



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN DE LA DISOLUCIÓN
DE CLORO EN AGUA.**

TESIS QUE PRESENTA

MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

(FISICOQUÍMICA)

1997

M-252783



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Integrantes del jurado:

Presidente:	Dr. Iván Ortega Blake
Primer Vocal:	Dr. Miguel Costas Basín
Segundo Vocal:	Dr. José Alejandro Ramírez
Tercer Vocal:	Dra. Ana Laura Benavides Obregón
Secretario:	Dr. Reynaldo Sandoval González
Primer Suplente:	Dr. Humberto Saint-Martin Posada
Segundo Suplente:	Dr. Luis Miguel Trejo Candelas

Este trabajo se realizó en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de la Dra. María Eugenia Costas Basín. El trabajo de cómputo se realizó con equipo del Departamento de Física y Química Teórica y de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico de la UNAM.

*A Diléa e Milton
Ondina e Enéas
e a Joaquim*

Gracias María Elena. Tu amor, cariño y paciencia me dieron la tranquilidad que necesitaba para alcanzar mis objetivos. Gracias María Eugenia. Si quieren saber como orientar un alumno, ella les puede decir. Gracias a los Peña, particularmente a las Estrellas. Ustedes me proporcionaron una familia y todo lo que eso significa. Obrigado Antonio. O seu apoio aí no Brasil foi fundamental.

Mis agradecimientos a Salgema Indústrias Químicas y al CNPq (Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico) por el apoyo financiero y a la UNAM, por proporcionar todos los recursos que necesité para llevar a cabo este trabajo.

Obrigado por tudo Joaquim.

Resumen

En este trabajo hemos utilizado el método de Monte Carlo en el conjunto de Gibbs para calcular las propiedades del sistema agua - cloro molecular. El objetivo principal fue predecir cuantitativamente el comportamiento anormal de las soluciones acuosas de sustancias apolares, tales como la baja solubilidad y muy bajas entalpías y entropías de solución, cuando se comparan con los disolventes orgánicos. El trabajo fue dividido en tres fases principales: selección de los potenciales intermoleculares $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ y Cl_2-Cl_2 ; desarrollo del método de simulación (Monte Carlo en el conjunto de Gibbs) para las sustancias puras y simulación de las mezclas.

En la primera parte, buscamos en la literatura los potenciales para estos compuestos. Para el agua, entre los innumerables potenciales disponibles, seleccionamos el desarrollado por Rick y colaboradores (*J. Chem. Phys.* **101**, 6141-6155, 1994). En este potencial (TIP4Pfq, TIP4P con cargas fluctuantes), que es una modificación del ampliamente utilizado TIP4P, las cargas puntuales cambian su magnitud en respuesta al campo eléctrico al cual están sometidas. El cambio obedece al principio de igualación de electronegatividades de Sanderson. Los motivos por los cuales escogimos este modelo fueron su simplicidad numérica y su capacidad para simular la polarización de las moléculas de agua. En el caso del Cl_2 , utilizamos el mismo concepto de cargas fluctuantes y modificamos el potencial Lennard-Jones con 2 centros (LJ2C, Singer *et. al*, *Molec. Phys.* **33**(6), 1757-1795, 1977). La modificación exigió la determinación de un parámetro adicional el cual ajustamos a la polarizabilidad experimental del Cl_2 .

Definidos los potenciales, utilizamos el método de Monte Carlo en el conjunto de Gibbs (Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813-826, 1987) para determinar las propiedades de coexistencia de los compuestos puros. Como las moléculas representadas por potenciales con cargas fluctuantes presentan grados de libertad adicionales (magnitud de las cargas), tuvimos que desarrollar las ecuaciones necesarias para el cálculo de la energía total y adaptarlas al método de Monte Carlo.

Para el agua, calculamos las propiedades de coexistencia líquido - vapor de 298.15 a 373.15 K. Además, calculamos los coeficientes viriales y constantes dieléctricas como funciones de temperatura. Los resultados concuerdan con los datos experimentales, pero encontramos que las predicciones empeoran con el aumento en la temperatura. Seguimos el mismo procedimiento con el Cl_2 , y la concordancia con los datos experimentales fue excelente, lo que nos permitió predecir el punto crítico líquido - vapor.

Finalmente calculamos las propiedades de la mezcla $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Utilizamos las reglas de mezclado de Lorentz - Berthelot para calcular los parámetros característicos de la interacción cruzada. Utilizamos los valores de solubilidad calculados para determinar las propiedades estándares de solución (entalpía, energía libre de Gibbs y entropía). A 298.15 K obtuvimos la energía libre experimental. Sin embargo, mostramos que esta concordancia fue fortuita, pues la entalpía y entropía de solución fueron subestimadas. Si bien no obtuvimos concordancia exacta con los datos experimentales, los resultados presentaron las magnitudes experimenta-

les. Creemos que las discrepancias tienen origen en las reglas de mezclado utilizadas.

Realizamos un análisis de la estructura de la solvatación. Calculamos las funciones de distribución O-Cl y H-Cl y observamos que el plano HOH se orienta tangencialmente a las moléculas de cloro. Calculamos también los promedios del número de puentes de hidrógeno por molécula y del momento dipolar del agua como función de la distancias a un átomo de cloro. Estas curvas presentaron un comportamiento periódico. Esto indica que a una temperatura superior al punto de congelamiento del agua TIP4Pfq (punto donde el número de puentes de hidrógeno por molécula es cuatro) podría formarse el hidrato, fenómeno que se observa experimentalmente.

Abstract

In this work, we have employed the Monte Carlo method in the Gibbs ensemble in order to calculate the properties of water - molecular chlorine mixtures. Our main goal was to quantitatively predict the anomalous behavior of aqueous solutions of nonpolar molecules (low solubilities and very low enthalpy and entropy, when compared to organic solvents). The study was divided in three main steps: selection of H₂O-H₂O and Cl₂-Cl₂ intermolecular potentials, development of the simulation methods (Gibbs ensemble Monte Carlo) for the single compounds and simulation of the mixtures.

In the first part, we searched for published intermolecular potentials for these species. For water, among a large amount of available potentials, we selected the one developed by Rick *et al.* (*J. Chem. Phys.* **101**, 6141-6155, 1994). This potential (TIP4Pfq, TIP4P with fluctuating charges) is a modification of the well known TIP4P, and for which the punctual charges change their values in response to the electric field they feel. The changes obey the Sanderson principle of electronegativity equalization. We choose this potential because of its numerical simplicity and its ability to simulate water polarization. For Cl₂, we used the same fluctuating charges concept, modifying the "two Lennard-Jones centers" potential (LJ2C, Singer *et al.*, *Molec. Phys.* **33**(6), 1757-1795, 1977). The new potential has one new parameter, which was adjusted to fit the experimental Cl₂ polarizability.

With the selected potentials, we made use of Monte Carlo method in the Gibbs ensemble (Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* **61**, 813-826, 1987) in order to determine the liquid-vapor coexistence properties of the pure substances. As the potentials have new degrees of freedom (the charges values), we had to derive the equations needed to calculate the total energy and to adapt them to the Monte Carlo method.

For water, we calculated the liquid-vapor coexistence properties from 298.15 to 373.15K. Moreover, we determined the virial coefficients and dielectric constants as a function of temperature. The agreement between our results and the experimental values was good, but we observed that it get worse as temperature increases. We followed the same procedure for Cl₂. The agreement was excellent, giving us the possibility of foreseeing the liquid-vapor critical point.

Finally, we calculated the properties of Cl₂ - H₂O mixture. We employed the Lorentz - Berthelot combining rules to estimate the characteristic parameters of the cross interactions. The calculated solubilities were used in the determination of the standard properties of solution (enthalpy, Gibbs free energy and entropy). At 298.15 K we obtained the experimental free energy of solution. However, the calculated enthalpy and entropy of solution showed that the agreement was fortuitous, since both were underestimated. Nevertheless, the calculated values have the same magnitude as those experimentally observed. We believe that the differences on figures came from the combining rules used.

We tried to explain the results in terms of structural arguments. We built the radial distribution functions for the pairs O-Cl and H-Cl and we saw that the HOH plane is oriented tangentially to the chlorine molecule. We also calculated the average number of hydrogen bonds per water molecule and its dipole moment as a function of the minimum distance to a Cl atom. These curves show a periodic behavior. This indicates that at some temperature above the model's freezing point (the temperature where the water TIP4Pfq has a coordination number of 4), the hydrate could be formed, a phenomenon that is experimentally observed.

Índice

1. Introducción	1
2. Termodinámica del equilibrio gas - líquido	5
3. Simulación en el conjunto de Gibbs	8
3.1 Conjunto de Gibbs (CG) - caracterización y movimientos	9
3.1.1 Desplazamiento	10
3.1.2 Cambio de volumen.....	11
3.1.3 Cambio de fase	12
3.2 Función de Partición del CG.....	16
3.3 Representando la fase gaseosa por una ecuación de estado.....	17
3.4 Potenciales químicos en el conjunto NpT	19
4. Potenciales con cargas fluctuantes	22
4.1 Agua.....	23
4.2 Cloro.....	25
4.3 Interacciones agua - cloro.....	26
4.4 Energía total.....	27
4.5 Correcciones debidas a fuerzas de largo alcance. Sumas de Ewald	29
4.6 Costo computacional.....	32
5. Simulaciones y resultados	33
5.1 Agua.....	33
5.1.1 Coeficientes viriales	33
5.1.2 Conjunto de Gibbs NVT	35
5.2 Cloro.....	41
5.2.1 Coeficientes viriales	41
5.2.2 Conjunto de Gibbs NVT	42
5.3 Mezclas	48
5.3.1 Detalles de las simulaciones	49
5.3.2 Solubilidades y propiedades molares parciales.....	50
5.3.3 Propiedades estructurales de las soluciones	54

<i>6. Comentarios finales</i>	<i>59</i>
<i>Apéndice I - Parámetros</i>	<i>61</i>
<i>Apéndice II - Cálculo de los coeficientes viriales</i>	<i>63</i>
<i>Apéndice III - Puentes de Hidrógeno</i>	<i>65</i>
<i>Apéndice IV - Predisposición configuracional</i>	<i>66</i>
<i>Apéndice V - Algoritmo del método MCGG NpT</i>	<i>68</i>
<i>Referencias</i>	<i>78</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>83</i>
<i>Lista de Tablas</i>	<i>84</i>
<i>Artículos</i>	<i>85</i>

1. Introducción

La termodinámica estadística, con las hipótesis formuladas por Gibbs en el siglo pasado, es hoy la teoría aceptada para relacionar las propiedades observables de la materia con el comportamiento de sus constituyentes elementales. De la misma forma que provee métodos para esta correlación, muestra que aún se está lejos de poder determinar analíticamente las propiedades macroscópicas de la materia. Las herramientas matemáticas disponibles, con excepción de algunos pocos casos (el gas ideal, por ejemplo), no posibilitan la obtención de soluciones exactas en casos donde el número de variables son del orden de 10^{23} , aunque sean sistemas de naturaleza aparentemente trivial, como un vaso de agua.

La experimentación es aún la opción más confiable para obtener los parámetros necesarios para caracterizar un sistema termodinámico. Esta afirmación puede parecer obvia y sin ninguna relevancia. Sin embargo, algunas mediciones no se pueden hacer directamente. Por ejemplo, ¿cómo medir la solubilidad del cloro molecular en agua si éste, al solubilizarse, se descompone en otras especies que, a la vez, afectan la propia solubilidad del cloro? Tal experimento no es posible simplemente porque una solución binaria $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$ no ocurre sin la presencia de los productos de la descomposición parcial del Cl_2 . Debe emplearse alguna teoría para poder inferir el valor de esta propiedad o para determinar condiciones donde la presencia de otras especies prácticamente no afecten esta solubilidad.

Por otro lado, las técnicas de simulación molecular (simulación numérica del comportamiento de un sistema de moléculas) del equilibrio de fases alcanzaron ya una madurez suficiente como para utilizarlas masivamente en el cálculo del equilibrio líquido vapor de sistemas en condiciones lejanas al punto crítico. Una restricción importante se debe a la complejidad y precisión del potencial intermolecular, haciendo que la simulación de un sistema sea mas o menos viable y mas o menos exacta. La simulación molecular puede ser vista como una etapa intermedia entre la experimentación real y los modelos fenomenológicos de solución²⁷ con una gran ventaja sobre estos últimos: cuando es aplicable, necesita un número menor de aproximaciones, lo que la hace más general, cubriendo un intervalo de condiciones mayor. La figura 1.1 presenta un esquema donde se muestran los tres niveles mencionados para la solución de un problema de equilibrio de fases.

En este trabajo nos propusimos estudiar soluciones acuosas del gas cloro. La importancia del agua como disolvente es evidente. Gran parte de las reacciones bioquímicas se dan en medio acuoso de la misma forma que muchos procesos industriales utilizan el agua como medio para la realización de reacciones químicas. De particular importancia son los procesos que involucran la solubilización de un gas ligero en este disolvente. La oxigenación de la sangre (natural o artificialmente en aparatos de respiración artificial), las lluvias ácidas (disolución de gases atmosféricos como el SO_2 , NO_2 y CO_2) son algunos ejemplos en donde se lleva a cabo la solubilización de un gas en una solución acuosa. Pollak³⁴ presenta algunos procesos que se basan en este fenómeno.

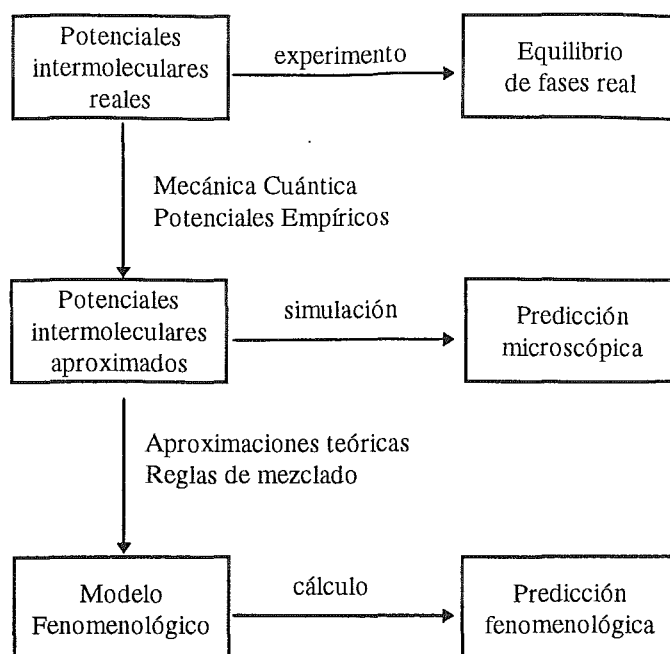


Figura 1.1 - Niveles de determinación del equilibrio de fases. En este trabajo utilizamos las técnicas representadas en el segundo nivel para solucionar un problema de equilibrio de fases. Adaptado de la referencia 27.

El agua como disolvente presenta propiedades muy particulares y anómalas, normalmente asociadas a la formación en fase condensada de una red de puentes de hidrógeno. La figura 1.2 resalta tal comportamiento anómalo en el caso de la solubilización del gas Xe. Algunas teorías, como el efecto hidrofóbico o “scaled particle theory”, proporcionan solamente aspectos cualitativos pero son incapaces de predecir cuantitativamente las diversas magnitudes involucradas. La ausencia de una teoría molecular que explique satisfactoria y completamente las soluciones acuosas^{3,55} ha impulsado un gran esfuerzo por entender el comportamiento de tales soluciones partiendo de técnicas a primeros principios, basadas en las mecánicas cuántica y estadística.

Algunos intentos de predicción de la solubilidad de gases en agua con la utilización de técnicas de simulación molecular, pueden ser encontrados en la literatura^{31,50}. La mayor parte de lo publicado sobre el tema, sin embargo, se concentra en aspectos cualitativos y estructurales del arreglo agua - soluto, sin la preocupación por determinar las propiedades de las fases en equilibrio. Uno de los obstáculos para la determinación directa del equilibrio gas - líquido de soluciones acuosas es la falta de una expresión para el potencial agua - agua que reproduzca todas las peculiaridades microscópicas de este compuesto y cuya utilización numérica en las técnicas de simulación molecular del equilibrio de fases sea viable. Cabe resaltar que esta última restricción se debe a la capacidad de cómputo de las actuales máquinas, puesto que se encuentran publicados potenciales agua - agua^{4,38} basados en cálculos cuánticos que incorporan efectos de varios cuerpos y que predicen con relativa precisión las propiedades macroscópicas del agua. Desafortunadamente, dada su complejidad numérica, su utilización en el cálculo de equilibrios de fases no es aún viable. Para que se tenga una idea, el costo computacional de un

movimiento de inserción o remoción de una molécula de una fase densa es equivalente al costo de un desplazamiento en el interior de esta fase. En simulaciones de Monte Carlo en el conjunto gran canónico con moléculas sencillas (esféricas, con potenciales del tipo Lennard - Jones) se recomienda¹ que los números de desplazamientos, inserciones y remociones sean iguales para que la convergencia de la simulación sea satisfactoria. Esto significa que el tiempo de cómputo aumenta por un factor de 3, cuando se compara con una simulación en el conjunto canónico. Tomando como ejemplo un potencial con dependencia orientacional, la eficiencia de las transferencias (número de transferencias aceptadas por ciclo de desplazamientos, inserciones y remoción) disminuirá, ya que muchas orientaciones en una posición de inserción no son favorables. El aumento en tiempo de cómputo para un mismo criterio de convergencia será mayor. Cada grado de libertad adicional implica simulaciones más costosas. Para el agua SPC/E en el conjunto gran canónico a 298.15 K, Shelley y colaboradores⁴¹ recomiendan un número entre 10 y 100 intentos de inserción/remoción por cada desplazamiento, lo que implica en procesos de 10 a 100 veces más caros que una simulación NVT.

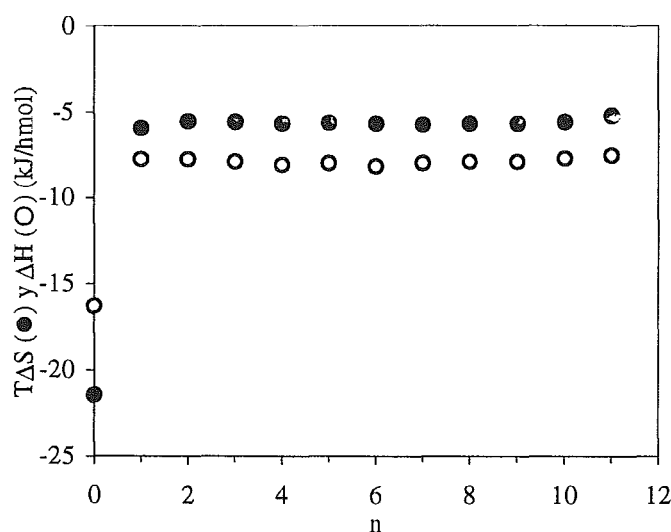


Figura 1.2 - Entalpías y entropías estándar de solución de Xe en la serie homóloga de n-alcanos³. El agua corresponde a $n = 0$. El comportamiento anómalo del agua se hace notar no solo por desviarse de la curva de tendencia, pero también por la mayor importancia del término entrópico en la energía libre de solución.

Este trabajo concentrará su atención en el segundo nivel presentado en la figura 1.1, es decir, partir de potenciales intermoleculares semiempíricos y simular el comportamiento de mezclas compuestas por agua y cloro. El criterio para la elección del gas a estudiar fue básicamente su simplicidad en lo que se refiere a estructura y consecuentemente a los potenciales intermoleculares. Esto no significa que los resultados aquí obtenidos no tienen generalidad y que para gases con características muy distintas sería necesario empezar del cero. Al contrario, se estudió una clase de potenciales intermoleculares con fundamento químico (potenciales con carga

de magnitud fluctuante) que, de forma inmediata, puede ser adaptado a otros tipos de compuestos. Este potencial fue empleado en el estudio de las propiedades del agua pura a 25°C con relativo éxito³⁶. Fue investigada la posibilidad del empleo de este modelo para la predicción de las propiedades macroscópicas de sistemas gas - líquido y de la estructura microscópica agua - soluto.

En la sección 2 se mostrarán las ecuaciones de la termodinámica de sistemas en equilibrio de fases, con especial énfasis al caso particular de soluciones diluidas de gases, objeto de estudio en este trabajo. En la sección 3 se hablará de las técnicas de simulación molecular, particularmente de la técnica del conjunto de Gibbs, empleada en este trabajo para la solución del problema del equilibrio de fases. Enseñaremos en este capítulo las ecuaciones en que se basaran los programas de simulación desarrollados. En la sección 4 se discutirá sobre los potenciales intermoleculares empleados, pieza determinante de las propiedades microscópicas en los sistemas de estudio y de los resultados de las simulaciones. La sección 5 está dedicada a la presentación y comparación de los resultados obtenidos con valores de origen experimental. Se presentarán también los detalles de las simulaciones y una discusión de las premisas de cálculo. En la sección 6, finalmente, se discutirán críticamente los resultados y las perspectivas de utilización del método propuesto en sistemas diferentes de los aquí estudiados.

2. Termodinámica del equilibrio gas - líquido

En este capítulo serán presentadas brevemente las ecuaciones de la termodinámica clásica que permitirán correlacionar o validar los resultados obtenidos con los métodos propuestos en esta tesis. En este sentido, la variable clave para correlación de datos de equilibrio gas - líquido es la constante de Henry (o su equivalente, el parámetro de solubilidad) que, como será visto, es de relativamente fácil determinación experimental y está relacionada con otras propiedades volumétricas y calorimétricas del proceso de disolución. Wilhelm y colaboradores⁵⁵, en un artículo de revisión, presentan una discusión más profunda de la termodinámica de la disolución de gases en agua a bajas presiones, con datos experimentales y correlaciones empíricas.

Las condiciones para que un sistema compuesto por dos fases esté en equilibrio termodinámico pueden ser representadas matemáticamente por las siguientes expresiones:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} \quad (2.1)$$

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} \quad (2.2)$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (2.3)$$

donde T , p y μ son temperatura, presión y potencial químico, respectivamente. Los superíndices representan las fases y el subíndice en el potencial químico se refiere a las especies presentes en el sistema. Tales relaciones son exactas y, en principio, son suficientes para la determinación de todas las propiedades del sistema en cuestión. Sin embargo, la termodinámica clásica no puede proveer directamente la forma funcional del potencial químico y su dependencia de la composición del sistema. La información necesaria para el cálculo del potencial químico (o de las funciones directamente relacionadas con él, como la fugacidad o actividad) normalmente se obtiene experimentalmente y se correlaciona a partir de un modelo molecular.

El potencial químico suele ser expresado indirectamente a partir de funciones auxiliares, como por ejemplo el coeficiente de fugacidad de la fase vapor y el coeficiente de actividad de la fase líquida. Tales funciones proporcionan una medida de la desviación del sistema de un estado de referencia arbitrario. En un sistema gas - líquido un posible y conveniente estado de referencia para la fase gaseosa es el gas ideal a la misma temperatura del sistema. Para la fase líquida, dependiendo de la naturaleza de la especie, es conveniente la adopción de estados de referencia diferentes.

El estado de referencia usualmente empleado para el componente supercrítico en la fase líquida es el correspondiente a la ley de Henry, es decir, el soluto puro en un líquido hipotético que tiene el mismo potencial químico del soluto a dilución infinita. Este estado de referencia, sin embargo, no es conveniente cuando se trabaja con simulaciones moleculares, ya que es un estado hipotético y su potencial químico no se puede determinar analíticamente a partir de las

ecuaciones de la mecánica estadística. En este trabajo se utilizará como estado de referencia para el Cl_2 en ambas fases, el gas ideal a la densidad del Cl_2 en el equilibrio. Los potenciales químicos del soluto podrán ser escritos como:

$$\mu_2^V(T, p, \mathbf{y}) = \mu_2^{gi}(T, y_2 p) + kT \ln \frac{\hat{f}_2^V}{y_2 p} \quad (2.4)$$

$$\mu_2^L(T, p, \mathbf{x}) = \mu_2^{gi}(T, \rho_2^L kT) + kT \ln \frac{\hat{f}_2^L}{\rho_2^L kT} \quad (2.5)$$

donde k es la constante de Boltzman, ρ el número de densidad y \hat{f}_i^α es la fugacidad en la mezcla del componente i en la fase α . Los superíndices L y V indican la fases líquido y vapor, respectivamente. El subíndice $\underline{2}$ se refiere al soluto.

Sea:

$$\hat{f}_2^L = \frac{\rho_2^L kT}{\gamma_2} \quad (2.6)$$

donde γ_2 se conoce como parámetro de solubilidad. Substituyendo 2.6 en 2.5 y reorganizando:

$$-kT \ln \gamma_2 = \mu_2^L(T, p, \mathbf{x}) - \mu_2^{gi}(T, \rho_2^L kT) \quad (2.7)$$

es decir, el parámetro de solubilidad está directamente relacionado con la variación en el potencial químico en el proceso en cuyo estado inicial es un gas ideal y el final es la solución, como se muestra en la figura 2.1. La conveniencia de utilizar este parámetro reside en el hecho de que el estado de referencia en los métodos de simulación molecular es el gas ideal en la misma densidad del sistema.

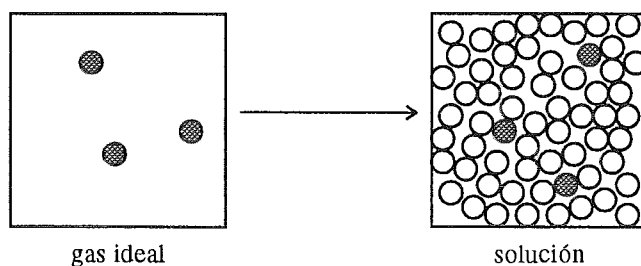


Figura 2.1 - Proceso de solvatación de un gas ideal. El parámetro de solubilidad está directamente relacionado a la diferencia entre las energías libres de Gibbs entre los dos estados.

Como veremos en la sección 3.4 los potenciales químicos que aparecen en la ecuación 2.7 pueden ser calculados en las simulaciones (fase líquida) y de las ecuaciones de la mecánica estadística (gas ideal) y, consecuentemente, al final de las simulaciones tendremos los correspondientes parámetros de solubilidad.

El parámetro de solubilidad está relacionado con la constante de Henry. Ya que en los trabajos experimentales las solubilidades se representan normalmente por esta constante, es conveniente encontrar esta relación. De la condición de equilibrio:

$$\hat{f}_2^L = \hat{f}_2^V = \frac{\rho_2^L kT}{\gamma_2} \quad (2.8)$$

Sea x la fracción molar. En un sistema infinitamente diluido ($x_2 \rightarrow 0$):

$$\rho_2^L \approx x_2 \rho_1^L \quad (2.9)$$

$$\gamma_2 = \frac{x_2 \rho_1^L kT}{\hat{f}_2^V} \quad (2.10)$$

Pero cuando $x_2 \rightarrow 0$:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{x_2}{\hat{f}_2^V} = H_{2,1} \quad (2.11)$$

donde $H_{2,1}$ es la constante de Henry del soluto 2 en el disolvente 1. Entonces:

$$\gamma_2 = \frac{\rho_1^L kT}{H_{2,1}} \quad (2.12)$$

que nos proporciona la relación buscada.

Veamos como se comporta el parámetro de solubilidad si la fase vapor es ideal. La relación entre los potenciales químicos de un gas ideal a diferentes densidades está dada por:

$$\mu_2^{gi}(T, \rho_2^L) = \mu_2^{gi}(T, \rho_2^V) + kT \ln \frac{\rho_2^L}{\rho_2^V} \quad (2.13)$$

Igualando 2.4 con 2.5 (las fases están en equilibrio) y substituyendo 2.6 y 2.13 tendremos:

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\rho_2^L}{\rho_2^V} - \ln \frac{\hat{f}_2^V}{y_2 p} \quad (2.14)$$

De la ecuación 2.14 podemos ver que si el gas en equilibrio es ideal, el parámetro de solubilidad es igual a la razón entre las densidades del soluto en el gas y en el líquido, ya que el último término es nulo. La ecuación 2.14 nos proporcionará también una ruta alternativa para determinar el parámetro de solubilidad, sin necesidad de calcular el potencial químico de las fases en equilibrio.

3. Simulación en el conjunto de Gibbs

El método de Monte Carlo para simulaciones moleculares se basa en el concepto de conjunto formulado por Gibbs. La idea básica es generar configuraciones con probabilidades proporcionales a las dadas por la función de distribución del conjunto en cuestión. Este método fue desarrollado por von Neumann, Ulam y Metrópolis²³ al final de la Segunda Guerra Mundial para estudiar la difusión de neutrones en materiales fisionables. En este capítulo se hará una breve explicación del método específico para su aplicación en el cálculo del equilibrio de fases (conjunto de Gibbs). La descripción detallada de la técnica de Monte Carlo, sus fundamentos y variaciones puede ser encontrada en las referencias 1 y 6.

Antes de abordar directamente el método MCGG (Monte Carlo en el conjunto de Gibbs) vale la pena discutir algunos fundamentos básicos de la técnica de Monte Carlo. De manera general los métodos de Monte Carlo incluyen el cambio de un aspecto configuracional del sistema a la vez. A tales cambios se llamarán movimientos. Una posible forma de gobernar la secuencia de movimientos, de manera que al final de un número finito de éstos las frecuencias de las configuraciones sean proporcionales a sus probabilidades, es obligar a que los movimientos obedezcan la condición de reversibilidad microscópica:

$$\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji} \quad (3.1)$$

donde ρ_i es la probabilidad de que el sistema esté en el estado i y π_{ij} es la probabilidad de que el sistema pase de la configuración i a la j . La condición de reversibilidad microscópica no es una condición necesaria para la convergencia de la cadena, pero si suficiente. Esto implica que si este requisito no se cumple, la cadena puede converger cuando la matriz π cumpla con la condición más general:

$$\rho \pi = \rho \quad (3.2)$$

es decir, la matriz π no debe destruir el equilibrio, representado por la función de distribución ρ . La condición 3.1 garantiza la convergencia de la cadena pues satisface a 3.2.

El problema es cómo determinar los elementos de π . Una posible solución es descomponer los elementos de la matriz de transición en:

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij} f_{ij} \quad (3.3)$$

donde α_{ij} es la probabilidad de intentar el movimiento de la configuración i a la configuración j y f_{ij} es la probabilidad de aceptarlo. Para que 3.1 sea satisfecha, Metrópolis estipuló la siguiente condición para f_{ij} :

$$f_{ij} = \min \left(1, \frac{\rho_j \alpha_{ji}}{\rho_i \alpha_{ij}} \right) \quad (3.4)$$

Por sustitución directa es fácil comprobar que 3.4 cumple con la condición de reversibilidad microscópica.

Como se ha mencionado, los elementos de la matriz implícita de la cadena de estados (α_{ij}) representan la probabilidad de que sea intentado un movimiento entre dos estados específicos. Estos elementos pueden ser descompuestos de la siguiente forma:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^p \alpha_{ij}^0 \alpha_{ij}^f \alpha_{ij}^{pc} \quad (3.5)$$

donde:

α_{ij}^p → probabilidad de intentar un tipo (p) particular de movimiento (ver figura 3.1);

α_{ij}^0 → probabilidad de intentar el movimiento (del tipo p) del estado i para el j , es decir, intentar un movimiento particular entre todos los posibles del tipo p .

α_{ij}^f → probabilidad de no rechazar de inmediato el intento de movimiento. Esta probabilidad estará dada por una condición filtro predictor que, en pocas palabras, predice el éxito del movimiento antes del cálculo del cambio total de energía.

α_{ij}^{pc} → probabilidad de intentar un movimiento cuyas características energéticas son altamente favorables. Este factor será calculado por el método de predisposición configuracional (PC).

En la ecuación que rige la probabilidad de éxito de un movimiento (ecuación 3.4), se puede notar que la razón entre las probabilidades de intentar un movimiento e intentar el movimiento en el sentido opuesto es el factor a ser calculado (además de las probabilidades de las configuraciones en sí). La forma en que serán calculadas estas razones serán desarrolladas en las siguientes secciones.

3.1 Conjunto de Gibbs (CG) - caracterización y movimientos

El llamado conjunto de Gibbs²⁹ es un caso particular de los conjuntos canónico e isotérmico - isobárico. Está caracterizado por tener dos regiones (fases) independientes (las moléculas en las distintas regiones no interactúan) sin interfase. Los movimientos posibles en una simulación son ejemplificados en el diagrama de la figura 3.1.

Las ecuaciones que gobiernan los movimientos en el CG pueden ser deducidas a partir de su función de partición o directamente de las ecuaciones 3.1 a 3.5. En el desarrollo que sigue, elegimos el segundo camino por su claridad con respecto a la forma como deben ser intentados los movimientos, principalmente cuando se trata de una mezcla. De cualquier manera, es importante notar que el CG tiene una función de partición bien definida y que la función de distribución de estados puede ser obtenida directamente de ésta. Las ecuaciones que en seguida serán desarrolladas son referentes al CG NpT. El desarrollo para la forma canónica es análogo.

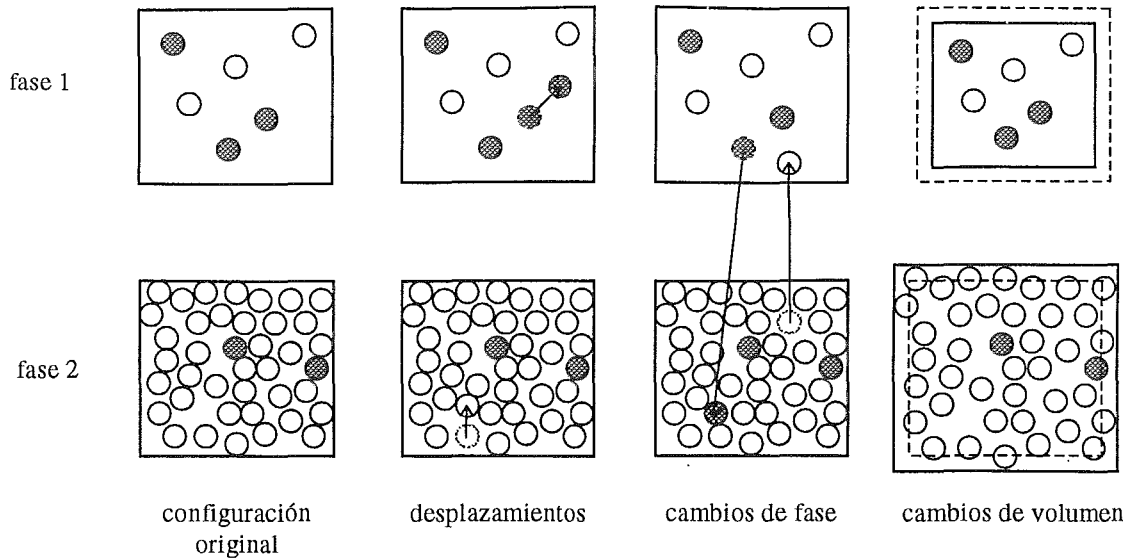


Figura 3.1 - Movimientos posibles en el conjunto de Gibbs. Partiendo de una configuración original, el sistema puede evolucionar según movimientos de desplazamiento en el interior de las fases, entre las fases y cambios de volúmenes de las fases. En la versión NVT, los cambios de volúmenes deben ser simultáneos de tal forma que el volumen total permanezca constante.

El objetivo ahora es calcular los parámetros que determinarán el éxito de un movimiento de acuerdo con la ecuación 3.4. Empecemos por la razón de probabilidades entre un estado j y un estado i . En un sistema NpT tal parámetro está dado por:

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{e^{-\beta(U_j + pV_j)}}{e^{-\beta(U_i + pV_i)}} = e^{-\beta(\Delta U_{ij} + p\Delta V_{ij})} \quad (3.6)$$

donde U_k y V_k son la energía potencial y volumen del sistema en el estado k y $\beta = (kT)^{-1}$. Veamos lo que pasa con la matriz implícita para cada tipo de movimiento representado en la figura 3.1.

3.1.1 Desplazamiento

Supongamos que la probabilidad de intentar un desplazamiento en una fase es α_{ij}^p . La probabilidad de intento del desplazamiento opuesto será:

$$\alpha_{ji}^p = \alpha_{ij}^p \quad (3.7)$$

En consecuencia, la razón entre estas probabilidades será igual a 1.

Si la región donde una molécula será desplazada es muestreada uniformemente al azar, la probabilidad de escoger un punto en esta región es igual a $1/N_R$, donde N_R es igual al número de puntos de la región en cuestión (en una computadora este número, a pesar de muy grande, es

finito). Si el espacio permitido al movimiento inverso tiene el mismo tamaño, la probabilidad de intento de este movimiento será igual y, como en el factor anterior, la razón $\alpha_{ji}^0 / \alpha_{ij}^0$ también es unitaria.

Pasemos a los filtros predictores. La utilización de los mismos en los desplazamientos es contraproducente. Esto se debe al hecho de que en tales movimientos el sistema se perturba solo ligeramente y, por lo tanto, los cambios energéticos son normalmente muy pequeños. Esto significa que la diferencia de energías que aparece en la ecuación 3.6 debe calcularse rigurosamente. Así, en el desplazamiento, el factor α_{ij}^f es igual a uno.

En cuanto a la predisposición configuracional (PC), cabe destacar que aunque no la utilizaremos en los desplazamientos, ella puede ser empleada en tal caso. La idea detrás de este método será mostrada cuando tratemos los cambios de fase y, como veremos, es perfectamente aplicable a desplazamientos.

