

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

SIMULACION DE REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR DIFUSION

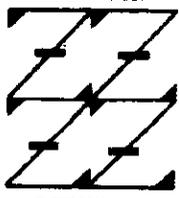
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

CRISPINA CASTILLO GASPAR

UNAM FES ZARAGOZA



LO HUMANO EJE DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

277939

1999

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/0022/98

ASUNTO: Asignación de Jurado

C. CRISPINA CASTILLO GASPAR
Presente

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

Presidente: Dr. Sergio Trejo Martínez
Vocal: Dr. Guillermo Ramírez Santiago
Secretario: M. en C. Roberto Mendoza Serna
Suplente: I.Q. Esteban Minor Pérez
Suplente: M. en I. Néstor Noé López Castillo

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 4 de Junio de 1998

EL JEFE DE LA CARRERA

I.Q. Magín Enrique Juárez Villar

Irm

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Guillermo Ramírez Santiago por la dirección de esta tesis, sugerencias y consejos.

Al Instituto de Física por los recursos brindados.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo en el proyecto 25298-E.

A mis Padres

**“Por el gran apoyo que me brindaron
durante mi formación profesional”.**

A mis hermanos
Por su “comprensión”.

A mi esposo Victor
“ Por su apoyo, paciencia, comprensión y confianza”.

INDICE

RESUMEN.....	4
INTRODUCCION.....	5
CAPITULO I.....	7
1 GENERALIDADES.....	7
1.1 CINETICA QUIMICA.....	7
1.1.1 Niveles de descripción de los procesos	7
1.1.2 Velocidad de Reacción.....	8
1.1.3 Ecuación de Velocidad de Reacción.....	9
1.1.4 Molecularidad.....	10
1.1.5 Dependencia de las Velocidades de Reacción con la Concentración.....	10
1.1.6 Efecto de la Temperatura en la Velocidad de Reacción.....	11
1.1.7 Teorías de Velocidad de Reacción.	12
1.1.7.1 Energía de activación.....	12
1.1.7.2 Teoría de las colisiones.....	13
1.1.7.3 Teoría de las Velocidades Absolutas.....	15
1.1.8 Métodos para Predecir la Ecuación de Velocidad de Reacción.....	15
1.1.8.1 Método Integral.....	15
1.1.8.2 Método Diferencial.....	16
1.1.8.3 Método Empírico.....	16
1.2 DIFUSION.....	17
1.2.1 Reacciones en disolución.....	17
1.3 SIMULACION.....	20
1.3.1 Método de Montecarlo.....	21

1.3.2 Teoría del Caminante al Azar.....	22
CAPITULO II.....	24
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	24
2.2 ALGORITMO DE CALCULO.....	27
CAPITULO III	
3 RESULTADOS.....	36
CONCLUSIONES.....	50
APENDICE A.....	51
REFERENCIAS.....	83

RESUMEN

En el análisis de los procesos químicos se emplean tres técnicas, que dependen del nivel de descripción de los procesos y de los datos disponibles, en el caso del presente trabajo, se utiliza la teoría cinética de los gases para simular reacciones químicas elementales, homogéneas e irreversibles controladas por difusión, mediante el uso de un algoritmo numérico escrito en lenguaje computacional fortran. Los tipos de reacciones estudiadas son:



Se considera un proceso por lotes, obteniendo la siguiente ecuación de velocidad de reacción, para ambos casos:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2,$$

debido a que la concentración del componente A es igual a la concentración del componente B. Se supone que los factores que afectan a este tipo de reacciones son la temperatura y la concentración; la primera se mantiene constante mientras que la concentración de reactivos disminuye conforme avanza la reacción, respecto al tiempo. Integrando la ecuación anterior se obtiene la solución:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt.$$

Para simular el movimiento de difusión de las partículas se utilizó el método de Montecarlo, estas se mueven aleatoriamente en rejillas con geometrías lineal, cuadrada y cúbica que simulan el medio de difusión. El tiempo se mide en incrementos de $1/N$ donde N es el número de partículas presentes y la concentración se calcula en cada paso. Finalmente, siguiendo el método Integral se grafica en escala log-log $1/C_A - 1/C_{A0}$, como función del tiempo obteniéndose una línea recta. Por lo tanto, la pendiente es la constante de velocidad k .

INTRODUCCIÓN.

Una actividad específica del ingeniero químico es el diseño y la operación de reactores, en los que se realiza la transformación de las sustancias químicas. Para realizar estas tareas, el ingeniero químico debe determinar el tipo de reactor, sus dimensiones y especificar las condiciones de operación. En consecuencia, debe tener conocimientos sobre las velocidades de las reacciones químicas correspondientes, por lo que es necesario conocer los procesos de transferencia de masa y cinética de las reacciones. Los datos de velocidades de los procesos químicos para la mayoría de las reacciones importantes desde el punto de vista industrial no se pueden estimar en forma confiable basándose solamente en las teorías disponibles y deben determinarse experimentalmente. Sin embargo, con el rápido desarrollo de las computadoras así como de algoritmos numéricos es posible estudiar diversos procesos y sistemas mediante simulaciones de computadora, teniendo un profundo impacto en el campo científico y tecnológico. En esta tesis se diseña un algoritmo para simular reacciones químicas elementales controladas por difusión, escrito en lenguaje Fortran. La ventaja de simular reacciones químicas en una computadora es el ahorro en tiempo, costos y riesgos que conlleva el desarrollo de reactores y plantas piloto que se requieren para estudiar experimentalmente reacciones químicas en general. Se analizaron reacciones químicas elementales, homogéneas e irreversibles en un proceso por lotes considerando como elemento predominante la difusión. Esta última puede definirse como el fenómeno en el cual las moléculas de un compuesto se mueven aleatoriamente y tienden a homogeneizar la concentración en un medio. Hay una cantidad importante de operaciones industriales donde el fenómeno de difusión se presenta, por ejemplo, en reactores químicos y bioquímicos.

En el capítulo I se presentan brevemente los elementos de cinética química y de análisis numérico necesarios para el desarrollo de esta tesis. En el capítulo II se hace el planteamiento del problema y se discute el algoritmo desarrollado. En el capítulo III se presentan los resultados y el análisis de las simulaciones de reacciones químicas controladas por difusión, en rejillas en una, dos y tres

dimensiones. En seguida se escriben las conclusiones y finalmente las referencias donde se ha incluido alguna bibliografía donde se explican con más detalle muchos de los conceptos que se usan en esta tesis.

CAPITULO I

I GENERALIDADES

1 Cinética de las reacciones químicas.

La cinética química, es la rama de la química física que estudia los mecanismos de las reacciones, principalmente la velocidad con la que se producen. Bajo condiciones apropiadas se produce una reacción química, esta es la transformación de una o varias sustancias en otras. Las sustancias que desaparecen se llaman reactivos y las que aparecen productos de la reacción. Las propiedades físicas y químicas de los reactivos y de los productos son distintas. Toda transformación va acompañada de un cambio energético, algunas reacciones ocurren en un solo paso mientras que otras ocurren en varios pasos. Estos pasos forman un conjunto de reacciones denominado "mecanismo de reacción", esto es un conjunto de reacciones elementales que representan la formación de productos intermedios para obtener el producto final.¹³

1.1 Niveles de descripción de los procesos.^{13,15,16}

Existen varios tipos de reacciones, aquí se presenta la siguiente clasificación:

Reacciones simples: El mecanismo de reacción esta compuesto por una sola reacción elemental y ocurre en forma irreversible.

Reacciones Complejas: Estas ocurren cuando su mecanismo implica más de una reacción. Dentro de esta clasificación se tienen las siguientes subclases:

- Reacciones consecutivas (o en serie): En este proceso las reacciones elementales ocurren una seguida de la otra.
- Reacciones paralelas (simultáneas): Son procesos que comprenden uno o más reactivos que reaccionan simultáneamente.
- Reacciones reversibles: Se presenta cuando la conversión de reactivos a productos en el equilibrio no es completa y por lo tanto, la reacción inversa tiene importancia

y deben considerarse dos reacciones: de reactivos a productos y de productos a reactivos.

- Reacciones mixtas: Estas implican combinaciones de las subclases mencionadas anteriormente.

Dentro estos dos grupos se tienen reacciones rápidas, que requieren de fracciones de segundo para producirse, y lentas que pueden tardar horas, días e incluso años. Sin embargo, una clasificación más útil es dividir las de acuerdo al número de fases de agregación implicadas: homogéneas y heterogéneas. Estos dos grupos pueden clasificarse de la misma forma que las reacciones simples y complejas.

Reacciones Homogéneas, si se efectúa en una sola fase de agregación.

Las Reacciones Heterogéneas ocurren cuando se presentan al menos 2 fases de agregación para que transcurra el proceso.

1.2 Velocidad de Reacción.

La velocidad de una reacción química se define como la rapidez con la que cambia la concentración de los reactivos y de los productos. Las velocidades de una reacción química pueden depender de diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son: la temperatura, la presión y la composición. Estas variables son interdependientes ya que para una fase dada se relacionan a través de la ecuación de estado, en consecuencia, podemos decir que este tipo de reacciones solo son afectadas por la temperatura y la composición. En los sistemas heterogéneos el problema es más complejo ya que durante la reacción puede ocurrir una transformación de fases en donde el proceso más importante es la transferencia de materia.^{13,14}

1.3 Ecuación de la velocidad de reacción.

Ecuación de balance de materia.

Considerando una región de volumen de un reactor y lo que en este sucede durante un corto intervalo de tiempo, puede establecerse un balance de materia para las especies reaccionantes. El procedimiento es el siguiente:

$$\left(\begin{array}{c} \text{moles que} \\ \text{entran 1} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{moles que} \\ \text{salen 2} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{moles que} \\ \text{reaccionan 3} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{cambios de moles} \\ \text{dentro 4} \end{array} \right) \quad (1)$$

Estos cuatro términos constituyen el balance de materia. En un caso particular, cualquiera de los cuatro términos puede ser cero.

Para calcular el 3er término debe conocerse la ecuación de velocidad de reacción de la especie en particular:

$$R = \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

La velocidad de reacción R es, como X , una propiedad extensiva del sistema. Si dividimos la ec.(2) por el volumen del sistema obtenemos una velocidad intensiva.

$$r = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

Es común expresar la velocidad de reacción r en unidades de mol/litro-seg. Las definiciones anteriores son válidas para cualquier región del espacio, a presión, temperatura y composición uniformes. En consecuencia, observamos que la velocidad de reacción a volumen constante es proporcional a la derivada de las concentraciones molares respecto al tiempo, siendo la concentración una propiedad extensiva, esto es:

$$r = \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

La velocidad de reacción r para los productos es positiva y para reactivos es negativa.

1.4 Molecularidad.

La molecularidad de una reacción química se define como el número de moléculas de reactivo que intervienen en una reacción simple.¹³ La mayoría de las reacciones elementales tienen una molecularidad de uno o dos, aunque en ocasiones se tiene una molecularidad de tres, que ocurre cuando colisionan simultáneamente tres moléculas. En casos muy raros, en disolución, la molecularidad puede ser de cuatro.

Reacciones monomoleculares. Una reacción monomolecular implica una simple molécula de reactivo y es una isomerización.

Reacciones bimoleculares. Una reacción bimolecular es aquella en que dos moléculas de reactivo iguales o diferentes se combinan para dar un solo producto.

Reacciones trimoleculares. Las reacciones trimoleculares son relativamente raras ya que es necesario que ocurra la colisión simultánea de tres moléculas para formar uno o varios productos.

1.5 Dependencia de las velocidades de reacción con la concentración.

La concentración de los reactivos sigue la Ley de Acción de Masas que dice que la velocidad de reacción r es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reaccionantes. Cada concentración está elevada a un exponente igual al coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción.¹³

Si en la reacción, $A \rightarrow B$ se encuentra experimentalmente que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de A , se dice que la reacción es de primer orden, si es proporcional al cuadrado de la concentración de A la reacción es de 2do. orden. En general, si la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de A elevada a la potencia n se dice que la reacción es de orden n , esto es:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (5)$$

Para un proceso donde se tienen dos sustancias reaccionantes y se obtienen dos

o más productos por ejemplo $nA + mB \rightarrow C + D$

la velocidad de reacción se puede escribir en la forma general:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A^n C_B^m \quad (6)$$

entonces la reacción es de orden $n+m$: orden n con respecto a A y de orden m con respecto a B.

Para una reacción multicomponente se tiene:



$$\text{velocidad} = k_r C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3} \dots \quad (7)$$

El orden de la reacción es la suma de los exponentes $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$; el orden con respecto a A es n_1 , con respecto a B es n_2 , etc.

Cuando se presentan reacciones complejas es posible escribir las correspondientes ecuaciones estequiométricas y a partir de ellas obtener las ecuaciones de velocidad de las diferentes reacciones. Sin embargo, siempre es necesario la verificación experimental de estas ecuaciones de velocidad de reacción ya que el orden de la reacción no siempre corresponde a la suma de los coeficientes estequiométricos.

1.6 Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción

Una variable muy importante de los sistemas de reacción es la temperatura, en la mayoría de los casos, la velocidad de las reacciones aumenta con la temperatura. Experimentalmente se obtiene que para cualquier tipo de reacción la constante de velocidad de reacción se duplica cada vez que se presenta un aumento de 10°C de aumento en la temperatura.¹²

Arrhenius fué el primero en proponer la relación entre la constante de velocidad k y la temperatura, en el contexto de la Teoría cinética de los gases, esta es:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

donde E_a es la energía de activación de Arrhenius, A el factor preexponencial (o factor de frecuencia) y R es la constante de los gases ideales.

Escribiendo la ecuación (8) en forma logarítmica, tenemos:

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_{act}}{2.303RT} \quad (9)$$

Es evidente que determinando el valor de k para al menos dos temperaturas puede obtenerse la energía de activación a partir de la pendiente de la recta $\log_{10} k$ vs $\frac{1}{T}$. El factor de frecuencia A depende ligeramente de la temperatura, a menos que el rango de temperaturas sea muy grande este efecto puede ignorarse.

