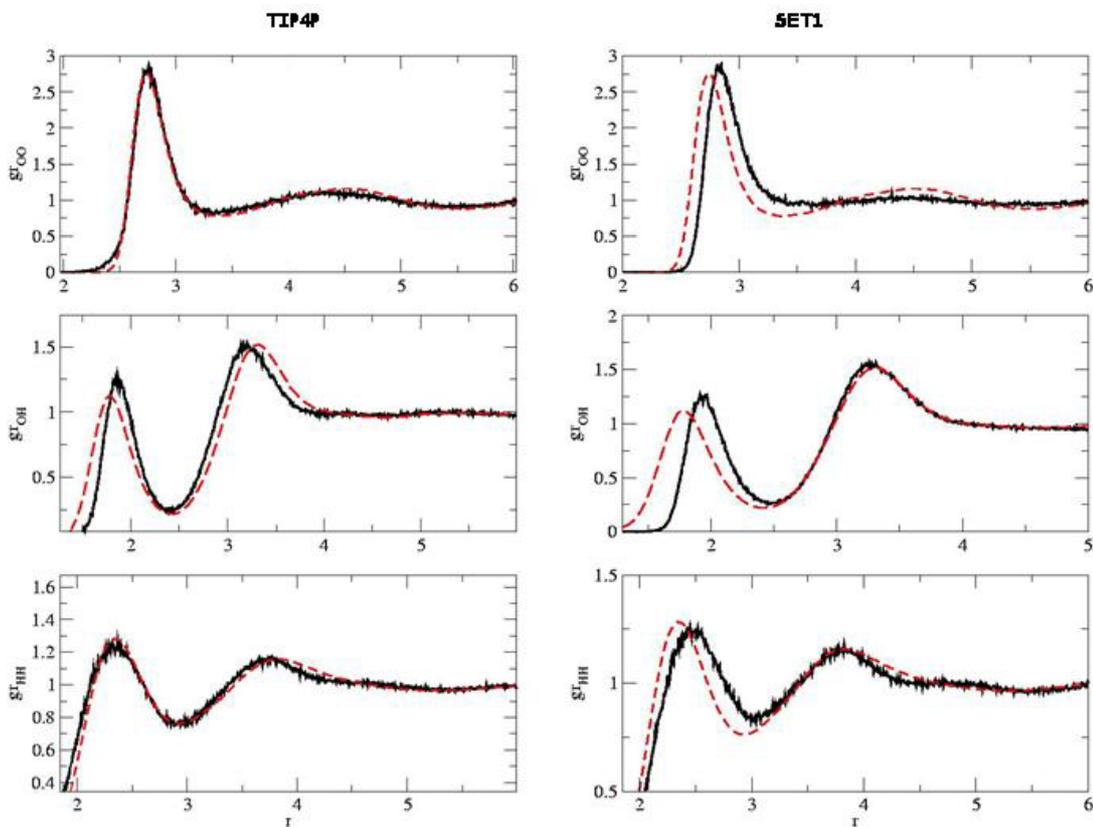


Figura 4.11 Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del TIP4P (-), a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores de aplicando del Op-TIP4P-1-set1 (-) $\epsilon=107.320$ (K), $\sigma=3.168$ (Å), $\delta=0.10153$ (Å), $q=0.52(e)$. Experimentos (-).

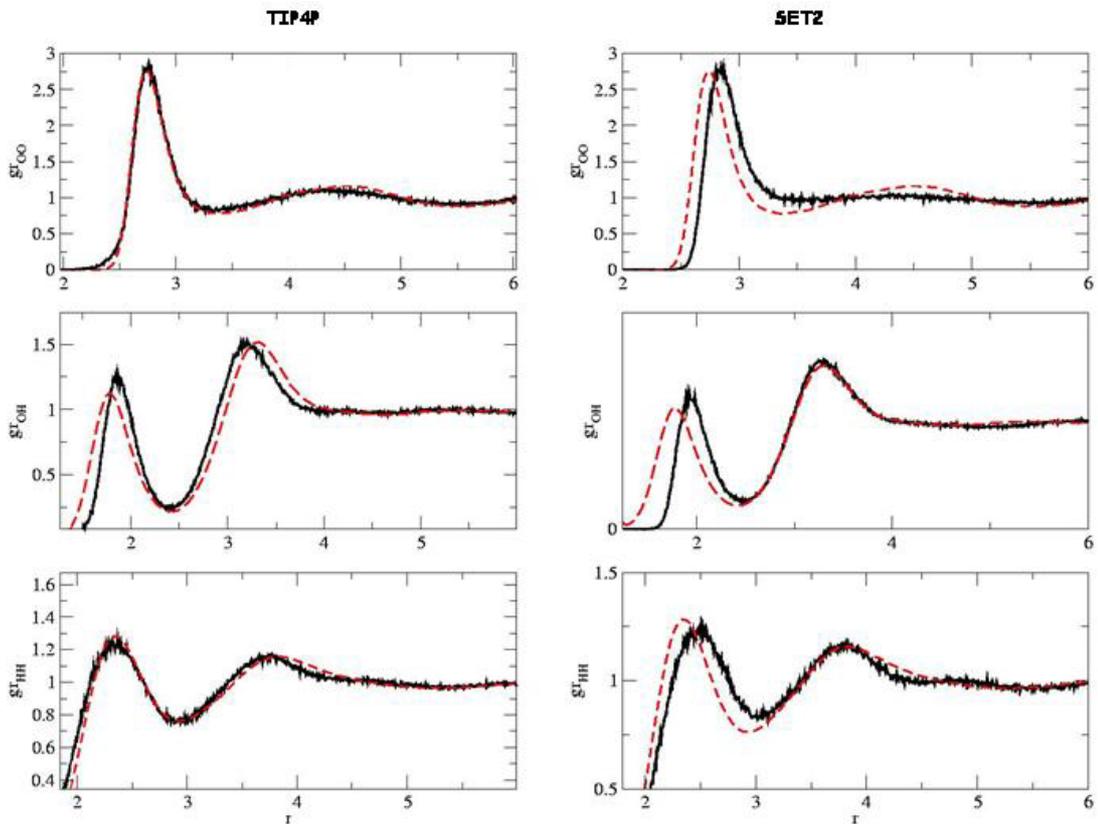


Figura 4.12 Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del TIP4P (-), a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores del Op- TIP4P set2, (-) $\epsilon=106.360(K)$, $\sigma=3.161$ (Å), $\delta=0.10551(\text{Å})$, $q=0.52(e)$. Experimentos (-).

4.3.2 Optimización a partir del Potencial SPC/E(**)

La optimización de parámetros del potencial de interacción para agua a partir del modelo SPC/E, se realizó con respecto a varios criterios de optimización, (1) La optimización de los parámetros del potencial de interacción ϵ, σ , y el valor de la carga, q , En base a los resultados obtenidos de propone (2) la optimización de los parámetros ϵ y q , como se hizo en el caso de la optimización del TIP4P más adelante se observará que el cambio en el valor de σ , varía considerablemente la predicción de las propiedades realizada por lo que se prefiere mantener dicho valor como constante. Indudablemente, se realizaron algunas pruebas, guiándonos a esta conclusión. Por último se incluye en el potencial de interacción una distancia de desplazamiento de las cargas OM de la misma manera que se incluyó en el TIP4P, añadir dicho parámetro traerá resultados interesantes que no servirán para futuras determinaciones.

De la misma manera, el método de optimización que se ha aplicado es el propuesto por Ungerer *et al.* Los parámetros a ajustar serán el valor de la energía, ϵ , del potencial de interacción, el diámetro de partícula, σ , y la distancia de separación entre el oxígeno y la ubicación de los electrones en el modelo, OM. Una de las temperaturas de

simulación varia con respecto a la optimización anterior, en lugar de utilizar un valor de 457K se realizarán simulaciones a una temperatura de 511K. La razón, nuevamente tenemos que ubicarnos en la región de estabilidad del colectivo de Gibbs a una temperatura tal que se cumpla la relación $T/T_C \approx 0.8$. Debido a que el valor de la temperatura crítica del agua predicho por el potencial SPC/E es más alto rondando los 610K se propone usar una temperatura de 511K. Llevando a cabo simulaciones en los colectivos de Gibbs y NpT (298K) y partiendo de los valores experimentales presentados en la tabla 4.8. Se realiza el procedimiento de optimización sugerido.

Tabla 4.8 Resumen de los valores experimentales que fueron tomados como referencia para llevar a cabo la optimización, la presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

Fluido de referencia	T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor experimental
Agua	511	P^{sat}	GEMC	3231.69
		ΔH_{vap}		31.96
		ρ_l		816.33
	298	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	44.00
		ρ_l		997.01

Una vez establecidas las condiciones de las simulaciones que son necesarias para llevar a cabo la optimización de parámetros. Se aplica la definición de la función de error adimensional expresado con la ecuación (3.70)

$$F = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}})^2}{s_i^2}$$

donde s_i es la incertidumbre estadística sobre la variable calculada X_i^{mod} , Mientras que X_i^{exp} es el valor experimental asociado, para este caso nos referiremos a las 5 propiedades termodinámicas antes descritas, donde figuran $\ln(P_{\text{sat}})$, ΔH_{vap} , ρ_{liq} a dos temperaturas diferentes. Es importante señalar que los valores de s_i se define como $s = 0.1$ para $\ln(P_{\text{sat}})$, $s = 0.5$ kJ/mol para el valor de ΔH_{vap} y por último $s = 10$ Kg/m^3 para ρ_{liq} . De esta manera, F es función de los tres parámetros ajustables, es decir los tres

parámetros del potencial de interacción molecular a optimizar para la molécula de agua, el parámetro energético, ε , el tamaño de la partícula, σ , y la carga q

La condición del mínimo se expresa mediante la ecuación 3.71

$$\sum_{i=1}^5 \frac{\left(X_i^{\text{mod}}(y^0) - X_i^{\text{exp}} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_k} \right) \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_j}}{s_i^2} = 0$$

Cada una de las variables y_i de la ecuación 3.71 se definen como $y_1 = \varepsilon(\text{O})$, $y_2 = \sigma(\text{O})$ and $y_3 = q(\text{O})$. A partir de este punto, debemos de definir las derivadas $\partial X_i^{\text{mod}} / \partial y_k$ quienes relacionan el cambio de cada propiedad X con respecto al cada valor de los parámetros y . Estas derivadas han de ser evaluadas por diferencias finitas alrededor de un punto inicial y^0 , este valor corresponderá al conjunto de parámetros del potencial de agua SPC/E. La buena predicción de las propiedades termodinámicas del potencial SPC/E a condiciones ambientales y una diferencia del valor predicho del punto crítico con respecto al experimental, alrededor de 40K, son las razones por las cuales se ha elegido el SPC/E como punto inicial de la optimización. Los valores de los parámetros del punto inicial son

$$\sigma = 3.166(\text{\AA}), \quad \varepsilon = 78.0(\text{K}), \quad q = 0.4238(e).$$

Para obtener cada una de las derivadas necesaria, cambio de la propiedad termodinámica con respecto a un cambio en el valor de los parámetros del potencial a optimizar, se propone dar un salto con un valor dado de $\pm \Delta$ a cada una de los parámetros, de esta manera se deberán realizar simulaciones para determinar cada una de las propiedades variando de uno a uno cada parámetro, así que tendremos dos simulaciones correspondientes para cada $\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$, $\sigma \pm \Delta\sigma$ y $\delta \pm \Delta\delta$.

Un total de 14 simulaciones fueron necesarias para evaluar el cambio de la función F y las derivadas parciales requeridas. En la tabla 4.7 se presentan los resultados de simulación de cada uno de estos valores.

Tabla 4.9 Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ , σ y δ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma = 3.166(\text{\AA})$, $\epsilon = 78.2(\text{K})$, $q = 0.4238(e)$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

		$\epsilon+\Delta\epsilon$	$\epsilon-\Delta\epsilon$	$\sigma+\Delta\sigma$	$\sigma-\Delta\sigma$	$q+\Delta q$	$q-\Delta q$
Propiedad	Punto Inicial	83	73	3.216	3.116	0.4288	0.4188
$\ln(P_{\text{sat}})$	2972.8	3089.8	2499.0	5325.9	1448.7	2324.2	3705.8
450K							
ΔH_{vap}	29.83	29.02	31.44	20.90	37.26	32.41	27.14
450K							
ρ_{liq}	779.41	763.96	787.79	671.51	872.26	804.59	750.78
450K							
ΔH_{vap}	48.17	47.22	49.16	43.38	52.50	49.35	45.96
293K							
ρ_{liq}	1002.9	987.42	1024.2	934.71	1051.9	1019.3	1002.9

Tabla 4.10 Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción SPC/E. Se presentan los valores optimizados de los parámetros ϵ , σ y δ . Además el valor del promedio de error adimensional F para cada conjunto. El valor de F para el SPC/E es 4.5282

y_k	1	2	3	4	5	6	7	8
ϵ	120.07	107.59	98.946	98.324	103.28	99.325	96.281	90.853
σ	3.0286	3.0888	3.0886	3.069	3.2868	3.1819	3.0977	3.1945
$-q$	0.3947	0.4117	0.4110	0.4082	0.4780	0.4438	0.4123	0.4392
Error	2.7977	1.9829	2.9465	2.9938	2.6955	3.6540	3.0063	3.8183

Resultados de la Optimización

Una vez calculadas las derivadas para cada una de las variables en las dos direcciones, $\pm\Delta$, mediante una combinación de las tres direcciones fuimos capaces de encontrar ocho diferentes conjuntos de parámetros. Es decir el resultado de combinar las dos opciones de los 3 parámetros. El criterio de elección de cada uno de los conjuntos se basa en la comparación directa del resultado del error promedio adimensional de la expresión 3.70.

Al comparar el promedio del error adimensional producido por cada conjunto de parámetros optimizados del potencial SPC/E, todos resumidos en la tabla 4.10, dos de ellos promueven una reducción en la función de error, el valor de $F^{1/2} = 4.5282$ aplicando los parámetros del SPC/E, pasa a ser un valor de $F^{1/2} = 1.9829$ el conjunto etiquetado como SET2.

Tabla 4.11 Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados para el set6. La presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor calculado set6	Valor experimental
511	P^{sat}	GEMC	1785.31	3231.69
	ΔH_{vap}		34.10	31.96
	ρ_l		795.4	816.33
298	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	50.3204	44.00
	ρ_l		980.02	997.01

Evaluación del Potencial

Cada uno de los parámetros aplicados, como se observó mientras se utilizaba el potencial, entre los valores predichos por el método de optimización y los valores calculados, de acuerdo a la forma de construir cada una de las derivadas el valor de desviación en el que incurrimos es considerable, de acuerdo a las observaciones realizadas anteriormente, durante el procedimiento de evaluación de los potenciales optimizados se realizó en primer término una simulación en el colectivo isobárico-isotérmico, según habíamos observado existe una diferencia significativa entre la mejora en la predicción hacia el punto crítico y el valor de las propiedades correspondientes a la temperatura de 298K. Como ejemplos, y tomando en cuenta el

valor de la densidad de saturación de líquido (DsL) se mencionan los resultados de 4 conjuntos diferentes. Con el fin de analizar los resultados como función al valor numérico de cada parámetro. Por ejemplo, para el set1, el valor $DsL = 1093 \text{ Kg/m}^3$; el set2 da como resultado $DsL = 1073 \text{ Kg/m}^3$; mientras que el set6 $DsL = 980 \text{ Kg/m}^3$, y por último el set8 $DsL = 978 \text{ Kg/m}^3$. Como se observa en la tabla 4.10, los resultados presentados corresponden a conjuntos que no guardan alguna similitud en el valor numérico de sus parámetros. Esto se hizo con el objetivo de analizar la influencia de cada uno de los parámetros y su valor con la magnitud de la propiedad calculada y su relación con la experimental. En la tabla 4.11, se resumen como ejemplo los resultados de un set, el denominado con el número 6 para las dos temperaturas.

Varias simulaciones y optimizaciones fueron necesarias para encontrar una buena relación de parámetros que cumplan con las expectativas propuestas en este trabajo de investigación es decir, predecir el punto crítico experimental del agua y por otro lado reproducir las propiedades tanto termodinámicas como estructurales a 298 K. Los resultados expuestos a continuación siguen la misma metodología. Con el fin de resumir el procedimiento solo se presentarán los mejores resultados y conjunto de parámetros presentados en la tabla 4.12. Donde el modelo AUA01 es el resultado de una segunda optimización a partir del set6, variando los tres parámetros ϵ , σ y q . El error de la función adimensional presenta un valor de 2.7977 el valor más bajo encontrado de entre los sets estudiados durante este segundo proceso de optimización. Por otro lado, el set AUA02 es el resultado de variar el valor del parámetro energético, ϵ , y el valor de la carga, q , manteniendo constante el valor del diámetro del átomo de oxígeno, además de incluir un desplazamiento del átomo de Oxígeno, moviendo con ello la carga negativa, como sucede en el potencial TIP4P. El valor de la función adimensional es igual a 1.9829.

La evaluación de los conjuntos de parámetros encontrados AUA01 y AUA02 se presenta a continuación, donde el análisis de las predicciones de la densidad de líquido saturado, la entalpía de vaporización y la presión de saturación nos servirán para elegir el mejor de los conjuntos.

Tabla 4.12 Resumen de los parámetros obtenidos en la optimización del potencial de interacción SPC/E. Se presentan los valores optimizados AUA01 y AUA02

y_k	AUA01	AUA02
ϵ	147.31	56.00
σ	3.1166	3.166
$-q$	0.4341	0.4144
δ	0.0	-0.0359
Error	2.7977	1.9829

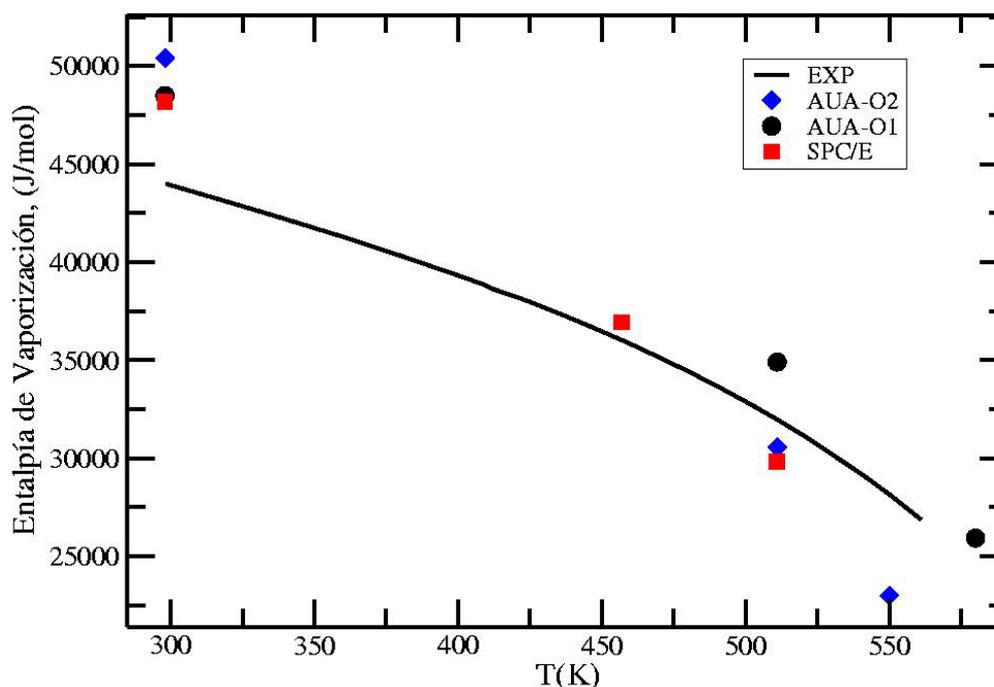


Figura 4.13 Diagrama de entalpía de vaporización frente temperatura. Las predicciones del potencial SPC/E se representan con cuadros, las predicciones del modelo AUA01 están representados con diamantes, los resultados del potencial AUA02 se muestran con círculos y la línea punteada representa los datos experimentales.

La predicción de la entalpía de vaporización de los potenciales propuestos en este trabajo de investigación a partir del potencial SPC/E para agua se muestra en la figura 4.13. El efecto observado mientras se lleva a cabo la optimización del potencial TIP4P, nuevamente se hace presente, en esta colección de potenciales, discontinuidad encontrada como función de la temperatura indica un comportamiento asimétrico de las predicciones si nos referimos a las predicciones del potencial original SPC/E y el potencial AUA02 (diamantes), aunque el modelado del AUA01 (círculos) halla incluido en su estructura un parámetro adicional como lo es la distancia de desplazamiento de la carga negativa hacia la bisectriz formada por los hidrógenos. Se observa que a bajas temperaturas la predicción de la entalpía experimental del agua se desvía de manera considerable mientras que a temperaturas cercanas a la crítica el valor la diferencia disminuye acercándose al valor experimental de la entalpía de vaporización.

Por otro lado, se encuentra un cambio considerable en la predicción del potencial AUA01 donde de manera significativa el valor energético ϵ ve incrementado su valor dos veces por arriba de la magnitud inicial del SPC/E. La predicción aunque se desvía a

lo largo de las temperaturas estudiadas. Se observa un comportamiento simétrico y de una manera constante.

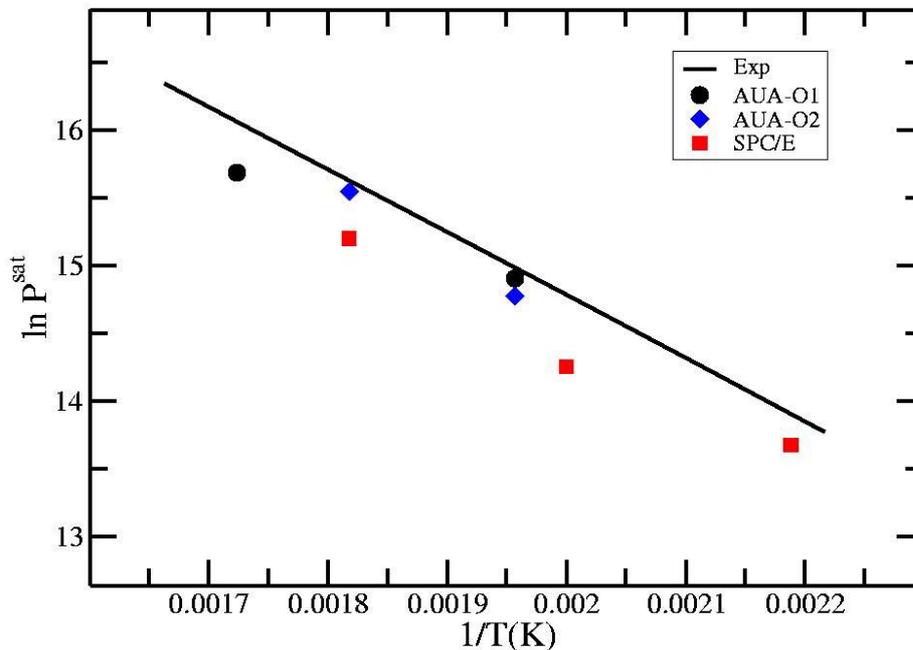


Figura 4.14 Diagrama de la presión de saturación frente temperatura. Las predicciones del potencial SPC/E se representan con cuadros, las predicciones del modelo AUA01 están representados con diamantes, los resultados del potencial AUA02 se muestran con círculos y la línea punteada representa los datos experimentales.

La asimetría antes encontrada se rompe de manera tal que no cruza en ningún momento la línea experimental como sucede con los dos potenciales anteriores, desafortunadamente de manera general los valores predichos están por encima de lo esperado, sin embargo se muestran indicios de una mejor optimización ignorando la distancia de desplazamiento OM.

Por otro lado, en la figura 4.14 se representa la predicción de la presión de saturación frente a temperatura de los tres potenciales, la nomenclatura respeta el orden del gráfico anterior. En esta ocasión, las predicciones de los tres potenciales, como es de esperarse mantengan el comportamiento lineal al representar el ln de presión de saturación frente a temperatura, se muestra que las predicciones del modelo AUA02 se acercan de manera significativa a los datos experimentales, aún más que los presentados por el potencial SPC/E. Las predicciones del potencial AUA01 del mismo modo que la representación anterior presenta desviaciones significativamente más grandes que los otros dos potenciales.

El diagrama de fase de la figura 4.15, muestra con más claridad el efecto fuertemente comentado, a temperaturas cercanas de la temperatura crítica la predicción de cualquier

propiedad mejora, es decir a temperaturas bajas como se observa cualquiera de los dos potenciales anteriores presenta un aumento en la densidad de líquido saturado mucho más grande que el que predice el modelo original.

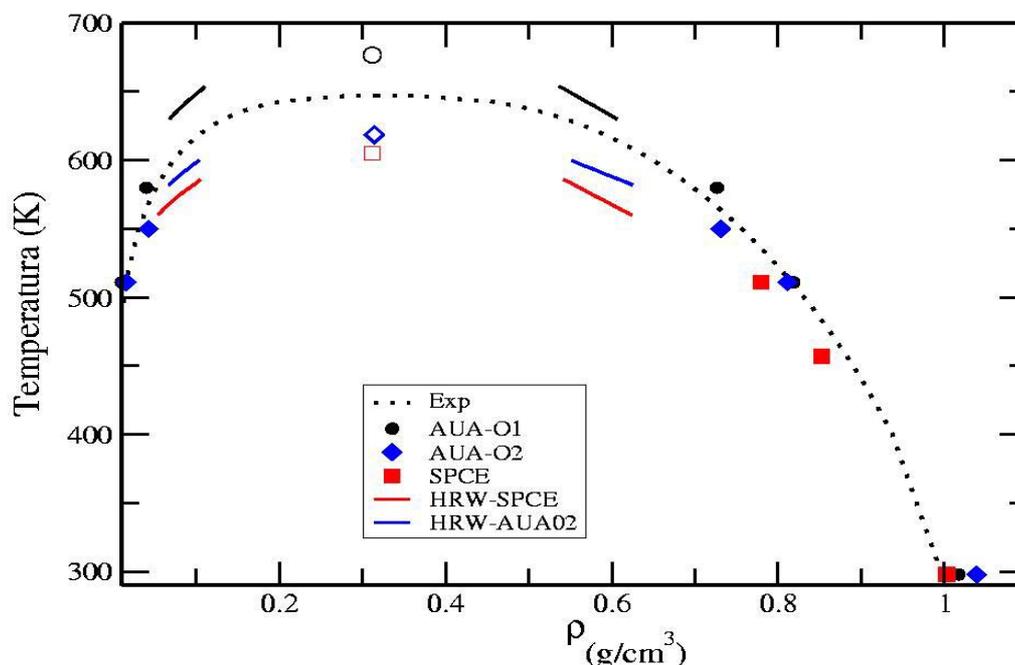


Figura 4.15 Diagrama de fases de agua, temperature frente a densidad. Las predicciones del potencial SPC/E se representan con cuadros, las predicciones del modelo AUA01 estan representados con diamantes, los resultados del potencial AUA02 se muestran con círculos y la línea punteada representa los datos experimentales.

Es importante señalar que los puntos cercanos a la condición crítica de cada uno de los tres potenciales representados se calcularon mediante la aplicación de la técnica *histogram reweighting*, un total de 130 moléculas como máximo permiten aproximar el valor de la temperatura crítica, un total de 250 millones de configuraciones a dos temperaturas cercanas a la temperatura crítica fueron necesarios para tener la estimación presentada. El valor puntual del punto crítico se aproximó con ayuda de las leyes de escala. Los demás puntos de calculan mediante el simulaciones en el colectivo de Gibbs e isobárico-isotérmico.

Por otro lado, se calcularon las funciones de distribución radial a 298K para las interacciones O-O, O-H y H-H, en las figuras 4.16 y 4.17 se presenta una comparación directa entre la predicción del potencial SPCE/E y los conjuntos del set1 (AUA01) y set2 (AUA02). Aunque la diferencia entre el cálculo de las propiedades termodinámicas discutidas con anterioridad es relativamente más marcada entre estos dos conjuntos, la función de distribución radial presenta el mismo comportamiento, cuya tendencia por ubicar el primer pico de cada una de las interacciones es evidente. Tendencia que se le atribuye al aumento el valor de la σ . Una vez más y mediante una propiedad estructural como lo es la función de distribución radial, se dice que los conjuntos optimizados a partir del potencial SPCE/E de agua no mejoran de manera significativa la predicción del

punto crítico, y por el contrario se pierde capacidad de predicción a condiciones ambientales 298 K lugar donde el potencial de interacción SPC/E da resultados de acuerdo a los datos experimentales.