Como en los desplazamientos no hay cambios de volumen, la expresión final para la probabilidad de éxito de un desplazamiento será:

$$f_{ij} = \min(1, e^{-\beta\Delta U_{ij}}) \quad (3.8)$$

3.1.2 Cambio de volumen

Con la misma argumentación de la sección anterior se puede mostrar que la razón entre la probabilidad de intentar cambiar el volumen en la región \underline{a} de V_{ai} a V_{aj} es igual a la opuesta. Así, para el cambio de volumen:

$$\frac{\alpha_{ji}^p}{\alpha_{ij}^p} = 1 \quad (3.9)$$

La segunda razón (α^0) no es igual a uno. Un cambio de volumen es equivalente al desplazamiento traslacional simultáneo de todas las moléculas. El número de puntos accesibles a cada molécula en el nuevo volumen es proporcional al mismo volumen. Así, la probabilidad de intentar un desplazamiento de una molécula, digamos la número 1, a un determinado punto en el nuevo volumen está dada por:

$$\alpha_{ij1}^0 = \frac{1}{kV_{aj}} \quad (3.10)$$

donde k es una constante de proporcionalidad. La probabilidad de intentar mover la molécula 2 a un punto específico en el nuevo volumen está dada por la misma expresión y así sucesivamente, para todas las moléculas. De esta forma, la probabilidad de intentar un movimiento hacia un volumen V_j estará dada por:

$$\alpha_{ij}^0 = \prod_{n=1}^N \alpha_{ijn}^0 = \left(\frac{1}{cV_{aj}} \right)^{N^{(a)}} \quad (3.11)$$

La constante de proporcionalidad c representa el número de puntos contenidos por unidad de volumen (puede parecer extraño, pero en una simulación numérica este número es finito) y está relacionado con la precisión de punto flotante de una computadora. Para el movimiento inverso:

$$\alpha_{ji}^0 = \left(\frac{1}{cV_{ai}} \right)^{N^{(a)}} \quad (3.12)$$

donde, en consecuencia:

$$\frac{\alpha_{ji}^0}{\alpha_{ij}^0} = \left(\frac{V_{aj}}{V_{ai}} \right)^{N^{(a)}} \quad (3.13)$$

No tenemos conocimiento de filtros predictores o métodos de PC aplicados a movimientos de cambio de volumen. Supondremos que los factores correspondientes son unitarios. La probabilidad de éxito de un cambio de volumen, entonces, puede ser calculada por:

$$f_{ij} = \min \left[1, \left(\frac{V_{aj}}{V_{ai}} \right)^{N^{(a)}} e^{-\beta(\Delta U_{ij} + p\Delta V_{ij})^{(a)}} \right] \quad (3.14)$$

3.1.3 Cambio de fase

En un sistema líquido - vapor en el CG, la inserción de una nueva molécula al líquido es difícil ya que esta fase es muy densa y la probabilidad de traslape es muy alta. Así, muchas veces es conveniente intentar más inserciones del vapor al líquido que remover del líquido al vapor. Shelley y colaboradores⁴¹ mencionan que para el caso del agua a 298.15K esta razón inserción/remoción del líquido debe ser:

$$\frac{\alpha_{ji}^p}{\alpha_{ij}^p} = 10 \text{ a } 100 \quad (3.15)$$

donde el cambio $i \rightarrow j$ corresponde a una transferencia de una molécula del líquido al vapor. Esto significa que deben intentarse de 10 a 100 inserciones en el líquido para cada intento de inserción en el vapor.

Decidida la dirección de la transferencia, hay dos formas de escoger la molécula que pasará a la otra fase (en un sistema multicomponente). La primera forma es elegir una molécula al azar, no importando de qué tipo es. La probabilidad de seleccionar una determinada molécula será igual al inverso del número total de moléculas de la fase origen (fase \underline{a}):

$$\alpha_{ij1}^0 = \frac{1}{n^{(a)}} \quad (3.16)$$

Escogida la molécula, la probabilidad de intentar un movimiento a un punto determinado en la fase destino (fase b) será proporcional al inverso de su volumen, o:

$$\alpha_{ij2}^0 = \frac{1}{kV_b} \quad (3.17)$$

Entonces:

$$\alpha_{ij}^0 = \alpha_{ij1}^0 \alpha_{ij2}^0 = \frac{1}{n^{(a)} kV_b} \quad (3.18)$$

La probabilidad de intentar el movimiento inverso tiene una expresión similar, sólo que el número de partículas entre las cuales se elegirá una es igual al número de moléculas de la fase destino más uno. Entonces:

$$\alpha_{ji}^0 = \frac{1}{(n^{(b)} + 1)kV_a} \quad (3.19)$$

donde, al final:

$$\frac{\alpha_{ji}^0}{\alpha_{ij}^0} = \frac{n^{(a)}V_b}{(n^{(b)} + 1)V_a} \quad (3.20)$$

Supongamos que no se utiliza ningún filtro o PC. Si la razón de intentos de remoción/inserción es igual a uno la expresión para la probabilidad de éxito de una transferencia realizada de la forma descrita sería:

$$f_{ij} = \min \left[1, \frac{n^{(a)}V_b}{(n^{(b)} + 1)V_a} e^{-\beta[(\Delta U_{ij})^{(a)} + (\Delta U_{ij})^{(b)}]} \right] \quad (3.21)$$

Supongamos que, ahora, antes de decidir cual molécula transferir, se elige un tipo (digamos el tipo 1). De forma equivalente, la razón en cuestión será:

$$\frac{\alpha_{ji}^0}{\alpha_{ij}^0} = \frac{n_1^{(a)}V_b}{(n_1^{(b)} + 1)V_a} \quad (3.22)$$

y:

$$f_{ij} = \min \left[1, \frac{n_1^{(a)} V_b}{(n_1^{(b)} + 1) V_a} e^{-\beta [(\Delta U_{ji})^{(a)} + (\Delta U_{ji})^{(b)}]} \right] \quad (3.23)$$

Es importante notar que, a pesar de que la simulación se efectúe en las mismas condiciones $N_1 N_2 p T$, la forma en que se elige la molécula a ser transferida determina la expresión de la probabilidad de éxito del movimiento. El enfoque a seguir, como veremos en seguida, debe ser el segundo. Esto porque, a pesar de que 3.20 satisface el requisito de reversibilidad microscópica, las moléculas se consideraron indistinguibles, lo que no es correcto en un sistema multicomponente.

En cuanto a la utilización de filtros predictores, este es el caso en el que ellos son más útiles, especialmente cuando se trata de la transferencia de una molécula hacia la fase densa. En tales movimientos se puede estimar si la transferencia tendrá éxito o no, antes de que se calcule la energía total relacionada al movimiento. El éxito o fracaso de un movimiento está relacionado con las energías, lo que hace conveniente tratar los elementos de la matriz implícita de forma similar con que se tratan las probabilidades configuracionales en el muestreo de Metrópolis:

$$\alpha_{ij}^f = \min \left(1, e^{-\beta \Delta U_{ij}^f} \right) \quad (3.24)$$

lo que nos lleva a:

$$\frac{\alpha_{ji}^f}{\alpha_{ij}^f} = e^{\beta \Delta U_{ij}^f} \quad (3.25)$$

La selección de la energía característica ΔU_{ij}^f es libre y va a depender de cada caso y de las condiciones del sistema. Shelley y colaboradores⁴¹ propusieron el siguiente filtro para el agua a temperatura ambiente:

$$\beta \Delta U_{ij}^f = \begin{cases} D \left(e^{A(U^f - U^{f0})} - 1 \right) & \text{si } A(U^f - U^{f0}) > 0 \\ 0 & \text{si } A(U^f - U^{f0}) \leq 0 \end{cases} \quad (3.26)$$

donde U^f es la energía de van der Waals (VDW) de la molécula de agua a ser insertada o removida, calculada en la fase líquida. El parámetro D indica la dirección del movimiento (D es 1 si es transferencia del vapor al líquido y -1 si del líquido al vapor). Esto garantiza que:

$$\Delta U_{ij}^f = -\Delta U_{ji}^f \quad (3.27)$$

La energía VDW es una propiedad altamente conveniente para utilizarse como filtro. Es fácil de calcular (para potenciales sitio - sitio) y no tiene dependencia orientacional. Los parámetros A y U^{f0} deben ajustarse de tal forma que las transferencias para las que la energía VDW de inserción sea mayor que un valor predeterminado (determinado en simulaciones previas) la probabilidad de intentar el movimiento sea igual al factor de Boltzman correspondiente. Nótese que el filtro construido de esta forma raramente actuará en un movimiento hacia al vapor.

Un caso muy particular de los filtros se conoce como la técnica del muestreo en el mapa del volumen excluido⁴⁷ (MMVE). En este método, la celda primitiva se divide en subceldas. Si una subcelda contiene el núcleo duro de un sitio molecular, se marca como ocupada. Un intento de inserción de un sitio en una subcelda marcada se rechaza inmediatamente, pues la energía es excesivamente alta.

Si en una transferencia los filtros fueron superados, el último paso antes de calcular detalladamente los cambios energéticos es utilizar la técnica de la PC (esto no impide, sin embargo, que se empleen otros filtros posteriormente). Normalmente en sistemas moleculares, el potencial intermolecular muestra una fuerte dependencia de la orientación de las moléculas. Es conveniente, por lo tanto, que al definir una posición de la molécula en su nueva fase, elegir una orientación favorable. El procedimiento a seguir es generar un conjunto de orientaciones, calcular las energías correspondientes y seleccionar un estado de acuerdo a su probabilidad, lo que nos llevaría a:

$$\alpha_{ij}^{PC} = \frac{e^{-\beta U_j^{PC}}}{\sum_{k=1}^m e^{-\beta U_k^{PC}}} \quad (3.28)$$

donde la suma se efectúa sobre orientaciones generadas aleatoriamente en la fase destino. Para el movimiento inverso:

$$\alpha_{ji}^{PC} = \frac{e^{-\beta U_i^{PC}}}{e^{-\beta U_i^{PC}} + \sum_{k'=1}^{m-1} e^{-\beta U_{k'}^{PC}}} \quad (3.29)$$

La prima en el denominador del lado derecho de 3.29 significa que las configuraciones son generadas ahora en la fase origen. La razón de probabilidades será:

$$\frac{\alpha_{ji}^{PC}}{\alpha_{ij}^{PC}} = \frac{\sum_{k=1}^m e^{-\beta U_k^{PC}}}{e^{-\beta U_i^{PC}} + \sum_{k'=1}^{m-1} e^{-\beta U_{k'}^{PC}}} e^{\beta \Delta U_{ij}^{PC}} \quad (3.30)$$

Las energías U^{PC} no necesitan ser exactamente iguales a las energías intermoleculares rigurosamente calculadas. Sin embargo, para que el método sea efectivo, estas deben ser una buena aproximación. El costo - beneficio es quien dictará la forma de las U^{PC} . En el apéndice IV se hace una exposición de cómo el método de la PC fue empleado en nuestras simulaciones, tanto para el cloro como para el agua.

Finalmente, la probabilidad de éxito de una transferencia de \underline{a} para \underline{b} será:

$$f_{ij} = \min \left\{ 1, \frac{\alpha_{ji}^p}{\alpha_{ij}^p} \frac{n^{(a)} V_b}{(n^{(b)} + 1) V_a} \frac{\sum_{k=1}^m e^{-\beta U_k^{pc}}}{e^{-\beta U_i^{pc}} + \sum_{k=1}^{m-1} e^{-\beta U_k^{pc}}} e^{\beta(\Delta U_{ij} + \Delta U_{ij}^{pc})} e^{-\beta \Delta U_{ij}} \right\} \quad (3.31)$$

3.2 Función de Partición del CG

La función de partición del CG-NpT, en el límite clásico, está dada por:

$$Q_{NpT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{n=1}^N \binom{N}{n} \int_0^\infty dV_L V_L^n e^{-\beta p V_L} \int_0^\infty dV_V V_V^{N-n} e^{-\beta p V_V} \int ds^n d\omega^n e^{-\beta U_L} \int ds^{N-n} d\omega^{N-n} e^{-\beta U_V} \quad (3.32)$$

donde \underline{s} son las coordenadas traslacionales reducidas, $\underline{\omega}$ las coordenadas que definen la orientación de una molécula, N es el número total de moléculas, n es el número de moléculas en la fase líquida y:

$$\Lambda^3 = \frac{V}{q(V, T)} \quad (3.33)$$

donde $q(V, T)$ es la función de partición canónica de una molécula. Para un sistema binario:

$$Q_{NpT} = \frac{1}{N_1! \Lambda_1^{3N_1}} \frac{1}{N_2! \Lambda_2^{3N_2}} \sum_{n_1=1}^{N_1} \binom{N_1}{n_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \binom{N_2}{n_2} \times \int_0^\infty dV_L V_L^{n_1+n_2} e^{-\beta p V_L} \int_0^\infty dV_V V_V^{N_1-n_1+N_2-n_2} e^{-\beta p V_V} \times \int ds_1^{n_1} d\omega_1^{n_1} ds_2^{n_2} d\omega_2^{n_2} e^{-\beta U_L} \int ds_1^{N_1-n_1} d\omega_1^{N_1-n_1} ds_2^{N_2-n_2} d\omega_2^{N_2-n_2} e^{-\beta U_V} \quad (3.34)$$

Las funciones de distribución correspondientes serán proporcionales a:

$$\rho = \frac{N!}{n!(N-n)!} V_L^n V_V^{N-n} e^{-\beta p(V_L+V_V)} e^{-\beta(U_L+U_V)} \quad (3.35)$$

$$\rho = \frac{N_1!}{n_1!(N_1-n_1)!} \frac{N_2!}{n_2!(N_2-n_2)!} V_L^{n_1+n_2} V_V^{N_1-n_1+N_2-n_2} e^{-\beta p(V_L+V_V)} e^{-\beta(U_L+U_V)} \quad (3.36)$$

Hagamos ahora que la probabilidad de intentar un movimiento en una dirección sea igual a la del movimiento opuesto. Para una simulación con las funciones 3.35 y 3.36, la probabilidad de éxito de un movimiento será:

$$f_{ij} = \min\left(1, \frac{\rho_j}{\rho_i}\right) \quad (3.37)$$

Si un movimiento es un desplazamiento, tanto para 3.35 como para 3.36:

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-\beta\Delta U_{ij}} \quad (3.38)$$

que proporciona una probabilidad de éxito igual a 3.8. Para un cambio de volumen en la fase \underline{a} :

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \left(\frac{V_{aj}}{V_{ai}}\right)^{N^{(a)}} e^{-\beta(\Delta U_{ij} + p\Delta V_{ij})^{(a)}} \quad (3.39)$$

que corresponde a 3.14. Para transferencias de moléculas de la fase \underline{a} a la \underline{b} :

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{n^{(a)}V_b}{(n^{(b)} + 1)V_a} e^{-\beta[(\Delta U_{ij})^{(a)} + (\Delta U_{ij})^{(b)}]} \quad (3.40)$$

y

$$\frac{\rho_j}{\rho_i} = \frac{n_1^{(a)}V_b}{(n_1^{(b)} + 1)V_a} e^{-\beta[(\Delta U_{ij})^{(a)} + (\Delta U_{ij})^{(b)}]} \quad (3.41)$$

si la molécula es del tipo 1. Si comparamos las ecuaciones 3.40 y 3.41 con 3.21 y 3.23 vemos que, si la molécula a ser transferida es seleccionada al azar, la probabilidad de éxito es equivalente a la del CG monocomponente! A pesar de que 3.20 cumple con el requisito de reversibilidad microscópica en un sistema multicomponente, la distribución límite no será la del CG multicomponente. Por lo tanto, para tales sistemas, las ecuaciones 3.41 y 3.23 son las que llevarán al equilibrio correspondiente.

3.3 Representando la fase gaseosa por una ecuación de estado

La función de partición del CG-NVT monocomponente puede escribirse como:

$$Q_{NVT} = \sum_{n=0}^N \int_0^\infty dV_1 Q(n, V_1, T) Q(N - n, V - V_1, T) \quad (3.42)$$

Supongamos que la fase 1 es la gaseosa y que conocemos su ecuación de estado:

$$p_1 = p_1(n, V, T) \quad (3.43)$$

Como la energía libre de Helmholtz de exceso puede escribirse como:

$$A - A^{si} = \int_V \left[p(N, V, T) - \frac{NkT}{V} \right] dV = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{Q(N, V, T)}{Q^{si}(N, V, T)} \right] \quad (3.44)$$

entonces:

$$Q_{NVT} = \sum_{n=0}^N \int_0^\infty dV_L Q^{si}(n^{(l)}, V, T) e^{-\beta \int_{V_1}^\infty \left[p(n^{(l)}, V', T) - \frac{n^{(l)}kT}{V'} \right] dV'} Q(N - n^{(l)}, V - V_L, T) \quad (3.45)$$

ó:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \int_0^\infty dV_L V_L^n (V - V_L)^{N-n} e^{-\beta \int_{V-V_L}^\infty \left[p(N-n, V', T) - \frac{(N-n)kT}{V'} \right] dV'} \int ds^n d\omega^n e^{-\beta U_L} \quad (3.46)$$

Nótese que en la ecuación 3.46 se ha resuelto analíticamente la integral configuracional de la fase vapor. Una simulación en el CG, por lo tanto, sólo necesita mover las moléculas en la fase líquida. Esta técnica fue originalmente desarrollada por Tsangaris y colaboradores^{52,53}, que utilizaron las ecuaciones de estado de gas ideal y la virial para probarla. Para estas ecuaciones, la integral que define la energía libre de Helmholtz (ecuación 3.44) puede resolverse analíticamente. En el caso de la ecuación virial, los coeficientes viriales pueden calcularse directamente a partir del potencial intermolecular. Esto significa que no se necesita introducir ningún parámetro empírico adicional a las simulaciones. Si utilizamos la ecuación virial trunca en el segundo término:

$$p = \frac{NkT}{V - NB} \quad (3.47)$$

$$A - A^{si} = -NkT \ln \left(\frac{V - NB}{V} \right) \quad (3.48)$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \int_0^\infty dV_L V_L^n [V - V_L - (N - n)B]^{N-n} \int ds^n d\omega^n e^{-\beta U_L} \quad (3.49)$$

$$\rho(n, V_L, \mathbf{s}, \boldsymbol{\omega}) = \frac{N!}{n!(N-n)!} V_L^n [V - V_L - (N - n)B]^{N-n} e^{-\beta U_L(n, V_L, \mathbf{s}, \boldsymbol{\omega})} \quad (3.50)$$

Esta técnica fue utilizada en la determinación de la curva de coexistencia líquido - vapor del agua pura (ver sección 5.1.2), en la región donde la ecuación virial es aplicable. Los coeficientes viriales del agua, como función de temperatura, fueron calculados a partir del potencial TIP4Pfq, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apéndice II.

3.4 Potenciales químicos en el conjunto NpT

Para poder evaluar el parámetro de solubilidad en la ecuación 2.7 es necesario el conocimiento de los potenciales químicos del soluto en los estados representados en el diagrama de la figura 2.1. Derivemos, primeramente, la expresión del potencial químico de un gas ideal a una presión p . La función de partición NVT de un gas ideal está dada por:

$$Q^{gi}(N, V, T) = \frac{q^N(V, T)}{N!} \quad (3.51)$$

El potencial termodinámico correspondiente es la energía libre de Helmholtz, que está dada por:

$$-\frac{A^{gi}(N, V, T)}{kT} = \ln Q^{gi}(N, V, T) = N \ln q(V, T) - N \ln N + N \quad (3.52)$$

Derivando con respecto a N :

$$-\frac{\mu^{gi}(N, V, T)}{kT} = \ln q(V, T) - \ln N \quad (3.53)$$

Como $q(V, T) = V/\Lambda^3(T)$ y, para un gas ideal, $p/kT = \rho$, entonces:

$$\mu_2^{gi}(T, p = \rho_2^L kT) = kT \ln \Lambda^3 + kT \ln \rho_2^L \quad (3.54)$$

donde los índices fueron incluidos para resaltar que éste es el potencial químico que debemos incluir en la ecuación 2.7. Para completar la información necesaria al cálculo del parámetro de solubilidad nos resta saber la forma de evaluar el potencial químico del soluto hidratado.

La función de partición del CG- $N_1 N_2 pT$ puede escribirse como:

$$Q_{pT}(N_1, N_2) = \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} Q_{pT}^L(n_1, n_2) Q_{pT}^V(N - n_1, N - n_2) \quad (3.55)$$

De forma equivalente, para un sistema con N_2+1 moléculas de soluto:

$$Q_{pT}(N_1, N_2 + 1) = \sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2+1} Q_{pT}^L(n_1, n_2) Q_{pT}^V(N_1 - n_1, N_2 + 1 - n_2) \quad (3.56)$$

Separando el término con $n_2 = N_2 + 1$ de la segunda suma, 3.56 puede reescribirse como:

$$\begin{aligned}
 Q_{pT}(N_1, N_2 + 1) &= \sum_{n_1=0}^{N_1} Q_{pT}^L(n_1, N_2 + 1) Q_{pT}^V(N_1 - n_1, 0) + \\
 &\sum_{n_1=0}^{N_1} \sum_{n_2=0}^{N_2} Q_{pT}^L(n_1, n_2) Q_{pT}^V(N_1 - n_1, N_2 + 1 - n_2)
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

El primer término del lado derecho de 3.57 es una suma sobre todas las configuraciones donde la fase vapor no contiene al componente 2, el soluto, que estaría completamente solubilizado. Considerando que el objeto de estudio es un gas cuya solubilidad es muy pequeña, tal término puede ser despreciado, ya que la probabilidad que tal hecho ocurra es prácticamente nula. Si escribimos:

$$U_V(N_2 + 1) = U_{2V}^+ + U_V(N_2) \tag{3.58}$$

la función de partición de la fase vapor en el término restante estará dada por:

$$\begin{aligned}
 Q_{pT}^V(N_1 - n_1, N_2 + 1 - n_2) &= \frac{1}{\Lambda_1^{3(N_1 - n_1)} (N_1 - n_1)!} \frac{1}{\Lambda_2^{3(N_2 + 1 - n_2)} (N_2 + 1 - n_2)!} \\
 &\times \int_0^\infty dV_V V_V^{N_1 - n_1 + N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta p V_V} \\
 &\times \int ds_1^{N_1 - n_1} d\omega_1^{N_1 - n_1} ds_2^{N_2 + 1 - n_2} d\omega_2^{N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta U_V(N_2 + 1)} \\
 &= \frac{1}{\Lambda_1^{3(N_1 - n_1)} (N_1 - n_1)!} \frac{1}{\Lambda_2^{3(N_2 - n_2)} (N_2 - n_2)!} \frac{1}{\Lambda_2^3 (N_2 + 1 - n_2)} \\
 &\times \int_0^\infty dV_V V_V^{N_1 - n_1 + N_2 - n_2} e^{-\beta p V_V} \\
 &\times \int ds_1^{N_1 - n_1} d\omega_1^{N_1 - n_1} ds_2^{N_2 - n_2} d\omega_2^{N_2 - n_2} ds_2 d\omega_2 e^{-\beta U_{2V}^+} e^{-\beta U_V(N_2)}
 \end{aligned} \tag{3.59}$$

El potencial químico del soluto es igual a:

$$\mu_2 = G(N_1, N_2 + 1) - G(N_1, N_2) = -kT \ln \frac{Q_{pT}(N_1, N_2 + 1)}{Q_{pT}(N_1, N_2)} \tag{3.60}$$

Substituyendo 3.59 en 3.57 y dividiendo entre $Q_{pT}(N_1, N_2)$:

$$\frac{Q_{pT}(N_1, N_2 + 1)}{Q_{pT}(N_1, N_2)} = \frac{1}{\Lambda_2^3} \left\langle \frac{V_V}{N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta U_{2V}^+} \right\rangle_{N_1, N_2, pT} \tag{3.61}$$

donde el potencial químico de 2 puede calcularse como:

$$\mu_2 = kT \ln \Lambda_2^3 - kT \ln \left\langle \frac{V_V}{N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta U_{2V}^+} \right\rangle_{N_1, N_2, pT} \tag{3.62}$$

Si repetimos este procedimiento, separando el término con $n_2 = 0$ de la ecuación 3.56, llegaríamos a una expresión equivalente, ahora como función de la energía de una molécula fantasma en la fase líquida. La diferencia sería que el término con $n_2 = 0$ corresponde a las configuraciones en las cuales no hay moléculas de 2 solubilizadas. Tales configuraciones no son tan improbables y el correspondiente término no podría ser despreciado. Como en el equilibrio los potenciales químicos en ambas fases son idénticos, la ecuación 3.62 puede ser utilizada para la fase líquida:

$$\mu_2^L(T, p, \mathbf{x}) = kT \ln \Lambda_2^3 - kT \ln \left\langle \frac{V_V}{N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta U_{2v}^*} \right\rangle_{N_1, N_2, pT} \quad (3.63)$$

Substituyendo 3.54 y 3.63 en 2.7, tendremos, para el parámetro de solubilidad:

$$\gamma_2 = \langle \rho_2^L \rangle_{N_1, N_2, pT} \left\langle \frac{V_V}{N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta U_{2v}^*} \right\rangle_{N_1, N_2, pT} \quad (3.64)$$

y para la constante de Henry:

$$H_{2,1} = \frac{kT \langle \rho_1^L \rangle_{N_1, N_2, pT}}{\langle \rho_2^L \rangle_{N_1, N_2, pT} \left\langle \frac{V_V}{N_2 + 1 - n_2} e^{-\beta U_{2v}^*} \right\rangle_{N_1, N_2, pT}} \quad (3.65)$$

4. Potenciales con cargas fluctuantes

El principio de igualdad de electronegatividades de Sanderson³⁹ estipula que la nube electrónica posee, en todos los puntos del espacio, el mismo potencial químico. Este principio define la manera en que se deforma (polariza) una molécula en un campo de cargas, dando así energías intramoleculares diferentes a las de la molécula aislada. Supongamos un modelo donde una molécula está representada por cargas efectivas puntuales (en lo que respecta a interacciones electrostáticas intermoleculares, tratadas clásicamente). Expandiendo la energía intramolecular con respecto a las magnitudes de las cargas puntuales de la moléculas y truncando en el segundo término obtendremos:

$$U_{intra} = U_{intra}^0 + \sum_{a=1}^m \chi_a^0 q_a + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^m \sum_{b=1}^m J_{ab} q_a q_b \quad (4.1)$$

donde q_a es la carga localizada en el sitio a y:

$$\chi_a^0 = \left(\frac{\partial U_{intra}}{\partial q_a} \right)_{q=0} \quad (4.2)$$

$$J_{ab} = \left(\frac{\partial^2 U_{intra}}{\partial q_a \partial q_b} \right)_{q=0} \quad (4.3)$$

Es importante notar que el superíndice 0 indica que las electronegatividades (χ) son evaluadas a cargas nulas en los sitios y, por lo tanto, no representa la electronegatividad de equilibrio. Cabe también resaltar que el tercer término de la ecuación 4.1 puede verse como la energía coulombica intramolecular, siendo los valores de la matriz \mathbf{J} las integrales coulombicas entre los sitios de la molécula. Para efecto de evaluación, los valores de χ pueden aproximarse con la electronegatividad de Mulliken y, como ya se ha mencionado, los de J por las respectivas integrales coulombicas.

Si se considera la molécula neutra, la suma de las cargas es nula y la ecuación 1 puede reescribirse como:

$$U_{intra} = U_{intra}^0 + \sum_{a=1}^{m-1} (\chi_a^0 - \chi_m^0) q_a + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{m-1} \sum_{b=1}^{m-1} (J_{ab} - J_{am} - J_{mb} + J_{mm}) q_a q_b \quad (4.4)$$

o, en notación matricial:

$$U_{intra} = U_{intra}^0 + (\mathbf{X}^0)^T \mathbf{Q} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{J} \mathbf{Q} \quad (4.5)$$

La expresión termodinámica para la energía de equilibrio está dada por:

$$dU = \mathbf{X}^T d\mathbf{Q} \quad (4.6)$$

Derivando 4.5 e igualando a 4.6 se obtiene la expresión del potencial químico en los sitios de la molécula:

$$\mathbf{X} = \mathbf{X}^0 + \mathbf{J}\mathbf{Q} \quad (4.7)$$

Según el principio de Sanderson, el vector \mathbf{X} debe ser nulo ya que sus elementos están dados por las diferencias entre las electronegatividades de los diversos sitios y la del sitio \underline{m} , y éstas deben ser iguales. Así, para la molécula aislada, las cargas están determinadas por la solución de la ecuación 4.7, es decir:

$$\mathbf{Q} = -\mathbf{J}^{-1}\mathbf{X}^0 \quad (4.8)$$

y la energía de la molécula aislada se obtiene sustituyendo los valores obtenidos en 4.8 en la ecuación 4.5.

4.1 Agua

Aplicando las ecuaciones desarrolladas anteriormente para una molécula de agua con la geometría TIP4P¹³, las cargas y la energía de la molécula aislada están dadas por:

$$q_H = \frac{\chi_M^0 - \chi_H^0}{2J_{MM}^0 + J_{HH}^0 + J_{HH} - 4J_{MH}} \quad (4.9)$$

$$q_O = -2q_H \quad (4.10)$$

$$U_{intra}^{gi} = \frac{-(\chi_M^0 - \chi_H^0)^2}{2J_{MM}^0 + J_{HH}^0 + J_{HH} - 4J_{MH}} \quad (4.11)$$

El superíndice *gi* se refiere a gas ideal y los superíndices \underline{Q} en las J significan que éstas están evaluadas a distancias nulas. El subíndice \underline{M} hace referencia al punto de carga negativa de la geometría TIP4P. Nótese que U_{intra}^0 de la ecuación 4.1 fue tomado como el cero de energía. Considerando que la contribución intermolecular tiene la misma forma que en el modelo TIP4P, Rick y colaboradores³⁶ ajustaron los parámetros χ y J , en conjunto con los parámetros de la contribución de Lennard - Jones (σ y ϵ). Las funciones objetivos del ajuste fueron el momento dipolo del agua en gas ideal y la energía, presión y funciones de distribución radial del líquido (FDR). Las FDR calculadas a través del modelo y las experimentales se muestran en la figuras 4.1 a 4.3.

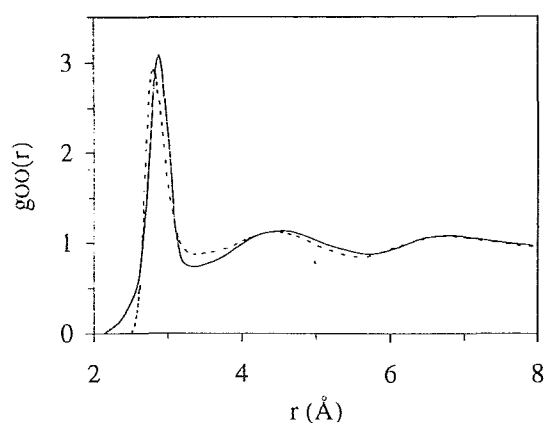


Figura 4.1- Función de distribución radial O-O.
 — experimental⁴⁶, - - - TIP4Pfq.

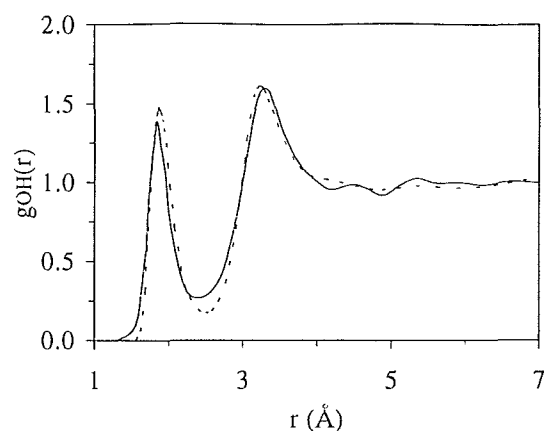


Figura 4.2- Función de distribución radial O-H.
 — experimental⁴⁶, - - - TIP4Pfq.

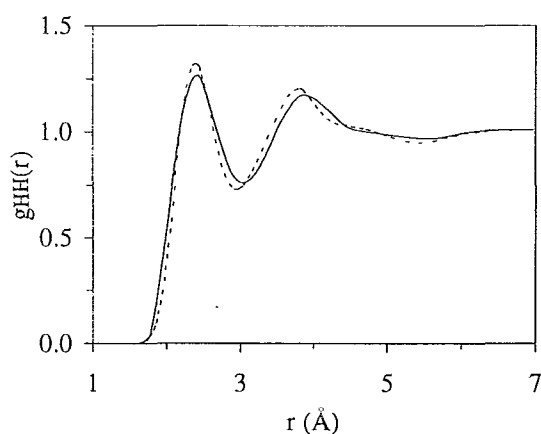


Figura 4.3- Función de distribución radial H-H.
 — experimental⁴⁶, - - - TIP4Pfq.

Una deficiencia evidente de este modelo es que las moléculas de agua que representa no poseen polarizabilidad en la dirección normal al plano HOH. Además, las polarizabilidades en este plano, en la dirección de la bisectriz del ángulo HOH y perpendicularmente a ésta, no corresponden a las experimentales (2.55 y 0.82 \AA^3 contra valores experimentales de 1.58 y 1.46 \AA^3 , respectivamente). Una consecuencia directa de los valores incorrectos de las polarizabilidades sería una predicción pobre del momento dipolar inducido en la fase líquida. Sin embargo, este hecho no fue verificado en las simulaciones. Las simulaciones de la fase líquida (NVT a 298.15 K) mostraron que, en el bulto, el momento dipolo promedio de las moléculas de agua TIP4Pfq corresponde al experimental de 2.6 D . En la tabla 4.1 mostramos los valores promedios de las componentes del campo eléctrico en el centro de las moléculas de agua. Estos valores fueron calculados en las simulaciones descritas en la sección 5.1. Los resultados indican que la estructura del agua líquida hace que las moléculas se polaricen principalmente en la dirección de la bisectriz del ángulo HOH. Como el modelo fue ajustado a la estructura experimental, no se sintió el efecto de ausencia de polarizabilidad en una de las direcciones.

Esta deficiencia, sin embargo, debe hacerse sentir en condiciones donde la estructura del líquido presente un menor orden. Esto se daría a altas temperaturas o en soluciones poco concentradas en agua. El efecto de la temperatura en las predicciones del modelo se hará notar cuando tratemos de las simulaciones del agua pura (sección 5.1).

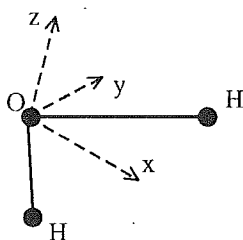


Figura 4.4 - Sistema de coordenadas en el cálculo del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de agua.

T (K)	Campo Eléctrico (D.Å ⁻³)		
	E _x	E _y	E _z
298.15	0.6194	0.0033	0.0004
323.15	0.5767	0.0032	0.0010

Tabla 4.1 - Componentes del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de agua (de las simulaciones de la sección 5.1). Nótese que la componente x (bisectriz de HOH) es mucho mayor, haciendo con que las moléculas se polaricen preferencialmente en esta dirección.

4.2 Cloro

Para una molécula diatómica homonuclear, los sitios son equivalentes y, consecuentemente, las cargas y energía en fase ideal son nulas. Por la equivalencia de los sitios no hay diferencias de electronegatividad entre ellos y $q_1 = -q_2 = q$. La expresión para la energía intramolecular será dada por:

$$U_{intra} = Jq^2 \quad (4.12)$$

Al aplicar un campo eléctrico E uniforme en la dirección longitudinal de la molécula, ésta se polarizará, y el momento dipolo inducido será proporcional al campo. La constante de proporcionalidad es la polarizabilidad (α) de la molécula.

$$\mu_{ind} = (q_1 - q_2) \frac{l}{2} = ql = \alpha E \quad \therefore E = \frac{ql}{\alpha} \quad (4.13)$$

donde l es la longitud del enlace. La energía total del sistema molécula - campo puede ser escrita como la suma de la interacción intramolecular más la interacción de las cargas generadas con el campo, o:

$$U = Jq^2 - Elq \quad (4.14)$$

Si las cargas son aquellas que proporcionan mínima energía, entonces:

$$2Jq = El \quad (4.15)$$

Substituyendo el valor de E (ecuación 4.13) en la ecuación 4.15 y reorganizando, obtenemos la expresión para estimar el valor de J :

$$J = \frac{l^2}{2\alpha} \tag{4.16}$$

Un sistema compuesto solamente por moléculas de Cl_2 , en ausencia de campo externo, no presentará polarización (según este modelo). Si consideramos que la energía intramolecular en tal sistema es siempre nula, podemos utilizar un potencial intermolecular que presente buenos resultados para las propiedades de esta sustancia pura. Como veremos en la siguiente sección, utilizamos un potencial donde los dos sitios de la molécula de Cl_2 interactúan según el potencial de Lennard - Jones. Este potencial fue propuesto por Singer y colaboradores⁴² y nos referiremos a él como LJ2C (Lennard - Jones con 2 centros). Los parámetros σ y ϵ de este modelo fueron ajustados a la energía y la presión del líquido como función de la temperatura.

De forma análoga al agua, el modelo no posee polarizabilidad en las direcciones perpendiculares al enlace. Las simulaciones de la sección 5.3 mostraron que el efecto de la polarizabilidad en la energía de solución es muy pequeño. Esto puede notarse comparando el campo eléctrico producido por las moléculas de agua en el interior de las moléculas de Cl_2 (tabla 4.2) y agua (tabla 4.1). La estructura de la solvatación hace que el campo que actúa sobre el Cl_2 sea prácticamente nulo, lo que implica una muy baja polarización. Mientras el momento inducido promedio de una molécula de agua es de 0.75 D, en una molécula de Cl_2 es de 0.07 D (a 298.15 K).