Para muchas reacciones, incluyendo las elementales, la expresión de la velocidad puede escribirse como producto de un factor que depende de la temperatura multiplicado por otro que es función de la concentración: esto es:

$$r_1 = f_1(\text{temp}) \cdot f_2(\text{composición}) \quad (10)$$

$$r_1 = k \cdot f_2(\text{composición}) \quad (11)$$

1.1.7 Teorías de la Velocidad de reacción.

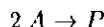
1.1.7.1 Energía de activación.¹²

Para que haya una transformación química, es necesario que las moléculas o las especies que involucradas, choquen unas con otras. No todos los choques entre moléculas dan lugar a un cambio químico, esto es, hay moléculas que después del choque rebotan sin transformarse. Para que el choque sea eficaz y produzca un

cambio químico, es necesario que las moléculas reaccionantes posean una energía superior a las que sólo chocan y rebotan, esta energía o contenido energético se denomina energía de activación. Cuando chocan o colisionan dos moléculas con la energía de activación se forma el complejo activado, que es alguna clase de molécula en un estado de transición entre el estado inicial de los reaccionantes y el estado final de los productos de la reacción. El complejo activado puede dar lugar nuevamente a las moléculas reaccionantes y/o a los productos con menor contenido energético.

1.1.7.2 Teoría de las colisiones

Una forma elemental de la teoría cinética de los gases inspiró la teoría de las colisiones en cinética química. Bajo este punto de vista, la reacción se verifica cuando la colisión de las moléculas reaccionantes libera energía suficiente para que ocurra la transformación. Esta idea condujo a una expresión de velocidad basada en la frecuencia de las colisiones moleculares y en la fracción de colisiones B que desprenden la energía mínima requerida. La teoría de colisiones se representa con la reacción simple:



La rapidez de reacción del reactivo A es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \quad (12)$$

De acuerdo con la teoría cinética de los gases, la frecuencia de colisiones de una molécula esta representada por:

$$Z_1 = \prod \sqrt{2 \sigma^2 \bar{v}} n' \quad (13)$$

donde σ es el diámetro de colisiones de una molécula, (sección eficaz) \bar{v} es la velocidad molecular promedio y n' es el número de moléculas por unidad de volumen. Al multiplicar el número de colisiones Z_1 por el número total de moléculas

n' contenidas en una unidad de volumen se obtiene el número total de colisiones por unidad de tiempo y por unidad de volumen.

El valor de \bar{v} se conoce mediante la teoría cinética de los gases:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\sigma M}} \quad (14)$$

en el cual M es el peso molecular del gas y R es la constante general de los gases.

La fracción de moléculas con energía suficiente para dar lugar al producto se puede estimar mediante la expresión.

$$z^* = z * e^{-E_a/RT} \quad (15)$$

donde E_a es la energía de activación.

$$z = \frac{\text{número de colisiones}}{\text{volumen} \cdot \text{tiempo}}$$

$$z^* = \frac{\text{número de colisiones efectivas para la reacción}}{\text{volumen} \cdot \text{tiempo}}$$

y $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, es la fracción de moléculas con energía suficiente.

por lo tanto:

$$z^* = \frac{\sqrt{2}}{2} \sigma^2 c^{-E_a/RT} \quad (16)$$

y finalmente se obtiene la constante de velocidad:

$$k = 2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \sigma^2 c^{-E_a/RT} \quad (17)$$

Esta primer teoría postula que dos gases reaccionan cuando ocurre una colisión entre moléculas distintas. La velocidad de reacción depende de la rapidez de choque entre las moléculas de los reactivos. La base de la teoría de la colisión simple dice que para que se produzca una reacción, la energía cinética total relativa de las moléculas A y B después de la colisión debe superar un valor crítico E_c . En otras palabras, la energía cinética puede distribuirse de cualquier manera entre A y B, pero solo se alcanza el estado activado cuando se tiene una energía superior o igual a la energía crítica E_c .

1.1.7.3 Teoría de las velocidades absolutas.

La teoría de las velocidades absolutas o teoría del complejo activado propone que las moléculas antes de sufrir una transformación deben formar productos intermedios inestables denominados complejos activados, que después se descompondrán espontáneamente dando lugar a los productos; y postula que el complejo activado se encuentra en equilibrio termodinámico con los reactivos, y la rapidez de una reacción está dada por la rapidez de descomposición del complejo activado para formar los productos de reacción, por lo que el paso que controla el curso de la reacción es la descomposición del complejo activado.⁸

1.8 Métodos para Predecir la Ecuación de Velocidad de Reacción.¹⁵

1.8.1 Método Integral (volumen constante).

Este método de análisis de datos principia con la suposición de un modelo de reacción simple. Por ejemplo, podría considerarse un modelo elemental de reacción de segundo orden,



Si la condición isotérmica es válida, la expresión de velocidad de reacción es:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (18)$$

cuya solución es:

$$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \quad (19)$$

Hay dos maneras de utilizar esta ecuación para comprobar el modelo propuesto. La primera de ellas consiste en calcular los valores de k para varios valores experimentales de C_A como función del tiempo t . La constancia de los valores de k obtenidos de ésta manera confirmará que el modelo supuesto es el correcto. Lo contrario indica un modelo diferente. Otra modalidad disponible es el método

gráfico que consiste en trazar la curva de $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}$ como función del tiempo t . Si los puntos están aproximadamente sobre una línea recta el modelo se considera aceptable y la pendiente de la recta corresponderá al valor de k .

1.8.2 Método diferencial.

Esta técnica utiliza directamente la expresión de velocidad diferencial para evaluar el modelo de reacción supuesto. Este método sirve para manejar mecanismos complejos o cuando la integración de la expresión de velocidad es difícil. Sin embargo, los datos utilizados en este método son más precisos y en mayor número que los que se aplican en el método integral. El principio general del método diferencial para resolver una expresión de velocidad de n -ésimo orden, por ejemplo, consiste en reescribir (en condiciones de volumen constante) la ecuación cinética:

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A^n \quad (20)$$

en la forma:

$$\log(-dC_A/dt) = \log k + n \log C_A \quad (21)$$

Los valores de la derivada dC_A/dt se evalúan a partir de datos experimentales por medio de métodos gráficos y/o numéricos. Las diferencias finitas $\Delta C_A/\Delta t$ con intervalos pequeños de Δt pueden utilizarse para calcular valores aproximados de dC_A/dt . Una gráfica de dC_A/dt en función de C_A usando escala logarítmica (log-log) produce una línea recta si el modelo de reacción supuesto es del n -ésimo orden. Los valores de k y n se determinan a continuación partiendo de la gráfica resultante.

1.8.3 Método empírico.

Cuando el mecanismo de reacción es difícil de determinar, conviene aplicar un método empírico. Una técnica basada en este método incluye la resolución puramente matemática del método de "ajuste de curvas". Este modelo determina primero una forma adecuada de la ecuación empírica, por ejemplo, la forma lineal

simple ($y = a + bx$) la expresión logarítmica ($y = c + ax^n$), la semilogarítmica ($y = ac^{bx}$), etc. La forma de la ecuación empírica se determina mediante la técnica de prueba y error la cual a menudo incluye el trazado gráfico de los datos cinéticos en distintas clases de papeles hasta obtener una línea recta. La siguiente etapa consiste en evaluar las constantes de la ecuación empírica para satisfacer los datos, cosa que se logra en forma gráfica o analítica, ya sea por método de los promedios o el de los mínimos cuadrados, también se emplean programas de computadora, para facilitar el procedimiento de ajuste de la curva.

1.2 Difusión

La difusión molecular o transporte molecular puede definirse como la transferencia de moléculas individuales a través de un fluido de una región a otra; por medio de movimientos individuales desordenados de las moléculas siguiendo trayectorias aleatorias. A la difusión molecular a veces se llama también “proceso de camino desordenado” ó “caminante aleatorio”.

La difusión ordinaria se produce cuando hay un gradiente de concentración. Sin embargo, la difusión también puede ser causada por gradientes de presión, de temperatura o bien por fuerzas externas al sistema que actúan de diferente forma sobre las especies químicas que componen el sistema.^{7,11}

1.2.1 Reacciones en Disolución.

Las ecuaciones empíricas de velocidad, establecidas para reacciones en solución, son las mismas que para las reacciones en fase gaseosa. Un fenómeno inquietante respecto a las reacciones que se pueden estudiar tanto en solución como en la fase gaseosa, es que casi siempre el mecanismo es el mismo y la constante de velocidad tiene el mismo valor en ambos casos⁸. Esto indica que en estas reacciones el disolvente no representa ningún papel sino que sirve sólo como medio para separar los reactivos y los productos. En aquellos casos en que el disolvente no afecta a la constante de velocidad, se encuentra que los factores de frecuencia y la energía de activación tienen esencialmente los mismos valores en solución que en la fase gaseosa.

La constante de velocidad para una reacción en fase gaseosa, es el producto de la velocidad relativa de los reaccionantes y una sección eficaz de choque. Este resultado es igualmente aplicable a reacciones que ocurren en haces ordenados o que experimentan movimientos aleatorios en un recipiente a presión atmosférica. Aunque el movimiento de las moléculas de gas a presiones altas está impedido por los choques entre éstas, el movimiento al azar resultante (o difusión) no cambia la velocidad de choque, por lo cual la distancia media entre los choques (trayectoria libre media) es mucho mayor que los radios de los reaccionantes. En líquidos ocurre lo contrario. Es difícil definir con precisión un recorrido libre medio de las moléculas porque cada una de ellas interacciona fuertemente con las moléculas que la rodean. Sin embargo, en vista de la pequeña cantidad de espacio libre en un líquido, es evidente que los recorridos libres medios sean pequeños comparados con las dimensiones moleculares. Consecuentemente, los efectos de difusión son más importantes para las reacciones en fase líquida. Si el soluto tiene una concentración más alta en una región de la disolución que en otra, tenderá a difundirse hacia la región de menor concentración. Este efecto está expresado cuantitativamente por la primera ley de Fick de difusión:

$$\phi_i = -D_i \nabla C_i \quad (22)$$

donde ϕ_i es el flujo del soluto i en un punto, expresado en unidades $cm^{-2}seg^{-1}$, ∇C_i es el gradiente de concentración de la i -ésima componente unidades de $cm^{-3}seg^{-1}$ y D_i es el coeficiente de difusión del soluto i en el disolvente de que se trate.

La difusión es el proceso de movimiento completamente al azar del soluto. Otras fuerzas externas, tales como un gradiente de potencial, pueden causar un movimiento neto del soluto en una dirección concreta. El flujo de un soluto en un punto cualquiera puede expresarse como el producto de una velocidad por la concentración de dicho soluto en ese punto, esencialmente otra definición de

flujo:

$$\phi_i = v_i C_i \quad (23)$$

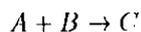
La velocidad de las moléculas depende, principalmente de la temperatura, entre mayor sea esta, mas grande será la velocidad.

Cuando la rapidez de los procesos difusivos o de transferencia de entre un gas y una superficie catalítica es mas lento que la velocidad de la reacción, la difusión controlará la rapidez total del proceso (la conversión del reactivo a producto).¹⁸

Como ejemplo de una reacción química controlada por difusión, se tiene en un reactor relleno de bolas porosas de catalizador, en las que se difunde un gas (reactivo) dentro de los poros de catalizador.

Otro ejemplo de reacción química controlada por difusión lo constituye un proceso bioquímico este se presentará en el tratamiento de aguas de desecho de ciudades. Se hace burbujear oxígeno a un tanque para realizar la oxidación total de la materia organica con la ayuda de los microorganismos presentes. El oxígeno disuelto en el agua y los nutrientes se difunden a través de una delgada zona de agua próxima al floculo (microbiano) hasta la superficie de éstos. Una vez en la superficie del floculo se realiza la reacción (transformación de la materia organica en CO_2 la reproducción de los microorganismos).

Un ejemplo más donde se presenta la difusión es cuando ocurren al mismo tiempo la difusión y la reacción química. En muchos sistemas es común que ocurra simultaneamente y con la misma importancia los procesos de difusión y la reacción de un soluto, en estos casos también se dice que la difusión y la reacción ocurren en paralelo. Un ejemplo de ello lo constituye la reacción:



donde esta ocurre mediante la difusión de A en B en una película considerando una hipótesis de solución diluida, así pues, la rapidez con que se consume el soluto debido a la reacción esta dada por:

$$r_A = kC_A \left[= \frac{\text{moles de A que se consumen}}{(\text{volumen}) (\text{tiempo})} \right] \quad (21)$$

1.3 SIMULACION

La simulación es una técnica numérica que consiste en el desarrollo de algoritmos para describir el comportamiento de un sistema con la ayuda de una computadora digital. Es común llamar a las simulaciones numéricas, “experimentos numéricos”, debido a que es posible manipular los diferentes parámetros que describen al sistema, tal como se hace en un experimento de laboratorio.

Los pasos más importantes para realizar una simulación son:

- Definición del sistema, variables y parámetros relevantes.
- Formulación del Algoritmo numérico
- Definir con claridad y exactitud los valores de los parámetros que el modelo requiere
- Evaluación de los resultados que produce el algoritmo.
- Implementación del algoritmo en la computadora (Elaboración del programa en un lenguaje computacional).
- Comprobación de los resultados numéricos. Usando un sistema de referencia.
- Generación de los datos aplicando el algoritmo al sistema de interés.
- Análisis de los resultados.
- Documentación (documentación de tipo técnico y manual de usuario el cual facilita la interacción y el uso del algoritmo desarrollado, a través de una terminal de computadora).

Con los avances en las metodologías de simulación y la gran disponibilidad de software que actualmente existe en el mercado, han hecho que la técnica de simulación numérica sea una de las herramientas más ampliamente usadas en el análisis de sistemas. Mencionaremos algunas de las ventajas que presenta esto:

Mediante la simulación, se pueden estudiar los efectos de cambios internos y externos en el comportamiento del sistema.

Una simulación detallada del sistema puede conducir a un mejor entendimiento y por consiguiente a sugerir estrategias que mejoren la operación y eficiencia del proceso.

La técnica de simulación se usa también como instrumento pedagógico para facilitar el proceso enseñanza aprendizaje.