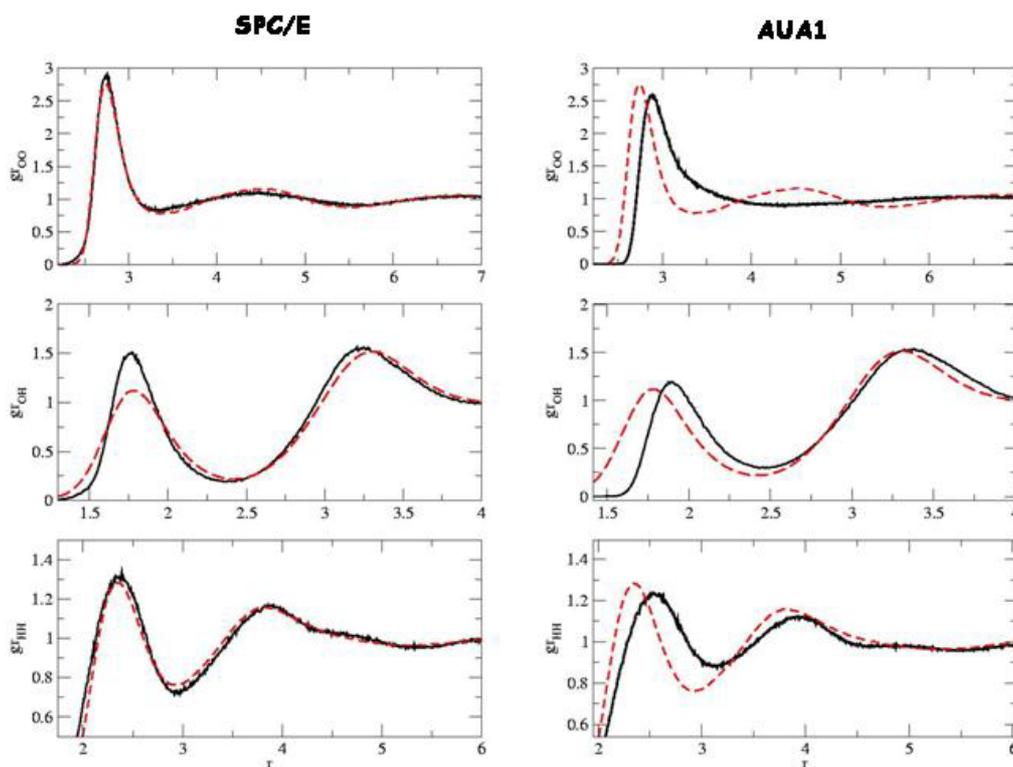


Figura 4.16 Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del SPC/E (-), a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores del AUA01 (-), $\epsilon=147.31$ (K), $\sigma=3.1166$ (A), $q=0.4341$ (e). Experimentos (·)

Si solo observamos las funciones de distribución radial, el conjunto AUA01, describe deficientemente el valor del segundo pico de la interacción oxígeno-oxígeno desplazando claramente la aparición del primero pico, es decir, completamente deforma la estructura del agua. Y aunque el valor de la temperatura crítica calculada (676.3 K) es superior a la descrita por el SPC/E original (608.3 K), el parámetro energético $\epsilon = 147.31$ (K) pierde sentido práctico. El momento dipolar del modelo AUA1 es 2.4 D.

Por otro lado, en la figura 4.17, es notable una mejor descripción tanto del primer como del segundo pico, sin embargo en ningún sentido mejora la estructura predicha por el potencial SPC/E original, y aunque predice un valor de temperatura crítica (618.1 K) superior y más cercano al experimental (647.3 K), en conjunto tampoco mejora de manera considerable las predicciones. El análisis de los valores de los parámetros indican que la disminución tanto el termino energético como de la carga, provocado básicamente por el pequeño desplazamiento de la carga negativa del oxígeno hacia el

lado contrario de la bisectriz formada por las cargas de hidrogeno, de manera contraria del potencial TIP4P.

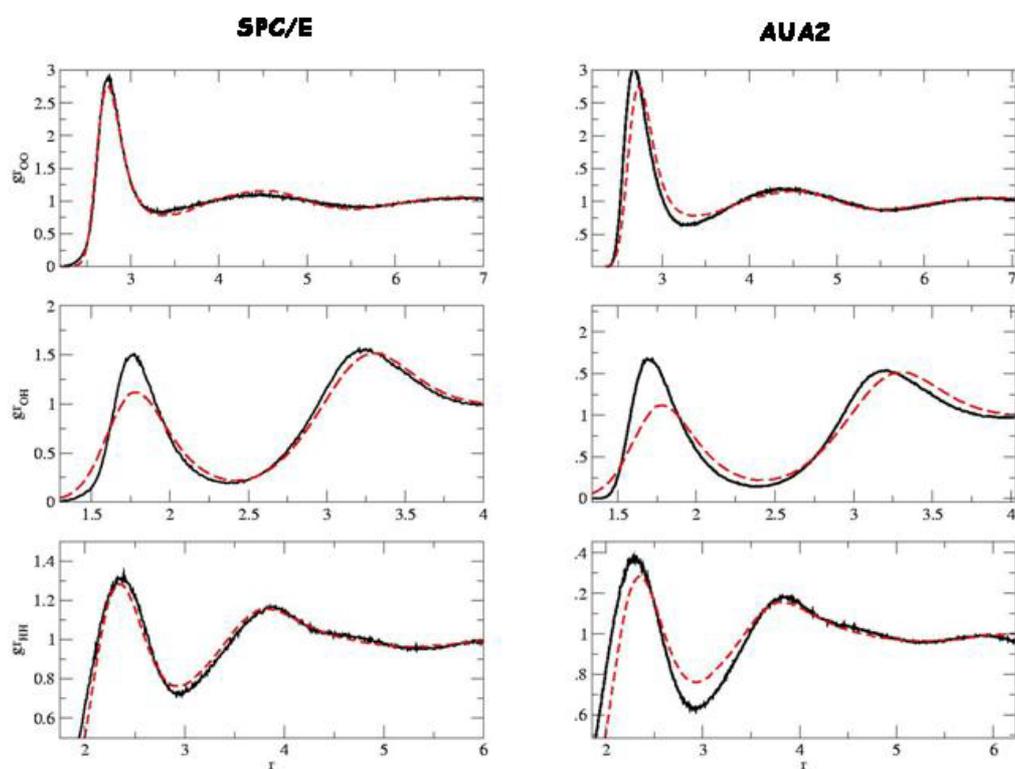


Figura 4.17 Función de distribución radial, $g(r)$ de las interacciones O-O, O-H y H-H, a la derecha predicciones del SPC/E (-), a la izquierda las predicciones obtenidas aplicando los valores del AUA02 (-), $\epsilon=56.0$ (K), $\sigma=3.166$ (A), $\delta=-0.0359$ (A), $q=0.4145$ (e). Experimentos (-).

Capítulo 5

Simulaciones Moleculares de Compuestos Aromáticos

En este capítulo se presentan los parámetros de un potencial de interacción anisotrópico optimizado para determinar propiedades termodinámicas de compuestos aromáticos. Antes de proceder a la descripción del método de optimización y evaluación de los parámetros obtenidos, brevemente se darán a conocer los conceptos que definen la aromaticidad de las moléculas y características principales de esta familia química cuyo miembro principal es el benceno. Por otro lado, se hará un resumen de los trabajos hasta ahora realizados sobre compuestos aromáticos mediante simulación molecular, en particular nos enfocaremos a aquellos que dediquen especial interés a la predicción de propiedades termodinámicas tanto en fase líquida, sólida o gas y más aún en el equilibrio líquido vapor. Por último, los conjuntos de parámetros optimizados se aplicaran en la determinación de propiedades termodinámicas de mezclas benceno-tolueno y benceno-agua.

5.1 Introducción: Benceno

El benceno fue descubierto y aislado de los productos destilados del carbón en 1825 por Michael Faraday⁷⁸ Varias industrias usan benceno como materia prima para producir otros químicos que serán base para muchos otros más. Tal es el caso del estireno, importante en la producción de plásticos, cumeno usado para fabricar resinas, ciclohexano cuya aplicación en la industria del *nylon* y fibras sintéticas es de suma importancia. Por otro lado, el benceno también es usado en la fabricación de otro algún tipo de cauchos, lubricantes, tintes, detergentes, medicinas y pesticidas. Una fuente natural de benceno incluye a las exhalaciones volcánicas, o incendios forestales, este componente es parte natural del petróleo crudo, de la gasolina o del humo de un cigarro. Por lo que, se dice que el benceno es parte importante de nuestro ambiente, dentro de cualquier actividad humana y de procesos naturales.

La estructura exacta del benceno por décadas permaneció como un enigma, después de su descubrimiento, fueron propuestas algunas estructuras pero ninguna de ellas

resistió el escrutinio de la evidencia experimental. Por ejemplo, el químico escocés Archibald Scott Couper (1831-1892) y el químico alemán Josef Loschmidt (1821-1895) propusieron una estructura semi-lineal conocida como aleno, ver fig 5.1.

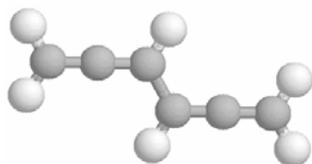


Figura 5.1. Primera estructura propuesta de benceno

Sin embargo, ninguno de ellos contaba con ningún apoyo teórico o experimental. No fue hasta 1865 cuando Friedrich August Kekule (1829-1896) propuso la estructura hexagonal que conocemos ahora. De acuerdo a Kekule, los electrones de la molécula de benceno se movían como una serpiente *"trepando y retorciéndose"*, es decir, propuso que la nube electrónica en la molécula está en constante movimiento circular formando estructuras resonantes.

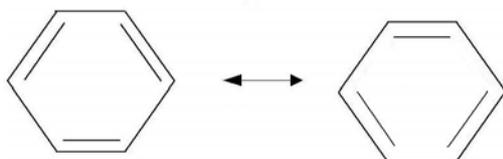


Figura 5.2 Estructura actual de la molécula de benceno, se muestran dos configuraciones resonantes

Tras 175 años, del estudio de benceno y otros compuestos aromáticos, varias características o detalles se desconocen de esta familia de compuestos. Por ejemplo, si pensamos que el benceno es una molécula no polar e hidrofóbica, donde las cargas negativas están eventualmente distribuidas en la molécula, la pregunta que salta a la vista es ¿cómo es la interacción de benceno con moléculas polares?. En particular es de gran interés el estudio de la interacción que existe entre una molécula de benceno y agua (H₂O), donde el oxígeno ejerce una fuerza superior a los átomos de hidrógeno.

En benceno, ningún átomo de carbono está más cargado negativamente que el resto de átomos de carbono que forman la molécula. En este sentido, se dice que es una molécula no polar y sin un momento dipolar neto. Sin embargo, los electrones no están eventualmente distribuidos a lo largo de la molécula. Los átomos de carbono poco más electronegativos que los hidrógenos empujan a los electrones hacia ellos mismos. Podemos observar este efecto si observamos la superficie del potencial electrostático en

la figura 5.3. La zona azul, hacia el centro de la molécula, muestra una carga negativa superior, el color rojo, localizado cerca de los átomos de hidrogeno indican una carga positiva mayor y una densidad de electrones menor.

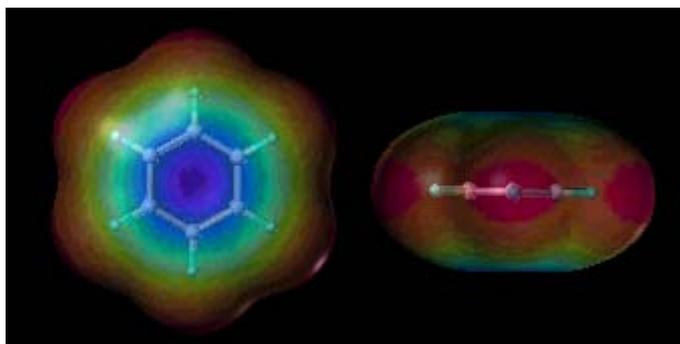


Figura 5.3 Imagen del potencial electrostático de benceno (el color azul indica las cargas negativas, mientras que el rojo cargas positivas)

Ahora si observamos la molécula de benceno lateralmente (figura 5.3), notamos que hay una distribución desigual de electrones con una carga más negativa tanto por encima como por abajo perteneciente al plano hexagonal de carbonos. De esta manera, aunque el benceno no tiene un momento dipolar neto, su distribución de electrones es desigual en toda molécula. Característica que se le conoce con el nombre de cuadrupolo.

De manera general, y debido a que en este trabajo de investigación no se tomó en cuenta la contribución del cuadrupolo de la molécula al cálculo de las propiedades termodinámicas de sistemas de compuestos aromáticos puros: benceno, tolueno, o-xileno, p-xileno y 135 trimetilbenceno; solo nos referiremos a este fenómeno de manera general, ya que como se describirá más adelante, la predicción de propiedades usando modelos simples que no toman en cuenta una descripción electrostática rigurosa son suficientes en el estudio de dichas propiedades. Sin embargo, no por ello debemos de restarle importancia a la contribución y el efecto del cuadrupolo en las propiedades termodinámicas de sistemas donde mezclamos benceno, por ejemplo, con alguna molécula cargada o polar como la molécula de agua.

Algunos científico^{79,80} durante la última década han estado interesados en conocer la interacción que se produce cuando mezclamos benceno más iones de potasio, donde se ha observado que sorprendentemente la atracción producida por el cuadrupolo del compuesto aromático es mucho más fuerte que la que ejerce una molécula altamente polar como lo es el agua. En el siguiente capítulo se presenta un estudio de la mezcla de aromático-aromático, y aromático-agua, donde podremos profundizar en el tema.

5.2 Aplicación de Modelos Existentes de Benceno

Como se ha descrito en el capítulo 2, la simulación molecular presenta la ventaja de proveer un marco teórico unificado e importante en la modelación de propiedades de fluidos o compuestos de interés industrial. En un principio es posible modelar cualquier tipo de molécula a cualquier temperatura o presión en cualquier mezcla. Sin embargo, explotar esta ventaja requiere la existencia de parámetros transferibles de modelos de potencial de interacción capaces de describir las energías inter o intramoleculares. Muchos autores han desarrollado potenciales de interacción para determinar propiedades de equilibrio de, por ejemplo, moléculas alifáticas, tal como *n*-alcanos,⁵ iso-alcanos,⁶ Sin embargo, otras familias igualmente importantes como lo es la familia de compuestos aromáticos han recibido, comparativamente, menos atención.

Sin embargo, es reconocido que el benceno es un componente importante en la industria química al ser materia prima fundamental para la producción de otros materiales, no por nada está clasificado como uno de los 20 productos químicos cuya producción supera millones de toneladas anuales no solo en Estados Unidos. Por otro lado, es bien sabido que el benceno además de ser un compuesto indispensable, también es un componente toxicológicamente peligroso fácilmente encontrado en corrientes de proceso por lo que es necesario su tratamiento y eliminación para evitar la que estas contaminen el ambiente.

La agencia de protección ambiental americana, EPA (*Environmental Protection Agency*)⁸¹ ha clasificado al benceno en el grupo A, es decir, está relacionado con todo aquel material reconocido como un medio de alto riesgo que puede causar cáncer al ser humano, está reconocido que personas ocupacionalmente expuestas a benceno, pueden desarrollar leucemia (cáncer de los tejidos que forman los glóbulos blancos en la sangre). Exposiciones cortas a este material pueden ocasionar somnolencia, vértigo, dolores de cabeza, e inconsciencia. La exposición a benceno líquido y vapor de benceno puede irritar la piel, ojos, y vías respiratorias. Algunos animales expuestos han desarrollado anemia, debilitamiento de la célula de médula ósea, o como producto de la inhalación o exposición oral provocan efectos inmunológicos. El nivel de benceno permitido en el aire ronda 1 ppm, en promedio durante 8 horas. Para exposiciones de periodos cortos, el límite se sitúa en 5 ppm.

El conocer las propiedades termodinámicas y características moleculares de los compuestos aromáticos es necesario e indispensable para el diseño, síntesis y optimización de procesos que nos ayuden a tratar los residuos aromáticos, por ejemplo la eliminación de contaminantes mediante fluidos supercríticos.

La extracción supercrítica (*Supercritical Fluid Extraction-SFE*) es una variante de la operación unitaria clásica en la que un fluido supercrítico se usa para solubilizar preferiblemente determinados componentes específicos de la mezcla que contenga compuestos de baja volatilidad. En la última década la *SFE* ha traído gran atención debido al aumento de la eficacia que proporciona sobre la extracción convencional líquido-líquido¹. Un ejemplo significativo enfocado precisamente en la eliminación de benceno, es el realizado por Suarez *et al.*, donde publican datos de solubilidades

demostrando la efectividad del CO₂ supercrítico en la eliminación de contaminantes típicos, eligiendo para su estudio benceno y algunos de sus derivados cuya presencia es frecuente en los afluentes líquidos residuales, de la misma manera el uso de agua en condiciones supercríticas, específicamente a través de la oxidación de compuestos orgánicos mediante agua supercrítica (*supercritical water oxidation*), se ha logrado eliminar compuestos aromáticos debido al decremento de la solubilidad de los mismos a condiciones extremas de presión y temperatura.²

La mayor parte de trabajos actualmente publicados en el campo de simulación molecular de benceno, están enfocados en la determinación de la estructura de dicho compuesto en fase sólida y líquida, como se expondrá más adelante, son pocas las veces que se han aplicado los potenciales, hasta ahora propuestos, para la predicción de propiedades termodinámicas, y en particular, la determinación del equilibrio líquido vapor y la predicción del punto crítico de cada modelo.

Potenciales de interacción y geometría del benceno

La manera de representar la geometría de la molécula de benceno en simulación molecular se puede generalizar de dos formas distintas. La primera de ellas, la forma más simple fue presentada en uno de los trabajos pioneros en el estudio de benceno por simulación molecular. Evans D.J. y Watts R.O. en 1976,⁸² representan a la molécula de benceno como un conjunto de seis puntos de interacción del tipo Lennard-Jones (6LJ) ubicados en cada uno de los vértices de un hexágono plano como se muestra en la figura 5.4 (a). Nótese que cada punto corresponde a un átomo unido formado por un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno, así decimos que este modelo de benceno es el resultado de reunir seis grupos CH. Por otro lado, la segunda estructura general, fue propuesta por Jorgensen W.L. y Severance D.L.,¹⁸ llamado modelo de todos los átomos, donde se proponen 12 sitios de interacción del tipo Lennard-Jones, además de tomar en cuenta la contribución electrostática de Coulomb de cada uno de los átomos de la molécula. Cada uno de los sitios de interacción se refieren a los 6 átomos de carbono y 6 átomos de hidrógeno respectivamente (fig. 5.4(b)). En la tabla 5.1 se resumen los valores que definen la geometría de cada uno de los modelos.

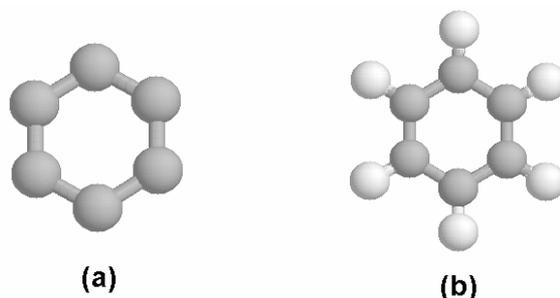


Figura 5.4. Esquemización de los modelos de benceno usados en simulaciones moleculares. De manera general se representan sobre una superficie plana de forma hexagonal. (a) Modelo de seis sitios de interacción, 6LJ; (b) Modelo de 12 sitios de interacción, 12LJ.

Antes de pasar a los detalles de la obtención de los parámetros del potencial de interacción para cada uno de los modelos de benceno analizados en este trabajo de investigación, se puede decir que corresponden en su mayoría al potencial de interacción Lennard-Jones. Por otro lado, los modelos que hasta ahora se han publicado consideran o no explícitamente las interacciones electrostáticas a través de cargas parciales atómicas o mediante un punto que semeja al cuadrupolo de la molécula

Tabla 5.1. Geometría estándar de benceno: Modelos de 6 y 12 sitios de interacción.

Distancias y ángulos	
l_{CH-CH} (Å)	1.40
$\sphericalangle_{CH-CH-CH}$ (°)	120.0
$l_{C=C}$ (Å)	1.40
$\sphericalangle_{C=C=C}$ (°)	120.0
l_{C-H} (Å)	1.08
\sphericalangle_{C-C-H} (°)	120.0

En este estudio el interés por encontrar un potencial de interacción sencillo capaz de reproducir propiedades termodinámicas de compuestos aromáticos nos han llevado a analizar la capacidad de reproducir el equilibrio líquido vapor y alguna de las propiedades importantes relacionadas con el equilibrio de aquellos modelos simples actualmente publicados. De esta manera se procede a describir las características de algunos de los modelos existentes para los cuales, en este trabajo de investigación, se han realizado diferentes simulaciones moleculares que se presentarán posteriormente en esta memoria. .

Evans D.J. y Watts R.O.⁸² presentan un modelo de interacción efectivo (EW)⁸³ capaz de describir el segundo coeficiente del virial de benceno en fase gas. Los autores estudiaron la estructura de benceno líquido. Los resultados indican que con este modelo la estructura líquida de la molécula es semejante a la que presenta la estructura sólida cristalina. El trabajo de estos autores marcó el inicio del estudio de la estructura de benceno a densidades altas, es decir fase líquida y sólida. Los parámetros del potencial de interacción propuesto, pertenecen al potencial de Lennard-Jones (ecuación 2.16), además de considerar, ϵ y σ , se añade el concepto de anisotropía donde el punto de interacción propiamente dicho se encuentra desplazado del centro del átomo de carbón en dirección al hidrógeno, como se ha descrito en la sección 2.4.5.

Claessens⁸⁴ *et al.* en 1983, mediante simulaciones de dinámica molecular, estudian el grado de sensibilidad de la estructura local como función del potencial de interacción. En particular, aplicaron tres potenciales de interacción todos ellos con seis centros de

interacción. Uno de ellos es el propuesto por Evans D.J. y Watts R.O (EW). El segundo modelo, conserva la geometría propuesta en el modelo EW y elimina la anisotropía incluida (modelo que llamaremos LJ), por otro lado el tercer modelo difiere del anterior porque añade un punto que semeja al cuadrupolo de la molécula (LJ+Q). Los parámetros de los dos últimos modelos fueron ajustados para predecir la presión de saturación y el calor de vaporización de benceno líquido a 298.15 K y 101.3 kPa. El análisis de la estructura cristalina predicha por los diferentes potenciales de interacción indica que aquel modelo que incluye implícitamente el cuadrupolo reproduce cualitativamente mejor la estructura del benceno comparado con el resto de los modelos aplicados por Claessens *et al.*

En 1990 William Jorgensen y colaboradores, proponen un conjunto de parámetros para estudiar las propiedades de la molécula de benceno a condiciones normales de temperatura y presión (298K y 101.32 kPa). En particular, este trabajo es interesante debido a que estos forman parte de una colección de parámetros de potenciales de interacción para sistemas orgánicos y biomoleculares denominados OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*)^{85,86,87}. Modelos que han servido como base para muchos otros estudios ya que describen con exactitud la densidad entalpía de vaporización y la estructura de líquido a las condiciones mencionadas.

El potencial para benceno, al ser de la especie de 12 sitios de interacción del tipo Lennard-Jones (12LJ) tiene 5 parámetros ajustables; σ y ϵ para el carbón e hidrogeno, y un valor de carga, tomando en cuenta que $q_c = -q_H$. En el momento de ajustar los parámetros los autores han tomado en cuenta que estos deben tener un valor numérico consistente con aquellos modelos de la familia OPLS capaces de reproducir propiedades de otras especies químicas estudiadas. Los parámetros resultantes no solo fueron ajustados para reproducir la densidad y entalpía de vaporización de benceno líquido, también se tuvo cuidado en reproducir la función de distribución radial, $g_{C-C}(r)$, experimental⁸⁸. Por otro lado, la validez del potencial de interacción propuesto se evaluó con la obtención de la energía libre de hidratación de benceno en cloroformo y agua a 298K.

Posteriormente, Jorgensen *et al.* (1993) aplican los mismos parámetros del potencial de interacción en simulaciones de moléculas de benceno sustituidos, de esta manera se calcularon las propiedades termodinámicas de tolueno, m-cresol, anisol, anilina y benzonitrilo⁸⁹. Por otro lado, un trabajo paralelo a este, nuevamente Jorgensen y Nguyen⁹⁰, publicaron un estudio de la hidratación de los aromáticos mencionados (tolueno, p-xileno, fenol, anisol, benzonitrilo, p-cresol, hidroquinona, y p-dicianobenceno). En general las predicciones reproducen los datos experimentales a 298K y 101.3 kPa. Algunos detalles como en el caso de las simulaciones de anilina, se tuvo la necesidad de agregar un término de polarizabilidad con el objeto de ser consistentes con el momento dipolar de la molécula. En conclusión, la ventaja de contar con parámetros transferibles dieron a los autores la posibilidad de estudiar, mediante simulación molecular, un amplio número de compuestos, obteniendo detalles importantes, como por ejemplo, la formación de puentes de hidrógeno durante la hidratación de las moléculas de benceno sustituidas, sin embargo, como se presentará

más adelante la validez de los resultados obtenidos se ve limitado a un pequeño rango de temperatura y presión.

Un estudio comparativo de potenciales de interacción presentado por Smith y Jaffe en 1996, examina la habilidad que tienen varios potenciales de interacción para reproducir la estructura de benceno, entre los cuales consideran el modelo de Evans y Watts, EW, los modelos propuestos por Claessens *et al.* LJ y LJ+Q para ser comparados con aquellos publicados por Williams y Starr quienes obtuvieron un conjunto de parámetros de un potencial del tipo Exponencial-6 (ecuación 2.25) para representar la energía de interacción intermolecular añadiendo la energía debida a la contribución electrostática de Coulomb al cálculo de energía total del sistema.

Los autores demostraron que cualitativamente cualquier tipo de potencial que no tenga en cuenta la mayor cantidad de detalles moleculares, refiriendonos a las interacciones electrostáticas, fallan en reproducir la estructura y energías de dímeros de benceno predichas a niveles de química cuántica. Sin embargo, aquellos modelos WS1 y WS2⁹¹, aun cuando parecían ser más completos y aún cuando reproducen la estructura cristalina de varios compuestos aromáticos también se encuentran algunas deficiencias. Las estructuras de dímeros encontradas en un sistema de benceno las podemos clasificar en tres grupos: las *planar sandwich*, la forma de T (*T-shape*), o el desplazamiento paralelo. De cierta manera, es lógico pensar y esperar la falta de exactitud de estos modelos ya que en su mayoría fueron ajustados para obtener propiedades macroscópicas como la densidad de líquido, por otro lado aunque describan la estructura de sólido o líquido de manera global a nivel microscópico y/o cuántico existe una inminente escasez de información. Smith y Jaffe⁹², entonces proponen un nuevo ajuste cualitativamente similar a los cálculos de química cuántica obtenidos, encontrando una mejor aproximación cualitativa. Por otro lado, Engkvist⁹³ *et al.* de la misma manera, estudian las diferentes estructuras y energías de trímeros y tetrámeros de benceno mediante un modelo no empírico (NEMO) calibrado a partir de determinaciones de alta precisión de cálculos *ab initio* [CCSD(T)] de energías de dímeros.

Se pueden mencionar otros ejemplos de trabajos cuyo objetivo principal es el análisis estructural de la molécula en fase líquida o sólida donde la necesidad de incluir una mejor descripción de las interacciones electrostáticas cuadropolo-cuadropolo darán como resultado una mejor aproximación a lo que se podría observar en la realidad. Con el fin de no quitar mérito a esta línea de investigación, sabiendo que nuestro principal objetivo es la predicción de propiedades termodinámicas, solo se mencionarán unos ejemplos.