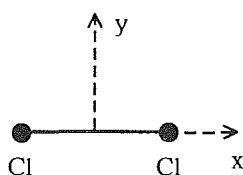


Figura 4.5 - Sistema de coordenadas en el cálculo del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de cloro .

T (K)	Campo Eléctrico ($\text{D} \cdot \text{Å}^{-3}$)	
	E_x	E_y
298.15	0.0140	0.1355
323.15	0.0006	0.1289

Tabla 4.2- Componentes del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de cloro (de las simulaciones de la sección 5.3).

4.3 Interacciones agua - cloro

No encontramos en la literatura una expresión que pudiera representar las interacciones agua - cloro. Por otro lado, separamos el potencial $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ y Cl_2-Cl_2 en términos de la energía electrostática directa (término coulombico) y de la energía de VDW (término de Lennard - Jones). Supusimos entonces, que el término coulombico en la energía $\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ puede calcularse directamente a partir de las cargas puntuales de las moléculas. Necesitábamos todavía expresar la contribución de VDW para este par. Para tal fin, utilizamos directamente las reglas de Lorentz - Berthelot¹ sin parámetros ajustables, con los diámetros y energías características correspondientes a los compuestos puros.

$$\sigma_{Cl_2-H_2O} = \frac{\sigma_{Cl_2-Cl_2} + \sigma_{H_2O-H_2O}}{2} \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_{Cl_2-H_2O} = \sqrt{\varepsilon_{Cl_2-Cl_2} \cdot \varepsilon_{H_2O-H_2O}} \quad (4.18)$$

Las consecuencias de esta aproximación serán analizadas en la sección correspondiente a las simulaciones de las mezclas Cl_2-H_2O (sección 5.3).

4.4 Energía total

La energía para un sistema con N moléculas, aguas y diatómicas, está dada por:

$$U = U_{LJ} + U_{el} + U_{intra} - N^{(ag)} U_{gi}^{(ag)} \quad (4.19)$$

$$U_{LJ} = 4 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=k+1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{b=1}^{m(j)} \varepsilon_{ab} \left(\frac{\sigma_{ab}}{Lr_{ab}^{(kj)}} \right)^6 \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{Lr_{ab}^{(kj)}} \right)^6 - 1 \right] \quad (4.20)$$

$$U_{el} = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=k+1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{b=1}^{m(j)} \left[Lr_{ab}^{(kj)} + L\mathbf{n} \right]^{-1} q_a^{(k)} q_b^{(j)} \quad (4.21)$$

$$U_{intra} = \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} q_a^{(k)} \left(\chi_a^0 + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{m(k)} J_{ab} q_b^{(k)} \right) \quad (4.22)$$

donde los subíndices LJ , el e $intra$ se refieren a los términos de energía de Lennard - Jones, electrostática e intramolecular, respectivamente, \mathbf{n} es un vector de números enteros que representa las réplicas de la celda primitiva (para la celda primitiva, $\mathbf{n} = [0,0,0]$) y L es el tamaño de la arista de las celdas. En las sumas, los índices k y j hacen referencia a las moléculas mientras que a y b a los sitios de las moléculas. La función $m(k)$ es el número de sitios de la molécula k . Utilizamos también la siguiente notación:

$$\mathbf{r}_{ab}^{(kj)} = \mathbf{r}_b^{(j)} - \mathbf{r}_a^{(k)} \quad (4.23)$$

Aparentemente, por su forma analítica, la energía es la suma de contribuciones de pares. Esta afirmación, sin embargo, no es correcta. A la expresión 4.19 debe añadirse la condición de que la energía es mínima con respecto a las magnitudes de las cargas.

Introduciendo la condición de electroneutralidad de las moléculas en las ecuaciones 4.21 y 4.22, se obtiene:

$$U_{el} = \frac{1}{2L} \sum_n \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{m(k)-1} \sum_{a=1}^{m(k)-1} \sum_{b=1}^{m(j)-1} \left[\left| \mathbf{r}_{ab}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} - \left| \mathbf{r}_{am(j)}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} + \right. \\ \left. - \left| \mathbf{r}_{m(k)b}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} + \left| \mathbf{r}_{m(k)m(j)}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} \right] q_a^{(k)} q_b^{(j)} \quad (4.24)$$

$$U_{intra} = \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)-1} (\chi_a^0 - \chi_{m(k)}^0) q_a^{(k)} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)-1} \sum_{b=1}^{m(k)-1} (J_{ab} - J_{am(k)} - J_{m(k)b} + J_{ab}) q_a^{(k)} q_b^{(k)} \quad (4.25)$$

cuya suma puede reescribirse como:

$$U_{el} + U_{intra} = (\mathbf{X}^0)^T \mathbf{Q} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{R} \mathbf{Q} \quad (4.26)$$

donde:

$$\mathbf{Q} = [\mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{q}^{(2)}, \dots, \mathbf{q}^{(N)}]^T \quad (4.27)$$

$$\mathbf{q}^{(k)} = (q_1^{(k)}, q_2^{(k)}, \dots, q_{m(k)-1}^{(k)})^T \quad (4.28)$$

$$\mathbf{X}^0 = [\mathbf{X}^{(1)}, \mathbf{X}^{(2)}, \dots, \mathbf{X}^{(N)}]^T \quad (4.29)$$

$$\mathbf{X}^{(k)} = (\chi_1^0 - \chi_{m(k)}^0, \chi_2^0 - \chi_{m(k)}^0, \dots, \chi_{m(k)-1}^0 - \chi_{m(k)}^0)^T \quad (4.30)$$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}^{(11)} & \mathbf{R}^{(12)} & \dots & \mathbf{R}^{(1N)} \\ \mathbf{R}^{(21)} & \mathbf{R}^{(22)} & \dots & \mathbf{R}^{(2N)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{R}^{(N1)} & \mathbf{R}^{(N2)} & \dots & \mathbf{R}^{(NN)} \end{bmatrix} \quad (4.31)$$

$$\left(\mathbf{R}^{(kj)} \right)_{ab} = \frac{1}{L} \left[\left| \mathbf{r}_{ab}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} - \left| \mathbf{r}_{am(j)}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} - \left| \mathbf{r}_{m(k)b}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} + \left| \mathbf{r}_{m(k)m(j)}^{(kj)} + \mathbf{n} \right|^{-1} \right] \quad (4.32)$$

$$\left(\mathbf{R}^{(kk)} \right)_{ab} = J_{ab} - J_{am(k)} - J_{m(k)b} + J_{ab} \quad (4.33)$$

Por comodidad se referirá a las matrices $\mathbf{R}^{(kj)}$ como matrices de interacción entre las moléculas k y j .

Para que la energía sea mínima, las cargas deben ser iguales a:

$$\mathbf{Q}^* = -\mathbf{R}^{-1} \mathbf{X}^0 \quad (4.34)$$

donde el asterisco indica que las cargas son las que minimizan la energía.

La contribución de la molécula k a la energía total está dada por:

$$U^{(k)} = 4 \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{m(j)} \varepsilon_{ab} \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}^{(kj)}} \right)^6 \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}^{(kj)}} \right)^6 - 1 \right] + \mathbf{X}^{(k)} \mathbf{q}^{(k)} + \frac{1}{2} (\mathbf{q}^{(k)})^T \mathbf{R}^{(kk)} \mathbf{q}^{(k)} + (\mathbf{q}^{(k)})^T \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \mathbf{R}^{(kj)} \mathbf{q}^{(j)} - U_{gi}^{(k)} \quad (4.35)$$

Supongamos ahora que, partiendo de una configuración con cargas optimizadas, una de las moléculas se movió. Rigurosamente todas las cargas deberían ser recalculadas de acuerdo a la ecuación 4.34. Supongamos, sin embargo, que el desplazamiento fue lo suficientemente pequeño para que el cambio en la energía total pueda aproximarse por el cambio energético debido a la partícula que se movió. En otras palabras, la energía debe ser minimizada solamente con relación a las cargas de la molécula desplazada. Reescribiendo la energía total como:

$$U = \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{2} U_{LJ}^{(k)} - U_{gi}^{(k)} \right) + \sum_{k=1}^N \mathbf{X}^{(k)} \mathbf{q}^{(k)} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left[(\mathbf{q}^{(k)})^T \mathbf{R}^{(kk)} \mathbf{q}^{(k)} + (\mathbf{q}^{(k)})^T \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \mathbf{R}^{(kj)} \mathbf{q}^{(j)} \right] \quad (4.36)$$

y derivando con respecto a las cargas de la molécula desplazada (k), se obtienen las ecuaciones de las cuales se calculan las nuevas cargas:

$$\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{R}^{(kk)} \mathbf{q}^{(k)} + \mathbf{R}^{(kj)} \mathbf{q}^{(j)} = 0 \quad (4.37)$$

o:

$$(\mathbf{q}^{(k)})^* = -(\mathbf{R}^{(kk)})^{-1} (\mathbf{X}^{(k)} + \mathbf{R}^{(kj)} \mathbf{q}^{(j)}) \quad (4.38)$$

Si multiplicamos la ecuación 4.37 por $\mathbf{q}^{(k)}$ y comparamos con 4.35, la energía de la molécula k en su nueva posición estará dada por:

$$U^{(k)} = U_{LJ}^{(k)} - U_{gi}^{(k)} - \frac{1}{2} (\mathbf{q}^{(k)})^T \mathbf{R}^{(kk)} \mathbf{q}^{(k)} \quad (4.39)$$

La importancia de relación 4.39 reside en el hecho de que, después de calculadas las cargas óptimas, no se necesita evaluar el cuarto término del lado derecho de la ecuación 4.35, lo que en una simulación numérica representa tiempo de CPU. En la sección 5.1 comentaremos sobre el efecto de esta aproximación en los resultados de las simulaciones.

4.5 Correcciones debidas a fuerzas de largo alcance. Sumas de Ewald

Todo el desarrollo anterior fue hecho bajo la suposición que se puede sumar directamente todas las interacciones para todas las réplicas de la celda primitiva de simulación. Por su-

puesto esto no sería posible en el caso de una simulación numérica. Por otro lado, la suma correspondiente a la parte coulombica del potencial (U_{el} , ecuación 4.21) no es absolutamente convergente, lo que significa que truncar la suma en un valor arbitrario del vector \mathbf{n} no garantiza que el residuo de la serie sea despreciable.

Ewald, en sus estudios de interacciones electrostáticas en cristales, mostró que la serie en la ecuación 4.21, bajo algunas transformaciones y cambios en el orden de las sumas, se vuelve absolutamente convergente. El desarrollo algebraico de la transformación de series de interacciones electrostáticas puede ser visto con detalle en de Leeuw y colaboradores¹⁵, por lo cual se mostrará apenas el resultado final. La ecuación 4.21 puede reescribirse como:

$$\begin{aligned}
 U_{el} = & \frac{1}{2L} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{b=1}^{m(j)} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ab}^{(kj)} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ab}^{(kj)} + \mathbf{n}|} q_a^{(k)} q_b^{(j)} + \\
 & + \frac{1}{2L} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^{m(k)} \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ab}^{(kk)} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ab}^{(kk)} + \mathbf{n}|} q_a^{(k)} q_b^{(k)} + \\
 & - \frac{1}{L} \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^{m(k)} \frac{q_a^{(k)} q_b^{(j)}}{r_{ab}^{(kk)}} - \frac{\alpha}{L\pi^{1/2}} \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} (q_a^{(k)})^2 + \\
 & + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 n^2 / \alpha^2)}{2\pi n^2} \left| \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \exp(2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_a^{(k)}) q_a^{(k)} \right|^2 + \\
 & + \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{n} \neq 0} \frac{\text{erfc}(\alpha n)}{n} + \frac{2\pi}{3L} \left| \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \mathbf{r}_a^{(k)} q_a^{(k)} \right|^2
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

El último término de 4.40 es exactamente igual al valor simétrico de la energía de interacción del momento dipolar total del sistema si éste estuviera dentro de una cavidad esférica rodeada por un medio con constante dieléctrica infinita (por un medio conductor). Esta interacción no es relevante en términos del promedio de la energía total. La explicación es muy sencilla e intuitiva. Imagínesse una porción macroscópica de agua. Sus propiedades termodinámicas no varían si ella está en un vaso de vidrio o en un vaso metálico (por lo menos en condiciones normales). Por lo tanto la inclusión de este término no es necesaria. Solo el ahorro de tiempo de máquina justificaría la no inclusión de este término, si no fuera por un detalle muy importante: de Leeuw y colaboradores^{16,17} mostraron que en condiciones de frontera metálica (*tin foil boundary conditions*) la convergencia del valor de la constante dieléctrica del medio presenta un incremento significativo.

En condiciones de frontera metálica, si el valor del factor de apantallamiento (α) es suficientemente grande para que la función error complementaria sea prácticamente nula para $\mathbf{n} \neq 0$, entonces:

$$\begin{aligned}
U_{el} = & \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{j=k+1}^N \sum_{a=1}^{m^{(k)}m^{(j)}} \sum_{b=1}^{m^{(k)}m^{(j)}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ab}^{(kj)})}{r_{ab}^{(kj)}} q_a^{(k)} q_b^{(j)} + \\
& - \frac{1}{2L} \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m^{(k)}m^{(k)}} \sum_{b=1}^{m^{(k)}m^{(k)}} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ab}^{(kk)})}{r_{ab}^{(kk)}} q_a^{(k)} q_b^{(k)} + \\
& + \frac{1}{L} \sum_{n \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 n^2 / \alpha^2)}{2\pi n^2} \left| \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^{m^{(k)}} \exp(2\pi i n \cdot \mathbf{r}_a^{(k)}) q_a^{(k)} \right|^2
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Nótese que las ecuaciones de la secciones anteriores siguen siendo válidas, solo que las matrices de interacción toman las siguientes formas:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{R}^{(kj)})_{ab} = & \frac{1}{L} \left[\frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ab}^{(kj)})}{r_{ab}^{(kj)}} - \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{am^{(j)}}^{(kj)})}{r_{am^{(j)}}^{(kj)}} - \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{m^{(k)}b}^{(kj)})}{r_{m^{(k)}b}^{(kj)}} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{m^{(k)}m^{(j)}}^{(kj)})}{r_{m^{(k)}m^{(j)}}^{(kj)}} \right] + \\
& + \frac{2}{L} \left\{ \sum_{n \neq 0} K(\mathbf{n}) [E_a^{(k)} \bar{E}_b^{(j)} + \bar{E}_a^{(k)} E_b^{(j)}] \right\}
\end{aligned} \tag{4.42}$$

$$\begin{aligned}
(\mathbf{R}^{(kk)})_{ab} = & J_{ab} - J_{am^{(k)}} - J_{m^{(k)}b} + J_{ab} + \\
& - \frac{1}{L} \left[\frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{ab}^{(kk)})}{r_{ab}^{(kk)}} - \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{am^{(k)}}^{(kk)})}{r_{am^{(k)}}^{(kk)}} - \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{m^{(k)}b}^{(kk)})}{r_{m^{(k)}b}^{(kk)}} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha r_{m^{(k)}m^{(k)}}^{(kk)})}{r_{m^{(k)}m^{(k)}}^{(kk)}} \right] + \\
& + \frac{2}{L} \left\{ \sum_{n \neq 0} K(\mathbf{n}) [E_a^{(k)} \bar{E}_b^{(k)} + \bar{E}_a^{(k)} E_b^{(k)}] \right\}
\end{aligned} \tag{4.43}$$

donde:

$$K(\mathbf{n}) = \frac{\exp(-\pi^2 n^2 / \alpha^2)}{2\pi n^2} \tag{4.44}$$

$$E_a^{(k)} = \exp(2\pi i n \cdot \mathbf{r}_a^{(k)}) - \exp(2\pi i n \cdot \mathbf{r}_{m^{(k)}}^{(k)}) \tag{4.45}$$

$$\bar{E}_a^{(k)} = \text{conjugado}(E_a^{(k)}) \tag{4.46}$$

Es importante notar que en las ecuaciones 4.41 y 4.43, por motivos taquigráficos, aparecen términos cuyos denominadores pueden tomar el valor cero. Tales términos deben ser remplazados por el límite correspondiente:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(\alpha x)}{x} = \frac{2\alpha}{\pi^{1/2}} \tag{4.47}$$

4.6 Costo computacional

Para finalizar esta sección, es importante mencionar que la introducción de grados de libertad adicionales al potencial intermolecular implica un aumento de recursos de cómputo. Si comparamos con los modelos de carga fija (MCY, TIP4P, SPC, entre otros), el costo incrementado por el modelo de cargas fluctuantes es el relativo a calcular las cargas que optimizan la energía total, es decir, el costo para resolver la ecuación 4.37 a cada intento de mover o intercambiar partículas. En este procedimiento, el paso que demanda más tiempo es el cálculo de los coeficientes de esta ecuación (los elementos de las matrices de interacción). Observando las ecuaciones 4.42 y 4.43, vemos que este cálculo implica determinar las interacciones en los espacios real y recíproco entre la molécula desplazada y todas las demás. Esto es equivalente a calcular la contribución de una molécula a la energía total del sistema. Considerando que en un movimiento (en el método de Monte Carlo) esta contribución debe ser calculada dos veces (antes y después del desplazamiento) podemos decir que el potencial con cargas fluctuantes será aproximadamente 1.5 veces o 50% más caro que los correspondientes con cargas fijas. Rick y colaboradores³⁶ mencionan que en cálculos de dinámica molecular, este incremento fue del orden de 10%.

5. Simulaciones y resultados

5.1 Agua

Los métodos descritos en los capítulos anteriores fueron aplicados en la simulación del agua pura. El objetivo fue probar el potencial en simulaciones de Monte Carlo en el conjunto de Gibbs (el potencial fue desarrollado a través de dinámica molecular) y en temperaturas diferentes a la del trabajo original. Centramos los estudios en las propiedades termodinámicas de la coexistencia líquido - vapor. Sin embargo, con el objetivo de comparar con otros potenciales, algunas propiedades adicionales, tales como las constantes dieléctricas, los momentos dipolares promedios y el número de puentes de hidrógeno por molécula, fueron determinadas. En seguida presentaremos los detalles de los cálculos y los resultados correspondientes.

5.1.1 Coeficientes viriales

Los coeficientes viriales fueron calculados según el método descrito en el apéndice II y se representan en la figura 5.1 y en la tabla 5.1.

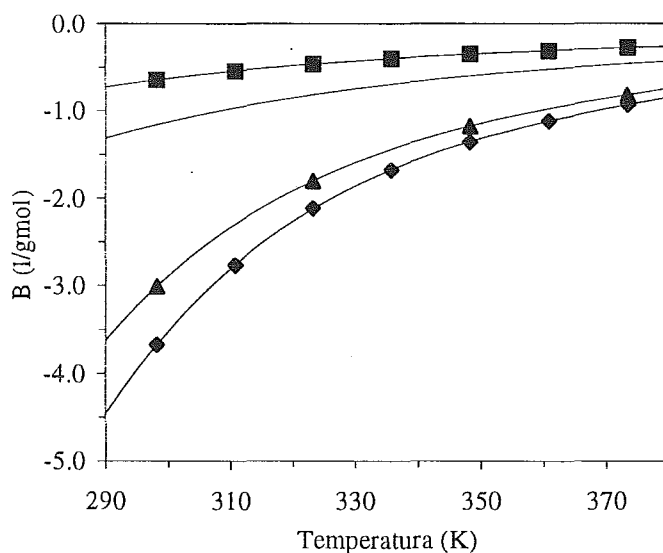


Figura 5.1 - Segundo coeficiente virial del agua.
—◆— TIP4P, —▲— MCY, —■— TIP4Pfq, — experimental¹⁸

Temperatura (K)	B (l/gmol)		error %
	calc.	exp. ¹⁸	
298.15	-0.646	-1.158	44.21
310.65	-0.543	-0.966	43.79
323.15	-0.464	-0.816	43.14
335.65	-0.401	-0.696	42.39
348.15	-0.350	-0.600	41.67
360.65	-0.309	-0.522	40.80
373.15	-0.274	-0.459	40.31

Tabla 5.1 - Segundo coeficiente virial del agua del modelo TIP4Pfq.

Como se puede notar en la figura 5.1, los coeficientes viriales predichos con el modelo TIP4Pfq tienen una mejor concordancia con los valores experimentales. Este resultado no es sorprendente. Los modelos MCY y TIP4P poseen un momento dipolar constante y, en fase vapor, mayor que el experimental. La interacción entre un par de moléculas en fase gaseosa es acentuadamente mayor en estos modelos, hecho que tiene como consecuencia un coeficiente virial bajo. El momento dipolar del TIP4Pfq es igual al experimental. Aún así, el error es del orden de 50%. Pensamos que este error se origina en la región intermedia de distancias intermoleculares, ya que las simulaciones muestran que las energías de la fase líquida están de acuerdo con las energías experimentales (véase la figura 5.2), dentro de un error de 6% en el intervalo de temperatura en cuestión. El impacto del error en la simulación de la curva de coexistencia debe sentirse principalmente a altas temperaturas, donde la presión de saturación es mayor. A temperaturas cercanas a la ambiente el problema será marginal, ya que la fase vapor es prácticamente ideal.

Analicemos el impacto de los errores de los coeficientes viriales en el potencial químico. El potencial químico de exceso para la ecuación virial está dado por:

$$\lambda = \frac{\mu - \mu^{gi}}{kT} = -\ln(1 - \rho B) + \frac{\rho B}{1 - \rho B} \quad (5.1)$$

Sobre la curva de coexistencia, a medida que aumenta la temperatura (y presión) la influencia del segundo coeficiente virial aumenta. Como nuestras simulaciones se limitarán a 373.15 K, evaluemos el error en el potencial químico en esta condición. El potencial químico de exceso cuando se utiliza la densidad y el coeficiente virial experimentales es:

$$\lambda = -0.03011 \quad (5.2)$$

Si utilizamos el coeficiente calculado y la densidad experimental:

$$\lambda = -0.01807 \quad (5.3)$$

El error relativo es de 40% en estas condiciones. La densidad de coexistencia puede calcularse como:

$$\rho^{vap} = \frac{\lambda + 2 - \sqrt{\lambda^2 + 4}}{2B} \quad (5.4)$$

La ecuación 5.4 se obtuvo resolviendo la ecuación 5.1 bajo la aproximación de que el producto ρB es muy pequeño. La razón entre las densidades de coexistencia, entonces, será igual a:

$$\frac{\rho_c^{vap}}{\rho_e^{vap}} = \frac{\lambda_c + 2 - \sqrt{\lambda_c^2 + 4}}{\lambda_e + 2 - \sqrt{\lambda_e^2 + 4}} \frac{B_e}{B_c} \quad (5.5)$$

Los subíndices c y e hacen referencia a calculado y experimental. Esta relación es exacta si se considera que en una simulación en el CG se alcanza el equilibrio termodinámico (dentro de los límites de la ecuación virial). Como λ está relacionado con el potencial químico del equilibrio, podemos decir que la densidad de coexistencia puede ser dividida en dos componentes: la primera relacionada al potencial químico observado en la fase líquida y la otra componente ligada al coeficiente virial. Si pudiéramos calcular con exactitud el potencial químico del agua líquida en una simulación NpT, sería posible determinar la densidad del vapor de coexistencia por medio de la ecuación 5.4 (en los límites de validez de la ecuación virial). Desafortunadamente los métodos de cálculo del potencial químico producen resultados con una gran incertidumbre. La utilidad de la ecuación 5.1 será calcular el potencial químico en simulaciones en el CG, ya que las fluctuaciones en la densidad del vapor son pequeñas, de la misma forma que el error en el cálculo del coeficiente virial.

5.1.2 Conjunto de Gibbs NVT

El método empleado en las simulaciones del agua pura fue el MCCG con la fase vapor representada por la ecuación virial (ver sección 3.3). El sistema estaba compuesto por 256 moléculas distribuidas entre las dos fases. Los movimientos se hicieron en ciclos que incluían 256 intentos de desplazamiento de las moléculas y 1 de cambio de volumen. El número de intentos de intercambio por ciclo fue ajustado de tal forma que la cantidad de transferencias exitosas no rebasase a 5% del total de moléculas, evitando la ruptura de la estructura del líquido. El desplazamiento máximo de una molécula fue ajustado para una aceptación de aproximadamente 50% de los intentos de tales movimientos. La misma tasa de aceptación fue utilizada para ajustar el cambio máximo de volumen. En cuanto a las correcciones a largo alcance, utilizamos las sumas de Ewald con 250 vectores recíprocos, con un factor de apantallamiento igual a 5.

En los movimientos de intercambio se utilizó el filtro predictor descrito en la ecuación 3.26. Los parámetros del filtro se presentan en el apéndice I. Siguiendo la sugerencia de Shelley y colaboradores⁴¹ la razón entre el intento de transferencia al líquido y de transferencia al vapor fue de 50. Para asegurar que estos métodos de aceleración no producirían errores adicionales,

probamos el método MCCG sin ellos, en una simulación corta de 4000 ciclos a 298.15 K. Los resultados para la energía, densidad del líquido y densidad del vapor son prácticamente los mismos que los alcanzados con las técnicas de aceleración (10.00×10.07 kcal/gmol, 55.28×55.83 gmol/l y 3.0×3.8 gmol/m³), dentro de las fluctuaciones de la simulación. No se utilizó predisposición configuracional. Creemos que tal vez los resultados a 25°C podrían mejorarse con la utilización de este método (principalmente en lo que concierne a la constante dieléctrica, como explicaremos en seguida). Los resultados se presentan en las figuras 5.2 a 5.7 y en las tablas 5.2 a 5.6. Las barras de error en las gráficas corresponden a las variancias de los promedios calculados.

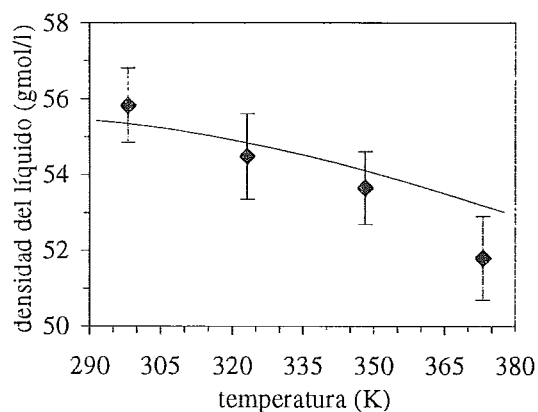


figura 5.2 - Agua - Densidad de coexistencia del líquido. (◆ calculado, — experimental¹⁴)

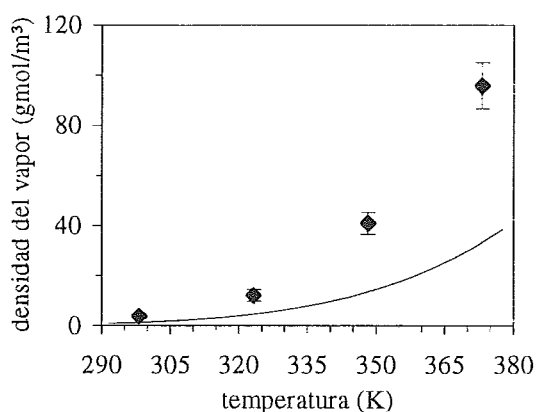


figura 5.3 - Agua - Densidad de coexistencia del vapor. (◆ calculado, — experimental¹⁴)

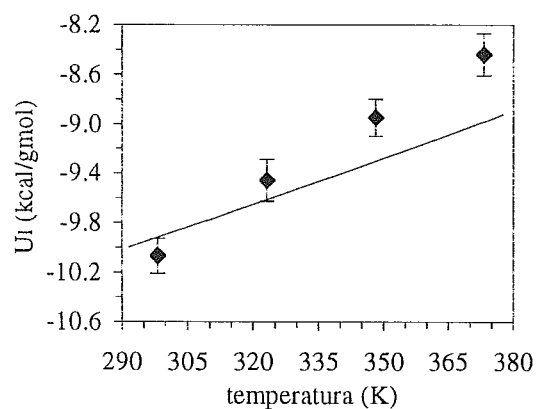


figura 5.4 - Agua - Energía interna del líquido (U_l). (◆ calculado, — experimental¹⁴)

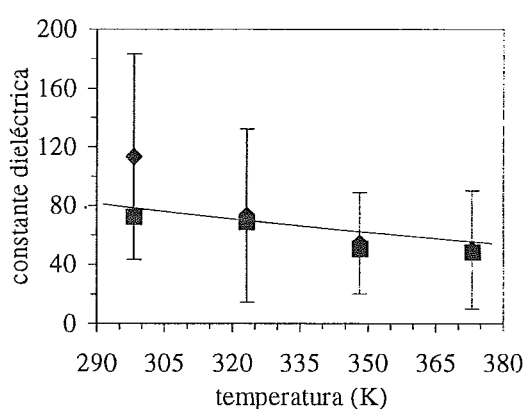


figura 5.5 - Agua - Constante dieléctrica del líquido. (◆ ec. 5.7, ■ ec. 5.8, — experimental⁵⁷)

T (K)	densidad del líquido (gmol/l)				densidad del vapor (gmol/m ³)			
	Exp. ¹⁴	Calc.	±	Error %	Exp. ¹⁴	Calc.	±	Error %
298.15	55.35	55.83	0.98	0.87	1.20	3.80	0.80	216.67
323.15	54.84	54.48	1.13	-0.66	4.60	12.10	2.30	163.04
348.15	54.10	53.65	0.96	-0.83	13.40	40.80	4.40	204.48
373.15	53.19	51.80	1.10	-2.61	33.20	95.80	9.20	188.55

Tabla 5.2 - Agua - Densidades de coexistencia líquido - vapor.

T (K)	energía interna del líquido (kcal/gmol)			
	Exp. ¹⁴	Calc.	±	Error %
298.15	-9.92	-10.07	0.14	-1.51
323.15	-9.61	-9.46	0.17	1.56
348.15	-9.30	-8.95	0.15	3.76
373.15	-8.98	-8.44	0.17	6.01

Tabla 5.3 - Agua - Energía interna del líquido en coexistencia.

T (K)	constante dieléctrica					
	Exp. ⁵⁷	ecuación 5.7			ecuación 5.8	
		Calc.	±	Error %	Calc.	Error %
298.15	78.28	113.32	69.92	44.76	72.21	-7.75
323.15	69.81	73.33	58.86	5.04	68.62	-1.70
348.15	62.23	54.49	34.32	-12.44	50.76	-18.43
373.15	55.45	50.11	40.08	-9.63	48.26	-12.97

Tabla 5.4 - Agua - Constante dieléctrica del líquido.

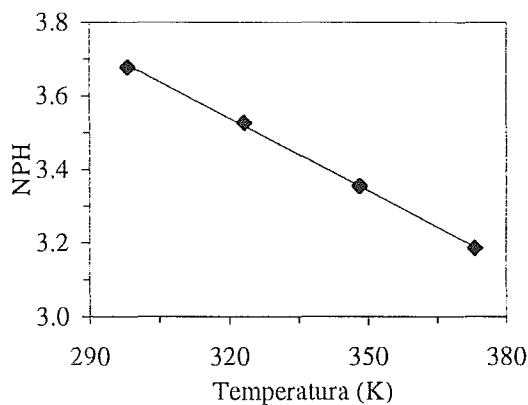


Figura 5.6 - Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua (NPH) como función de la temperatura. (◆ calculado, — ajuste lineal)

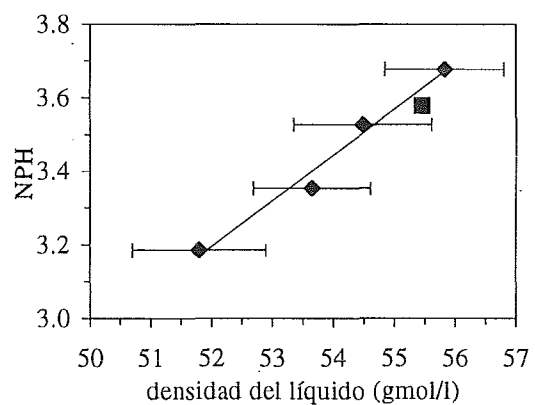


Figura 5.7 - Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua como función de la densidad. (◆ calculado, — ajuste lineal, ■ experimental⁴⁵)

T (K)	densidad líquido (gmol/l)	# puentes de hidrógeno
298.15	55.83	3.68
323.15	54.48	3.53
348.15	53.65	3.35
373.15	51.80	3.19
298.15 ^(a)	55.46	3.58

Tabla 5.5 - Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua.
(a) valores obtenidos por inversión de datos de difracción de neutrones⁴⁵.

La conclusión más evidente cuando los resultados son confrontados con los valores experimentales es que a medida que se aumenta la temperatura, aumentan las diferencias entre las predicciones y los valores reales. Esto confirma las sospechas de que la pérdida de estructura con el aumento de la temperatura hace que el modelo se aleje de la realidad (véase discusión sobre el efecto de la polarizabilidad del modelo en la sección 4.1). Los parámetros, como mencionamos anteriormente, fueron ajustados en simulaciones de dinámica molecular NVT a 298.15 K. Los autores³⁶ mencionan que el ajuste se basó en los momentos dipolares de la fase vapor, en la energía del líquido y en las funciones de distribución radiales. Además, el valor la densidad del líquido utilizada fue de 55.56 gmol/l, que no corresponde al valor experimental. Creemos que la regresión de los parámetros podría ser mejorada con la inclusión de datos a diferentes temperaturas. Analicemos individualmente los resultados obtenidos.

Las densidades de líquido obtenidas presentan un error pequeño cuando se comparan con los valores experimentales. Además del ya mencionado error con el aumento de la temperatura, observamos que el número promedio de puentes de hidrógeno por molécula observado es mayor que los resultados obtenidos por inversión de datos de difracción de neutrones⁴⁵. Este hecho es una consecuencia directa de una densidad predicha mayor que la experimental. Si observamos la figura 5.7, notamos que el valor experimental está dentro de la fluctuación en densidad y en la curva de regresión.

Los valores calculados de las densidades del vapor fueron sistemáticamente mayores que los experimentales, del orden del triple. Esto puede ser explicado en parte por la diferencia entre los coeficientes viriales reales y calculados (véase la sección anterior). Una explicación completa de las diferencias sólo puede ser obtenida si analizamos el potencial químico de las fases en coexistencia. Utilizamos la ecuación 5.1 de la sección anterior para evaluar los errores en el potencial químico de exceso de la fase vapor. Los resultados están en la tabla 6. El potencial químico de exceso de la fase líquida fue calculado considerando que:

$$\mu^{si}(T, \rho_l) = \mu^{si}(T, \rho_v) + kT \ln\left(\frac{\rho_l}{\rho_v}\right) \quad (5.6)$$

T (K)	$\mu - \mu^{gi}$					
	Vapor (cal/gmol)			Líquido (kcal/mol)		
	Exp. ¹⁴	Calc.	Error %	Exp. ¹⁴	Calc.	Error %
298.15	-1.757	-2.902	-65.2	6.322	5.682	-10.1
323.15	-4.576	-7.175	-56.8	6.055	5.395	-10.9
348.15	-11.130	-19.575	-75.9	5.729	4.949	-13.6
373.15	-22.319	-38.242	-71.3	5.450	4.628	-15.1
373.15 ^(a)	-22.319	-60.275	-370.1	5.450	5.162	-5.3

Tabla 5.6 - Agua - Potenciales químicos de exceso.
(a) Calculados con los valores reportados para el potencial TIP4P²⁴.

La tabla 5.6 presenta, tal vez, el resultado más importante de los cálculos de la curva de coexistencia del agua pura: el potencial químico de la fase líquida es cercano a los valores experimentales. En condiciones cercanas a la ambiente, donde pretendemos simular la mezcla agua - cloro, los errores no son mayores que 11%. Si hacemos un análisis similar con el potencial TIP4P²⁴, a pesar de que la densidad de la fase vapor está más próxima a la experimental (0.045 gmol/l contra 0.098 de este trabajo), los errores en el potencial químico son acentuadamente mayores para la fase vapor. El error en el potencial químico obtenido con el TIP4P fue en parte compensado por el error en su coeficiente virial, en lo referente a la densidad del vapor.

Pasemos a la constante dieléctrica. Su valor fue calculado a través de dos expresiones:

$$\varepsilon = 1 + \frac{4}{3} \pi \beta \left\langle \frac{\mathbf{M}^2}{V} \right\rangle \quad (5.7)$$

$$\varepsilon = 1 + \frac{4}{3} \pi \beta \left(\left\langle \frac{\mathbf{M}^2}{V} \right\rangle - \langle \mathbf{M} \rangle \cdot \left\langle \frac{\mathbf{M}}{V} \right\rangle \right) \quad (5.8)$$

donde \mathbf{M} es el momento dipolo total de la celda primitiva:

$$\mathbf{M} = \sum_{k=1}^N \mu_k \quad (5.9)$$

y μ_k es el momento dipolo de la molécula k .

En la ecuación 5.7 está implícito que el medio es isotrópico, al contrario de la ecuación 5.8. Se puede observar en la figura 5.5 que ambas ecuaciones conllevan al mismo resultado, con excepción del punto a 298.15 K. A medida que la temperatura baja, la movilidad de las moléculas también baja. En una simulación de Monte Carlo esta movilidad está asociada al desplazamiento máximo para una tasa de aceptación fija. Si fijamos el número de configuraciones, el desplazamiento cuadrático promedio será menor cuanto más baja es la temperatura. Algo

similar se puede decir con respecto a los movimientos rotacionales. Lo que podemos afirmar con respecto a la discrepancia observada a 298.15 K es que sería necesario un número mayor de configuraciones para que los valores calculados con ambas ecuaciones se igualaran. Notamos que esta diferencia, a 298.15 K, iba disminuyendo a medida que aumentaba el número de configuraciones. Sin embargo, la velocidad de disminución observada fue muy pequeña para que con los recursos computacionales disponibles, se pudiese alcanzar el mismo resultado con los dos enfoques. La reducción del tiempo de cómputo que implicaría la utilización del método de la predisposición configuracional, podría acelerar esta convergencia. Cabe mencionar que Rick y colaboradores³⁶ calcularon la constante dieléctrica con una ecuación equivalente a la 5.8 para el conjunto canónico, no reportando que tan grande es la diferencia en el valor calculado con ambas ecuaciones.

