



00579
BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

3

**Simulación Molecular de Propiedades
Termodinámicas de Alcanos y Sistemas
Binarios N₂-Alcanos.**

GLADYS MARITZA FUENTES ARCINIEGAS

294285

T E S I S

Presentada a la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma
de México como requisito para obtener el grado de:

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(Procesos)**

DIRECTOR DE TESIS: DR. JUAN JOSÉ DE PABLO LASTRA

MÉXICO D. F., CIUDAD UNIVERSITARIA, MAYO DEL 2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**A MI FAMILIA, POR CREER EN MI Y DARME
LA FUERZA PARA CONTINUAR**

**A MÉXICO, POR LAS OPORTUNIDADES Y
EL APOYO BRINDADO**

**A LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
POR LA FORMACIÓN COMO
INGENIERA.**

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Juan José de Pablo, por la oportunidad, confianza, dirección y apoyo para la realización de este proyecto.

Al Dr. Enrique Bazúa Rueda, por sus excelentes clases, motivación y disposición a lo largo de la maestría.

Al Profesor Celestino Montiel, por el apoyo brindado durante la maestría.

A Mario Alberto Franco Melgar, por sus valiosas discusiones durante el desarrollo de esta tesis. Por su amistad y apoyo, eternamente agradecida.

A la Dirección General de Intercambio Académico (DGIA) por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por el apoyo para la realización de este trabajo.

A mis papas, Alicia y Enrique, por el apoyo moral y la preocupación durante mi estancia en México.

A mis hermanos, Sonia, Diana y Carlos, porque han sido un soporte emocional y económico y una motivación para continuar con mis planes.

A Juan Carlos, con quien compartí momentos importantes de mi vida.

A Yenny, Laura, Stephanie, Diana, Luis Carlos, Adolfo, por su amistad y apoyo.

A mis amigos y compañeros, Lety, Juan Pablo, Fernando, Yura y Adriana.

... y a todos aquellos que de alguna manera estuvieron a mi lado.

RESUMEN

El estudio del comportamiento de Alcanos y mezclas binarias N_2 -Alcanos se puede realizar a través de varios métodos. Los métodos experimentales son los más utilizados, pero son muy costosos, debido a que estas mezclas se encuentran a presiones altas. Las ecuaciones cúbicas de estado, constituyen otro método para estudiar las mezclas, ya que nos permiten conocer las propiedades termodinámicas, pero necesitan información experimental de la mezcla.

En este trabajo se utilizó el método de Configuración direccionada, comúnmente conocido como "Configurational Bias " Monte Carlo aplicado al Ensamble de Gibbs, con el fin de calcular los valores de las curvas de Coexistencia de Alcanos puros y mezclas Nitrógeno-Alcanos. Se utilizaron tres potenciales de interacción para alcanos, OPLS, NERD y TraPPE. Además se calcularon propiedades de coexistencia con la ecuación de estado de Peng Robinson.

Se realizaron simulaciones del equilibrio líquido-vapor de alcanos puros y mezclas binarias de Nitrógeno-Alcanos. Se obtuvieron las densidades y composiciones de equilibrio del líquido y vapor y se construyeron los diagramas Temperatura-densidad y Presión-composición.

Los resultados obtenidos con simulación molecular reproducen los resultados experimentales que existen en la literatura.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	2
2. METODOLOGÍA MONTE CARLO PARA HIDROCARBUROS LINEALES	7
2.1 Método "Configurational Bias" Monte Carlo para sistemas continuos	8
2.1.1 Generación de orientaciones de prueba	10
2.1.2 Balance Detallado del "Continuum Configurational Bias" Monte Carlo	13
2.2 Propiedades Termodinámicas	17
2.2.1 Cálculo de la densidad en las simulaciones CCB MC	20
2.2.2 Equilibrio líquido-vapor en las simulaciones CCB MC	23
2.2.2.1 Método "Continuum Configurational Bias" en el Ensamble de Gibbs	27
2.3 Técnicas para Ahorrar tiempo de Cálculo	34
2.4 Bibliografía	36
3. POTENCIALES DE INTERACCIÓN	39
3.1 Potencial Intermolecular	40
3.2 Potencial Intramolecular	42
3.2.1 Energía potencial de flexión	43
3.2.2 Energía potencial de torsión	44
3.2.3 Interacciones Lennard-Jones 1-5	45

3.3 Potenciales Truncados	45
3.4 Parámetros de los potenciales intermoleculares para Alcanos y Nitrógeno	46
3.5 Bibliografía	51
4. RESULTADOS	53
4.1 Simulaciones Monte Carlo	53
4.1.1 Simulaciones NpT	53
4.1.2 Simulaciones en el Ensemble de Gibbs	59
4.1.2.1 Alcanos puros	59
4.1.2.2 Mezclas Nitrógeno-Alcanos	68
4.2 Bibliografía	70
5. CONCLUSIONES	72
APÉNDICES	
A. BREVE INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA ESTADÍSTICA	74
A.1 Ensamblés y Postulados Básicos	76
A.2 Ensemble Canónico (NVT)	78
A.2.1 Método de Distribución mas Probable	79
A.2.2 Conexión con la Termodinámica	86
A.3 Otros Ensamblés	87
A.4 Bibliografía	88
B. BALANCE DETALLADO	89

INTRODUCCIÓN

Cuando un pozo es explorado por primera vez, la recuperación del petróleo se hace de manera natural, debido a la presión del gas o de los fluidos contenidos en el depósito (Recuperación Primaria). Esta presión se debe a la expansión del líquido y de los gases presentes en el pozo, pero tiene la desventaja que máximo se puede recuperar un 30% del petróleo contenido en el pozo, debido a fuerzas tales como la tensión interfacial [1.1].

El objetivo de la Recuperación secundaria es introducir energía en el pozo para producir más petróleo, como por ejemplo adicionar materiales que reduzcan la tensión interfacial del petróleo o la inyección de gases o agua para mantener la presión del pozo [1.1].

En los últimos años, la inyección de gases a alta presión en los depósitos de petróleo ha ido aumentando considerablemente como un medio para mantener la presión y recuperar el petróleo de depósitos naturalmente fracturados [1.2]. El diseño y la optimización de los procesos de recuperación requiere conocimiento preciso de las propiedades termodinámicas de mezclas complejas de gas comprimido y petróleo, que ocurren en pozos presurizados de petróleo.

Se ha encontrado que el N_2 y los gases ligeros de hidrocarburos son miscibles en el petróleo a las condiciones del pozo y además, estos gases son particularmente atractivos por la facilidad con que pueden ser manipulados [1.3].

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial data and for providing a clear audit trail.

2. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data. These methods include direct observation, interviews, and the use of specialized software tools.

3. The third part of the document describes the results of the data collection and analysis. It shows that there is a significant correlation between the variables being studied, which supports the hypothesis.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the findings. It suggests that the results could be used to inform policy decisions and to guide future research in this area.

5. The fifth part of the document concludes the study and provides a summary of the key findings. It also identifies some limitations of the study and suggests areas for further research.

6. The sixth part of the document provides a detailed description of the methodology used in the study. This includes information about the sample size, the data collection instruments, and the statistical tests used.

7. The seventh part of the document discusses the ethical considerations that were taken into account during the study. It ensures that all procedures were carried out in a manner that was consistent with the highest standards of research ethics.

8. The eighth part of the document provides a list of references for the sources used in the study. This allows readers to access the original research and to verify the accuracy of the information presented.

9. The ninth part of the document includes an appendix with additional data and information that is not included in the main text. This provides a more complete picture of the study and its findings.

10. The tenth part of the document is a concluding statement that summarizes the overall findings of the study and provides a final thought on the importance of the research.

11. The eleventh part of the document is a list of acknowledgments that thanks the individuals and organizations that provided support and assistance during the study.

12. The twelfth part of the document is a list of appendices that provides a detailed description of the data and information included in the study.

Dependiendo de la temperatura, presión y composición a las cuales se inyecta el Nitrógeno en el pozo, pueden coexistir varias fases de líquido y vapor, unas más ricas en hidrocarburos que otras. Por tanto, es importante conocer las composiciones de las mezclas N_2 -Hidrocarburos, con el fin de operar a aquellas condiciones en las que se produzca una recuperación más eficiente. Desafortunadamente, existen pocos datos experimentales para estas mezclas, lo que no permite que se ajusten los parámetros de las ecuaciones de estado y como consecuencia tendremos solo predicciones cualitativas de dichas ecuaciones [1.4].

La composición del crudo puede variar significativamente, dependiendo de su origen. Sin embargo, la mayoría de sus componentes son hidrocarburos. Las presiones en los depósitos de petróleo son del orden de cientos de bares y es por esto, que la caracterización experimental del comportamiento de fases es costosa y requiere mucho tiempo. Esto además es agravado por el hecho que las condiciones del pozo cambian significativamente con el tiempo, requiriendo un monitoreo continuo de sus características.

Aún después de que se ha adquirido algún grado de conocimiento experimental, es crucial desarrollar modelos para interpolar y extrapolar datos experimentales, para que procesos de recuperación puedan ser diseñados y operados.

Es importante para la industria petrolera, desarrollar un trabajo teórico para la predicción aproximada de las propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes de nitrógeno comprimido e hidrocarburos. Tal trabajo deberá proveer una herramienta para complementar los datos experimentales.

Los métodos de Simulación Molecular desarrollados en años recientes, constituyen una invaluable herramienta para la predicción de propiedades termofísicas de sistemas basados en modelos detallados - en cuanto a interacciones moleculares se refiere -, que permiten que las simulaciones basadas en dichos modelos sean aplicables a mezclas reales; pudiéndose a través de ellas extender el intervalo de medidas experimentales para una propiedad dada. [1.5].

En la última década, el campo de simulación molecular ha experimentado tremendos avances. Simulaciones moleculares ahora pueden ser usadas para generar diagramas de fases de fluidos relativamente complejos. Desde los cálculos de la curva de coexistencia de un fluido Lennard-Jones [1.6] hace diez años, usando el ensamble de Gibbs, ahora se pueden calcular sistemas complejos que incluyan polímeros [1.7-

1.8]. Debido a técnicas tales como "Configurational Bias" [1.9-1.14] ha sido posible simular el equilibrio de moléculas más largas. Desde hace varios años, se han desarrollado trabajos de simulación para mezclas de alcanos [1.15-1.20] y mezclas de nitrógeno-alcanos [1.4].

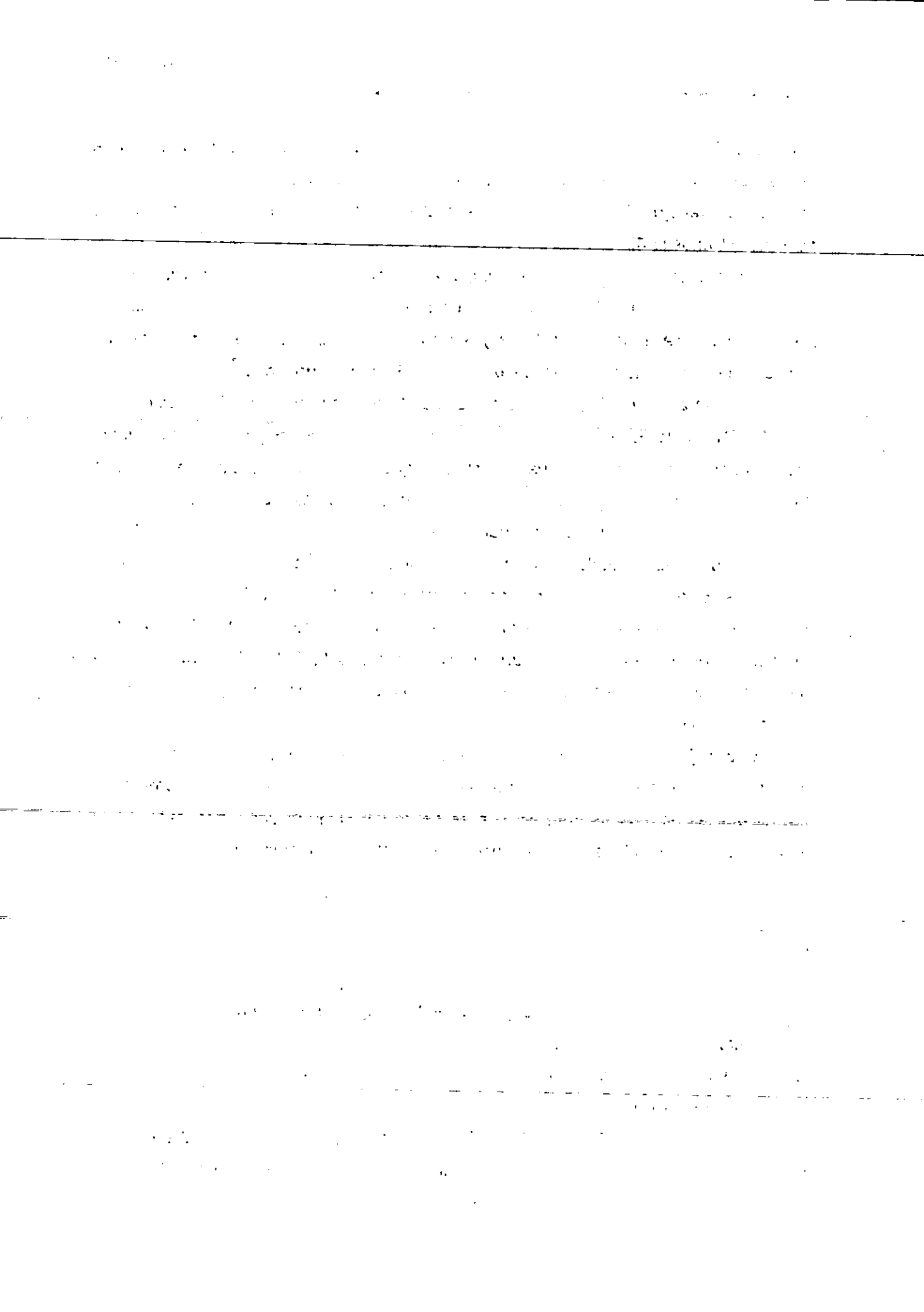
Sin embargo, una de las más importantes barreras para la aplicación de las metodologías de simulación a problemas de la industria, es la falta de funciones de potencial molecular (campos de fuerza), ya que muchas propiedades importantes no son tomadas en cuenta cuando se desarrolla el modelo de un potencial. Muchos campos de fuerza han sido probados por su habilidad para reproducir las propiedades de coexistencia de fluidos puros y mezclas sobre un rango amplio de temperatura. Desafortunadamente, no se puede esperar que estos potenciales den buenos resultados a condiciones que no fueron consideradas en su desarrollo [1.21].

Los ingenieros químicos casi nunca tratamos con moléculas esféricas. Con la excepción de gases nobles, muchas moléculas son una colección de átomos conectados por enlaces. Una forma conveniente de tratar las moléculas poliatómicas es asignar sitios de interacción a diferentes partes de la molécula [1.15]. Muchas aproximaciones de campos de fuerza han tomado los CH_3 , CH_2 , CH , como sitios de interacción, denominándolos pseudoátomos. Estos campos de fuerza aplican el modelo de átomo unido [1.22].

El trabajo de tesis propuesto aquí esta basado en estudios previos de alcanos lineales y el propósito es generar el algoritmo que reproduzca propiedades termodinámicas de alcanos y sistemas binarios de nitrógeno-alcanos, por medio de la técnica "Configurational Bias" Monte Carlo aplicada al Ensamble de Gibbs.

BIBLIOGRAFÍA

- [1.1] Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Third Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, (1999).
- [1.2] Thomas, L.K., Dixon, R. G., Plerson, R. G. y Hermansen, H., *SPE Form. Eval.*, 151, June 1991.
- [1.3] Firoozabadi, A. y Aziz, K., *Analysis and Correlation of Nitrogen and Lean-Gas Miscibility Pressure*, *SPE Reservoir Engineering*, 575-582, November 1986.