La simulación numérica de sistemas complejos, minimiza costos y riesgos, lo que es importante desde el punto de vista de la industria, ayuda al desarrollo de nuevos procesos y tecnologías y usos.⁹

1.3.1 Método de Montecarlo

El término “análisis de Montecarlo” fué introducido por dos matemáticos, John Van Neuman y S. Ulman, en los años 40. Ellos desarrollaron el algoritmo mientras trabajaban en problemas concernientes con el blindaje de aparatos nucleares, cuyas ecuaciones eran muy complicadas para resolverse analíticamente y muy costosos y peligrosos para estudiarse experimentalmente. El nombre del método se debe a que se usa un proceso aleatorio, tal como en los juegos de azar en el casino de Mónaco. El método de Montecarlo es un algoritmo o conjunto de reglas donde se aproxima la solución mediante una serie de posibles configuraciones del sistema, obtenidas en forma aleatoria, pero que son consistentes con las restricciones del problema, formando así una cadena Markov. Este método es de gran utilidad pues nos permite calcular integrales múltiples, procesos de econometría y finanzas, sistemas biológicos, físicos y químicos. El método de Montecarlo requiere de una selección adecuada de la distribución de la probabilidad que se usa para simular el proceso o problema a estudiar. Estas funciones de distribución

pueden ser: uniforme, normal, multinomial y empíricas. El proceso de azar que requiere el método de Montecarlo se produce en la computadora generando una sucesión de números aleatorios que están distribuidos de acuerdo con la función de probabilidad asociada al sistema de interés.

Estrictamente hablando no es posible generar sucesiones de números aleatorios en una computadora. No obstante existe una serie de métodos que nos permiten generar sucesiones de números llamados “seudoaleatorios” a partir de una condición inicial. El proceso para generar estos números es sistemático, no verdaderamente al azar debido a que se usa por lo general una ecuación no-lineal, con lo que el proceso se vuelve “determinista”. Si se elige una función de distribución uniforme en el intervalo $[0,1]$ entonces se obtiene una sucesión de números “aleatorios” definidos en este intervalo. Sin embargo, cuando se analizan algunas de sus propiedades estadísticas, se encuentra que se comportan como si fueran en realidad “números aleatorios”. Por lo tanto, para resolver un problema por medio del método de Montecarlo, se requiere de un buen generador de estos números, que cumpla con ciertos requisitos mínimos en cuanto a las propiedades estadísticas de la distribución. Por ejemplo, los valores de los primeros momentos $(\bar{x}, \bar{x}^2 \dots \bar{x}^n)$ así como la no correlación entre el conjunto de números generados. Una prueba para la distribución uniforme es la llamada prueba de frecuencias, si se generan 100 números al azar en el intervalo de 0 a 1, se espera que 10 estén entre 0 y 0.1, 10 entre 0.1 y 0.2 y así sucesivamente.¹⁴

1.3.2 Teoría del Caminante al Azar.¹

Para explicar este método se considera una rejilla en un espacio euclidiano de una, dos y tres dimensiones. Cada sitio de la rejilla se define como un posible punto de localización de la partícula (caminante). El conjunto de sitios que visita la partícula se define como la trayectoria. Este proceso se denomina caminante al azar debido a que la partícula avanza con igual probabilidad a cualquiera de los p sitios vecinos más cercanos^{2,3}, donde p es el número de coordinación. Este

proceso es una versión del método de Montecarlo que se explicó brevemente en la sección anterior.

Uno de los parámetros físicos más importantes que describen un caminante al azar es el desplazamiento cuadrático medio $\langle R^2(t) \rangle$ realizado por el caminante después de haber efectuado t pasos (después de un tiempo t).

La distancia a la que se localiza el caminante despues de un tiempo t es - $\langle R^2(t) \rangle^2$. Si $u_{k=1,2,3...t}$ denota el k -ésimo paso del caminante, entonces:

$$\langle R^2(t) \rangle = \sum u_i^2 = t + \sum u_i \cdot u_j \quad (25)$$

Dado que en esta tesis usamos una distribución uniforme y rejillas lineal, cuadrada y cúbica se tiene:

$$\langle R^2 \rangle = t \quad (26)$$

CAPITULO II

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Para estudiar reacciones químicas donde se presenta el fenómeno de difusión se pueden considerar dos límites (I) difusión lenta y (II) difusión rápida. En el primer caso la reacción esta controlada por el proceso de difusión mismo, mientras que en el segundo caso el proceso es controlado por la velocidad de reacción. El problema que se estudia en la presente tesis corresponde al primer caso, considerando que se tiene una reacción en disolución¹⁸. El balance de masa descrito a nivel microscópico para reacciones donde se presenta el fenómeno de difusión es el siguiente:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + (v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z}) + D(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}) = kC_A^2$$

Considerando el proceso de convección despreciable ya que se tiene un proceso en disolución y un proceso de difusión lento el termino difusivo se anula y se obtiene: $\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A^2$. Despues se realiza el análisis macroscopico del sistema utilizando el modelo cinético, para una reacción química irreversible, homogénea, elemental y bimolecular: $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$, de donde se obtiene la constante de velocidad. La simulación se realiza, utilizando el método de Montecarlo. Como primer paso se define el número de partículas iniciales que se distribuyen aleatoriamente alrededor de un valor constante espacial al inicio de la reacción. Despues se elige al azar, una molécula del sistema y se procede a definir probabilísticamente su trayectoria de movimiento, asi como el lugar hacia donde avanzará. Una vez definida la nueva posición se verifica si hay molécula en el sitio, si se encuentra vacío solamente se realizará un reordenamiento, pero si encuentra otra molécula se aniquilaran, en cada paso se obtienen los valores de concentración y tiempo, finalmente se grafica $\log(1/C_A - 1/C_{A_0})$ como función del log tiempo y la pendiente de esta recta es la constante de velocidad.

Como primer paso se estudia la cinética de las reacciones químicas y se indentifica el tipo de reacción que se sugiere en el artículo de la referencia [5]. Una vez logrado

este objetivo se procede a diseñar un algoritmo que describa el comportamiento cinético de las reacciones propuestas.

Cinética de la reacción de referencia.

1. Las reacciones propuestas en las referencias [4,5] son:



y



estas se consideran reacciones elementales, en las que el mecanismo de reacción esta formado por una reacción irreversible, homogénea y los factores que la afectan son la temperatura y la concentración. Así pues el orden de la reacción corresponde a la molecularidad que en este caso es dos.

2. Ecuación de velocidad.

Dada la reacción homogénea la ecuación de velocidad se define como el cambio del número de moles (de un reactante o un producto) por unidad de tiempo y por unidad de volumen de la mezcla reaccionante.

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

Debido a que la reacción es bimolecular:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

Las reacciones químicas se pueden llevar a cabo mediante dos procesos: Estacionario y Batch. Aquí se analiza la reacción en proceso Batch, en cuyo caso el reactante se introduce dentro del sistema al tiempo $t=0$ dejando que la reacción transcurra en el tiempo.

La ecuación de velocidad está dada por:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^2$$

despejando:

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = kdt$$

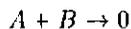
$$-C_A^{-2}dC_A = kdt$$

Integrando:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-2}dC_A = \int kdt$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Como segundo caso consideramos la reacción:



Aquí se toman los productos cero porque el análisis se realiza con respecto a los reactivos. En esta situación se tiene una concentración del componente A igual a la concentración del componente B, por lo tanto, se usan las mismas ecuaciones de velocidad que en la reacción $A + A \rightarrow 0$.

Aplicando el método integral, se obtiene la constante de velocidad de la siguiente manera:

Se grafica, $1/C_A - 1/C_{A_0}$ como función del tiempo obteniéndose una línea recta cuya pendiente es la constante de velocidad. C_A es la concentración del reactante A a un tiempo t de la reacción y C_{A_0} es la concentración de reactante A a un tiempo inicial, $t=0$.

Normalmente estos datos se obtienen experimentalmente. En un proceso batch esto se lleva a cabo colocando los reactivos en un recipiente (reactor) de volumen determinado, con concentración conocida y durante el transcurso de la reacción se realizan lecturas de la concentración de reactivos o productos a tiempos bien definidos. A partir de esta información se procede a calcular la constante de velocidad.

En esta tesis se estudia este proceso mediante simulaciones numéricas para obtener datos de concentración de reactantes en el transcurso del tiempo.

2.2 ALGORITMO DE CALCULO.

La reacción se realiza en un proceso por lotes en donde V es el volumen del reactor (rejilla) donde se distribuyen las moléculas, simulando una reacción en disolución donde el fenómeno principal es la difusión.

El algoritmo consta de 6 pasos principales que se describen a continuación:

1. La simulación se realiza en una rejilla de V sitios, con $V=L^d$, donde d representa la dimensión. Para rejillas lineales cuadradas y cúbicas, $d=1,2,3$, respectivamente. V en las tres dimensiones es una línea recta.

2. Se define la concentración inicial " C_{A_0} "

Para la reacción $A+A$, " C_{A_0} " varía en un rango de $0 \leq C_{A_0} \leq 1$

Para la reacción $A+B$, " C_{A_0,B_0} " varía en un rango de $0 \leq C_{A_0,B_0} \leq 0.5$

3. Se calcula el número de moléculas reaccionantes " N_0 ", con la fórmula.

$$N_0 = V * C_{A_0}$$

4. Se forma un vector \vec{P} de dimensión V que representa las coordenadas de los sitios de la rejilla, y se distribuyen las partículas en forma aleatoria. Esta distribución se obtiene multiplicando por V un número pseudoaleatorio (ZRAND) distribuido uniformemente en el intervalo $[0,1]$. Tomando la parte entera se define el sitio de la rejilla donde se localiza la partícula y se usa la siguiente convención: A la componente correspondiente del vector se le asigna el valor de 2 si el sitio está ocupado por una partícula A y tiene el valor de 1 si está vacío.

En el caso de la reacción $A+B$, a la componente del vector \vec{P} se le asigna un valor de 3 si el sitio está ocupado por una partícula B. En la tabla I se muestra la distribución de partículas para una reacción del tipo $A+A \rightarrow 0$, en una rejilla lineal de longitud $V=50$ y concentración de 0.8 mol. En la tabla II se presenta la distribución de partículas para una reacción del tipo $A+B \rightarrow 0$, con una concentración inicial de 0.4 mol para ambos componentes.

TABLA I							
Posición	Partícula	Posición	Partícula	Posición	Partícula	Posición	Partícula
1	2	14	2	27	2	40	2
2	2	15	2	28	2	41	1
3	1	16	2	29	2	42	2
4	2	17	2	30	2	43	2
5	1	18	1	31	2	44	2
6	2	19	2	32	2	45	1
7	2	20	2	33	2	46	2
8	2	21	1	34	2	47	2
9	2	22	1	35	1	48	1
10	2	23	2	36	2	49	2
11	2	24	2	37	2	50	2
12	2	25	2	38	2		
13	2	26	1	39	2		

TABLA II							
Posición	Partícula	Posición	Partícula	Posición	Partícula	Posición	Partícula
1	3	14	2	27	2	10	2
2	2	15	3	28	1	11	2
3	1	16	2	29	1	12	2
4	1	17	3	30	2	13	3
5	3	18	3	31	2	14	2
6	3	19	2	32	1	15	2
7	3	20	2	33	1	16	2
8	3	21	2	34	2	17	3
9	3	22	3	35	3	18	3
10	2	23	2	36	3	19	1
11	1	24	2	37	3	20	2
12	2	25	3	38	3		
13	3	26	3	39	1		

5. Una vez realizada la distribución inicial se procede a efectuar la "reacción" que consiste de los siguientes pasos:

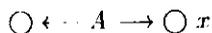
- a) Se elige aleatoriamente un sitio de la rejilla y se verifica si hay una molécula en tal sitio, si esto ocurre se procede a definir su trayectoria de movimiento.
- b) Para determinar el movimiento de la partícula se obtiene un número seudaleatorio ZRAN en el intervalo $0 < ZRAN \leq 1$.

En una rejilla lineal la molécula solo tiene dos posibilidades de movimiento, hacia la izquierda o hacia la derecha, en este caso el movimiento se decide de la siguiente

forma:

Si $ZRAN < 0.5$ la molécula avanza una posición hacia la derecha.

Si $0.5 < ZRAN \leq 1$ el movimiento es hacia la izquierda.



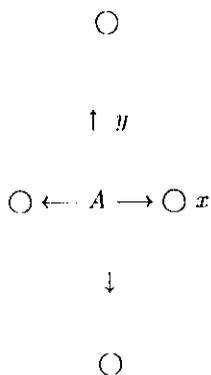
En una rejilla cuadrada la molécula tiene cuatro posibilidades de movimiento: En la dirección positiva y negativa de los ejes X y Y, cada una con probabilidad de ocurrencia de 1/4, por lo tanto:

Cuando $ZRAN \leq 0.25$ la molécula se moverá un lugar en la dirección del eje Y positivo.

Si $0.25 < ZRAN \leq 0.5$ la molécula se mueve un lugar en la dirección del eje X positivo.

Si $0.5 < ZRAN \leq 0.75$ el movimiento se realiza en la dirección del eje X negativo.

Si $0.75 < ZRAN \leq 1$ la molécula avanza en la dirección del eje Y negativo.



Para una rejilla cúbica se tienen 6 posibles opciones de movimiento hacia las direcciones positiva y negativa de los ejes X,Y y Z cada una con probabilidad de ocurrencia de 1/6 por lo tanto:

Si $ZRAN \leq 0.1666$ la molécula avanza en la dirección del eje X positivo.

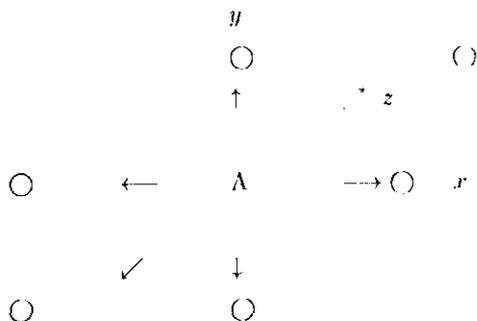
Si $0.1666 < ZRAN \leq 0.3333$ avanza un sitio en la dirección del eje X negativo.

Si $0.3333 < ZRAN \leq 0.5$ avanza un sitio en la dirección del eje Y positivo.