Los errores representados en la figura 5.5 son relativos a la ecuación 5.7. Fueron calculados considerando la fluctuación del promedio de la propiedad en cada ciclo:

$$\delta\varepsilon = \frac{4}{3}\beta\pi\sqrt{\left\langle\frac{M^4}{V^2}\right\rangle} \quad (5.10)$$

Las fluctuaciones observadas son muy grandes, al contrario del error reportado de ± 8 con simulaciones a 298.15 K con dinámica molecular NVT³⁶. Estos errores altos son debidos a fluctuaciones en el volumen y el número de partículas en la fase líquida, hecho que no ocurre en simulaciones a N y V constantes.

Finalmente analicemos la energía interna de la fase líquida. El resultado reportado a 298.15 K con el potencial TIP4Pfq es igual al experimental³⁶ (los parámetros del modelo fueron ajustados a este valor). La energía que obtuvimos a esta temperatura es ligeramente menor, probablemente por el empleo de un conjunto termodinámico diferente. La tendencia general, sin embargo, es que las diferencias entre los valores obtenidos y los reales aumentan con el incremento en la temperatura, aún en simulaciones con las densidades experimentales. En otras palabras, el calor específico predicho por el modelo es mayor que el experimental. Este hecho, como dijimos anteriormente, indica que el potencial requiere que sus parámetros sean reajustados de manera que se incluyan correctamente los efectos de temperatura, si tal ajuste es posible. Las energías obtenidas no son mejores que las predichas por potenciales con cargas fijas, cuando se trabaja en condiciones lejanas a 298.15 K.

Todo este análisis nos llevaría, al final, a no utilizar este potencial en nuestros cálculos de la mezcla cloro - agua. No podemos perder de vista, sin embargo, los objetivos de este trabajo: calcular la solubilidad del cloro en condiciones normales, condiciones comunes a los procesos donde este fenómeno ocurre. En estas situaciones, el TIP4Pfq produce buenos resultados, principalmente en lo que se refiere al potencial químico en la fase líquida, con ventajas sobre los potenciales de cargas fijas. Las propiedades de las moléculas de agua en la vecindad de un soluto, como indica la formación de hidratos, es diferente a las del agua pura. Algunas de estas propiedades, por ejemplo el momento dipolar, no pueden ser correctamente calculadas si el potencial tiene cargas fijas. Se tiene que usar un potencial polarizable para calcularla. En este sentido, consideramos que el TIP4Pfq es bastante adecuado para nuestros objetivos, debido a

su simplicidad numérica y sus fundamentos físicos.

5.2 Cloro

Del la misma forma que para el agua, se hizo un análisis de las propiedades del cloro puro. Utilizamos el potencial Lennard - Jones sitio - sitio, con un término de energía intramolecular - LJ2Cfq (véase sección 4). Los parámetros de interacción átomo - átomo fueron tomados directamente del potencial LJ2C⁴², y la dureza de los átomos fue ajustada de tal forma que la polarizabilidad en la dirección del enlace fuese igual a la experimental. El término intramolecular, sin embargo, no tiene ningún efecto en las simulaciones del cloro puro. Si analizamos la ecuación 4.8, las cargas óptimas para un sistema compuesto únicamente por moléculas de cloro con el potencial LJ2Cfq son nulas, y por lo tanto el término intramolecular también lo es. Los parámetros del potencial se encuentran en el apéndice I. En seguida presentaremos los resultados obtenidos con el potencial así construido.

5.2.1 Coeficientes viriales

El segundo coeficiente virial fue calculado como está descrito en el apéndice II y los resultados son presentados en la figura 5.8 y tabla 5.7. Los coeficientes viriales obtenidos están en buena concordancia con el experimental. El error en el potencial químico de exceso, de la misma forma que lo calculamos para el agua, es de 11% en una condición intermedia donde la ecuación virial es válida.

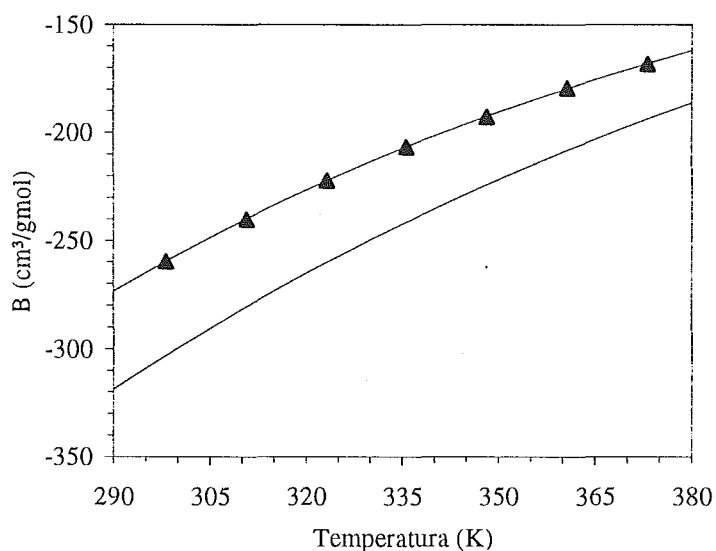


Figura 5.8 - Segundo coeficiente virial del cloro.
—▲— Calculado, — Experimental¹⁸

Temperatura (K)	B (cm ³ /gmol)		Error %
	calc.	exp. ¹⁸	
298.15	-260	-303	14.2
310.65	-240	-281	14.6
323.15	-222	-260	14.6
335.65	-207	-241	14.1
348.15	-193	-224	13.8
360.65	-180	-208	13.5
373.15	-168	-194	13.4

Tabla 5.7 - Segundo coeficiente virial del cloro LJ2Cfq.

5.2.2 Conjunto de Gibbs NVT

El método para simular la coexistencia líquido - vapor del cloro puro fue MC-CG general, es decir, el sistema fue separado en dos fases con número de partículas total y volumen constante. No utilizamos el método donde la fase vapor es representada por la ecuación virial pues haríamos simulaciones donde la ecuación virial no es válida. Las simulaciones fueron llevadas a cabo con 256 moléculas, bajo condiciones periódicas a la frontera. La simulación con la temperatura más baja (239.1 K) partió con la fase vapor vacía y la fase líquida a la densidad experimental con las moléculas en un arreglo FCC, orientadas al azar. Las siguientes simulaciones partieron con la última configuración del cálculo anterior. El diámetro de corte del potencial fue fijado en la mitad de la celda primitiva, para ambas fase. Se hicieron los movimientos por ciclos compuestos de 256 intentos de desplazamiento, 1 de cambio de volumen y 1000 intentos de intercambios de moléculas. En cada punto de la curva ortobárica fueron despreciados los primeros 2000 ciclos para efectos del cálculo de los promedios, que fueron tomados de las configuraciones generadas por los últimos 6000 ciclos.

En las simulaciones en el CG, no fue necesaria la utilización de sumas de Ewald, ya que la parte electrostática es siempre nula cuando se trata del Cl₂ puro. Las correcciones de largo alcance son las correspondientes al corte esférico del potencial. Se consideró que la distribución de átomos fuera de la esfera de corte es uniforme⁴², lo que produce las siguientes expresiones para la corrección de la energía y presión:

$$U_{la} = 32\pi N\rho\sigma^3\epsilon \left[\frac{1}{9} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (5.11)$$

$$p_{la} = 64\pi N\rho^2\sigma^3\epsilon \left[\frac{2}{9} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (5.12)$$

Las figuras 5.9 a 5.11 y las tablas 5.8 a 5.10 - muestran los resultados obtenidos.

T (K)	Densidad (gmol/l)							
	Líquido				Vapor			
	exp. ³⁰	calc.	±	error %	exp. ³⁰	calc.	±	error %
239.10	22.04	22.0	0.3	-0.18	0.052	0.073	0.002	40.38
244.26	21.84	21.8	0.3	-0.18	0.064	0.077	0.002	20.31
255.37	21.41	21.4	0.4	-0.05	0.096	0.092	0.003	-4.17
266.48	20.97	21.0	0.4	0.14	0.139	0.157	0.006	12.95
277.59	20.51	20.7	0.6	0.93	0.194	0.195	0.005	0.52
288.71	20.06	20.3	0.6	1.20	0.266	0.28	0.02	5.26
299.82	19.57	19.7	0.5	0.66	0.355	0.37	0.05	4.23
310.93	19.06	19.2	0.5	0.73	0.467	0.43	0.03	-7.92
322.04	18.54	18.7	0.7	0.86	0.604	0.63	0.03	4.30
333.15	17.98	18.3	0.6	1.78	0.773	0.81	0.06	4.79
344.26	17.40	17.6	0.7	1.15	0.980	0.92	0.09	-6.12
355.37	16.78	17.0	0.9	1.31	1.235	1.2	0.1	-2.83
366.48	16.11	16.3	0.9	1.18	1.555	1.5	0.2	-3.54
377.59	15.35	15.7	0.8	2.28	1.961	1.9	0.2	-3.11
388.71	14.49	15.0	1	3.52	2.502	2.4	0.3	-4.08
399.82	13.42	14.0	2	4.32	3.274	3.4	0.9	3.85

Tabla 5.8 - Densidades de coexistencia del cloro.

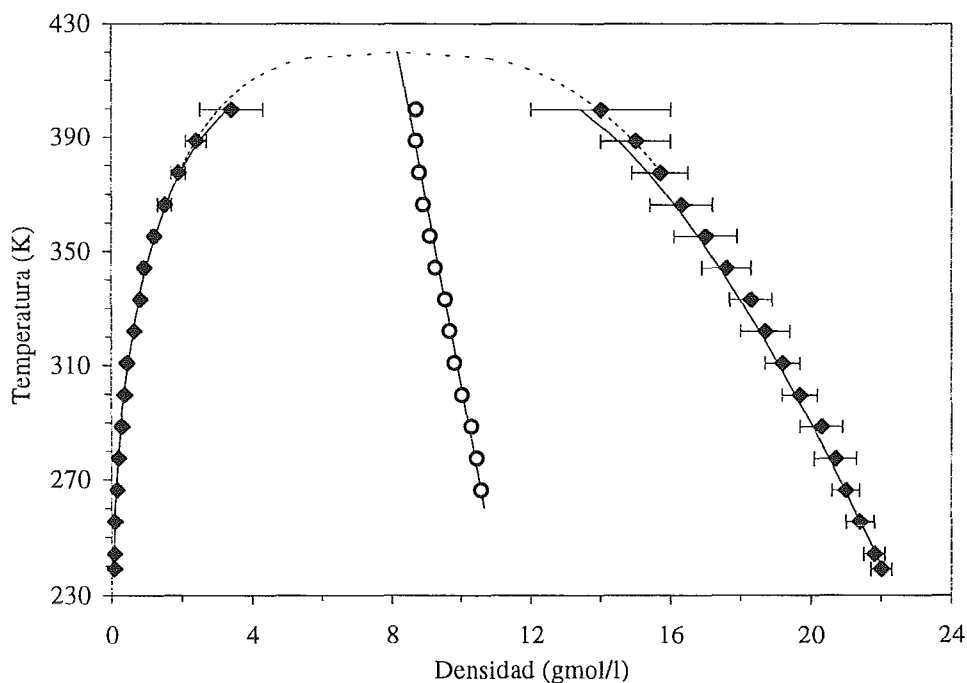


Figura 5.9 - Densidades de coexistencia del cloro.

◆ calculado, — experimental³⁰, —○— diámetros rectilíneos, --- escalamiento

T (K)	Presión de saturación						
	exp. ³⁰	Líquido			Vapor		
		calc.	±	error %	calc.	±	error %
244.26	1.24	54	244	4255	1.43	0.10	15.32
255.37	1.94	61	260	3044	1.98	0.13	2.06
266.48	2.91	58	271	1893	3.31	0.22	13.75
277.59	4.20	90	220	2043	4.55	0.36	8.33
288.71	5.89	94	214	1496	6.49	0.80	10.19
299.82	8.04	90	220	1019	8.26	1.06	2.74
310.93	10.71	90	241	740	11.41	1.54	6.54
322.04	14.00	67	283	379	15.29	1.78	9.21
333.15	17.95	102	203	468	19.11	3.36	6.46
344.26	22.67	109	212	381	24.16	4.00	6.57
366.48	34.69	111	185	220	36.14	6.88	4.18
377.59	42.18	140	168	232	44.98	11.53	6.64
388.71	50.80	138	170	172	57.84	14.00	13.86
399.82	60.68	147	162	142	75.62	26.33	24.62
410.93	71.99	139	86	93	93.80	80.57	30.30

Tabla 5.9 - Presión de saturación del cloro.

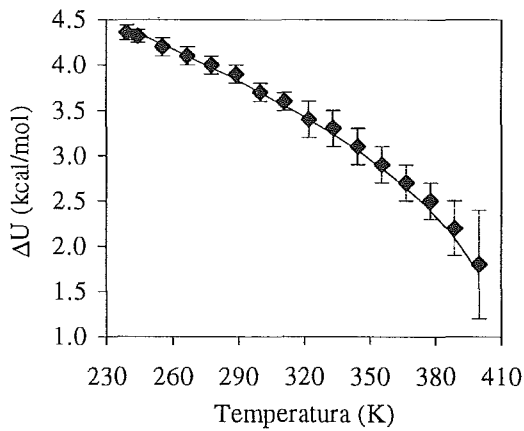


Figura 5.10 - Energía interna de vaporización del cloro. (♦ calculado, — experimental³⁰)

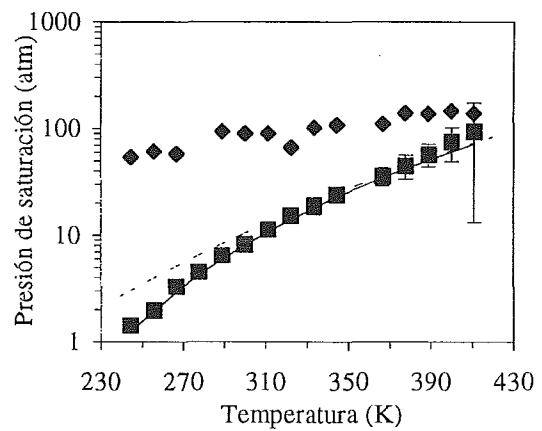


Figura 5.11 - Presión de saturación del cloro. (♦ calculado líquido, ■ calculado vapor, — experimental³⁰, - - - Clausius Clapeyron)

T (K)	Energía Interna Vaporización (kcal/gmol)			
	exp. ³⁰	calc.	±	error %
239.10	4.41	4.36	0.1	-1.13
244.26	4.35	4.32	0.1	-0.69
255.37	4.23	4.20	0.1	-0.71
266.48	4.10	4.10	0.1	0.00
277.59	3.97	4.00	0.1	0.76
288.71	3.84	3.90	0.1	1.56
299.82	3.70	3.70	0.1	0.00
310.93	3.55	3.60	0.1	1.41
322.04	3.40	3.40	0.2	0.00
333.15	3.23	3.30	0.2	2.17
344.26	3.06	3.10	0.2	1.31
355.37	2.86	2.90	0.2	1.40
366.48	2.64	2.70	0.2	2.27
377.59	2.39	2.50	0.2	4.60
388.71	2.09	2.20	0.3	5.26
399.82	1.70	1.80	0.6	5.88

Tabla 5.10 - Energía interna de vaporización del cloro.

Empecemos el análisis de los resultados por la curva de densidades de coexistencia. La concordancia con la experimental es excelente, principalmente si tomamos en cuenta que los parámetros del potencial fueran obtenidos a partir de simulaciones del líquido. Para estimar las propiedades críticas, ajustamos nuestros datos a las leyes de los diámetros rectilíneos y la del escalamiento⁶:

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = \rho_c + A(T - T_c) \quad (5.13)$$

$$\rho_l - \rho_g = B(T - T_c)^{0.32} \quad (5.14)$$

Las curvas correspondientes se representan en la figura 5.9, y las propiedades críticas obtenidas fueron:

$$T_c = 419.95 \text{ K} \quad (416.9 \text{ K}) \quad (5.15)$$

$$\rho_c = 8.17 \text{ gmol/l} \quad (8.08 \text{ gmol/l}) \quad (5.16)$$

Los valores entre paréntesis son los experimentales. La concordancia, una vez más, es muy buena.

Pasemos a la presión de saturación. Como esperábamos, la presión del líquido predicha pre-

sentó fluctuaciones muy grandes (no están representadas en la figura 4, pero pueden ser vistas en la tabla 5.9). Las mismas fluctuaciones se obtienen en trabajos similares con este potencial^{7,42}. La calculada para el vapor, al contrario, presenta buena concordancia, empeorando a medida que se acerca al punto crítico. La extrapolación de la curva de presión de saturación, para estimar la presión crítica fue hecha considerando la ecuación de Clausius - Clapeyron:

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V_{vap}} = \frac{p_{sat}}{T} + \frac{\Delta U_{vap}}{T\Delta V_{vap}} \quad (5.17)$$

Si suponemos que la presión de saturación puede ser representada por la ecuación de Antoine:

$$\ln(p_{sat}) = A + \frac{B}{T + C} \quad (5.18)$$

la ecuación 5.17 puede reescribirse como:

$$\frac{\Delta U_{vap}}{\Delta V_{vap}} = - \left[\frac{BT}{(T + C)^2} + 1 \right] \exp \left(A + \frac{B}{T + C} \right) \quad (5.19)$$

Los valores de las constantes A, B y C fueron ajustados a los datos de $\Delta U_{vap}/\Delta V_{vap}$ obtenidos en las simulaciones. El ajuste está representado en la figura 5.12. Las constantes fueron substituidas en la ecuación 5.18, y utilizando la temperatura crítica obtenida se calculó la presión crítica:

$$p_c = 83.2 \text{ atm (76.12 atm)} \quad (5.20)$$

La estimación de p_c es razonable, considerando que las fluctuaciones en la presión en la vecindad del punto crítico son relativamente grandes.

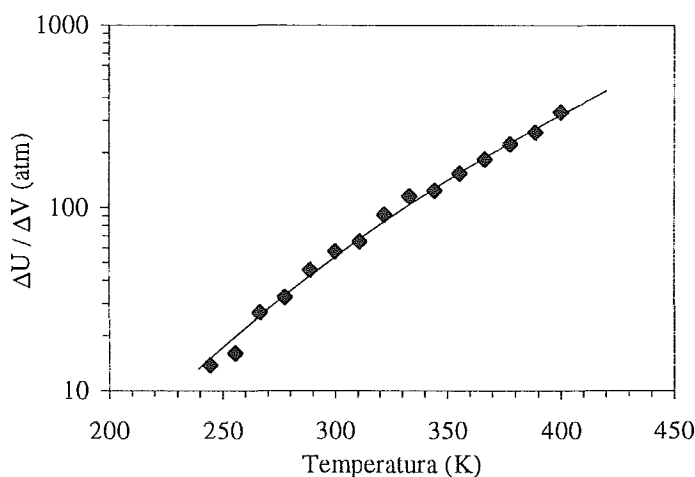


Figura 5.12 - Ajuste de $\Delta U_{vap}/\Delta V_{vap}$ para la determinación de los parámetros de la ecuación de Antoine .

Finalmente, en cuanto a la energía interna de vaporización, no hubo sorpresas. Los resultados están también muy próximos a los valores experimentales. Para completar la información termodinámica que las simulaciones en el conjunto de Gibbs puede proporcionar, calculamos también los potenciales químicos en el equilibrio y la entropía de vaporización. Los resultados están en las tablas 5.11 y 5.12 y en las figuras 5.13 y 5.14.

Energía libre de Gibbs (kcal/mol)				
T (K)	líquido		gas	
	calc.	±	calc.	±
244.26	-8.94	5.69	-8.67	2.47
255.37	-9.25	5.35	-9.02	2.30
266.48	-9.39	4.75	-9.27	1.94
277.59	-9.80	4.78	-9.60	1.74
288.71	-9.98	4.07	-9.91	1.48
299.82	-10.25	3.61	-10.27	1.33
310.93	-10.60	3.37	-10.59	1.09
322.04	-10.88	2.92	-10.91	0.86
333.15	-11.24	2.62	-11.27	0.69
344.26	-11.63	2.39	-11.62	0.50
366.48	-12.33	1.79	-12.34	0.19
377.59	-12.68	1.45	-12.70	0.00
388.71	-13.04	1.31	-13.04	0.01
399.82	-13.40	1.08	-13.40	0.01
410.93	-13.80	0.38	-13.79	0.06

Tabla 5.11 - Potenciales químicos en las simulaciones del cloro en el conjunto de Gibbs NVT.

Entropía de Vaporización (cal/gmol.K)		
T(K)	exp. ³⁰	calc
244.26	19.77	19.52
255.37	18.49	18.48
266.48	17.30	17.29
277.59	16.17	16.43
288.71	15.12	15.43
299.82	14.11	14.11
310.93	13.16	13.60
322.04	12.23	12.32
333.15	11.30	11.54
344.26	10.39	10.76
366.48	8.51	8.81
377.59	7.51	7.96
388.71	6.40	6.92
399.82	5.09	5.52

Tabla 5.12 - Entropías de vaporización del cloro.

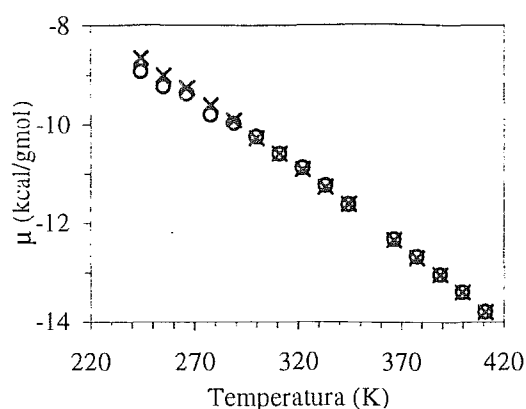


Figura 5.13 - Potenciales químicos del cloro (μ). \circ líquido, \times vapor (calculados).

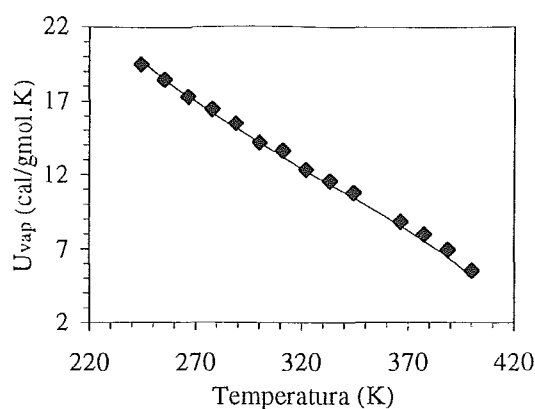


Figura 5.14 - Entropía de vaporización del cloro (U_{vap}). (\blacklozenge calculado, — experimental³⁰)

Las entropías mostradas fueron calculadas considerando las presiones determinadas para la fase vapor, ya que éstas presentan menores fluctuaciones. La concordancia con las entropías experimentales son excelentes. Como último comentario, los potenciales químicos de ambas fases alcanzaron la igualdad durante las simulaciones. Esto indica que, como ya esperábamos, el CG es un método bastante adecuado para el cálculo de equilibrio de fases de sistemas moleculares.

5.3 Mezclas

Con los potenciales intermoleculares probados en simulaciones de las sustancias puras, usamos la técnica del CG para calcular las propiedades del sistema $Cl_2 - H_2O$. El primer punto a considerar fue el tamaño del sistema. La solubilidad experimental es del orden de 10^{-3} en fracción molar. Para que lográramos esta solubilidad con apenas una molécula de cloro tendríamos que utilizar 1000 moléculas de agua en la celda primitiva. La simulación de un sistema con tal número de moléculas no sería viable con los recursos que disponíamos. La cuestión era si podríamos calcular correctamente la solubilidad como el promedio de las configuraciones con un número entero de moléculas en solución.

Supongamos que en el intervalo de concentraciones de interés $H_{2,1}$ es constante. Supongamos también que la ecuación virial se cumple en la fase vapor y que el número de moléculas de Cl_2 es suficientemente grande para que el coeficiente virial de la mezcla sea prácticamente el del Cl_2 puro (esta aproximación es bastante razonable, ya que la presión de vapor del agua es mucho menor que la presión total de las simulaciones). Entonces:

$$x_2^i = \left\langle \hat{f}_2^{v,i} \right\rangle H_{2,1} = y_2^i p \times e^{\frac{pB}{RT}} \times H_{2,1} \quad (5.21)$$

donde el superíndice i hace referencia a las configuraciones con i moléculas solubilizadas. El promedio de la composición de la fase vapor está dado por:

$$\langle y_2 \rangle = \frac{\sum c_i y_2^i}{\sum c_i} \quad (5.22)$$

donde c_i es el número de configuraciones con i moléculas solubilizadas. La fugacidad del vapor, de forma directa, es:

$$\langle \hat{f}_2^v \rangle = \frac{\sum c_i \langle \hat{f}_2^{vi} \rangle}{\sum c_i} \quad (5.23)$$

La composición de la fase líquida en equilibrio con el vapor con esta fugacidad es:

$$x_2 = \frac{\sum c_i \langle \hat{f}_2^{vi} \rangle}{\sum c_i} H_{2,1} = \frac{\sum c_i x_2^i}{\sum c_i} = \langle x_2 \rangle \quad (5.24)$$

es decir, la solubilidad será igual al promedio del conjunto. Podríamos obtener este resultado si hubiéramos supuesto directamente que la fugacidad de la fase vapor es lineal en el intervalo de composiciones que ocurren en una simulación. De esta manera, procuramos establecer el tamaño máximo para que las fluctuaciones de los promedios descritos fueran las menores posibles con un tiempo de procesamiento razonable.

5.3.1 Detalles de las simulaciones

Las simulaciones se llevaron a cabo con un sistema compuesto por 500 moléculas de agua y 60 de Cl_2 , divididas entre las fases. Exploramos dos isotermas, 298.15 K y 323.15 K, desde la presión atmosférica hasta 9 atm. El método utilizado fue la versión NpT del CG sin hipótesis con respecto a la fase vapor. Para la evaluación de la parte compleja de las sumas de Ewald se utilizaron 250 vectores recíprocos y un factor de apantallamiento de 5. Cada ciclo estuvo compuesto en promedio por 560 desplazamientos, 2 cambios de volumen, 14000 inserciones al líquido y 560 inserciones al vapor. Para el cálculo de los promedios, fueron despreciados los primeros 4000 ciclos de un total de 24000.

En los movimientos de inserción - remoción utilizamos las técnicas MMVE, filtros predictores y predisposición configuracional (ver sección 3.1). Para la primera, la celda primitiva de la fase líquida fue dividida en $60 \times 60 \times 60$ subceldas. Toda subcelda contenida en un radio de 2.1 Å de cualquier molécula de agua o átomo de cloro se considera ocupada. La forma en que se aplicó la PC se describe en el apéndice IV. En cuanto al filtro predictor, utilizamos la ecuación 3.26 con los parámetros del apéndice I. Estos parámetros fueron determinados en simulaciones de agua pura a 298.15 K. Sin embargo, lo utilizamos tanto para el agua a otras temperaturas como para los átomos de cloro. La justificación se basa en el hecho de que, en estas condiciones, la energía de VDW es menor que a 298.15 K. Esto significa que no se rechazaron configuraciones probables, aunque los parámetros no son los óptimos. Aún con relación a los movimientos de intercambio, la relación entre el número de intentos de inserción y remoción del líquido fue de 50, de igual manera que en las simulaciones del agua pura. De los in-

tentos de intercambio, dos terceras partes fueron relativas al Cl₂.

5.3.2 Solubilidades y propiedades molares parciales

Los resultados de las simulaciones se presentan en la figura 5.15 y en las tablas 5.13 a 5.14. Los valores experimentales reportados³⁰ se refieren a la solubilidad total (considerando disociación). Para poder compararlos con nuestros resultados, tuvimos que calcular las correspondientes concentraciones de cloro molecular disuelto. La reacción de disociación tiene la siguiente forma:



donde K es la constante de equilibrio⁵:

$$K = S^2 \frac{\gamma_{\pm}^2 x^3}{1-x} \tag{5.26}$$

En la ecuación 5.26, S es la solubilidad total (valor reportado), γ_{\pm} es el coeficiente de actividad promedio del HCl y x es el grado de disociación. El valor de la concentración de Cl₂ disuelto está relacionado a la solubilidad total de acuerdo a:

$$\rho_2^L = S(1-x) \tag{5.27}$$

Las solubilidades experimentales representadas en la figura 5.15 se determinaron a partir de la solución simultánea de las ecuaciones 5.26, 5.27 y la ecuación de Pitzer⁵⁷ (la última para el coeficiente γ_{\pm}). Las constantes de equilibrio (K) experimentales se presentan en el apéndice I.

Las fugacidades del vapor, de las simulaciones y las experimentales, se calcularon a través de la ecuación virial. Para las primeras utilizamos los coeficientes viriales calculados a partir del potencial intermolecular. Las experimentales se determinaron con los coeficientes viriales reales, considerando que la presión parcial del agua es igual a su presión de saturación (la solubilidad experimental está reportada como función de la presión parcial del Cl₂).

T (K)	p_{Cl_2} (atm)	\hat{f}_2^V (atm)	ρ_2^L (gmol/l)	x_2 (%)
298.15	0.9	0.892	0.0507	0.090
	2.9	2.809	0.1639	0.293
	5.9	5.533	0.3150	0.571
323.15	2.6	2.521	0.0390	0.071
	5.6	5.307	0.0922	0.167
	8.7	8.086	0.1444	0.262

Tabla 5.13 - Solubilidades calculadas del cloro en agua (ρ_2^L y x_2).

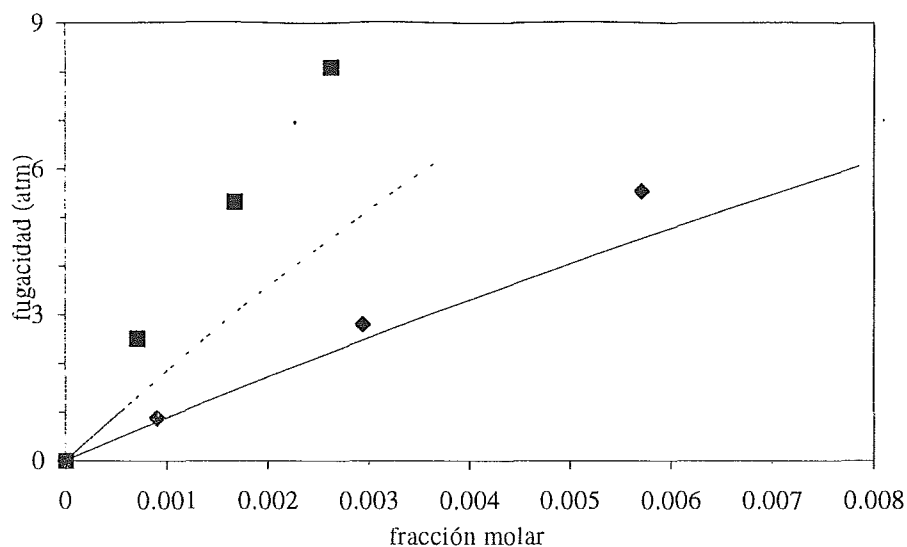


Figura 5.15 - Solubilidad física del cloro en agua. 298.15 K (◆ calc. , — exp.) 323.15 K (■ calc., -- exp.).

La entalpía estándar de solución presentada en la tabla 5.14 se calculó a partir de la ecuación que proporciona la relación entre esta variable y la constante de Henry⁵⁵:

$$\ln H_{2,1}(T) \approx \ln H_{2,1}(T_0) + \frac{\Delta \bar{H}_2^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \tag{5.28}$$

Utilizamos 5.28 porque esta relación se cumple con los valores experimentales. El valor obtenido está muy próximo al alcanzado para la contribución del Cl₂ a la energía interna en las simulaciones (9.3 ± 0.7 kcal/gmol a 298.15 K).

	$\Delta \bar{H}_2^0$ (kcal/gmol)	$\Delta \bar{G}_2^0$ (kcal/gmol)	$\Delta \bar{S}_2^0$ (cal/gmol.K)
calculado	-10.0 ± 0.7	4.07 ± 0.02	-47 ± 2
experimental ^{57 (a)}	-5.6	4.03	-32.3

Tabla 5.14 - Propiedades termodinámicas estándares de solución del cloro en agua.

(a) El estado de referencia para la energía libre de la fase líquida en la referencia 57 es la solución 1 molal. El valor correspondiente presentado en esta tabla es resultado del cambio al estado de referencia de la ley de Henry, considerando que a esta concentración la solución está infinitamente diluida:

$$\Delta \bar{G}_2^0 = \Delta \bar{G}_2^0(1 \text{ molal}) - RT \ln 0.018$$

El valor obtenido está de acuerdo con la energía libre calculada a partir de la constante de Henry deducida de las solubilidades experimentales.

T (K)	p_{Cl_2} (atm)	γ_2	$H_{2,1}$ (atm)
298.15	0.00	---	911 ± 2 ^(a)
	0.00	---	956 ± 23 ^(b)
	0.90	1.392	993 ^(c)
	2.90	1.417	963 ^(c)
	5.90	1.369	986 ^(c)
323.15	0.00	---	1929 ± 1 ^(a)
	0.00	---	3507 ± 216 ^(b)
	2.59	0.4049	3607 ^(c)
	5.58	0.4541	3216 ^(c)
	8.72	0.4818	3036 ^(c)

Tabla 5.15 - Parámetros de solubilidad calculados del cloro en agua y constantes de Henry. (a) valores experimentales, extrapolados a fugacidad nula; (b) valores calculados extrapolados a fugacidad nula; (c) ecuación 3.65.

Las solubilidades fueron sistemáticamente subestimadas, notablemente a 323.15 K a pesar de que la energía de interacción $H_2O - Cl_2$ fue sobrestimada (ver las entalpías de solución, calculada y experimental). La atracción $H_2O - Cl_2$ fue compensada por la excesiva disminución de la entropía del proceso de solución. Por lo tanto, la casi coincidente predicción para la energía libre de solución a 298.15 K fue fortuita.

Al analizar la entropía y entalpía de solución experimental de algunos gases diatómicos (véase tabla 5.16), notamos que están directamente relacionadas a los diámetros y energías características de LJ, respectivamente. Este hecho está de acuerdo con la idea general de que la disminución de la entropía se debe a un arreglo del agua alrededor del soluto y que la entalpía de solución depende fundamentalmente de la energía de interacción soluto - disolvente. Guillot y colaboradores⁹ mostraron que, para los gases nobles, el término entrópico decrece con el aumento del diámetro del átomo y es prácticamente insensible a la energía característica. Por lo tanto, concluimos que el diámetro característico de la interacción $H_2O - Cl_2$ fue sobrestimado por la regla de mezclado empleada. Además, la entalpía de solución indica que la energía característica también fue sobrestimada. Un posible camino para mejorar las reglas de mezclado es ajustar parámetros binarios a las ecuaciones 4.17 y 4.18. Siguiendo el argumento del párrafo anterior, estos ajustes pueden ser independientes, es decir, el diámetro característico de la interacción cruzada puede determinarse ajustándolo a la entropía de solución experimental y la energía característica a la entalpía.

	σ (Å) ^(a)	ϵ / k_b (K) ^(a)	$\Delta\bar{S}_2^0$ (cal/gmol.K)	$\Delta\bar{H}_2^0$ (kcal/gmol)
N ₂	3.31	37.3	-31.0 ^(b)	-2.5 ^(b)
O ₂	2.95	61.6	-30.8 ^(b)	-2.9 ^(b)
Cl ₂	3.35	173.5	-32.3	-5.6

Tabla 5.16 - Parámetros característicos de Lennard - Jones y propiedades estándares de solución de gases diatómicos. Nótese que las entropías estándares de solución de estos gases tienen valores muy próximos, a pesar de las diferencias en las energías características, indicando una relación con sus diámetros característicos (que también son similares). Las energías características se hacen sentir en las entalpías de solución. (a) Referencia 1. Los valores corresponden a un átomo. (b) Referencia 55.

Con el fin de determinar las propiedades molares parciales, calculamos los promedios del volumen y entalpía de la fase líquida como función de la composición. Para cada isoterma, se ajustaron los datos (pesados por sus frecuencias) a una función cuadrática:

$$m = m_0 + bx_2 + cx_2^2 \tag{5.29}$$

donde m es el volumen o entalpía molar. Suponemos que m no es función de la presión. Por lo tanto, los datos fueron recolectados de todas las simulaciones con misma temperatura. Si derivamos 5.29 con respecto a N_2 y evaluamos el resultado a concentración cero tendremos:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial N_2}\right)_{T,p,N_2=0} = \overline{M}_2^0 = b \tag{5.30}$$

que nos proporciona la propiedad molar parcial a dilución infinita. Los resultados se muestran en la tabla 5.17 y en las figuras 5.16 y 5.17. En estas figuras se representaron solamente los puntos con frecuencia superior a 5×10^6 . La incertidumbre en los valores así calculados se mostró muy elevada. Sin embargo, a 298.15 K, donde las fluctuaciones son menores, el valor obtenido para el volumen molar parcial está bastante próximo al experimental. La entalpía obtenida, a pesar de no concordar con el valor experimental, tiene un valor coherente al calculado a partir de las constantes de Henry. Creemos que es necesario extender el número de configuraciones para que este método produzca mejores resultados.