-
- [1.4] Rivera, J.L., Alejandro, J., Nath, K. y de Pablo, J.J., Thermodynamic and transport properties of nitrogen and butane mixtures, *Mol. Phys.*, **98** (1), 43-55, (2000).
- [1.5] Errington, J. R. y Panagiotopoulos, A. Z.; Phase Equilibria Of The Modified Buckingham Exponential-6 Potential From Hamiltonian Scaling Grand Canonical Monte Carlo; *J. Chem. Phys.*; **109** (3), 1093-1099 (1998).
- [1.6] Panagiotopoulos, A.Z., Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo in a new ensemble, *Molec. Phys.* **61**, 813-826, (1987).
- [1.7] De Pablo, J.J., Laso, M., and Suter, U.W., Simulation of the solubility of alkanes in polyethylene, *Macromolecules*, **26**, 6180-6183, (1993).
- [1.8] Gromov, D. y de Pablo, J.J., Phase behavior of polymer-solvent mixtures, *Fluid Phase Equil.* 150-151, (1998), pag. 657-665.
- [1.9] De Pablo, J. J., Laso, M., Siepmann J. I. and Suter, U. W., Continuum-configurational-bias Monte Carlo simulations of long-chains alkanes, *Molec. Phys.*, **80** (1), 55-63, (1993).
- [1.10] Siepmann, J.I. y Frenkel, D., Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains, *Mol. Phys.*, **75**(1), 59-70, (1992)
- [1.11] Frenkel, D., Mooji, G.C.A.M. and Smit, B., Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules, *J. Phys.:Condens. Matter*, **3**, 3053-3076, (1991)
- [1.12] De Pablo, J.J. Laso, M. and Suter, Simulation of polyethylene above and below the melting point, *J. Chem. Phys.*, **96**(3), 2395-2403 (1992)
- [1.13] De Pablo, J.J. Laso, M. and Suter, U., Estimation of the chemical potencial of chain molecules by simulation, *J. Chem. Phys.*, **96**(8), 6157-6162 (1992)
- [1.14] Smit, B. and Siepmann, J.I., Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8442-8452, (1994).
- [1.15] De Pablo, J.J. y Prausnitz, J.M., Phase Equilibria for fluid mixtures from Monte Carlo Simulation, *Fluid Phase Equil.*, **53**, 177-189, (1989).
- [1.16] De Pablo, J.J., Bonnin, M. and Prausnitz, J.M., Vapor-liquid equilibria for polyatomic fluids from site-site computer simulations: pure hydrocarbons and binary mixtures containing methane, *Fluid Pha. Equil.*, **73**, 187-210, (1992).
- [1.17] Laso, M., De Pablo, J.J., and Suter, U.W., Simulation of phase equilibria for chain molecules, *J. Chem. Phys.*, **97**(4), 2817-2819, (1992).

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

-
- [1.18] Smit, B., Karabomi, S. Y Siepmann, J.I., Computer simulations of vapor-liquid phase equilibria of n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, **102**(5), 2126-2140 (1995).
- [1.19] Nath, S. K., Escobedo, F.A. and De Pablo, J.J., On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes, *J. Chem. Phys.*, **108** (23), 9905-9911, (1998).
- [1.20] Nath, S. K., Escobedo, F. A. y De Pablo; J. J.; Simulation of Vapour-Liquid Equilibria for Alkane Mixtures; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **37** (8), 3195-3202 (1998).
- [1.21] Panagiotopoulos, A.Z., Force field development for simulations of condensed phases, encontrado en el sitio, <http://kea.princeton.edu/papers/index.html>
- [1.22] Martin, M. G. y Siepmann, J.I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-alkanes, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2569-2577, (1998).

METODOLOGIA MONTE CARLO PARA HIDROCARBUROS LINEALES

El método Monte Carlo (MC) es un método de simulación de modelos a escala molecular de la materia. Este método fue desarrollado en los años cincuentas por Neumann, Ulam y Metrópolis [2.1], pero fue hasta los setenta cuando empezó a recibir la atención de la comunidad científica, debido al poder que empezaron a tener las computadoras. Hoy en día los métodos de simulación molecular continúan atrayendo la atención de investigadores con nuevos problemas de la teoría molecular.

Las simulaciones usan una pequeña colección de moléculas para representar el sistema macroscópico, empleando trucos computacionales, tales como las condiciones periódicas [2.3], con el fin de hacer más eficiente dicha representación. Se usan métodos estadísticos para obtener los promedios de las variables mecánicas (presión, volumen, energía, número de partículas).

En las técnicas MC, se genera un gran número de posibles configuraciones del sistema (la configuración representa las posiciones de las moléculas que forman el sistema), y se calcula el promedio de las variables mecánicas sobre las configuraciones del sistema, pesadas en proporción a la probabilidad con que fueron generadas.

Hace varios años se generaban configuraciones al azar en los ensambles (ver Apéndice A) y se calculaban propiedades, las cuales eran pesadas con la distribución

de probabilidad de Boltzmann ($\exp(-U/kT)$). Este método tiene una desventaja en sistemas de alta densidad, en los cuales, las partículas presentan alta energía de repulsión y por tanto, un peso muy bajo. Metropolis et al. [2.2] hicieron un cambio al respecto, generaron configuraciones con la distribución de probabilidad de Boltzmann en vez de configuraciones aleatorias y de esta manera muestrearon en más ocasiones aquellas energías más favorables para la temperatura del sistema.

Para el caso de moléculas complejas, como las cadenas, se hace más difícil trasladar o insertar toda la molécula en las configuraciones, sobretodo a altas densidades, porque es muy probable que las monómeros que forman la molécula se superpongan con los de otras moléculas y se presenten altas energías de repulsión, lo que ocasionaría que se rechazaran dichas configuraciones. Es por esto que en 1991 se desarrolló el método de Configuración direccionada, comúnmente conocido como '*Configurational Bias*', que le da mayor peso a aquellas energías más favorables para el sistema. Este peso en la generación de configuraciones es corregido en el balance detallado (ver Apéndice B), para garantizar que las configuraciones son generadas con la distribución de probabilidad de Boltzmann corregida [2.3].

2.1 MÉTODO '*CONFIGURATIONAL BIAS*' MONTE CARLO PARA SISTEMAS CONTINUOS

El punto de partida de la técnica '*Configurational-Bias*' Monte Carlo es el esquema introducido por Rosenbluth y Rosenbluth en 1955 [2.4]. El esquema fue diseñado como un método para muestrear conformaciones de polímeros. Siepmann et al. [2.5] desarrollaron una manera de muestrear cadenas flexibles con conformaciones discretas, para sistemas densos. Posteriormente, ellos extendieron su trabajo a sistema continuo [2.6], con el fin de calcular las propiedades de equilibrio de un sistema de cadenas de 10-20 segmentos en un fluido moderadamente denso. En forma paralela, De Pablo et al. [2.7] desarrollaron el método '*Continuum Configurational Bias*' (CCB) Monte Carlo (MC), para calcular propiedades de equilibrio de polietileno. Con ésta técnica, De Pablo et al. calcularon el potencial químico de alcanos hasta decano [2.8].

La eficiencia computacional de dicha técnica se comparó con otros métodos utilizados para mover las cadenas [2.9].

El método CCB MC es usado en la inserción de cadenas en un fluido denso, lo cual es muy útil para el cálculo de la solubilidad de alcanos en polietileno [2.10] y para el estudio de la adsorción de n-alcanos en zeolitas [2.11]; éste método también es usado en el 'movimiento' de las cadenas, para muestrear mejor el espacio de fase [2.12] disponible para un sistema polimérico denso. Dicho método permite que la cadena 'pueda ver' el espacio disponible que tiene para moverse y ubicarse en una posición de más baja energía, como se observa en la Figura 2.1. El direccionamiento en el muestreo es corregido en la función de aceptación del movimiento, como se verá mas adelante.

Las cadenas se insertan segmento a segmento, se muestrean k posiciones para la ubicación de cada segmento. En este trabajo, las cadenas son segmentos esféricos conectados por enlaces de longitud fija [2.14], como se observa en la Figura 2.2. Se han desarrollado trabajos con longitud de enlace variable [2.15]. Como ejemplo, se construirá una cadena de $L=5$ segmentos. La energía de una cadena está formada por dos contribuciones:

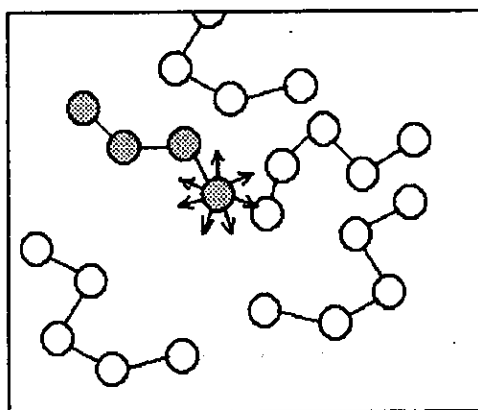


Figura 2.1 Modelo para representar la regeneración de monómeros de una cadena. Los monómeros grises fueron creados por medio del método CCB MC. Las flechas indican las posiciones muestreadas.

- ♦ La *energía intramolecular* es igual a la suma de las contribuciones de las energías internas de la cadena [2.3], tales como la energía de estiramiento (es constante para moléculas con longitud de enlace fija), la energía de flexión (θ) y la energía de torsión (ϕ), denominadas energía de enlace,

$$u^{enl} = u(r) + u(\theta) + u(\phi) \quad (2.1)$$

mas la energía generada por la interacción de los monómeros que se encuentran a una distancia mayor de 3 enlaces, conocidas como las interacciones Lennard-Jones 1-5 [2.16].

- ♦ La energía externa u^{ext} o *intermolecular* corresponde a las interacciones con las otras partículas.

La construcción de la cadena procede segmento por segmento.

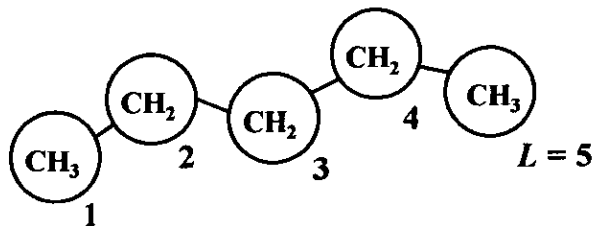


Figura 2.2. Cadena de L segmentos.

2.1.1 Generación de orientaciones de prueba

El método CCB MC puede ser usado para crear una cadena completa o para generar una parte de la cadena a partir de un monómero. La cadena que se va a crear está formada por esferas conectadas por enlaces de longitud fija. Esta cadena presenta

interacciones intramoleculares de flexión(θ) y de torsión(ϕ), así como también interacciones intermoleculares de Lennard-Jones. La generación de la cadena se realiza de la siguiente manera:

Los segmentos cuentan con un continuo de ángulos de torsión $0 < \phi < 2\pi$ y ángulos de flexión $0 < \theta < \pi$ para su ubicación, como se puede ver en la Figura 2.3. Aunque los ángulos de torsión y de flexión pueden tomar cualquier valor, los potenciales de interacción intermolecular (Lennard-Jones) y de enlace (flexión, torsión) limitan los ángulos accesibles a un segmento [2.7]. Por tanto, se va a realizar un muestreo *no uniforme* de los valores de los ángulos de flexión y de torsión para encontrar 'huecos' en el sistema, es decir, posiciones de baja energía, donde pueda ubicarse el segmento que se va a adicionar; solo se calculará la energía externa para aquellas orientaciones de prueba que presenten energía de enlace 'óptima', ya que las orientaciones que presenten alta energía de enlace, van a tener baja probabilidad de ser aceptadas [2.13].

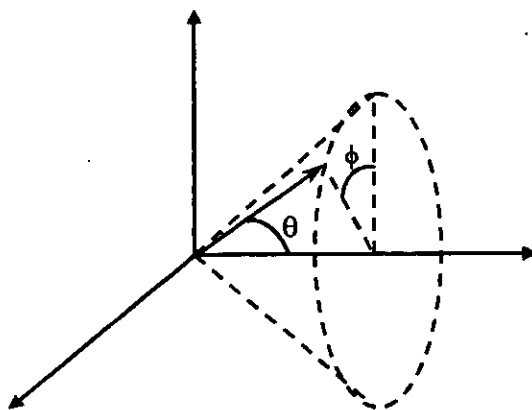


Figura 2.3. Sistema Coordinado para los ángulos de torsión(ϕ) y flexión(θ).

La orientación de prueba, se va a seleccionar de acuerdo a la siguiente probabilidad [2.3]:

$$p_i^{enl}(b)db = \frac{\exp[-\beta u_i^{enl}(b)]db}{\int \exp[-\beta u_i^{enl}(b)]db} \quad (2.2)$$

donde $u_i^{enl}(b)$ es la energía de enlace del monómero i en la posición b y $\beta = \frac{1}{k_B T}$,

donde k_B es la constante de Boltzmann. El conjunto de las b posiciones se puede observar en la Figura 2.4.

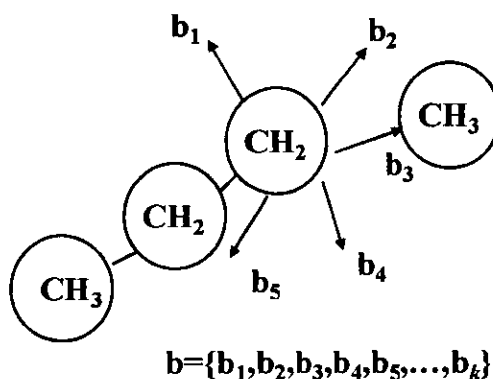


Figura 2.4. Generación de la cadena. Las flechas indican los k orientaciones de prueba para la ubicación del segmento $i + 1$

Para la posición de cada segmento, k orientaciones de prueba van a ser muestreadas, como se observa en la Figura 2.4. Estas orientaciones de prueba son las posibles posiciones del monómero i con respecto al monómero $i - 1$. Estas posibles posiciones son encontradas de acuerdo a la probabilidad de Boltzmann de las energías de enlace del monómero i , como se observa en la Ecuación 2.2.

Para cada una de las k orientaciones del monómero i se calcula el factor de Boltzmann para la energía externa ($\exp[-\beta u_i^{ext}(b_i)]$) y de todas estas, se selecciona una, denotada por n , de acuerdo a la siguiente probabilidad [2.3]:

$$p_i^{ext}(b_n) = \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(b_n)]}{w_i^{ext}} \quad (2.3)$$

donde $u_i^{ext}(b_n)$ es la energía externa del monómero i en la posición seleccionada b_n y w_i^{ext} es el factor de Rosenbluth [2.3] del monómero i , es decir,

$$w_i^{ext} = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{ext}(b_j)] \quad (2.4)$$

el factor de Rosenbluth del monómero 1 es,

$$w_1^{ext} = k \exp[-\beta u_1^{ext}(b_1)] \quad (2.5)$$

La orientación seleccionada con la Ecuación 2.3 corresponde a la posición del monómero i en la cadena.

La probabilidad de generar una cadena nueva de L segmentos es el producto de las probabilidades de los segmentos individuales [2.7]

$$P_{nueva}^{(L)} = \prod_{i=imon}^L p_i^{ext} \quad (2.6)$$

donde $imon$ es el monómero a partir del cual se va a generar la cadena.

2.1.2 Balance Detallado del 'Continuum Configurational Bias' Monte Carlo

El método CCB MC está basado en realizar un muestreo direccionado a estados de energía favorables para el sistema. Es decir, ciertas regiones son muestreadas con más frecuencia que otras, por tanto, se introduce un direccionamiento en la simulación. Debido a esto, es necesario modificar el criterio de aceptación/rechazo de las configuraciones, teniendo en cuenta que las orientaciones de prueba *no* son generadas

de una manera *uniforme*. Este criterio de aceptación y rechazo está dado por la ecuación B.3 del Apéndice B

$$A(o \rightarrow n)T(o \rightarrow n)f(o) = A(n \rightarrow o)T(n \rightarrow o)f(n) \quad (2.7)$$

donde $T(o \rightarrow n)$ es la probabilidad de transición, $A(o \rightarrow n)$ es la probabilidad de aceptación y $f(o)$ la probabilidad de estar en el estado o . $T(o \rightarrow n)$ representa la forma en la que se propone el cambio del estado original o al estado nuevo n . El criterio de aceptación/rechazo se modifica porque se introduce la función de transición con la cual se generan las cadenas. Para ilustrar mejor esto, vamos a considerar el siguiente ejemplo, para el cual, se va a crear una nueva conformación de una cadena existente en una configuración original que tiene muchas cadenas, la cadena seleccionada se observa en la Figura 2.5. En nuestro ejemplo, la cadena va a ser generada a partir del monómero 4, como se observa en la Figura 2.5. Los círculos sin relleno representan la conformación original de la cadena, mientras que los círculos con líneas representan las posiciones nuevas de los monómeros 4 y 5, las flechas son las posiciones muestreadas para la ubicación de los monómeros 4 y 5. Para este caso, la probabilidad de transición está dada por

$$T(o \rightarrow n) = \prod_{i=imon}^L p_i^{ext}(n) = \prod_{i=imon}^L \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(n)]}{w_i^{ext}} \quad (2.8)$$

donde $imon = 3$. De la misma manera, la función de transición para el movimiento contrario, $n \rightarrow o$, corresponde a:

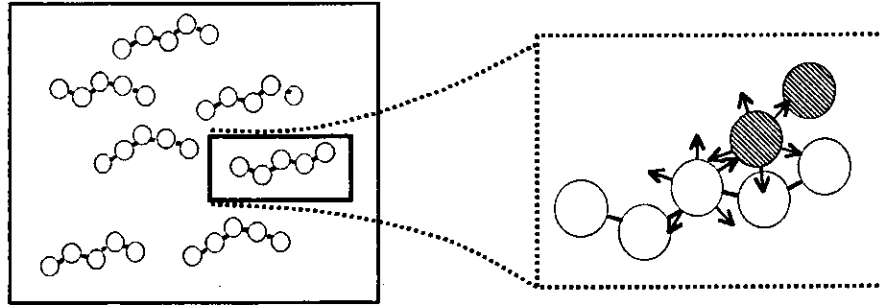


Figura 2.5. Generación de una nueva conformación de una cadena, a partir de una conformación existente

$$T(n \rightarrow o) = \prod_{i=imon}^L p_i^{ext}(o) = \prod_{i=imon}^L \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(o)]}{w_i^{ext}} \quad (2.9)$$

La probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado n , es la probabilidad del ensamble NVT (el cual se está considerando en éste ejemplo):

$$f(n) = \frac{\exp(-\beta u(n))}{Q_{NVT}} \quad (2.10)$$

donde $u(n)$ es la energía total del sistema n . Q_{NVT} es la función de partición del ensamble NVT (ver Apéndice A) ó ensamble canónico [2.17].