Si $0.5 < ZRAN \leq 0.6666$ la molécula avanza en la dirección del eje Y negativo.

Si $0.6666 < ZRAN \leq 0.8333$ avanza un sitio en la dirección del eje Z positivo.

Si $0.8333 < ZRAN \leq 1$ la molécula avanza un lugar en la dirección del eje Z negativo.



c) Una vez definida su trayectoria, se verifica si el sitio está ocupado o no. En el primer caso la molécula reacciona, y se aniquilan ambas, disminuyendo el número total de partículas en 2, esto es, $N=N-2$. En el segundo caso, cuando no hay molécula, ésta ocupa ese lugar dejando un vacío en su sitio de origen y el número de moléculas se conserva $N=N$.

6. Después se calcula la concentración $C = N/L$, donde N es el número total de partículas remanentes y a su vez se obtiene el valor de $1/C_{A_1} - 1/C_{A_0}$, el tiempo se calcula en cada paso como $t = 1/N$

Una vez obtenidos estos datos se procede a graficar en escala log-log $(1/C_{A_1} - 1/C_{A_0})$ como función del tiempo y la pendiente de esta recta es la constante de velocidad k .

En la tabla III se muestran los valores obtenidos por el programa que representan la evolución de la reacción $A+A=0$ en una rejilla lineal, iniciando con

una concentración de 0.8 mol. Los datos presentados son el tiempo en la primer columna (en incrementos de $1/N$) y los datos de la segunda columna corresponden a $1/C_A - 1/C_{A_0}$. Como se puede observar en esta última se tiene una gran cantidad de valores repetidos, esto se debe a que cuando la partícula se mueve al sitio más cercano en ocasiones no encuentra otra partícula y no hay reacción ocurriendo un reordenamiento entre ellas. Esto da lugar a que se generen una gran cantidad de datos repetidos. Una corrida típica genera del orden de 10^7 datos y obtener la gráfica correspondiente con este número de puntos requiere de una gran cantidad de memoria y tiempo computacional. Este problema se soluciona eliminando los datos que se repiten usando un programa adicional. El conjunto de datos reducidos se presenta en la tabla IV.

TABLA III			
TIEMPO	$1/C_A - 1/C_{A_0}$	TIEMPO	$1/C_A - 1/C_{A_0}$
0.000000	0.000000	3.630952	2.083333
0.062500	0.178571	3.797619	2.083333
0.267857	0.416667	4.297619	2.083333
0.339286	0.416667	4.464282	3.750000
0.422619	0.750000	4.630952	3.750000
0.505952	0.750000	4.880952	3.750000
0.705952	0.750000	5.380952	3.750000
0.805952	0.750000	5.630952	3.750000
0.905952	1.250000	6.130952	3.750000
1.005952	1.250000	6.380952	3.750000
1.255952	1.250000	6.880952	3.750000
1.505952	1.250000	7.380952	3.750000
1.630952	1.250000	7.630952	3.750000
1.755952	1.250000	7.880952	3.750000
1.880952	1.250000	8.130952	3.750000
2.255952	1.250000	8.880952	3.750000
2.380952	1.250000	9.130952	3.750000
2.505952	1.250000	9.380952	3.750000
2.630952	1.250000	9.630952	3.750000
2.755952	1.250000	9.880952	3.750000
2.880952	1.250000	10.130952	3.750000
3.130952	1.250000	10.630952	3.750000
3.380952	1.250000	10.880952	3.750000
3.505952	2.083333	11.130952	8.750000

TABLA IV			
TIEMPO	$1/C_A - 1/C_{A_0}$	TIEMPO	$1/C_A - 1/C_{A_0}$
0.000000	0.000000	0.905952	1.250000
0.062500	0.178571	3.505952	2.083333
0.267857	0.416667	4.464282	3.750000
0.422619	0.750000	11.130952	8.750000

CAPITULO III

RESULTADOS

En el capítulo anterior se explicó con detalle el algoritmo numérico que se usó en las simulaciones. En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para las reacciones de interés. Al igual que en un proceso de laboratorio, se realizaron varios experimentos modificando las variables más importantes que afectan a dichos procesos.

La primera etapa consiste en la comprobación cualitativa del algoritmo para la reacción $A+A=0$ en una rejilla unidimensional, verificando que efectivamente se lleva a cabo el proceso de difusión y reacción: esto es, cada que ocurre una reacción el número total de moléculas N disminuye en 2, en caso contrario N permanece constante. Con el fin de verificar el desarrollo de la reacción se estudian varios valores de concentración inicial y diferentes tamaños de rejilla del sistema (volumen). Un conjunto de estos valores se muestran en la tabla V.

TABLA V						
	Reacción			A + A \rightarrow 0		
V	40	60	90	100	200	400
C_{A_0}	0.5	0.6	0.8	0.9	0.6	1
N_0	20	36	72	90	120	400
Semilla	7096543	5099067	9990887	8923677	5640978	1111097

Donde V , indica tamaño o volumen de la rejilla; C_{A_0} es la concentración inicial; N_0 es el número de partículas iniciales y se da el valor de la semilla para generar la sucesión de números pseudoaleatorios mencionados en el capítulo II.

Los resultados se verificaron mediante las gráficas $\log(t)$ vs $\log(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}})$, tal como lo indica el método integral explicado en el capítulo I.

En la figura 1 se presentan las gráficas obtenidas a partir de los datos de la tabla

V. Se observa que la concentración disminuye en el transcurso del tiempo indicando la aniquilación de las partículas por lo que se esta realizando la reacción. La simulación se detiene una vez que se han eliminado todas las partículas del sistema. Sin embargo, se observa una línea escalonada y no una línea recta como era de esperarse. Este comportamiento ocurre porque los intervalos de tiempo son pequeños y las moléculas no se difunden lo suficiente para que ocurra la reacción. También se observa que el comportamiento de la concentración en el tiempo depende del número inicial de moléculas, esto se debe a que el tiempo transcurre en incrementos de $1/N$ donde $N < N_0$ y representa el número de partículas remanentes. Se encuentra que cuando $N_0 \leq 100$ el tamaño de los escalones es relativamente grande, alejándose del comportamiento lineal esperado. El tamaño de los escalones disminuye gradualmente conforme aumenta el valor de N_0 (mayor que 100) hasta que se obtiene una tendencia a una línea recta con $N_0 \geq 400$.

En lo que sigue se estudia el comportamiento de la reacción cuando una de las dos variables iniciales C_{A_0} ó V cambia y la otra se mantiene constante. Esto es con la finalidad de verificar que la inclinación de la recta $\log(t)$ vs $\log(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}})$ es independiente de C_{A_0} y V .

En el primer caso se mantiene constante el tamaño de la rejilla para observar el comportamiento de la reacción al variar la concentración inicial.

TABLA VI						
Reacción $A+A \rightarrow 0$ ($V=100$)						
C_{A_0}	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9
Semilla	8888765	7666653	9000875	6666785	8989899	8923677

En la figura 2 se muestran seis gráficas, que corresponden a las concentraciones indicadas en la tabla VI. En la gráfica correspondiente a $C_{A_0}=0.2$ se observan

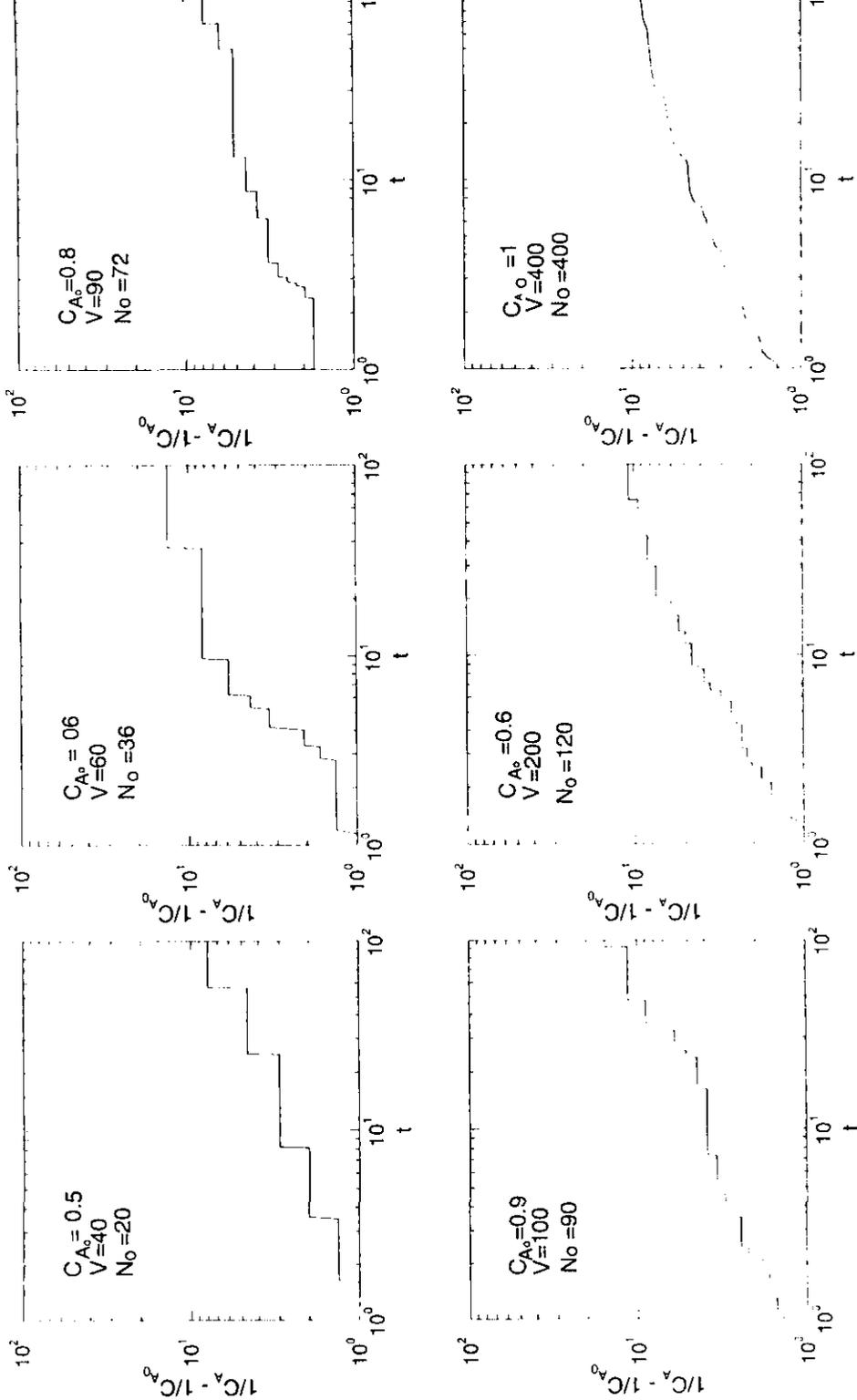


Figura 1. En las graficas se observan los resultados obtenidos durante la primera etapa de prueba del simulador para una reaccion $A+A=0$ en una rejilla unidimensional.

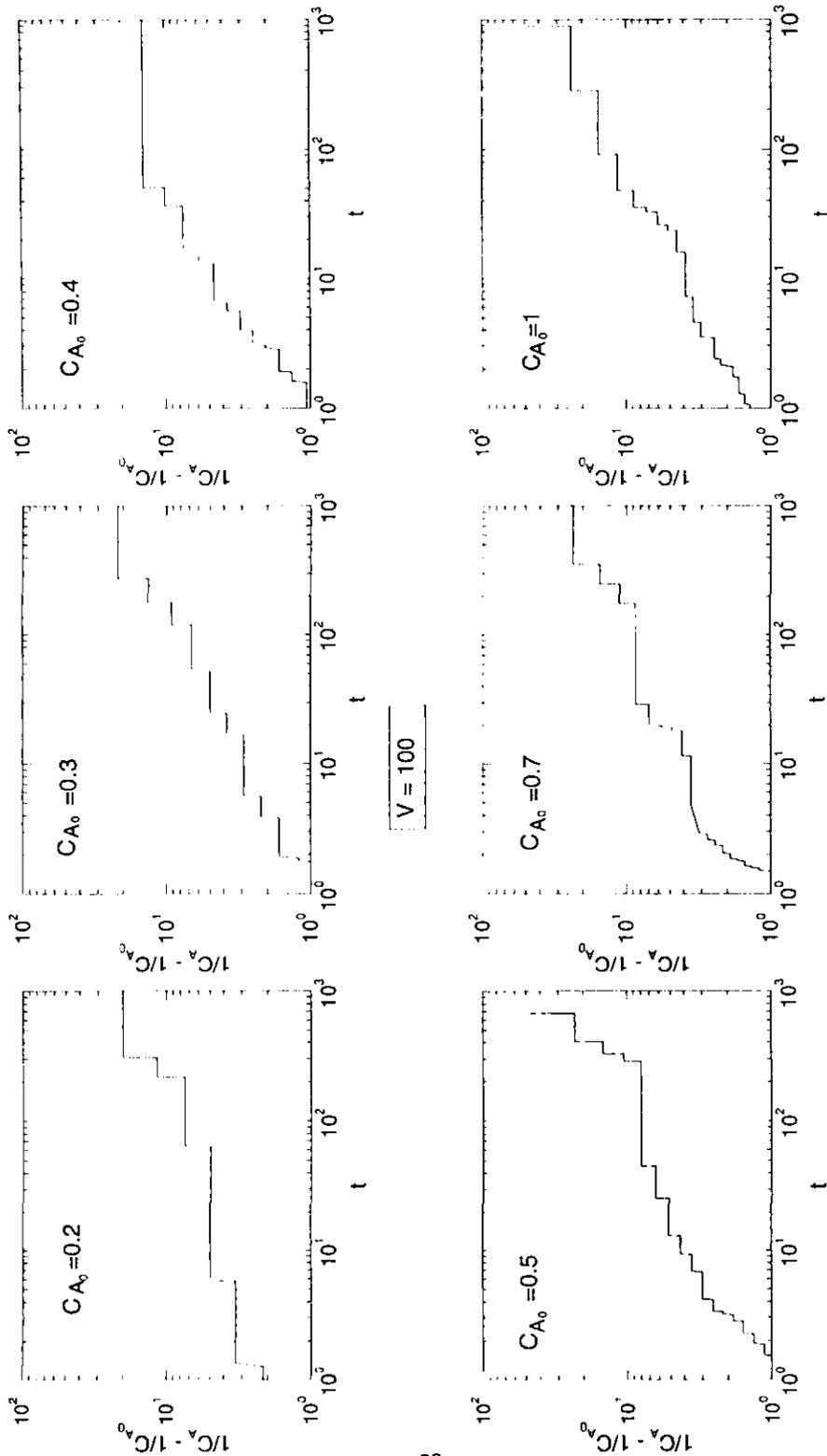


Figura 2. Aquí se muestran las graficas de la reaccion $A+A=0$ en una rejilla unidimensional, variando la concentracion para una rejilla de longitud igual a 100.

escalones más grandes en comparación con aquéllas de concentración inicial mayores que 0.3. Se observa que para concentraciones mayores los escalones desaparecen casi completamente, es decir, aumenta la velocidad de la reacción.