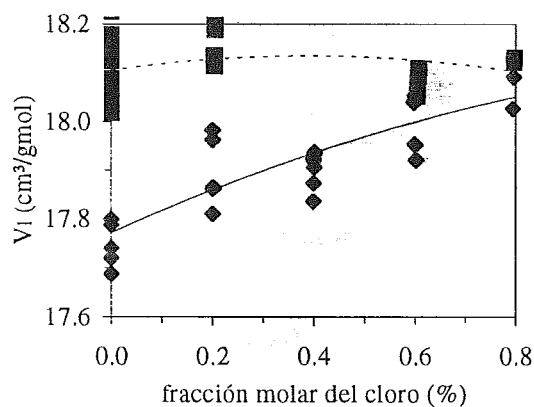


Figura 5.16 - Volumen molar de la solución cloro-agua (V_l), como función de la composición. 298.15 K \blacklozenge calculado, — ecuación 5.29 323.15 K \blacksquare calculado, -- ecuación 5.29

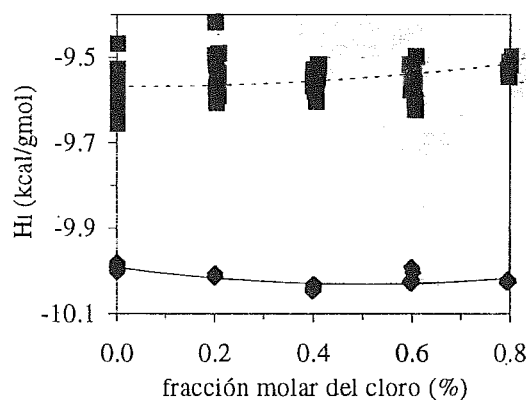


Figura 5.17 - Entalpía molar de la solución cloro-agua (H_l) como función de la composición. 298.15 K \blacklozenge calculado, — ecuación 5.29 323.15 K \blacksquare calculado, -- ecuación 5.29

	298.15 K	323.15 K
\bar{V}_2^0 (cm ³ /gmol) calc. ^(a)	47.1 ± 6.9	15.2 ± 17.1
\bar{V}_2^0 (cm ³ /gmol) exp. ^(b)	39.8	---
$\Delta\bar{H}$ (kcal/gmol) calc. ^(a)	-15.7 ± 6.1	-0.2 ± 8.9
$\Delta\bar{H}^0$ (kcal/gmol) ^(c)	-10.0 ± 0.7	---
$\Delta\bar{H}^0$ (kcal/gmol) ^(d)	-5.6	---

Tabla 5.17 - Propiedades molares parciales a dilución infinita del cloro en agua. (a) ecuación 5.30, (b) experimental¹², (c) ecuación 5.28, (d) experimental⁵⁷.

5.3.3 Propiedades estructurales de las soluciones

Experimentalmente se observa que las soluciones acuosas de algunos gases no polares presentan la formación de hidratos sólidos. En el caso del cloro por ejemplo, este fenómeno ocurre a 293.15 K y 3.3 atm. Por otro lado, la entropía de solución calculada presentó un valor muy bajo, indicando que las moléculas de agua TIP4Pfq deben arreglarse ordenadamente alrededor del Cl₂. De esta forma, buscamos indicios de la formación de estructuras a través de las funciones de distribución radiales (FDR) y de las propiedades promedio de las moléculas de agua (momento dipolar y número de puentes de hidrógeno).

Las FDR g_{OO} , g_{OH} y g_{HH} obtenidas para la solución no presentaron diferencias con respecto a las FDR del agua pura. Las concentraciones de Cl₂ son muy pequeñas, haciendo que las propiedades de bulto apantallen las locales en las inmediaciones del soluto. En las figuras 5.18 y 5.19 mostramos las g_{OO} obtenidas en las simulaciones que resultaron más concentradas en Cl₂. Podemos notar que los picos de las curvas correspondientes a la mezcla son ligeramente más acentuados. La pequeña diferencia, sin embargo, puede haber sido provocada por los efectos de tamaño del sistema, ya que utilizamos 256 y 500 moléculas en las simulaciones del agua pura y de las mezclas, respectivamente. Resultados similares para el metanol¹¹, urea² y ácido propiónico⁴⁰ pueden ser vistos en la literatura. Dado que las FDR y el potencial químico tienen una relación directa²², el hecho de que las FDR son iguales implica que el potencial químico del agua prácticamente no cambia en el proceso de disolución.

Analicemos las FDR agua - soluto. Las funciones g_{OCl} y g_{HCl} está representadas en las figuras 5.20 y 5.21. El primer pico de ambas curvas coinciden. Esto revela que en promedio, el plano formado por las moléculas de agua en esta región se orientan tangencialmente a la superficie de la molécula de Cl₂ (moléculas del tipo a en la figura 5.26b). En la curva g_{HCl} se nota que el primer pico posee dos máximos relativos. Esto también se presentó en simulaciones de soluciones de gases nobles^{8,10,50}. El segundo máximo relativo indica que algunas moléculas de la primera capa de hidratación tiene un enlace OH orientado radialmente con relación al soluto. Esto puede estar representando los puentes de hidrógeno entre dos capas (ver los hidrógenos de las moléculas del tipo b de la figura 5.26a). Se puede notar también que el aumento de temperatura hace que el primer pico de g_{HCl} se aplane. Guillot y colaboradores⁸ obtuvieron un resultado similar con soluciones de gases nobles en agua. Al aumentar la temperatura (sus simulaciones se extendieron hasta la cercanía del punto crítico del agua), ellos verificaron que

el primer máximo relativo del primer pico desaparecía, concluyendo que las moléculas de agua progresivamente se reorientan hacia el bulto. Pensamos que lo mismo ocurre con las soluciones de Cl_2 , dada las similitudes encontradas.

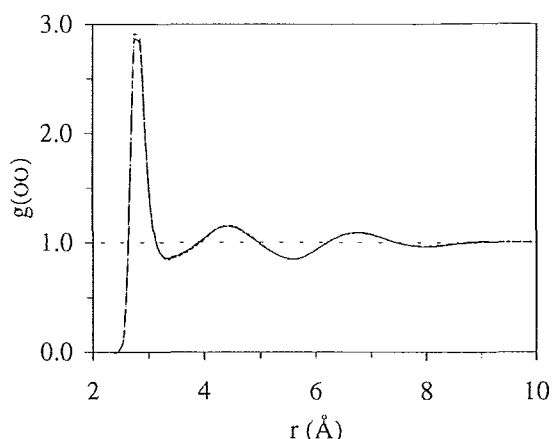


Figura 5.18 - $g(\text{OO})$ a 298.15 K en la solución cloro-agua. (— H_2O (saturada), -- $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ @ 6 atm)

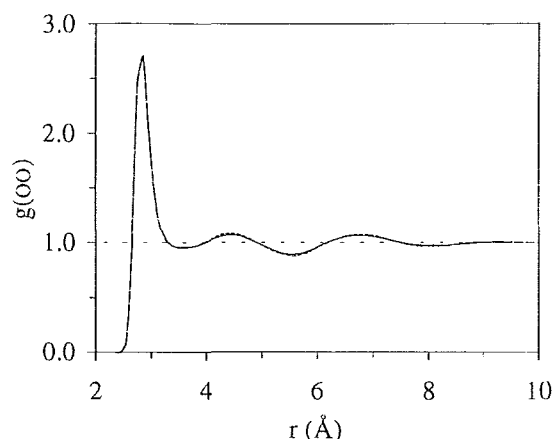


Figura 5.19 - $g(\text{OO})$ a 323.15 K en la solución cloro-agua. (— H_2O (saturada), -- $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ @ 9 atm)

El segundo máximo de g_{OCl} y g_{HCl} , de forma contraria, no se hallan a la misma distancia. Esto indica que los hidrógenos de las moléculas de agua de esta capa se orientan preferencialmente en oposición al Cl_2 . En la figura 5.26b mostramos un corte de la capa correspondiente a esta región. Se puede notar en esta figura que, con pocas excepciones, las moléculas de agua están orientadas tangencialmente o en oposición al soluto. La visualización no es muy clara, ya que esta figura representa apenas un estado “congelado” y las correlaciones en esta región están muy próximas a uno.

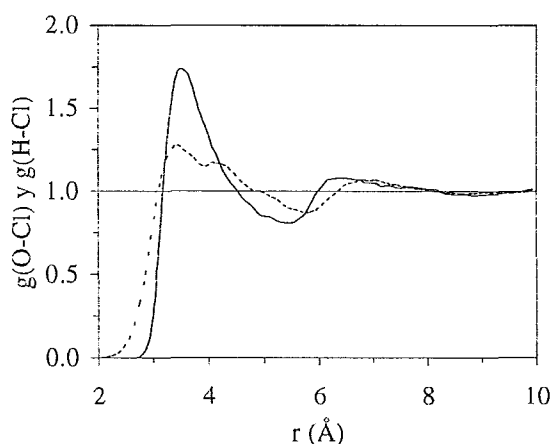


Figura 5.20 - $g(\text{OCl})$ (—) y $g(\text{HCl})$ (--) a 298.15 K en la solución cloro-agua .

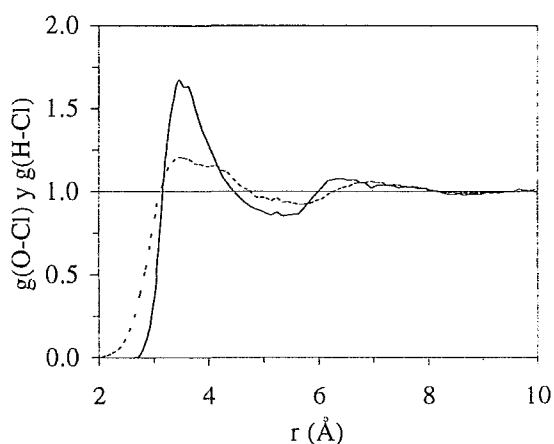


Figura 5.21 - $g(\text{OCl})$ (—) y $g(\text{HCl})$ (--) a 323.15 K en la solución cloro-agua.

Otro posible indicador de formación de estructuras es el número de puentes de hidrógeno por molécula de agua (NPH). El NPH de las moléculas de agua en la estructura cristalina del hielo es igual a cuatro, mientras que el calculado para el agua TIP4Pfq a 298.15 K fue de 3.68 (ver sección 5.1.2). Calculamos el NPH promedio como función de la distancia mínima a un átomo de cloro, $NPH(r_{OCl})$. Como no encontramos correlación en las curvas g_{ClCl} , juntamos los resultados obtenidos a la misma temperatura y a diferentes presiones. Los resultados se presentan en la figura 5.24. Analizamos de forma similar el momento dipolar de las moléculas de agua como función de la distancia mínima a un átomo de cloro, $\mu(r_{OCl})$. Las curvas correspondientes se encuentran en la figura 5.25. Para verificar si estos resultados son significativos, construimos la curva $NPH(r_{OO})$ para la solvatación de una molécula de agua (figuras 5.22 y 5.23).

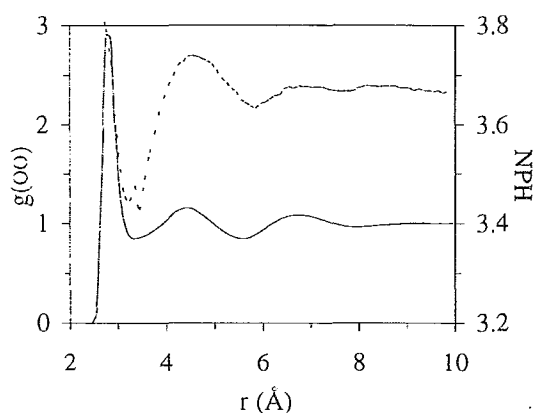


Figura 5.22 - Número de puentes de hidrógeno (NPH) como función de la distancia O-O (---) y $g(OO)$ (—) a 298.15 K.

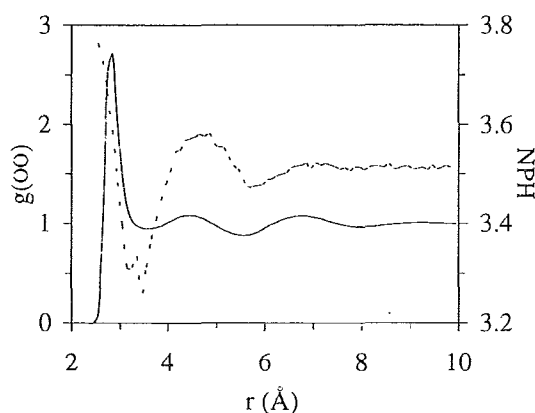


Figura 5.23 - Número de puentes de hidrógeno (NPH) como función de la distancia O-O (---) y $g(OO)$ (—) a 323.15 K.

Podemos notar en las figuras 5.22 y 5.23 que, para el agua, los máximos y mínimos de g_{OO} coinciden con los de $NPH(r_{OO})$, y que esta curva converge al valor de NPH de bulto. Lo mismo no ocurre con el cloro. $NPH(r_{OCl})$ y $\mu(r_{OCl})$ (figuras 5.24 y 5.25) no tienen sus extremos coincidiendo con los de g_{OCl} y tampoco presentan convergencia. Estas curvas exhiben un máximo en la región de 7.8 Å, donde g_{OCl} y g_{HCl} no revelan correlación. La molécula de Cl_2 está induciendo una estructuración del disolvente a largo alcance. Desafortunadamente, no pudimos explorar el comportamiento de estas curvas a distancias mayores, debido al tamaño del sistema y a las condiciones periódicas a la frontera.

Tal como se esperaba, la disminución de la temperatura hace que NPH y μ aumenten. Esto indica que a una temperatura superior al punto de congelamiento del agua TIP4Pfq (la temperatura donde el modelo predice un NPH igual a 4), el NPH alcanzará el valor de 4 en una región correspondiente a la segunda capa de hidratación. Pensamos que este hecho es una evidencia de la formación del hidrato.

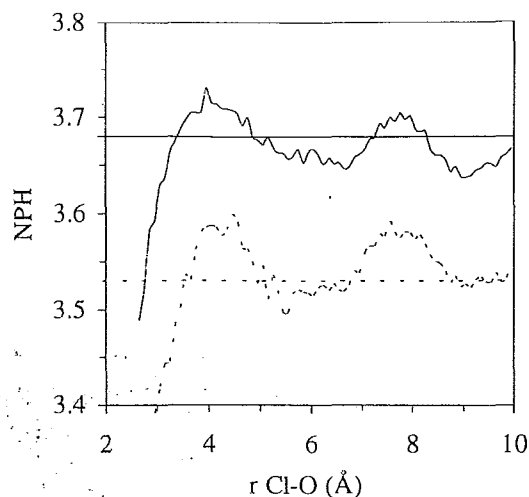


Figura 5.24 - Número de puentes de hidrógeno (NPH) como función de la distancia mínima O-Cl, a 298.15 (—) y 323.15 K (---). Las líneas horizontales corresponden al agua TIP4Pfq pura.

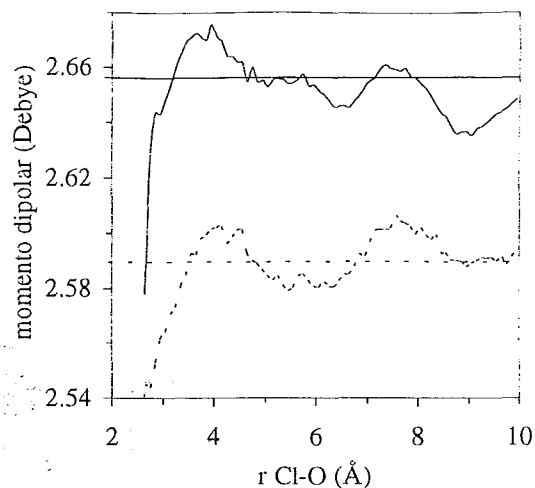


Figura 5.25 - Momento dipolar promedio del agua como función de la distancia mínima O-Cl, a 298.15 (—) y 323.15 K (---). Las líneas horizontales corresponden al agua TIP4Pfq pura.

Analicemos $NPH(r_{OCl})$ y $\mu(r_{OCl})$ (como tienen la misma forma, haremos referencia solamente al NPH). El primer pico de $NPH(r_{OCl})$ debe representar una subcapa de la primera capa de hidratación (las moléculas etiquetadas con \underline{c} en la figura 5.26). Las moléculas de agua más cercanas al cloro (tipo \underline{b} en la figura 5.26), correspondientes al máximo de g_{OCl} , presentan menor posibilidad de coordinarse, ya que no pueden enlazarse en la dirección del soluto. El primer máximo de $NPH(r_{OCl})$ se da en una región donde se torna posible el enlace con las moléculas más cercanas al soluto. El segundo máximo de las curvas de NPH aparece en una región donde g_{ClO} no exhibe correlación. No encontramos una explicación conclusiva para este pico. Tal vez sea una propagación de la polarización en la primera capa (la distancia entre máximos es aproximadamente igual al primero pico en g_{OO}). Es importante notar que existen correlaciones que no pueden ser vistas en las funciones de distribución radial.

Para finalizar, pensamos que la baja entropía de solución obtenida fue causada por la estructuración del disolvente observada (aunque no sea tan clara la relación entropía - estructura). Como mencionamos en la sección anterior, el valor encontrado es menor que el experimental, lo que significa que las distancias presentadas agua - Cl_2 deben estar sobrestimadas. Encontramos publicado en la literatura un análisis similar para gases nobles¹⁰ donde las conclusiones fueron también semejantes. Considerando las diferencias en tamaño entre el Cl_2 y los gases nobles, pensamos que la estructura real es muy parecida a la obtenida, diferenciándose apenas por las distancias. Una vez más concluimos que el modelo utilizado es bastante apropiado para representar el comportamiento de soluciones acuosas de moléculas no polares.

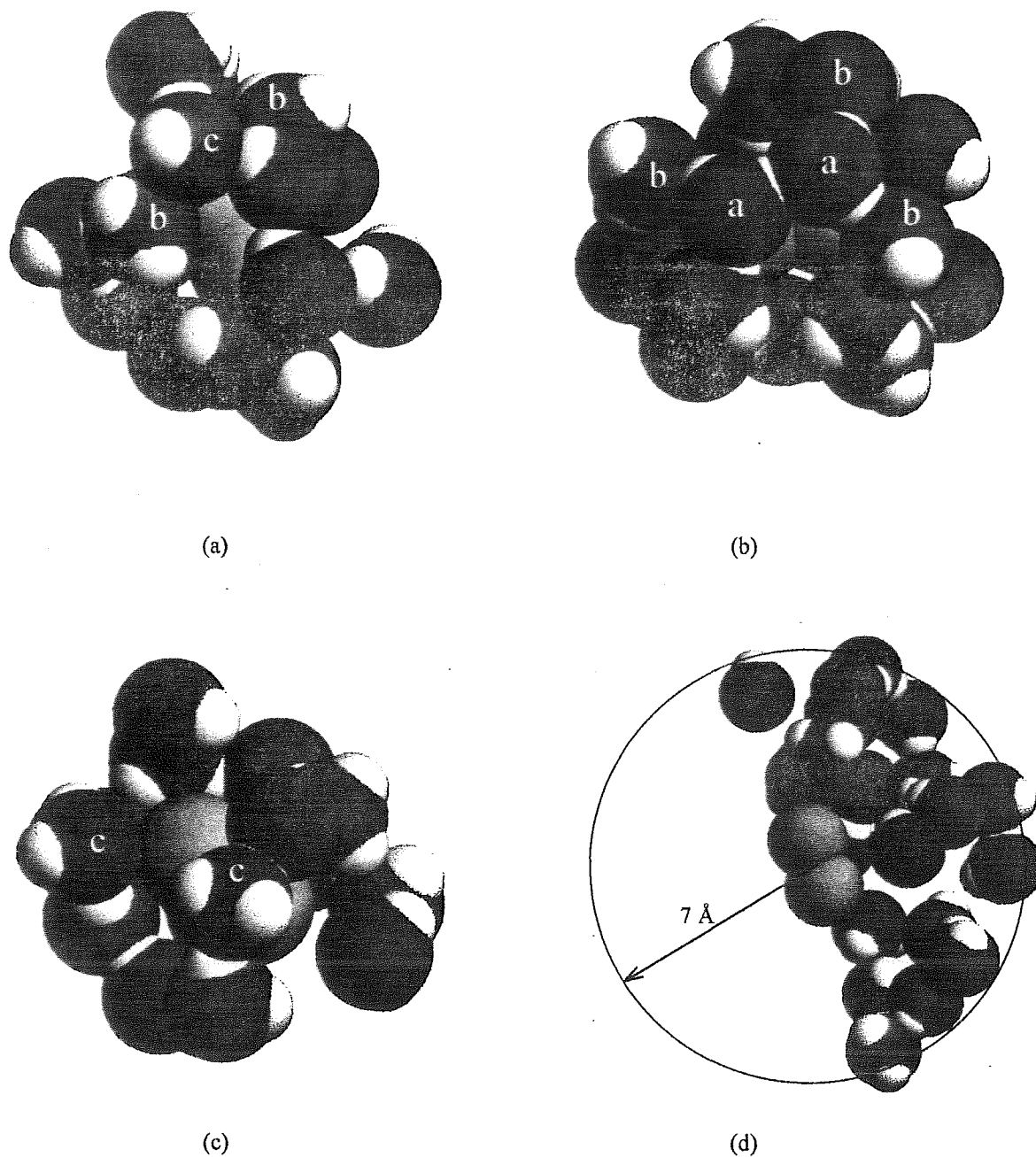


Figura 5.26 - Instantáneas de la hidratación. Los arreglos presentados en estas figuras corresponden a una configuración de las simulaciones a 298.15 K. Ver en el texto el significado de las etiquetas en algunas moléculas. (a) (b) y (c) tres perspectivas de la región donde $r_{\text{OCl}} < 4.5 \text{ \AA}$, correspondiente al primer pico de g_{OCl} y g_{HCl} . (d) un corte de la capa comprendida en la región $6.0 \text{ \AA} < r_{\text{OCl}} < 8.0 \text{ \AA}$ (segundo pico de g_{OCl} y g_{HCl}).

6. Comentarios finales

En este trabajo nos propusimos obtener las propiedades termodinámicas de un sistema compuesto por agua y una molécula diatómica apolar, partiendo de información fundamental. Creemos haber alcanzado nuestros objetivos. La concordancia de nuestros resultados con los valores experimentales no fue exacta, debido principalmente a la falta de información relativa a la interacción $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Sin embargo, hemos mostrado que con un modelo relativamente sencillo se puede reproducir algunos aspectos cuantitativos sobresalientes del proceso de disolución. En este capítulo final discutiremos las limitaciones y perspectivas de las técnicas aquí empleadas.

El primer comentario se refiere a la limitación principal de los métodos basados en la simulación molecular: los potenciales intermoleculares. Utilizamos un modelo para el agua ajustado a propiedades macroscópicas. En la sección 5.1 mostramos que este modelo no es capaz de reproducir el comportamiento termodinámico del agua a temperaturas lejanas al punto de ajuste. En el caso del cloro, a pesar de que las predicciones presentan una exactitud inesperada hasta las cercanías del punto crítico, el modelo LJ2Cfq no fue capaz de producir los coeficientes viriales correctos. La simulación de las mezclas, además de los errores propagados por los potenciales de los compuestos puros, presentaron discrepancias las cuales atribuimos a las reglas de mezclado para formar el potencial $\text{H}_2\text{O-Cl}_2$. En resumen, estos potenciales no incorporan todos los efectos verificados en la materia real. Por otro lado, los potenciales más recientes y poderosos, generados por cálculos *ab initio*, son todavía incompatibles con la metodología aquí utilizada. Esta incompatibilidad se refiere a la complejidad de estos potenciales y a la capacidad de cómputo requerida. Debemos resaltar, sin embargo, que esta limitación es momentánea y depende básicamente del desarrollo de nuevas tecnologías de la microelectrónica. En conclusión, creemos que todavía no es posible la predicción exacta de las propiedades de equilibrio de fases de sistemas reales, con los métodos empleados en este trabajo.

Al principio del trabajo, ya preveíamos el efecto de los potenciales intermoleculares en el resultado final. El comportamiento del método de Monte Carlo en el conjunto de Gibbs con la clase de potenciales que usamos, sin embargo, era para nosotros una incógnita. Sólo encontramos publicadas en la literatura referencias a simulaciones MCGG con potenciales aditivos por pares. Tuvimos que desarrollar aproximaciones para calcular la energía total del sistema (ver capítulo 4) de tal forma que el tiempo de cómputo fuera el mínimo posible. Los resultados fueron excelentes. Tales aproximaciones no tuvieron efectos en las propiedades finales, sino marginales. Buena parte de los trabajos de simulación se pudo llevar a cabo en estaciones de trabajo, incluso las simulaciones con 560 moléculas en dos fases.

En el desarrollo del trabajo surgieron algunas cuestiones que no se pudieron explorar debidamente. La materia es muy amplia y da margen a muchas desviaciones que se apartarían de los objetivos principales. Dejo algunas de estas inquietudes como sugerencias para continuación de este trabajo:

- ¿cómo resultaría el ajuste de la forma analítica del potencial TIP4Pfq a la superficie de potencial generada *ab initio*? La falta de polarizabilidad en el plano perpendicular a la molécula de agua podría ser un problema. Sin embargo, como vimos en la sección 4.1, los efectos colectivos hacen que la polarización se de básicamente en el plano de la molécula (a bajas temperaturas) y esta deficiencia no debe hacerse sentir.
- ¿cuál es la forma de la curva de equilibrio líquido - vapor del agua para potenciales que poseen polarizabilidades coincidentes con las experimentales? También en la sección 4.1 vimos que, al perder estructura con el aumento de la temperatura, la polarizabilidad perpendicular debe ganar importancia. Sin embargo, no hemos visto en la literatura las curvas de coexistencia con estos potenciales.
- ¿cómo tratar correctamente las interacciones $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$? Para hacerlo sugeriría ajustar el modelo a una superficie *ab initio* o ajustar parámetros a las reglas de Lorentz - Berthelot, utilizando alguna propiedad determinada experimentalmente. Una propiedad adecuada es el segundo coeficiente virial de la mezcla, ya que es fácil de calcular y tiene una relación directa con el potencial. No encontramos coeficientes viriales $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ experimentales, pero obtenerlos experimentalmente no resulta muy complejo.
- ¿cómo se comporta este modelo con otros gases de naturaleza similar? En este trabajo estudiamos la solubilidad del Cl_2 . El modelo, sin embargo, puede ser adaptado directamente a otros compuestos similares, como el O_2 , N_2 . Esto podría generar una curva de estados correspondientes, función de los parámetros del modelo. Sería interesante también estudiar gases con dipolos permanentes. (NO , CO_2 , H_2S , entre otros).
- puesto que el cloro se disocia en iones, ¿cuál sería el efecto de estas especies iónicas en la solubilidad del Cl_2 , según el modelo de cargas fluctuantes? ¿Cuál sería el comportamiento del modelo para soluciones de iones?
- obtuvimos buenas predicciones para las propiedades de equilibrio líquido - vapor del Cl_2 en agua. ¿Cuál será la difusividad predicha de este compuesto en agua? El modelo fue originalmente concebido para simulaciones de dinámica molecular. Con esta técnica es posible determinar la difusividad, que tiene también gran importancia tecnológica.

Finalmente, el modelo y métodos estudiados revelaron ser una preciosa herramienta para la visualización y cuantificación de los fenómenos envueltos en los procesos de hidratación, pudiendo ser una fuente de información fundamental para el desarrollo de modelos de solución, entre otras innumerables perspectivas de utilización.

Apéndice I - Parámetros

En seguida son presentados los parámetros de los modelos utilizados en este trabajo.

- modelo TIP4Pfq para el agua³⁶

\overline{OH} (Å)	0.9572
\overline{OM} (Å)	0.150
$H\hat{O}H$	104.52°
ε_{ag} (kcal/gmol)	0.286
σ_{ag} (Å)	3.159
$\chi_M^0 - \chi_H^0$ (kcal/gmol.e)	68.49
J_{MM}^0 (kcal/gmol.e ²)	371.6
J_{HH}^0 (kcal/gmol.e ²)	353.0
J_{MH} (kcal/gmol.e ²)	286.4
J_{HH} (kcal/gmol.e ²)	203.6

- modelo LJ2Cfq para el cloro^{7,42}

\overline{ClCl} (Å)	2.099
ε_{Cl} (kcal/gmol)	0.354
σ_{Cl} (Å)	3.332
Polarizabilidad (Å ³) ^(a)	4.610
J (kcal/gmol.e ²) ^(b)	158.7

(a) Referencia 18

(b) Calculado con la ecuación 4.16.

- filtro predictor [41]

D (inserción)	1
A (K ⁻¹)	1.0x10 ⁻³
U^0 (K)	8000

- Constante de equilibrio químico de la reacción 5.25 ⁵:

$$K(298.15) = 3.944 \times 10^{-4}$$

$$K(323.15) = 6.404 \times 10^{-4}$$

El valor a 323.15 K fue extrapolado. Los valores experimentales están reportados hasta 318.15 K.

Apéndice II - Cálculo de los coeficientes viriales

El segundo coeficiente virial puede calcularse a partir del potencial intermolecular entre un par de moléculas no lineales. La expresión correspondiente está dada por¹:

$$B(T) = -\frac{2\pi}{\Omega^2} \int_0^\infty r_{12}^2 dr_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 f_{12} \quad (\text{II.1})$$

donde:

$$f_{12} = e^{-\beta U_{12}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)} - 1, \quad (\text{II.2})$$

y:

$$\Omega = 8\pi^2 \quad (\text{moléculas no lineales}) \quad (\text{II.3})$$

$$\Omega = 4\pi \quad (\text{moléculas lineales}) \quad (\text{II.4})$$

Esta integral puede determinarse a través del método de integración de Monte Carlo estándar (sin muestreo de importancia), lo que es equivalente a calcular la siguiente expresión³⁵:

$$B(T) = -\frac{2\pi}{\Omega^2} \sum_{i=1}^m V_0^i \left[\left\langle r_{12}^2 f_{12} \right\rangle_i \pm \sqrt{\frac{\left\langle (r_{12}^2 f_{12})^2 \right\rangle_i - \left\langle r_{12}^2 f_{12} \right\rangle_i^2}{N}} \right] \quad (\text{II.5})$$

donde:

$$V_0^i = \int_{l_{i-1}}^{l_i} dr_{12} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 = \Omega^2 (l_i - l_{i-1}), \quad (\text{II.6})$$

$$l_0 = 0 \quad l_m = \infty \quad (\text{II.7})$$

$$\left\langle r_{12}^2 f_{12} \right\rangle_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r_{12}^2 f_{12}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2), \quad l_{i-1} < r_{12} < l_i \quad (\text{II.8})$$

y:

$$\left\langle (r_{12}^2 f_{12})^2 \right\rangle_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left[r_{12}^2 f_{12}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \right]^2, \quad l_{i-1} < r_{12} < l_i \quad (\text{II.9})$$

Los promedios en II.8 y II.9 se calculan a partir del muestreo aleatorio de las distancias entre

moléculas y orientaciones, en la región definida en las integrales de la ecuación II.6. Substituyendo II.6 en II.5:

$$B(T) = -2\pi \sum_{i=1}^m (l_i - l_{i-1}) \left[\langle r_{12}^2 f_{12} \rangle_i \pm \sqrt{\frac{\langle (r_{12}^2 f_{12})^2 \rangle_i - \langle r_{12}^2 f_{12} \rangle_i^2}{N}} \right] \quad (\text{II.10})$$

La ecuación II.10 fue usada en la determinación del segundo coeficiente virial del modelo TIP4Pfq (agua) y LJ2Cfq (cloro), con los potenciales definidos anteriormente en la sección 4. En estos casos las cargas de las moléculas dependen de sus posiciones relativas, y sus valores necesitan determinarse antes de la evaluación de la energía. El método para el cálculo de las cargas es el mismo que el descrito en la sección 4, a saber:

$$\begin{cases} \frac{\partial U_{12}}{\partial q_{ka}} + \lambda_k = 0 \\ \sum_{a=1}^{\# \text{ de sitios}} q_{ka} = 0 \end{cases} \quad (k = 1, 2 \text{ y } a = 1, \dots, \# \text{ de sitios}) \quad (\text{II.11})$$

Apéndice III - Puentes de Hidrógeno

El criterio utilizado para el cálculo del número de puentes de hidrógeno por molécula de agua fue el propuesto por Soper y colaboradores⁴⁵. Según este criterio puramente geométrico, un puente de hidrógeno ocurre si la distancia entre los oxígenos es menor de 3.5 Å y el ángulo (θ) O..H-O es mayor de 150°. La figura III.1 ilustra la definición de θ .

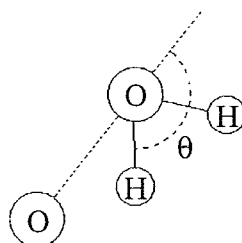


Figura III.1 - Ángulo que define un puente de hidrógeno.

Apéndice IV - Predisposición configuracional

El método de la PC es descrito en la sección 3. En este apéndice presentaremos como fue estimada la energía orientacional correspondiente para los movimientos de inserción - remoción.

Agua

La energía electrostática de interacción de una molécula de agua con las demás presentes en el sistema puede ser estimada por la correspondiente a la interacción de sus momentos multipolares con el campo eléctrico y sus derivadas evaluadas en la posición del centro de la molécula:

$$U_{el}^{PC} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{Q} : \nabla \mathbf{E} - \mathbf{O} : \nabla \nabla \mathbf{E} + U_{intra} \quad (\text{IV.1})$$

El superíndice PC indica que vamos utilizar esta energía para estimar la dependencia de la energía electrostática con la orientación de la molécula, en el contexto del método de la PC. El último término del lado derecho de la ecuación IV.1 corresponde a la energía intramolecular. Esta energía no es constante, depende de la orientación. Para que se pueda utilizar la ecuación IV.1 es necesario estimar las cargas de la molécula y calcular U_{intra} y los momentos multipolares.

Los momentos multipolares de una molécula de agua como función de sus cargas están dados, para el modelo TIP4Pfq, por:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_{a=1}^3 \mathbf{r}_a q_a \quad (\text{IV.2})$$

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^3 \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a q_a \quad (\text{IV.3})$$

$$\mathbf{O} = \frac{1}{6} \sum_{a=1}^3 \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a \mathbf{r}_a q_a \quad (\text{IV.4})$$

La energía intramolecular por:

$$U_{intra} = \sum_{a=1}^3 \chi_a q_a + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 J_{ab} q_a q_b \quad (\text{IV.5})$$

La energía electrostática representada por la ecuación IV.1 es, por lo tanto, una función cuadrática de las cargas. Si las cargas corresponden al mínimo de la energía electrostática, sus valores pueden determinarse por la solución del sistema lineal:

$$\begin{cases} \frac{\partial U_{el}^{PC}}{\partial q_a} + \lambda = 0 & a = 1, 2, 3 \\ \sum_{a=1}^3 q_a = 0 \end{cases} \quad (IV.6)$$

El campo eléctrico en la posición de inserción o remoción estará dado por:

$$\mathbf{E} = \sum_{j=1}^{N_q} \frac{q_j}{r_j^2} \frac{\mathbf{r}_j}{r_j} \quad (IV.7)$$

donde N_q es el número de puntos de carga de todas las moléculas del sistema. La energía electrostática, entonces, fue evaluada de la siguiente forma:

- determinación de las cargas, con la ecuación IV.6;
- determinación de la energía intramolecular y de los momentos multipolares, a través de las ecuaciones IV.2 a IV.5;
- evaluación del campo eléctrico en la posición de inserción o remoción, de la ecuación IV.7 y de los gradientes correspondientes;
- cálculo de la energía electrostática, con la ecuación IV.1.

Cloro

Los movimientos de intercambio de las moléculas de cloro fueron divididos en dos partes: inserción del primer átomo seguido de la selección de la posición del segundo átomo con el método de la PC. La U^{PC} utilizada fue la energía VDW correspondiente al segundo sitio, en la superficie de una esfera centrada en el primero, con radio igual a la distancia de enlace. La parte electrostática del potencial fue despreciada, ya que es muy pequeña cuando se compara con la de VDW.

Apéndice V - Algoritmo del método MCGG N_pT

En esta sección presentaremos el algoritmo utilizado para la determinación del equilibrio gas - líquido del sistema cloro - agua. Preferimos enseñar el algoritmo de forma esquemática, en lenguaje corriente, evitando la poca legibilidad de un código en lenguaje computacional. Procuramos enseñar solamente los bloques de cálculo relevantes o que no son de visualización inmediata. De esta forma, algunas subrutinas no son presentadas, ya que son implementación directa de las ecuaciones presentadas anteriormente.

Almacenamiento de Datos

Por motivos de velocidad de ejecución, fueron evitados, en la medida posible, arreglos con más de dos índices. Las posiciones de los centros y sitios se almacenan en arreglos divididos por tipo de molécula y tipo de coordenada. Así, para la molécula de agua, los arreglos utilizados fueron:

rxag, ryag, qwag, qxag, qyag, qzag: posición de los centros y orientación, con tamaño 500;

rxsag, rysag, rzsag: posición de los sitios cargados, con tamaño 3x500;

qag: cargas de los hidrógenos (posición 1..2 para los de la molécula 1, 2..3 molécula 2, etc.), con tamaño 1000;

eikrag: posición de los hidrógenos con relación a los oxígenos en el espacio recíproco (ver parte compleja de los elementos de las matrices de interacción), arreglo complejo con tamaño 1000x250.