Reemplazando las ecuaciones (2.8-2.10) en la ecuación del balance detallado (2.7) y tomando en cuenta que las orientaciones son generadas con la probabilidad de la energía de enlace (ver Ecuación 2.2), se tiene que

$$A(o \rightarrow n) \left(\prod_{i=imon}^L \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(n)]}{w_i^{ext}(n)} \right) \frac{\exp(-\beta u(o))}{Q_{NVT}} =$$

$$A(n \rightarrow o) = \left(\prod_{i=imon}^L \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(o)]}{w_i^{ext}(o)} \right) \frac{\exp(-\beta u(n))}{Q_{NVT}}$$

$$\frac{A(o \rightarrow n)}{A(n \rightarrow o)} = \frac{\left(\prod_{i=imon}^L \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(o)]}{w_i^{ext}(o)} \right) \frac{\exp(-\beta u(n))}{Q_{NVT}}}{\left(\prod_{i=imon}^L \frac{\exp[-\beta u_i^{ext}(n)]}{w_i^{ext}(n)} \right) \frac{\exp(-\beta u(o))}{Q_{NVT}}} \quad (2.11)$$

esta ecuación se reduce a

$$\frac{A(o \rightarrow n)}{A(n \rightarrow o)} = \frac{W^n}{W^o} \quad (2.12)$$

donde W^o y W^n son los factores de Rosenbluth [2.4] de la cadena en las posiciones original y nueva; dicha cadena está formada desde el monómero $imon = 3$ hasta el segmento L ; los dos factores de Rosenbluth son:

$$W^n = \prod_{i=imon}^L w_i^{ext}(n) \quad \text{y} \quad W^o = \prod_{i=imon}^L w_i^{ext}(o) \quad (2.13)$$

Utilizando el razonamiento de Tsangaris and de Pablo [2.18] para la solución de la ecuación 2.12 (ver Apéndice B), el cual está basado en el trabajo de Metropolis et al [2.2], tenemos que la probabilidad de aceptar un movimiento en un ensamble NVT , utilizando la técnica $CCB MC$ está dada por

$$A(o \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{W^n}{W^o} \right) \quad (2.14)$$

La técnica *CCB MC* es usada también en la inserción de cadenas en un fluido denso, lo cual se lleva a cabo en un ensamble Gran Canónico (GC) [2.17], es decir, se hace el mismo razonamiento anterior, aplicado ahora al ensamble GC, como lo desarrollaron Smit [2.19] y Macedonia et al [2.20]. La inserción de cadenas se usa también en el ensamble de Gibbs, el cual se explicará en la sección de equilibrio líquido-vapor.

2.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

El cálculo de propiedades termodinámicas de las simulaciones MC está basado en la generación de suficientes miembros del ensamble (ver Apéndice A), es decir, configuraciones del sistema de interés; de tal manera que estadísticamente se puedan calcular propiedades muy aproximadas a las propiedades reales. No esperamos generar todos los estados 'cuánticos' (ver Apéndice A) que presenta el sistema, pero si un número de estados M que represente apropiadamente la región del espacio de fase disponible para el sistema. Para un ensamble canónico, el valor esperado de una propiedad J es obtenido de la siguiente relación [2.12]

$$\langle J \rangle = \frac{\sum_i^M J_i e^{-\beta U_i}}{\sum_j^M e^{-\beta U_j}} \quad (2.15)$$

Un procedimiento de MC crudo, es generar una configuración aleatoria; calcular U_i , J_i y el producto $J_i \exp(-\beta U_i)$ para este estado i ; y evaluar su contribución a la

suma de la ecuación 2.15. Estas configuraciones aleatorias escogidas, incluyen muchos estados improbables, los cuales contribuyen muy poco a las sumas. Como se dijo anteriormente, Metropolis et al [2.2] desarrollaron un método eficiente para muestrear la zona de importancia del espacio de fase y generar M configuraciones de acuerdo con la función de distribución φ_i . La técnica de Metropolis se basa en lo siguiente: Debido a que usa un direccionamiento en el muestreo para obtener los promedios, cada configuración debe ser dividida por φ_i , para remover el direccionamiento [2.12], así:

$$\langle J \rangle = \frac{\sum_i \frac{J_i}{\varphi_i} e^{-\beta U_i}}{\sum_j \frac{1}{\varphi_j} e^{-\beta U_j}} \quad (2.16)$$

Como se observa en la ecuación 2.16, es razonable que Metropolis eligiera la función de distribución de Boltzmann como φ_i ,

$$\varphi_i = \frac{e^{-\beta U_i}}{\sum_j e^{-\beta U_j}} = \frac{e^{-\beta U_i}}{Q_{NVT}} \quad (2.17)$$

donde Q_{NVT} es la función de partición del ensamble canónico o NVT (ver Apéndice A). Substituyendo la ecuación 2.17 en 2.16, se obtiene:

$$\langle J \rangle = \frac{1}{M} \sum_i J_i \quad (2.18)$$

De esta manera, usando una cadena de Markov [2.23] de estados del sistema,

distribuida con la probabilidad de Boltzmann, los valores de las propiedades macroscópicas, son simples promedios de los valores de dicha propiedad en las configuraciones generadas con el factor de Boltzmann.

Las simulaciones MC de los fluidos son simplificadas considerablemente, ya que las variables de momento son irrelevantes en las propiedades configuracionales [2.12]. Por tanto, el método MC es una forma de calcular las propiedades configuracionales o las contribuciones de exceso de las propiedades termodinámicas [2.24]. Estas contribuciones pueden calcularse por medio de la ecuación 2.18 o a través de la función radial de distribución [2.22], la cual nos da información de la distribución de las moléculas en el sistema.

El procedimiento de Metropolis [2.2] para generar una cadena de Markov de las posiciones de las moléculas es el siguiente:

1. Establecer una configuración original, es decir, generar posiciones para todas las moléculas del sistema.
2. Realizar un intento de cambio de posición de una molécula seleccionada al azar.
3. Calcular el cambio de energía del sistema, ΔU , debido al intento de cambiar la posición de la molécula seleccionada. Afortunadamente, debido al potencial de adición de pares [2.12], el cambio de energía del sistema es igual al cambio de energía de la molécula seleccionada, y por tanto, no se debe calcular nuevamente la energía de todo el sistema.
4. Calcular la función de aceptación dada por la ecuación B.8 del apéndice B, donde

$$T(o \rightarrow n) = T(n \rightarrow o) \text{ (Metropolis et al [2.2])}, f(n) = \frac{e^{-\beta U(n)}}{Q_{NVT}} \text{ y } f(o) = \frac{e^{-\beta U(o)}}{Q_{NVT}},$$

donde $U(n)$ y $U(o)$ son las energías potenciales del sistema nuevo y original, respectivamente; f es la probabilidad del ensamble canónico (ver ecuación 2.10), el cual se está usando en este procedimiento. Reemplazando lo anterior en la ecuación B.8, se tiene que

$$A(o \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta \Delta U}) \quad (2.19)$$

donde ΔU es el cambio de la energía del sistema, el cual se calculó en el paso 3.

- ♦ Si $\Delta U \leq 0$, se acepta la nueva configuración, o sea, la nueva posición de la

molécula seleccionada, ya que la función de aceptación toma el máximo valor, es decir, 1.

- ♦ Si $\Delta U > 0$, se calcula $e^{-\beta\Delta U}$ y se genera un número aleatorio, ξ , en el intervalo $[0,1]$, y se acepta el movimiento si $e^{-\beta\Delta U} \geq \xi$; mientras que si $\xi < e^{-\beta\Delta U}$, se mantiene la posición de la molécula seleccionada.
- 5. Se repiten los pasos anteriores hasta obtener un número suficiente de configuraciones del sistema.
- 6. Finalmente, se calculan las propiedades usando la ecuación 2.18.

El método MC utiliza diferentes potenciales para predecir propiedades. Para el caso de alcanos, en este trabajo se usaron los potenciales de NERD [2.15] y TraPPE [2.26]. Por otro lado, en el caso de cadenas generadas con el método CCB MC, se tiene que las funciones de transición NO son iguales, $T(o \rightarrow n) \neq T(n \rightarrow o)$, como se puede ver en las ecuaciones 2.8 y 2.9; lo cual debe tomarse en cuenta en la función de aceptación, como se dijo en la sección 2.1.2.

2.2.1 Cálculo de la densidad en las simulaciones CCB MC

Muchos experimentos reales con alcanos se realizan manteniendo constante la temperatura y la presión, y estimando el valor de la densidad. Es por esto, que se implementó el algoritmo CCB descrito anteriormente, en un ensamble que tenga las características deseadas, es decir constante T y p; este ensamble se denomina isobárico-isotérmico (NpT) y fue desarrollado por Wood [2.21]. En este ensamble, la presión y la temperatura del sistema se fijan, mientras que el volumen puede fluctuar. Las simulaciones en el ensamble NpT son realizadas generando pequeños cambios aleatorios de volumen, los cuales son aceptados o rechazados de acuerdo al criterio de Metropolis et al [2.2].

En este trabajo las fluctuaciones de volumen se simularon como $V^n = V^o + \Delta V$, donde ΔV es un número uniformemente distribuido en el intervalo de $[-\Delta V_{max}, +\Delta V_{max}]$, es decir:

$$\Delta V = (2 \times \xi - 1) \times \Delta V_{max} \quad (2.20)$$

donde V^n y V^o son los volúmenes en los estados nuevo y original, respectivamente, y ξ es un número aleatorio entre 0 y 1. De acuerdo al esquema de Metropolis, este cambio de volumen es aceptado o rechazado con la siguiente función de probabilidad [2.3]

$$A(o \rightarrow n) = \min\left(1, \exp\left\{-\beta[U(r^N, V^n) - U(r^N, V^o)] + p(V^n - V^o) - N\beta^{-1} \ln(V^n/V^o)\right\}\right) \quad (2.21)$$

donde r^N son las coordenadas de las N moléculas del sistema, U es la energía potencial y p es la presión del sistema. En este trabajo, el cambio de volumen implicó cambios iguales en los tres lados de la caja cúbica utilizada en la simulación, ya que $l_{caja} = V^{1/3}$; también es posible utilizar una caja rectangular, donde cada lado de la caja cambia en forma independiente [2.7].

Las coordenadas del centro de masa de las cadenas fueron reescaladas por el nuevo tamaño de la caja, es decir:

$$x^n(i) = x^o(i) \times \frac{l_{caja}^n}{l_{caja}^o} \quad (2.22)$$

donde $x^n(i)$ y $x^o(i)$ es la coordenada en x del centro de masa de la cadena i en los estados nuevo y original, respectivamente; ya que sólo se reescala el centro de masa de las cadenas, la estructura interna de la misma, permanece inalterada. Una vez que se ha realizado el cambio de volumen, se 'mueven' las cadenas utilizando el método CCB MC, a volumen constante.

En las simulaciones NpT realizadas, se generaron configuraciones del sistema y

se calculó la densidad en cada una de ellas, como se observa en la Figura 2.6. Cada configuración es generada en un Ciclo Monte Carlo (CMC), que consta de N intentos de traslación rígida de las cadenas (conservando la estructura interna de la cadena), N intentos de regenerar las cadenas por medio del método *CCB MC* y un intento de cambio de volumen. Estos intentos son aceptados o rechazados de acuerdo a las ecuaciones 2.19, 2.14 y 2.21, respectivamente.

La simulación debe ser independiente de la configuración inicial [2.12], por tanto deben realizarse un gran número de CMC para 'equilibrar' el sistema, antes de guardar los valores de las propiedades calculadas en las configuraciones. Esto permite que se lleve a cabo un gran número de colisiones de las moléculas para eliminar cualquier 'memoria' de la configuración inicial, antes de empezar a calcular propiedades promedio. Una indicación de que se ha llegado al equilibrio se presenta cuando las propiedades del sistema (energía, densidad) fluctúan alrededor de un valor promedio.

La densidad se calculó usando la ecuación 2.18, tomando el promedio a partir del Ciclo 2,000 y obtuvimos un valor de 0.508 ± 0.022 .

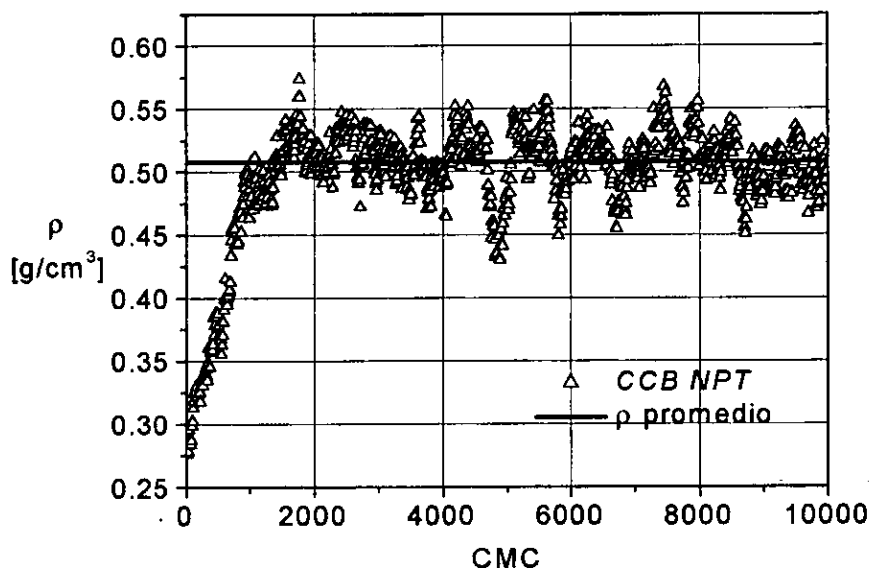


Figura 2.6 Equilibración de la densidad de un sistema de 120 moléculas de hexano a 430 K y 1 atm, simulado con el método *CCB MC* en el ensamble *NpT*.

2.2.2 Equilibrio Líquido - Vapor en las simulaciones CCB MC

Una de las maneras de obtener el equilibrio de fases es usando la metodología MC en el ensamble de Gibbs. La Figura 2.7 ilustra el principio de esta técnica. Como punto de partida se considera un sistema macroscópico con dos fases en equilibrio. Las simulaciones del ensamble de Gibbs son realizadas en las dos regiones microscópicas, en el seno de cada fase, lejos de la interfase. Cada región es simulada con condiciones periódicas (CP), es decir, con imágenes de si misma. Los requerimientos para la coexistencia de fase son los siguientes: cada región debe estar en equilibrio interno, la temperatura, la presión y los potenciales químicos de todos los componentes deben ser los mismos en las dos regiones. La temperatura del sistema en las simulaciones Monte Carlo (MC) debe ser especificada con anterioridad. Las últimas tres condiciones se satisfacen por medio de tres tipos de movimientos MC: el desplazamiento de las partículas dentro de cada región (para satisfacer el equilibrio interno), las fluctuaciones de volumen de las dos regiones (para satisfacer la igualdad de presión) y la transferencia de partículas entre las dos regiones (para satisfacer la igualdad de potenciales químicos de todos los componentes).

El criterio de aceptación del ensamble de Gibbs fue originalmente derivado por Panagiotopoulos [2.29] para un fluido puro de Lennard-Jones [2.34], posteriormente él y otros colaboradores desarrollaron la generalización para mezclas [2.30]. Un desarrollo total de la definición de la mecánica estadística del ensamble de Gibbs fue dado por Smit et al. [2.31] y Smit & Frenkel [2.32]; además, en la literatura se puede encontrar muchas aplicaciones de este método, como es el caso de [2.10], donde se calcula la solubilidad de pentano en polietileno.