El siguiente paso es aumentar el tamaño de la rejilla manteniendo una concentración inicial constante. Los datos utilizados para estudiar el comportamiento de la velocidad de reacción como función del tamaño de la rejilla se encuentran en la tabla VII

TABLA VII				
Reacción $A + A \rightarrow 0$ ($C_{A_0}=0.6$)				
V	500	600	800	1000
semilla	3233455	1222267	2233333	5450987

En la figura 3 se observa cómo cambia la velocidad de reacción en rejillas de tamaños mayores que 400. Como se puede apreciar se tiene un comportamiento muy similar al que se obtiene en un experimento de laboratorio. Finalmente, se obtiene una línea recta cuando se efectúa el promedio de $\log(t)$ vs $\log(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}})$, obtenidas de varias simulaciones de un mismo sistema pero con diferentes semillas iniciales.

En la figura 4 se muestran los resultados para volúmenes $V=500$ y 800 y una concentración inicial de 0.6 donde se realizó un promedio sobre tres simulaciones. En las gráficas se observa claramente que la inclinación de la línea no cambia cuando se mantiene constante la concentración inicial.

Como siguiente paso se analizaron los resultados obtenidos con los algoritmos que simulan la reacción $A+A=0$, pero ahora, para una rejilla en dos y tres dimensiones. Las primeras pruebas que se hicieron para comprobar la eficiencia del algoritmo son análogas a las realizadas en el caso de una rejilla unidimensional, y los resultados obtenidos son similares, por lo que no se presentan. La diferencia en el algoritmo, es que en dos dimensiones hay cuatro posibles direcciones en las

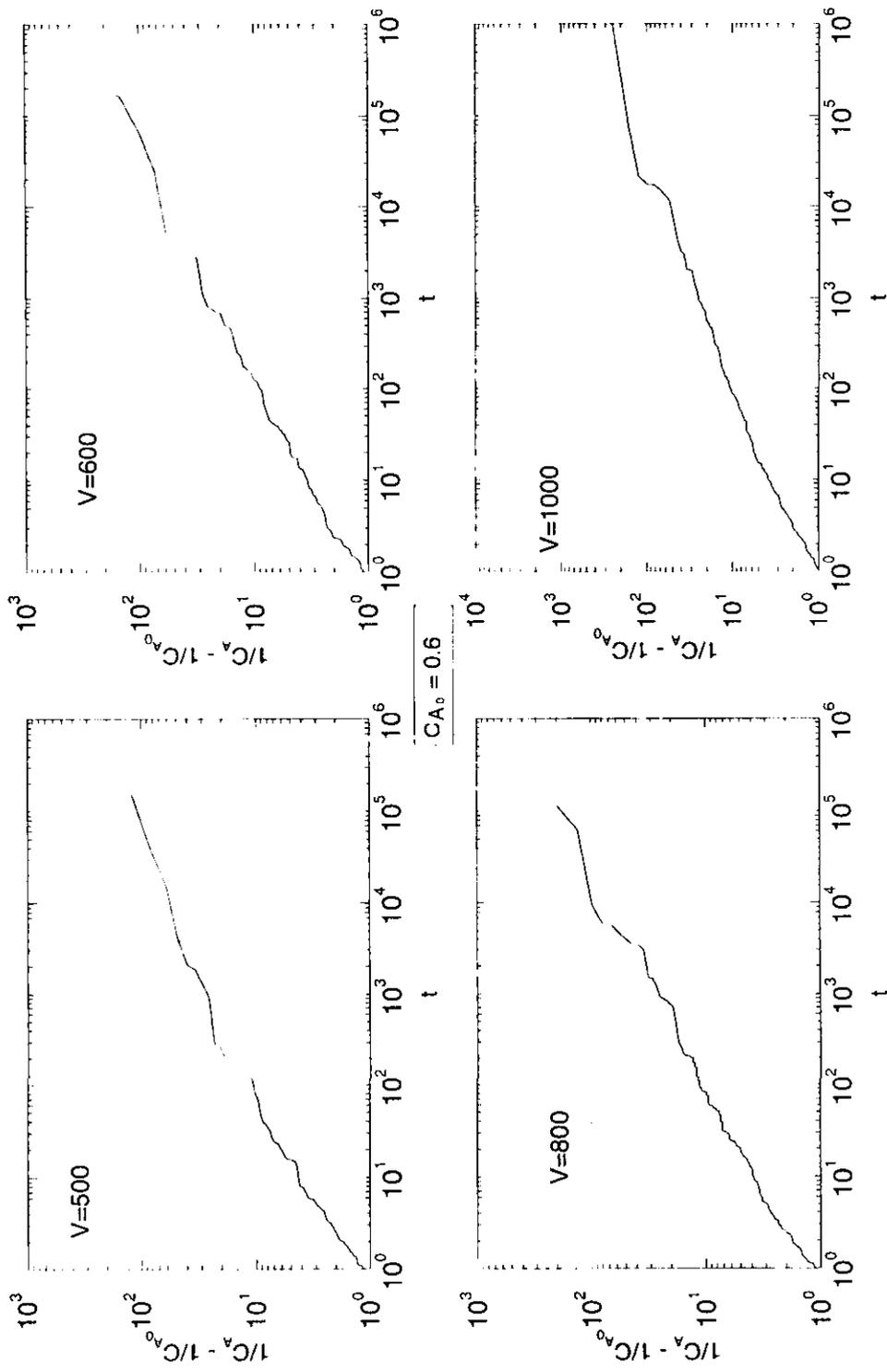


Figura 3. En estas graficas se observa que conforme aumenta el volumen, los datos tienden a una linea recta. La pendiente de la linea se conserva en los cuatro casos ya que se tiene una concentracion inicial constante.

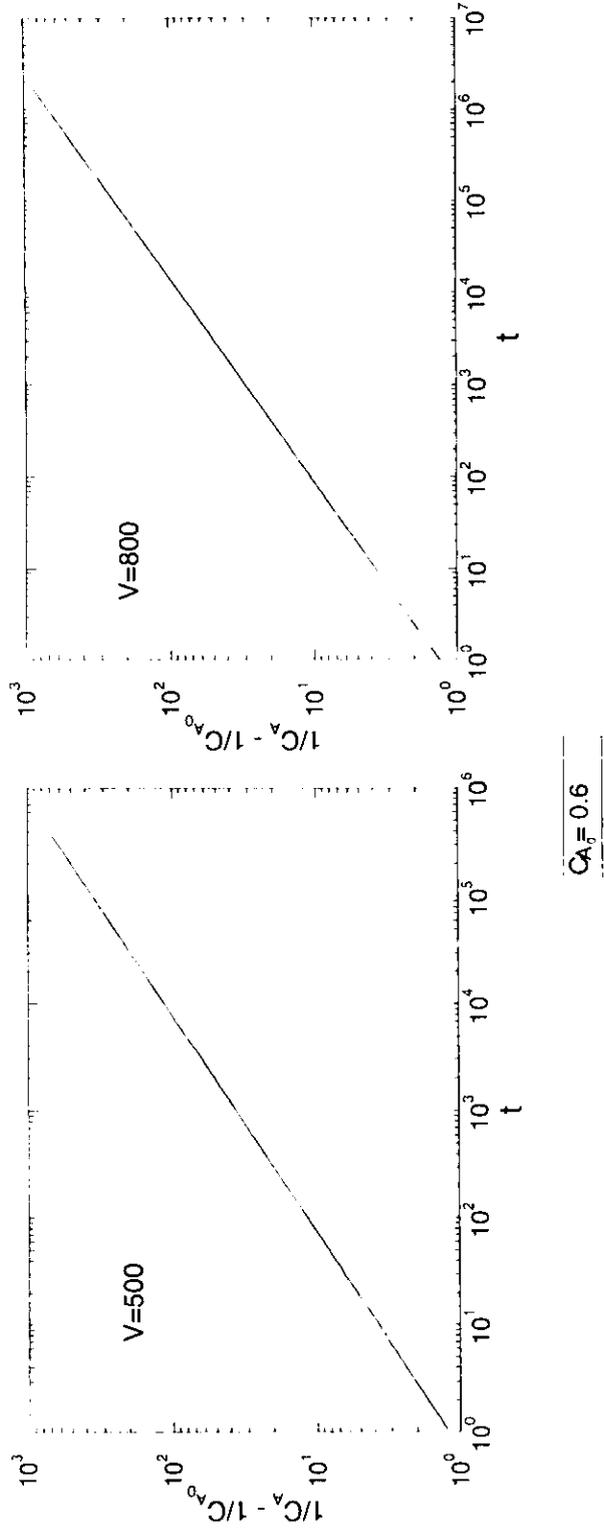


Figura 4. Aquí se observan las líneas obtenidas al realizar los promedios de tres simulaciones. En cada caso (con volúmenes de 500 y 800). Se observa que las dos líneas tienen la misma pendiente.

que las moléculas pueden difundirse, mientras que en tres dimensiones hay seis posibles direcciones de difusión.

Para estudiar el efecto de la dimensionalidad, se realizaron varias simulaciones, a volumen y concentración constantes, llevando a cabo la reacción en rejillas en una, dos y tres dimensiones. En las tablas VIII y IX se indican los parámetros relevantes de estas simulaciones.

TABLA VIII			
Reacción $A + A \rightarrow 0$			
Parametros	Rejilla lineal	Rejilla cuadrada	Rejilla cúbica
V	1000	31^2	10^3
C_{A_0}	0.4	0.4	0.4
N_0	400	384	400
semilla	1000467	8177567	3195769

TABLA IX			
Reacción $A + A \rightarrow 0$			
Parametros	Rejilla lineal	Rejilla cuadrada	Rejilla cúbica
V	1000	31^2	10^3
C_{A_0}	0.9	0.9	0.9
N_0	900	865	900
Semilla	1000973	3195769	1097567

En la figura 5 se pueden apreciar las gráficas obtenidas. La línea con el número 1 corresponde a una rejilla unidimensional, la línea 2 a una bidimensional y la línea 3 a la cúbica. Estos resultados son cualitativamente similares a los que se

presentan en la figura 1 de la referencia [5]. Se observa una pendiente menor en la línea 1, que aumenta ligeramente conforme aumenta la dimensionalidad. También se observa una pequeña curvatura en la parte final de las líneas 2 y 3, con una concentración inicial de 0.4. Una pendiente mayor indica que la reacción es más rápida en un sistema en tres dimensiones en comparación a los de una y dos dimensiones.

La segunda parte de las simulaciones de esta tesis se realiza para una reacción del tipo $A+B=0$. En esta, una molécula de A reacciona únicamente con una de B, por lo que la reacción se describe con la misma ecuación de velocidad que se usó en la reacción $A+A=0$. Así pues la reacción $A+B=0$ se lleva a cabo solamente para concentraciones equimolares. Es decir, cada vez que ocurre la reacción desaparece una molécula de cada especie. Puede ocurrir que en el transcurso de la reacción se encuentren moléculas idénticas las cuales no reaccionan sino que solo se reordenan. Por lo anterior, el algoritmo de la reacción $A+A=0$ solo se modifica, en este aspecto. Las pruebas de veracidad del algoritmo son análogas a las realizadas en la primera etapa. Este proceso es más lento que en el caso de la reacción $A+A=0$, ya que el tiempo de difusión es mayor. Para comprobar la eficiencia de los algoritmos, los resultados obtenidos para las reacciones $A+A=0$ y $A+B=0$ se presentan en una misma gráfica (figura 6). Con esto se reproduce el comportamiento de la gráfica mostrada en la figura 1 de la referencia [5]. Los parámetros relevantes utilizados, se muestran en las tablas X y XI.