Para el cloro, de forma equivalente:

rxdi, rydi, qxdi, qydi, qzdi: posición de los centros y orientación, con tamaño 60;

rxsdi, rysdi, rzsdi: posición de los sitios cargados, con tamaño 2x60;

qag: cargas del sitio 2, con tamaño 600;

eikrag: posición del sitio 2 con relación al sitio 1 en el espacio recíproco (ver parte compleja de los elementos de las matrices de interacción), arreglo complejo con tamaño 60x250.

El número de moléculas de cada fase se almacena en un arreglo entero de dos índices y tamaño 3x2. El primer índice corresponde al tipo de molécula (1-total, 2-agua y 3-cloro) y el segundo a la fase. Así, para determinar a qué fase corresponde una molécula basta determinar si su índice es mayor o menor que el número de moléculas en la fase 1. La figura V.1 ejemplifica este procedimiento.

H ₂ O	1		2		...		n ₂₁		n ₂₁ +1		n ₂₁ +2		...		500	
	1	2	3	4	2n ₂₁ -1	2n ₂₁	2n ₂₁ +1	2n ₂₁ +2	2n ₂₁ +3	2n ₂₁ +4	999	1000
← fase 1 ————— * ————— fase 2 ————— →																
Cl ₂	1		2		...		n ₃₁		n ₃₁ +1		n ₃₁ +2		...		60	

Figura V.1 - Estructura de los arreglos de almacenamiento de las características de las moléculas. El segundo renglón correspondiente al agua se refiere a los arreglos de carga y posición en el espacio recíproco.

Las orientaciones de las moléculas de agua son almacenadas en forma de cuaterniones⁶ y las de cloro como los vectores unitarios de la dirección del enlace. En coordenadas internas, estas moléculas están orientadas como en la figuras V.2 y V.3.

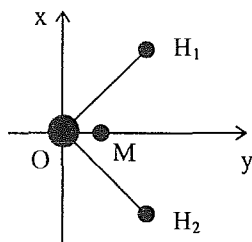


Figura V.2 - Coordenadas internas de las moléculas de agua.

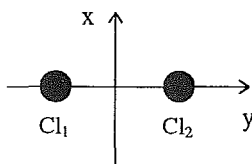


Figura V.3 - Coordenadas internas de las moléculas de cloro.

Programa principal

El programa principal contiene el código que administra la ejecución del algoritmo de Monte Carlo. En él se harán la lectura y grabación de los datos, inicialización de las variables y el proceso de decisión del tipo de movimiento a ser intentado, así como la actualización de los parámetros de control (desplazamientos máximos y número de intentos de intercambio).

Inicio

Lee, de la línea de comando, el nombre del prefijo de los archivos de entrada y salida.

Lee características de la corrida:

- estado de la corrida (si es nueva o no);
- número de configuraciones que generaron las funciones de distribución radiales;
- título;
- nombre de los archivos con los parámetros del potencial intermolecular;
- condiciones de presión y temperatura;
- número de ciclos para las operaciones periódicas;
- desplazamientos máximos;
- razón máxima de aceptación de cambios de volumen;
- razón máxima de aceptación de intercambio de moléculas entre fases;
- número inicial de intentos de intercambio.

Lee configuración inicial:

- volumen de las fases;
- número de moléculas de las fases;
- posición, orientación y cargas de las moléculas;

Lee los parámetros del potencial intermolecular de los componentes puros.

Calcula los parámetros cruzados del potencial intermolecular.

Si la corrida es nueva:

- inicializa acumuladores;
- inicializa funciones de distribución radiales.

Si no:

- lee acumuladores;
- lee funciones de distribución radiales.

Inicializa parámetros del espacio recíproco.

Calcula posición de los sitios de todas las moléculas.

Inicializa mapa del volumen excluido (MVE).

Calcula energía total de las fases (ver Energía Total).

Inicio de los ciclos. Cada ciclo corresponde a $nvar$ movimientos.

calcula el número de variables del ciclo ($nvar$):

$$\begin{aligned} nvar = & \# \text{ total de moléculas de agua en el líquido } (nagl) + \\ & \# \text{ total de moléculas de agua en el vapor } (nagv) + \\ & 4 \text{ veces el } \# \text{ de moléculas de cloro en el líquido } (4 * ndil) + \\ & \# \text{ de moléculas de cloro en el vapor } (ndiv) + \\ & \# \text{ de intentos de cambio de volumen } (nv) + \\ & \# \text{ de intentos de intercambio } (ni) \end{aligned}$$

calcula intervalos para la definición de movimientos:

$$\begin{aligned} id1 &= nagl / nvar \\ id2 &= id1 + nagv / nvar \\ id3 &= id2 + 4 * ndil / nvar \\ id4 &= id3 + ndiv / nvar \\ id5 &= id4 + nv / nvar / 2 \\ id6 &= id5 + nv / nvar / 2 \\ id7 &= id6 + 20 * ni / nvar / 21 \\ id8 &= id7 + ni / nvar / 21 \end{aligned}$$

genera un número al azar entre cero y uno ($nran$).

escoge movimiento a ser intentado:

$nran$	intento de movimiento
0 a $id1$	escoge molécula de agua en la fase 1; escoge, al azar, tipo de movimiento (traslación o rotación); desplaza molécula de agua en la fase 1 (ver Desplaza); acumula.
$id1$ a $id2$	escoge molécula de agua en fase 2; escoge, al azar, tipo de movimiento (traslación o rotación); desplaza molécula de agua en la fase 2 (ver Desplaza); acumula.
$id2$ a $id3$	escoge molécula de cloro en la fase 1; escoge, al azar, tipo de movimiento (traslación o rotación); desplaza molécula de cloro en la fase 1 (ver Desplaza); acumula.
$id3$ a $id4$	escoge molécula de cloro en fase 2; escoge, al azar, tipo de movimiento (traslación o rotación); desplaza molécula de cloro en la fase 2 (ver Desplaza); acumula.
$id4$ a $id5$	cambia volumen de la fase 1 (ver Cambia Volumen); acumula.
$id5$ a $id6$	cambia volumen de la fase 2 (ver Cambia Volumen);

acumula.

id6 a id7 selecciona el tipo de molécula al azar, con el doble de probabilidad de ser cloro;
selecciona una molécula del tipo elegido anteriormente;
si el vapor no contiene moléculas del tipo seleccionado, calcula potencial químico en el líquido, caso contrario cambia la molécula seleccionada al líquido (ver Cambio de Fase);
acumula.

id7 a id8 selecciona tipo de molécula al azar, con el doble de probabilidad de ser cloro;
selecciona una molécula del tipo elegido anteriormente;
si el líquido no contiene moléculas del tipo seleccionado, calcula potencial químico en el vapor, caso contrario cambia la molécula seleccionada al vapor (ver Cambio de Fase);
acumula.

Al final de un ciclo, acumula los promedios del ciclo:
energías, densidades, potenciales químicos.

Operaciones periódicas:

A cada *naj* ciclos, para cada fase:

ajusta desplazamientos máximos en traslación y rotación;
ajusta cambio máximo de volumen;
ajusta número de intentos de intercambio.

A cada *nw* ciclos:

graba desplazamientos máximos;
graba cambios máximo de volumen;
graba número de intentos de intercambio;
graba acumuladores;
graba última configuración.

A cada *ngr* ciclos:

calcula funciones de distribución radiales;
graba funciones de distribución radiales.

Fin de los ciclos.

Operaciones finales:

graba desplazamientos máximos;
graba acumuladores;
graba última configuración;
calcula funciones de distribución radiales;
graba funciones de distribución radiales.

Final.

Subrutina Desplaza

En esta subrutina se hará el intento de desplazamiento de una molécula dentro de una de las fases. Tiene como parámetros el índice de la molécula a ser desplazada, la fase y el tipo de desplazamiento (traslación o rotación). El algoritmo aquí presentado es general para los dos tipos de moléculas (agua y cloro). En el código son utilizadas dos subrutinas que siguen este algoritmo, una para cada tipo de molécula, que intenta el desplazamiento según sus características específicas. Tiene por parámetros el índice de la molécula a ser desplazada y la correspondiente fase.

Inicio

Calcula la energía de la molécula a ser desplazada.

Genera nuevas coordenadas, al azar.

Calcula nueva posición de los sitios de la molécula desplazada.

Optimiza cargas de la molécula desplazada:

 calcula los coeficientes del sistema de ecuaciones;

 calcula nuevas cargas.

Si las cargas son absurdas (posible traslape), retorna;

Calcula la energía optimizada.

Calcula el cambio de energía y hace prueba de aceptación (ver Aceptación).

Si aceptado el movimiento:

 actualiza MVE;

 guarda nuevas coordenadas;

 guarda nuevas posiciones y cargas;

 acumula número de intentos aceptados.

Retorna.

Subrutina Cambia Volumen

Esta subrutina tiene por objetivo intentar un cambio de volumen en una de las fases. El cambio de volumen tiene por consecuencia el cambio de la posición de todos los sitios de todas las moléculas. Por lo tanto todas las cargas deben ser recalculadas. Para minimizar la influencia de la aproximación de las cargas en los desplazamientos y intercambios (solo las cargas de la molécula desplazada o intercambiada son actualizadas), antes del intento todas las cargas son recalculadas. Tiene por parámetro la fase que cambiará su volumen..

Inicio

Calcula la energía total de la fase y actualiza cargas (ver Energía Total).

Genera nuevo volumen.
Calcula la posición de los sitios en el nuevo volumen.
Calcula la energía total y las cargas de la fase con el nuevo volumen (ver Energía Total).
Si hay cargas absurdas (posible traslape), retorna;
Calcula cambio de energía.
Calcula pseudo factor de Boltzman.
Hace prueba de aceptación (ver Aceptación).
Si se acepta el movimiento:
 actualiza MVE;
 guarda nuevas posiciones de los sitios y nuevas cargas;
 acumula número de intentos aceptados;
 calcula nueva densidad de la fase.

Retorna.

Subrutina Cambia Agua de Fase

El cambio de fases consiste en un intento de quitar la molécula de una fase y insertarla en la otra. La posición de inserción es elegida al azar. Las técnicas del MMVE y FP son empleadas antes del intento del movimiento completo. Sus parámetros son el índice de la molécula a ser cambiada y las fases origen y destino.

Inicio

Acumula número de intentos de intercambio.
Calcula factor de predisposición;
Genera nuevas coordenadas en la fase destino, al azar.
Verifica en el MVE si el sitio está ocupado. Caso positivo retorna.
Aplica filtro predictor. Retorna si necesario.
Calcula energía de la molécula en la fase origen.
Calcula posición de los sitios en la fase destino.
Optimiza las cargas de la molécula en la fase destino:
 calcula los coeficientes del sistema de ecuaciones;
 calcula cargas.
Si las cargas son absurdas (posible traslape), retorna;
Calcula la energía optimizada en la fase.
Calcula el cambio de energía.
Calcula el pseudo factor de Boltzman.
Calcula y acumula el potencial químico.
Hace la prueba de aceptación (ver Aceptación).
Si el movimiento es aceptado:
 actualiza el número de moléculas de las fases;
 actualiza el MVP

cambia índice de la molécula que cambió de fase:

si la fase origen es la 1:

la última molécula de esta fase cambia su índice por el de la molécula intercambiada;

guarda nuevas coordenadas, posiciones de los sitios y cargas en la nueva primera posición de la fase 2.

si la fase origen es la 2:

la primera molécula de esta fase cambia su índice por el de la molécula intercambiada;

guarda nuevas coordenadas, posiciones de los sitios y cargas en la última posición de la fase 2.

calcula nuevas densidades;

acumula contador de intentos aceptados.

Retorna.

Subrutina Cambia Cloro de Fase

A diferencia del caso del agua, en esta subrutina se emplea la técnica de predisposición configuracional (PC).

Inicio

Acumula número de intentos de intercambio.

Calcula el factor de predisposición.

Genera nuevas coordenadas del primer sitio del cloro en la fase destino, al azar.

Verifica en el MVE si el sitio está ocupado. Caso positivo retorna.

Aplica el filtro predictor para el primero sitio. Retorna si es necesario.

Genera 600 orientaciones, al azar

Calcula la energía LJ para cada orientación en la fase destino.

Calcula la energía LJ para cada orientación en la fase origen.

Elige una orientación en la fase destino con su probabilidad de Boltzman.

Calcula la probabilidad de Boltzman de la configuración origen.

Aplica el filtro predictor para el segundo sitio. Retorna si necesario.

Calcula el factor de predisposición global.

Calcula la posición del centro de masa

Calcula la posición de los sitios en la fase destino.

Calcula la energía de la molécula en la fase origen.

Optimiza las cargas de la molécula en la fase destino:

calcula los coeficientes del sistema de ecuaciones;

calcula las cargas.

Si las cargas son absurdas (posible traslape), retorna;

Calcula la energía optimizada en la fase destino.

Calcula el cambio de energía.

Calcula el pseudo factor de Boltzman.

Calcula y acumula el potencial químico.

Hace la prueba de aceptación (ver Aceptación).

Si es aceptado el movimiento:

actualiza el número de moléculas de las fases;

actualiza el MVE

cambia el índice de la molécula que cambió de fase:

si la fase origen es la 1:

la última molécula de esta fase cambia su índice por el de la molécula intercambiada;

guarda nuevas coordenadas, posiciones de los sitios y cargas en la nueva primera posición de la fase 2.

si la fase origen es la 2:

la primera molécula de esta fase cambia su índice por el de la molécula intercambiada;

guarda nuevas coordenadas, posiciones de los sitios y cargas en la última posición de la fase 2.

calcula las nuevas densidades;

acumula el contador de intentos aceptados.

Retorna.

Subrutina Energía Total

En esta subrutina serán calculadas las cargas que minimicen la energía total y las mismas energías. Tiene por parámetros las posiciones de los centros y sitios de todas las moléculas, sus cargas, el tamaño del lado de la celda principal y la fase.

Inicio

Si la fase contiene moléculas de agua, optimiza cargas de todas las moléculas de la fase:

calcula las distancias entre sitios cargados y los elementos de la matriz de interacción;

calcula las nuevas cargas a través de la solución del sistema de ecuaciones.

Si la fase no contiene moléculas de agua, las cargas de las moléculas de cloro son nulas;

Calcula las energías electrostática real y en el espacio recíproco, intramolecular, y de Lennard-Jones.

Calcula la energía total de la fase.

Retorna.

Subrutina Aceptación

Aquí se hace la prueba de aceptación según el algoritmo de Metrópolis. Los parámetros de esta subrutina son el pseudo exponente de Boltzman y una variable lógica que indica si el movimiento fue aceptado o no.

Inicio

Si el pseudo factor de Boltzman es menor que cero, acepta el movimiento y retorna.

Si es mayor que un número grande (75) no acepta el movimiento y retorna.

Genera un número al azar entre cero y uno ($nram$)

Si la exponencial del negativo del factor de Boltzman:

es mayor que $nram$, no acepta el movimiento y retorna;

es menor que $nram$, acepta el movimiento y retorna;

Retorna.

Referencias

- 1 P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer simulations of liquids", Clarendon Press, Oxford (1987).
- 2 P. O. Åstrand, A. Wallqvist, G. Karlström, "Molecular dynamics simulations of 2m aqueous urea solutions", *J. Phys. Chem.* **98**, 8224-8233 (1994).
- 3 Ben-Naim, "Solvation thermodynamics", Plenum Press, New York (1987).
- 4 E. Clementi, "MOTTECC - Modern techniques in computational chemistry", ESCOM Science Publishers, the Netherlands (1990).
- 5 R. E. Connick, Y. T. Chia, "The hydrolysis of chlorine and its variation with temperature", *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1280-1284, (1959).
- 6 D. Frenkel, B. Smit, "Understanding molecular simulation. From algorithms to applications", Academic Press (1996).
- 7 G. Galassi, D. J. Tildesley, "Phase diagrams of diatomic molecules using Gibbs ensemble Monte Carlo method", *Molec. Simulation* **13**, 11-24 (1994).
- 8 B. Guillot, Y. Guissani, "A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration", *J. Chem. Phys.* **99**(10), 8075-8094 (1993).
- 9 B. Guillot, Y. Guissani, "Temperature dependence of the solubility of non-polar gases in liquids", *Molec. Phys.* **99**(1), 53-75 (1993).
- 10 B. Guillot, Y. Guissani, S. Bratos, "A computer simulation study of hydrophobic hydration of rare gases and of methane. I. Thermodynamic and structural properties", *J. Chem. Phys.* **95**(5), 3643-3648 (1991).
- 11 J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, "Hydrophobic hydration in methanol aqueous solutions", *J. Chem. Phys.* **103**(21), 9261-9273 (1995).
- 12 K. E. Heusler, N. van Dien, "Partial molal volumes of halogens in aqueous electrolyte solutions", *Electrochim. Acta* **27**(1), 79-82 (1982).
- 13 W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water", *J. Chem. Phys.* **79**(2), 926-935 (1983).
- 14 J.H Keenan., F.G. Keyes, P.G. Hill, J.G. Moore, "Steam tables. Thermodynamic properties of water, including vapor, liquid and solid phases", John Wiley & Sons (1969).

- 15 S. W. De Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, "Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants", *Proc. R. Soc. Lond. A.* **373**, 27-56 (1980).
- 16 S. W. De Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, "Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. II. Equivalence of boundary conditions", *Proc. R. Soc. Lond. A.* **373**, 57-66 (1980).
- 17 S. W. De Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, "Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. III. Further theory and applications", *Proc. R. Soc. Lond. A.* **388**, 177-193 (1983).
- 18 D.L. Lide (Editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton (1994).
- 19 G.C. Lie and E. Clementi, "Calculation of the second virial coefficients for water using a recent *ab initio* potential", *J. Chem. Phys.* **64**(12), 5308-5309 (1976)
- 20 G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces - their origin and determination*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- 21 O. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, "CI study of the water dimer potential surface", *J. Chem. Phys.* **64**(4), 1351-1361 (1976).
- 22 D. A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper Collins Publishers, New York (1976).
- 23 N. Metropolis, S. Ulam, "The Monte Carlo method", *J. Am. Stat. Ass.* **44**, 335-341 (1949).
- 24 J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz, "Phase equilibria for liquid mixtures from Monte Carlo simulation", *Fluid Phase Equil.* **53**, 177-189 (1989).
- 25 J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz, H. J. Strauch, P. T. Cummings, "Molecular simulation of water along the liquid-vapor coexistence curve from 25°C to the critical point", *J. Chem. Phys.* **93**(10), 7356-7359 (1990).
- 26 A. Z. Panagiotopoulos, "Gibbs ensemble techniques. Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids", M. Baus, L.R. Rull, J.P. Ryckaert (editores), *NATO ASI Series C* **460**, 463-501, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1995).
- 27 A. Z. Panagiotopoulos, "Molecular simulation of phase equilibria. Supercritical fluids - Fundamentals for application", E. Kiran, J.M.H. Levelt-Sengers (editores), *NATO ASI Series E*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1994).



- 28 A. Z. Panagiotopoulos, M. R. Stapleton, "The Gibbs method for molecular based computer simulations of phase equilibria", *Fluid Phase Equil.* **53**, 133-141, (1989).
- 29 A. Z. Panagiotopoulos, "Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble", *Mol. Phys.* **61**, 813-826 (1987).
- 30 R. H. Perry, C. H. Chilton, "Chemical engineers' handbook", 5th edition, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo (1973).
- 31 R. A. Pierotti, "Aqueous solutions of nonpolar gases", *J. Phys. Chem.* **69**(1), 281-288 (1965).
- 32 J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1986).
- 33 S. L. Price, A. J. Stone, "The anisotropy of Cl₂-Cl₂ pair potential as shown by the crystal structure. Evidence for intermolecular bonding or lone pair effects?", *Molec. Phys.* **47**(6), 1457-1470 (1982).
- 34 G. L. Pollak, "Why gases dissolve in liquids", *Science* **251**, 1323-1330 (1991).
- 35 W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, Numerical Recipes - the art of scientific computing, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- 36 S. W. Rick, S. J. Stuart, B.J. Berne, "Dinamical fluctuating charge force fields: application to liquid water", *J. Chem. Phys.* **101**, 6141-6155 (1994).
- 37 P. M. Rodger, A. J. Stone, D. J. Tildesley, "The intermolecular potential of chlorine. A three phase study", *Molec. Phys.* **63**(2), 173-188 (1988).
- 38 H. Saint-Martin, C. Medina-Llanos, Y. Ortega-Blake, "Nonadditivity in an analytical intermolecular potential: the water-water interaction", *J. Chem. Phys.* **93**, 6448 - 6452 (1990).
- 39 R. T. Sanderson, *Science* **114**, 670 (1951).
- 40 M. L. SanRomán-Zimbrón, I. Ortega-Blake, "On the molecular basis of hydrophobicity: A Monte Carlo study of propionic acid hydration", *J. Chem. Phys.*, en imprenta (1997).
- 41 J. C. Shelley, G. N. Patey, "A configurational bias Monte Carlo method for water", *J. Chem. Phys.* **102**(19), 7656-7663 (1995).
- 42 K. Singer, A. Taylor, J.V.L. Singer, "Thermodynamic and structural properties of liquids modelled by '2-Lennard-Jones centres' pair potentials", *Molec. Phys.* **33**(6), 1757-1795 (1977).
- 43 B. Smit, "Simulation of phase coexistence: from atoms to surfactants". Tesis de Ph.D., Utrecht University (1990).

- 44 B. Smit, D. Frenkel, "Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble", *Molec. Phys.* **68**(4), 951-958 (1989).
- 45 A. K. Soper, "Site-site pair correlation functions of water from 25°C to 400°C: revised analysis of new and old diffraction data", *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- 46 A. K. Soper, M. G. Phillips, *Chem. Phys.* **107**, 47 (1986).
- 47 M. R. Stapleton, A. Z. Panagiotopoulos, "Application of excluded volume map sampling to phase equilibrium calculations in the Gibbs ensemble", *J. Chem. Phys.* **92**(2), 1285-1293 (1990).
- 48 T. P. Straatsma, H. Berendsen, J. P. Postma, "Free energy of hydrophobic hydration: a molecular dynamics study of noble gases in water", *J. Chem. Phys.* **85**(11), 6720-6727 (1986).
- 49 H. J. Strauch, P. T. Cummings, "Computer simulation of vapor - liquid equilibrium in mixed solvent electrolyte solutions", *Fluid Phase Equil.* **83**, 213-222 (1993).
- 50 W. C. Swope, H. C. Andersen, "A molecular method for calculating the solubility of gases in liquids and the hydrophobic hydration of inert gas atoms in aqueous solutions", *J. Phys. Chem.* **88**, 6548-6556 (1984).
- 51 H. Tanaka, K. Nakanishi, "Hydrophobic hydration of inert gases: thermodynamic properties, inherent structures, and normal - mode analysis", *J. Chem. Phys.* **95**(5), 3719-3727 (1991).
- 52 D. M. Tsangaris, P.D. McMahon, "Gibbs ensemble calculations with an equation of state. An application to vapor-liquid equilibria", *Molec. Sim.* **9**, 223-238 (1992).
- 53 D. M. Tsangaris, P.D. McMahon, "A modified Gibbs ensemble method for calculating fluid phase equilibria", *Molec. Sim.* **7**, 97-103 (1991).
- 54 A. Wallqvist, P. O. Åstrand, "Liquid densities and structural properties of molecular models of water", *J. Chem. Phys.* **102**(16), 6559-6565 (1995).
- 55 E. Wilhelm, R. Battino, R.J. Wilcock, "Low-pressure solubility of gases in liquid water", *Chem. Rev.* **77**(2), 219-262, (1977).
- 56 E. Wilhelm, "Dilute solutions of gases in liquids", *Fluid Phase Equil.* **27**, 233-261 (1986).
- 57 J. F. Zemaitis Jr, D. M. Clark, M. Rafal, N. C. Scrivner, "Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics", Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), American Institute of Chemical Engineers, New York (1986).

Lista de Figuras

1.1	Niveles de determinación del equilibrio de fases	2
1.2	Entalpías y entropías estándar de solución de Xe en la serie homóloga de n-alcanoles	3
2.1	Proceso de solvatación de un gas ideal	6
3.1	Movimientos posibles en el conjunto de Gibbs	10
4.1	Función de distribución radial O-O	24
4.2	Función de distribución radial O-H	24
4.3	Función de distribución radial H-H	24
4.4	Sistema de coordenadas en el cálculo del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de agua	25
4.5	Sistema de coordenadas en el cálculo del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de cloro	26
5.1	Segundo coeficiente virial del agua	33
5.2	Agua - Densidad de coexistencia del líquido	36
5.3	Agua - Densidad de coexistencia del vapor	36
5.4	Agua - Energía interna del líquido	36
5.5	Agua - Constante dieléctrica del líquido	36
5.6	Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua (NPH) como función de la temperatura	37
5.7	Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua como función de la densidad	37
5.8	Segundo coeficiente virial del cloro	41
5.9	Densidades de coexistencia del cloro	43
5.10	Energía interna de vaporización del cloro	44
5.11	Presión de saturación del cloro	44
5.12	Ajuste de DU_{vap}/DV_{vap} para la determinación de los parámetros de la ecuación de Antoine	46
5.13	Potenciales químicos del cloro	48
5.14	Entropía de vaporización del cloro	48
5.15	Solubilidad física del cloro en agua	51
5.16	Volumen molar de la solución cloro-agua	53
5.17	Entalpía molar de la solución cloro-agua	53
5.18	$g(OO)$ a 298.15 K en la solución cloro-agua	55
5.19	$g(OO)$ a 323.15 K en la solución cloro-agua	55
5.20	$g(OCl)$ (—) y $g(HCl)$ (--) a 298.15 K en la solución cloro-agua	55
5.21	$g(OCl)$ (—) y $g(HCl)$ (--) a 323.15 K en la solución cloro-agua	55
5.22	Número de puentes de hidrógeno (NPH) como función de la distancia O-O (--)	

	y $g(OO)$ (—) a 298.15 K	56
5.23	Número de puentes de hidrógeno (NPH) como función de la distancia O-O (—)	
	y $g(OO)$ (—) a 323.15 K	56
5.24	Número de puentes de hidrógeno (NPH) como función de la distancia mínima O-Cl.....	57
5.25	Momento dipolar promedio del agua como función de la distancia mínima O-Cl....	57
5.26	Instantáneas de la hidratación	58
III.01	Ángulo que define un puente de hidrógeno	65
V.01	Estructura de los arreglos de almacenamiento de las características de las moléculas	69
V.02	Coordenadas internas de las moléculas de agua	69
V.03	Coordenadas internas de las moléculas de cloro	69

Lista de Tablas

4.1	Componentes del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de agua.....	25
4.2	Componentes del campo eléctrico promedio sobre las moléculas de cloro.....	26
5.1	Segundo coeficiente virial del agua del modelo TIP4Pfq.....	34
5.2	Agua - Densidades de coexistencia líquido - vapor.....	37
5.3	Agua - Energía interna del líquido en coexistencia	37
5.4	Agua - Constante dieléctrica del líquido.....	37
5.5	Número de puentes de hidrógeno por molécula de agua	38
5.6	Agua - Potenciales químicos de exceso	39
5.7	Segundo coeficiente virial del cloro LJ2Cfq	42
5.8	Densidades de coexistencia del cloro	43
5.9	Presión de saturación del cloro	44
5.10	Energía interna de vaporización del cloro	45
5.11	Potenciales químicos en las simulaciones del cloro en el conjunto de Gibbs NVT ..	47
5.12	Entropías de vaporización del cloro.....	47
5.13	Solubilidades calculadas del cloro en agua	50
5.14	Propiedades termodinámicas estándares de solución del cloro en agua	51
5.15	Parámetros de solubilidad calculados del cloro en agua y constantes de Henry.....	52
5.16	Parámetros característicos de Lennard - Jones y propiedades estándares de solución de gases diatómicos.....	52
5.17	Propiedades molares parciales a dilución infinita del cloro en agua	54

Artículos

En las siguientes páginas presentamos los artículos generados en este trabajo:

- “Gibbs ensemble Monte Carlo simulation for the properties of water with a fluctuating charges model”, *Journal of Chemical Physics* (en imprenta, a ser publicado en agosto de 1997);
- “Molecular chlorine solubility in water from Monte Carlo simulations”, enviado a *Fluid Phase Equilibria*.

Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of the properties of water with a fluctuating charges model

Milton Medeiros^{a)}

Salgema Indústrias Químicas SA, Maceió, AL 57010, Brasil

María Eugenia Costas

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510, D.F., México

(Received 14 October 1996; accepted 30 April 1997)

A Gibbs ensemble Monte Carlo calculation of the properties of water using the four point transferable intermolecular potential with fluctuating charges model (TIP4Pfq) is presented. The model yields very good results for the thermodynamic properties, comparable with the ones obtained with fixed charges models and with the experimental data. Remarkable results for the liquid phase chemical potential at room temperature are obtained. The dielectric constant calculation is improved with respect to the model with fixed charges, and gives similar results when compared with a molecular dynamics simulation for the same water model. The intermolecular potential model used here seems to be a promising one for studying the properties of aqueous solutions, where the dielectric behavior of the solvent makes a direct and substantial contribution to the solution properties. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)50530-7]

I. INTRODUCTION

The use of molecular simulation techniques for the calculation of thermodynamic properties of condensed phases has extensively been growing in the last decade thanks to the extraordinary development of the processing capacity of the last generation computers. The possibility of visualizing microscopic phenomena and connecting them to the macroscopic properties of a molecular system has made these techniques very attractive for numerical experimentation with prototype intermolecular potentials. Water is perhaps one of the most studied systems by simulation techniques,¹ due to the vast experimental information available and to the theoretical effort that has been made to understand its special properties, both as a pure liquid and in aqueous solutions. With regard to this last aspect, biological systems have been largely studied with these techniques over the last few years, in an attempt to explain the so called hydrophobic effect.²

The success of the simulation techniques on predicting the properties of water and aqueous solutions strongly depends on the capability of intermolecular potential function to yield a good model for liquid water. In particular, for modeling electrolyte solutions, they should give good results both for the thermodynamic and dielectric properties. Due to the fact that charge polarization effects should be important for water, the polarizability of the water molecule has been included in the intermolecular functions in very different ways, most of which consist on the modification of the effective pair potential.

Among the available potential functions for water, three models, the SPC,³ the TIP2⁴ and the TIP4P⁵ have been studied thoroughly. In all of these models it is assumed that the water molecules interact through a Lennard-Jones poten-

tial between the oxygens, and through Coulombic potentials between one negative charge located at a site inside the molecule and two positive charges located at the hydrogens. Due to their simplicity, these potential functions have been widely used in numerical simulations, but they fail in dealing accurately with heterogeneous environments, such as aqueous solutions.^{6,7} A comparison of the properties for water obtained with these three potentials via Monte Carlo simulations⁸ show that they yield reasonable accurate predictions for thermodynamic and structural properties, and that the most significant difference lies on the calculated dielectric constant. The SPC model yields a good dielectric constant compared with the experimental data for water. For TIP4P, the Monte Carlo estimation is much lower than the experimental value and it is very different from the one obtained through a molecular dynamics study using a spherical cutoff with reaction field;⁹ one of the main reasons for the difference in values obtained with both methods is the simulation length. As in Monte Carlo simulations the dielectric constant is obtained as a fluctuation; the number of configurations required for this calculation is enormous, and there is no guarantee it will yield good results. In spite of the differences between the methods, both yield an unacceptable low dielectric constant.

When the point charges on atomic sites are allowed to fluctuate in response to the water molecule environment,¹⁰ the molecular dynamic simulations give static and dynamic properties of liquid water relatively improved with respect to the fixed charge models. The advantage of this modification lies on the fact that this can be extended to complex aqueous solutions. This fluctuating charges model differs from the dipole polarizable models in that it contains the polarizabilities to all orders in the charge moments and not only the dipolar polarizability. Besides this, it does not introduce extra intermolecular interactions (as the dipole-dipole interaction), and so the simulation becomes faster than the ones

^{a)}Present address: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510, D.F., México.

with usual polarizable models. The dielectric properties for liquid water are best reproduced by fluctuating charges models (SPC and TIP4P) when compared with the experimental data, and in all, they are as successful as the best of the dipole polarizable models.

In this work we present a Gibbs ensemble Monte Carlo simulation employing the TIP4Pfq (TIP4P model with fluctuating charges) for calculating the thermodynamic and dielectric properties of water. We estimate the second virial coefficient for the water gaseous phase, and perform the Gibbs ensemble simulation using the virial equation of state for the vapor phase to calculate the liquid-vapor coexistence curve. This procedure reduces the CPU time considerably. We calculate the dielectric constant for liquid water as a function of temperature, and compare these results with the experimental data and with those yielded by other potential functions.

II. THE TIP4Pfq POTENTIAL FUNCTION

The TIP4Pfq potential models the water molecule as having the experimental geometry ($\angle_{\text{HOH}} = 104.52^\circ$, $\text{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$) with one van der Waals interaction site (located at the oxygen atom) and three point charges. Two of the charges are located in each hydrogen, and the negative charge is moved off the oxygen towards the hydrogens to a point M on the bisector of the HOH angle ($\text{OM} = 0.15 \text{ \AA}$). In this potential, the site charges are treated as dynamic variables that can be perturbed by the electrostatic potential they experience from their neighbors. The way the charges are changed is dictated by the Sanderson principle of electronegativity equalization,¹¹ which states that the chemical potential of the electronic gas takes the same value in every atomic site. This principle gives rise to the third term in Eq. (1), corresponding to the intramolecular energy, that added to a Lennard-Jones part, a intermolecular Coulomb part and the gas-phase energy correction term, gives the total energy as

$$\begin{aligned}
 U = & \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \text{LJ}(Lr_{ij}^{ij})}_{\text{van der Waals}} \\
 & + \underbrace{\sum_n \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 q_{ia} q_{jb} |Lr_{ab}^{ij} + Ln|^{-1}}_{\text{Electrostatic}} \\
 & + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 q_{ia} \left[\chi_a^0 + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^3 q_{kb} J_{ab}(Lr_{ab}^{kk}) \right]}_{\text{Intramolecular}} + \underbrace{NU_{\text{gp}}}_{\text{Gas phase}}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

where $r_{ab}^{ij} = r_a^i - r_b^j$ is the site-site distance between atoms i and j , L is the side length of the primary system cell, q_{ka} is the charge in site k of molecule a , χ_i^0 , and J_{ak} are parameters dependent on the atom type. The last two quantities can be calculated using density functional theory¹² or empirical data.

The last term in Eq. (1) corresponds to the energy of N single ideal gas water molecules, which can be written as

$$U_{\text{gp}} = \frac{-(\chi_M^0 - \chi_H^0)^2}{2J_{MM}^0 + J_{HH}^0 - 4J_{MH}(r_{MH}) + J_{HH}(r_{HH})}. \quad (2)$$

Due to the electronegativity equalization, the charges are those for which the electronegativities are equal, and this is equivalent to minimize the energy with the constraint of charge neutrality. This condition can be of two types: The first is that the entire system is constrained to be neutral, so each molecule can carry charge because there can be intermolecular charge transfer. The second is that each molecule is constrained to be neutral, so there is no intermolecular charge transfer. In this last case, the easiest way to treat the neutrality condition is to consider the charges independently and use the method of Lagrange determined multipliers to minimize the total energy.

For periodic systems, and using the Ewald sum technique considering tinfoil boundary conditions, the total energy can be expressed as

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \text{LJ}(Lr_{ij}^{ij}) - NU_{\text{gp}} \\
 & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 q_{ia} q_{jb} \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ab}^{ij})}{Lr_{ab}^{ij}} \\
 & + \frac{1}{L} \sum_{n \neq 0} \frac{\exp(-\pi^2 n^2 / \alpha^2)}{2\pi n^2} \left| \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^3 q_{ja} \exp(2\pi i n \cdot r_a^j) \right|^2 \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 \sum_{b=a+1}^3 q_{ia} q_{ib} \left[J_{ab}(Lr_{ab}^{ii}) - \frac{\text{erf}(\alpha r_{ab}^{ii})}{Lr_{ab}^{ii}} \right] \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^3 q_{ia} \left[\chi_a^0 + q_{ia} \left(\frac{J_{aa}^0}{2} - \frac{\alpha}{L\pi^{1/2}} \right) \right], \quad (3)
 \end{aligned}$$

where α is a screening parameter, \mathbf{n} is a reciprocal lattice vector of the periodic system and $\text{erf}(x)$ and $\text{erfc}(x)$ are the error and complementary error functions, respectively.

This fluctuating charge model gives accurate predictions for the gas and liquid phases properties in molecular dynamics simulations,¹⁰ including the dielectric constant. In this paper, we use this potential function with a modified Gibbs ensemble Monte Carlo method to calculate the equilibrium and molecular properties, together with the dielectric constant of water.

III. GIBBS ENSEMBLE MONTE CARLO METHOD

Simulations with the Gibbs ensemble method^{13,14} were performed under the usual periodic boundary conditions to calculate the liquid-vapor phase diagram for water with the potential function described before. A more convenient way of calculating the equilibrium properties at low vapor densities, is using a modified Gibbs ensemble technique,^{15,16} in

which the gas phase is assumed to obey the virial equation of state and therefore, the corresponding integrals of the partition function can be analytically solved. In this way, one of the Monte Carlo moves (displacement in the simulation box) has to be done only in the liquid phase. This procedure reduces the CPU time considerably.

The second virial coefficient can be calculated from the intermolecular potential between two non linear molecules as¹⁷

$$B(T) = -\frac{1}{16\pi^2} \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^2 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \times \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \times \int_0^{2\pi} d\psi_{12} f_{12}, \quad (5)$$

where

$$f_{12} = e^{-\beta U_{12}(r_{12}, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2, \psi_{12})} - 1 \quad (6)$$

and for which the Monte Carlo integration technique¹⁸ was used.