Yokoi y Nishikawa⁹⁴, proponen una modificación al potencial de Buckingham exp-6 (ecuación 2.25) considerando el modelo todos los átomos 12LJ. Básicamente la modificación yace en el hecho de hacer de los parámetros de van der Waals una función de las cargas parciales de cada uno de los átomos incluyendo la dispersión interatómica. En pocas palabras, se promueve un modelo más robusto, sin llegar a ser costoso, los autores dicen que solo se consume un 3% más de tiempo de cálculo. La validez del potencial se refleja en la buena descripción de la estructura cristalina de varios compuestos aromáticos. De la misma manera, un estudio extenso sobre varios valores del momento cuadrupolar y después de un análisis previo⁹⁵, Schroer, J.W. y Monson

P.A.⁹⁶ encontraron un valor apropiado que da como resultado una buena descripción del cambio de volumen de congelación.

Hasta este momento salta a la vista, que es necesario considerar modelos más completos, que incluyan las contribuciones de Coulomb en el estudio de formación de estructuras locales de benceno en fase líquida o sólida. Las interacciones oxígeno-cuadrupolo en una mezcla agua-benceno, perdería capacidad de predicción del proceso formación destrucción de puentes de hidrógenos si no se consideran, por supuesto, las cargas del compuesto aromático. De la misma manera, la reproducción de la estructura localizada de los átomos de las moléculas mediante una distribución radial también se vería afectada. Sin embargo, en la predicción de propiedades termodinámicas se ha encontrado que no es necesario tener en cuenta un modelo detallado para reproducir las propiedades macroscópicas del sistema.

En 1989, Randelman⁹⁷ *et al.* determinan el potencial químico de benceno usando simulaciones de Monte Carlo, posiblemente este trabajo sea uno de los pioneros en el cálculo de propiedades termodinámicas de benceno por simulación molecular. Randelman y sus colaboradores, aplicaron los potenciales de interacción propuestos por Linse⁹⁸ en 1984. En general se trata de potenciales de la clase 6LJ y 12LJ cuyos parámetros fueron ajustados para reproducir la estructura del benceno en fase líquida. De hecho, los potenciales propuestos por Linse reproducen con buena aproximación la distancia donde se encuentra el primer pico de la función de distribución radial centro-centro de los anillos de benceno obtenido por rayos X⁸⁸ y *neutron scattering*.⁹⁹

La determinación del potencial químico se hizo sobre un rango de densidades entre 100-700 kg/m³ El análisis de los resultados indican que cualitativamente se asimilan a aquellos obtenidos aplicando la ecuación de estado de Soave (ecuación 2.7-2.8). Los autores concluyen que el modelo de 12 sitios (12LJ) es cualitativamente preciso. Cabe mencionar que la forma analítica del potencial de interacción corresponde al potencial truncado y fijo del potencial de Lennard-Jones (ecuación 2.22).

Errington y Panagiotopoulos en 1998,¹⁹ por otro lado, proponen un potencial de interacción del tipo Buckingham exponencial-6 (ecuación 2.26) para describir las interacciones intermoleculares de benceno sin considerar ninguna contribución electrostática de Coulomb. Mediante la técnica *histogram reweighting* (sección 3.10) que permite el cálculo de las densidades de vapor y de líquido así como las presiones de vaporización con una desviación de menos del 1%, se ajustaron los parámetros del potencial con el fin de reproducir con un alto grado de exactitud los datos experimentales.

En 1999, Khare y Rutledge¹⁰⁰ calcularon el potencial químico de benceno en un rango de densidades entre 200 Kg/m³ y 900 Kg/m³ a tres temperaturas diferentes, 300K, 400K y 600K. Los potenciales de interacción EW y LJ fueron aplicados. Los resultados demostraron que aunque el potencial de Claessens LJ es sencillo o pueda considerarse muy simple, permitió reproducir las predicciones realizadas con la ecuación de estado cubica de Peng-Robinson (ecuación 2.9) y los datos experimentales. Más tarde, calcularon el potencial químico de compuestos aromáticos en *n*-alcanos.¹⁰¹ El modelo utilizado para modelar benceno fue aquel que presentó mejores resultados en el estudio

de la determinación de potencial químico de la molécula, es decir el modelo presentado por Claessens *et al.* (LJ).

Es de interés para la comunidad del campo de la simulación molecular que existan parámetros cuya transferabilidad entre diferentes especies sea una realidad. Siepmann y colaboradores, al igual que Jorgensen y colaboradores, han desarrollado un conjunto de parámetros de potenciales de interacción de átomos unidos (UA) conocidos con el nombre TraPPE^{102,103,104,105} (*Transferable potentials for phase equilibria*). Los potenciales TraPPE-UA, en los cuales los grupos metil, metileno y metino, que son tratados como pseudo- átomos, están basados en una forma funcional simple para calcular la energía del sistema calculada mediante el potencial de Lennard-Jones. Wick¹⁰⁵ *et al.*, siguiendo la geometría de benceno 6LJ, ajustan los parámetros del potencial de interacción de los grupos CH y C para aromáticos. Llevando a cabo simulaciones moleculares de benceno, tolueno y xilenos. El ajuste de los parámetros para llevar a cabo las simulaciones se realizaron al equilibrio de fases de un selecto grupo de componentes entre los cuales encontramos alcanos ramificados, alquenos y alquilbencenos, En general, los parámetros TraPPE propuestos por Wick proporcionan resultados de equilibrio de fases que al compararlos con datos experimentales la predicción es satisfactoria, como ellos mismos lo mencionan.

Los parámetros TraPPE, por dar un ejemplo, se han aplicado en simulaciones moleculares para obtener el tiempo de retención, el índice de retención y de la constante de partición, de benceno, tolueno y xilenos, conceptos importantes en cromatografía gas- líquido. La energía libre de transferencia y los índices de retención *Kovats* fueron calculados directamente a partir de las constantes de partición, las cuales son promediadas sobre varias simulaciones independientes. Mientras los índices de *Kovats* de benceno y tolueno a 430K son significativamente más altos que sus recíprocos datos experimentales, mejores resultados se encontraron para xilenos a 365K¹⁰⁵.

Una vez presentados los detalles tanto geométricos como prácticos, refiriéndonos a las habilidades de algunos de los potenciales de interacción de benceno para describir cierto tipo de propiedades, el objetivo planteado es el de calcular algunas propiedades termodinámicas de 7 de los modelos descritos anteriormente con el fin de conocer las características críticas que nos permitan el análisis y la optimización de nuevos potenciales de interacción, no solo para la molécula de benceno, sino también para otros compuestos aromáticos tal es el caso del tolueno, xilenos o el 135-trimetilbenceno.

5.3 Determinación del equilibrio líquido vapor de potenciales de interacción conocidos de benceno

En esta sección se han seleccionado algunos de los potenciales de interacción anteriormente descritos para predecir propiedades termodinámicas de benceno mediante simulaciones en el colectivo de Gibbs y en el colectivo isobárico-isotérmico. Entre los modelos seleccionados figuran el modelo de Evans y Watts, el modelo de Claessens, el modelo desarrollado por Linse, el propuesto por Jorgensen *et al.*, el modelo optimizado

por Errington y Panagiotopoulos, aplicaremos los parámetros TraPPE propuestos por Wick *et al.* y por último el recientemente desarrollado por Friedrich y Lustig^{106,107}.

Detalles de simulación

En la determinación de las propiedades termodinámicas de cada uno de los modelos estudiados se llevaron a cabo simulaciones en el colectivo de Gibbs, sección 3.8, entre estas propiedades mencionamos: la entalpía de vaporización, la presión de saturación, la densidad de saturación del líquido y en general el diagrama de fases de cada modelo.

La selección de la probabilidad de ocurrencia de cada uno de los movimientos empleados durante las simulaciones en el colectivo de Gibbs, generalmente fueron 0.295 para el desplazamiento y otro 0.295 para la rotación de partículas dentro de la caja de simulación; 0.004 para cambios de volumen, además de 0.406 para las translaciones de partículas entre las dos cajas. Todas las simulaciones fueron llevadas a cabo con un número total de 270 partículas. Además, se añadieron las correcciones de cola estándares⁵⁰ considerando la distancia de corte (*cutoff*) igual a la mitad de la longitud de la caja de simulación.

Después de la estabilización, la presión de vapor se calculó como el promedio de la presión de la caja de simulación en un rango de 2 a 10×10^6 pasos de Monte Carlo. La precisión de la presión de vapor encontrada ronda el 5%-10% en el rango favorable de temperaturas reducidas donde las simulaciones en el colectivo de Gibbs se pueden llevar a cabo sin contratiempos, es decir para $0.6 < T/T_c \leq 0.95$ como se mencionó en la sección 3.8. En la parte más baja del rango de temperaturas ($0.6 < T/T_c \leq 0.8$) se observa una disminución en la velocidad de la transferencia de partículas entre el vapor y el líquido provocando que las fluctuaciones de la presión en la fase vapor sean lentas por lo que la incertidumbre crece en el rango antes mencionado. Con el objeto de acelerar este proceso, se seleccionó un volumen global tal que el número de moléculas en la fase vapor fuese bajo (típicamente entre 5 y 25). En la parte alta del rango de temperaturas ($0.85 < T/T_c \leq 0.95$) el tamaños de cajas grandes y tamaños de escala finita son necesarios para mantener la precisión.

La entalpía de vaporización se calcula como la diferencia entre las entalpías de las cajas de simulación correspondientes al líquido y vapor. La incertidumbre estadística sobre esta propiedad en la mayoría de los casos es típicamente de 1% a 2%.

El promedio de la densidad de líquido se determinó con una incertidumbre entre el 0.5% al 1.5% y como era de esperarse valores cercanos a 10% (en la mayoría de los casos) se obtuvieron a temperaturas cercanas al punto crítico. El cálculo de la temperatura crítica para los modelos analizados se obtuvo ajustando los valores de las densidades de equilibrio a la ley de escala críticas tratada en la sección 3.13 (ecuación 3.68), seleccionando el parámetro $\beta = 0.325$. Por otro lado, la ley de diámetros rectilíneos se usó para estimar la densidad crítica de los modelos (ecuación 3.69)

Las simulaciones en el colectivo de Gibbs, como se ha mencionado, son pobremente eficientes a temperaturas reducidas (T/T_c) menores que 0.6. Con el objeto de extender el cálculo de propiedades (densidad de líquido saturado y entalpía de vaporización) a temperaturas alrededor de 298K se llevaron a cabo simulaciones en el colectivo isobárico-isotérmico. Los detalles del método de simulación pueden encontrarse en la sección 3.7. Un total de 256 moléculas fueron empleadas en cada una de las simulaciones de los diferentes modelos de benceno anteriormente publicados y analizados aquí. Generalmente, 2×10^6 pasos de Monte Carlo fueron necesarios para equilibrar el sistema. Los promedios obtenidos en este colectivo son el resultado de promediar el valor de la propiedad de interés en 7×10^6 configuraciones.

En el cálculo de la entalpía de vaporización usamos la siguiente identidad a partir de la simulación monofásica a temperatura constante en el colectivo isobárico-isotérmico.

$$\Delta H_{vap} \approx -E_l^{inter} + RT \quad (5.1)$$

donde E_l^{inter} es el promedio de la energía intermolecular molar de caja de simulación del líquido. Esta relación se obtiene despreciando el volumen molar del líquido frente al vapor asumiendo que el vapor se comporta como gas ideal donde la energía de interacción intermolecular es igual a cero. Estas suposiciones son justificadas para temperaturas reducidas menores a 0.6, las cuales corresponden a presiones de vapor significativamente menores que la presión atmosférica. El método simplificado para estimar la entalpía de vaporización a través de la ecuación (5.1) se ha encontrado consistente con una aplicación más rigurosa del método de Gibbs a temperaturas más altas⁴.

Una vez descritos los detalles de simulación empleados, se procederá a describir los resultados obtenidos en la predicción de propiedades de equilibrio termodinámico de los modelos seleccionados, para ello los dividiremos en dos grupos. En el primer grupo se encuentran los modelos anisotrópicos de átomos unidos de Evans y Watts, el modelo de Friedrich y Lustig, además en este grupo se incluye el modelo de Jorgensen *et al.* que, aunque no es un modelo con anisotropía, se trata de un modelo robusto y complejo que considera los 12 sitios de interacción donde cada uno de ellos cuenta con su carga respectiva. En el segundo grupo se enumeran los modelos más sencillos de átomo unido (UA), presentando los resultados del modelo de Linse, Claessens *et al.*, Errington y Panagiotopoulos y por último el modelo de Wick *et al.* (TraPPE)

Modelos anisotrópicos: Evans-Watts y Friedrich-Lustig

Los parámetros de los potenciales de interacción propuestos por Evans-Watts y Friedrich-Lustig se muestran en la tabla 5.2. En la sección de introducción se mencionaba que los potencial de interacción EW y FL, toman en cuenta la anisotropía de la molécula que representa una interpenetración de las nubes electrónicas del átomo de carbón y el átomo de hidrógeno. Característica representada a través de un parámetro B , cuyo valor se relaciona con la distancia que existe entre el centro de la molécula y punto de interacción de átomo unido CH . El valor de $B = 1.41(l_{CH-CH}) + \delta = 1.756 \text{ \AA}$ es

decir la distancia de anisotropía δ se encuentra a 0.346 Å del centro del átomo del carbón para el potencial EW y $B=1.70$ para el potencial de Friedrich y Lustig. Mientras que los parámetros del potencial EW fueron ajustados para describir el segundo coeficiente del virial, Friedrich y Lustig (FL), recientemente ajustaron los parámetros a partir de una teoría de perturbaciones aplicado a partículas cíclicas de 6 átomos unidos¹⁰⁶ y posteriormente reajustados para reproducir los datos termodinámicos de la molécula de benceno¹⁰⁷.

En la figura 5.5 se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones en el colectivo de Gibbs para la obtención del diagrama de fases de los modelos. Aunque el valor de la temperatura crítica calculada para el modelo EW (565.9 K) y el valor experimental (562.05 K) son cercanos, es notable la desviación que se presenta en el cálculo de la densidad de saturación de la fase líquida (fig. 5.6). Desviación igualmente observada en la predicción de la densidad crítica donde el valor predicho como los demás valores se encuentra desplazado hacia la izquierda ($\rho_{EW} = 278.8 \text{ kg/m}^3$; $\rho_{Exp} = 302.0 \text{ kg/m}^3$) con respecto a los experimentos. En la misma figura, se observan los resultados del potencial FL, representado con triángulos. Dicho modelo anisotrópico se presenta como el modelo más confiable hasta ahora desarrollado, aún cuando la predicción del punto crítico está desviada hacia la derecha como se puede observar en la figura, y aunque el valor de la temperatura crítica predicha se encuentra tan solo a 10 K alejado del valor experimental (552.9 K frente a 562.05 K). Se dice que es más confiable desde el punto de vista global ya que como se observa en las figuras 5.7 y 5.8, tanto la predicción de la entalpía de vaporización como la presión de saturación son consistentes, en proporción guardan la misma desviación.

En cambio, para el modelo EW los resultados de la entalpía de vaporización indican un buen acuerdo en la predicción (círculos) de la energía del sistema a temperaturas superiores a 350 K, que pueden ser observado en al figura 5.7, Sin embargo, a partir de 350 un decremento en la predicción de la entalpía de vaporización es fácilmente reconocible. Por otro lado, en la figura 5.8 la predicción de la presión de saturación a temperaturas cercanas a la temperatura crítica es evidente una buena reproducción de los datos experimentales (línea continua) en la presión calculada cerca del punto crítico. Sorprendente es el hecho que los mejores cálculos del modelo se presentan a valores cercanos a la temperatura crítica, aún cuando los parámetros han sido ajustados a condiciones cercanas al equilibrio líquido- sólido.

Es destacable la similitud del valor que presentan los parámetros de estos potenciales de interacción. La diferencia entre ellos radica en la distancia que representa la anisotropía de cada modelo. Friedrich y Lustig presentan un análisis sobre el valor de la distancia de la anisotropía, parámetro, para los autores más importante y que tiene más sentido para la predicción de la presión de saturación.

Modelo de Jorgensen *et, al.*

A continuación se presentan los resultados obtenidos aplicando el modelo de Jorgensen y colaboradores. El conjunto de parámetros presentados en la tabla 5.2 forman parte de la colección OPLS, colección importante en el estudio de propiedades

de líquidos de, se puede decir, un centenar de componentes. Debido a su importancia y además a que es el único modelo de 12 sitios de interacción y cargas estudiado en este trabajo de investigación, los resultados obtenidos representan una valiosa información que nos ayudará a la toma de decisiones posterior en la optimización de parámetros del potencial de interacción presentado en este trabajo de investigación. La geometría sigue los valores presentados en la tabla 5.1, correspondiente al modelo de todos los átomos. Como es de esperar, el concepto de anisotropía en este caso pierde todo sentido práctico, por lo que el factor $B=0.0$

En el momento de llevar a cabo las simulaciones en el colectivo de Gibbs, saltó a la vista una de las principales desventajas del modelo, haciendo notar que hasta este punto se desconocían los resultados o las predicciones del modelo a altas temperaturas y presiones. El tiempo de cálculo se incremento en un orden de magnitud proporcional a N^2 como se sabe⁵⁰. En otras palabras el costo de cada una de las simulaciones se incremento en aproximadamente 4 veces. Ahora veamos que sucede con la capacidad del modelo en predecir propiedades termodinámicas.

En la figura 5.5, se presenta el diagrama de fases, tan sólo dos simulaciones en el colectivo de Gibbs fueron necesarias para conocer que el punto crítico del modelo estará por debajo del punto crítico experimental del benceno puro. Debido a que el tiempo de cálculo es alto, no se llevaron a cabo más simulaciones ya que de antemano se sabía la desviación hacia el punto crítico. Por otro lado, se hace notar que gracias a que el modelo fue ajustado a 298 K, la densidad y la entalpía de vaporización presentan un valor a menos de un 5% desviado con respecto al valor experimental. Aún cuando la densidad de saturación (fig. 5.6) y más que nada la entalpía de vaporización (fig. 5.7) presentaban valores muy cercanos a los experimentos a 298K, sorprende que la presión de saturación (fig. 5.8) a temperaturas elevadas de como resultado desviaciones altas en un orden de magnitud importante. Sin embargo, el modelo es considerado como uno de los que mejor predicen la estructura de benceno a condiciones normales de temperatura y presión.

Tabla 5.2 Parámetros del potencial de interacción de los modelos anisotrópicos de Evans y Watts (EW) y Friedrich y Lustig (FL), además los parámetros del modelo (12LJ) de Jorgensen *et al.* (JOR)

Modelo	σ (Å)	$\varepsilon/k(K)$	$q(e)$	B (Å) [*]	δ (Å) ^{**}
EW / CH	3.5	77.0	-	1.756	0.346
FL / CH	3.347	77.0	-	1.70	0.29
JOR/ C	3.55	35.225	-0.115	-	
JOR/ H	2.42	15.0966	0.115	-	

* Distancia del centro de la molécula al punto de interacción, $B=1$ (CH-CH) + δ

** δ Distancia de separación entre el centro del carbón y el punto de interacción

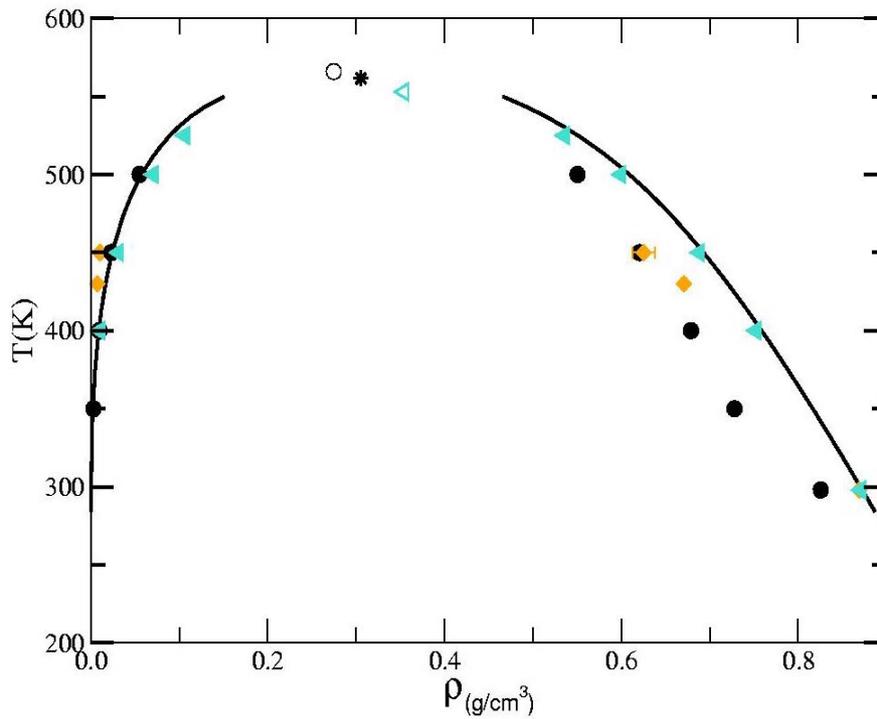


Figura 5.5 Diagrama de fases de benceno. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(◆) y FL(◄); la línea continua representa los datos experimentales. El punto crítico experimental se representa con un asterisco.

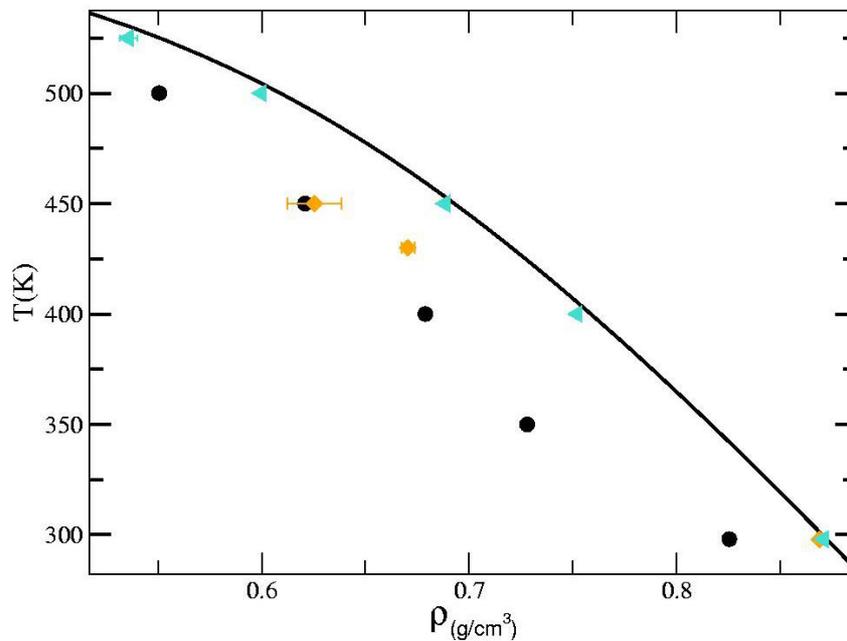


Figura 5.6 Diagrama de temperatura frente a densidad de líquido saturado. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(◆) y FL(◄); la línea continua representa los datos experimentales.

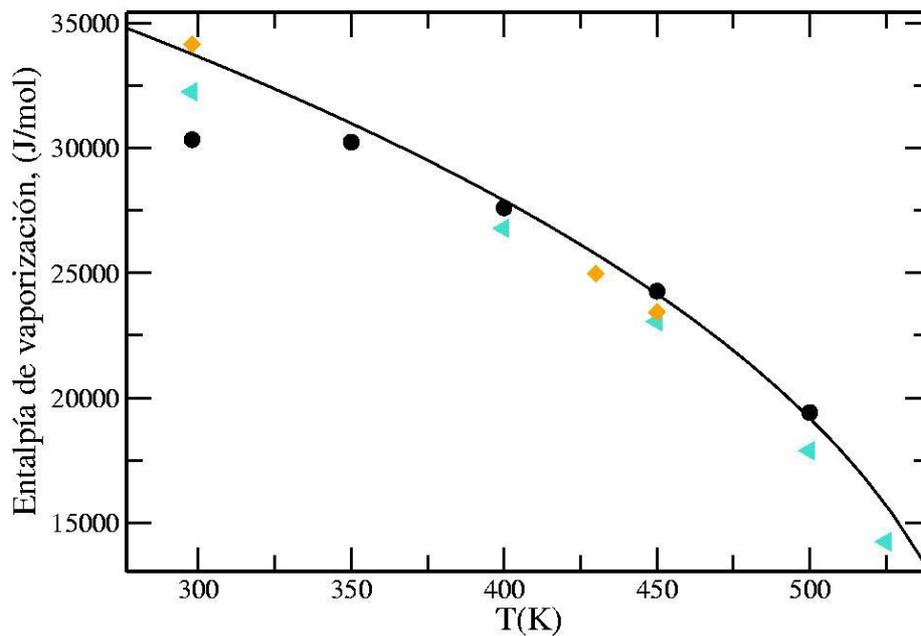


Figura 5.7 Diagrama de la entalpía de vaporización de benceno frente a temperatura. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(♦) y FL(◄); la línea continua representa los datos experimentales.

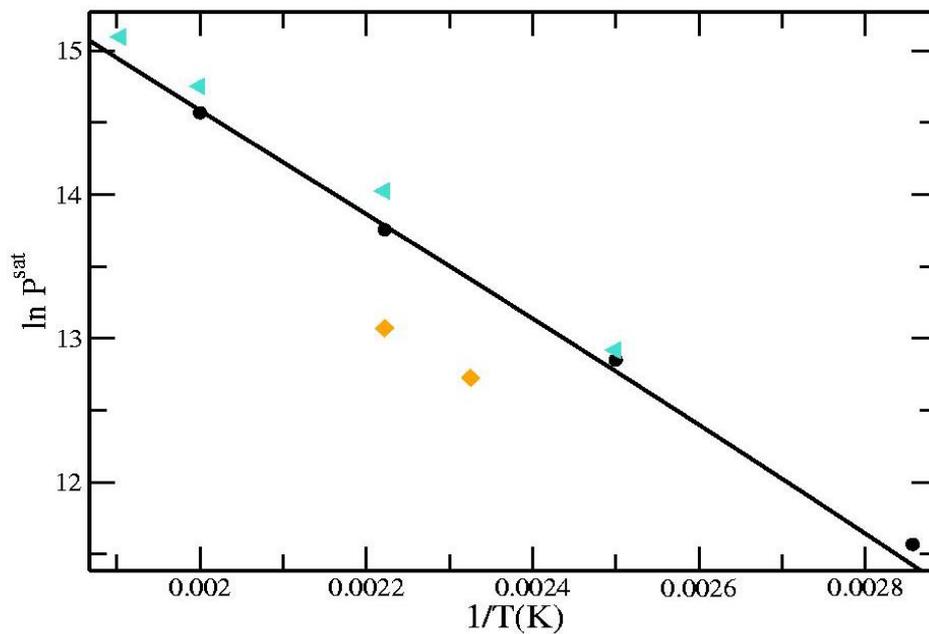


Figura 5.8 Diagrama de presión de saturación de benceno frente al inverso de temperatura. Se representan las predicciones de los modelos EW(●), JOR(♦) y FL(◄); la línea continua representa los datos experimentales.

Modelos de átomo unido: Linse, Claessens *et al.*, Errington y Panagiotopoulos y Wick *et al.* (TraPPE)

En la tabla 5.3 se resumen los parámetros de los potenciales de interacción de los modelos de átomo unido, modelos con los cuales los autores han estudiado algunas propiedades tanto estructurales como termodinámicas de la molécula de benceno.

Modelo de Linse *et al.*

En este trabajo de investigación con el fin de encontrar un modelo capaz de reproducir las propiedades termodinámicas de equilibrio de la molécula de benceno se realizaron los cálculos del potencial truncado y fijo propuesto por Linse en 1984, y aplicado por Randelman *et al.* en el cálculo del potencial químico. Recordemos que se trata de un potencial sencillo con 6 átomos unidos sobre la geometría tradicional. Nótese que el valor del parámetro B equivale a la distancia de separación entre el centro de la molécula y el punto de interacción o lo que es lo mismo la distancia estándar de separación entre los pseudo- átomos (CH-CH) para este caso $B=1.41$, es decir el potencial no se incluye la anisotropía de la molécula.