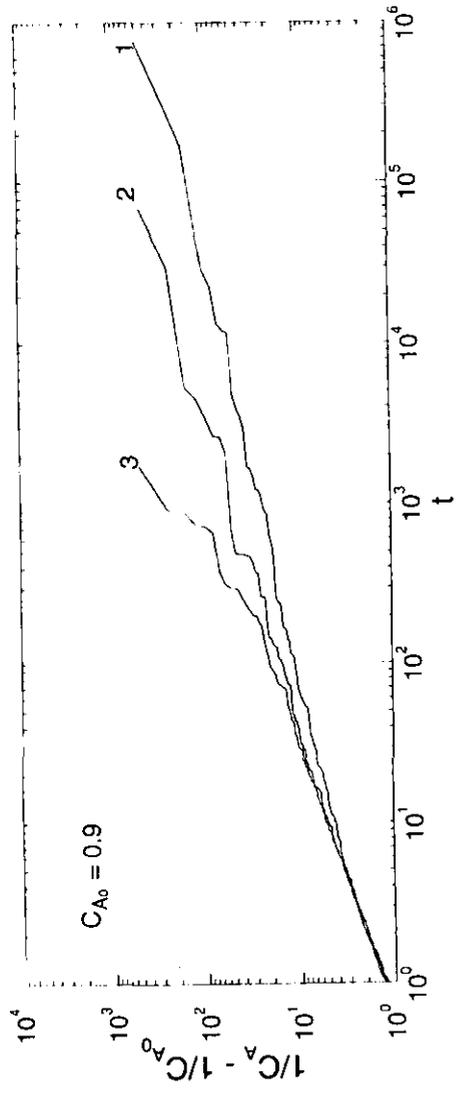
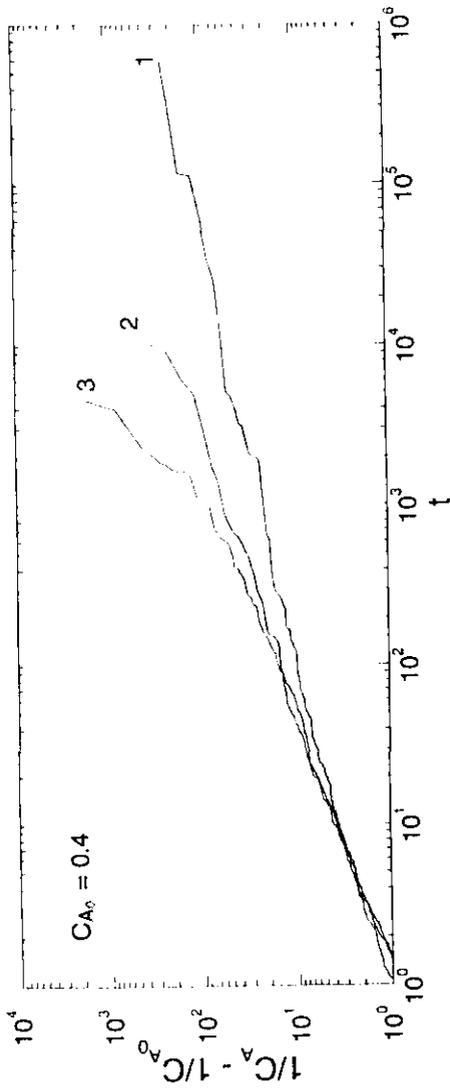


Figura 5. En las dos graficas se tienen lineas numeradas 1,2 y 3, estas corresponden a la dimensionalidad de la rejilla.

TABLA X			
Reacción $A+A \rightarrow 0$			
Parametros	Rejilla lineal	Rejilla cuadrada	Rejilla cúbica
V	10000	100^2	12^3
C_{A_0}	0.8	0.8	0.8
N_0	8000	8000	1382
D.G	10^7	$2.5 \cdot 10^6$	10^7
Línea	4	5	6
Semilla	65489807	99056787	56740981

TABLA XI			
Reacción $A+B \rightarrow 0$			
Parametros	rejilla lineal	Rejilla cuadrada	Rejilla cúbica
V	10000	100^2	12^3
C_{A_0, B_0}	0.4	0.4	0.4
N_0	4000	4000	6250
D.G	10^7	$2.5 \cdot 10^6$	10^7
Línea	1	2	3
semilla	45098765	40981875	60923495

Este simulador se utilizó también, para la reacción entre la trimetilamina y el bromuro de n-propilo. Esta última reacción es de segundo orden del tipo $A + B \rightarrow 0$. La simulación se lleva a cabo en una rejilla cúbica, y los parámetros importantes se presentan en la tabla XII. Se obtiene un comportamiento con tendencia lineal como se muestra en la figura 7. En el recuadro de esta figura se muestra la comparación de las simulaciones con los datos experimentales de la referencia [16]. Se observa consistencia entre ambos resultados.

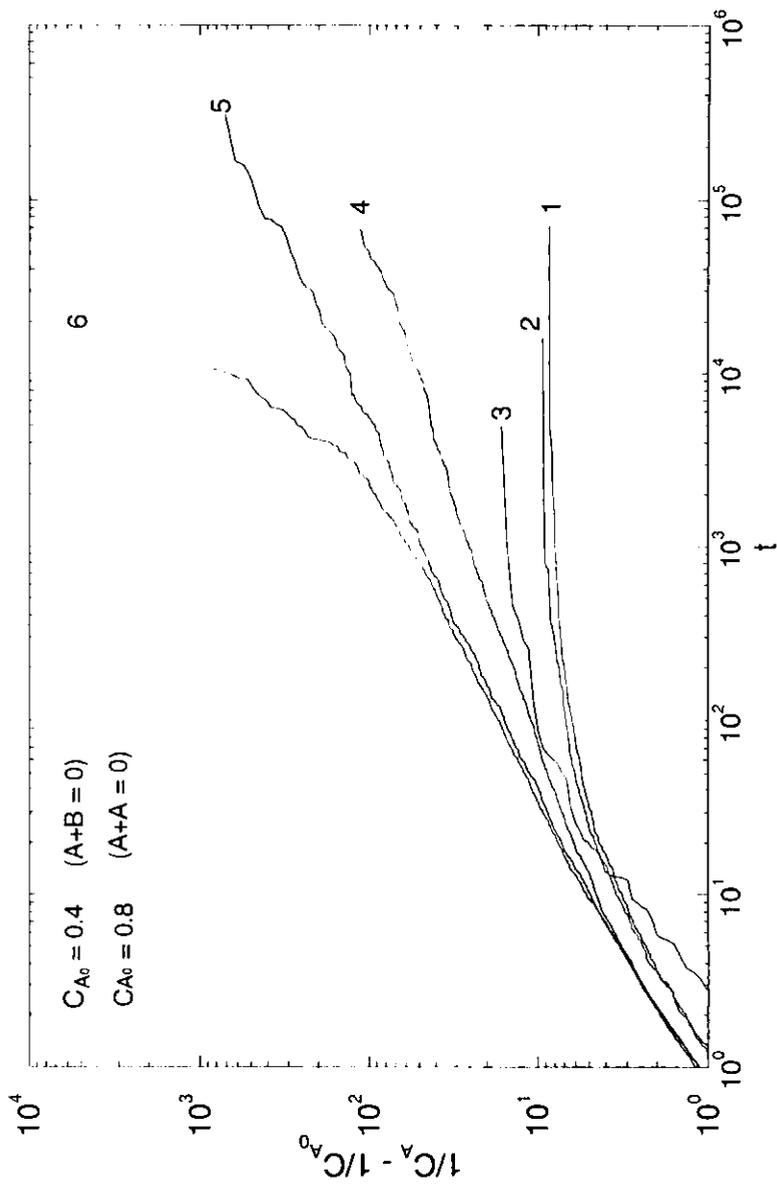


Figura 6. Las líneas 1,2 y3 corresponden a la reacción $A+B=0$, para una dos y tres dimensiones respectivamente. Las líneas 4,5 y 6 corresponden a la reacción $A+A=0$, también para una dos y tres dimensiones. Esta gráfica es similar a la de la referencia [5].

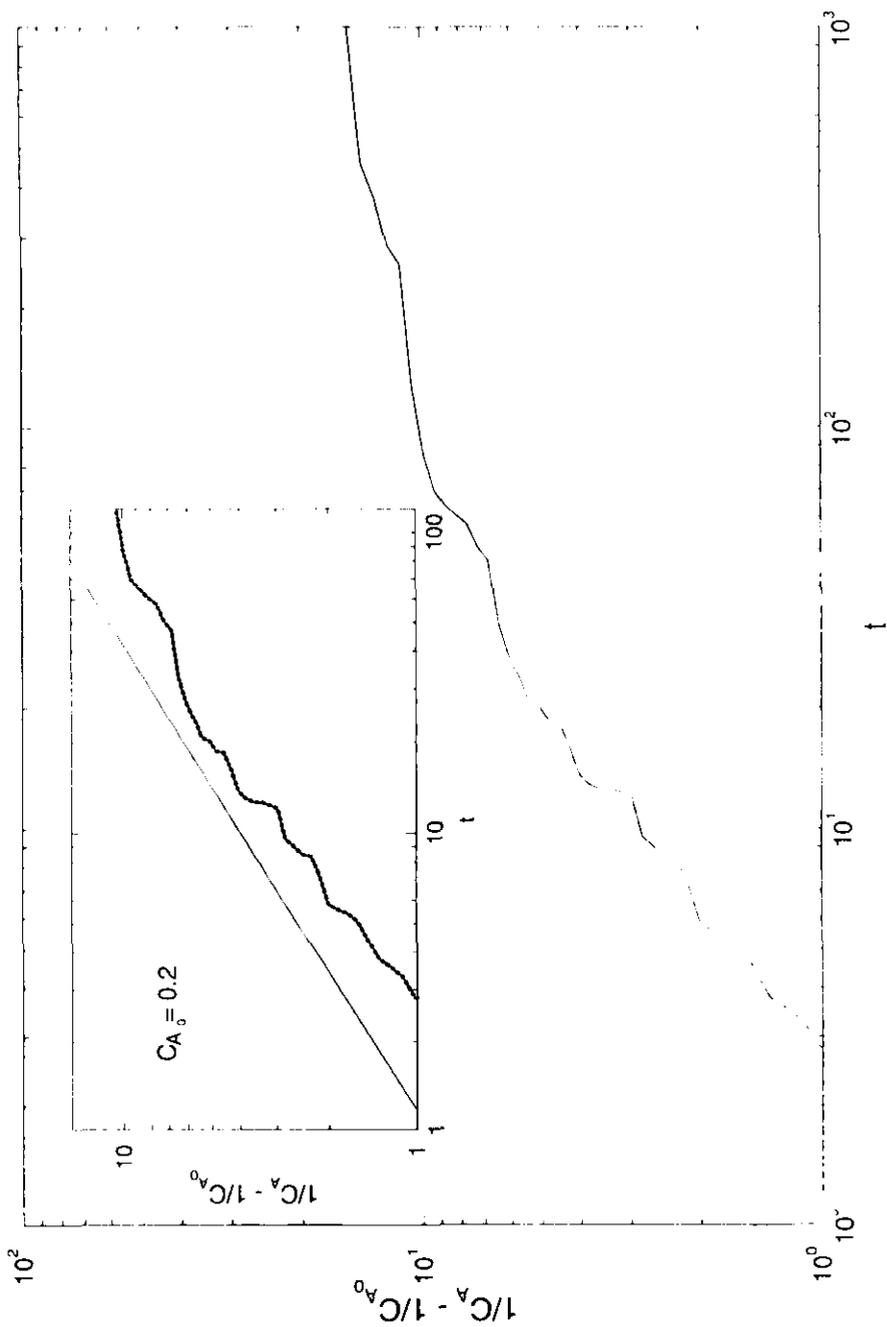


Figura 7. La grafica se obtuvo con el simulador para una rejilla cubica, con una concentracion inicial de 0.2, al igual que la reaccion de la referencia [16], comparando ambas graficas comprobamos que nuestro simulador trabaja correctamente. En el recuadro se muestra la comparacion con los datos experimentales de la referencia.

En este punto es importante enfatizar que cada corrida debe iniciarse con diferentes semillas para el generador de números aleatorios, con el objeto de obtener sucesiones distintas de eventos para la simulación, el valor de la semilla debe ser de siete dígitos y terminar en número impar.

TABLA XII	
Reacción	A + B → 0
Parametros	Rejilla cúbica
V	7^3
C_{A_0}	0.2
semilla	27469849

La comparación exitosa de nuestro análisis con los resultados de las referencias [5] y [16], indican que el algoritmo desarrollado y la metodología son correctos.

CONCLUSIONES.

La elaboración de este algoritmo se puede considerar como uno de los primeros pasos que se realizan para llegar a una simulación más realista de las reacciones químicas controladas por difusión. En esta tesis se consideraron ejemplos de estas reacciones dada su sencillez en su mecanismo, ya que únicamente se toman en cuenta la variación en la concentración y el tiempo, manteniendo una temperatura constante. Quedan varios factores por introducir en el modelo de simulación como son: la temperatura real a la que se trabaja y las variaciones de ésta, el intercambio de masa y energía durante la reacción, la definición de un volumen real, el tipo de solución, molal, normal, etc. Otro aspecto importante por considerar es la cinética molecular. Este algoritmo no es aplicable a mecanismos complejos de más de una reacción, aunque se podría realizar la simulación para cada una de las reacciones del mecanismo en forma separada. Para fines didácticos se tienen muy buenos resultados pues se puede explicar las principales variables que afectan a una reacción química ya que los resultados son consistentes con el experimento.

A pesar de la simplicidad de las reacciones simuladas es importante enfatizar la consistencia entre los resultados obtenidos en esta tesis y otras simulaciones así como con la reacción de la trimetilamina y el bromuro de n-propilo analizada experimentalmente.