The integration was made by dividing the space into four regions ($l_1 = 2 \text{ \AA}$, $l_2 = 5 \text{ \AA}$, $l_3 = 4 \text{ \AA}$, and $l_4 = 30 \text{ \AA}$). In each region, the maximum allowed error was set to $0.1 \text{ cm}^3/\text{g mol}$, which is equivalent to a maximum total error of $0.4 \text{ cm}^3/\text{g mol}$. The differences between the theoretical second virial coefficient [Eq. (5)] and the experimental values do not introduce an extra error in the phase equilibria calculations besides the one that comes from the potential function used in the simulation.

When using the virial equation for the real gas phase, the change in Helmholtz free energy is

$$-\beta A^R = N \ln(1 - B(T)/V) \quad (7)$$

from which the partition function can be evaluated. The distribution function is proportional to

$$f(n_e, V_e, T) = \exp \left[\ln \binom{N}{n_e} + n_e \ln n_e + n_v \ln(n_v - n_v B) - \beta U_e \right]. \quad (8)$$

Therefore, the probabilities for a configuration change in the liquid phase when a displacement of a particle, a change in volume, or a molecule transfer occur are, respectively

$$P = \min\{1, \exp(-\beta \Delta U_e)\}, \quad (9)$$

$$P = \min \left\{ 1, \exp \left(n_e \ln \frac{V_e + \Delta V}{V_e} + n_v \ln \frac{V_v - \Delta V - n_v B(T)}{V_v - n_v B(T)} - \beta \Delta U_e \right) \right\}, \quad (10)$$

$$P = \min \left\{ 1, b \exp \left[\ln \frac{n_e V_e}{n_e + 1} + (n_v - 1) \ln(V_v - (n_v - 1) \times B(T)) - n_v \ln(V_v - n_v B(T)) - \beta \Delta U_e \right] \right\}, \quad (11)$$

and for the molecule transfer to the gas phase, it is

$$P = \min \left\{ 1, b \exp \left[\ln \frac{n_e}{(n_v + 1)V_e} + (n_v + 1) \ln(V_v - (n_v + 1) \times B(T)) - n_v \ln(V_v - n_v B(T)) - \beta \Delta U_e \right] \right\}. \quad (12)$$

The factor b that appears in Eqs. (11) and (12), corresponds to the bias introduced by the acceleration techniques that will be discussed later in this work. In this method, the pressure can be calculated directly from the virial equation of state, namely, $P = NkT/(V - B(T))$.

Since in the simulation used here the coexisting liquid and vapor are separated, the dielectric constant can be calculated for each phase. The expression for the dielectric constant depends on the ensemble in which the calculations are performed. For the Gibbs ensemble it is

$$\epsilon^{(k)} = 1 + \frac{4}{3} \pi \beta \left[\left\langle \frac{M^{(k)2}}{V^{(k)}} \right\rangle - \langle M^{(k)} \rangle \cdot \left\langle \frac{M^{(k)}}{V} \right\rangle \right], \quad (13)$$

where $\langle M^{(k)} \rangle = \langle \sum_i^{(k)} \mu_i \rangle$ is the total dipole moment of box k , with tin foil boundary conditions ($\epsilon \rightarrow \infty$). Smit¹⁹ deduced an equivalent equation with $\langle M^{(k)} \rangle = 0$. At this point, some remarks should be made. The dielectric constant is a sensitive indicator of the accuracy of the pair potential because it depends on the orientational and spatial correlations at both short and long ranges. Nevertheless, noticeable differences in the dielectric constant value have been found,⁸ depending on the choice of the dielectric constant value for the continuum which surrounds the simulation box²⁰ and on the system size, energy evaluation methods and simulation lengths.⁸ de Leeuw *et al.*²¹ have shown that the dielectric constant converges more rapidly if $\epsilon' \rightarrow \infty$, which corresponds to the value for a conductor (tin foil boundary conditions). Besides this, for different water models (i.e., SPC, TIPS2, TIP4P), molecular dynamics simulations give better results than Monte Carlo techniques.⁸ This fact has been largely discussed, and a possible source of the discrepancy lies on the way orientational moves are generated throughout the simulation.²⁰

The adjusted parameters used for this simulations are shown in Table I. The screening parameter α was set to 5.0 and 250 reciprocal lattice vectors were used to compute the

TABLE I. Adjusted parameters for the TIP4Pfq potential.

	TIP4Pfq
ϵ (kcal/mol)	0.2862
σ (\AA)	3.159
$\chi_M^0 - \chi_H^0$ (kcal/g mol e)	68.49
J_{MM}^0 (kcal/g mol e^2)	371.6
J_{HH}^0 (kcal/g mol e^2)	353.0
$J_{MH}(r_{MH})$ (kcal/g mol e^2)	286.4
$J_{HH}(r_{HH})$ (kcal/g mol e^2)	203.6

reciprocal space sums. The intersite distances were evaluated using the minimum image convention.²² The starting configurations were taken from pure TIP4P water simulations.

Simulations with systems consisting of 256 molecules distributed in two boxes were done. The Monte Carlo moves were made in cycles, each of them including an average of 256 attempts to displace the molecules and one attempt to change volume. The number of trials for molecule exchange between the two phases (swap moves) in the cycles was adjusted in such a way that the accepted transfers did not exceed 5% of total molecules. This constraint was made in order to avoid liquid structure disruption. For a molecule displacement and volume exchange, a 50% of acceptance was set. The type of movement inside each cycle was selected at random. Simulations up to 200 000 cycles for $T = 298.15$ K and $T = 323.15$ K, and up to 100 000 cycles for $T = 348.15$ K and $T = 373.15$ K were done. The first 10 000 cycles of each orthobaric point were neglected in the calculation of the averages.

In order to increase the effectiveness of the swap moves, the excluded volume map sampling²³ (EVMS) and the Swendsen–Wang²⁴ (SW) methods for early rejection were employed. For the EVMS, a grid of $50 \times 50 \times 50$ (≈ 0.5 Å, depending on the density) was set in the primitive cell of liquid phase. Any box lying within a radius of approximately 2.1 Å from an oxygen atom was considered occupied. The corresponding three dimensional Boolean array was set at the beginning of the simulations and was updated whenever the central box of a water molecule was displaced.

We adopted the SW filter proposed by Shelley *et al.*²⁴

$$\alpha_{ij}^{\text{SW}} = \min(1, e^{-\beta \Delta U_{ij}^{\text{SW}}}),$$

$$\beta \Delta U_{ij}^{\text{SW}} = \begin{cases} D(e^{A(U^{\text{SW}} - U^{\text{SW}_0})} - 1), & \text{if } A(U^{\text{SW}} - U^{\text{SW}_0}) > 0 \\ 0, & \text{if } A(U^{\text{SW}} - U^{\text{SW}_0}) \leq 0 \end{cases},$$

$$\frac{\alpha_{ij}^{\text{SW}}}{\alpha_{ij}^{\text{SW}_0}} = e^{\beta \Delta U_{ij}^{\text{SW}}},$$

where α_{ij}^{SW} is the probability of not stopping the attempt to swap and U^{SW} is the van der Waals energy (in the liquid phase) of the molecule being swapped. The parameters A and U^{SW_0} were determined²⁴ for grand canonical simulations at 298.15 K (for insertion, $D = 1$, and for deletion, $D = -1$; for both processes $A = 6.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, and $U^{\text{SW}_0} = 6000$ K). We used these values at other temperatures. At 298.15 K the molecules in the liquid phase have positive VDW energy. This energy will decrease as the temperature rises, since the average molecular separation increases. Then, high probability attempts were not rejected by the SW filter, even though these parameters may not be the optima. The ratio of insertion/deletion attempts were fixed to 50, as suggested in Ref. 24. This is because the insertion move with SW filters is cheaper than the deletion one (the SW filter does not affect the deletion move). This improves the amount of successful insertions and deletions in a given CPU time. The correction factors due to the biases that should

appear in the equations that determine the success of a swap attempt is: $b = \exp(\beta \Delta U^{\text{SW}})/25$ for insertion attempts, and $b = 25 \exp(\beta \Delta U^{\text{SW}})$ for deletion attempts. We did not use the configurational bias method.

The use of the TIP4Pfq potential in Monte Carlo simulation, is less natural than its use in molecular dynamics techniques. The reason lies on the fact that in order to fully treat the charge fluctuations, each new configuration would require the calculation of the new set of charges. This is done in molecular dynamics by deriving the Hamiltonian which depends on extra degrees of freedom²⁵ and use the corresponding equations of motion in the simulations. This procedure cannot be used in Monte Carlo methods, and all the molecules charges should be calculated after each move. This would imply solving a system of 512 equations for each step, which would drastically increase the CPU time of a simulation.

We used an approximation, which consists on recalculating only the charges of a displaced or exchanged molecule, on the assumption that the total energy is minimum after one of these movements. This statement is equivalent to solve the following system of linear equations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial q_{ak}} = & \frac{1}{L} \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{m(j)} q_{jb} \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ab}^{kj})}{r_{ab}^{kj}} + \chi_a^k \\ & + \sum_{b=1}^{m(k)} q_{kb} \left(J_{ab}^k - \frac{\text{erf}(\alpha r_{ab}^{kk})}{L r_{ab}^{kk}} \right) + \frac{1}{L} \sum_{n \neq 0} K(n) \\ & \times \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^{m(j)} q_{jb} [e^{2\pi i n \cdot r_{ab}^{kj}} + e^{-2\pi i n \cdot r_{ab}^{kj}}] = 0, \quad a = 1, 2, \end{aligned} \quad (14)$$

where

$$K(n) = \frac{\exp(-\pi^2 n^2 / \alpha^2)}{2\pi n^2} \quad (15)$$

together with the constrain of molecular neutrality $\sum_a^3 q_{ka} = 0$, where the subscript ka refers to site a of the moved molecule k . The energy for the moved molecule after its charge optimization, is

$$\begin{aligned} U_k^* = & \sum_{j=1}^N \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{b=1}^{m(j)} \epsilon_{ab} \left(\frac{\sigma_{ab}}{L r_{ab}^{kj}} \right)^6 \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{L r_{ab}^{kj}} \right)^6 - 1 \right] \\ & - \frac{1}{2L} \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{b=1}^{m(j)} q_{ka} q_{kb} \left(L J_{ab}^k - \frac{\text{erf}(\alpha r_{ab}^{kk})}{r_{ab}^{kk}} \right) \\ & - \frac{1}{L} \sum_{n \neq 0} K(n) \left| \sum_{a=1}^{m(k)} \sum_{b=1}^{m(j)} q_{ka} q_{kb} e^{2\pi i n \cdot r_{ab}^{kk}} \right|^2 \end{aligned} \quad (16)$$

which needs no further evaluation of consuming time reciprocal space sums over all the molecules. The used approximation did not produce a significant error. After the equilibration was reached, the energy obtained by this

TABLE II. Calculated virial coefficient for the TIP4Pfq potential.

T (K)	B (l/g mol)		
	Calc.	Exp.	% error
298.15	-0.646	-1.158	44.21
310.65	-0.543	-0.966	43.79
323.15	-0.464	-0.816	43.14
335.65	-0.401	-0.696	42.39
348.15	-0.350	-0.600	41.67
360.65	-0.309	-0.522	40.80
373.15	-0.274	-0.459	40.31

approximation and the one calculated by optimizing all the molecules charges were almost the same, within a 0.5% error.

For volume changes, full optimization was done. In solving this set of equations, we noted that there are quite a number of the matrix elements that are negligible. In this case, we used a CRAY subroutine that uses the properties of sparse matrices, and solve for the full optimization with only a reasonable increase on CPU time.

Finally, the convergence was monitored by considering the elements of the $\langle M \rangle \langle M/V \rangle$ tensor. These elements should be zero in an infinite simulation, since the medium is isotropic. In all the simulations presented here, except for the one at $T=298$ K, the trace of this tensor was less than 7% of the trace of the $\langle M M/V \rangle$ tensor. The sum of the off-diagonal elements led to a maximum difference of 20% (except at $T=298$ K). The impact of these errors in the dielectric constant values will be shown later in this work.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The second virial coefficient of the TIP4Pfq model of water are presented in Table II. For the sake of comparison and to test the algorithm, the second virial coefficient of MCY water²⁶ and the TIP4P model were also calculated, since their value has already been reported in a previous paper.²⁷ Figure 1 shows the second virial coefficient as a

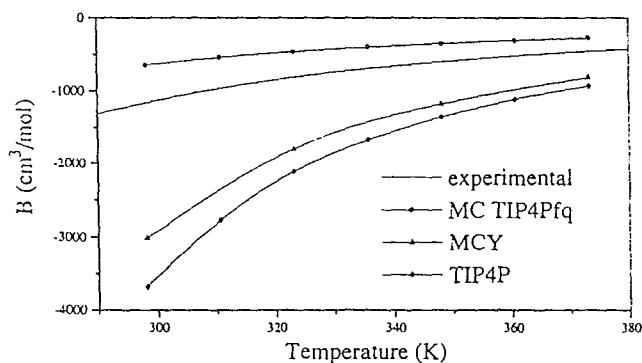


FIG. 1. Second virial coefficient for the TIP4Pfq model together with the values from the TIP4P and MCY models and the experimental data for water.

function of temperature for the three potential models for water (TIP4Pfq, TIP4P, and MCY) together with the experimental values.

The TIP4Pfq model gives better virial coefficient values as a function of temperature than the other two potentials: TIP4Pfq overestimates it in approximately 40%, whereas for the other two potentials, the $B(T)$ values are underestimated as much as 300%. This result is not surprising, because the values of the mean dipolar moment for the TIP4P and MCY models are constant and higher than the experimental value for the gas phase, and the value predicted for TIP4Pfq water is very close to it ($\mu=1.85$ D). The interaction between a pair of molecules in the gas phase is remarkably higher in the TIP4P and MCY models, and this makes the $B(T)$ value very low. In the case of the TIP4Pfq potential, this effect is overcome by the fact that the charges are allowed to fluctuate and reach their equilibrium value at the end of the simulation. Although the mean dipolar value for the TIP4Pfq potential is very similar to the experimental value, the second virial coefficient calculation error is big. We think that this is due to the fact that the intermolecular potential describes the interaction at short and long ranges fairly well (as can be deduced from the liquid phase energy values), but this does not occur at intermediate distances. The $B(T)$ errors are more important in the coexistence curve in the high temperature region, where the saturation pressure is higher.

These results can be used to analyze the influence of the second virial coefficient errors on the vapor phase density values at equilibrium. Using the expression for the chemical potential from the virial equation

$$\lambda = \beta(\mu - \mu^{ig}) = \ln(1 - \rho B) + \frac{\rho B}{1 - \rho B}, \quad (17)$$

where μ^{ig} is the ideal gas chemical potential. This expression gives an error of 40% of the chemical potential calculated for the potential model used here with respect to the experimental value for μ of water at $T=373.15$ K. If $\ln(1 - \rho B) \approx -\rho B$, we can solve Eq. (17) for ρ

$$\rho^{\text{vap}} = \frac{\lambda + 2 - \sqrt{\lambda^2 + 4}}{2B} \quad (18)$$

and the ratio between the coexistence vapor densities is

$$\frac{\rho_c^{\text{vap}}}{\rho_e^{\text{vap}}} = \frac{\lambda_c + 2 - \sqrt{\lambda_c^2 + 4}}{\lambda_e + 2 - \sqrt{\lambda_e^2 + 4}} \frac{B_e}{B_c}, \quad (19)$$

where the subindices c and e refer to calculated and experimental values, respectively. This relation is exact if we consider that in the Gibbs ensemble simulation the thermodynamic equilibrium has been reached. As λ is directly related to the chemical potential at equilibrium, we can suggest that the coexisting vapor density is a result of two contributions: one related to the chemical potential of the liquid phase, and the other one related to the virial coefficient. If we could exactly calculate the chemical potential of liquid water in an NPT simulation, we would be able to determine the vapor coexistence density through Eq. (18), with the limitations of the virial equation of state. Unfortunately, the simulation

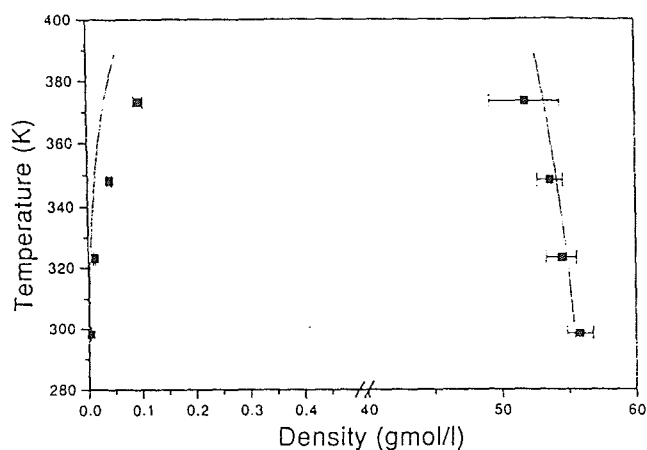


FIG. 2. Liquid and vapor coexistence densities data for the TIP4Pfq model as a function of temperature.

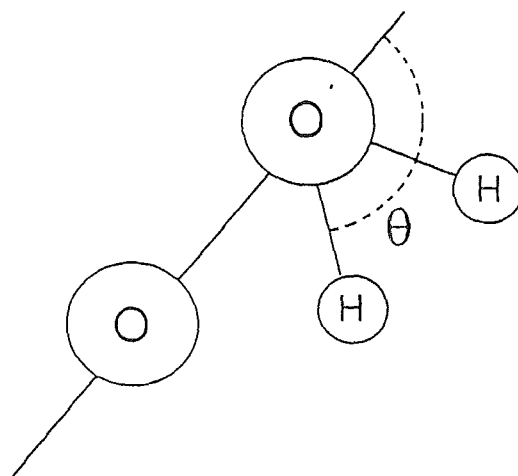


FIG. 3. Definition of the angle used to determine a hydrogen bond.

methods for calculating the liquid chemical potential produce results with a big uncertainty. Equation (17) can be used to calculate the chemical potential in Gibbs ensemble simulations, because fluctuations in the vapor density are not so big and the uncertainty in the virial coefficient is not too high.

We used the $B(T)$ values shown in Table II to evaluate the liquid-vapor coexistence densities in the range 298–373 K. The equilibrium curve is shown in Fig. 2 together with the experimental values.²⁸ We present the corresponding values in Table III. The TIP4Pfq Monte Carlo simulation presented here yields liquid orthobaric densities that are at most 2.61% lower than the experimental values. The results for the liquid phase internal energy are also shown in Table III. In this case the calculation gives a very good value compared to the experimental data (with an error less than 6%). When comparing the values obtained here with the one predicted by related models and simulations,^{10,29} we find that the Monte Carlo simulations presented here yield equilibrium densities and internal energies as good as these other calculations.

Unfortunately, as the temperature rises, agreement with the experimental results deteriorates rapidly. For $T=348$ K and $T=373$ K, the error increases independently of the number of configurations performed in the simulation. We suggest here that the intermolecular potential is not valid at high temperatures, so that the Lennard-Jones parameters seem to depend on temperature rather than being insensitive to it. We used the values obtained at $T=298.15$ K,¹⁰ based in the vapor phase dipolar moment value, the liquid energy and the

radial distribution functions. As we did not estimate these parameters at higher temperatures, we obtained bigger errors in the calculated properties.

We calculated the mean number of hydrogen bonds (H.B.) per molecule in the liquid phase according to a geometrical criteria.³⁰ A hydrogen bond occurs whenever the distance between the oxygens of two neighbor molecules is less than 3.5 Å and the angle θ shown in Fig. 3, is greater than 150°. The results were: $T=298.15$ K, 3.68 H.B.; $T=323.15$ K, 3.53 H.B.; $T=348.15$ K, 3.35 H.B.; $T=373.15$ K, 3.19 H.B. At $T=298.15$ K, the average number of hydrogen bonds is higher than the one obtained by reverse Monte Carlo calculations (3.58) of neutron scattering experiments.³¹ This fact seems to be a direct consequence of the higher calculated liquid density value compared to the experimental one.

The vapor density values obtained in the simulation presented here are systematically higher than the experimental ones. This could be explained in part with the fact that the virial coefficients used here are different from the experimental ones. If we analyze the chemical potential of the coexisting phases, using Eq. (17) to evaluate the errors in the excess chemical potential, we get the results shown in Table IV.

The chemical potential of the liquid phase was calculated considering that

TABLE III. Calculated liquid densities, gas densities and internal energy of the liquid phase as a function of temperature for the TIP4Pfq potential. Experimental data are taken from Ref. 28.

T (K)	ρ_l (g mol/l)			ρ_g (g mol/m ³)			U_l (kcal/g mol)		
	Exp	Calc.	% error	Exp	Calc.	% error	Exp	Calc.	% error
298.15	55.35	55.83 ± 0.98	0.87	1.20	3.80 ± 0.80	216.67	-9.92	-10.07 ± 0.14	-1.51
323.15	54.84	54.48 ± 1.13	-0.66	4.60	12.10 ± 2.30	163.04	-9.61	-9.46 ± 0.17	1.56
248.15	54.10	53.65 ± 0.96	-0.83	13.40	40.80 ± 4.40	204.48	-9.30	-8.95 ± 0.15	3.76
373.15	53.19	51.80 ± 1.10	-2.61	33.20	95.80 ± 9.20	188.55	-8.98	-8.98 ± 0.17	6.01

TABLE IV. Gas and liquid phase chemical potentials for the TIP4Pfq model.

T (K)	$(\mu - \mu^{ik})$ (cal/g mol)					
	Gas			Liquid		
	Exp.	Calc.	% error	Exp.	Calc.	% error
298.15	-1.76	-2.90	-64.7	-6.32	-5.68	-10.01
323.15	-4.56	-7.17	-57.2	-6.05	-5.40	-10.90
248.15	-11.13	-19.57	-75.8	-5.73	-5.95	-13.60
373.15	-22.32	-38.24	-71.3	-5.45	-4.63	-15.10

$$\mu^{ig}(\rho_l) = \mu^{ig}(\rho_g) + kT \ln\left(\frac{\rho_l}{\rho_g}\right). \quad (20)$$

As can be seen in Table IV, the chemical potential of the liquid phase is quite close to the experimental one; this result is the most important one for the coexisting curve. At room temperature, where one would wish to analyze the behavior of aqueous solutions, the error is less than 11%. In doing the same analysis for the TIP4P potential with fixed charges, the chemical potential errors for the vapor phase are quite bigger than the ones with fluctuating charges. The error in the calculated virial coefficient for TIP4P is not overcome by the fact that the calculated vapor density is closer to the experimental value, than in the TIP4Pfq model.

We calculated the dielectric constant for the liquid phase in two ways: by using Eq. (13) and setting $\langle M \rangle = 0$ in this same expression. Both values are shown in Fig. 4 as a function of temperature and the calculated values are presented in Table V, together with the experimental data.³² Setting $\langle M \rangle = 0$ is equivalent to consider the medium isotropic a priori. As can be seen from the data presented here, both calculations give the same results, except at $T = 298.15$ K. When the temperature decreases, the molecules mobility also decreases; in a Monte Carlo simulation, this mobility is associated with the maximum displacement for a fixed acceptance ratio. If the number of configurations is fixed, the mean square displacement decreases as the temperature is lower, and a similar argument can be employed for rotational movements. At $T = 298.15$ K, we would need a much higher number of configurations to get the same value with both equations, but the lowering rate in $\langle M \rangle$ was too small for the computational resources we have.

At low temperature, the MC TIP4Pfq simulation yields very good results for this property, and very close to the calculated value from a molecular dynamics simulation¹⁰ at

TABLE V. Calculated dielectric constant calculated with Eq. (13) and with the same equation but $\langle M \rangle = 0$. Experimental data from Ref. 32.

T (K)	Experimental	Dielectric constant			
		$\langle M \rangle \neq 0$		$\langle M \rangle = 0$	
			% error		% error
298.15	78.28	113.32 ± 69.92	44.76	72.21	-7.75
323.15	69.81	73.33 ± 58.86	5.04	68.62	-1.70
248.15	62.23	54.49 ± 34.32	-12.44	50.76	-18.43
373.15	55.45	50.11 ± 40.08	-9.63	48.26	-12.97

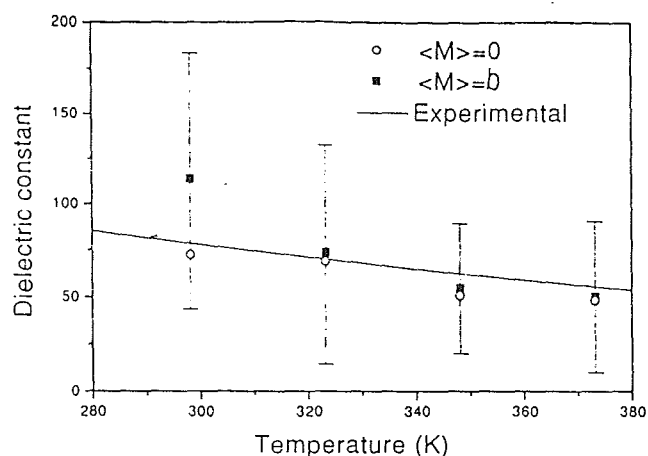


FIG. 4. Dielectric constant as a function of temperature for the TIP4Pfq model together with the experimental data.

298.15 K. As it was pointed out before, Monte Carlo simulations on fixed point charge models give very low dielectric constant results, and whether the reason for this lies on the simulation length has been much discussed. Nevertheless, the MC simulation presented here gives comparatively good results for the dielectric constant with respect to the molecular dynamics calculation done for the same potential model¹⁰ and compared to the experimental values. The results for higher temperatures are not as good and again, this could depend on the potential parameters used, which were only adjusted for 298.15 K.

The errors shown in Fig. 4, were determined by considering the fourth moment of $\langle M \rangle$, calculated at every cycle with the expression

$$\delta\epsilon = \frac{4}{3} \pi \beta \left\langle \frac{M^4}{V^2} \right\rangle^{1/2}.$$

We made the same calculation every four cycles and no significant difference was observed. We believe that the big error bars obtained are a consequence of the volume and particle number fluctuations. One NVT simulation at $T = 373.15$ K was made in order to confirm our suggestion. Although the error was still big (± 20) it was about half of the one we got with the Gibbs ensemble technique.

Finally, we found that the MC TIP4Pfq yields the same structural properties for liquid water as those obtained with a molecular dynamics simulation.¹⁰ In addition, we calculated the oxygen and hydrogen charge distribution at the end of the simulation for the set of temperatures. Figure 5 shows the oxygen charge (a) and hydrogen charge (b) distributions represented with a Gaussian function. As it can be observed, the absolute value of the oxygen mean charge gets smaller and the hydrogen mean charge becomes lower with temperature. In both cases, the amplitude decreases. This is in agreement with the fact that at higher temperature, thermal effects induce higher intermolecular distances and therefore the values of the charges move toward the isolated molecule value.

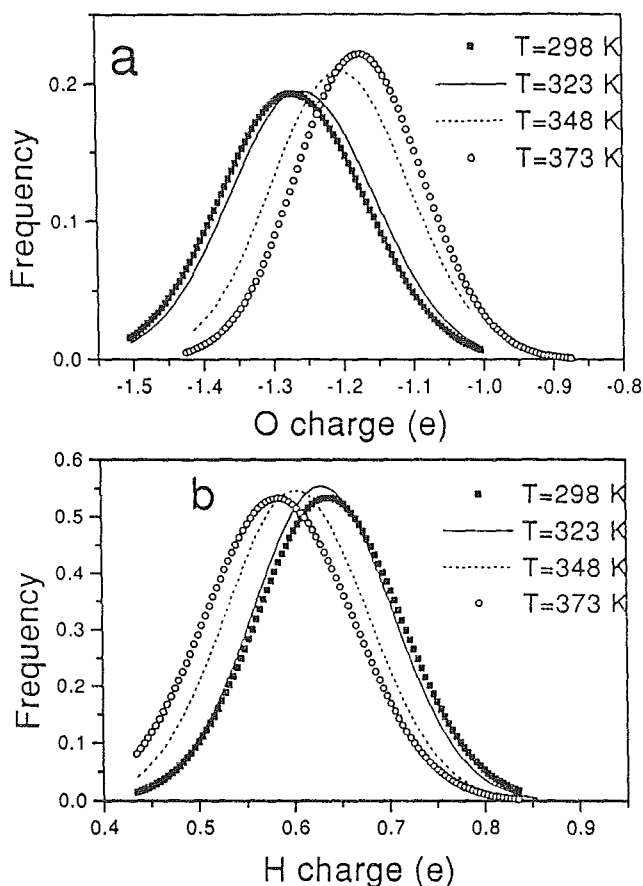


FIG. 5. Charge distribution for (a) oxygen atoms and (b) hydrogen atoms for the TIP4Pfq model for water at different temperatures.

V. CONCLUSIONS

The Monte Carlo simulation with a TIP4Pfq model presented here, yields good results for the thermodynamic and dielectric properties for water over a range of temperature. Improvement of the potential parameters with temperature should give better results at high temperature values. The procedures used here, like the determination of the gas phase properties through the second virial coefficient, the use of Ewald sums with restricted optimization of the fluctuating charges, and the use of filter procedures give reasonable CPU time for the study of more complex systems in the liquid phase.

The fluctuating charges models are as successful as the best of the polarizable models. Coexistence properties are no better than the TIP4P model with fixed charges, but the improved value of the dielectric constant (at room temperature) obtained by the Monte Carlo simulations presented here allow us to suggest that the TIP4Pfq potential is a good model for the thermodynamic properties of aqueous solutions where the dielectric behavior of the solvent makes a direct and substantial contribution to the solution properties.

ACKNOWLEDGMENTS

M.M. acknowledges the financial support of the National Council of Scientific and Technological Development—CNPq of the Brazilian Government (Grant No. RHAE-260110793-0) and of Salgema Indústrias Químicas S.A. The simulations have been done on a CRAY YMP4/464 Supercomputer at DGSCA—Universidad Nacional Autónoma de México.

- ¹P. T. Cummings, in *Supercritical Fluids. Fundamentals for Applications*, edited by E. Kiran and J. M. H. Levelt-Sengers, NATO ASI Series E (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994).
- ²M. L. San Román and M. E. Costas, *Ciencia* 46, 215 (1995).
- ³H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. von Gunsteren, and J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 331.
- ⁴W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* 77, 4156 (1982).
- ⁵W. L. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* 92, 405 (1982).
- ⁶B. Jönsson, O. Edholm, and O. Teleman, *J. Chem. Phys.* 85, 2259 (1986).
- ⁷K. Watanabe, M. Ferrario, and M. L. Klijn, *J. Phys. Chem.* 92, 819 (1988).
- ⁸H. J. Strauch and P. T. Cummings, *Mol. Sim.* 2, 89 (1989).
- ⁹M. Neumann, *J. Chem. Phys.* 85, 1567 (1986).
- ¹⁰S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* 101, 6141 (1994).
- ¹¹R. T. Sanderson, *Science* 114, 670 (1951).
- ¹²R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- ¹³A. Z. Panagiotopoulos, in *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*, edited by M. Bauss, L. R. Rull, and J. P. Ryckaert, NATO ASI Series C, 460 (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995), p. 463.
- ¹⁴A. Z. Panagiotopoulos and M. R. Stapleton, *Fluid Phase Equil.* 53, 133 (1989).
- ¹⁵D. M. Tsangaris and P. D. McMahon, *Mol. Sim.* 7, 97 (1991).
- ¹⁶D. M. Tsangaris and P. D. McMahon, *Mol. Sim.* 9, 223 (1992).
- ¹⁷G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces. Their Origin and Determination* (Oxford University Press, New York, 1981).
- ¹⁸W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, New York, 1989).
- ¹⁹B. Smit, PhD, dissertation, University of Utecht, The Netherlands, 1990.
- ²⁰G. P. Morris and P. T. Cummings, *Mol. Phys.* 45, 1099 (1982).
- ²¹S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 373, 57 (1980).
- ²²M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1987).
- ²³M. R. Stapleton and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* 92, 1285 (1990).
- ²⁴J. C. Shelley and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* 102, 7656 (1995).
- ²⁵H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 72, 2384 (1980).
- ²⁶O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 64, 1351 (1976).
- ²⁷G. C. Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 64, 5308 (1976).
- ²⁸J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill, and J. G. Moore, *Steam Tables. Thermodynamic Properties of Water, Including Vapor, Liquid and Solid Phases* (Wiley, New York, 1969).
- ²⁹J. J. de Pablo and J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equil.* 53, 177 (1989).
- ³⁰A. K. Soper, *Chem. Phys.* 202, 295 (1996).
- ³¹A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.* 106, 247 (1997).
- ³²J. F. Zemaitis, D. M. Clark, M. Rafal, and N. C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics* (AIChE, New York, 1986).

MOLECULAR CHLORINE SOLUBILITY IN WATER FROM MONTE CARLO SIMULATIONS

MILTON MEDEIROS[§]

Salgema Indústrias Químicas SA

Av. Assis Chateaubriand 5260, Maceió 57010, AL, Brasil.

MARIA EUGENIA COSTAS

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

México 04510, DF, México.

ABSTRACT

The Gibbs ensemble Monte Carlo technique was employed to predict the solubility of molecular chlorine in water at 298.15 and 323.15 K, from 1 up to 9 atm. The intermolecular forces were calculated using a modification of both the TIP4P model for water and the site-site Lennard Jones model for chlorine. In the modified models, the point charges inside a molecule are allowed to fluctuate in response to the environmental electric field induced by the other molecules. No Cl₂ dissociation was considered in the simulations. However, for the sake of comparison, the simulated solubility was assumed to be the first step of the global process (absorption - dissociation) and the experimental Cl₂ physical solubility was calculated using the experimental total solubility and dissociation constant. We have also determined partial molar properties at infinite dilution. The predictions show fair agreement with the experimental values, mainly at

[§] Present address: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México 04510, D.F., México

298.15 K. The possible formation of a hydrate-type structure at lower temperatures can be suggested from the predicted microstructure of the solution.

KEYWORDS

Computer simulation, molecular interactions, statistical mechanics, data VLE.

INTRODUCTION

The Monte Carlo simulation in the Gibbs ensemble (MCGE) technique [1] has allowed to study of a wide variety of processes involving fluid phase equilibria. This method has been extensively employed in the analysis of prototype systems in order to elucidate the mechanisms involved in the coexistence of two distinct fluid phases. The capability of the method is tremendous. With a few simulations it is possible to locate phase transitions and to determine thermodynamic properties of coexisting systems. Due to its theoretical background, the simulations can be performed at conditions where experimentation would be difficult and expensive, with parameters obtained at ordinary conditions. Frenkel et al. [2] present a very detailed description of the MCGE methodology. Panagiotopoulos [3,4] shows some applications where MCGE can be useful.

As all computer simulation methods for real systems, the main limitation of MCGE is the availability of good models for the intermolecular interactions. Theoretically, these forces can be determined by quantum mechanics methods. Bearing in mind that each new conformation of the system represents a huge quantum calculation, this approach would only be useful if one could interpolate the intermolecular potentials from few quantum mechanics generated data. In fact,

many analytical models have been proposed in that way. For water, the models MCY [5] and MCHO [6], among others, are analytical functions with parameters adjusted to reproduce quantum mechanics data. Although some of these models can predict accurate macro and microscopic properties of water for a broad range of conditions, their usefulness in MCGE simulation is limited because of the complexity of their analytical form. For example, when a single MCHO water molecule is moved, a system of nonlinear equations has to be solved to determine the new positions of the point charges. That means computer time, and the more complex the potential is, the more expensive the simulation will be. Another common procedure to obtain those functions is to fit an analytical model to macroscopic properties. Of these type of functions, the TIP4P [7] and SPC [8] may be the most commonly used in studies concerned with water simulation and in MCGE simulations [9-11] with reasonable results.

For molecular chlorine, Singer et al. [12] proposed a potential assuming that each chlorine atom behaves as a Lennard Jones (LJ) site. The corresponding function was fitted to the liquid properties, giving rise to the LJ2C (Lennard Jones two centers) potential. Galassi et al. [13] used this potential to determine the liquid-vapor behavior of pure Cl_2 with amazing agreement with the experimental data. Other potential functions have been proposed for this compound, based on its crystal structure [14, 15]. They reproduced liquid and vapor properties very well. The main problem with the models quoted here is their inability to predict effects that depend on the environment of the molecules, such as polarization. Since the magnitude and position of the point charges are fixed, it does not matter whether the molecule is in an ideal gas state or in a high electric field: there will be no polarization. Even for pure water the induction effects can be of

strong importance. In ideal vapor phase its dipole moment is 1.85D whilst in ice it is about 2.6D [16].

In that sense, we looked for potential functions for water and chlorine, which included polarizability and with a low complexity or computational cost. We found such features in the model for water proposed by Rick et al. [16]. They applied the concept of electronegativity equalization [17] to build a model where the charges of a TIP4P and a SPC geometry change their magnitudes in response to the electric field at the molecule position. They adjusted the parameters of the model to the experimental gas phase dipolar moment, experimental pair correlation functions and internal energy of liquid phase at 298.15 K, and they also suggested that these parameters could be estimated by density functional theory methods. We have already performed MCGE simulations for pure water [18], using the modified TIP4P model (TIP4P with fluctuating charges or TIP4Pfq), checking its reliability for foreseeing the phase coexisting properties. The results, to some extent, were no better than those of the original TIP4P. However, we believe that the TIP4Pfq model has implicit information that can be fundamental in describing the solvation phenomenon, such as polarizability and better dielectric constant. We used the same approach for Cl₂ to modify the LJ2C model (LJ2Cfq), adjusting the intramolecular coulombic parameter (see next section) to the experimental Cl₂ polarizability.