La predicción de coexistencia de fases observada en la figura 5.9 demuestra el bajo rendimiento que presenta el modelo a reproducir propiedades termodinámicas, razón por la cual solo se muestra el diagrama de fases en un rango cercano a la temperatura crítica experimental. La predicción del punto crítico esta a 30 K por debajo del valor experimental, el valor de temperatura obtenida es 530 K y el valor de la densidad crítica esta alrededor de 298.9 kg/m^3 . Haciendo notar que puede ser ésta la primera vez que se calculan las propiedades termodinámicas de este modelo.

Modelo de Claessens *et al.*

Los autores propusieron dos modelos cuyas características difieren en la inclusión de un punto representando el cuadrupolo de la molécula. En la tabla 5.3 se resumen los parámetros del modelo más sencillo del cual analizamos su capacidad de predecir propiedades termodinámicas, el que llamaremos LJ. El diagrama de fases presentado en la figura 5.9 demuestra que aunque el modelo es capaz de reproducir la densidad de líquido saturado a 298K conforme va aumentando la temperatura, la predicción sobre estima el valor experimental de la propiedad medida hasta llegar al punto crítico. Dicha desviación se debe a que los parámetros del potencial se ajustaron para obtener los valores de presión de saturación (fig. 5.12) y entalpía de vaporización a 298K (fig. 5.11). De la misma manera es visible una sobre estimación sobre el valor de las propiedades calculadas. Es decir, el modelo como lo discuten los autores es aplicable a un rango específico de temperaturas y no puede ser aplicado a condiciones fuera de él. Sin embargo, el modelo presentado por Claessens *et al.* junto con el modelo de Ewans y Watts y el de Linse *et al.* marcaron el inicio del estudio de la estructura de benceno en fase líquida

Modelo de Errington y Panagiotopoulos

Usando el potencial de Buckingham exp-6, Errington y Panagiotopoulos (exp-6-EP) obtuvieron los parámetros presentados en la tabla 5.3 para obtener el diagrama de coexistencia de equilibrio líquido vapor también presentado en la figura 5.9. Señalando que el ajuste de los parámetros lo realizaron precisamente tomando en cuenta las densidades de coexistencia de fases mediante simulaciones en el colectivo gran canónico acoplado el método *histogram reweighting*, como se ha mencionado previamente.

Aunque la predicción del punto crítico tanto en términos de la densidad y temperatura se ajustan perfectamente al diagrama obtenido en el laboratorio, en la figura 5.11, se observan algunas desviaciones del modelo al predecir la entalpía de vaporización del benceno, diferencias que aumentan conforme nos alejamos del punto crítico es decir a medida que disminuye la temperatura las desviaciones son evidentes. Sin embargo, con respecto al cálculo de la presión de saturación el modelo predice los valores de la línea experimental de esta misma propiedad. Resultado que es lógico si recordamos la metodología del método de *histogram reweighting* de la sección 3.10 donde el área bajo cada curva que forma la función de probabilidad de carácter bimodal representa precisamente el valor de la presión de cada una de las fases que al igualarse se obtiene el punto donde coexisten en equilibrio dos fases.^{16,17}

De esta manera, el ajuste de los parámetros del potencial de interacción no solo se realiza con respecto a las densidades de saturación, indirectamente y gracias al método también se reproduce el valor de la presión de saturación (fig. 5.12) y la entalpía de vaporización (fig 5.11).

Modelo TraPPE

Siepmann y colaboradores, en este caso Wick¹⁰⁵, presenta un conjunto de parámetros pertenecientes a la colección de potenciales de interacción, TraPPE (*Transferable Potential for Phase Equilibria*) del tipo átomo unido, UA donde no se toma en cuenta la anisotropía de la molécula (ver tabla 5.3). El ajuste a las densidades de equilibrio de fases, del mismo modo que Errington y Panagiotopoulos, permiten una buena descripción del diagrama de coexistencia líquido vapor aunque el valor de la temperatura crítica calculada sobre estima alrededor de 4K el valor experimental (fig. 5.9). Como se observa en la figura 5.10 las desviaciones en la predicción de la densidad de líquido saturado aumentan conforme nos acercamos al punto crítico del modelo. Sin embargo, como se observa en figuras 5.11, la predicción de la entalpía de vaporización sub- estima los valores experimentales en todo el rango de temperaturas, resaltando que dicha desviación se hace cada vez más evidente si decrece la temperatura.

Por otro lado, en la figura 5.12, se presenta el diagrama del logaritmo de la presión de saturación frente al inverso de la temperatura, como se observa existen desviaciones con respecto al valor experimental de esta propiedad. Aún cuando las determinaciones de la densidad de líquido se ajustan a las determinaciones experimentales existen deficiencias significativas en la predicción de otras propiedades.

En general las simulaciones realizadas tanto para los modelos con anisotropía como aquellos que no la incluyen, fueron simulaciones que no presentaron problemas de equilibración por lo que no fue necesario incluir en el algoritmo de Metrópolis técnicas del tipo *Bias*. Solo el modelo de todos los átomos el cual incluye las cargas significativamente aumenta el tiempo de simulación, y aún cuando se trata de un modelo más complejo no mejora la predicción de propiedades fuera del rango en el cual los parámetros fueron ajustados.

Una vez analizados una selección de modelos encontrados en la literatura, se ha planteado la optimización de parámetros de un potencial de interacción anisotrópico que sea capaz de reproducir las propiedades termodinámicas de compuestos aromáticos, cuyo desarrollo comenzará con el benceno. Recordando que uno de los objetivos específicos en este apartado es el de obtener parámetros capaces de ser utilizados para estudiar otra moléculas de la familia de los aromáticos y claro está, se debe de empezar por un punto; y el punto de partida por lo tanto será el benceno como se ha mencionado con anterioridad.

A continuación se presentan los detalles de la optimización para la obtención de los parámetros del potencial de interacción anisotrópico, la metodología empleada se describe en la sección 3.14.

Tabla 5.3 Parámetros del potencial de interacción de los modelos de átomo unido (UA) de Linse *et al.*, Claessens *et al.*, Errington y Panagiotopoulos y el modelo de Wick *et al.* (TraPPE)

Modelo	σ (Å)	$\epsilon/k(K)$	α	B (Å)	δ (Å)
Linse / CH	3.75	48.0	-	1.41	-
Claessens-LJ / CH	3.72	55.3	-	1.41	-
Exp-6-EP / CH	3.71	74.06	20	1.40	-
TraPPE / CH	3.695	50.5	-	1.40	-

* Distancia del centro de la molécula al punto de interacción, $B=1$ (CH-CH) + δ

** δ Distancia de separación entre el centro del carbón y el punto de interacción

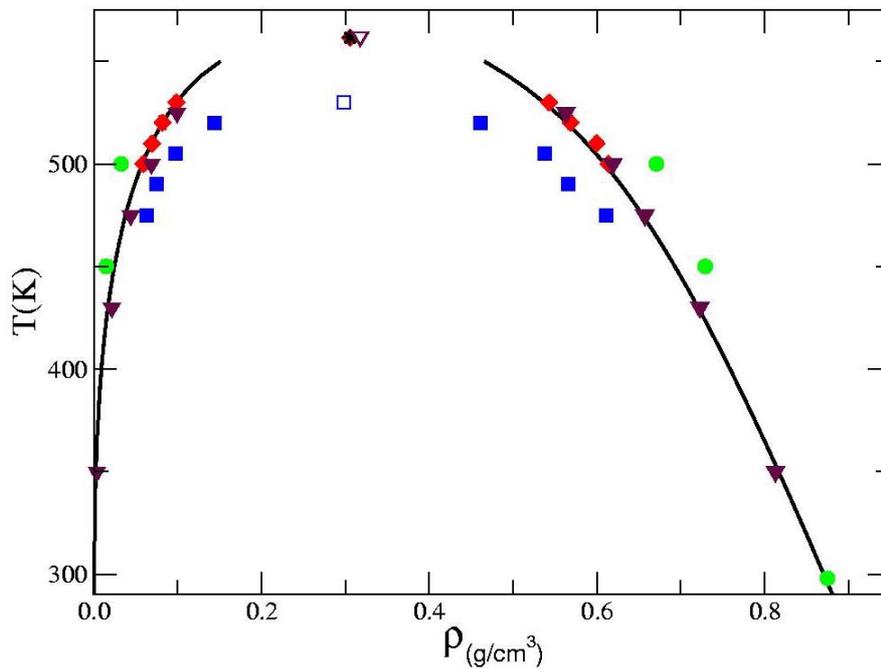


Figura 5.9 Diagrama de fases de benceno. Predicciones de los modelos de Linse(■), Claessens(●), EP(◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales.

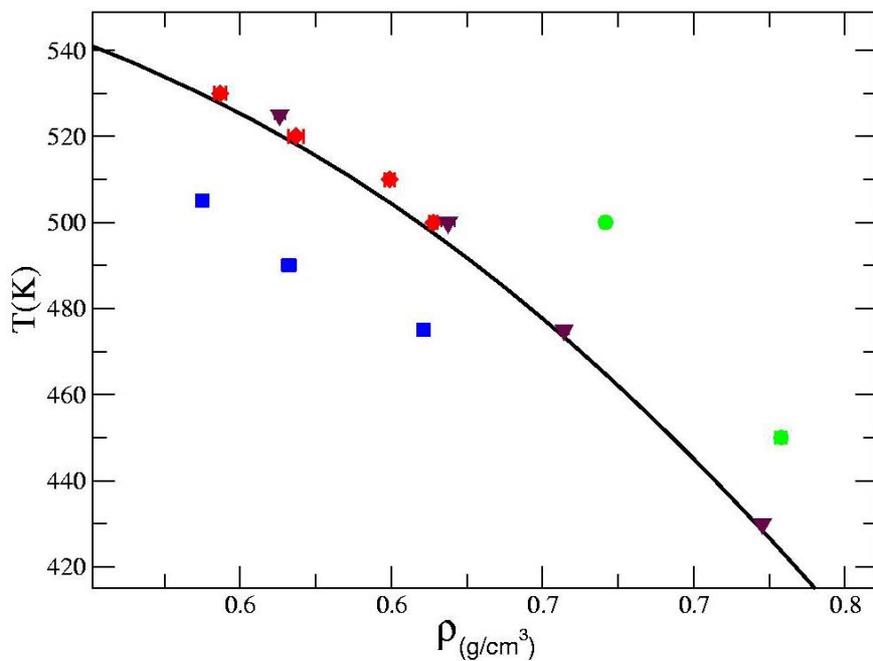


Figura 5.10 Diagrama de temperatura frente a densidad de líquido saturado. Se representan las predicciones de los modelos de Linse(■), Claessens(●), EP(◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales.

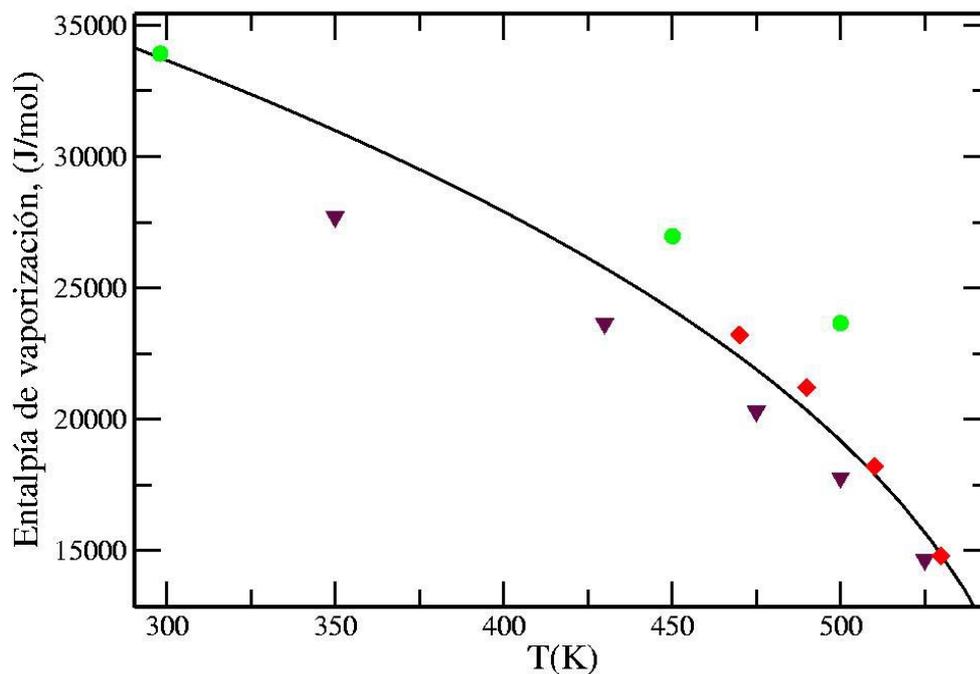


Figura 5.11 Diagrama de la entalpía de vaporización de benceno frente a temperatura. Se representan las predicciones de los modelos Claessens(●), EP(◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales

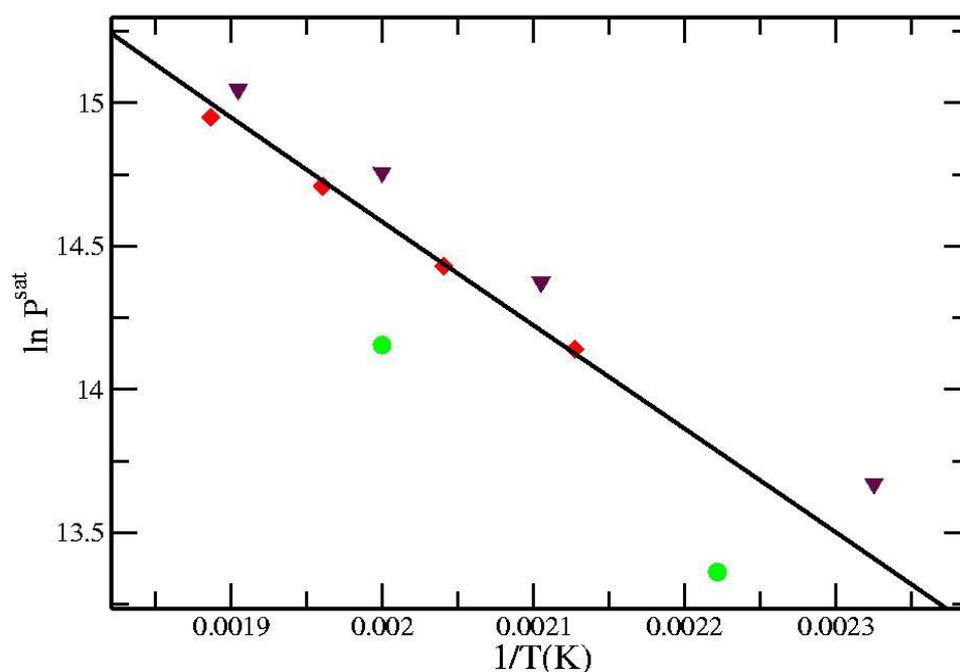


Figura 5.12 Diagrama de presión de saturación de benceno frente al inverso de temperatura. Predicciones de los modelos de Claessens(●), EP(◆) y TraPPE (▼). La línea continua representa los datos experimentales.

5.4 Optimización de Parámetros de un Potencial Anisotrópico

Las moléculas de la familia de los aromáticos suponen un desafío interesante en estudios de equilibrio de fases mediante modelado molecular, en general, la forma molecular anisotrópica de la familia es una característica importante a tomar en cuenta en los potenciales de interacción. Por otro lado, los mejores resultados en la predicción de propiedades se han obtenido aplicando aquellos potenciales donde se incluyen 3 parámetros en el potencial de interacción como es el caso de los potenciales anisotrópicos o el potencial de Buckingham (exp-6). Razón por la cual, se presenta el desarrollo de la optimización de los parámetros de un *potencial anisotrópico* de compuestos aromáticos capaz de reproducir propiedades termodinámicas como lo son la densidad de líquido saturado, la entalpía de vaporización y la presión de saturación (descripción del diagrama líquido vapor).

5.4.1 Optimización del radical CH a partir de benceno

La optimización de parámetros de un potencial anisotrópico tiene como punto de partida, la obtención de un conjunto de parámetros capaz de reproducir datos termodinámicos experimentales de benceno, compuesto cuya estructura se extiende a toda la familia de aromáticos, y por lo tanto, la aplicación de los parámetros obtenidos puede ser llevada a otro tipo de molécula de la misma familia.

Anteriormente se ha descrito que existen dos geometrías con las cuales se ha modelado la molécula de benceno; una sencilla cuya geometría involucra seis puntos de interacción colocados sobre un plano hexagonal (6LJ), y otro denominado como de todos los átomos o 12LJ donde cada uno de los carbonos e hidrógenos están representados con un sitio de interacción respetando la geometría hexagonal plana de la molécula.

Como consecuencia del análisis de los resultados obtenidos aplicando los potenciales encontrados en la literatura, una geometría en la que se incluyan seis unidos (con anisotropía) será suficiente para determinar las propiedades de interés. Incluir el efecto electrostático o considerar la interacción cuadrupolo-cuadrupolo queda como materia de estudios posteriores con el fin de promover un potencial de interacción aplicable al estudio de mezclas. Hasta este momento, entre más sencillo sea el modelo de potencial de interacción, mayores ventajas presentará durante las simulaciones moleculares de compuestos puros, posteriormente se analizarán los potenciales obtenidos sistemas binarios.

El modelo de la molécula de benceno propuesto, entonces, contendrá seis átomos unidos donde cada uno de ellos representa un grupo CH cuyos parámetros deberán de ser ajustados a datos experimentales. Con lo anterior, se establece el objetivo específico de optimizar los parámetros del potencial de interacción para el grupo CH que forma parte fundamental de la geometría de todo compuesto aromático.

Es importante tener en cuenta que la confiabilidad de la información experimental marca la pauta para contar con la posibilidad de tener una optimización exitosa, los

datos experimentales que sirvieron para la optimización de los parámetros fueron tomadas de dos fuentes diferentes, una de ellas, la recopilación de datos experimentales publicados por Smith y Srivastava¹⁰⁸, y por otro lado, se utilizaron las correlaciones proveídas por la base de datos Dortmund.¹⁰⁹

El método de optimización utilizado es el propuesto por Ungerer⁴ descrito en la sección 3.14, mediante el cual a través de la minimización de una función adimensional, encontraremos los valores óptimos para el valor de energía ϵ , el tamaño de partícula σ y al tratarse de un modelo anisotrópico, la distancia de separación entre el carbón y el centro de fuerza propiamente dicho, δ . Los datos experimentales de tres propiedades de equilibrio son usadas en el ajuste de parámetros: la presión de saturación, la entalpía de vaporización, y la densidad de líquido saturado. Con el fin de ampliar el rango de temperaturas donde el nuevo potencial de interacción sea válido, consideramos la información experimental de estas propiedades a dos temperaturas diferentes. Temperaturas elegidas tomando en cuenta el criterio de estabilidad del colectivo de Gibbs, es decir, a temperaturas reducidas aproximadas a $T/T_C \approx 0.8$ obtenemos valores confiables, estas simulaciones bifásicas nos proveerán las tres propiedades a la temperatura señalada. Gracias a la introducción de la entalpía de vaporización y la densidad de líquido como datos de referencia, una buena capacidad de extrapolación hacia bajas o altas temperaturas es de esperarse, debido a que estas propiedades controlan la dependencia de la temperatura de la presión de vapor a través de la ecuación de Clapeyron.

Tabla 5.4 Resumen de los valores experimentales que fueron tomados como referencia para llevar a cabo la optimización, la presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m³

Fluido de referencia	T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor experimental
Benceno	450	P^{sat}	GEMC	972.6
		ΔH_{vap}		24.04
		ρ_l		692.7
	293	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	34.1
		ρ_l		877.7

Por otro lado, con el fin de extender la aplicabilidad del potencial a bajas temperaturas, hemos introducido el cálculo de la densidad del líquido y la entalpía de vaporización (ecuación 5.1) a una temperatura reducida $T/T_C \approx 0.5$. Debido a que la presión de equilibrio es muy pequeña a tal temperatura, una simulación de la fase

líquida en el colectivo Isobárico-Isotérmico (NpT) a P=0 puede ser llevada a cabo. En resumen, tendremos la posibilidad de contar con el valor de 5 propiedades a dos temperaturas diferentes cuyos valores se representan en la tabla 5.4. En el caso de benceno la simulación bifásica en el colectivo de Gibbs se llevó a cabo a una temperatura de 450K y una temperatura de 293K para la simulación monofásica en el colectivo Isobárico-Isotérmico con el fin de ajustar los tres parámetros del potencial de interacción.

Una vez establecidas las condiciones de las simulaciones que son necesarias para llevar a cabo la optimización de parámetros, se procede a describir el método de optimización propuesto por Ungerer, donde la minimización de la función de error adimensional expresado con la ecuación (3.70) dará como resultado los parámetros optimizados del potencial de interacción. La ecuación se expresa como

$$F = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}})^2}{s_i^2}$$

donde s_i es la incertidumbre estadística sobre la variable calculada X_i^{mod} , Mientras que X_i^{exp} es el valor experimental asociado, para este caso nos referiremos a las 5 propiedades termodinámicas antes descritas, ($\ln(P_{\text{sat}})$, ΔH_{vap} , ρ_{liq} a dos temperaturas). Es importante señalar que los valores de s_i quedarán definidos como $s(1) = 0.1$ para $\ln(P_{\text{sat}})$, $s(2) = 0.5$ kJ/mol para el valor de ΔH_{vap} y por último $s(3) = 10$ Kg/m³ para ρ_{liq} . De esta manera, F es considerada función de los tres parámetros ajustables del grupo CH de la molécula de benceno, el parámetro energético, ε , el tamaño de la partícula, σ , y la distancia de separación del carbón al centro de fuerza, δ .

La condición del mínimo se expresa mediante la ecuación 3.71

$$\sum_{i=1}^n \frac{\left(X_i^{\text{mod}}(y^0) - X_i^{\text{exp}} + \sum_{k=1}^m \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_k} \right) \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_j}}{s_i^2} = 0$$

Cada una de las variables y_k de la ecuación 3.71, representan los parámetros ajustables, definidos como $y_1 = \varepsilon(\text{CH})$, $y_2 = \sigma(\text{CH})$ and $y_3 = \delta(\text{CH})$. Las derivadas $\partial X_i^{\text{mod}} / \partial y_k$ las cuales relacionan el cambio de cada propiedad X con respecto al cada valor de los parámetros y han de ser evaluadas por diferencias finitas centradas en el punto y^0 correspondiente al conjunto que dará una primera aproximación.

Durante el proceso de optimización descrito, se ha elegido como punto de partida y^0 el conjunto de parámetros que ha servido para reproducir las propiedades termodinámicas de la familia de olefinas encontrado por Bourasseau¹⁴. Se ha elegido iniciar con estos parámetros optimizados ya que las dos familias tienen en común el grupo CH, que a primera instancia se cree, no difiere de manera significativa entre la familia de los aromáticos y olefinas. Los valores de los parámetros del punto inicial presentan un valor de $\sigma = 3.3188(\text{Å})$, $\varepsilon = 97.676(\text{K})$, $\delta = 0.418(\text{Å})$.

Los parámetros optimizados, entonces serán, producto de la determinación de las derivadas de la expresión anterior. Para determinar dichas derivadas se propone dar un salto con un valor dado de $\pm\Delta$ a cada una de las propiedades, por lo que se deberán realizar simulaciones para determinar cada una de las propiedades variando de uno a uno cada parámetro, así que tendremos dos simulaciones correspondientes a cada variación $\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$, $\sigma \pm \Delta\sigma$ y $\delta \pm \Delta\delta$. Todos estos saltos tienen como valor central el punto inicial definido anteriormente.

Un total de 14 simulaciones fueron necesarias para evaluar el cambio de la función F y las derivadas parciales requeridas. Las condiciones de simulación tanto en el colectivo de Gibbs como en el colectivo Isobárico-Isotérmico son las mismas que se siguieron durante la evaluación de los potenciales de interacción publicadas anteriormente. En la tabla 5.5 se presentan los resultados de simulación de cada uno de estos cambios $\pm\Delta$.

Tabla 5.5 Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ε , σ y δ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma = 3.3188(\text{Å})$, $\varepsilon = 97.676(\text{K})$, $\delta = 0.418(\text{Å})$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

Propiedad	Punto Inicial	$\sigma + \Delta\sigma$	$\sigma - \Delta\sigma$	$\varepsilon + \Delta\varepsilon$	$\varepsilon - \Delta\varepsilon$	$\delta + \Delta\delta$	$\delta - \Delta\delta$
$\ln(P_{\text{sat}})$		3.419	3.219	102.68	92.68	0.52418	0.32418
450K	6.15	5.87	6.62	5.74	6.48	6.69	5.61
ΔH_{vap}		33.39	28.02	33.68	27.75	26.41	34.93
450K	30.84	33.39	28.02	33.68	27.75	26.41	34.93
ρ_{liq}		696.98	732.41	734.38	685.8	635.1	797.85
450K	713.04	696.98	732.41	734.38	685.8	635.1	797.85
ΔH_{vap}		41.23	37.37	41.89	36.51	35.91	42.89
293K	39.35	41.23	37.37	41.89	36.51	35.91	42.89
ρ_{liq}		820.97	899.07	872.53	845.9	794.41	932.07
293K	861.28	820.97	899.07	872.53	845.9	794.41	932.07

La metodología de optimización se puede seguir de manera gráfica si observamos el cambio de la energía de vaporización para cada uno de los saltos $\pm\Delta$ de cada parámetro

a optimizar. En la figura 5.13, se observa la evolución del parámetro σ , a su vez en la figura 5.14 se presenta la evolución del parámetro ε y en la figura 5.15, se observa la evolución del último parámetro que regula la distancia de separación del carbón al centro de fuerza, δ , valor que ha sido ampliamente estudiado por Friedrich y Lustig, según sus aproximaciones con su teoría de perturbaciones.

Aunque, en un principio se observa en las tres figuras que el cálculos de la entalpía de vaporización del punto inicial y los cambios relacionados con cada uno de los parámetros se aleja de la línea que representan los datos experimentales, finalmente, el método nos conduce a un buen ajuste de los mismos; resultados representados con triángulos de color verde.

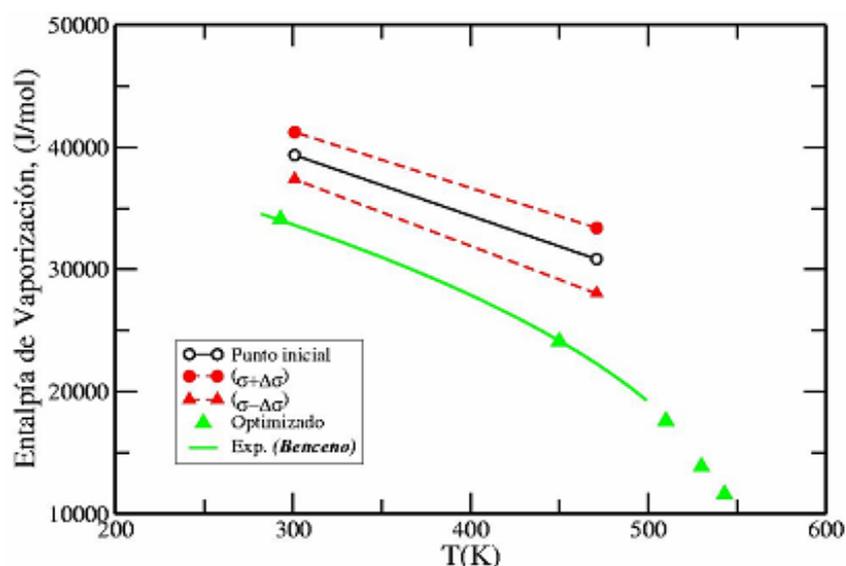


Figura 5.13 Dependencia de los cambios realizados en el parámetro σ con respecto a la predicción de la entalpía de vaporización frente a Temperatura. Punto inicial (\circ), Predicción a la condición $\sigma + \Delta\sigma$ (\bullet), $\sigma - \Delta\sigma$ (\blacktriangle). Valores del potencial optimizado (\blacktriangle), la línea continua (-) representa los datos experimentales.