Como se dijo anteriormente, el ensamble de Gibbs consta de tres tipos de movimientos: traslación, cambio de volumen e inserción de partículas. Vamos a comenzar con la traslación. Un paso de desplazamiento interno (como el que se observa en 'Desplazamientos' en la figura 2.7) en una de las dos regiones, es aceptado con la siguiente función de probabilidad, la cual corresponde a la función de probabilidad de una simulación convencional NVT:

$$P_{mov} = \min[1, \exp(-\beta\Delta U)] \quad (2.23)$$

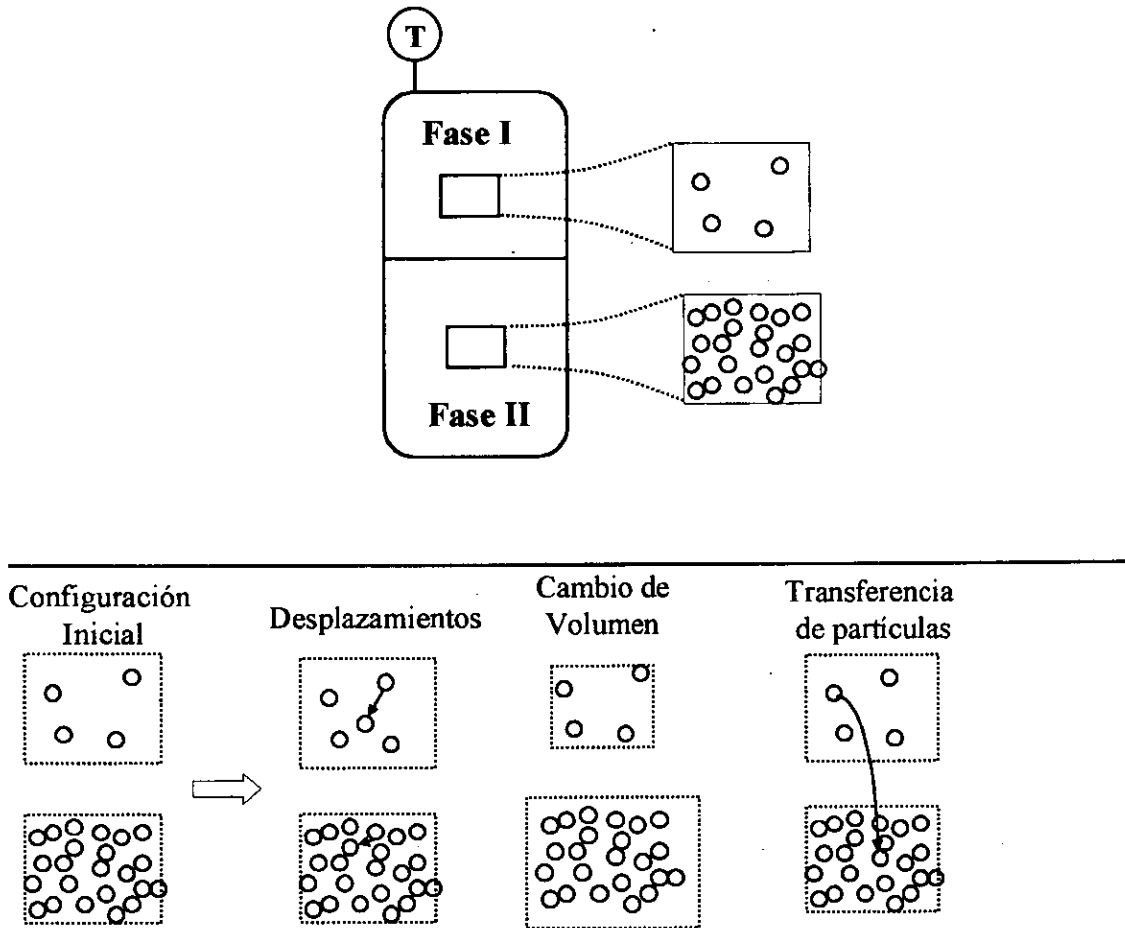


Figura 2.7 Diagrama esquemático de la técnica del ensamble de Gibbs. Se presenta un sistema en dos dimensiones por simplicidad. Las líneas cortadas indican las condiciones periódicas.

donde ΔU es el cambio de energía configuracional resultante del desplazamiento.

El cambio de volumen se lleva a cabo aplicando la ecuación del ensamble NpT (ver ecuación 2.21) a cada una de las dos fases; como en este caso (es decir, en el ensamble de Gibbs a condiciones NVT constantes), debe mantenerse constante el volumen total de la simulación, el cambio de volumen que se realiza en una fase debe ser igual y con signo contrario al cambio de volumen realizado en la otra fase, es por esto que mientras el volumen de la región II se incrementa en un ΔV , esto conlleva a

una correspondiente disminución del volumen de la región I, en un $-\Delta V$. Una vez que se han obtenido las funciones de aceptación en cada una de las dos fases, la función de aceptación del movimiento completo, es decir, el aumento del volumen en una fase y la disminución de este en la otra fase, esta dado por la multiplicación de estos dos eventos independientes [2.35]; lo que nos lleva a la siguiente función de aceptación:

$$P_{vol} = \min \left[1, \exp \left(-\beta \Delta U_I - \beta \Delta U_{II} + N_I \ln \frac{V_I - \Delta V}{V_I} + N_{II} \ln \frac{V_{II} + \Delta V}{V_{II}} \right) \right] \quad (2.24)$$

Al igual que en el ensamble NpT, el cambio de volumen se realiza de manera uniforme generando un número aleatorio uniformemente distribuido de 0 a 1, ξ , y obteniendo un ΔV con la ecuación 2.20.

El intercambio de partículas (como se puede ver en la parte final de la figura 2.7) se realiza utilizando el criterio de aceptación del ensamble Gran Canónico, en cada una de las dos fases involucradas en el intercambio; el ensamble Gran Canónico no se va a explicar en este trabajo, pero puede encontrarse en [2.3]. Como se puede ver en la figura 2.7, una molécula de la fase I intenta transferirse a la fase II, esto involucra la creación de una molécula en la fase II y por tanto la aniquilación de la misma en la fase I; entonces, al igual que en el caso anterior del NpT, se van a calcular las funciones de aceptación de cada uno de los movimientos y la función de aceptación para el movimiento total, el cual sería la aniquilación de la molécula en la fase I y la creación de la misma en la fase II, estará dada por la multiplicación de estos dos eventos independientes. La función de aceptación para transferir de la región I a la región II es

$$P_{trans} = \min \left[1, \frac{N_I V_{II}}{(N_{II} + 1) V_I} \exp(-\beta \Delta U_I - \beta \Delta U_{II}) \right] \quad (2.25)$$

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The records should be kept up-to-date and should be accessible to all relevant parties.

2. The second part of the document outlines the procedures for handling discrepancies. It is important to identify any errors as soon as possible and to investigate the cause of the discrepancy. Once the cause has been identified, the appropriate corrective action should be taken to prevent the error from recurring.

3. The third part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The records should be kept up-to-date and should be accessible to all relevant parties.

4. The fourth part of the document outlines the procedures for handling discrepancies. It is important to identify any errors as soon as possible and to investigate the cause of the discrepancy. Once the cause has been identified, the appropriate corrective action should be taken to prevent the error from recurring.

5. The fifth part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The records should be kept up-to-date and should be accessible to all relevant parties.

6. The sixth part of the document outlines the procedures for handling discrepancies. It is important to identify any errors as soon as possible and to investigate the cause of the discrepancy. Once the cause has been identified, the appropriate corrective action should be taken to prevent the error from recurring.

7. The seventh part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. This is essential for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The records should be kept up-to-date and should be accessible to all relevant parties.

8. The eighth part of the document outlines the procedures for handling discrepancies. It is important to identify any errors as soon as possible and to investigate the cause of the discrepancy. Once the cause has been identified, the appropriate corrective action should be taken to prevent the error from recurring.

La ecuación 2.25 puede ser generalizada para sistemas multicomponentes. La única diferencia es que el número de partículas de la especie j en cada una de las dos regiones, $N_{I,j}$ y $N_{II,j}$, reemplaza N_I y N_{II} , respectivamente. En las simulaciones de sistemas multicomponentes, diluidos en un componente, es posible que el número de partículas de una especie, en una de las dos regiones llegue a cero después de varias transferencias desde esa región. En ese caso, la ecuación 2.25 está hecha de tal manera que la probabilidad de transferir una partícula desde una región vacía es cero. En este caso, así como en todos los pasos que no son aceptados, la configuración original es contada una vez más para el cálculo del promedio del ensamble de cualquier propiedad del sistema.

Las reglas de aceptación hasta este punto son para una simulación en la cual el sistema total tiene número de moléculas, volumen y temperatura constantes. Para sistemas de componente puro, esta es la única posibilidad, ya que la regla de fases requiere que solamente una variable intensiva (en este caso la temperatura) pueda ser independientemente especificada cuando las dos fases coexisten [2.36]. La presión de vapor puede ser obtenida de la simulación. Mientras que, para sistemas multicomponentes, la presión puede ser especificada con anterioridad, considerando el sistema total como NpT . El único cambio necesario para este caso, comparado con el Gibbs NVT , es que ahora el volumen total no permanece constante, es decir, los cambios de volúmenes en las dos fases son independientes. Por tanto, el criterio de aceptación para un cambio de volumen, en el cual el volumen de la región I es cambiado en un ΔV_I y el volumen de la región II en un ΔV_{II} , es el siguiente

$$P_{vol} = \min \left[1, \exp \left(-\beta \Delta U_I - \beta \Delta U_{II} + N_I \ln \frac{V_I + \Delta V_I}{V_I} + N_{II} \ln \frac{V_{II} + \Delta V_{II}}{V_{II}} - \beta p (\Delta V_I + \Delta V_{II}) \right) \right]$$

(2.26)

donde p es la presión del sistema y los valores de ΔV_I y ΔV_{II} fluctúan entre

The first part of the report deals with the general situation of the country and the position of the various groups. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

The second part of the report deals with the economic situation of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

The third part of the report deals with the social situation of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

The fourth part of the report deals with the political situation of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

The fifth part of the report deals with the cultural situation of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

The sixth part of the report deals with the future of the country. It is a very interesting and well-written account of the country and its people. The author has done a great deal of research and has written a very interesting and well-written account of the country and its people.

$$-\Delta V_{I \max} \leq \Delta V_I \leq +\Delta V_{I \max}$$

$$-\Delta V_{II \max} \leq \Delta V_{II} \leq +\Delta V_{II \max}$$

$\Delta V_{I \max}$ y $\Delta V_{II \max}$ son los máximos cambios de volúmenes permitidos en las fases I y II, respectivamente. Estos parámetros son ajustados para obtener la aceptación deseada en el cambio de volumen.

2.2.2.1 Método 'Continuum Configurational Bias' en el ensamble de Gibbs

Como se vió anteriormente, uno de los tres movimientos del ensamble de Gibbs es el intercambio de moléculas, el cual presenta problemas cuando se trata de moléculas cadenas, como los n-alcenos. Estas moléculas tienen segmentos unidos por enlaces, por tanto, se incrementa la dificultad de insertar una cadena completa en una fase sin que se presente sobreposición de los segmentos de la cadena con las cadenas que se encuentran en dicha fase. Esta sobreposición genera altas energías de repulsión y como consecuencia tenemos bajas probabilidades de aceptación de crear una molécula en dicha fase. Como se puede deducir, este problema aumenta cuando la fase es densa. Afortunadamente, se ha desarrollado una forma eficiente de muestrear el espacio de fase, cuando el sistema está compuesto por moléculas complejas como las cadenas. En forma independiente, Mooji et al. [2.37] y Laso et al. [2.25] combinaron las técnicas de 'Continuum Configurational Bias' (CCB) y el Ensamble de Gibbs (EG), con el fin de muestrear zonas de energía mas favorables para la inserción de las cadenas.

Como ya se explicó en la sección 2.1 el método CCB y además se dijo que la inserción de las moléculas cadenas era una de sus aplicaciones, vamos a tratar solamente con la aplicación de dicho método en el EG. Primero, se escoge al azar la fase (por ejemplo, fase I) de la cual se va a eliminar una cadena, la cual también es escogida en forma aleatoria. Esta selección trae como consecuencia que se va a

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support effective decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and reporting, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and integration. It provides strategies to overcome these challenges and ensure that the data is reliable and secure.

5. The fifth part of the document discusses the importance of data governance and the role of various stakeholders in ensuring that data is used ethically and in compliance with relevant regulations.

6. The sixth part of the document provides a summary of the key findings and recommendations. It emphasizes the need for a comprehensive data management strategy that aligns with the organization's overall goals and objectives.

7. The seventh part of the document includes a list of references and sources used in the research. It also provides contact information for the authors and a list of acknowledgments.

8. The final part of the document is a conclusion that reiterates the main points and offers final thoughts on the importance of data management in the modern business environment.

insertar la molécula en la otra fase (por ejemplo, fase II). La inserción de la cadena en la fase II, se hace segmento a segmento, hasta completar la cadena de L segmentos. Se calcula el factor de Rosenbluth (ver sección 2.2.1) para cada segmento y se obtiene el factor de Rosenbluth de la cadena completa, dado por:

$$W_{II} = \prod_{seg=1}^L w_{seg} \quad (2.27)$$

Un proceso similar se desarrolla para la remoción de la cadena de la fase I y se obtiene el factor de Rosenbluth de la cadena que va a ser removida, W_I . Un detalle importante enfatizado por Mooji et al.[2.37] es que, para cada segmento, el número de orientaciones muestreadas en el proceso de inserción, debe ser igual al número de orientaciones muestreadas durante la remoción, teniendo en cuenta, que en este último, una de las orientaciones está siendo ocupada por la posición que tiene dicho segmento.

Aplicando el balance detallado (ver sección 2.1.2) a cada uno de los movimientos involucrados en el intercambio de moléculas, se obtiene una función de aceptación similar a la obtenida con la ecuación 2.25, modificada por los pesos de Rosenbluth:

$$P_{trans} = \min \left[1, \frac{N_I V_{II} W_{II}}{(N_{II} + 1) V_I W_I} \right] \quad (2.28)$$

En las simulaciones de Gibbs realizadas, se generaron configuraciones en cada una de las dos fases que forman el sistema y se calculó la densidad en cada una de ellas, como se observa en la figura 2.8. El cálculo de la densidad se realizó por medio de la ecuación 2.18, aplicada a cada fase. En la figura 2.8 se puede ver el valor de dicha densidad en cada Ciclo Monte Carlo (CMC), el cual consta de N intentos de traslación rígida de las cadenas (conservando la estructura interna), N intentos de regenerar las cadenas por medio del método CCB (ver sección 2.2.1), 1 intento de cambio de volumen y n_{int} (donde n_{int} varía entre $0.1 \cdot N$ y $0.3 \cdot N$, siendo N el número de moléculas totales) [2.29] intentos de intercambio de moléculas, en donde se aplica el método CCB explicado anteriormente (ver sección 2.2.1.2). Estos intentos son aceptados o

rechazados de acuerdo a las ecuaciones 2.23, 2.14, 2.24 ó 2.26 (dependiendo si se trata de componente puro o de una mezcla) y 2.28, respectivamente.

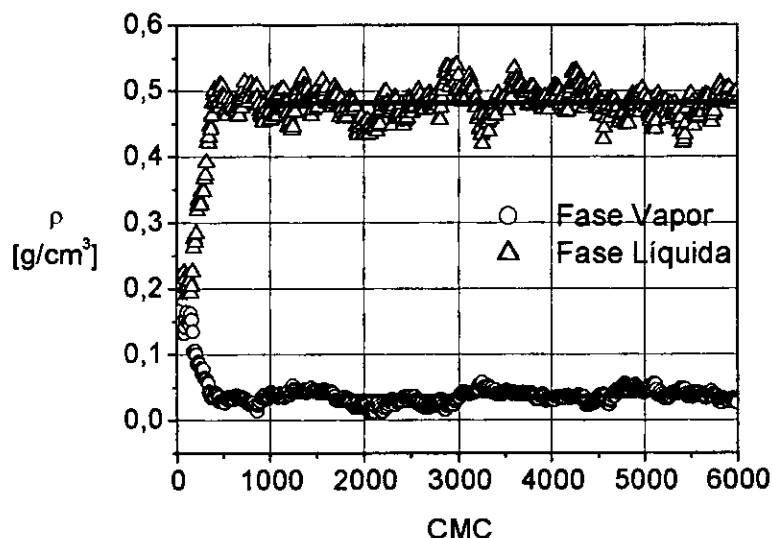


Figura 2.8. Equilibración de la densidad de un sistema de 120 moléculas de Octano a 510 K y 1 atm, simulado con el método de CCB en el EG.