Finally, we used the MCGE technique, with the potential functions mentioned before, to simulate the mixture Cl₂-H₂O. For the mixed LJ interactions (chlorine-water) we employed the well known Lorentz - Berthelot mixing rules, *e.g.*, arithmetical and geometrical averages of LJ diameters and energies, respectively. The solubility calculated will be regarded as physical

solubility, since no chemical dissociation was included in the simulations. To compare our results with the experiments, we transformed the experimental total solubility to physical solubility, making use of the experimental equilibrium constant of the dissociation reaction, and applying the Pitzer model [19] to estimate the activity coefficient of HCl.

INTERMOLECULAR POTENTIALS

The TIP4Pfq potential models the water molecule as being a LJ sphere with three point charges embedded in it, with the original TIP4P geometry. The value of the charges changes in response to the electrostatic potential they feel. The polarization will produce an intramolecular electrostatic energy. Expanding the intramolecular energy in powers of electric charges around the uncharged molecule, we have

$$U_{intra} = U_{intra}^0 + \sum_{a=1}^m \chi_a^0 q_a + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^m \sum_{b=1}^m J_{ab}^0 q_a q_b \quad (1)$$

where m is the number of charges sites of the molecule (3 for water and 2 for Cl_2). The superscript 0 means evaluated at zero charge. The parameter χ is the electronegativity of the site and J_{ab} is the intramolecular coulombic interaction between the charges located at sites a and b . The electronegativity equalization principle is equivalent to state that the charges will assume the values that minimize the energy. Then, for an isolated water molecule with TIP4P geometry:

$$q_H = \frac{(\chi_M^0 - \chi_H^0)}{2J_{MM}^{self} + J_{HH}^{self} - 4J_{MH} + J_{HH}} \quad (2)$$

$$q_M = -2q_H \quad (3)$$

$$U_{ig} = \frac{-(\chi_M^0 - \chi_H^0)^2}{2J_{MM}^{self} + J_{HH}^{self} - 4J_{MH} + J_{HH}} \quad (4)$$

Equation 4 is the energy of one molecule in an ideal gas phase. When deducing equations 2 and 3, it was assumed that the water molecule is neutral and that the two hydrogen atoms are equivalent. For chlorine, the first sum of the right hand side of 1 vanishes because the molecule is neutral and both sites are equivalent. The second sum can be simplified, giving:

$$U_{intra} = U_{intra}^0 + Jq^2 \quad (5)$$

Applying the concepts of fundamental electrostatics it can be shown that J is related to polarizability of the molecule in the following way:

$$J = \frac{l^2}{2\alpha} \quad (6)$$

where l is the bond length (distance between the centers of the two atoms) and α is the polarizability. With that model, pure chlorine has always zero charges at atoms centers. Equation 6 was used to evaluate the J parameter for chlorine, setting α to its experimental value.

With these potential functions, the total energy of a system with N_w water and N_c chlorine molecules is:

$$\begin{aligned}
U = & \underbrace{\sum_{j=1}^{N_w-1} \sum_{k=j+1}^{N_w} \left\{ 4\epsilon_{ww} \left[\left(\frac{\sigma_{ww}}{r_{OO}^{jk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ww}}{r_{OO}^{jk}} \right)^6 \right] + \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^3 \frac{q_a^j q_b^k}{r_{ab}^{jk}} \right\}}_{\text{water-water energy}} + \\
& + \underbrace{\sum_{j=1}^{N_w} \sum_{k=1}^{N_c} \left\{ 4\epsilon_{wc} \sum_{a=1}^2 \left[\left(\frac{\sigma_{wc}}{r_{Oa}^{jk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{wc}}{r_{Oa}^{jk}} \right)^6 \right] + \sum_{a=1}^3 \sum_{b=1}^2 \frac{q_a^j q_b^k}{r_{ab}^{jk}} \right\}}_{\text{water-Cl}_2 \text{ energy}} + \\
& + \underbrace{\sum_{j=1}^{N_c-1} \sum_{k=j+1}^{N_c} \left\{ 4\epsilon_{cc} \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \left[\left(\frac{\sigma_{cc}}{r_{ab}^{jk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{cc}}{r_{ab}^{jk}} \right)^6 \right] + \sum_{a=1}^2 \sum_{b=1}^2 \frac{q_a^j q_b^k}{r_{ab}^{jk}} \right\}}_{\text{Cl}_2\text{-Cl}_2 \text{ energy}} + \\
& + \underbrace{\sum_{j=1}^{N_w} \sum_{a=1}^3 q_a^j \left[\chi_a^0 + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^3 J_{ab} q_b^j \right]}_{\text{water intramolecular energy}} + \underbrace{J \sum_{j=1}^{N_c} (q_1^j)^2}_{\text{Cl}_2 \text{ intramolecular energy}} - \underbrace{N_w U_{ig}}_{\text{ideal gas phase energy}}
\end{aligned} \tag{7}$$

Although the energy seems to be pair additive, it should be noted that the charges have to be calculated before the evaluation of the total energy. That is made by assuming that the total energy is a minimum with respect to the charges (electronegativity equalization) after any changes in the configuration. Because of the quadratic form of the energy function, the resulting system of equations is linear and it can be easily solved.

In equation 7, the state of zero energy is the ideal gas phase of uncharged molecules. For the simulations, in order to make the electrostatic sums convergent, this equation was transformed according to the Ewald sums technique [20] with tin foil boundary conditions.

Table 1.

The cross LJ parameters were estimated using the Lorentz - Berthelot [22] mixing rules, with no binary interaction parameter, as

$$\sigma_{wc} = \frac{\sigma_{ww} + \sigma_{cc}}{2} \quad (8)$$

$$\epsilon_{wc} = \sqrt{\epsilon_{ww} \cdot \epsilon_{cc}} \quad (9)$$

The parameters of the models are shown in table 1.

SIMULATIONS

We used the MCGE technique, in its version NpT (isothermic - isobaric), to determine the physical solubility of chlorine. The simulations were made with 500 water and 60 chlorine molecules under the usual periodic boundary conditions. We explored the isotherms at 298.15K and 323.15K. For the Ewald sums, the screening parameter was set to 5 and 250 reciprocal vectors were used to calculate the reciprocal space contribution to the total energy. The real space and LJ contributions were evaluated using minimum image convention. The simulations were carried out by changing the configuration in cycles of 560 attempts to displace molecules, 14560 to swap molecules between phases (14000 from vapor to liquid and 560 on the opposite direction) and 2 to change the volume of the phases. The type of trial move was selected at

random. The averages were taken from the last 20000 cycles. Approximately other 20000 cycles were needed to reach the equilibrium. The equilibration was checked by comparing the average solubility in blocks of 4000 cycles. We considered that the simulation reached the equilibrium when these averages were equal, within their variances.

To optimize the swap moves, we employed the excluded volume map sampling (EVMS) [23] in the liquid phase, the Swendsen-Wang (SW) filters [24] and the configurational bias (CB) [2, 24], techniques. The EVMS method was implemented by dividing the liquid phase in $60 \times 60 \times 60$ boxes. Every box located within a radius of 2.1 Å of any water molecule or chlorine atom was considered occupied. Attempts to put a molecule in the occupied sites are immediately rejected. The SW filters used were the same described in reference [24]. We used two distinct ways to calculate the CB energy as a function of the molecule orientation. For water [24], we first calculated the electric field and its derivatives (up to second) at insertion position. Then the CB energy is evaluated as the interactions of the multipole moments with the field. 500 orientations are generated and the trial orientation is chosen with a probability proportional to the Boltzman weighting of the CB energy. The procedure of inserting Cl₂ is similar, with the CB energy being the LJ energy of the second atom [2].

One remark should be made regarding the displacement and swap moves. When one molecule assumes a new position on the primitive cell, all charges of all molecules should be recalculated. That procedure would imply solving a system of 1060 equations for each move, which would have made the simulation time prohibitive. We used an approximation, in which only the charges of a moved molecule were recalculated. The observed difference between the energy determined

by this approximation and the one rigorously calculated was about 0.5%, at equilibrium. In volume change moves, all charges are reevaluated, since all molecules have their position altered.

RESULTS

The solubility of chlorine obtained with the method described in the last section is shown in table 2. The experimental physical solubility was calculated considering the reaction of dissociation of Cl_2 :



where K is the dissociation constant [25]:

$$K = M^2 \frac{\gamma_{\pm}^2 x^3}{1-x} \quad (11)$$

where M is the total solubility (gmol of Cl_2 per kg of water), x is the dissociation degree and γ_{\pm} is the mean activity coefficient of HCl (molal basis). The activity coefficient of the molecular species were considered equal to unity, since their concentration are very low. The physical solubility is related to the total one by the following expression:

$$S = M(1-x) \quad (12)$$

The mean activity of HCl was estimated using the Pitzer's equation for electrolytes [19]. Equations 11 and 12 were solved for S and x , in each experimental datum, giving the Cl_2 physical solubility. The dissociation constants were taken from reference [25] and are shown in table 2 together with the physical solubility for Cl_2 in water (calculated from simulation and from experimental data).

Table 2.

In figure 1, the vapor phase fugacity was determined assuming that the vapor phase obeys the virial equation. For the experimental values, we assumed that water partial pressure is equal to its saturation pressure, since the experimental data is tabulated for Cl_2 partial pressure. The simulation virial coefficients were determined directly from the intermolecular potential [22].

Figure 1.

The Henry's constant can be determined by extrapolating the curves of figure 1 to zero concentration of chlorine. The calculated values are shown in table 3. This constant can also be determined directly from each simulation. Smit et al.[27] derived an expression to calculate the chemical potentials from the MCGE simulation employing the test particle energy method. Using the relationship between the Henry's constant and the chemical potential, it can be shown that:

$$K_H = \frac{\langle \rho_w^l \rangle RT}{\langle \rho_c^l \rangle \left\langle \frac{V_v}{N_c + 1 - n_c} e^{-\beta U_{cv}^*} \right\rangle} \quad (13)$$

where ρ is the number density, V is volume, N and n are the total and liquid phase number of molecules, and U^* is the test particle energy. The brackets $\langle \rangle$ indicate ensemble average. The indices l and v refer to liquid and vapor phase, respectively. It is implicit in equation 13 that the chemical potential is the same in both phases. Henry's constants obtained in such a way are summarized in table 3.

Table 3.

The values obtained by the two methods are coherent themselves. The agreement between calculated and experimental values is very good at 298.15 K, but at 323.15 K the solubility is excessively underestimated. We did expect this behavior. The calculated interaction energy Cl₂-H₂O values (-9.3 kcal/gmol at 298.15 K and -8.6 kcal/gmol at 323.15 K) are much lower than the standard enthalpy of solution (-5.6 kcal/gmol [19]). The model predicts a dissolution more exothermic than it really is and, by Le Chatelier principle, the predicted solubility a higher temperatures should be less than the corresponding experimental value. Although the Cl₂-H₂O energy is not equal to the enthalpy of solution, it can be taken as an estimation.

We also made an attempt to directly determine the partial molar volume and enthalpy at infinite dilution. To achieve this, we recorded the average of the liquid volume and the enthalpy as a

function of composition. One remark should be made to clarify this procedure: we did not extrapolate the results of all simulations to zero solubility. We assumed that the partial molar properties depend only on temperature, in the range where the simulations were done. We calculated the average liquid volume and enthalpy in configurations with the same pair (#water, #chlorine). The data was collected from all the simulations with the same temperature. Then we built a function:

$$v(x) = ax^2 + bx + c \quad (14)$$

where v is the molar volume of the solution and x is the molar fraction of chlorine. The coefficients were determined by regression with the data weighted by their frequency. Then, the partial molar volume at infinite dilution was determined by:

$$\bar{v}^0 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_{Cl_2}} \right)_{p,T,x=0} = b \quad (15)$$

The enthalpy of solution at infinite dilution was calculated in an analogous way. The fittings are shown in figure 3.

Figure 3.

The corresponding partial properties are shown in table 4. Again, the agreement is good at 298.15 and poor at 323.15K. The value of partial molar enthalpy can explain why the obtained values of

Henry's constant are bad at higher temperatures. This property is related to Henry's constant in the following way [29]:

$$\left(\frac{\partial \ln K_H}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta\bar{H}^0}{RT^2} \quad (16)$$

For small changes in temperature:

$$K_H(T) = K_H(T_0) \exp\left[\frac{\Delta\bar{H}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (17)$$

If we use the average of calculated enthalpy of solution between 298.15 and 323.15 K in equation 17 we almost recover the value predicted for the Henry's constant at 323.15 K. Of course this method of determining K_H is not reliable, since the uncertainties are very high. However, these relations are very useful in order to check whether the results of our calculations are coherent or not.

Table 4.

If the experimental value of K_H is replaced in equation 17, and is solved for $\Delta\bar{H}^0$, we will recover its experimental value. Therefore, we choose equation 17 to give our best estimation of the standard enthalpy of solution with this model. In table 5 we present the calculated standard thermodynamic properties of solution. The Gibbs free energy was calculated according to [29]:

$$\Delta\bar{G}^0 = RT \ln K_H \quad (18)$$

Table 5.

By comparing our results with the experimental values we can see that the agreement between the Gibbs free energy at 298.15 K was fortuitous. The overestimated interaction Cl₂ - H₂O was made up for the excessive low entropy of solvation. During the simulation we observed that Cl₂ - H₂O coulombic interaction is very low compared with the LJ contribution. Hence, we believe that the discrepancies came from the mixing rules used in the evaluation of cross LJ energy. Analyzing the standard solvation entropies and enthalpies of some diatomic gases with similar sizes we can roughly associate them to the LJ size and energy, respectively (see table 6). This agrees with the sense that the entropy is related with the size of the cavity formed to receive a solute molecule while the enthalpy is basically a result of solute - water energy. So, if exact predictions are necessary, we think that adjustable binary parameters in equations 8 and 9 can be independently determined, to fit the correct entropy and enthalpy of solution.

Table 6.

HYDRATE FORMATION

Although the calculated solubilities are systematically lower than the experimental values, we consider that the fluctuating charges model is good enough to describe the microscopic behavior of the mixture. In that sense, we focused our study on the structural properties in the vicinity of the chlorine molecules. The outstanding low entropy of solution suggests that some structure could be forming in that region. Basically, we looked for properties that could indicate hydrate

formation, phenomenon which is experimentally observed. The properties we chose to detect the hydrate formation were the average number of hydrogen bonds per molecule (nHB) and the dipole moment of water, as a function of the distance to a chlorine atom. In the hydrate, we could expect the structure of water molecules around a Cl_2 to be icelike. Then, these properties should show differences from pure liquid water values.

The results are shown in figure 4. We employed a geometric criterion [30] to count nHB. The curves show some periodicity, with two maxima located roughly at 4 and 7.6 Å. The first peak can be interpreted as a formation of a cage of hydrogen bonded molecules around a Cl_2 . As expected, the nHB increases as the temperature decreases, and so does the dipole moment. Although the TIP4Pfq model cannot be used for predicting the solid phase (the model geometry is rigid), the results indicate that at some temperature above the model's melting point (the point where the predicted nHB for pure water is four) the nHB of the first peak will reach the ice value of 4. This means probable formation of solid $\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

The second peak is kind of puzzling. The corresponding O-Cl distance is too long, and the potential energy between this pair is almost zero. The $g(\text{O-Cl})$ radial distribution function reveals no correlation at this distance, and neither does the $g(\text{O-O})$. Since the period of the curves have approximately the same value of the first peak of $g(\text{O-O})$, we believe that, in some way, the molecules in the first shell polarize their first neighbors, producing the second maximum. We could not investigate the behavior at greater distances, since we used periodic boundary conditions. However we can suggest that there is some correlation at long distances that cannot be seen in the g functions.

Figure 4.

We also searched for any disturbance in atom - atom radial distribution functions, by comparing the results of pure water and aqueous solution simulations. The curves did not differ in a substantial way, so we could not get any conclusion from this analysis.

CONCLUSIONS

In this paper, we have studied the reliability of using the fluctuating charges potential to predict the behavior of aqueous solution of chlorine. No adjustable parameters were introduced for the interactions, which were calculated with models found in the existing published literature. The predictions of solubility and Henry's constant were very good at 298.15 K, even though the calculated enthalpy of solution was too high in comparison to the experimental value. The main source of this discrepancy are the mixing rules for the van der Waals interactions between Cl₂ and H₂O. The predictions at 323.15 K were poor, but they were consistent with the $\Delta\bar{H}^0$ calculated. Nevertheless, the model and methods employed here could qualitatively reproduce the outstanding aspects of aqueous solutions of nonpolar gases, such as the very large entropy of solvation and hydrate formation. We believe that little changes in the mixing rules might lead to quantitatively accurate predictions of the properties of this and similar systems.

ACKNOWLEDGMENTS

M. M. acknowledges the financial support of National Council of Scientific and Technological Development - CNPq of the Brazilian Government (Grant RHAE-260110793-0) and of Salgema

Indústrias Químicas S.A. The simulations have been done on a CRAY YMP4/464 Supercomputer at DGSCA - Universidad Nacional Autónoma de México.

REFERENCES

- [1] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.* 61 (1987) 813.
- [2] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation. From algorithms to applications*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [3] A. Z. Panagiotopoulos, in M. Bauss, L.R. Rull, J.P. Ryckaert (Editors), "Gibbs ensemble techniques. Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids", NATO ASI Series C **460**, 463-501, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1995).
- [4] A. Z. Panagiotopoulos and M. R. Stapleton, *Fluid Phase Equil.*, 53 (1989) 133.
- [5] O. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 1351.
- [6] H. Saint-Martin, C. Medina-Llanos and Y. Ortega-Blake, *J. Chem. Phys.*, 93 (1990) 6448.
- [7] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 926.
- [8] H. Berendsen, J. Postma, W. Von Gunsteren and J. Hermans, in B. Pullman (editor), *Intermolecular forces*, Reidel, Dordrecht, 1981, p. 331.
- [9] J. J. de Pablo and J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equil.*, 53 (1989) 177.
- [10] J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz, H. J. Strauch and P. T. Cummings, *J. Chem. Phys.*, 93 (1990) 7356.

- [11] H. J. Strauch, P. T. Cummings, *Fluid Phase Equil.*, 83 (1993) 213.
- [12] K. Singer, A. Taylor and J.V.L. Singer, *Molec. Phys.*, 33 (1977) 1757.
- [13] G. Galassi and D. J. Tildesley, *Molec. Simulation*, 13 (1994) 11.
- [14] S. L. Price and A. J. Stone, *Molec. Phys.*, 47 (1982) 1457.
- [15] P. M. Rodger, A. J. Stone and D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, 63 (1988) 173.
- [16] S. W. Rick, S. J. Stuart and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 6141.
- [17] R. T. Sanderson, *Science*, 114 (1951) 670.
- [18] M. Medeiros and M. E. Costas, *J. Chem. Phys.*, in press (1997).
- [19] J. F. Zemaitis Jr, D. M. Clark, M. Rafal and N. C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), American Institute of Chemical Engineers, New York, 1986.
- [20] S. W. De Leeuw, J. W. Perram and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 373 (1980) 27.
- [21] D. L. Lide (Editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [22] P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [23] M. R. Stapleton and A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 1285.
- [24] J. C. Shelley and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 7656.
- [25] R. E. Connick and Y. T. Chia, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1280.
- [26] R. H. Perry, C. H. Chilton (Editors), *Chemical engineers' handbook*, 5th edition, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1973.
- [27] B. Smit and D. Frenkel, *Molec. Phys.*, 68 (1989) 951.
- [28] K. E. Heusler and N. van Dien, *Eletrochim. Acta*, 27 (1982) 79.

[29] E. Wilhelm, R. Battino and R.J. Wilcock, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 219.

[30] A. K. Soper, F. Bruni and M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 247.

Tables.

Table 1. TIP4Pfq and LJ2Cfq parameters.

- (a) from reference 16.
- (b) from reference 12.
- (c) from reference 21.
- (d) calculated using equation 6.

Table 2. Calculated solubility of Cl₂ in water.

- (a) Dissociation constant from reference 25.
- (b) Value extrapolated from measurements made in the range 293.15 to 318.15 K [25].
- (c) Interpolated.
- (d) Extrapolated.

Table 3. Molecular chlorine Henry's constants in water.

- (a) from extrapolation of experimental data to zero concentration.
- (b) from extrapolation of calculated data to zero concentration.
- (c) from test particle energy (equation 13).

Table 4. Partial molar properties.

- (a) calculated averaging the properties over all simulations.
- (b) experimental [28].

(c) from equation 17, with calculated K_H .

(d) experimental [19].

Table 5. Standard thermodynamic properties of solution.

(a) The reference state in [19] for the Gibbs free energy is the 1 molal solution (gmol/kg of water). The value presented here is the result of changing the published value to the Henry's law reference state:

$$\Delta\bar{G}^0 = \Delta G^0(1 \text{ molal}) - RT \ln 0.018$$

If $\Delta\bar{G}^0$ is calculated from experimental Henry's constant (equation 18) the same value will be obtained.

Table 6. Lennard Jones characteristic parameters and standard thermodynamic properties of some diatomic gases.

(a) From reference 22. The values correspond to single atoms.

(b) From reference 29.

Figures.

Figure 1. Physical solubility of Cl_2 in water

Calculated: ◆ 298.15, ■ 323.15

Experimental [26]: — 298.15, — 323.15

Figure 2. Solution volume and enthalpy as a function of composition.

298.15 K (◆ calculated, — quadratic fitting), 323.15 K (■ calculated, — quadratic fitting)

The points plotted are those with frequencies greater than 5×10^6 .

Figure 3. Average number of hydrogen bonds per molecule and dipole moment of water as a function of the minimum distance to a chlorine atom. The horizontal lines correspond to the values calculated for pure TIP4Pfq water (— 298.15K, — 323.15 K).

ϵ_{ww} (kJ/gmol) ^(a)	1.197
σ_{ww} (Å) ^(a)	3.159
$\chi_M^0 - \chi_H^0$ (kJ/gmol.e) ^(a)	286.8
J_{MM}^{self} (kJ/gmol.e ²) ^(a)	1555
J_{HH}^{self} (kJ/gmol.e ²) ^(a)	1477
J_{MH} (kJ/gmol.e ²) ^(a)	1199
J_{HH} (kJ/gmol.e ²) ^(a)	852.4
l_{Cl-Cl} (Å) ^(b)	2.099
ϵ_{cc} (kJ/gmol) ^(b)	1.482
σ_{cc} (Å) ^(b)	3.332
Polarizability (Å ³) ^(c)	4.610
J (kJ/gmol.e ²) ^(d)	664.4

Table 1.

298.15 K ($K=3.94\times 10^{-4}$) ^(a)			323.15 K ($K=6.40\times 10^{-4}$) ^{(a)(b)}		
p_{Cl_2} (atm)	$\rho_{Cl_2}^l$ (gmol/l)		p_{Cl_2} (atm)	$\rho_{Cl_2}^l$ (gmol/l)	
	calc.	exp. ^(c)		calc.	exp. ^(c)
0.9	0.0507	0.0549	2.6	0.0390	0.0754
2.9	0.1639	0.1845	5.6	0.0922	0.1695
5.9	0.3150	0.3879	8.7	0.1444	0.2711 ^(d)

Table 2.

298.15 K		323.15 K	
p_{Cl_2} (atm)	K_H (atm)	p_{Cl_2} (atm)	K_H (atm)
0.00 ^(a)	922 ± 2	0.00 ^(a)	1930 ± 1
0.00 ^(b)	955 ± 21	0.00 ^(b)	3593 ± 152
0.90 ^(c)	988	2.59 ^(c)	3607
2.90 ^(c)	963	5.58 ^(c)	3216
5.90 ^(c)	986	8.72 ^(c)	2936

Table 3.

	298.15 K	323.15 K
\bar{v}^0 (cm ³ /gmol) calc. ^(a)	47.1 ± 6.9	15.2 ± 7.1
\bar{v}^0 (cm ³ /gmol) ^(b)	39.8	---
$\Delta\bar{H}$ (kcal/gmol) calc. ^(a)	-15.7 ± 2.0	-0.2 ± 1.9
$\Delta\bar{H}^0$ (kcal/gmol) ^(c)	-10.0 ± 0.7	---
$\Delta\bar{H}^0$ (kcal/gmol) ^(d)	-5.6	---

Table 4.

	$\Delta\bar{H}^0$ (kcal/gmol)	$\Delta\bar{G}^0$ (kcal/gmol)	$\Delta\bar{S}^0$ (cal/gmol.K)
calculated	-10.0 ± 0.7	4.07 ± 0.02	-47 ± 2
experimental [19]	-5.6	4.03 ^(a)	-32.3

Table 5.

	σ (Å) ^(a)	ϵ / k_b (K) ^(a)	$\Delta\bar{S}^0$ (cal/gmol.K)	$\Delta\bar{H}^0$ (kcal/gmol)
N ₂	3.31	37.3	-31.0 ^(b)	-2.5 ^(b)
O ₂	2.95	61.6	-30.8 ^(b)	-2.9 ^(b)
Cl ₂	3.35	173.5	-32.3	-5.6

Table 6.

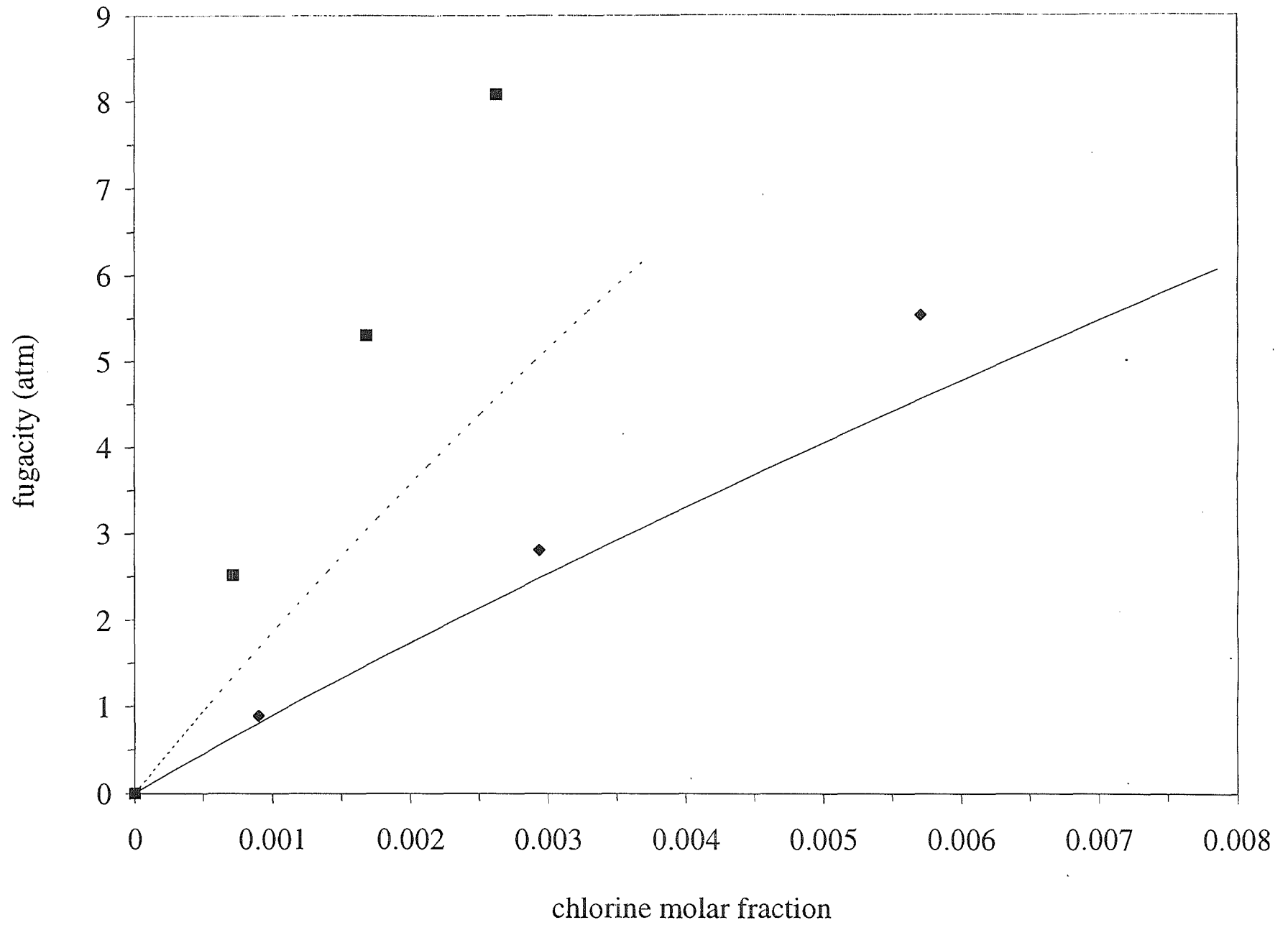


Figure 1.

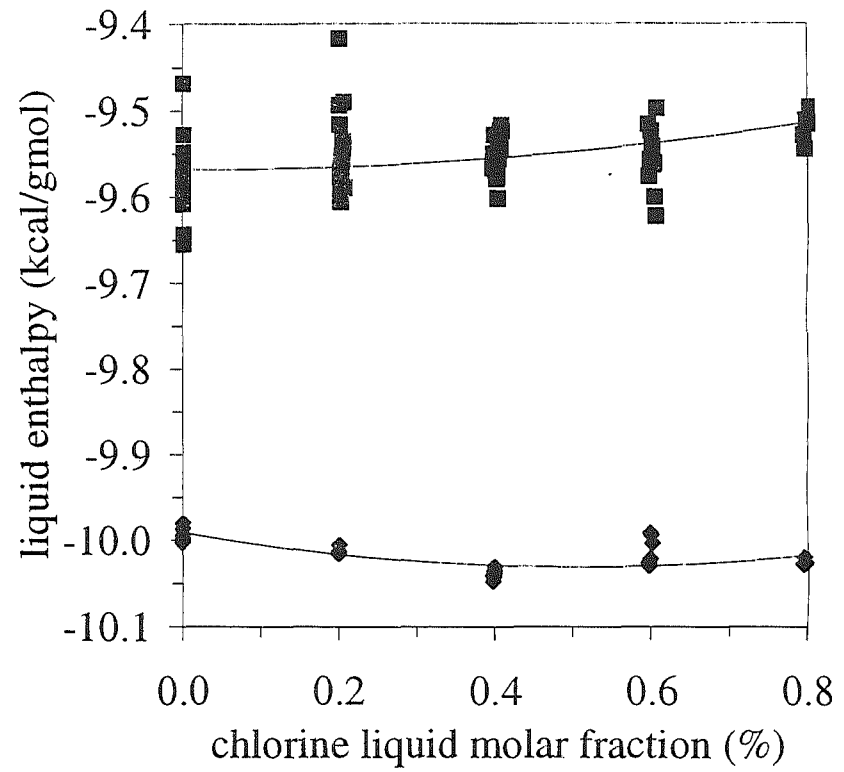
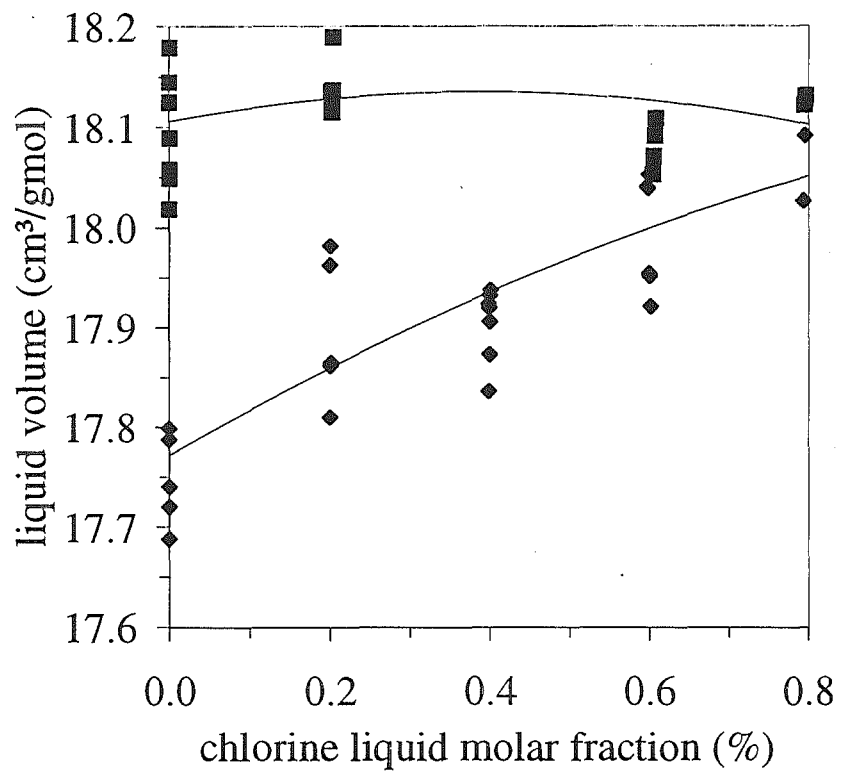


Figure 2.

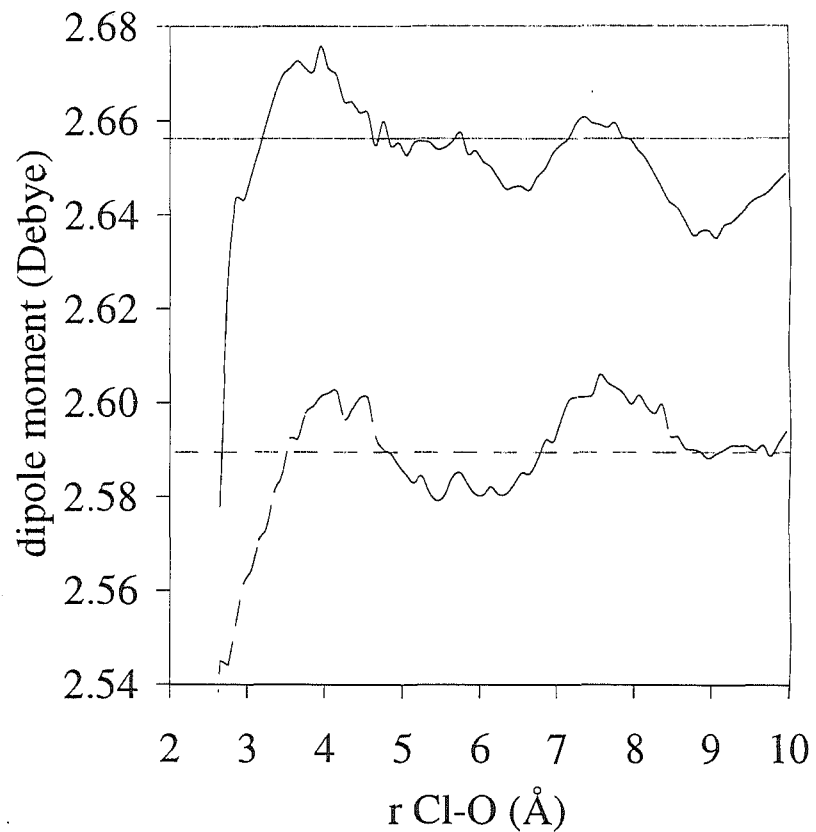
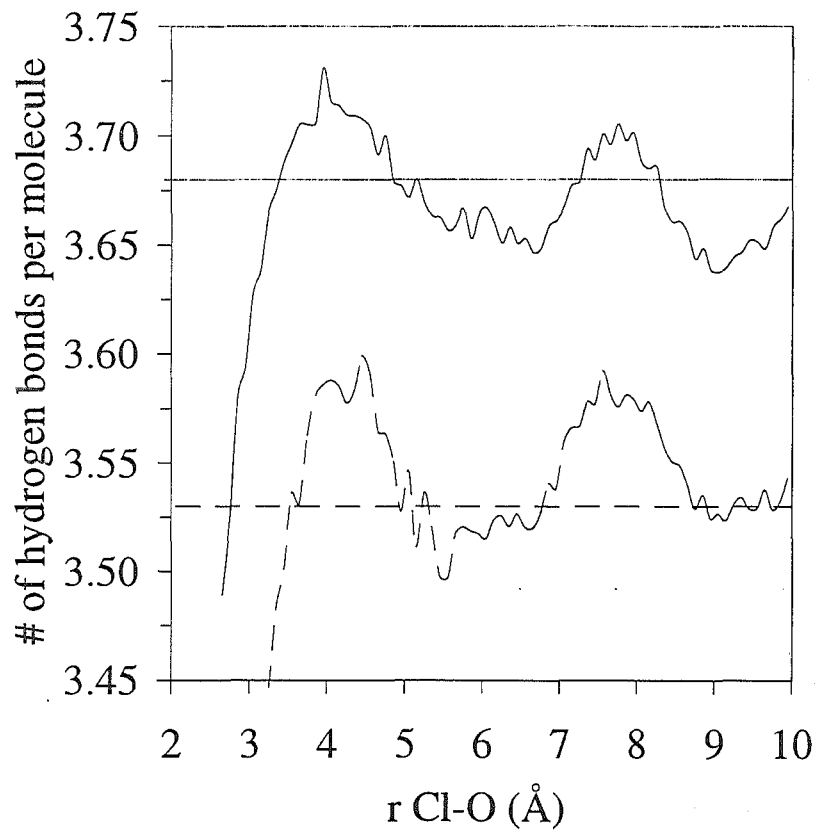


Figure 3.