Resultados de la Optimización

Los resultados de la optimización de los parámetros del potencial anisotrópico obtenido se comparan con los resultados obtenidos con el conjunto de parámetros del punto inicial, o el centro de la derivada. El promedio del error adimensional de la expresión 3.70 se ve enormemente reducido, ya que cambia de un valor de $F^{1/2} = 8.4302$ aplicando los parámetros para olefinas, a un valor de $F^{1/2} = 0.5583$ en el conjunto de parámetros optimizados. Esto es debido a un mejoramiento global de todas las propiedades.

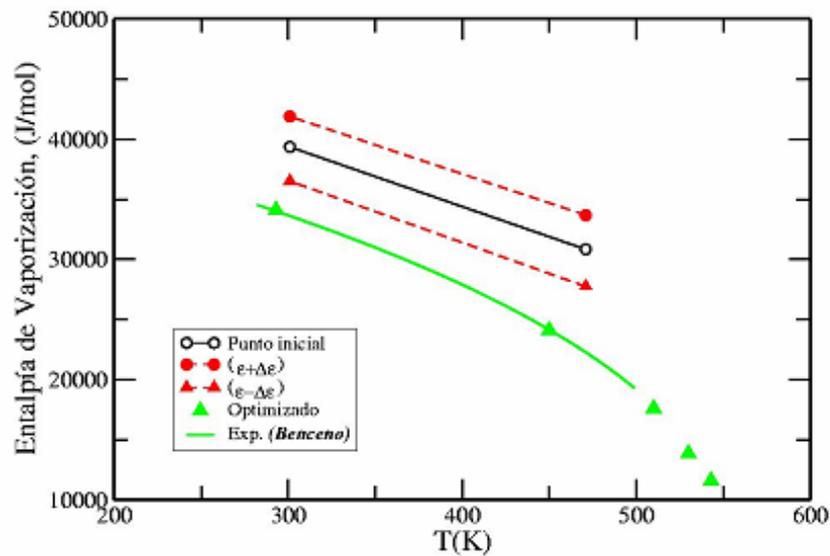


Figura 5.14 Dependencia de los cambios realizados en el parámetro σ con respecto a la predicción de la entalpía de vaporización frente a Temperatura. Punto inicial (\circ), Predicción a la condición $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ (\bullet), $\varepsilon - \Delta\varepsilon$ (\blacktriangle). Valores del potencial optimizado (\blacktriangle), la línea continua (-) representa los datos experimentales.

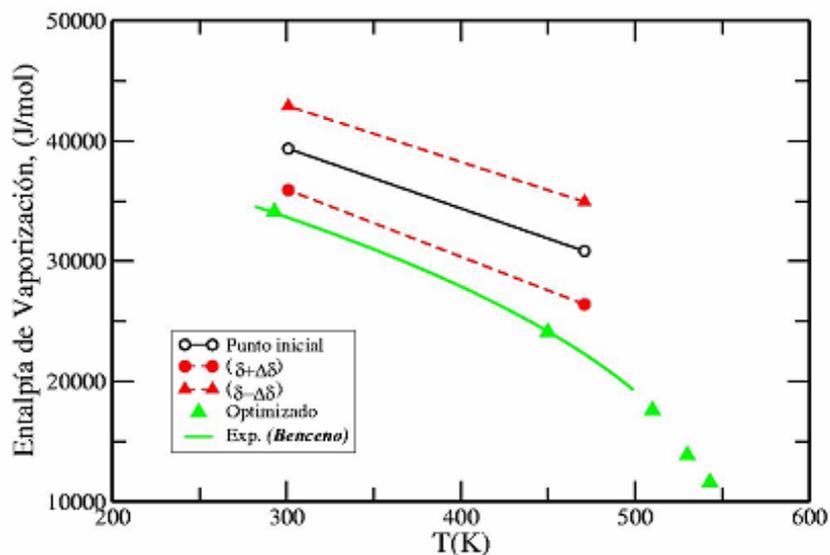


Figura 5.15 Dependencia de los cambios realizados en el parámetro σ con respecto a la predicción de la entalpía de vaporización frente a Temperatura.. Punto inicial (\circ), Predicción a la condición $\delta + \Delta\delta$ (\bullet), $\delta - \Delta\delta$ (\blacktriangle). Valores del potencial optimizado (\blacktriangle), la línea continua (-) representa los datos experimentales.

Aún cuando el promedio del error adimensional F se mejora, no existe un cambio sustancial en el valor de los diámetros, o de la distancia de separación. Los valores de los parámetros optimizados se presentan en la tabla 5.6, por otro lado en la tabla 5.7 se presentan las predicciones de cada una de las propiedades donde se observa un mejoramiento sustancial en todas y cada una de las propiedades calculadas. Solo un detalle es notable, existen desviaciones considerables con respecto a la predicción de la presión de saturación esperada, aún cuando la presión de saturación es la propiedad que mejor resultado había dado en la optimización de los parámetros de alcanos u olefinas. Sin embargo, analizando los resultados de predicción de la misma propiedad a través de los potenciales anteriormente publicados, observamos que el resultado obtenido se encuentra dentro de un rango permitido, para dar una mejor conclusión se procederá a realizar una evaluación detallada del potencial optimizado

Tabla 5.6 Parámetros del potencial anisotrópico optimizado para el grupo CH de aromáticos

Modelo	σ (Å)	$\varepsilon/k(K)$	δ (Å)	B(Å)
CH-AUA-Benceno	3.2464	89.415	0.4071	1.8071

Tabla 5.7 Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados del modelo anisotrópico para el grupo CH propuesto. La presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m³

T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor calculado	Valor experimental
450	P^{sat}	GEMC	1001.0	972.6
	ΔH_{vap}		24.09	24.04
	ρ_l		690.72	692.7
293	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	34.08	34.1
	ρ_l		877.39	877.7

Evaluación del potencial

Los parámetros optimizados presentados en la tabla 5.6, se aplicaron no solo para recalcular las propiedades a las cuales fueron ajustados, un total de siete simulaciones permitieron una mejor evaluación de los parámetros. En la figura 5.16, se comparan las predicciones sobre el diagrama de fases en un rango de temperaturas que va desde los 298K hasta el punto crítico. El punto crítico calculado del nuevo modelo anisotrópico da como resultado una temperatura crítica igual a 558.4 K y una densidad crítica de 301.8 kg/m^3 , que comparados con el punto crítico experimental del benceno ($T_c = 562.1, \rho_c = 302.0$) se consigue una pequeña desviación aproximada a 0.6 %, por lo que podemos concluir que es una muy buena aproximación. La reproducción de la densidad de líquido saturado por parte de modelos como el de Errington y Panagiotopoulos al igual que el modelo de Friedrich y Lustig son igualmente aceptables.

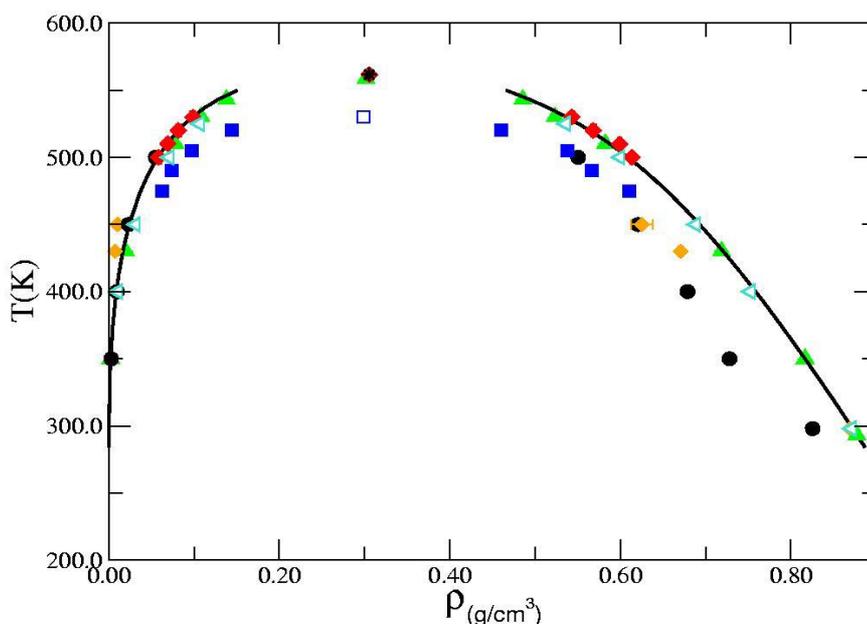


Figura 5.16 Diagrama de fases de benceno: Comparación de las predicciones de los modelos anteriormente analizados; Ewans y Watts (●), Linse *et. al* (■), Jorgensen (◆), Errington y Panagiotopoulos (◆), Friedrich y Lustig (◀), AUA-benceno propuesto (▲). La línea continua indica los valores experimentales y el asterisco representa el punto crítico experimental.

En la figura 5.17, de la misma manera, se hace una comparación gráfica de las predicción de la entalpía de vaporización del nuevo potencial con los cálculos realizados aplicando otros potenciales. Es evidente el buen ajuste de parámetros obtenido en esta optimización, ya que aún cuando los modelos de Friedrich y Lustig o el propuesto por Wick y colaboradores predicen con un buen acuerdo la densidad de líquido saturado como se observa en la figura 5.16, pierden capacidad predictiva para la entalpía de vaporización.

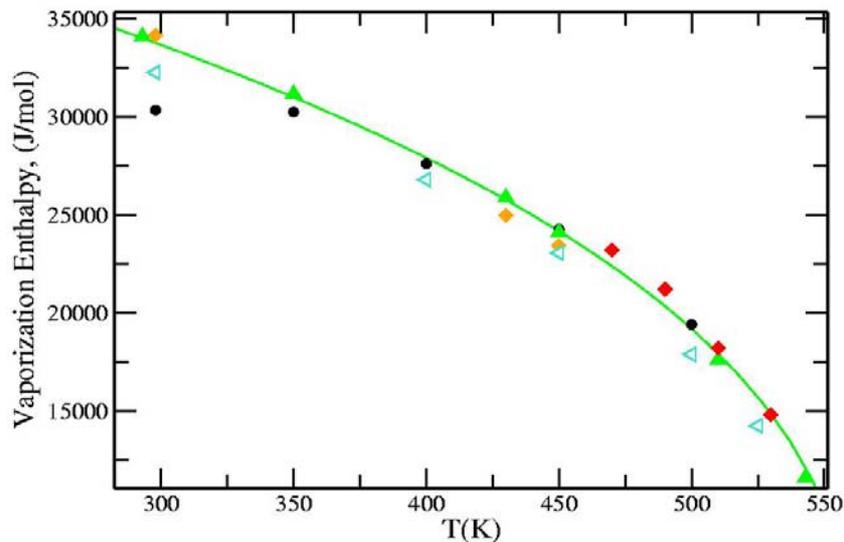


Figura 5.17 Diagrama de la entalpía de vaporización de benceno frente a temperatura. Comparación de las predicciones de los modelos anteriormente analizados; Ewans y Watts (●), Jorgensen (◆), Friedrich y Lustig (◀), AUA-benceno propuesto (▲), Errington y Panagiotopoulos (◆). La línea continua indica los valores experimentales y el asterisco representa el punto crítico experimental.

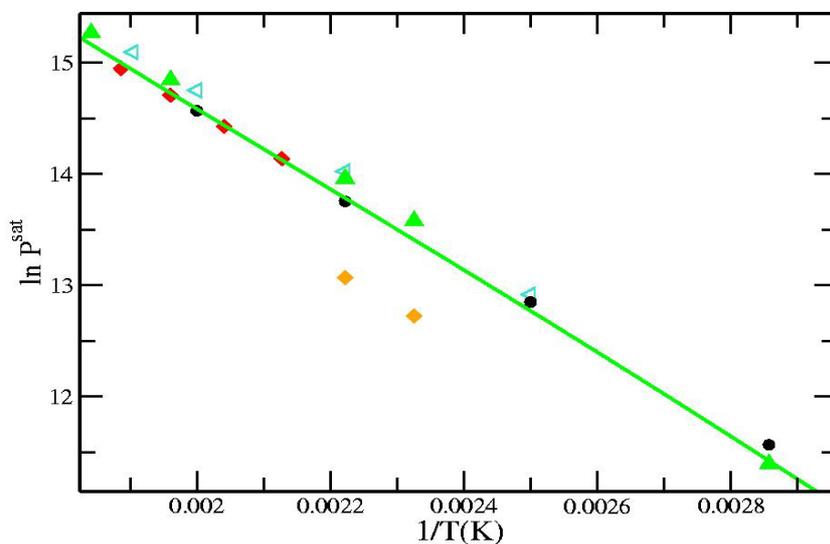


Figura 5.18 Diagrama de presión de saturación de benceno frente al inverso de temperatura; Comparación de las predicciones de los modelos anteriormente analizados; Ewans y Watts (●), Jorgensen (◆), Friedrich y Lustig (◀), AUA-benceno propuesto (▲), Errington y Panagiotopoulos (◆). La línea continua indica los valores experimentales y el asterisco representa el punto crítico experimental.

Por último, la predicción de la presión de saturación frente al inverso de la temperatura puede ser observada en la figura 5.18. Una diferencia de aproximadamente al 4% se observa en todo el rango de temperaturas presentado en la figura.

Se cree que una mejor optimización de la distancia que define a la anisotropía podría cambiar la desviación que existe con respecto a la última propiedad analizada, como se mencionó en la sección del potencial de Friedrich y Lustig, dicha distancia está relacionada con la predicción de la presión de saturación, de manera que posiblemente se podría usar una mejor definición para construir las derivadas con respecto a la presión. Sin embargo no deja de sorprender el resultado ya que Ungerer y colaboradores han encontrado en las optimizaciones de potenciales para alcanos lineales cíclicos una mejor descripción de la presión de saturación y no como sucede en este caso que es mejor la predicción que encontramos en la entalpía de vaporización. En definitiva, la predicción no es ni mucho menos mala, es cuantitativamente permisible el valor o los valores obtenidos sobre en rango de temperaturas presentadas en las figuras.

5.4.2 Optimización del radical R-C a partir de Tolueno

Una vez optimizados los parámetros de benceno, con el fin de extender el estudio de potenciales anisotrópicos aplicados a compuestos aromáticos, la idea ahora será optimizar el carbono que une el anillo aromático a una cadena alifática de la molécula de tolueno (ver figura 5.19). Los parámetros del grupo CH y CH₃ corresponden a los anteriormente optimizados de benceno y los optimizados por Ungerer *et al.* (AUA4) aplicados al grupo metil de alcanos lineales,⁴ ramificados⁵³.

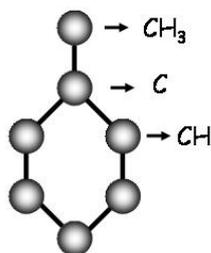


Figura 5.19 Modelo de la molécula de tolueno. Representación de los diferentes grupos funcionales involucrados

Nuevamente hacemos uso de la metodología propuesta por Ungerer en esta ocasión la función F expresada con la ecuación (3.70)

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}})^2}{s_i^2}$$

se considerada función de solo dos parámetros ajustables, es decir el parámetro energético, ε , el tamaño de la partícula, σ , la distancia de anisotropía para este caso pierde el sentido físico.

En la condición del mínimo expresada mediante la ecuación 3.71 cada una de las variables y_i de la ecuación 3.71 se definen como $y_1 = \varepsilon(C)$ y $y_2 = \sigma(C)$. A partir de este punto, debemos de definir las derivadas $\partial X_i^{\text{mod}} / \partial y_k$ quienes relacionan el cambio de cada propiedad X con respecto al cada valor de los parámetros y . Nuevamente las derivadas han de ser evaluadas por diferencias finitas en un punto y^0 correspondiente al conjunto de parámetros del grupo R-C optimizado para la familia de Olefinas. Se elige iniciar con estos parámetros ya que las dos familias tienen en común el grupo C, que a primera instancia, y en base a lo observado con el benceno, es una buena punto inicial que, en el caso anterior, ha guiado a obtener parámetros adecuados para predecir las propiedades termodinámicas de interés. Los valores de los parámetros del punto inicial son $\sigma = 3.0147(\text{\AA})$, $\varepsilon = 68.431(\text{K})$.

$$\sum_{i=1}^n \frac{\left(X_i^{\text{mod}}(y^0) - X_i^{\text{exp}} + \sum_{k=1}^m \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_k} \right) \frac{\partial X_i^{\text{mod}}}{\partial y_j}}{s_i^2} = 0$$

Los parámetros optimizados, entonces serán, producto de la determinación de las derivadas de la expresión anterior. Para determinar dichas derivadas se propone dar un salto con un valor dado de $\pm \Delta$ a cada una de las propiedades, de esta manera se deberán realizar simulaciones para determinar cada una de las propiedades variando de uno a uno cada parámetro, así que tendremos dos simulaciones correspondientes a $\varepsilon \pm \Delta \varepsilon$ y $\sigma \pm \Delta \sigma$, todos estos saltos centrados en un punto inicial definido anteriormente.

Un total de 10 simulaciones fueron necesarias para evaluar el cambio de la función F y las derivadas parciales requeridas. Las condiciones de simulación tanto en el colectivo de Gibbs como en el colectivo Isobárico-Isotérmico son las mismas que se siguieron durante la optimización del benceno. En la tabla 5.8 se presentan los resultados de simulación de cada uno de estos valores.

Resultados de la Optimización

Los resultados de la optimización de los parámetros del potencial anisotrópico obtenido, se comparan con los resultados obtenidos aplicando el conjunto de parámetros del punto inicial, o el centro de la derivada. El promedio del error adimensional de la expresión 3.70 se ve enormemente reducido, ya que cambia de un valor de $F^{1/2} = 3.18$ aplicando los parámetros para olefinas, a un valor de $F^{1/2} = 0.456$ en el conjunto de parámetros optimizados. Esto es debido a un mejoramiento global de todas las propiedades, en general, se observa una disminución en el valor de cada uno de los parámetros.

Los valores de los parámetros optimizados se presentan en la tabla 5.9 donde el caso del valor del diámetro de la esfera del grupo C se intuye que físicamente debería de ser, si no del mismo tamaño que el diámetro del grupo CH (3.2464 Å), si debería de estar al menos por arriba de un valor superior a 3 Å, con la idea de guardar una simetría en la molécula de tolueno, aparentemente no hay ningún indicio para contradecir esta teoría por lo que en un principio aunque se obtiene un conjunto de parámetros optimizados que disminuyo el valor de la función de error adimensional, un valor físicamente aceptable sería necesario. Aunque como se observa en la tabla 5.10 los valores calculados aplicando el potencial optimizado, para este caso y a diferencia del benceno, encontramos una diferencia en el valor calculado de la densidad de líquido saturado además de la desviación en el cálculo de la presión de saturación.

Tabla 5.8 Resumen de los resultados de simulación y datos experimentales, para la optimización de tolueno, las simulaciones corresponden al colectivo de Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ϵ y σ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\sigma = 3.0147(\text{Å})$, $\epsilon = 68.431(\text{K})$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

Propiedad	Punto Inicial	$\sigma + \Delta\sigma$	$\sigma - \Delta\sigma$	$\epsilon + \Delta\epsilon$	$\epsilon - \Delta\epsilon$	EXP
		3,1147	2,9147	73,431	63,431	
$\ln(P_{\text{sat}})$						
471K	6.49	6.45	6.58	6.43	6.47	6.58
ΔH_{vap}						
471K	29.31	30.224	28.283	29.719	28.789	27.22
ρ_{liq}						
471K	705.3	713.18	692.93	707.84	698.17	679.4
ΔH_{vap}						
301K	40.014	40.664	39.31	40.151	39.413	37.87
ρ_{liq}						
301K	886.27	887.85	881.36	884.07	879.66	859.68

Tabla 5.9 Parámetros del potencial anisotrópico optimizado para tolueno, benceno y CH₃-AUA4

Modelo	σ (Å)	$\epsilon/k(K)$	δ (Å)	B(Å)
C-AUA-tolueno	2.8985	58.21	-	-
CH-AUA-benceno	3.2464	89.415	0.4071	1.8071
CH ₃ -AUA4 ^a	3.6072	120.15	0.2158	-

a Ungerer *et al.*

Tabla 5.10 Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados del modelo anisotrópico propuesto para tolueno. la presión de vapor está expresada en KPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m³

T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor calculado	Valor experimental
450	P^{sat}	GEMC	685.0	720
	ΔH_{vap}		27.05	27.22
	ρ_l		676.34	679.4
293	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	37.97	37.87
	ρ_l		867.05	859.68

Evaluación del potencial

La evaluación de los parámetros optimizados de tolueno se llevó a cabo mediante la obtención de las propiedades termodinámicas estudiadas a temperaturas menores al punto crítico (594.02K). La predicción de la densidad de saturación frente a la temperatura que se muestran en la figura 5.20 muestra que las predicciones cercanas o en las proximidades del punto crítico son cuantitativamente buenas, un error de menos del 0.5% es encontrado a 450K y una desviación de aproximadamente 1% se observa a 293K. Por otro lado, los mismos parámetros de los grupos CH proveniente del benceno y los parámetros del grupo C obtenidos en esta optimización se aplicaron para describir la misma propiedad en una molécula en la cual no se llevo a cabo ningún ajuste con el

fin de probar la transferabilidad de los parámetros. La molécula elegida es el p-xileno, un error del 2% puede ser observado a 293K, conforme se eleva la temperatura la diferencia entre el valor calculado y el experimental disminuye, una diferencia aproximada al 1% se obtiene.

En la figura 5.21 se presentan las predicciones de la entalpía de vaporización frente a la temperatura. Se trata de la propiedad que mejor reproducen los modelos como puede ser observado. La desviación que se presenta en el tolueno con respecto a la densidad de saturación a bajas temperaturas se esconde o aminora. Por otro lado, las predicciones obtenidas en la determinación de la misma propiedad para el p-xileno indican que es posible la transferabilidad de los parámetros optimizados.

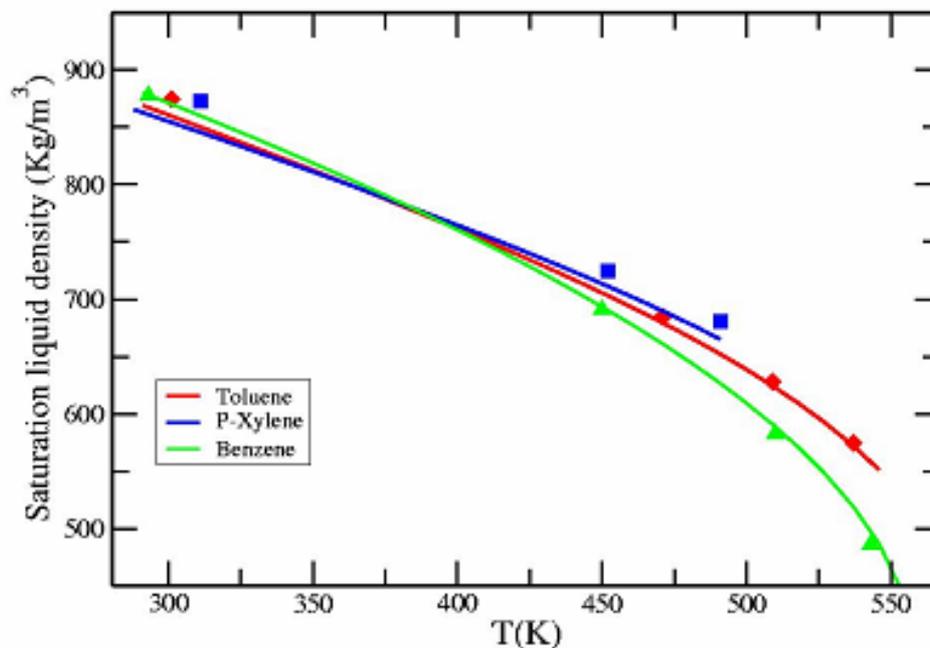


Figura 5.20 Densidad de saturación frente temperatura. Benceno (▲), tolueno (◆) y p-xileno (■), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y los parámetros del grupo C de tolueno. Además se presenta una predicción de la misma propiedad para el p-xileno

Por último se comentan los resultados obtenidos en la predicción de la presión de saturación tanto de tolueno y p-xileno mostrados en la figura 5.22. Cualitativamente, se observa la misma tendencia en las predicciones obtenidas para el benceno, una sobre estimación del valor experimental. La desviación encontrada con respecto a la molécula de tolueno está alrededor del 4.7 %. Por otro lado, la desviación entre el valor calculado y el experimental encontrada para la molécula de p-xileno conserva la misma proporción, es decir con respecto a esta propiedad, podemos decir que es posible proponer la transferabilidad de los parámetros tanto del grupo CH y C.

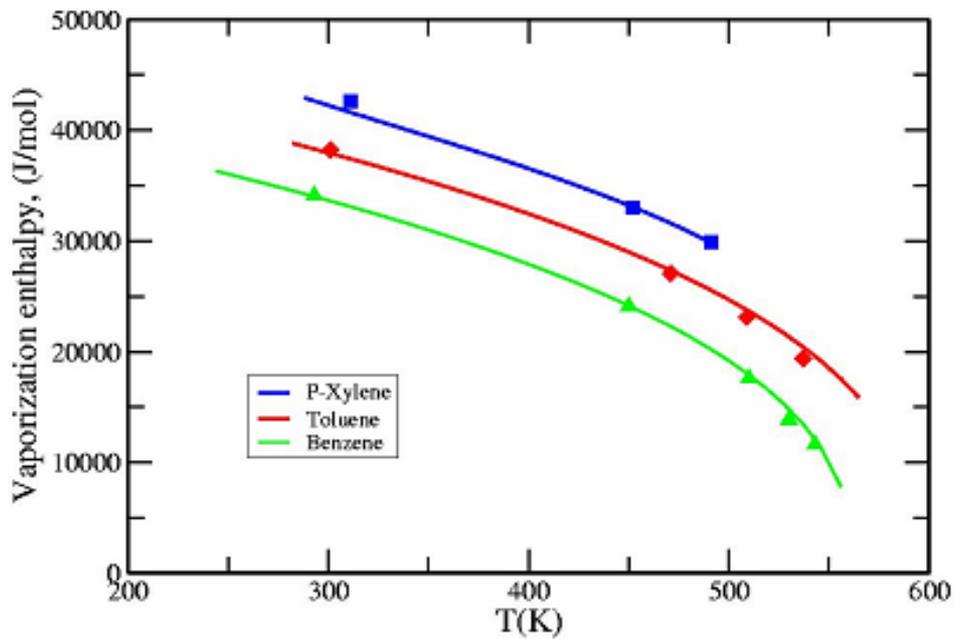


Figura 5.21 .Diagrama de entalpía de vaporización frente a temperatura. Benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge) y p-xileno (\blacksquare), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y los parámetros del grupo C de tolueno. Además se presenta una predicción de la misma propiedad para el p-xileno

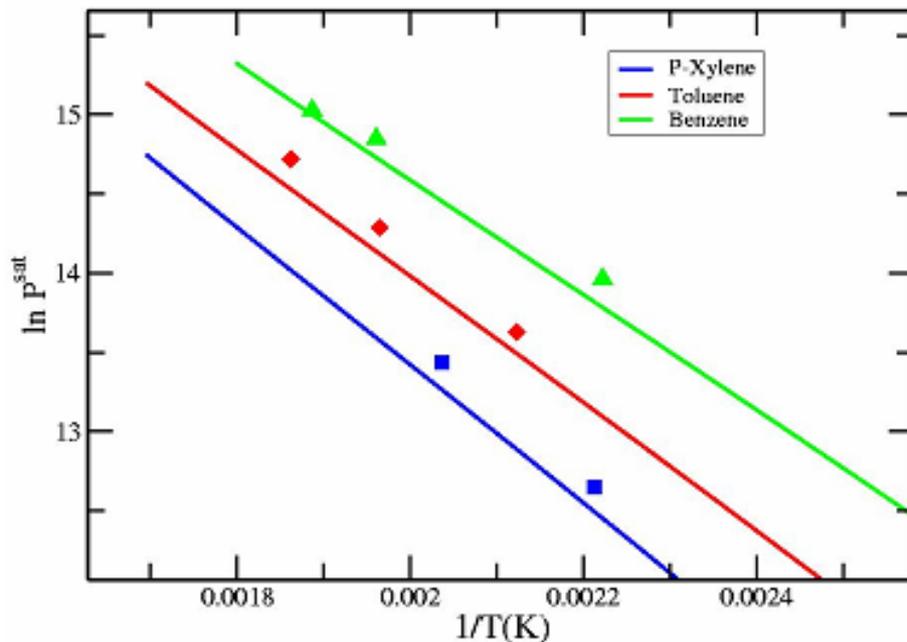


Figura 5.22. Diagrama de presión de saturación frente al inverso de la temperatura. Benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge) y p-xileno (\blacksquare), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y los parámetros del grupo C de tolueno. Además se presenta una predicción de la misma propiedad para el p-xileno

En general, los parámetros optimizados del grupo C de la molécula de tolueno dan como resultado una buena reproducción de los datos experimentales de las propiedades termodinámicas elegidas. Sin embargo, el interés por contar con parámetros transferibles a varias moléculas de la familia de los aromáticos, y en base de lo obtenido, se propone realizar la optimización de los parámetros del potencial de interacción del grupo C de la molécula del p-xileno. La existencia de 2 grupos R-C en dicha molécula supone una mejor transferibilidad de los parámetros a moléculas con un número menor de grupos R-C o un número mayor como es el caso del 135-trimetilbenceno. Además se busca disminuir la desviación en las predicciones con respecto a los datos experimentales tanto para la densidad de líquido saturado a bajas temperaturas como la descripción de la presión de saturación, que según los resultados obtenidos por Ungerer y colaboradores en la optimización de parámetros de alcanos lineales y ramificados así como de olefinas, es la propiedad que mejor ha sido ajustada.