PROGRAMA PRINCIPAL 1

```
C *****C
C Reacciones químicas controladas por difusión en un arreglo lineal.
C *****C
C VARIABLES
C L= LONGITUD DE LA REJILLA
C CON= CONCENTRACION
C N= NUMERO DE PARTICULAS
C I= POSICION DE LAS PARTICULAS
C I(P)=F se tiene una partícula
C I(P)=1 no se tiene partícula en el lugar P
C ZRAN=PROBABILIDAD
C *****C
  PARAMETER(IRA=5)
  INTEGER P,SP,F
  real W
  DIMENSION I(1000000)
  EXTERNAL RAN
  REAL*8 SEED,RND,ZRAN
  COMMON/SE/SEED(IRA)
  COMMON/RD/RND(IRA)
C *****C
PRINT*‘INTRODUCE LONGITUD DE LA REJILLA. CONCENTRACION’
  READ*,L,CON
  N=L*CON
  WRITE(6,*)‘NUMERO DE PARTICULAS;N=’,N
  E=CON**(-1.0)
  WRITE(6,*)‘Introduce el valor de la semilla para el generador de numeros
aleatorios’
  READ(5,*)SEED(1)
C *****C
```

```

C NF1=1
C NF2=2
  NF3=3
  NF4=4
  OPEN(UNIT=NF3, FILE = 'npart', STATUS='UNKNOWN',
  A ACCESS='APPEND')
  OPEN(UNIT=NF4, FILE = 'tiempo', STATUS='UNKNOWN',
  B ACCESS='APPEND')
  WRITE(NF3,*)' LUGAR, PARTICULARA'
  WRITE(NF4,*)' TIEMPO, 1/A - 1/A0'
C*****C
  F=2
  P=1
  IF(CON.GT.1)GO TO 50
10 IF (CON.LE.1)THEN
  I(P)=F
  P=P+1
  IF(P.LE.L)GO TO 10
  ENDIF
  IF(CON.EQ.1)GO TO 30
  SP=1
20 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
  ZRAN=RND(1)
  P=ZRAN*L
  IF(I(P).EQ.1)GO TO 20
  I(P)=1
  SP=SP+1
  IF(SP.LE.L-N) GO TO 20
30 CONTINUE
  P=1
32 WRITE(NF3,26)P, I(P)

```

```

P=P+1
IF(P.LE.L)GO TO 32
C(*****+
ITER=0
T1=0
DO 50 T=1,10000000
IF(N.LE.2) GO TO 50
T1=T1+W
W=1/real(N)
ITER=ITER+1
CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
J =ZRAN*L
P=J
IF(I(P).EQ.1)GO TO 40
I(P)=1
36 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
IF(ZRAN.LE.0.5) M=J+1
IF(ZRAN.GT.0.5) M=J-1
P=M
IF(I(P).EQ.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.1)THEN
I(P)=F
GO TO 40
ENDIF
IF(I(P).EQ.F)THEN
N=N-2
I(P)=1
ENDIF
40 N=N

```

```

      B=REAL(N)/REAL(L)
      A=(1.0/B)-E
      IF(ITER .EQ. 100)THEN
      ITER=0
      ENDIF
25  FORMAT(7x,F15.6,7x,F15.6)
26  FORMAT(5x,I6,5x,I6)
      WRITE(NF4,25) 'T1, A
50  CONTINUE
      CLOSE(UNIT=NF3)
      CLOSE(UNIT=NF4)
      END
C*****C

```

PROGRAMA PRINCIPAL 2

```
C*****C
C REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR DIFUSION
C EN UNA REJILLA DIMENSIONAL
C*****C
C VARIABLES
C L= LONGITUD DE LA REJILLA
C C= CONCENTRACION
C N= NUMERO DE PARTICULAS
C I= POSICION DE LAS PARTICULAS
C ZRAN=PROBABILIDAD
C*****C
      DIMENSION I(1000000)
      PARAMETER(IRA=5)
      INTEGER P,F,PARTI,SP
      EXTERNAL RAN
      REAL*8 SEED,RND,ZRAN
      COMMON/SE/SEED(IRA)
      COMMON/RD/RND(IRA)
C*****C
      PRINT*,*****REJILLA DE DOS DIMENSIONES*****
PRINT*,INTRODUCE LONGITUD DE LA REJILLA, CONCENTRACION
      READ*,L,CON
      LUG=L**2
      N=LUG*CON
      WRITE(6,*)NUMERO DE PARTICULAS;N-'N
      E=CON**(-1.0)
      WRITE(6,*)Introduce el valor de la semilla para el generador de numeros
      aleatorios
      READ(5,*)SEED(1)
C*****C
```

```

NF1=-1
NF2= 2
OPEN(UNIT=NF1, FILE = 'parti', STATUS='UNKNOWN',
A ACCESS='APPEND')
OPEN(UNIT=NF2, FILE = 'velreac',STATUS='UNKNOWN',
B ACCESS='APPEND')
WRITE(NF1,*)' LUGAR, PARTICULA'
WRITE(NF2,*)' TIEMPO, 1/A - 1/A0'
C PRINT*, 'POSICION DE LA PARTICULA'
F=2
P=1
10 IF (CON.GT.1)GO TO 50
IF(CON.LE.1)THEN
I(P)=F
P=P+1
IF(P.LE.LUG)GO TO 10
ENDIF
IF(CON.EQ.1)GO TO 30
SP=1
20 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
P=ZRAN*LUG
IF(I(P).EQ.1) GO TO 20
I(P)=1
SP=SP+1
IF(SP.LE.LUG-N)GO TO 20
30 CONTINUE
P=1
35 WRITE(NF1,26)P, I(P)
P=P+1
IF(P.LE.LUG)GO TO 35

```

C*****C

```
ITER=0
T1=0
DO 50 T=1.10000000
IF(N.LE.2) GO TO 50
34 w=1/real(N)
T1=T1+w
ITER=ITER+1
CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
J=ZRAN*LUG
P=J
IF(I(P).EQ.1) GO TO 40
I(P)=1
36 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
IF(ZRAN.LE.0.25)M=(J-L)
IF(ZRAN.GT.0.25.AND.ZRAN.LE.0.5) M=(J+1)
IF(ZRAN.GT.0.5.AND.ZRAN.LE.0.75) M=(J-1)
IF(ZRAN.GT.0.75.AND.ZRAN.LE.1.0)M=(J+1)
P=M
IF(P.LT.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.1)THEN
I(P)=F
GO TO 40
ENDIF
IF(I(P).EQ.F)THEN
N=N-2
I(P)=1
ENDIF
```

```

40 N=N
   IF(N.LE.0)GO TO 50
   WRITE(6,*)N
   B=REAL(N)/REAL(LUG)
   A=(1.0/B)-E
   IF(ITER .EQ. 1.000)THEN
   ITER=0
   ENDIF
   IF(T1.LT.1)GO TO 34
25 FORMAT(7X,F15.6,7X,F15.6)
26 FORMAT(5X,I6,5X,I6)
   WRITE(NF2,25)T1, A
50 CONTINUE
   CLOSE(UNIT=NF1)
   CLOSE(UNIT=NF2)
   END
C*****C

```

PROGRAMA PRINCIPAL 3

```
C*****C
C REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR DIFUSION
C EN UNA REJILLA CUBICA
C*****C
C VARIABLES
C L= LONGITUD DE LA REJILLA
C CON= CONCENTRACION
C N= NUMERO DE PARTICULAS
C I= POSICION DE LAS PARTICULAS
C I(P)=F se tiene una partícula
C I(P)=1 no se tiene partícula en el lugar P
C ZRAN=PROBABILIDAD
Este programa simula el movimiento de partículas en una rejilla este movimiento
se determina, por la subrutina de números aleatorios.
C*****C
    PARAMETER(IRA=5)
    INTEGER P,SP,F
    real W
    DIMENSION I(1000000)
    EXTERNAL RAN
    REAL*8 SEED,RND,ZRAN
    COMMON/SE/SEED(IRA)
    COMMON/RD/RND(IRA)
C*****C
PRINT*, 'INTRODUCE LONGITUD DE LA REJILLA, CONCENTRACION'
READ*, LONG, CON
L=LONG**3
IF(CON.GT.1)GO TO 50
N=L*CON
WRITE(6,*) 'NUMERO DE PARTICULAS: N= ', N
```

```

E=CON**(-1.0)
WRITE(6,*)'Introduce el valor de la semilla para el generador de numeros
aleatorios'
READ(5,*)SEED(1)
C*****C
C NF1=1
C NF2=2
  NF3=3
  NF4=4
  OPEN(UNIT=NF3, FILE = 'distpart', STATUS='UNKNOWN',
  A ACCESS='APPEND')
  OPEN(UNIT=NF4, FILE = 'datgrafi', STATUS='UNKNOWN',
  B ACCESS='APPEND')
  WRITE(NF3,*)' LUGAR, PARTICULA'
  WRITE(NF4,*)' TIEMPO, 1/A - 1/A0'
C*****C
  F=2
  P=1
10 IF (CON.LE.1)THEN
  I(P)=F
  P=P+1
  IF(P.LE.L)GO TO 10
  ENDIF
  IF(CON.EQ.1)GO TO 30
  SP=1
20 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
  ZRAN=RND(1)
  P=ZRAN*L
  IF(I(P).EQ.1)GO TO 20
  I(P)=1
  SP=SP+1

```

```

        IF(SP.LE.L-N) GO TO 20
30 CONTINUE
        P=1
32 WRITE(NF3.26)P, I(P)
        P=P+1
        IF(P.LE.L)GO TO 32
C*****
ITER=0
T1=0
DO 50 T=1,15000000
IF(N.LE.2)GO TO 50
W=1/real(N)
T1=T1+W
ITER=ITER+1
CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
J=ZRAN*L
P=J
IF(I(P).EQ.1)GO TO 40
IF(I(P).EQ.F)THEN
I(P)=1
ENDIF
36 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
IF(ZRAN.LE.0.1666) THEN
M=(J+1)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.1666.AND.ZRAN.LE.0.3333)THEN
M=(J-1)
GO TO 37

```

```

ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.3333.AND.ZRAN.LE.0.5) THEN
M=(J-LONG)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.5.AND.ZRAN.LE.0.6666) THEN
M=(J+LONG)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.6666.AND.ZRAN.LE.0.8333) THEN
M=(J+(LONG**2))
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.8333.AND.ZRAN.LE.1) THEN
M=(J-(LONG**2))
GO TO 37
ENDIF
37 P=M
IF(P.LT.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.1)THEN
I(P)=F
GO TO 40
ENDIF
IF(I(P).EQ.F)THEN
N=N-2
I(P)=1
ENDIF
40 N=N
B=REAL(N)/REAL(L)
A=(1.0/B)-E

```

```
IF(ITER .EQ. 100)THEN
ITER=0
ENDIF
25 FORMAT(5x,F12.6,5x,F12.6)
26 FORMAT(5x,I6,5x,I6)
WRITE(NF4,25) T1, A
50 CONTINUE
CLOSE(UNIT=NF3)
CLOSE(UNIT=NF4)
END
C*****C
```

PROGRAMA PRINCIPAL 4

```
C*****C
C REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR DIFUSION
C EN UNA REJILLA LINEAL
C*****C
C VARIABLES
C L= LONGITUD DE LA REJILLA
C CON= CONCENTRACION
C N= NUMERO DE PARTICULAS
C I= POSICION DE LAS PARTICULAS
C I(P)=F se tiene una partícula
C I(P)=1 no se tiene partícula en el lugar P
C ZRAN=PROBABILIDAD
C Este programa simula el movimiento de partículas en una rejilla este
C movimiento se determina, por la subrutina de números aleatorios.
C*****C
    PARAMETER(IRA=5)
    INTEGER P,SP,PB,F
    real W
    DIMENSION I(1000000)
    EXTERNAL RAN
    REAL*8 SEED,RND,ZRAN
    COMMON/SE/SEED(IRA)
    COMMON/RD/RND(IRA)
C*****C
PRINT*, 'INTRODUCE LONGITUD DE LA REJILLA, CONCENTRACION'
    READ*,L,CON
    IF(CON.GT.0.5)GO TO 50
    N=L*CON
    WRITE(6,*)'NUMERO DE PARTICULAS:N-',N
    E=CON**(-1.0)
```

```
WRITE(6,*)'Introduce el valor de la semilla para el generador de numeros  
aleatorios'
```

```
READ(5,*)SEED(1)
```

```
C*****C
```

```
C NF1=1
```

```
C NF2=2
```

```
NF3=3
```

```
NF4=4
```

```
OPEN(UNIT=NF3, FILE = 'upartAB', STATUS='UNKNOWN',  
A ACCESS='APPEND')
```

```
OPEN(UNIT=NF4, FILE = 'tiempoAB', STATUS='UNKNOWN',  
B ACCESS='APPEND')
```

```
WRITE(NF3,*)' LUGAR, PARTICULA'
```

```
WRITE(NF4,*)' TIEMPO, 1/A - 1/A0'
```

```
F=2
```

```
P=1
```

```
IF(CON.GT.1)GO TO 50
```

```
10 IF (CON.LE.1)THEN
```

```
I(P)=F
```

```
P=P+1
```

```
IF(P.LE.1)GO TO 10
```

```
ENDIF
```

```
PB=1
```

```
11 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
```

```
ZRAN=RND(1)
```

```
P=ZRAN*L
```

```
IF(I(P).EQ.3)GO TO 11
```

```
I(P)=3
```

```
PB=PB+1
```

```
IF(PB.LE.N)GO TO 11
```

```
IF(CON.EQ.0.5)GO TO 30
```

```

      SP=1
20 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
      ZRAN=RND(1)
      P=ZRAN*L
      IF(I(P).EQ.1.OR.I(P).EQ.3)GO TO 20
      I(P)=1
      SP=SP+1
      IF(SP.LE.L-(2*N)) GO TO 20
30 CONTINUE
      P=1
32 WRITE(NF3,26)P, I(P)
      P=P+1
      IF(P.LE.L)GO TO 32
C*****
      ITER=0
      T1=0
      DO 50 T=1,20000000
      IF(N.LE.2) GO TO 50
      T1=T1+W
      W=1/real(N)
      ITER=ITER+1
      CALL RAN(SEED,RND,IRA)
      ZRAN=RND(1)
      J=ZRAN*L
      P=J
      IF(I(P).EQ.1)GO TO 40
      IF(I(P).EQ.3)THEN
      I(P)=1
      GO TO 37
      ENDIF
      IF(I(P).EQ.F)THEN

```

```

    I(P)=1
36 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
    ZRAN=RND(1)
    IF(ZRAN.LE.0.5) M=J+1
    IF(ZRAN.GT.0.5) M=J-1
    P=M
    IF(I(P).EQ.0)GO TO 36
    IF(I(P).EQ.1)THEN
        I(P)=F
        GO TO 40
    ENDIF
    ENDIF
    IF(I(P).EQ.3)THEN
        N=N-1
        WRITE (6,*) N
        I(P)=1
        GO TO 40
    ENDIF
37 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
    ZRAN=RND(1)
    IF(ZRAN.LE.0.5) M=J+1
    IF(ZRAN.GT.0.5) M=J-1
    P=M
    IF(I(P).EQ.0)GO TO 37
    IF(I(P).EQ.1)THEN
        I(P)=3
        GO TO 40
    ENDIF
    IF(I(P).EQ.F)THEN
        N=N-1
        I(P)=1

```

```

        ENDIF
40 N=N
        IF(N.LE.0)GO TO 50
        B=REAL(N)/REAL(L)
        A=(1.0/B)-E
        IF(ITER .EQ. 100)THEN
            ITER=0
        ENDIF
25 FORMAT(5x,F15.6,5x,F15.6)
26 FORMAT(5x,I6,5x,I6)
        WRITE(NF4,25) T1, A
50 CONTINUE
        CLOSE(UNIT=NF3)
        CLOSE(UNIT=NF4)
        END
C*****~*****C'