Como se puede ver, las líneas rectas de la figura mostrada, representan los valores promedio de la densidad en cada fase, los cuales corresponden a las densidades de equilibrio de Octano a 510 K. Estos valores están representados en la Tabla 2.1. Los datos experimentales fueron obtenidos de [2.28].

Al igual que los cálculos realizados en el ensamble NpT, el potencial de NERD [2.15] fue utilizado para obtener los valores de las densidades de equilibrio. Este procedimiento se aplicó para n-alcanos lineales desde Etano hasta Decano y los resultados obtenidos en este trabajo se compararon con los obtenidos por Nath et al. [2.15], los cuales se podrán ver en el capítulo 4.

El procedimiento seguido para la obtención de las curvas de equilibrio de componente puro, es el siguiente:

- 1). Crear una configuración inicial en cada caja



- 2). Fijar la Temperatura a la cual se desea calcular el equilibrio

- ↓
- 3). Establecer el potencial intermolecular que va a ser utilizado
- ↓
- 4). Realizar un Ciclo Monte Carlo, que consta de N intentos de movimientos de las moléculas, 1 intento de cambio de volumen y n_{int} ($0.1 \cdot N - 0.3 \cdot N$) intentos de intercambio de moléculas, donde N es el número total de moléculas en el sistema.
- ↓
- 5). Calcular la densidad en cada fase por medio de la ecuación 2.18
- ↓
- 6). Repetir los paso 4 y el 5 hasta que el sistema se encuentre en equilibrio, es decir, hasta que los valores de la densidad fluctúen alrededor de un valor promedio.
- ↓
- 7). Guardar los valores de la densidad después del equilibrio, para calcular el valor promedio de la densidad en cada una de las fases.

Tabla 2.1 Valores de las densidades de Líquido y Vapor de Octano a $T=510$ K.

	ρ_{vapor} [g/cm ³]	$\rho_{liquido}$ [g/cm ³]
Este Trabajo	0.0388 ± 0.00723	0.48189 ± 0.02008
Experimental	0.03994	0.479865

Los resultados obtenidos para mezclas de Etano con Heptano a 366 K y 20 bar de presión se muestran en las siguientes figuras, dichos resultados siguieron un procedimiento muy similar al descrito anteriormente para componente puro, con la diferencia que la presión fue fijada como parámetro de entrada al igual que la temperatura, y además, se utilizó la ecuación 2.26 para la aceptación del cambio de volumen, ya que en este caso, los cambios de volúmenes de las dos fases son independientes entre sí. En éstas simulaciones, se calcularon las fracciones molares de etano en las dos fases, durante cada CMC, al igual que las densidades de las dos fases del sistema; esto se hizo con la ecuación 2.18.

En la figura 2.10 se puede observar la variación de las fracciones molares de

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of faint, illegible text, possibly a list or a series of entries.

Bottom section of faint, illegible text, possibly a conclusion or a separate list.

Etano en las fases líquido y vapor. El promedio de cada una de ellas, esta representado por la línea recta, éstos valores de equilibrio se pueden observar en la Tabla 2.2, en donde se compararon con los valores de coexistencia de Etano-Heptano obtenidos de la ecuación de estado de Peng Robinson (sin parámetros de interacción). La variación de la densidad de las dos fases se muestra en la figura 2.11. Los valores anteriores fueron calculados usando el potencial de TraPPE [2.26].

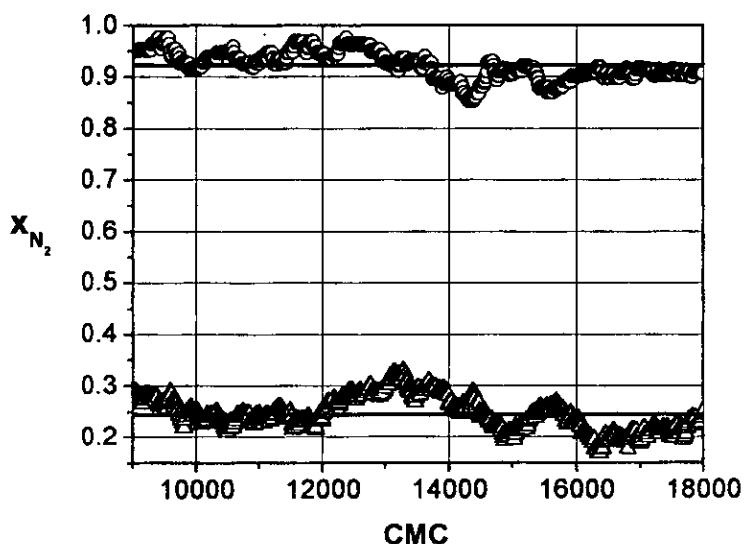


Figura 2.10 Variación de las fracciones molares de Etano-Heptano a $T=366$ K y 20 bar de presión, calculados con el método CCB MC y el potencial de Interacción de TraPPE.

Tabla 2.2 Composiciones de equilibrio para el sistema Etano-Heptano a $T=366$ K y 20 bar. Los datos de simulación con el potencial de TraPPE se están comparando con los valores obtenidos de la ecuación de estado de Peng Robinson, PR.

	X_{Etano} (Líquido)	X_{Etano} (Vapor)
Este Trabajo	0.24421 ± 0.02007	0.92623 ± 0.02182
PR	0.26000	0.94082

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second line of faint, illegible text.

2000

2000

Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page.

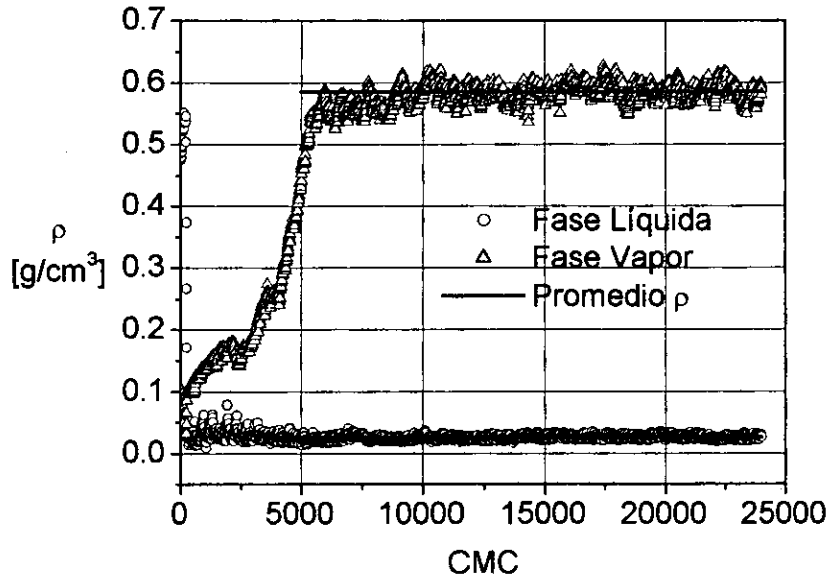


Figura 2.11 Variación de la densidad calculada en el Ensamble de Gibbs para las fases Líquido Vapor del sistema Etano-Heptano, $T=366$ K y $p=20$ bar.

Debido al interés planteado al desarrollar este trabajo, lo siguiente que se hizo fue calcular las mezclas de nitrógeno con los n-alcenos. Para el nitrógeno se usó el potencial desarrollado en [2.38], el cual es una optimización del trabajo de [2.39] y para los n-alcenos, se usaron los dos potenciales mencionados anteriormente, NERD [2.15] y TraPPE [2.26]. Una de las mezclas trabajadas fue Nitrógeno-Pentano, y la variación de la densidad de las dos fases presentes a $T=277.42$ K y $p=150$ bar se observa en la figura 2.12. De igual forma, se puede observar en la figura 2.13 la variación de la fracción molar de Nitrógeno en las dos fases y en la Tabla 2.3 aparece el promedio de dicha fracción molar, comparada con la ecuación de Estado de Peng Robinson (sin parámetros de interacción), PR.

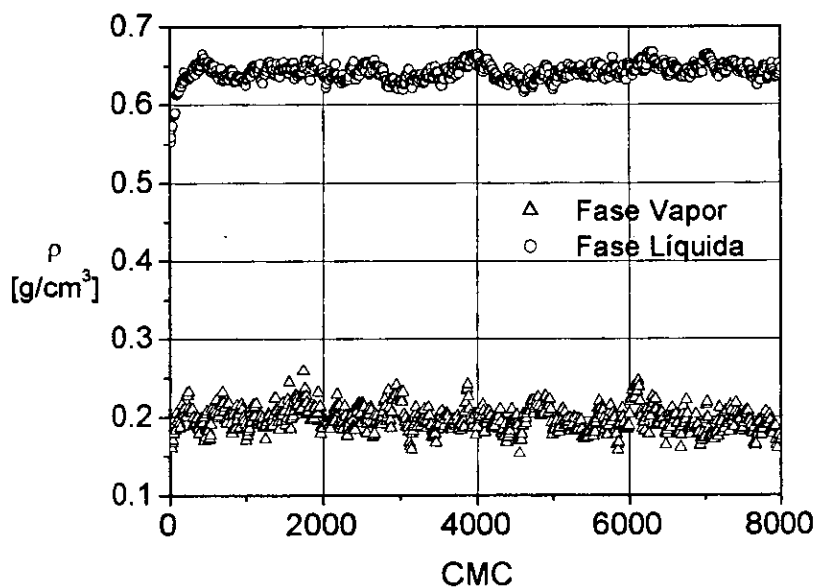


Figura 2.12 Variación de la densidad en el sistema Nitrógeno Pentano a $T=277.42\text{ K}$ y $p=150\text{ bar}$.

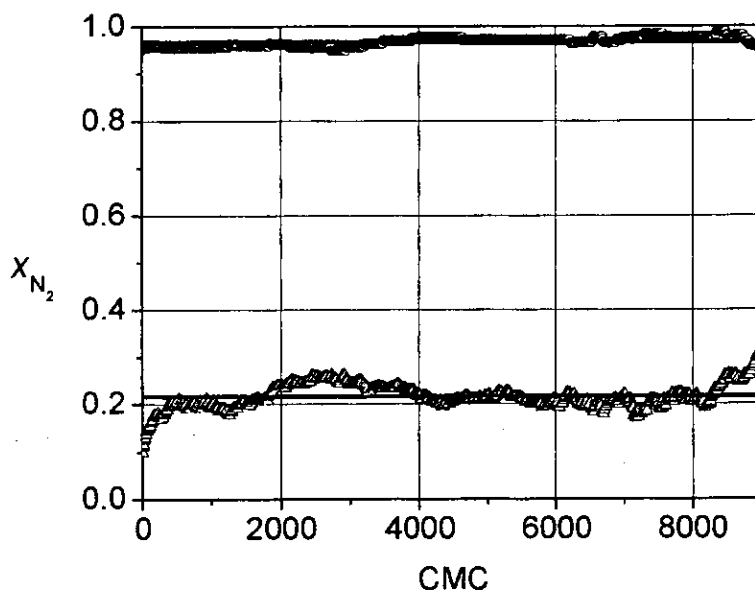


Figura 2.13 Variación de la fracción mol de Nitrógeno en las dos fases presentes en el sistema Nitrógeno-Pentano, $T=277.42$, $p=150\text{ bar}$.

Tabla 2.3 Densidades de coexistencia para el sistema Nitrógeno Pentano a $T=277.42$, $p=150$ bar, con el método CCB en el Ensemble de Gibbs y el potencial de interacción de TraPPE para alcanos.

	$X_{Nitrógeno}$ (Líquido)	$X_{Nitrógeno}$ (Vapor)
Este Trabajo	0.21696 ± 0.02729	0.97403 ± 0.00691
PR	0.2703	0.9826

2.3 TÉCNICAS PARA AHORRAR TIEMPO DE CÁLCULO

El cálculo de la energía es la parte que consume más tiempo en las simulaciones MC. En este trabajo, como en muchos otros, se consideró que la interacción entre las moléculas eran entre pares de ellas, es decir, no se tomó en cuenta el efecto ocasionado por una tercera molécula. Por tanto, al calcular la energía total de una configuración, se deben hacer $N(N - 1)$ operaciones [2.3], o sea casi N^2 cálculos de interacciones entre pares; esto es por configuración, pero debe recordarse que se necesita un gran número de configuraciones para que el sistema alcance el equilibrio y se puedan obtener los valores de las propiedades deseadas. Este problema aumenta, si se tiene en cuenta que cuando se trabaja con cadenas, N es el número de monómeros totales, es decir, al aumentar la densidad del sistema, el tiempo de cálculo de la simulación se incrementa.

Debido a que los potenciales de interacción que utilizamos tienen un radio de corte (ver capítulo 3) y además, las interacciones con las moléculas que están a una distancia mayor a la del radio de corte, no son tomadas en cuenta, varias personas han desarrollado métodos para hacer más eficiente el tiempo de cálculo durante una simulación; dichos métodos son, las listas de Verlet [2.40], el método de Celdas Unidas [2.41] y la combinación de las dos anteriores [2.42]. En este trabajo, se usó el método de Celdas Unidas, porque se observó que era más eficiente que las listas de Verlet, ya que dichas listas, debían ser actualizadas con mucha frecuencia, ocasionando un mayor

The following is a list of names and their corresponding addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column.

John Doe, 123 Main Street, New York, NY 10001
Jane Smith, 456 Elm Street, Los Angeles, CA 90001
Bob Johnson, 789 Oak Street, Chicago, IL 60601
Alice Brown, 101 Pine Street, San Francisco, CA 94101
Charlie White, 202 Cedar Street, Boston, MA 02101

3. The third part of the document is a list of names.

The following is a list of names and their corresponding addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column.

David Green, 303 Birch Street, Philadelphia, PA 19101
Eve Black, 404 Spruce Street, Washington, DC 20001
Frank Gray, 505 Willow Street, Houston, TX 77001
Grace Blue, 606 Ash Street, Phoenix, AZ 85001
Henry Red, 707 Hickory Street, Portland, OR 97201
Ivy Yellow, 808 Cypress Street, San Diego, CA 92101
Jack Purple, 909 Sycamore Street, Dallas, TX 75201
Karen Orange, 1010 Magnolia Street, Austin, TX 78701
Leo Silver, 1111 Dogwood Street, Jacksonville, FL 32201
Mia Bronze, 1212 Redwood Street, San Jose, CA 95101

The following is a list of names and their corresponding addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column.

Nora Gold, 1313 Juniper Street, Fort Worth, TX 76101
Oscar Platinum, 1414 Fir Street, Columbus, OH 43201
Pamela Silver, 1515 Hemlock Street, Indianapolis, IN 46201
Quinn Bronze, 1616 Spruce Street, Charlotte, NC 28201
Rory Gold, 1717 Cedar Street, San Antonio, TX 78201
Sara Silver, 1818 Pine Street, San Diego, CA 92101
Tina Bronze, 1919 Oak Street, Austin, TX 78701
Uma Gold, 2020 Elm Street, San Jose, CA 95101
Victor Silver, 2121 Birch Street, Dallas, TX 75201
Wendy Bronze, 2222 Spruce Street, San Antonio, TX 78201

The following is a list of names and their corresponding addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column.

Xavier Gold, 2323 Cedar Street, San Antonio, TX 78201
Yara Silver, 2424 Pine Street, San Diego, CA 92101
Zoe Bronze, 2525 Oak Street, Austin, TX 78701

tiempo de cálculo. El método de Celdas Unidas esta representado en la figura 2.14.

Como se puede ver en la figura anterior, el método consiste en dividir la caja de simulación en un número de celdas, las cuales tienen un tamaño mínimo igual al radio de corte, una vez que se ha dividido la caja, se procede a ubicar las moléculas en sus respectivas celdas. De esta manera, cuando se quiere calcular la energía de interacción de una molécula, ya no debe hacerse con las otras N-1 moléculas presentes en el sistema, solo se van a tomar en cuenta las moléculas que se encuentran en las celdas vecinas, ya que son las únicas que contribuyen a la energía, porque como se dijo anteriormente, las moléculas que se encuentren a una distancia mayor del radio de corte, no son tomadas en cuenta. La figura 2.14 fue hecha en dos dimensiones, pero las simulaciones realizadas en este trabajo son en tres dimensiones, así que el número de celdas vecinas serían 27. Como se puede observar, este método se aplica cuando se tiene un número de celdas mayor a 3, ya que con 3 celdas, se está tomando toda la caja de simulación y por tanto todas las moléculas presentes en el sistema.