Por otro lado, el valor numérico del diámetro de la esfera del carbón siendo menor a 3 Å pierde sentido físico con respecto al valor obtenido para la esfera que representa el grupo CH de benceno, cuyo valor es igual a 3.2464 Å. Lo que se espera obtener es una simetría y una coherencia de valores con el fin de conservar el tamaño general de la molécula, así que, el siguiente paso, entonces, será promover una nueva optimización a partir de la molécula de p-xileno buscando la mejor predicción de propiedades termodinámicas, una mejor transferibilidad y la simetría de los compuestos aromáticos.

5.4.3 Optimización del radical R-C a partir de P-Xileno

Nuevamente, en la optimización del grupo R-C ajustando a datos experimentales de p-xileno cuya geometría se muestra en la figura 5.23 siguiendo la metodología anteriormente descrita para benceno y tolueno. Los valores de los parámetros del punto inicial son $\varepsilon = 68.431(K)$ y $\sigma = 3.0147(A)$.

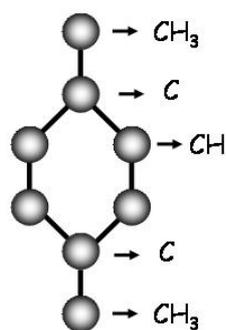


Figura 5.23 Modelo de la molécula de p-xileno Representación de los diferentes grupos funcionales involucrados

Las derivadas fueron calculadas a través de un total de 10 simulaciones en el colectivo de Gibbs y NpT evaluando en cada caso, el cambio de la función F y las

derivadas parciales requeridas. En la tabla 5.11 se presentan los resultados de simulación de cada uno de estos valores.

Tabla 5.11 Resumen de los resultados de simulación, Gibbs y NpT, para cada uno de los cambios $\pm\Delta$ de los parámetros a optimizar, ε y σ . Los valores de los parámetros el punto inicial son $\varepsilon = 68.431(\text{K})$ y $\sigma = 3.0147(\text{\AA})$. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m^3

Propiedad	Punto Inicial	$\sigma+\Delta\sigma$	$\sigma-\Delta\sigma$	$\varepsilon+\Delta\varepsilon$	$\varepsilon-\Delta\varepsilon$
		3,1147	2,9147	73,431	63,431
$\ln(P_{\text{sat}})$					
491K	6.036	5.970	6.270	5.947	6.199
ΔH_{vap}					
491K	33.97	35.40	32.26	34.90	33.00
ρ_{liq}					
491K	710.34	726.34	699.92	721.42	704.36
ΔH_{vap}					
311K	45.82	47.37	44.45	46.76	44.99
ρ_{liq}					
311K	889.74	895.84	882.91	895.64	884.45

Resultados de la Optimización

Los resultados de la optimización de los parámetros del potencial anisotrópico obtenido conllevan a una reducción en la función de error adimensional de la expresión 3.70, pasando de un valor $F^{1/2} = 6.1441$, aplicando los parámetros para olefinas, a un valor de $F^{1/2} = 0.8291$ en el conjunto de parámetros optimizados. Si comparamos estos mismo valores con los obtenidos en la optimización del grupo R-C de Tolueno, saltan a la vista dos detalles importantes, el valor inicial de la función $F^{1/2} = 3.18$ de tolueno cambia considerablemente presentando un valor de 6.1441, por lo que el valor que se obtiene finalmente con los parámetros optimizados del p-xileno (0.8291), aunque es un valor superior al obtenido anteriormente (0.456), representa posiblemente una mejor

optimización que en el caso de tolueno. Más adelante con los resultados de las predicciones podremos dar más detalles de lo observado a primera instancia.

En esta optimización, se consigue que el diámetro de la esfera Lennard-Jones, σ , tenga un valor de 3.065, magnitud cercana al obtenido para el benceno. Físicamente la molécula de p-xileno guarda una mejor simetría, el tamaño molecular del hexágono central, aparentemente mantendría su forma natural. Las nubes electrónicas de los grupos metil afectan directamente al valor del radical R-C por lo que un diámetro menor al grupo CH se considera aceptable. Una comparación gráfica de la magnitud de este parámetro de la familia de potenciales de interacción anisotrópico AUA, se presenta en la figura 5.24. El mismo decremento en el tamaño (magnitud) observado tanto para alcanos y Olefinas es observado para aromáticos, con esto se quiere mantener y conservar un sentido físico de cada uno de los conjuntos de parámetros optimizados. Por otro lado, se ha encontrado una relación entre familias similares, tal es el caso de las olefinas y aromáticos, grupos que como en un principio se creía guardar una íntima relación y características moleculares. Con respecto al valor del parámetro, σ , del grupo CH y C de las dos familias se halla una diferencia de aproximada del 2.0 % y 1.5 % respectivamente.

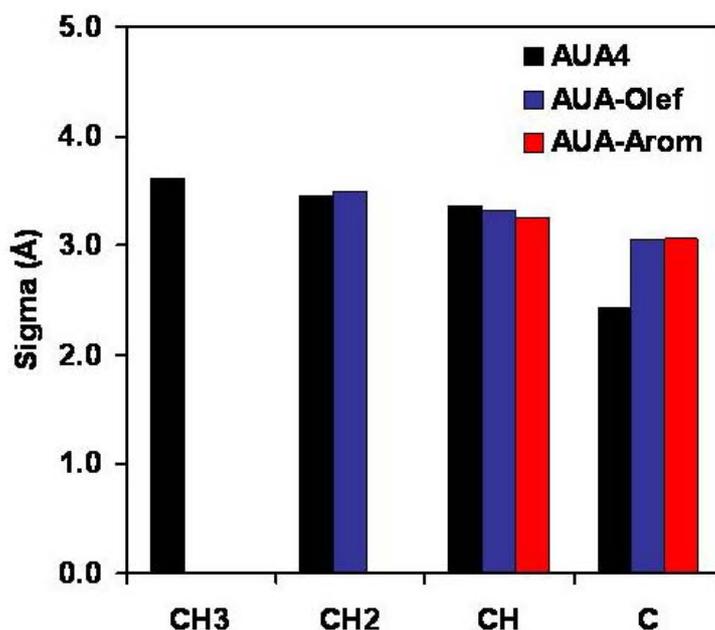


Figura 5.24 Parámetro σ de los grupos funcionales de los potenciales anisotrópicos CH₃, CH₂, CH, C para alcanos lineales AUA4 obtenidos por Ungerer *et al.*, CH₂, CH y C, de AUA-Olefinas obtenidos por Bourasseau *et al.* y el presente trabajo CH y C AUA-Aromáticos

En lo que respecta al parámetro energético, ϵ , representado en la figura 5.25, nuevamente es visible el comportamiento cualitativo similar de las familias en estudio, alcanos lineales, olefinas y aromáticos.

Como dato relevante, se enfatiza, que la magnitud del parámetro energético del grupo CH_2 para alcanos-cíclicos, publicado por Bourasseau⁵³ *et al.*, presenta una diferencia de menos del 0.7% con respecto al grupo CH de aromáticos, es decir, energéticamente dichas moléculas no presentan discrepancias. Y aunque aparentemente la geometría de algunas moléculas podría ser similar, las moléculas están formadas por radicales diferentes donde el contraste significativo viene dado por el tamaño de la esfera y por lo tanto la distancia que representa la anisotropía de los grupos funcionales.

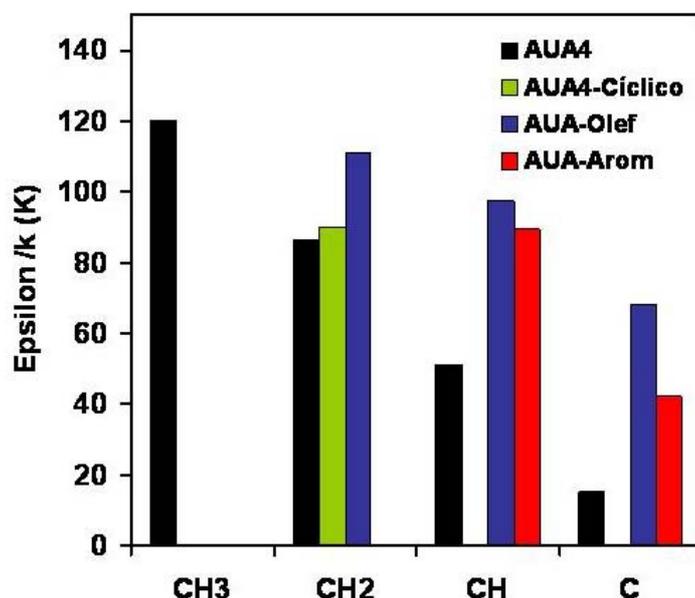


Figura 5.25 Parámetro ϵ de los grupos funcionales de los potenciales anisotrópicos CH_3 , CH_2 , CH, C para alcanos lineales AUA4 obtenidos por Ungerer *et al.*, CH_2 , CH y C, de AUA-Olefinas y CH_2 para cíclico-alcanos obtenidos por Bourasseau *et al.* y el presente trabajo CH y C AUA-Aromáticos

La relación numérica de la distancia relacionada con la anisotropía, δ , de alcanos lineales y cíclicos, olefinas y aromáticos (fig. 5.26) indican un aumento proporcional con respecto a la disminución del número de hidrógenos de cada radical, entre menos hidrógenos tenga, mayor será la anisotropía. Nuevamente, es visible la similitud geométrica del grupo CH de olefinas y aromáticos que presentan una diferencia aproximada de 5%. El término energético marca la diferencia entre las dos familias químicas, la energía proveniente por las cargas o el cuadrupolo de la molécula de benceno representa una de las causas de lo observado.

Todas estas observaciones dan validez de los parámetros hasta ahora optimizados de los potenciales anisotrópicos, una concordancia tanto energética como estructural es fácilmente reconocible.^{4,7,14,20,53}

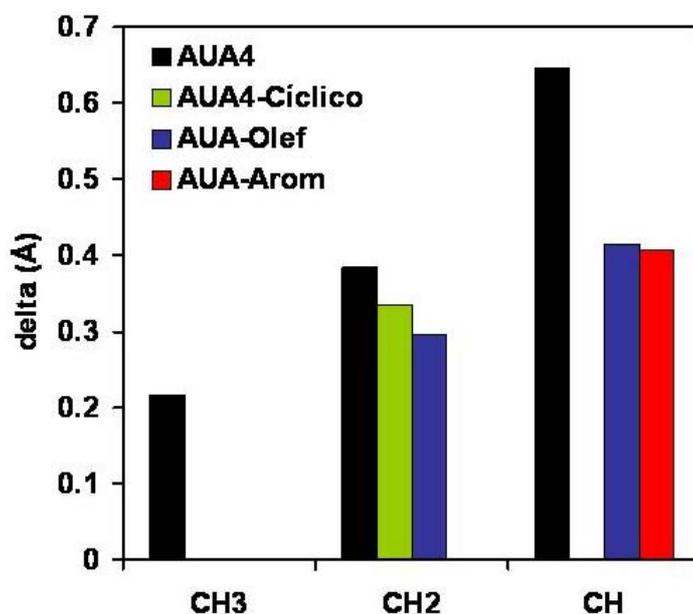


Figura 5.26 Parámetro δ de los grupos funcionales de los potenciales anisotrópicos AUA4 CH₃, CH₂ y CH para alcanos lineales AUA4 obtenidos por Ungerer *et al.*, CH₂ y CH de AUA-Olefinas y CH₂ para cíclico-alcanos obtenidos por Bourasseau *et al.* y el presente trabajo CH AUA-Aromáticos

El conjunto de parámetros del potencial AUA-Aromáticos puede observarse en la tabla 5.12 donde se presentan los valores de los parámetros optimizados. El valor numérico de los parámetros de los potenciales de alcanos lineales y cíclicos, y olefinas solo se representan gráficamente en las figuras 5.23-5.26.

Por otro lado en la tabla 5.13 se presentan la predicción de cada una de las propiedades aplicando el potencial AUA-Aromáticos

Tabla 5.12 Parámetros del potencial anisotrópico optimizado para el grupo C de p-xileno, benceno y CH₃-AUA4

Modelo	σ (Å)	$\epsilon/k(K)$	δ (Å)	B(Å)
C-AUA-pxileno	3.0648	42.079	-	-
CH-AUA-benceno	3.2464	89.415	0.4071	1.8071
CH ₃ -AUA4 ^a	3.6072	120.15	0.2158	-

a Ungerer *et al.*

Tabla 5.13 Resumen de resultados de las predicciones aplicando los parámetros optimizados del modelo anisotrópico para el grupo C de p-xileno propuesto. La presión de vapor está expresada en kPa; la entalpía de vaporización en kJ/mol y las densidades de líquido en kg/m³

T (K)	Propiedad	Condiciones de simulación	Valor calculado	Valor experimental
491	P^{sat}	GEMC	740.0	576.28
	ΔH_{vap}		28.8	29.86
	ρ_l		665.39	665.04
311	ΔH_{vap}	Monofásica, NpT, P=0	41.45	41.62
	ρ_l		862.70	845.62

Evaluación del potencial

La evaluación de los parámetros optimizados de p-xileno se llevo a cabo mediante la obtención de las propiedades propuestas a temperaturas diferentes y cercanas al punto crítico. En la figura 5.27 se presenta la densidad de saturación frente a la temperatura de varios compuestos aromáticos. La descripción de los resultados, comenzará entonces con el p-xileno. Se observa una desviación cercana al 2% a 298K, valor similar al que se obtuvo aplicando el conjunto de parámetros del tolueno. Es visible una mejor descripción de la densidad de líquido saturado a temperaturas superiores, presumiblemente se espera una buena descripción del punto crítico como se verá más adelante..

A su vez, la transferabilidad de los parámetros optimizados se probó, para este caso, con la molécula de tolueno como primera instancia (recordemos que para tolueno se uso el p-xileno). Los resultados obtenidos mejoran considerablemente, si lo comparamos con el *test* de transferabilidad realizado con tolueno. La predicción de la densidad de líquido saturado en todo el rango de temperaturas presentado en la figura 5.24 es menor al 0.5%, hecho que se presenta como una de las primeras evidencias de mejora encontrada aplicando este conjunto de parámetros frente a los obtenidos anteriormente con la molécula de tolueno. Además de presentar las predicciones para p-xileno y tolueno, se han realizado cálculos aplicando los conjuntos de parámetros para la molécula de o-xileno, cuyos resultados aún cuando describen un valor de la temperatura crítica por debajo del punto experimental, por el hecho de tratarse de una

extensión a la aplicabilidad del conjunto de parámetros optimizados y por tratarse de un isómero del p-xileno, se consideran que entran en el rango de lo aceptable. Siendo que se trata de un modelo sencillo, la capacidad de distinguir entre uno u otro isómero es limitada. La predicción de otro compuesto aromático como lo es el 135-trimetilbenceno, sin embargo, presenta una mejor descripción de la densidad de líquido saturado en un rango amplio de temperaturas. La calidad de los resultados es comparable con el obtenido en la molécula de tolueno.

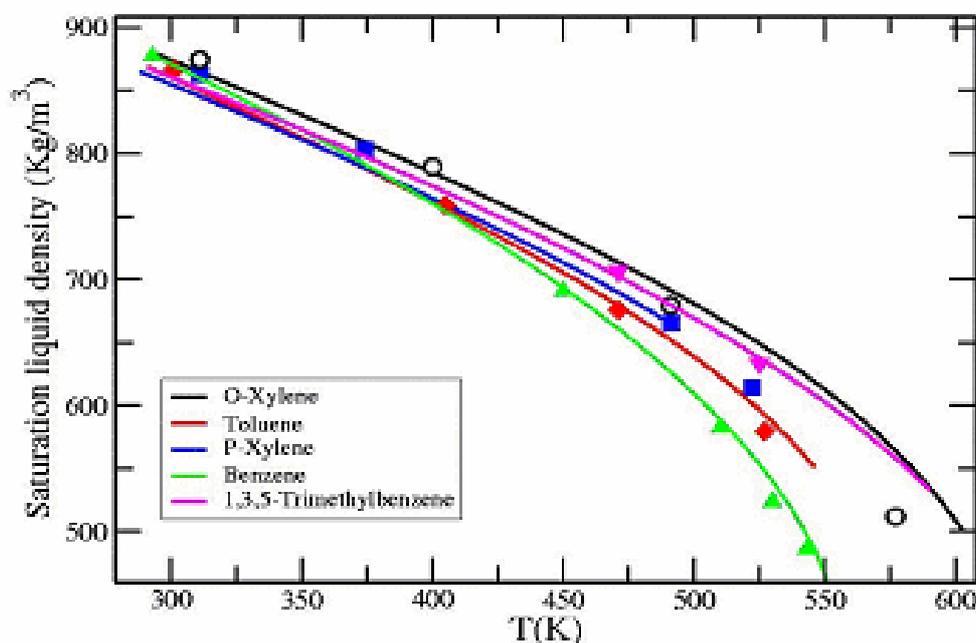


Figura 5.27 Densidad de saturación frente temperatura. Se presentan las predicciones de benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge), p-xileno (\blacksquare), o-xileno (\circ) y 135-trimetilbenceno (\blacktriangledown) aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y aquellos parámetros procedentes de la optimización del grupo C ajustando los datos del p-xileno.

En la figura 5.28 se presentan las predicciones de la entalpía de vaporización frente a la temperatura para las moléculas de benceno, tolueno, p-xileno, o-xileno y 135-trimetilbenceno. Como se observa se trata de la propiedad que mejor reproducen los modelos, el anteriormente discutido benceno y en este caso el p-xileno, la desviación que se presenta en el p-xileno con respecto a la densidad de saturación a bajas temperaturas se esconde o aminora. Por otro lado, las predicciones obtenidas cuando se aplican los dos conjuntos de parámetros tanto el grupo CH procedente de benceno y del C procedente del p-xileno, en la determinación de la misma propiedad para el tolueno, indican la posible transferabilidad de los parámetros, sin embargo, las desviaciones en

las que se incurre en las predicciones del o-xileno y 135-trimetilbenceno nos hacen dudar de este hecho ya que subestiman los valores experimentales. Específicamente, en el caso del o-xileno no hay diferencia sustancial entre las predicciones de p-xileno y o-xileno.

Es evidente la necesidad de modificar el modelo de la molécula si el objetivo de las predicciones es reproducir la diferencia existente entre las propiedades de los isómeros de los xilenos, una posible inclusión de las cargas o del cuadrupolo, aunque no garanticen un mejor cálculo, se presume ayudarían a desarrollar otro potencial de interacción.

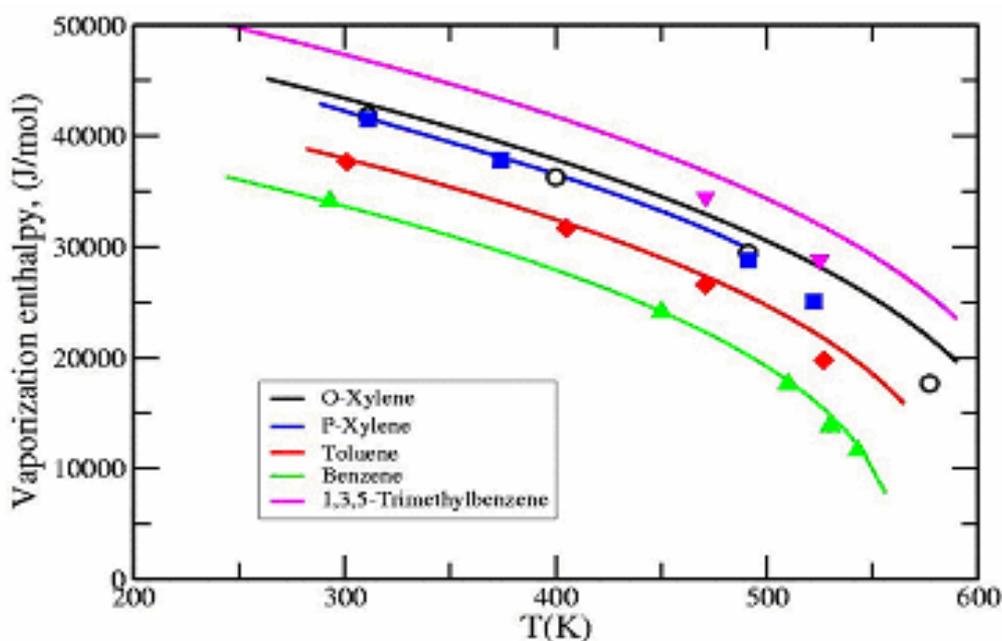


Figura 5.28 Diagrama de entalpía de vaporización frente a temperatura. Se presentan las predicciones de benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge), p-xileno (\blacksquare), o-xileno (\circ) y 135-trimetilbenceno (\blacktriangledown) aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y aquellos parámetros procedentes de la optimización del grupo C ajustando los datos del p-xileno.

Cuando se analizan los resultados con respecto a la presión de saturación frente a la temperatura, figura 5.29, la desviación permanece inminente cuando se aplican los parámetros al conjunto de moléculas aromáticas. El error que se comete durante la optimización del grupo CH de benceno se transmite a las demás optimizaciones, ya que lo mismo sucede cuando se aplica la metodología para predecir las propiedades termodinámicas de tolueno, como se observó en la sección anterior.

Nuevamente podríamos suponer que la causa a estas desviaciones está íntimamente ligado al valor de la distancia de la anisotropía, sin embargo, como podemos ver en los resultados de Friedrich y Lustig, el valor que ellos predicen con respecto a la presión de saturación esta en el orden de magnitud de lo resultados que se presentan en esta memoria. Un estudio más detallado y posiblemente variando el método de optimización puedan ayudar a predecir mejor esta propiedad, o más aún una posible inclusión del cuadrupolo o las cargas de la molécula mejoren el rendimiento de los potenciales de interacción obtenidos ya que es conocido que la presión se ve fuertemente afectada por el hecho de tener en cuenta las contribuciones electrostáticas de las moléculas en estudio.

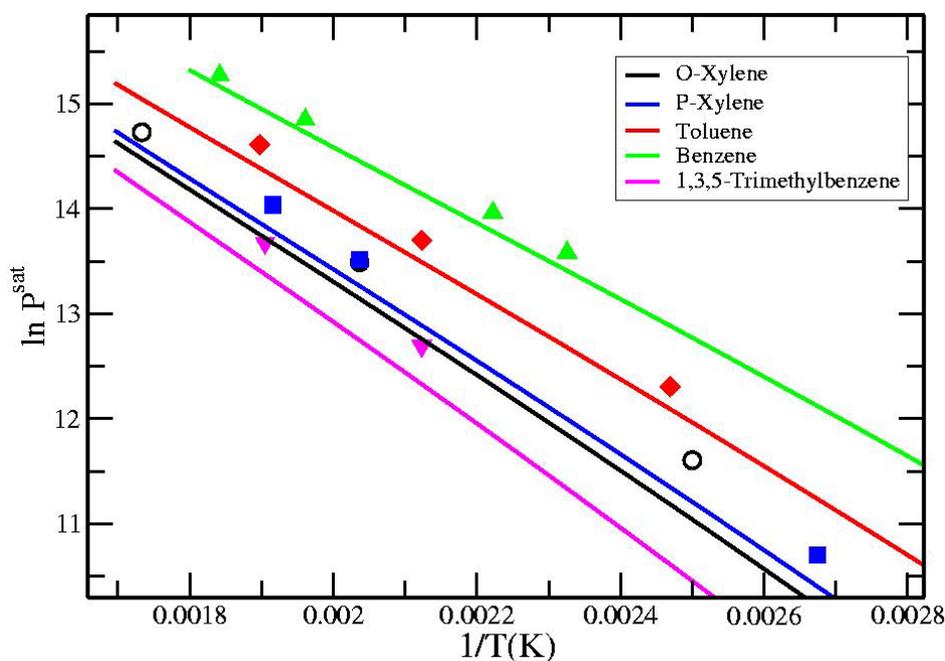


Figura 5.29 Diagrama de presión de saturación frente al inverso de la temperatura. Se presentan las predicciones de benceno (\blacktriangle), tolueno (\blacklozenge), p-xileno (\blacksquare), o-xileno (\circ) y 135-trimetilbenceno (\blacktriangledown), aplicando los parámetros optimizados para el grupo CH procedente del benceno y aquellos parámetros procedentes de la optimización del grupo C ajustando los datos del p-xileno.