```

PROGRAMA PRINCIPAL 5

```
C*****C
C REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR DIFUSION
C EN UNA REJILLA CUADRADA
C*****C
C VARIABLES
C L= LONGITUD DE LA REJILLA
C CON= CONCENTRACION
C N= NUMERO DE PARTICULAS
C I= POSICION DE LAS PARTICULAS
C I(P)=F se tiene una partícula
C I(P)=1 no se tiene partícula en el lugar P
C ZRAN=PROBABILIDAD
C Este programa simula el movimiento de partículas en una rejilla este
C movimiento se determina, por la subrutina de números aleatorios.
C*****C
  PARAMETER(IRA=5)
  INTEGER P,SP,PB,F
  real W
  DIMENSION I(1000000)
  EXTERNAL RAN
  REAL*8 SEED,RND,ZRAN
  COMMON/SE/SEED(IRA)
  COMMON/RD/RND(IRA)
C*****C
PRINT*,'INTRODUCE LONGITUD DE LA REJILLA, CONCENTRACION'
  READ*,Lon,CON
  L=Lon**2
  IF(CON.GT.0.5)GO TO 50
  N=L*CON
  WRITE(6,*)'NUMERO DE PARTICULAS:N=',N
```

```

E=CON**(-1.0)
WRITE(6,*)'Introduce el valor de la semilla para el generador de numeros
aleatorios'
READ(5,*)SEED(1)
C*****C
NF3=3
NF4=4
OPEN(UNIT=NF3, FILE = 'npAB2', STATUS='UNKNOWN',
A ACCESS='APPEND')
OPEN(UNIT=NF4, FILE = 'tiempoAB2', STATUS = 'UNKNOWN',
B ACCESS='APPEND')
WRITE(NF3,*)' LUGAR, PARTICULA'
WRITE(NF4,*)' TIEMPO, 1/A - 1/A0'
C*****C
F=2
P=1
IF(CON.GT.1)GO TO 50
10 IF (CON.LE.1)THEN
I(P)=F
P=P+1
IF(P.LE.L)GO TO 10
ENDIF
PB=1
11 CALL RAN(SEED.RND.IRA)
ZRAN=RND(1)
P=ZRAN*L
IF(I(P).EQ.3)GO TO 11
I(P)=3
PB=PB+1
IF(PB.LE.N)GO TO 11
IF(CON.EQ.0.5)GO TO 30

```

```

      SP=1
20 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
      ZRAN=RND(1)
      P=ZRAN*L
      IF(I(P).EQ.1.OR.I(P).EQ.3)GO TO 20
      I(P)=1
      SP=SP+1
      IF(SP.LE.L-(2*N)) GO TO 20
30 CONTINUE
      P=1
32 WRITE(NF3,26)P, I(P)
      P=P+1
      IF(P.LE.L)GO TO 32
C*****C
      w=0
      T1=0
      DO 50 T=1,15000000
      IF(N.LE.2) GO TO 50
      T1=T1+W
      W=1/real(N)
      CALL RAN(SEED,RND,IRA)
      ZRAN=RND(1)
      J=ZRAN*L
      P=J
      IF(I(P).EQ.1)GO TO 40
      IF(I(P).EQ.3)THEN
      I(P)=1
      GO TO 38
      ENDIF
      IF(I(P).EQ.F)THEN
      I(P)=1

```

```

ENDIF
36 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
IF(ZRAN.LE.0.25)THEN
M=(J-Lon)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.25.AND.ZRAN.LE.0.5)THEN
M=(J+1)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.5.AND.ZRAN.LE.0.75)THEN
M=(J-1)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.75.AND.ZRAN.LE.1.0)THEN
M=(J+Lon)
GO TO 37
ENDIF
37 P=M
IF(P.LT.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.1)THEN
I(P)=F
GO TO 40
ENDIF
ENDIF
IF(I(P).EQ.3)THEN
N=N-1
I(P)=1
GO TO 40

```

```

ENDIF
38 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
   ZRAN=RND(1)
   IF(ZRAN.LE.0.25)THEN
     M=(J-Lon)
     GO TO 41
   ENDIF
   IF(ZRAN.GT.0.25.AND.ZRAN.LE.0.5)THEN
     M=(J+1)
     GO TO 41
   ENDIF
   IF(ZRAN.GT.0.5.AND.ZRAN.LE.0.75)THEN
     M=(J-1)
     GO TO 41
   ENDIF
   IF(ZRAN.GT.0.75.AND.ZRAN.LE.1.0)THEN
     M=(J+Lon)
     GO TO 41
   ENDIF
41 P=M
   IF(P.LT.0)GO TO 38
   IF(I(P).EQ.0)GO TO 38
   IF(I(P).EQ.1)THEN
     I(P)=3
     GO TO 40
   ENDIF
   IF(I(P).EQ.F)THEN
     N=N-1
     I(P)=1
   ENDIF
40 N=N

```

```
IF(N.LE.0)GO TO 50
B=REAL(N)/REAL(L)
A=(1.0/B)-E
25 FORMAT(5x,F16.8,5x,F16.8)
26 FORMAT(5x,I6,5x,I6)
WRITE(NF4,25) T1, A
50 CONTINUE
CLOSE(UNIT=NF3)
CLOSE(UNIT=NF4)
END
C*****C
```

PROGRAMA PRINCIPAL 6

```
C*****C
C REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR DIFUSION
C EN UNA REJILLA CUBICA
C A+B
C*****C
C VARIABLES
C L= LONGITUD DE LA REJILLA
C CON= CONCENTRACION
C N= NUMERO DE PARTICULAS
C I= POSICION DE LAS PARTICULAS
C I(P)=F se tiene una partícula
C I(P)=1 no se tiene partícula en el lugar P
C ZRAN=PROBABILIDAD
C Este programa simula el movimiento de partículas en una rejilla este
C movimiento se determina, por la subrutina de números aleatorios.
C*****C
  PARAMETER(IRA=5)
  INTEGER P,SP,PB,F
  real W
  DIMENSION I(1000000)
  EXTERNAL RAN
  REAL*8`SEED,RND,ZRAN
  COMMON/SE/SEED(IRA)
  COMMON/RD/RND(IRA)
C*****C
PRINT*, 'INTRODUCE LONGITUD DE LA REJILLA, CONCENTRACION'
  READ*,LONG,CON
  L=LONG**3
  IF(CON.GT.0.5)GO TO 50
  N=L*CON
```

```

WRITE(6,*)'NUMERO DE PARTICULAS;N=',N
E=CON**(-1.0)
WRITE(6,*)'Introduce el valor de la semilla para el generador de numeros
aleatorios'
READ(5,*)SEED(1)
C*****C
C NF1=1
C NF2=2
  NF3=3
  NF4=4
  OPEN(UNIT=NF3, FILE = 'distpartAB', STATUS='UNKNOWN',
  A ACCESS='APPEND')
  OPEN(UNIT=NF4, FILE = 'datgrafiAB', STATUS='UNKNOWN',
  B ACCESS='APPEND')
  WRITE(NF3,*)' LUGAR, PARTICULA'
  WRITE(NF4,*)' TIEMPO, 1/A - 1/A0'
C*****C
  F=2
  P=1
10 IF (CON.LE.0.5)THEN
  I(P)=F
  p=p+1
  IF(P.LE.L)GO TO 10
  ENDIF
  PB=1
11 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
  ZRAN=RND(1)
  P=ZRAN*L
  IF(I(P).EQ.3)GO TO 11
  I(P)=3
  PB=PB+1

```

```

IF(PB.LE.N)GO TO 11
IF(CON.EQ.0.5)GO TO 30
SP=1
20 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
P=ZRAN*L
IF(I(P).EQ.1.OR.I(P).EQ.3)GO TO 20
I(P)=1
SP=SP+1
IF(SP.LE.L-(2*N)) GO TO 20
30 CONTINUE
P=1
32 WRITE(NF3.26)P, I(P)
P=P+1
IF(P.LE.L)GO TO 32
C*****C
ITER=0
T1=0
DO 50 T=1,15000000
W=1/rcal(N)
T1=T1+W
ITER=ITER+1
CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
J=ZRAN*L
P=J
IF(I(P).EQ.1)GO TO 40
IF(I(P).EQ.3)THEN
I(P)=1
GO TO 38
ENDIF

```

```

IF(I(P).EQ.F)THEN
I(P)--1
36 CALL RAN(SPEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
IF(ZRAN.LE.0.1666) THEN
M=(J+1)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.1666.AND.ZRAN.LE.0.3333)THEN
M=(J-1)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.3333.AND.ZRAN.LE.0.5) THEN
M=(J-LONG)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.5.AND.ZRAN.LE.0.6666) THEN
M=(J+LONG)
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.6666.AND.ZRAN.LE.0.8333) THEN
M=(J+(LONG**2))
GO TO 37
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.8333.AND.ZRAN.LE.1) THEN
M=(J-(LONG**2))
GO TO 37
ENDIF
37 P=M
IF(P.LT.0)GO TO 36
IF(I(P).EQ.0)GO TO 36

```

ESTA TESTA NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

```

IF(I(P).EQ.1)THEN
I(P)=F
GO TO 40
ENDIF
ENDIF
IF(I(P).EQ.3)THEN
N=N-1
I(P)=1
GO TO 40
ENDIF
38 CALL RAN(SEED,RND,IRA)
ZRAN=RND(1)
IF(ZRAN.LE.0.1666) THEN
M=(J+1)
GO TO 39
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.1666.AND.ZRAN.LE.0.3333) THEN
M=(J-1)
GO TO 39
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.3333.AND.ZRAN.LE.0.5) THEN
M=(J-LONG)
GO TO 39
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.5.AND.ZRAN.LE.0.6666) THEN
M=(J+LONG)
GO TO 39
ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.6666.AND.ZRAN.LE.0.8333) THEN
M=(J+(LONG**2))
GO TO 39

```

```

ENDIF
IF(ZRAN.GT.0.8333.AND.ZRAN.LE.1)THEN
M:=(J-(LONG**2))
GO TO 39
ENDIF
39 P=M
IF(P.LT.0)GO TO 38
IF(I(P).EQ.0)GO TO 38
IF(I(P).EQ.1)THEN
I(P)=3
GO TO 40
ENDIF
IF(I(P).EQ.F)THEN
N=N-1
I(P)=1
ENDIF
40 N=N
IF(N.LE.0)GO TO 50
B=REAL(N)/REAL(L)
A=(1.0/B)-E
IF(ITER.EQ.100)THEN
ITER=0
ENDIF
25 FORMAT(5x,F12.6,5x,F12.6)
26 FORMAT(5x,I6,5x,I6)
WRITE(NF4,25) T1, A
50 CONTINUE
CLOSE(UNIT=NF3)
CLOSE(UNIT=NF4)
END
C*****C

```

C*****C

SUBROUTINA PARA GENERAR NUMEROS ALEATORIOS

Esta subrutina se utiliza en los 6 programas.

```
SUBROUTINE RAN(SEED,RND,IRA)
```

```
REAL *8 A,AM,Q,R,ALO,HI,TEST
```

```
REAL *8 SEED,RND
```

```
DIMENSION SEED(3), RND(3)
```

```
A=16807.0D0
```

```
AM=2147483647.0D0
```

```
Q=-127773.0D0
```

```
R=-2836.0D0
```

```
DO 100 I=1,IRA
```

```
HI= INT(SEED(I)/Q)
```

```
ALO=SEED(I)-Q*HI
```

```
TEST=A*ALO-R*HI
```

```
IF (TEST.GT.0.) THEN
```

```
SEED(I)=TEST
```

```
ELSE
```

```
SEED(I)=TEST+AM
```

```
ENDIF
```

```
RND(I)=SEED(I)/AM
```

```
100 CONTINUE
```

```
RETURN
```

```
END
```

C*****C

REFERENCIAS.

1. By Shlomo Havlin, Daniel Ben-Avraham. Diffusion in disordered medio, *Advances in Physics*, vol 36, No. 6, 1987, pp. 701.
2. Argyrakis, Kopelman. Nearest-neighbor distance distributions and self-ordering in diffusion-controlled reactions I $A+A$ simulation. *Physical Review A*, vol. 41, No.4, Febrero 1990, pp. 2114.
3. Argyrakis, Kopelman. Nearest-neighbor distance distributions and self-ordering in diffusion-controlled reactions I $A+B$ simulation. *Physical Review A*, vol. 41, No.4, Febrero 1990, pp. 2121.
4. Argyrakis, Kopelman. Diffusion-Controlled binary reactions in low dimensions: Refined simulations. *Physical Review A*, vol.45, No. 8, Abril 1992, pp. 58814.
5. P. Argyrakis, Simulation of Diffusion-Controlled Chemical Reactions, *Computers in Physics*, vol. 6 No. 5, Sep/Oct 1992, pp. 525.
6. Avery, "Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción", ed. Reverté. S.A. España 1977.
7. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Fenómenos de Transporte", ed. Reverté S.A., España 1982, Cap. 16.
8. Castellan Gilbert, *Físicoquímica*, editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. México 1976.
9. Coss Bú Raúl, "Simulación un Enfoque Práctico", ed. Limusa, México 1982.
10. Denbig K. G., J. C. Turner, "Introducción a a la Teoría de los Reactores químicos", ed. Limusa, México 1990.
11. Geankoplis, "Procesos de Transporte y operaciones unitarias", ed. Continental, S.A de C.V. México 1978.

12. González Ureña "Cinética y Dinámica Molecular de las Reacciones - Químicas Elementales", ed. Alhambra España, 1985.
13. Levenspiel Octave. "Ingeniería de las Reacciones Químicas", ed. Reverté, S. A. México 1997.
14. Mendenhall W., Wackerly P. y Scheaffer R. "Estadística Matemática con aplicaciones" segunda edición, Grupo editorial Iberoamérica S.A. de C.V.
15. Perry Robert H., Don W. Green, James O. Maloney, "Perry Manual del Ingeniero químico", ed. McGRAW-HILL, México 1992, sección 4, Tomo II.
16. Smith J. M., "Ingeniería de la Cinética Química", ed. CECSA, México 1995.
17. Treybal Robert E., "Operaciones de Transferencia de masa", ed. McGraw-Hill México 1998.
18. Weston J., Ralph E., "Cinética Química", ed. Alhambra, España 1976.