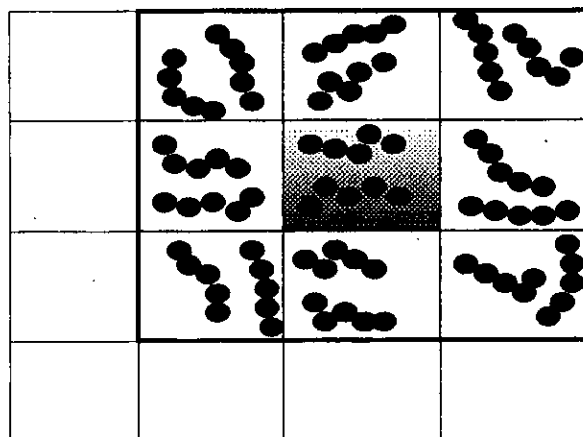


Figura 2.14 Representación del método de celdas unidas aplicado a las cadenas de los n-alcenos.

2.4 BIBLIOGRAFIA

- [2.1] Metropolis, N. y Ulam, S. The monte carlo method, *J. Am. stat. Ass.*, **44**, 335-341, (1949)
- [2.2] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. y Teller, E., Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*; **21(6)**, 1087-1092 (1953)
- [2.3] Frenkel, D.; Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, (1996)
- [2.4] Rosenbluth, N. y Rosenbluth A.W., Monte carlo simulations of the average extension of molecular chains. *J. Chem. Phys.*, **23**, 356-359, (1955)
- [2.5] Siepmann, J.I. y Frenkel, D., Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains, *Mol. Phys.*, **75(1)**, 59-70, (1992)
- [2.6] Frenkel, D., Mooji, G.C.A.M. and Smit, B., Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules, *J. Phys.:Condens. Matter*, **3**, 3053-3076, (1991)
- [2.7] De Pablo, J.J. Laso, M. and Suter, Simulation of polyethylene above and below the melting point, *J. Chem. Phys.*, **96(3)**, 2395-2403 (1992)
- [2.8] De Pablo, J.J. Laso, M. and Suter, U., Estimation of the chemical potential of chain molecules by simulation, *J. Chem. Phys.*, **96(8)**, 6157-6162 (1992)
- [2.9] De Pablo, J. J., Laso, M., Siepmann J. I. and Suter, U. W., Continuum-configurational-bias Monte Carlo simulations of long-chains alkanes, *Molec. Phys.*, **80 (1)**, 55-63, (1993).
- [2.10] De Pablo, J.J., Laso, M., and Suter, U.W., Simulation of the solubility of alkanes in polyethylene, *Macromolecules*, **26**, 6180-6183, (1993)
- [2.11] Smit, B. and Siepmann, J.I., Computer simulations of the energetics and siting of n-alkanes in zeolites, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8442-8452, (1994)
- [2.12] Rowley, R.L., *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, PTR Prentice Hall; (1994)
- [2.13] Smit, B., Karabomi, S. Y Siepmann, J.I., Computer simulations of vapor-liquid phase equilibria of n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, **102(5)**, 2126-2140 (1995)
- [2.14] De Pablo, J.J., Bonnin, M. and Prausnitz, J.M., Vapor-liquid equilibria for

- polyatomic fluids from site-site computer simulations: pure hydrocarbons and binary mixtures containing methane, *Fluid Pha. Equil.*, **73**, 187-210, (1992)
- [2.15] Nath, S. K., Escobedo, F.A. and De Pablo, J.J., On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes, *J. Chem. Phys.*, **108** (23), 9905-9911, (1998)
- [2.16] Jorgensen, W. L., Madura, J. D. and Swenson, C. J., Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638-6646, (1984)
- [2.17] McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row, (1976)
- [2.18] Tsangaris, D.M., de Pablo, J.J., Bond-bias simulation of phase equilibria for strongly associating fluids, *J. Chem. Phys.*, **101** (2), 1477-1489, (1994)
- [2.19] Smit, B., Grand canonical Monte Carlo simulations of chain molecules: adsorption isotherms of alkanes in zeolites, *Mol. Phys.*, **85** (1), 153-172, (1995)
- [2.20] Macedonia, M.D. and Maginn, E.J., A biased grand canonical Monte Carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models, *Mol. Phys.*, **96** (9), 1375-1390, (1999)
- [2.21] Wood, W. W., NpT-ensemble Monte Carlo calculations for the hard disk fluid, *J. Chem. Phys.*, **52**, 729-741, (1970).
- [2.22] Hill, T.L., *An introduction to statistical thermodynamics*, Dover Publications, Inc, New York, (1986).
- [2.23] Binder, K., Heermann, D.W., *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Third Edition, Springer, (1997)
- [2.24] Wood, W.W. and Parker, F.R., Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature, *J. Chem. Phys.*, **27**, 720-733, (1957)
- [2.25] Laso, M., De Pablo, J.J., and Suter, U.W., Simulation of phase equilibria for chain molecules, *J. Chem. Phys.*, **97**(4), 2817-2819, (1992).
- [2.26] Martin, M. G. y Siepmann, J.I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-alkanes, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2569-2577, (1998)
- [2.27] Canjar, L.W. y Menning, F.S., *Thermodynamic properties and reduced correlations for gases*, Gulf, Houston, (1967)
- [2.28] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, editado por R. H. Perry y D. Green McGraw- Hill, (1984)
- [2.29] Panagiotopoulos, A.Z., Direct determination of phase coexistence properties of

- fluids by Monte Carlo in a new ensemble, *Molec. Phys.* **61**, 813-826, (1987)
- [2.30] Panagiotopoulos, A.Z., Quirke, N., Stapleton, M. and Tildesley, D.J., Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble. Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria, *Molec. Phys.*, **63**, 527-545, (1988)
- [2.31] Smit, B., De Smedt, PH., Frenkel, D., Computer Simulations in the Gibbs Ensemble, *Molec. Phys.*, **68** (4), 931-950, (1989)
- [2.32] Smit, B., Frenkel, D., Calculation of the Chemical Potential in the Gibbs Ensemble, *Molec. Phys.*, **68** (4), 951-958, (1989)
- [2.34] Smit, B., Phase diagrams of Lennard-Jones fluids, *J. Chem. Phys.*, **96** (11), 8639-8640, (1992)
- [2.35] Canavos, G.C., Probabilidad y Estadística, Aplicaciones y Métodos, McGraw Hill, España, (1988)
- [2.36] Rock, P.A., Thermodynamics, Principles and Applications, The Macmillan Company, (1969).
- [2.37] Mooji, G.C.A.M., Frenkel, D., and Smit, B., Direct Simulation of phase equilibria of chain molecules, *J. Phys.:Condens. Matt*, **4**, L255-L259, (1992).
- [2.38] Rivera R., J.L., Tesis de Maestría titulada "Simulación de Mezclas de Nitrógeno e Hidrocarburos", Universidad Autónoma Metropolitana, UAM, México, (1999).
- [2.39] Cheung, P.S.Y. y Powles, J.G., The properties of liquid Nitrogen IV, A Computer Simulation, *Molec. Phys.*, **30**, 921, (1975).
- [2.40] Verlet, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.*, **159**:98-103, (1967).
- [2.41] Hockney, R.W. and Eastwood, J.W., Computer simulations using particles, McGraw -Hill, New York, (1981).
- [2.42] Auerbach, D.J., Paul, W., Lutz C., Bakker, A.F., Rudge, W.E., and Abraham, F.F., A special purpose parallel computer for molecular dynamics: motivation, design, implementation and application. *J. Phys. Chem.*, **91**: 4881-4890, (1987).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of a document.

Bottom section of faint, illegible text, possibly a conclusion or a separate paragraph.

POTENCIALES DE INTERACCIÓN

Las interacciones moleculares permiten calcular las propiedades de líquidos, sólidos o gases, ya que por medio de ellas se puede obtener la energía potencial del sistema, U , la cual es reemplazada en las funciones de aceptación que vimos en el capítulo anterior. Esta función es a menudo representada por la siguiente expresión:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} \Delta u_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots + \Delta u_{123\dots N}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (3.1)$$

donde r_k es la coordenada del vector del sitio de interacción k , N es el número total de sitios de interacción, u_{ij} es la energía potencial de pares entre los sitios i y j . El primer término de la ecuación 3.1 es la sumatoria sobre todos los pares. Δu_{ijk} es la contribución adicional a la suma de pares, debido a la presencia de un tercer cuerpo. De la misma manera, los efectos ocasionados por cuatro o más cuerpos están incluidos en la ecuación.

Aunque el término en el cual se va a truncar la ecuación 3.1 depende de la densidad del sistema [3.1], muchas aplicaciones de la mecánica estadística asumen

que los efectos de tres o más cuerpos son despreciables, y por tanto, solo toman en cuenta las interacciones de pares. Con base en lo anterior, la ecuación 3.1 se reduce a:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u_{ij}(r_i, r_j) \quad (3.2)$$

Esta consideración se conoce como aditividad de pares y aunque no es exacta, produce buenos resultados para sistemas a condiciones normales. Es por esto, que se espera que a medida que aumenta la densidad, las propiedades obtenidas con esta consideración se vean afectadas, ya que se hace más fuerte la influencia de otros cuerpos. En los sistemas estudiados en este trabajo, sólo usamos el primer término de la ecuación.

Las interacciones moleculares que mencionamos anteriormente sólo describen las interacciones entre los átomos de diferentes moléculas. Existe otro tipo de interacción para describir las energías de vibración del enlace entre átomos de una molécula, así como también aquellas energías generadas por los ángulos de flexión y de torsión presentes en la misma, denominada Interacción Intramolecular.

3.1 POTENCIAL INTERMOLECULAR

Para alcanos se considera que las interacciones entre los diferentes sitios de las moléculas, son de tipo Lennard-Jones (LJ). La energía potencial intermolecular entre dos moléculas i y j , teniendo cada una m_i y m_j sitios de interacción, respectivamente, está representada por la figura 3.1. Dicha energía potencial es calculada con la siguiente relación:

$$u_{ij}(r_i, r_j) = \sum_k^{m_i} \sum_l^{m_j} 4\epsilon_{ij}^{kl} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{kl}}{r_{ij}^{kl}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{kl}}{r_{ij}^{kl}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

donde k y l corresponden a los sitios de interacción localizados en las moléculas i y j , respectivamente. (Los valores kl en la ecuación 3.6 son índices, no exponentes). r_{ij} es la separación entre los segmentos i y j .

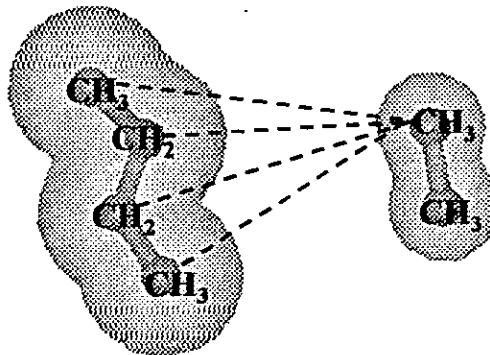


Figura 3.1 Interacciones sitio a sitio entre uno de los m_i sitios de una Molécula de Etano y los m_j sitios de una molécula de Butano.

Para las mezclas binarias, se utilizaron las reglas de mezclado de Lorentz Berthelot (LB), la cual es apropiada cuando los átomos tienen tamaño similar y aproximadamente el mismo potencial de ionización [3.1]. Además, de Pablo et. al.[3.10] demostraron que la regla de mezclado aritmética para sigma (como en la ecuación 3.4), produce mejores resultados para alcanos, comparada con la regla de mezclado geométrica, expresada en la ecuación 3.5.

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad \text{y} \quad \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2} \quad (3.5)$$

3.2 POTENCIAL INTRAMOLECULAR

Adicionales a las contribuciones de las interacciones intermoleculares, la energía potencial de un alcano tiene también contribuciones de las interacciones intramoleculares. Dicho potencial intramolecular se podría dividir en dos tipos, las interacciones ocasionadas por los enlaces de la molécula, u^{enl} , y aquellas generadas de la interacción entre átomos que se encuentran a una distancia mayor de 3 enlaces, $u^{LJ 1-5}$ [3.5]. La energía de enlace es la suma de las contribuciones internas de la molécula, tales como la energía de vibración (l) del enlace C-C, la energía debida al ángulo de flexión (θ) y al ángulo de torsión (ϕ):

$$u^{enl}(l, \theta, \phi) = u(l) + u(\theta) + u(\phi) \quad (3.6)$$

Por tanto, la energía intramolecular estaría dada como:

$$U_{int ra} = u^{enl}(l, \theta, \phi) + u^{LJ 1-5}(r) \quad (3.7)$$

3.2.1 Energía potencial de Vibración

La distancia de enlace entre dos átomos i y j (ver figura 3.2) usualmente se mantiene rígida o restringida por un potencial armónico:

$$u_{vib}(l) = \frac{k_l}{2}(l - l_0)^2 \quad (3.8)$$

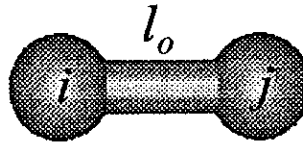


Figura 3.2 Modelo para la vibración del enlace

donde k_l es la constante de fuerza de estiramiento y l_0 es la longitud de enlace de referencia. Usualmente se conoce a l_0 como la longitud de enlace de equilibrio, lo cual puede ser malentendido, ya que l_0 es el valor que toma el enlace para que el potencial de vibración sea igual a cero, mientras que la longitud de enlace de equilibrio es el valor del enlace en la estructura de mínima energía [3.15].

3.2.1 Energía potencial de Flexión

La desviación de los ángulos de sus valores de referencia se describe también por medio de la ley de Hooke o el potencial armónico:

$$U_{flexion}(\theta) = \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.9)$$

donde k_{θ} es una constante de fuerza y θ_0 es el ángulo de referencia. Dicho ángulo θ está representado en la figura 3.3.

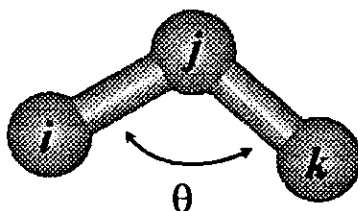


Figura 3.3 Modelo del ángulo de Flexión.

3.2.3 Energía Potencial de Torsión

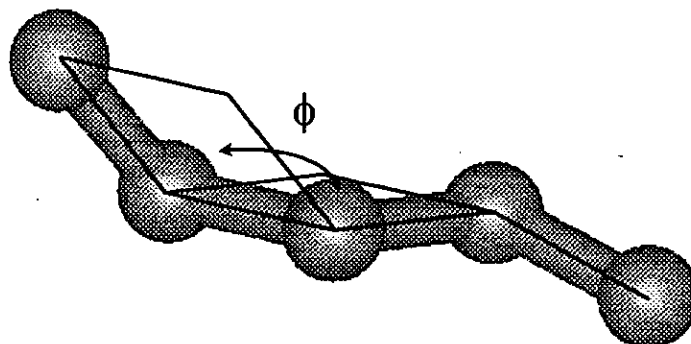


Figura 3.4 Representación del ángulo de torsión, ϕ .

Además de la vibración de las distancias de enlace C-C y de los ángulos de flexión, las cadenas de alcanos presentan energías debidas al ángulo de torsión, ϕ , como se ve en la figura 3.4. En este trabajo, usamos el potencial de torsión de Jorgensen et al. [3.5] para hidrocarburos lineales:

$$u(\phi) = V_0 + V_1(1 + \cos \phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1 + \cos 3\phi) \quad (3.10)$$

donde V_0 , V_1 , V_2 , V_3 son constantes obtenidas de cálculos de mecánica molecular.

3.2.4 Interacciones Lennard-Jones 1-5

Las cadenas de alcanos con 5 o más monómeros presentan este tipo de interacción, como se observa en la figura 3.5, tratadas con el mismo potencial de corto alcance (Lennard Jones) [3.5].

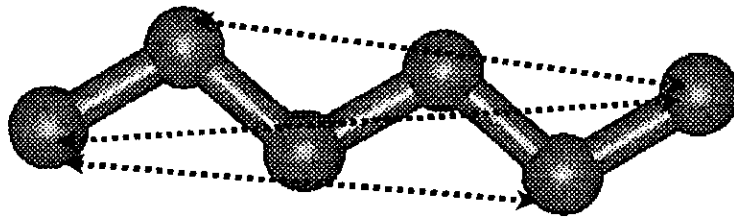


Figura 3.5 Interacciones entre los átomos separados por mas de tres enlaces.