En las figura 5.30, 5.31 y 5.32, se presentan los diagramas de fases para tolueno, p-xileno y 135-trimetilbenceno respectivamente, observando que las desviaciones encontradas con respecto a la presión de saturación y la entalpía de vaporización no afectan el rendimiento de los modelos en la predicción de la densidad de saturación y mucho menos en la descripción del punto crítico experimental de cada molécula. Una diferencia entre el 0.7 y 2.9 % se ha encontrado en la determinación de la temperatura crítica

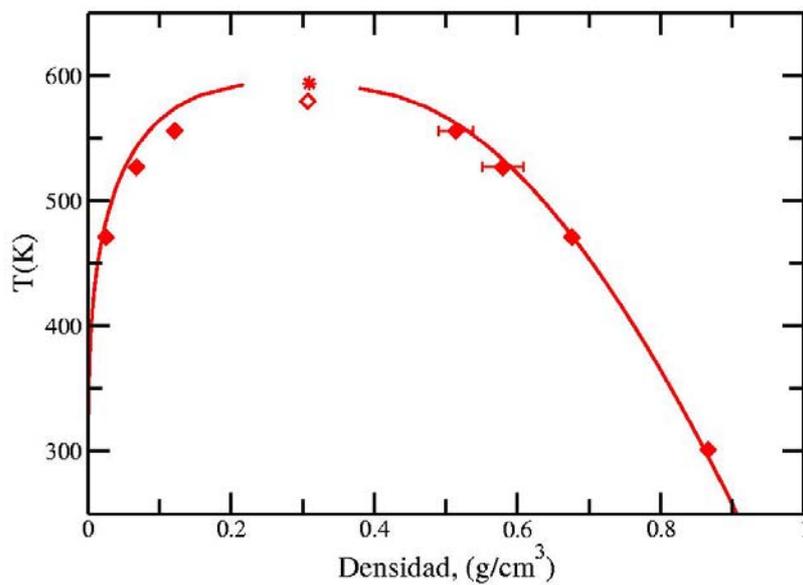


Figura 5.30 Diagrama de fases de tolueno. Las líneas continuas representan los datos experimentales y los símbolos los resultados de simulación aplicando el potencial AUA-Aromáticos

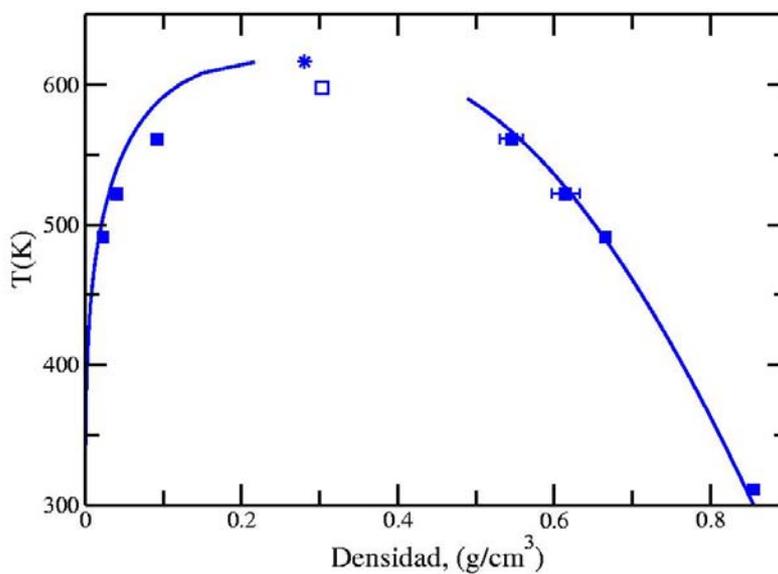


Figura 5.31 Diagrama de fases de p-xileno. Las líneas continuas representan los datos experimentales y los símbolos los resultados de simulación aplicando el potencial AUA-Aromáticos

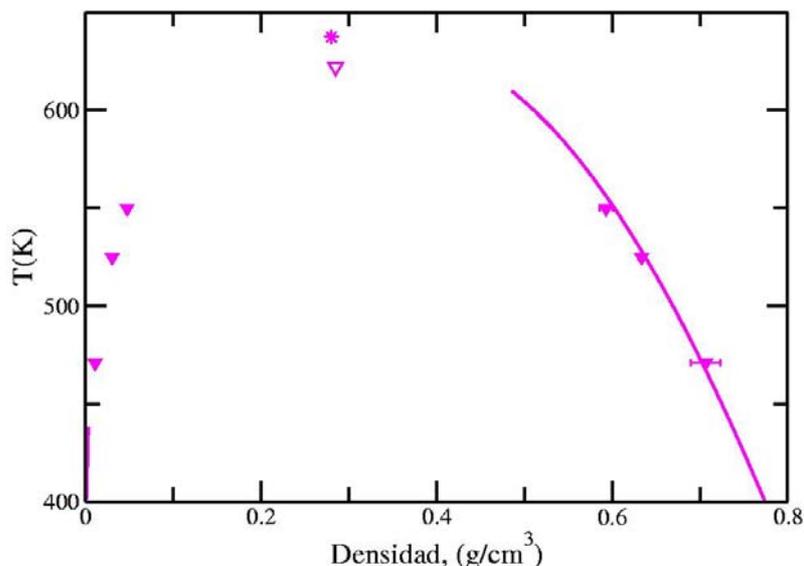


Figura 5.32 Diagrama de fases de 135-trimetilbenceno. Las líneas continuas representan los datos experimentales y los símbolos los resultados de simulación aplicando el potencial AUA-Aromáticos

Tabla 5.14 Puntos críticos calculados aplicando los parámetros de l potencial AUA-aromáticos

	T_c / K (exp)	$\rho_c / \text{kg/cm}^3$ (exp)	T_c / K (calc)	$\rho_c \text{ kg/cm}^3$ (calc)	Diff. % T_c	Diff. % ρ_c
Benceno	562.1	302.0	558.4	301.8	0.7	< 0.01
Tolueno	594.02	309.2	579.51	307.1	2.4	0.7
P-xileno	616.23	280.7	597.8	303.0	2.9	7.4
135-trimetilbenceno	637.36	280.16	622.0	284.99	2.4	1.6

En la tabla 5.14, se presentan los valores de los puntos críticos calculados para Tolueno, p-xileno y 135-trimetilbenceno, las predicciones, están en buen acuerdo con los datos experimentales dentro de un orden de magnitud permitido. Las densidades de cada fase coexistentes en general, vapor y líquido, hacen suponer que los parámetros del potencial encontrado permiten la transferabilidad de los mismos en la obtención de diagramas de fase de sistemas puros..

5.4.3 Aplicación de los potenciales en mezclas

El conjunto de parámetros del potencial anisotrópico para aromáticos obtenido a partir de benceno y p-xileno, ha sido aplicado para predecir propiedades termodinámicas de compuestos aromáticos como tolueno, o-xileno y 135-trimetilbenceno y en sistemas binarios

Los sistemas binarios estudiados involucran la mezcla de benceno y tolueno, en la cual se hizo la predicción de la densidad como función de composiciones a tres temperaturas diferentes, además se calculó el equilibrio líquido vapor a varias temperaturas, donde la presión del sistema se mantuvo constante (101.3 kPa).

Por otro lado, se realizaron simulaciones del sistema benceno- agua a condiciones cercanas al punto crítico, nuevamente se ha aplicado el potencial anisotrópico AUA-Aromáticos. El agua se modeló aplicando el conocido potencial efectivo SPC/E, que como se mencionó en el capítulo anterior, se trata de uno de los potenciales que mejor reproducen las condiciones críticas experimentales de agua. Las condiciones de simulación estudiadas comprenden la predicción de la densidad del sistema como función de presión a composición constante a tres diferentes temperaturas, así como la determinación de solubilidades a presión constante (20MPa).

Sistema binario: Benceno- Tolueno

En esta sección, se presentan los resultados de simulación de la mezcla benceno-tolueno donde la determinación de la densidad como función de la concentración a tres temperaturas se ha llevado a cabo en el colectivo Isobárico-Isotérmico. Un total de 256 moléculas se utilizaron en cada una de las simulaciones a una composición dada. Debido a la similitud de las moléculas involucradas, comparativamente con las simulaciones de compuestos puros, el número de pasos de Monte Carlo son parecidos; 2×10^6 configuraciones fueron necesarias para la equilibración del sistema, donde las primeras 1×10^6 configuraciones solo involucraban desplazamientos y rotaciones con el objetivo de lograr un equilibrio térmico; los promedios de la propiedad medida son el resultado de otros 9×10^6 pasos de Monte Carlo. En cada paso se eligió aleatoriamente una especie con la misma probabilidad, con una probabilidad de 0.498 se realizaron desplazamientos o rotaciones y con un 0.004 se llevaban a cabo cambios en volumen. La regla de mezclado aplicada a los parámetros cruzados corresponde a la propuesta por Lorentz-Berthelot⁵⁰.

Las predicciones de la densidad de la mezcla como función de la composición a tres temperaturas se presentan en la figura 5.33. Las temperaturas de simulación corresponden a 293.15, 323.15 y 343.15 K, es visible una sobrestimación de la densidad a fracciones molares menores de 0.8 para las tres temperaturas. Específicamente, a 293.15K, una diferencia entre el valor calculado y el experimental aproximada al 1% la encontramos a una fracción molar de 0.12, diferencia que se reduce gradualmente hasta llegar a 0.8 %. Cualitativamente, se observa el mismo comportamiento a una temperatura de 323.15 y 343.15 K, sin embargo la máxima desviación observada a 323.15 K pasa de ser 1% a un valor de 0.6% a la temperatura superior, es decir, se

intuye que a temperaturas superiores la diferencia entre el valor calculado y el experimental será menor.

El modelo optimizado de p-xileno, cuando se aplica a tolueno, describe mejor las propiedades a temperaturas elevadas o mayores a la relación $T/T_c \approx 0.6$. Hecho que fue observado en el proceso de evaluación del conjunto de parámetros de p-xileno aplicados a la molécula de tolueno. Evaluación que tenía como objetivo investigar la posible transferabilidad de los parámetros optimizados a otras moléculas aromáticas. Las predicciones de la densidad de líquido saturado presentan una desviación aproximada al 1% con respecto a los datos experimentales, desviación que decrece al aumentar la temperatura. Por otro lado, las predicciones de la misma propiedad en el caso del benceno indican un excelente acuerdo con los datos experimentales en todo el rango de presiones y temperaturas, razón por la que en la mezcla, observamos mejores resultados conforme aumenta la concentración de benceno en todo el rango de temperaturas estudiadas. En general a temperaturas elevadas, las propiedades termodinámicas, densidad de líquido saturado, presión de saturación y entalpía de vaporización pueden llegar a ser descritas mediante un potencial anisotrópico AUA-Aromaticos.

Probablemente, un mejor ajuste de los parámetros del potencial de interacción de tolueno nos guíen a resultados más confiables al ser aplicados a mezclas.

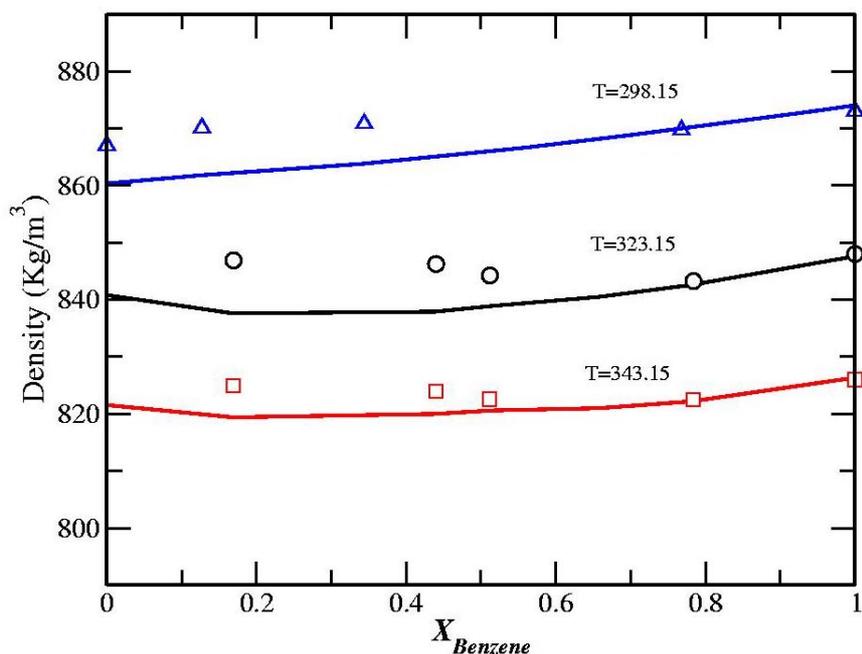


Figura 5.33 Diagrama de densidad frente a composición de benceno de la mezcla benceno y tolueno. Predicción a tres temperaturas 298 (Δ), 323(\circ) y 343 (\square) K (\square), las líneas continuas representan los datos experimentales (Mamedov y Panchenkov¹¹⁰)

A través de simulaciones en el colectivo de Gibbs, se ha calculado el diagrama de fase, T_{xy} , de la mezcla benceno- tolueno. Un total de 400 moléculas fueron tomadas en cuenta, procurando mantener en la fase líquida alrededor de 270-280 partículas, es decir el tamaño del sistema durante las simulaciones de los componentes puros. La selección de la probabilidad de ocurrencia de cada uno de los movimientos empleados durante las simulaciones, generalmente fueron 0.195 para el desplazamiento y otro 0.195 para la rotación de partículas dentro de la caja de simulación; 0.004 para cambios de volumen, además de 0.606 para las translaciones de partículas entre las dos cajas. Se tomaron en cuenta las correcciones de cola estándares⁵⁰ con una distancia de corte (*cutoff*) igual a la mitad de la longitud de la caja cúbica de simulación. El equilibrio térmico de cada una de las fases se logro después de 2×10^6 configuraciones, después de 10×10^6 pasos de Monte Carlo, que permitieron la relajación del sistema llegando a una concentración cercana al equilibrio termodinámico, otras 10×10^6 configuraciones se utilizaron para promediar las propiedades de interés, es decir, las composiciones de equilibrio de cada una de las fases a cada temperatura del diagrama de fase presentado en la figura 5.34 a presión constante (101.3 kPa).

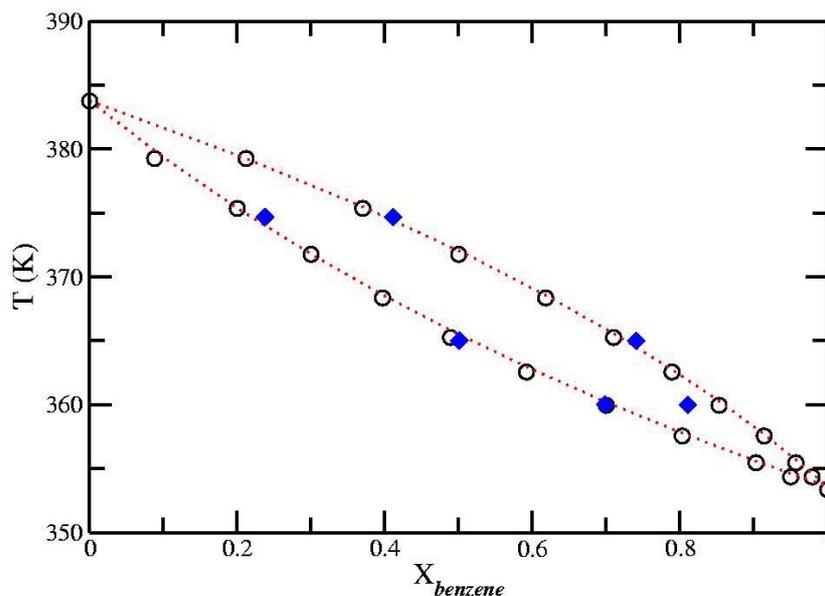


Figura 5.34 Diagrama de temperatura frente a composición de benceno del sistema binario benceno y tolueno a una presión de 101.32 Kpa. Simulaciones (♦), experimentos, Smith y Srivastava, (○), las líneas representan los resultados de la ley de Raoult.

En el rango de temperaturas donde se llevaron a cabo las simulaciones en el colectivo de Gibbs (360-375 K) es observado en la figura 5.34, se encuentra un buen acuerdo con los datos experimentales. La aplicabilidad del potencial AUA-Aromáticos para mezclas altamente ideales, por ejemplo la formada por benceno-tolueno es comprobada. Para fines comparativos, en la misma figura se presentan las predicciones

del equilibrio líquido-vapor a partir de la ecuación general y básica del equilibrio líquido vapor como lo es la ley de Raoult.

Sistema binario: Benceno- Agua

El estudio y la determinación de propiedades termodinámicas del sistema binario benceno-agua, a través de la historia ha sido poco estudiado experimentalmente, a condiciones cercanas al punto crítico, condición en la cual se ha demostrado¹¹¹ que es posible tener un aumento de solubilidad de compuestos orgánicos facilitando su separación.

El problema principal al cual nos enfrentamos, estudiando este sistema experimentalmente, además de la presencia de tres fases, dos fases líquidas y una vapor, en un amplio rango de presiones y temperaturas tanto sub como supercríticas, es la aparición de reacciones secundarias que dificultan la toma de muestras y la determinación del equilibrio, más aún el líquido vapor. Los trabajos pioneros en determinaciones experimentales de la presencia de las tres fases coexistiendo en equilibrio^{112,113} a través de observaciones visuales representan el inicio del estudio de este sistema. Pfohl¹¹⁴ *et. al.*, investigan experimentalmente la existencia tanto de dos como tres fases de sistemas que contienen derivados de compuestos orgánicos, dióxido de carbono y agua, a 373.15K y 10-30 MPa. Mientras se estudiaba el sistema tolueno-agua, los autores observaron que no existía dependencia de la presión sobre el equilibrio a altas presiones. Chandler y colaboradores,¹¹⁵ determinan el equilibrio de fases y la cinética de reacción cerca de las condiciones supercríticas. Las solubilidades mutuas del equilibrio líquido-líquido del sistema benceno agua en un rango de 473.15- 548.15 K son reportadas a presiones donde se encuentra la presencia de las tres fases.

Graziano y Lee¹¹⁶ han estudiado con ayuda de resultados de simulación molecular y datos experimentales la hidratación de aromáticos en agua mediante una pequeña pero significativa modificación a la definición de la entalpía de mezclado, con el fin de permitir el estudio de solutos poco polares como lo son los compuestos aromáticos.

Una característica que no hay que olvidar, es la formación de puentes de hidrógeno en sistemas aromático- agua. Estudios experimentales y teóricos guían a la conclusión que el benceno actúa como receptor de puentes de hidrógeno para dos moléculas de agua localizadas por arriba y por abajo del anillo aromático, ambos hidrógenos de cada molécula de agua interactúan con la alta densidad electrónica de la nube de electrones π aromática. Desde el punto de vista geométrico las dos moléculas de agua localizadas en ambas caras del anillo, con sus átomos de hidrógeno, promueven la formación de redes de puentes de hidrógeno sobre la superficie plana.

Por otro lado, se ha observado que la ΔG del sistema esta relacionada con la energía de van der Waals y no con la contribución electrostática proveniente de la molécula de benceno¹¹⁶. Así que la formación de débiles puentes de hidrogeno entre los anillos aromáticos y agua no proporcionan ninguna contribución a la energía de hidratación de Gibbs; un proceso de compensación toma lugar guiando a la conclusión que el

fenómeno de hidratación de aromáticos es un proceso espontáneo a condiciones normales de temperatura y presión.

Los detalles moleculares anteriormente descritos permitirán un mejor análisis de los resultados presentados en este trabajo de investigación donde se aplicaron los parámetros del potencial anisotrópico optimizado de benceno (CH) y p-xileno (C) en conjunción con el potencial efectivo SPC/E de agua, para realizar la determinación de las propiedades PVT de la mezcla benceno- agua calculadas experimentalmente por Abdulagatov *et al.*¹¹⁷

Una serie de simulaciones en el colectivo Isobárico-Isotérmico se llevaron a cabo para calcular la densidad del sistema a varias composiciones. Un total de 256 moléculas intervinieron en la simulación. Las simulaciones se llevaron a cabo a tres temperaturas, 573.15, 623.15 y 648.15 K, condiciones cerca de la temperatura crítica del agua (647.3 K), las presiones comprendidas entran en un rango de 2.57 a 36.49 MPa. La probabilidad de llevar a cabo los desplazamientos y rotaciones de una partícula aleatoriamente seleccionada en un paso de simulación, se mantienen con un valor de 0.498, como en el caso de la mezcla de benceno por otro lado, con un 0.004 se llevaban a cabo cambios en volumen. A diferencia de las simulaciones de la mezcla aromático-aromático, debido a la alta asimetría del sistema fueron necesarias un número mayor de pasos de Monte Carlo para equilibrar el sistema.

Por otro lado, iniciar cada una de las simulaciones con un valor de densidades muy bajas, alrededor de 1 kg/m^3 , permitió que las moléculas de benceno se desplazaran sin dificultad por la caja de simulación hasta encontrar su estado de equilibrio térmico en 2×10^6 configuraciones previas a 11×10^6 pasos de Monte Carlo que se emplearon para promediar la propiedad medida. La regla de mezclado aplicada a los parámetros cruzados corresponde a la propuesta por Lorentz-Berthelot⁵⁰.

Con el objeto de situar las condiciones de simulación de la mezcla en un diagrama de fases de componentes puros, recordaremos que la temperatura y presión crítica experimental de agua son 647.3 K y 22.05 MPa respectivamente. Y para el caso de benceno la temperatura crítica es 562.1 K y la presión crítica es 4.89 MPa.

A continuación se describirán los resultados y la simbología empleada en las figuras 5.35, 5.36 y 5.37. Los datos provienen de tres fuentes distintas: (1) los datos experimentales representados con símbolos abiertos unidos por una línea punteada añadida como ayuda visual, (2) las predicciones de la ecuación de estado Peng-Robinson⁶ representado por líneas continuas cuyo color coincide con el de los datos experimentales y por último, (3) los resultados de simulación se representan con símbolos cerrados, coincidiendo en color y forma geométrica con el experimento relacionado.

⁶ Los cálculos realizados para la predicción de la densidad de mezcla como función de presión se llevaron a cabo con ayuda del simulador de procesos químicos HYSYS v2.4.1 (Hyprotech), el paquete de predicción de propiedades empleado esta formado por el modelo de actividad NRTL y para la fase vapor Peng Robinson.

En la figura 5.35, se representa el diagrama de presión frente a densidad a una temperatura de 573.15 K, temperatura por arriba del punto crítico experimental de benceno. Cada una de las líneas representa un valor diferente de concentraciones, de izquierda a derecha el primer conjunto de resultados corresponde a una fracción molar de benceno igual a 0.1301 (■), se trata de una solución rica en agua donde tanto las predicciones de la ecuación de estado como las simulaciones entran en un rango de error aceptable, no mayor a 10% en sus predicciones al igual que para una fracción molar de 0.532 (♦).

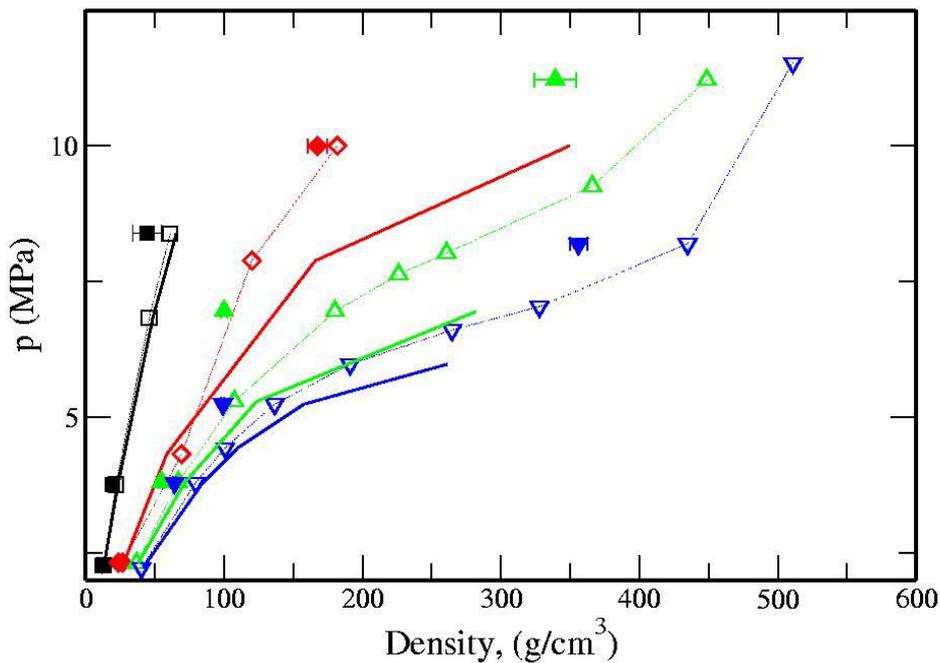


Figura 5.35 Diagrama de presión frente a densidad del sistema binario benceno y agua a $T=573.15$ K. Se representan cuatro concentraciones diferentes 0.1301(■), 0.532 (♦), 0.801 (▲), 0.9277 (▼). Los símbolos abiertos representan datos experimentales, las líneas punteadas se agregan como ayuda visual, los símbolos cerrados representan las simulaciones y las líneas continuas la predicción de la ecuación de estado Peng-Robinson.

El siguiente grupo de resultados, corresponde a una fracción molar igual a 0.8 (▲). Las predicciones de las simulaciones a presiones relativamente bajas 3.80 MPa, con respecto a las presentadas en la figura, ubicamos la mejor predicción. A partir de 6.95 MPa y conforme aumenta la presión se observa una subestimación de aproximadamente 42% de desviación. Por último, a una concentración 0.926 (▼), cualitativamente se observa el mismo comportamiento y la desviación observada disminuye a aproximadamente un 25%.

En la figura 5.36, con la misma nomenclatura, se presenta el valor de presión como función de densidad a una temperatura de 623.15 K, las fracciones molares de benceno representadas, de izquierda a derecha, son 0.29, 0.64, 0.93 y 1.0. La desviación con

respecto a los datos experimentales a bajas concentraciones es aproximadamente 17% a altas presiones. A fracciones molares intermedias, los puntos predichos por simulación, cualitativamente presenta comportamiento similar a de la línea que describe el benceno puro, la desviación encontrada ronda un 20 % en la región de máxima desviación. Por otro lado, las predicciones del sistema puro a una temperatura de 623 K dentro del rango de presiones presentado, 2.5-15 MPa, encontramos desviaciones entre un 4-9%.

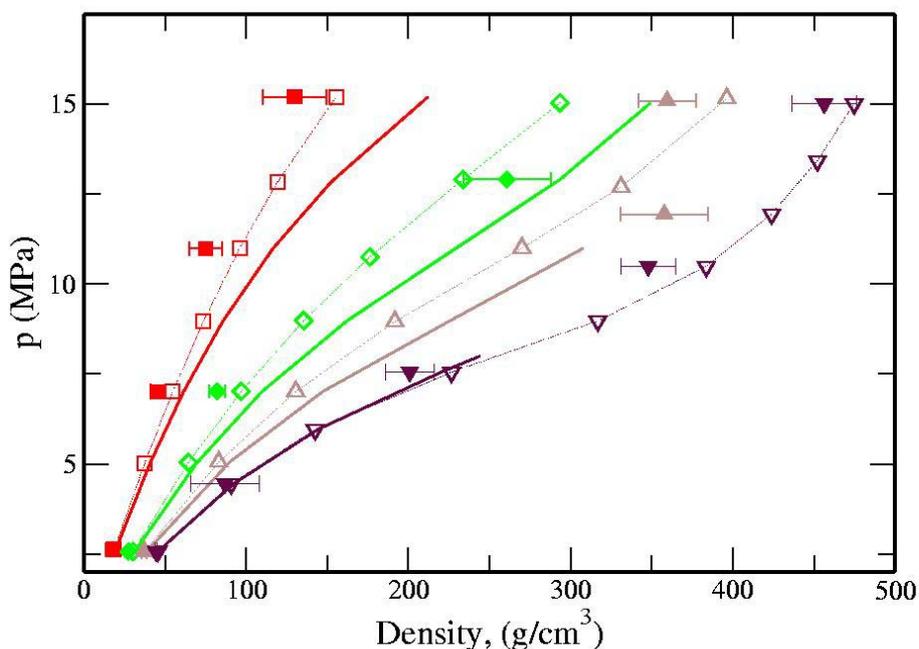


Figura 5.36 Diagrama de presión frente a densidad del sistema binario benceno y agua $T=623.15\text{K}$. Se representan cuatro concentraciones diferentes 0.298(■), 0.639(◆), 0.932(▲), 1.0(▼). Los símbolos abiertos representan datos experimentales, las líneas punteadas se agregan como ayuda visual, los símbolos cerrados representan las simulaciones y las líneas continuas la predicción de la ecuación de estado Peng-Robinson.

Por último en la figura 5.37, las fracciones molares de benceno representadas son 0.028, 0.22, 0.52, 0.87 y 1.0. Nuevamente, las mejores predicciones las encontramos en las fases ricas de cada uno de los componentes que forman la mezcla. Aunque las desviaciones en la fase rica en agua hacen notar las deficiencias que tiene el potencial de interacción SPC/E y aunque en una menor proporción, el potencial optimizado AUA-Aromáticos. En la mezcla, los valores estimados por simulación molecular siguen la tendencia que describen los sistemas puros.