3.3 POTENCIALES TRUNCADOS

En este trabajo usamos un potencial de corto alcance (Lennard-Jones), lo que significa que la energía de una partícula está dominada por las interacciones de sus vecinos más cercanos, aquellos que se encuentren a una distancia menor de un radio de corte, r_C y que el error involucrado al no considerar las partículas que se encuentran a una distancia mayor es pequeño [3.13]. La corrección del error generado por esta consideración debe calcularse por medio de la siguiente relación [3.10]:

$$U_{corr} = 2\pi N\rho \sum_i \sum_k x_i x_k \int_{r_c}^{\infty} g_{ik} u_{ik}(r) r^2 dr \quad (3.11)$$

donde N es el número de moléculas totales, ρ es la densidad del sistema, i y k denotan los componentes de una mezcla, x_i y x_k denotan sus respectivas fracciones molares. Para evaluar la ecuación 3.12 se asume que la función radial de distribución es 1 para distancias mayores al radio de corte [3.1]. Es importante notar que la ecuación 3.12 calcula las interacciones entre las moléculas a partir de la suma de las interacciones entre los sitios de las mismas [3.10]. El r_c para alcanos es igual a 13.8 Å [3.9].

3.4 PARÁMETROS DE LOS POTENCIALES INTERMOLECULARES PARA ALCANOS Y NITRÓGENO

El nitrógeno se simuló como dos átomos de Nitrógeno unidos a una distancia de enlace de 1.0897 Angstroms:

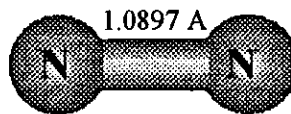


Figura 3.6 Modelo de Nitrógeno

Los valores del potencial de Lennard Jones para Nitrógeno fueron reportados por Cheung et al. [3.14] para fase líquida:

$$\sigma = 3.31 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad \epsilon / k_B = 37.30 \text{ K}$$

los cuales fueron ajustados para reproducir las propiedades termodinámicas de la fase líquida. Posteriormente, Rivera et al. [3.16] ajustaron los parámetros de Cheung para reproducir las densidades de coexistencia líquido-vapor y obtuvieron los parámetros que usamos en este trabajo

$$\sigma = 3.31 \overset{\circ}{\text{A}} \quad \text{y} \quad \varepsilon / k_B = 36.00 \text{ K}$$

Los n-alcenos son moléculas no polares, cadenas que están compuestas por dos tipos de segmentos, grupos metil y metileno. Se han hecho diferentes aproximaciones con el fin de dividir los alcanos en sitios de interacción. La primera de ellas se basa en tratar cada hidrógeno y cada carbono como sitios de interacción [3.2]. La segunda aproximación se basa en unir cada carbono con los hidrógenos que están enlazados a él y tomar éstos como un sitio de interacción, de tal manera, que tendremos sitios de CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C , que se conocen como pseudoátomos. Esta aproximación es mejor que la primera para simular el estado sólido [3.3] y además, reduce el número de sitios de interacción en un factor de 3, consumiendo menos tiempo de cálculo. Otra alternativa se basa en usar potenciales anisotrópicos (NO usa simetría esférica), centrados en el átomo de carbono [3.4]. En este trabajo se usó la segunda aproximación, la cual se conoce como átomo unido, la cual se ve representada en la figura 3.7.

Para los alcanos se han desarrollado varios trabajos con el fin de estimar los parámetros de Lennard Jones usados en la ecuación 3.3. Uno de ellos es el modelo conocido como OPLS (Optimized potentials for liquids simulations) de Jorgensen et al. [3.5], el cual fue parametrizado usando simulación Monte Carlo en un ensamble Isobárico-Isotérmico (NpT), para predecir densidades de líquido y calores de vaporización de alcanos cortos ($< C_7$) a presión atmosférica. Posteriormente, Siepmann, Karaborni y Smit (SKS) usaron el método 'Configurational Bias' Monte Carlo en el Ensamble de Gibbs, con el fin de calcular las curvas de coexistencia Líquido-Vapor de n-alcenos, desde 5 hasta 48 Carbonos [3.6-3.8]. Ellos encontraron que el campo de fuerza OPLS sobrestimaba las temperaturas críticas de los n-alcenos y por tanto, propusieron un campo de fuerza denominado SKS [3.7], el cual daba mejores resultados para alcanos medianos y largos, sin embargo, el campo de fuerza SKS

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second section of faint, illegible text.

Third section of faint, illegible text.

Fourth section of faint, illegible text.

Fifth section of faint, illegible text.

Sixth section of faint, illegible text.

Seventh section of faint, illegible text.

Eighth section of faint, illegible text at the bottom of the page.

sobrestima las temperaturas críticas de alcanos cortos. Otro modelo, es el campo de fuerza TraPPE (Transferable potentials for phase equilibria) [3.3], el cual está basado en cálculos de equilibrio líquido vapor, al igual que el SKS. Otro campo de fuerza desarrollado es el NERD [3.9], el cual produce buenos resultados de las densidades de equilibrio de alcanos que van desde C_2 a C_{16} . En este trabajo se utilizaron tres campos de fuerza para los n-alcanos, OPLS, TraPPE [3.3] y NERD[3.9]. En la tabla 3.1 aparecen listados los parámetros de dichos campos de fuerza.

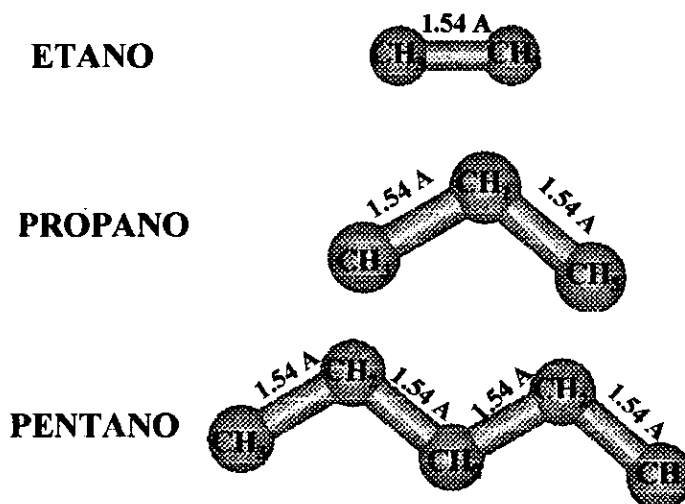


Figura 3.7 Modelo pseudoátomo para alcanos lineales.

La mayoría de los campos de fuerza que se han mencionado hasta ahora, no toman en cuenta el potencial de vibración, ya que consideran que la distancia de enlace C-C es 1.53 Angstroms (modelo OPLS [3.5]) ó 1.54 Angstroms (modelos SKS [3.7] y TraPPE [3.3]). El campo de fuerza de NERD [3.9], sí toma en consideración la variación de la distancia de enlace, utilizando la función cuadrática del potencial de vibración (ver ecuación 3.8), con $k_f=96500 \text{ K/ Angstroms}^2$ y $l_o=1.54 \text{ Angstroms}$.

Los alcanos se simularon con la función cuadrática de Van der Ploeg and Berendsen [3.11] para el ángulo de flexión, con la constante de fuerza, $k_\theta=62500 \text{ K/rad}^2$ y el ángulo de equilibrio, $\theta_o=114^\circ$. El valor de este ángulo fluctúa entre

$$0 \leq \theta \leq 180^\circ$$

En la figura 3.8 se muestra este potencial en función del ángulo de flexión. En el trabajo de Laso et. al. [3.12] para alcanos, se asumió el ángulo θ constante, con un valor de 112° [3.12], obteniéndose buenos resultados para alcanos lineales, pequeños (hasta C_{15}) a densidades moderadas. Posteriormente, Nath et al. [3.9] incluyeron el potencial de flexión para la obtención del equilibrio de alcanos más largos (hasta C_{48}).

Tabla 3.1 Comparación de los parámetros de Lennard-Jones de los campos de fuerza OPLS [3.5], SKS [3.7], TraPPE [3.3] y NERD [3.9] para alcanos lineales.

pseudoátomo	OPLS		SKS		TraPPE	
	$\epsilon/k_B[K]$	$\sigma \left[\overset{\circ}{\text{Å}} \right]$	$\epsilon/k_B[K]$	$\sigma \left[\overset{\circ}{\text{Å}} \right]$	$\epsilon/k_B[K]$	$\sigma \left[\overset{\circ}{\text{Å}} \right]$
CH_4	147.9	3.73	-	-	148	3.73
CH_3 (etano)	104.1	3.775	114	3.93	98	3.75
CH_3 (n-alcano)	88.1	3.905	114	3.93	98	3.75
CH_2	59.4	3.905	47	3.93	46	3.95

pseudoátomo	NERD	
	$\epsilon/k_B[K]$	$\sigma \left[\overset{\circ}{\text{Å}} \right]$
CH_4	-	-
CH_3 (etano)	100.6	3.825
CH_3 (propano)	102.6	3.857
CH_2 (propano)	45.8	3.93
CH_3 (n-alcanos > C_3)	104	3.91
CH_2 (n-alcanos > C_3)	45.8	3.93

Para el potencial de torsión se utilizaron las constantes de Jorgensen et al [3.5], las cuales tienen los siguientes valores:

$$V_0 = 0$$

$$V_1 = 355.04 K$$

$$V_2 = -68.19 K$$

$$V_3 = 701.32 K$$

En la figura 3.9 se muestra la variación de este potencial con el ángulo de torsión.

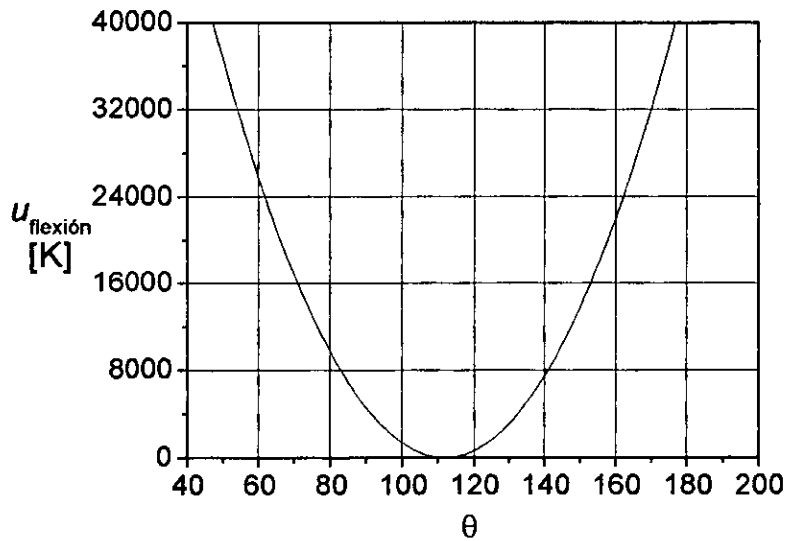


Figura 3.8 Función de energía potencial del ángulo de flexión.

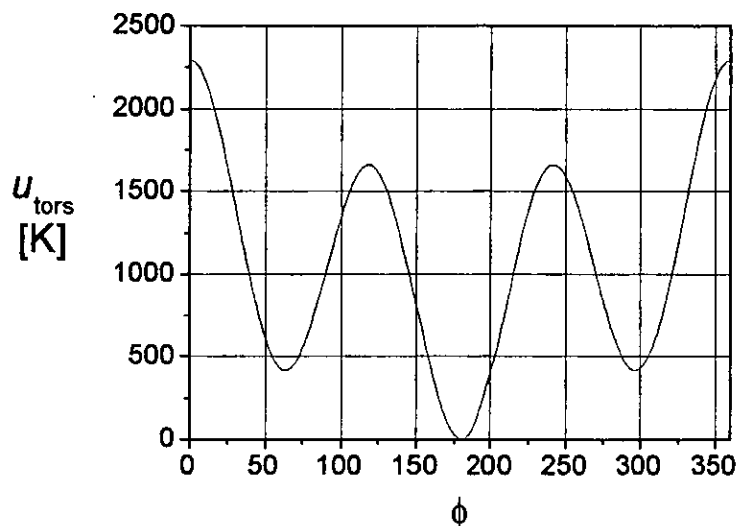


Figura 3.9 Función de energía potencial del ángulo de torsión para alcanos lineales

3.5 BIBLIOGRAFÍA

- [3.1] Rowley, R.L., Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations, PTR Prentice Hall; (1994).
- [3.2] Williams, D.E., *J. Chem. Phys.*, **47**, 4680, (1967).
- [3.3] Martin, M. G. y Siepmann, J.I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-alkanes, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2569-2577, (1998).
- [3.4] Rodger, P.N., Stone, A. J., Tildesley, D. J., *Molec. Simul.*, **8**, 145, (1992).
- [3.5] Jorgensen, W. L., Madura, J. D. and Swenson, C. J., Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638-6646, (1984)
- [3.6] Siepmann, J.I., Karaborni, S., Smit, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6454, (1993).
- [3.7] Siepmann, J.I., Karaborni, S., Smit, B. *Nature*, **365**, 330, (1993).
- [3.8] Smit, B., Karaborni, S., Siepmann, J.I., *J. Chem. Phys.*, **102**, 2126, (1995).

-
- [3.9] Nath, S. K., Escobedo, F.A. and De Pablo, J.J., On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes, *J. Chem. Phys.*, 108 (23), 9905-9911, (1998).
- [3.10] De Pablo, J.J. and Prausnitz, J.M., Phase Equilibria for fluid mixtures from Monte Carlo simulation, *Fluid Pha. Equil.*, 53, 177-189, (1989).
- [3.11] Van der Ploeg, P., and Berendsen, H.J.C., *J. Chem. Phys.*, 76, 3271. (1982).
- [3.12] Laso, M., De Pablo, J.J., and Suter, U.W., Simulation of phase equilibria for chain molecules, *J. Chem. Phys.*, 97(4), 2817-2819, (1992).
- [3.13] Frenkel, D.; Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, (1996).
- [3.14] Cheung, P.S.Y. y Powles, J.G., The properties of Liquid Nitrogen IV. A Computer Simulation, *Molec. Phys.*, 30, 921, (1975).
- [3.15] Leach, A. R., *Molecular Modelling*, Longman, (1996).
- [3.16] Rivera, J.L., Alexandre, J., Nath, S.K., y De Pablo, J.J., Thermodynamic and transport properties of nitrogen and butane mixtures. *Molec. Phys.*, 98, 98, 43-55, (2000).

RESULTADOS

En este trabajo se desarrolló el algoritmo para reproducir propiedades de alcanos lineales por medio de la técnica "Configurational Bias" (CB) Monte Carlo (MC), aplicada a los ensambles Isobárico-Isotérmico (NpT) y Gibbs (EG). Estos resultados se compararon con datos experimentales y curvas de equilibrio generadas por la ecuación de estado de Peng Robinson. Inicialmente se obtuvieron las densidades de líquido de alcanos lineales, desde Etano a Decano, con el potencial de interacción OPLS [4.1] y NERD [4.2]. Posteriormente, se calcularon los puntos de las curvas de coexistencia de alcanos puros, utilizando el campo de fuerza de NERD [4.2] y finalmente se hicieron mezclas de alcanos con nitrógeno con el fin de obtener sus composiciones de equilibrio, con los potenciales de NERD [4.2] y TraPPE [4.7].