Un mejor ajuste de parámetros de los potenciales de los sistemas puros se plantea como alternativa para obtener una mejor predicción de propiedades de mezclado. Otra solución probable es la inclusión de la contribución electrostática de las cargas de benceno o del cuadrupolo de la molécula, sin embargo, en la literatura se ha encontrado,

que la contribución electrostática no influye en el cambio de energía de Gibbs de hidratación de benceno siendo meramente influenciado por la energía de Van der Waals.¹¹⁶

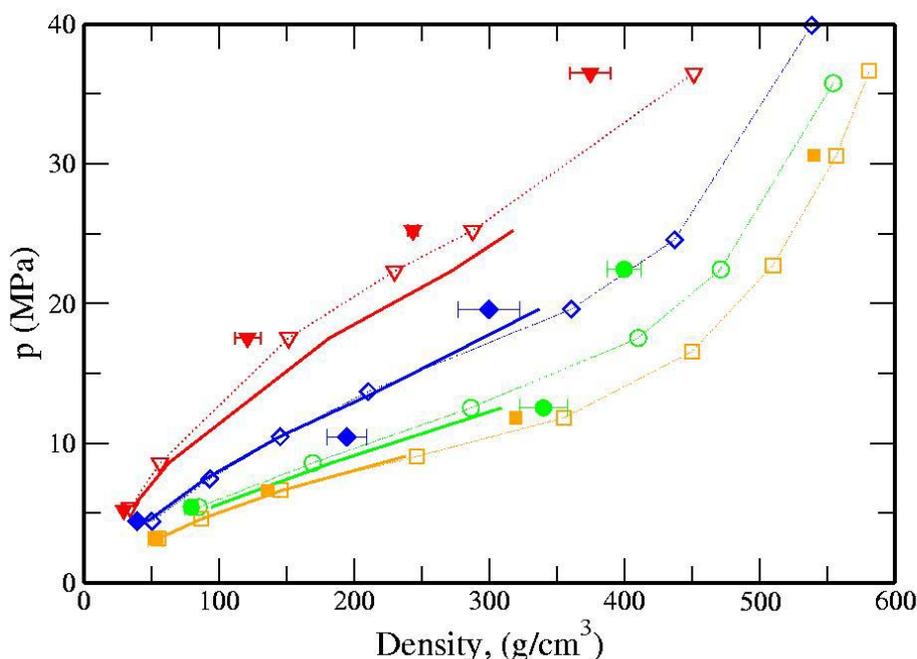


Figura 5.37 Diagrama de presión frente a densidad del sistema binario benceno y agua $T=648.15\text{K}$. Se representan cuatro concentraciones diferentes 0.028(●), 0.222 (▼), 0.522(◆), 0.871 (●), 1.0 (■). Los símbolos abiertos representan datos experimentales, las líneas punteadas se agregan como ayuda visual, los símbolos cerrados representan las simulaciones y las líneas continuas la predicción de la ecuación de estado Peng-Robinson.

Por otro lado, podría ser interesante incluir el efecto del cuadrupolo de la molécula para estudiar el efecto de formación y destrucción de puentes de hidrogeno a altas temperaturas, sin embargo, se trata de un proceso rápido, que sucede en un tiempo promedio de 2×10^{-13} s. promovido por la rotación de las moléculas que actúa como un promotor de la formación o destrucción de estos. Estudios de espectros infrarrojos de la mezcla benceno- agua observados a altas presiones y temperaturas realizados por Furukata e Ikawa¹¹⁸, muestran que conforme aumenta la temperatura, la intensidad de absorción de los grupos OH también aumenta, indicando un incremento en la solubilidad del agua en hidrocarburos aromáticos siendo que la solubilidad de agua en benceno a 533 K y 100 bar es 40 veces superior que la observada a 293 y 1 bar.¹¹⁹

La distinción entre dos estados de formación de puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua o con moléculas de benceno puede ser representado como dos picos

en un espectro infrarrojo a temperaturas menores de 473 K, mientras que a temperaturas más elevadas, esta separación cualitativa desaparece. En el sistema existe una compensación entre los dos posibles estados de formación de puentes de hidrogeno en el espectro infrarrojo esta compensación queda representada como un solo pico de longitud de onda ancha. Hecho que puede ser una explicación al aumento de solubilidad de agua en benceno a altas temperaturas, donde las moléculas rotan más libremente aún dentro de un agregado de puentes de hidrógeno. Indicando que la velocidad de incrementar la concentración de agua cuando incrementa la temperatura es lo suficientemente grande como para vencer los efectos entrópicos que reducen la constante de equilibrio de asociación de moléculas de agua.

En general, como se estudió en el capítulo 4, la mala reproducibilidad del punto crítico experimental del agua impiden una descripción cuantitativa exacta de las propiedades de mezclado, aunque cualitativamente son aceptables existe la necesidad de mejorar los potenciales de interacción. Por parte de benceno, aunque a primera instancia incluir las cargas en el modelo de benceno, posiblemente, daría como resultado cambios pequeños para el sistema puro, podría implicar un avance en la mezcla. Incluir más detalles en los modelos no asegura la obtención de mejores predicciones, aún cuando cada uno de los parámetros incluidos mantenga un sentido físico inherente. Un ejemplo conocido de este hecho, precisamente, son algunos de modelos de la molécula de agua.

Con respecto a las predicciones de la ecuación de estado. Los valores de temperatura y presión críticos predichos por la ecuación de estado para Benceno son: $T_c=558.4$ K y $P_c=4.924$ MPa y para Agua: $T_c=647.3$ K y $P_c=21.94$ MPa. Las predicciones de presión frente a densidad sobreestiman, en todas las temperaturas estudiadas, el valor experimental debido al rango de presiones y temperaturas a la cuales se están calculando las propiedades, donde la falta de datos experimentales impiden un buen ajuste de los parámetros de dichas ecuaciones.

Capítulo 6

Conclusiones

Esta tesis analiza detalladamente las propiedades de equilibrio termodinámico líquido-vapor de agua, compuestos aromáticos y sus mezclas. Específicamente, se ha optimizado y evaluado un conjunto de parámetros transferibles para compuestos aromáticos. Se ha realizado un intento por mejorar la predicción del punto crítico de dos modelos existentes de agua. Los potenciales obtenidos se aplicaron para estimar propiedades de mezclas binarias. Siguiendo con los objetivos específicos de este trabajo de investigación, a continuación se en listan las conclusiones principales.

Compuestos puros

Agua

- Aunque el modelo sencillo de agua logra reproducir la energía de los enlaces de hidrogeno y más aun la energía total del sistema, el modelo no es capaz de reproducir las propiedades termodinámicas y dinámicas de agua, EL punto crítico de este modelo de agua se localiza aproximadamente a $T^*=4.0$, lo que significa en unidades no reducidas, se encuentra alrededor de 360 K.
- En un principio las interacciones de corto alcance incluidas en el modelo simple de agua pretendían simplificar el cálculo de la contribución electrostática. Sin embargo, las interacciones de corto alcance produjeron la formación de *clusters* o agregados debido a las cuatro interacciones fuertemente localizadas simulando los electrones e hidrógenos de la molécula. En general, se encuentra un comportamiento como si se tratase de un sólido.
- En conclusión el modelo simple de agua basado en interacciones de corto alcance es altamente costoso en tiempo de simulación y produce malas estimaciones de las propiedades tanto termodinámicas como dinámicas.

-
- La optimización de parámetros utilizando como punto de inicio los parámetros de bien conocido SPC/E han logrado reproducir la temperatura y la densidad crítica experimental mejor que aquellos parámetros resultantes de usar el TIP4P.
 - Desafortunadamente, todas las demás propiedades calculadas a partir de estos parámetros difieren de los experimentos y en general son más pobres que el modelo original. Específicamente, la buena descripción de estructura local dada por el modelo SPC/E a 298K se pierde usando los parámetros optimizados.

Benceno y Aromáticos

- Se ha optimizado y probado la transferibilidad de un conjunto de parámetros con el objeto de reproducir las propiedades termodinámicas de compuestos aromáticos tal como lo son el benceno, tolueno, p-xileno, o-xileno y 135-trimetilbenceno.
- Aunque el procedimiento de optimización se aplicó a dos moléculas (benceno y p-xileno) la predicción de la densidad de líquido saturado de otros compuestos aromáticos esta en buen acuerdo con los datos experimentales. Las predicciones se realizaron en un amplio rango de temperaturas incluyendo la crítica. En general menos de un 2-5% y 2-8% de error se encontró en predicción de la temperatura y densidad de las moléculas estudiadas.
- Las desviaciones encontradas el cálculo de la presión de saturación, alrededor del 8-13%, sugieren que puede ser importante incluir la contribución electrostática al potencial. Aunque es bien sabido que la contribución electrostática se vuelve representativamente más importante en densidades altas, de líquido y sólido, donde la estructura de los aromáticos también es dominada por las fuerzas cuadrupolares.
- Los parámetros posiblemente pueden ser mejorados aplicando otro método de optimización con el fin de mejorar la estimación de las derivadas mediante un método de perturbaciones siguiendo una metodología que tome en cuenta las fluctuaciones.
- Con el objeto de lograr una mejor predicción de propiedades de los isómeros de xileno, es necesario incluir las contribuciones electrostáticas de la molécula.
- En general ha sido posible obtener parámetros AUA para compuestos aromáticos de la misma manera como se ha logrado obtener para moléculas alifáticas.

Sistemas Binarios

Mezcla binaria: Benceno-Tolueno

- Los resultados predichos presentados en el diagrama densidad- concentración de la mezcla binaria a tres temperaturas diferentes muestran que a altas concentraciones de benceno las estimaciones son mejores en comparación con las realizadas a concentraciones más bajas. A temperaturas de 298.15 y 323.15 K se encuentra un error alrededor de 1-2 % a concentraciones bajas, por otro lado a concentraciones altas encontramos errores cuyos valores rondan del 0.2 al 0.5%. En el caso de 343.15 K las predicciones a bajas

concentraciones presentan una desviación del 0.6 % en lugar del 1% encontrado a temperaturas bajas. Hecho que sugieren un mejor acuerdo con los datos experimentales a temperaturas más altas.

- Las desviaciones encontradas en el diagrama de densidad de concentración muestra los efectos del modelo de tolueno en reproducir el comportamiento termodinámico, esta desviación relación a algunas deficiencias en la transferibilidad de los parámetros para ser usado en moléculas en las cuales no se llevo a cabo el ajuste, ya que estos parámetros provienen de la optimización tanto del benceno (CH) como del p-xileno (C). O a su vez puede relacionarse también a la falta de las contribuciones electrostáticas en el modelo que puede provocar una mala descripción consistente de la estructura de las conformaciones locales de la mezcla benceno- tolueno, y como consecuencia de ve afectada la energía total del sistema.
- Los resultados de simulación del diagrama temperatura concentración (Txy) a presión constante, 101.3 kPa, muestran un buen acuerdo con los datos experimentales, especialmente a temperaturas más altas que la relación $T_{\text{Tolueno}}/T_{\text{crítica-tolueno}} \approx 0.6$. Las desviaciones con respecto a los experimentos vienen dadas por las desviaciones encontradas n los sistemas puros.

Mezcla binaria: Benceno-Agua

- Las predicciones para el diagrama densidad concentración a tres temperaturas diferentes, cerca del punto crítico, muestran un mejor acuerdo con respecto a los datos experimentales a concentraciones ricas en agua y ricas en benceno que a fracciones molares intermedias de benceno. Una predicción cualitativa de la densidad ha sido encontrada aplicando el modelo de agua SPC/E, y el AUA-aromáticos para benceno. Las desviaciones observadas pueden estar relacionadas a la ineficiencia inherente de los potenciales en reproducir las propiedades termodinámicas del compuesto puro.
- Una mejor reproducción de propiedades termodinámicas de mezcla implica el mejoramiento del potencial de agua y benceno a través de una metodología de optimización más sofisticada. Aunque se encontró una buena aproximación a los datos experimentales usando el potencial optimizado AUA-aromáticos a altas presiones y temperaturas.
- En el estudio de la mezcla benceno agua, probablemente no es necesario incluir las contribuciones electrostáticas en el potencial anisotrópico de benceno. En principio, experimentalmente se ha encontrado que los efectos relacionados con la formación y destrucción de puentes de hidrógeno no influyen en el comportamiento termodinámico de la mezcla.

Conclusions

This thesis focuses on a detailed analysis of the thermodynamic liquid-vapor equilibrium properties of water, aromatics and their mixtures. In particular, a set of transferable intermolecular parameters has been optimized and evaluated for aromatics systems. An attempt was also made to improve the water potential model to reproduce properties close to the critical point. These potentials have also been applied to estimate mixture properties. Following the specific objectives of this research work, we list the principal conclusions.

Pure Systems

Water

- Although, the simple water model reproduces the hydrogen bond energy or the total potential energy of the system at room conditions, the model is not capable of reproducing the thermodynamic or dynamic properties of water. The critical point of the simple water model can be located around $T^*=4.0$, or in non reduced terms around 360 K.
- In principle, the short-range interactions included in the simple water model pretend to simplify the electrostatic calculation. However, the short-range interactions results in the formation of clusters or aggregates due to the four strong localized interactions. A typical solid-like behavior has been found.
- In conclusion the simple water model based on short-range interactions is highly time consuming and produces an extremely poor estimation of thermodynamic and dynamical properties.
- The optimized parameters using as a starting point the parameters of the well-known SPC/E model better reproduce the experimental critical temperature and density than the one resulted from the TIP4P model.
- Unfortunately, the overall properties of the optimized potentials were found to be poorer than the original models. In particular, the good agreements with experiments for the original SPC/E vanish using the optimized parameters.

Benzene and Aromatics

- We have optimized and tested the transferability of a set of parameters to represent the thermodynamic properties of aromatic compounds such as benzene, toluene, *p*-xylene, *o*-xylene and 135-trimethylbenzene.
- Although the optimization procedure was applied based on two molecules (benzene and *p*-xylene), the prediction of the saturation liquid densities of other aromatic molecules is in good agreement with experimental data. The predictions were achieved over a wide range of temperature including the critical temperature. In general, less than 2-5% and 2-8% error estimations is obtained for the critical temperature and density with respect to aromatic molecules studied.
- The deviations found in the computed saturation pressure, around 8-13% suggest that it may be important to include the electrostatic contribution to the potential. It is known that the electrostatic contributions become more important at liquid or higher densities, where the structure of aromatics clusters are dominated also by the quadrupolar forces
- Additional improvements to the parameters found may be possible by way of a further optimization process, and in particular, better derivative estimations by way of the use of perturbation derivatives following a fluctuation methodology.
- To better reproduce the difference in xylene isomers properties, it is also necessary to include the electrostatic contribution of the molecule
- In general, it is possible to obtain AUA parameters for aromatics in the same way as has been achieved for aliphatic molecules.

Binary Mixtures

Benzene-Toluene binary mixture

- Results for the prediction of the density-concentration diagram, of the binary mixture at three different temperatures, shows that at higher concentrations of benzene the property estimation are better than at lower ones. At temperatures of 293.15 and 323.15 K, an error of around 1% can be found at lower concentrations, otherwise at higher values an error of 0.2- 0.5% is found. In the case of 343.15 K, predictions at lower concentrations present a deviation of 0.6% instead of 1% found at lower temperatures. This fact suggests that better agreement with experimental data would be obtained at higher temperatures.
- The deviations found for the density concentration diagram show the defects of the toluene model in reproducing the thermodynamic behavior. This deviation is probably related to some deficiencies in the transferable potential taking into account that these parameters were obtained from fitting to *p*-xylene thermodynamic properties, or may even be related to the lack of electrostatic contributions having no way to reproduce consistently the benzene-toluene structure of local conformations and as a consequence the total potential energy of the system.

-
- Simulation results, on the temperature-concentration diagram at constant pressure, 101.3 kPa, show good agreement with experimental data, especially at higher temperatures than $T_{\text{toluene}}/T_{\text{critical-toluene}} \approx 0.6$. The deviations with respect to experiment follow from the deviations found for the pure toluene system.

Benzene-Water binary mixture

- Predictions for the density-concentration diagram at three different temperatures, near critical and supercritical conditions, show better agreement with experiments at water-rich and benzene-rich concentrations than results at intermediate benzene mole fractions. A qualitative prediction of density has been found applying the SPC/E water model and the AUA-Aromatics for benzene. Deviations may be related to the inherent inefficiency of potentials to reproduce pure thermodynamic properties.
- In order to better reproduce the thermodynamic behavior of the mixture implies that improvements in the water model potential have to be made by a more sophisticated optimization methodology as well as in case of benzene. Even though a good approximation to experimental data has been found using the AUA-Aromatic potential at high temperatures and pressures.
- In order to study the aromatic-water mixture, it is probably not necessary to include electrostatic contributions to the benzene model. In principle, experimentally it has been found that related electrostatic effects such as the hydrogen-bond formation or destruction do not influence the thermodynamic behavior of the mixture.

Bibliografía

- [1] J. J. Suarez, J.L. Bueno, I. Medina y J. L. Martinez, (1993), *Química e Industria*, Noviembre 1993, 554
- [2] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, (1991), *C&EN special report*. 26
- [3] S. I. Sandler, *Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, Inc. 1994.
- [4] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, B. Rousseau y A. Fuchs, (2000), *J. chem. Phys.*, **112**, 5499
- [5] W.L. Jorgensen, J.D. Madura, and C.J. Swenson, (1984), *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 813
- [6] M.G. Martin and J.I. Siepmann, (1999), *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4508
- [7] R.O. Contreras, P. Ungerer, A. Boutin, A. Fuchs y A. D. Mackie, (2002a), Transferable parameters for an anisotropic united atom intermolecular potential model for benzene. En preparación
- [8] B. Chen and J.I. Siepmann, (2000), *J. Phys. Chem.*, **104**, 8725
- [9] R. O. Contreras, C. E. Nieto, J. Bonet-Ávalos y A. D. Mackie, (2002b), Analysis of the thermodynamic and transport properties of a simplistic modelo of water. En preparación.
- [10] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R.W. Impey y M. L. Klein, (1983), *J. Chem. Phys.*, **79**, 926
- [11] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera y T. P. Straatsma, (1987), *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269
- [12] S. Toxvaerd, (1990), *J.Chem., Phys.*, **93**, 4290
- [13] S. Toxvaerd, (1997), *J.Chem., Phys.*, **107**, 5197
- [14] E. Bourasseau y P. Ungerer, comunicación personal
- [15] N.B. Wilding, (2001), *Cond. Mat.*, **1**, 1;

-
- [16] A.M. Ferrenberg and R.H. Swendsen, (1988), *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2635
- [17] A.M. Ferrenberg and R.H. Swendsen, (1988), *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1195
- [18] W. L. Jorgensen y D. L. Severance, (1990), *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4768
- [19] J. R. Errington, y A. Z. Panagiotopoulos, (1999), *J. Chem. Phys.*, **111**, 9731
- [20] R.O. Contreras, P. Ungerer, A. Boutin, A. Fuchs y A. D. Mackie, (2002c), Transferable parameters for an anisotropic united atom intermolecular potential model for aromatics: application to mixtures. En preparación
- [21] van der Waals, Tesis doctoral, Leiden, The Netherlands (1873)
- [22] O. Redlich y N. J. S. Kwong, (1949), *Chem. rev.*, **44**, 233
- [23] G. M. Wilson, (1964), *Adv. Cryogen. Eng.*, **9**, 168
- [24] K. S. Pitzer, (1955), *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3427
- [25] K. S. Pitzer, (1977), *ACS Symp. Ser. 60*, Amer. Chem. Soc.
- [26] G. Soave, (1984), *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 357
- [27] D. Y. Peng y D. B. Robinson, (1976), *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**, 59
- [28] G. Schmidt y H. Wenzel, (1980), *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1503
- [29] A. Harmens y H. Knapp, (1980), *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **19**, 291
- [30] G. Heyen, *Proceeding of the 2th International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in Chemical Industry* (1980)
- [31] N.C. Patel y A.S. Teja, (1982), *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 463
- [32] R. Stryjek y J. H. Vera, (1986), *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 334
- [33] Z. Xu y S. I. Sandler, (1987), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 601
- [34] M. Thiesen, (1885), *Ann. Phys. Chem.*, **24**, 467
- [35] H. K. Kamerlingh Onnes, (1901), *Archives Néerlandaises*, **6**, 874
- [36] J. A. Beattie y O. C. Bridgeman, (1928), *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **63**, 229
- [37] M. Benedict, G. B. Webb y L. C. Rubin, (1940), *J. Chem. Phys.*, **8**, 334
- [38] J. Joffe, (1949), *Chem. Eng. Prog.*, **45**, 160
- [39] J. B. Opfell, B. H. Sage y K. S. Pitzer, (1956), *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2069
- [40] U. Sievers y S. Schulz, (1980), *Fluid phase. Equil.*, **5**, 35
- [41] G. M. Wilson, (1964), *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127
- [42] H. Renon and J. M. Prausnitz, (1968), *AIChE. J.*, **14**, 135
- [43] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, (1975), *AIChE. J.*, **21**, 116 Entre 2.36
- [44] R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of gases and liquids*, McGraw-Hill (1986)
- [45] K. G. Joback, Tesis de Máster, M. I. T., Cambridge, Mass. (1982)

-
- [46] J. Schwartzentruber y H. Renon, (1989), *Fluid Phase Equil.*, **52**, 175
- [47] J. Schwartzentruber y H. Renon, (1989), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1049
- [48] A. Fredenslund, R.L. Jones, and J.M Prausnitz, (1975), *AIChE. J.*, **21**, 1086 y 2.37
- [49] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, HarperCollinsPublishers, New York 1973
- [50] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of liquids*; Oxford University Press: Oxford, 1987
- [51] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*, Academic Press, California, 1996
- [52] P. Padilla y S. Toxvaerd, (1997), *J.Chem., Phys.*, **107**, 5197
- [53] E. Bourasseau, P. Ungerer, A. Boutin, (2002), *J. Phys. Chem.*, **106**, 5483
- [54] J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, New Jersey, 1969
- [55] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press, San Diego CA., 1992
- [56] N. A. Busch, M. S. Wertheim, Y. C. Chiew and M. L. Yarmush, (1994), *J. Chem. Phys.*, **101**, 3147
- [57] D. M. Tsangaris and J.J de Pablo, (1994), *J.Chem.Phys.* **101**, 15
- [58] G. E. Norman y V. S. Filinov, (1969), *High Temp. (USSR)*, **7**, 216
- [59] A. Z. Panagiotopoulos y R.C. Reid, (1986), *ACS Symp. Ser.*, **300**, 571 (1986)
- [60] D.A. Kofke, (1993), *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149
- [61] Chen and J.I. Siepmann, (2001), *J. Phys. Chem.*, **105**, 11275
- [62] B. Chen, J.I. Siepmann, K.J. Oh, and M.L. Klein, (2001), *J. Chem. Phys.*, **115**, 10903
- [63] J. S. Rowlinson y B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford Science Publications, Oxford University, New York, 1982
- [64] Nezbeda, (1997), *J.Molec. Liq.*, **73-74**, 317
- [65] E. A. Muller y K. E. Gubbins, (1995), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3662
- [66] Wertheim, (1984), *M. S. J. Stat. Phys.* **35**, 19
- [67] Wertheim, (1984), *M. S. J. Stat. Phys.* **35**, 35
- [68] C. L. McCallum, T. J. Bandosz, S. C. McGrother, E. A. Muller y K. E. Gubbins, (1999), *Langmuir*, **15**, 533
- [69] H. J. C. Berendsen, J. P. Postma, W. F. von Gunstare, y J. Hermans, en *Intermolecular Forces*, editado por B. Pullman (Reidel, Dordrecht, Holland, 1981), p. 331
- [70] J.R. Errington and A.Z. Panagiotopoulos, (1998), *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7470

-
- [71] W. L. Jorgensen y J. D. Madura, (1985), *Mol. Phys.*, **56**, 1381
- [72] J. D. Bernal y R. H. Fowler, (1933), *J. Chem. Phys.* **1**, 515
- [73] L. X. Dang y T. M. Chang, (1997), *J. Chem. Phys.*, **106**, 8149
- [74] A. A. Chialvo y P. T. Cummings, (1997), *J. Chem. Phys.*, **105**, 8274
- [75] J. Brodholt, M. Sampoli y R. Vallauri, (1995), *Mol. Phys.*, **86**, 149
- [76] F. H. Stillinger y A. Rahman, (1974), *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545
- [77] M. W. Mahoney y W. L. Jorgensen, (2000), *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910
- [78] Morrison, R.T, y Boyd R.N, Química orgánica, versión en español de Fiedler P. revisada por Rock. C., Ed. Addison-wesley Iberoamericana, 1990, México.
- [79] J. P. Gallivany y D. A. Dougherty, (1999), *Org. Lett.*, **1**, 103
- [80] J. C. Ma, y D. A. Dougherty, (1997), *Chem. Rev.*, **97**, 130
- [81] <http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/benzene.html?http://www.oshaslc.gov/SLTC/benzene/index.html>
- [82] D. J. Evans. y R. O. Watts, (1976), *Mol. Phys.* **32**, 1
- [83] D. J. Evans y R. O. Watts (1976), *Mol. Phys.* **31**, 83
- [84] M Claessens, M. Ferrario, y J.-P. Ryckaert, (1983), *Mol. Phys.*, **50**, 217
- [85] W.L. Jorgensen, y J. Tirado-Rives., (1988), *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657
- [86] W.L. Jorgensen, y J. Briggs, (1989), *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4190
- [87] W.L. Jorgensen, J. Briggs, y M. L. Contreras, (1990), *J. Phys. Chem.*, **94**, 1683
- [88] A. H., Narten, (1977), *J. Chem. Phys.*, **67**, 2102
- [89] W. L. Jorgensen, E. R. Laird, T.B. Nguyen, y J. Tirado-Rives, (1993), *J. Comp. Chem.*, **14**, 206
- [90] W. L. Jorgensen y T. B. Nguyen, (1993), *J. Comp. Chem.*, **14**, 195
- [91] G. D. Smith, y R. L Jaffe., (1996), *J. Phys. Chem.*, **100**, 9624
- [92] W. S. D. E Williams., y T. L. Starr, (1977), *Comput. Chem.*, **1**, 173
- [93] O. Engkvist, P. Hobza, H. L. Selzle, y E.W. Schlag, (1999), *J. Chem. Phys.*, **112**, 5758
- [94] K. Yokoi, y T. Nishikawa, (1997), *Mol. Phys.*, **90**, 705
- [95] J. W. Shroer y P.A. Monson, (2000), *J. Chem. Phys.*, **112**, 8950
- [96] J. W. Shroer y P.A. Monson, (2001), *J. Chem. Phys.*, **114**, 4124
- [97] R. E. Randelman, G. S. Grest, y M. Rdosz., (1989), *Fluid Phase. Equil.*, **53**, 143
- [98] P. Linse, (1984), *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5425
- [99] M. I. Cabaco, Y. Danten, M. Besnard, Y. Guissani, y B. Guillot, (1997), *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 6977
- [100] A. A. Khare, y G.C. Rutledge, (1999), *J. Chem. Phys.*, **110**, 3063

-
- [101] A. A. Khare, y G.C. Rutledge, (2000), *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 3639
- [102] M. G. Martin, y J. I. Siepmann, (1998), *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 2569
- [103] B. Chen, y J. I. Siepmann, (1999), *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 5370
- [104] B. Chen, J. Xing, y J. I. Siepmann, (2000), *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 2391
- [105] C. D. Wick, M. G. Martin, y J. I. Siepmann, (2000), *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 8008
- [106] A. Friedrich y R. Lustig, (1996), *J. Chem. Phys.*, **105**, 9597
- [107] A. Friedrich y R. Lustig, (2002), *J. Mol. Liq.*, **98-99**, 241
- [108] B. D. Smith y R. Srivastava, Thermodynamics of pure compounds: Hydrocarbons and ketones, Elsevier, New York, 1986.
- [109] J. Gmehling, (1985), CODATA Bulletin, **58**, 56
- [110] A.A. Mamedov, G.M. Panchenkov, (1955), *Zh. Fiz. Khim.*, **29**, 1204
- [111] S. Sawamura, K. Kitamura y Y. Tanaguchi, (1989), *Am. Chem. Soc.*, **93**, 4931
- [112] J. F. Connolly, (1966), *J. Chem. Eng. Data*, **1**, 13
- [113] J. G. Roof, (1970), *J. Chem. Eng. Data.* **15**, 301
- [114] O. Pfohl, P. Avramova y G. Brunner, (1997), *Fluid Phase Equil*, **141**, 179
- [115] K. Chandler, B. Eason, C. L. Liotta y C. A. Eckert, (1998), **37**, 3515
- [116] G. Graziano y B. Lee, (2001), *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 10367
- [117] I.M. Abdulagatov, A. R. Bazaev y A.E. Ramazanov, (1993), **14**, 231
- [118] S. Furutaka y S. Ikawa, (2000), *J. Chem. Phys.*, **113**, 1942
- [119] G. I. Makhatadze y P. L. Privalov, (1994), *Biophys. Chem.*, **50**, 285