4.1 SIMULACIONES MONTE CARLO

4.1.1 Simulaciones NpT

Estas simulaciones se realizaron con sistemas de 200 moléculas de alcanos, contenidas en una caja cúbica. Se observó que las condiciones periódicas afectan los resultados de la simulación si el tamaño de la caja es pequeño comparado con el radio

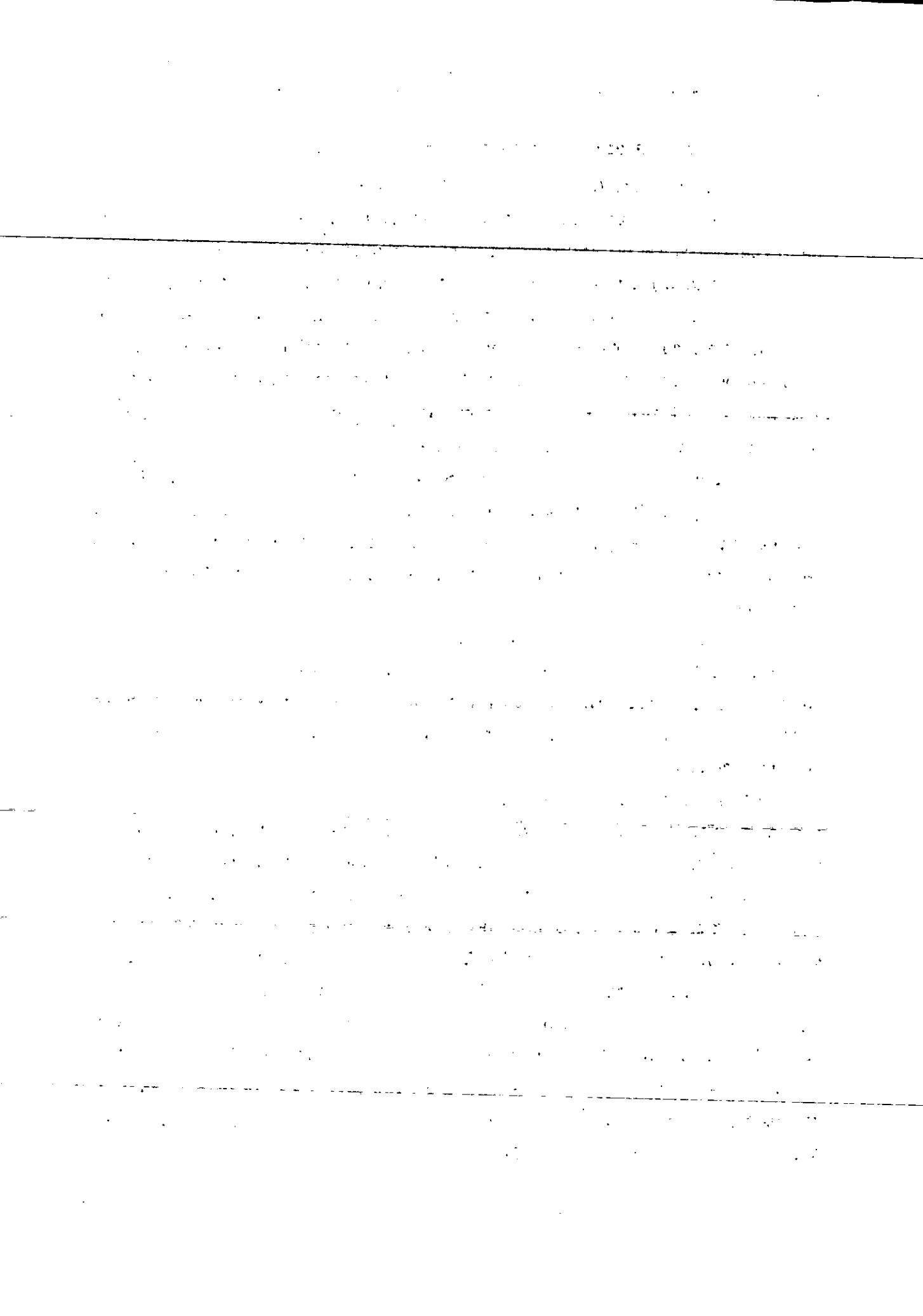
de corte, r_c , debido a las energías de interacción que no son tomadas en cuenta en la corrección del potencial (ver ecuación 3.11). Por tanto, el número de moléculas consideradas depende de la densidad de la fase simulada y de los efectos del tamaño de la caja de simulación. Se realizaron un máximo de 10,000 ciclos de simulación, donde cada ciclo consistió de tres tipos de movimientos: (1) N intentos de desplazar las cadenas de alcanos, manteniendo su estructura interna, (2) N intentos de regenerar cadenas de alcanos, por medio del método CB MC (ver Capítulo 2) y (3) 1 intento de cambio de volumen. La distancia para el desplazamiento del alcano, así como también el cambio de volumen, (ΔV) de la caja, fueron escogidos de tal manera que se produjera un 50% de aceptación en cada uno de ellos.

Como vimos anteriormente, el método CB MC se aplica en la regeneración de las cadenas a partir de un monómero seleccionado al azar, en este trabajo se utiliza k posiciones de muestreo para los alcanos, donde k es el número de monómeros de la cadena de alcano y de esta manera obtuvimos una aceptación del 30% para este movimiento.

Para los alcanos desde Etano a Decano, se usaron los potenciales de interacción OPLS [4.1] y NERD[4.2] y los resultados obtenidos en este trabajo se compararon con datos experimentales y de simulación. En el modelo OPLS se considera constante la distancia C-C, mientras que en NERD, está restringida por un potencial armónico (ecuación 3.8).

Las interacciones intermoleculares fueron truncadas de acuerdo al radio de corte que se ha utilizado en trabajos con alcanos [4.2], el cual es 13.8 Angstroms y se calculó la corrección analítica del potencial de Lennard-Jones para distancias mayores a ésta.

La figura 4.1 muestra la variación de la densidad de Butano a condiciones de líquido saturado usando el potencial OPLS, obtenida con el ensamble NpT; en este ensamble el volumen varía en cada Ciclo Monte Carlo (CMC), como se puede ver en la figura 4.2. En las figuras 4.1 y 4.2, la densidad y el volumen llegan a sus valores de equilibrio, en pocos CMC, debido a que se está muestreando mejor el espacio de fase con la técnica CB MC. En la Tabla 4.1 se observan los valores obtenidos en este trabajo para el volumen y la densidad como $V(ET)$ y $\rho(ET)$, respectivamente, y se puede ver que son consistentes con los de Jorgensen et al. [4.1] y muy cercanos a los valores experimentales, ($V(Exp)$, $\rho(Exp)$) [4.3].



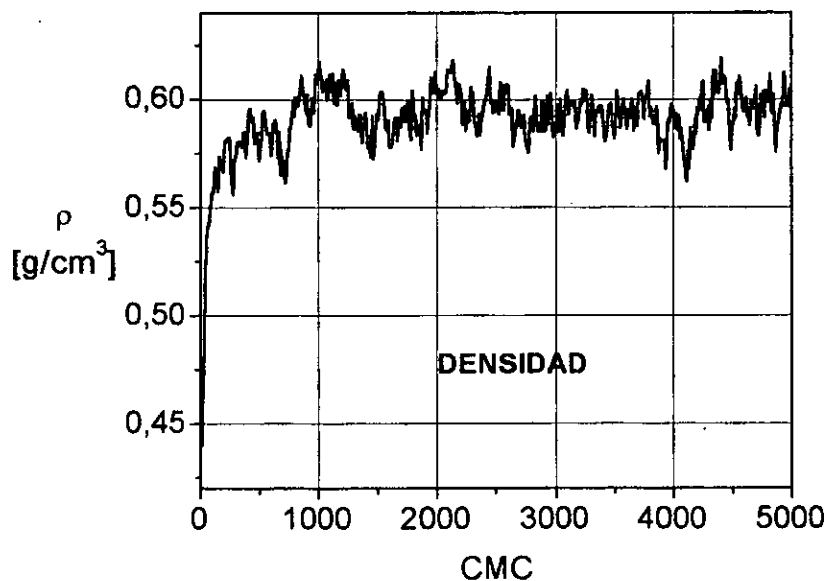


Figura 4.1 Variación de la densidad para el sistema de 200 moléculas de Butano a 273K, modelo OPLS.

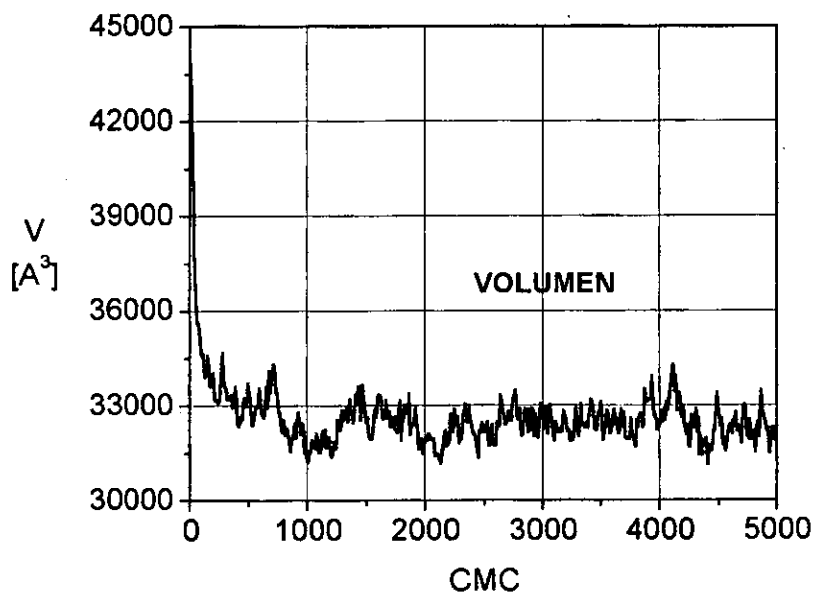


Figura 4.2 Variación del Volumen de la caja de Simulación para el Butano a condiciones de líquido saturado, $T=273$ K, modelo OPLS.

Tabla 4.1 Volúmenes y densidades para n-butano.

Alcano	T[K]	V(ET)	$\sigma(V)$	V(4.1)	V(Exp)	$\rho(ET)$	$\sigma(\rho)$	$\rho(4.1)$	$\rho(Exp)$
n-butano	273	162,8	2,55	162,9	160,3	0,592	0,009	0,592	0,602
n-butano	298	169,3	3,1	168,7	168,4	0,569	0,010	0,572	0,573

$V [A^3]$, $\rho [g/cm^3]$, $p=1 atm$.

Además, como se ve en las figuras 4.1 y 4.2 y en la Tabla 4.1, los valores fluctúan muy cerca de su valor promedio y por tanto las desviaciones estándar del volumen ($\sigma(V)$) y de la densidad ($\sigma(\rho)$) son bajas.

Lo segundo que hicimos con el ensamble NpT fue calcular las densidades de líquido con el potencial de NERD [4.2] y compararlas con los resultados de simulación de Nath et. al.[4.2]. En las figuras 4.3 – 4.5 se muestran algunas variaciones de la densidad para estos sistemas y en la tabla 4.2 se puede ver que nuestros resultados están muy cercanos a los valores simulados [4.2] y a los datos experimentales [4.4] y [4.5].

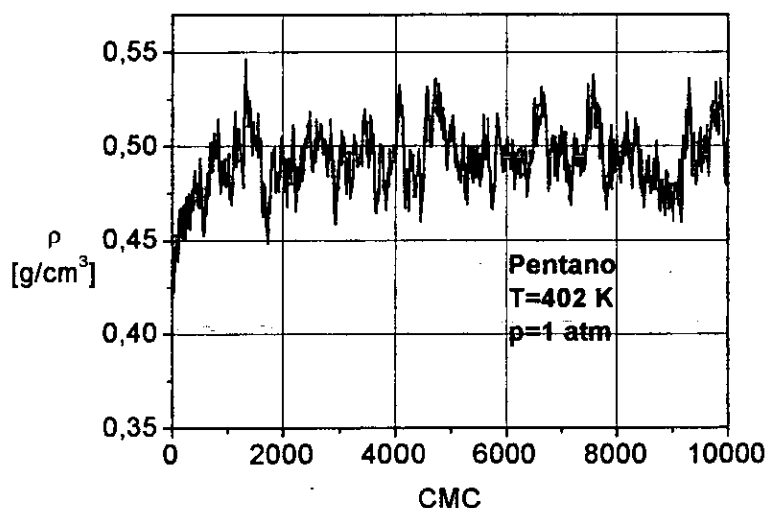


Figura 4.3 Equilibración de la densidad de un sistema de 200 cadenas de Pentano a $T=402 K$, simulado por el método CB MC y el potencial de NERD.

Tabla 4.2. Resultados de las simulaciones NpT para alcanos puros de diferente tamaño a 1 atm de presión, empleando el potencial de NERD y el método CB MC.

Líquido	Temperatura (K)	Densidad [g/cm^3]		
		Experimental	Simulación [Nath et. al.]	Simulación [Este Trabajo]
Etano	280.8	0.393	0.381	0.370 ± 0.012
Propano	340	0.417	0.428	0.413 ± 0.023
Butano	360	0.488	0.487	0.485 ± 0.015
Pentano	402	0.493	0.494	0.493 ± 0.017
Hexano	430	0.515	0.506	0.508 ± 0.022
Octano	490	0.509	0.508	0.503 ± 0.030
Decano	480	0.576	0.570	0.581 ± 0.022

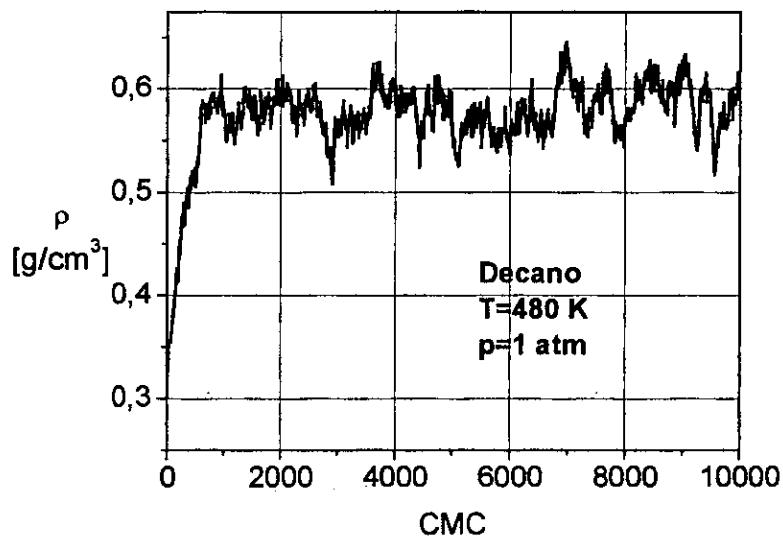


Figura 4.4 Equilibración de un sistema de 200 moléculas de Decano a $T=480$ K, simulados con el método CB MC

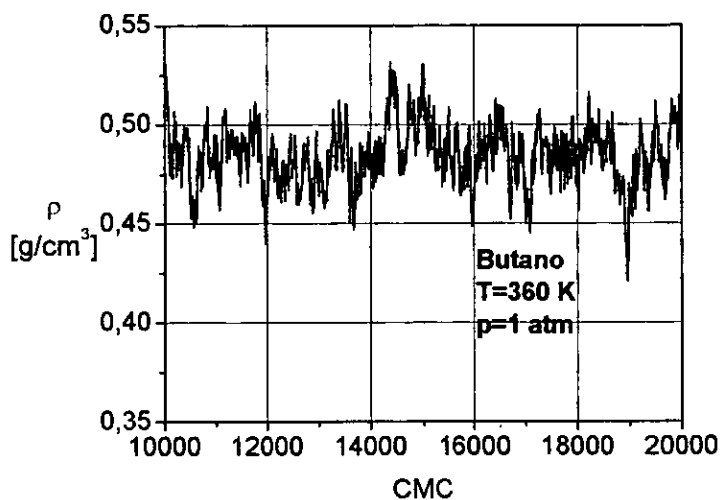


Figura 4.5 Variación de la densidad de un sistema de 200 moléculas de Butano a $T=360$ K y 1 atm, por el método CB EG.

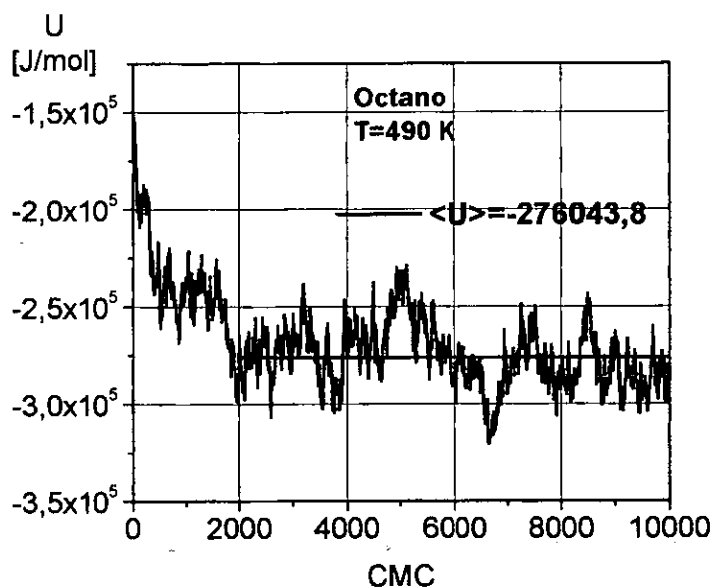


Figura 4.6 Equilibración de la energía interna U de un sistema de Octano a 490 K, calculado con el método CB en el Ensemble NpT .

Como se explicó en el Apéndice A, la energía interna, U , es otra propiedad macroscópica que puede ser calculada de los ensambles, como un promedio de las energías potenciales de cada configuración. En la figura 4.6 se observa la energía potencial calculada en cada Ciclo Monte Carlo y el promedio corresponde a la energía interna del sistema de Octano a 490 K.

4.1.2 Simulaciones en el Ensamble de Gibbs

Las simulaciones en este ensamble también se realizaron en ciclos, pero cada ciclo tiene ahora cuatro tipos de movimientos: los tres presentes en el NpT y (4) N_{int} intentos de intercambiar moléculas entre las dos fases, donde N_{int} varía entre 1%N-10%N [4.6], dependiendo de la temperatura del sistema (N es el número total de moléculas de la simulación), ya que a temperaturas altas, la probabilidad de intercambio (ver ecuación 2.28) es relativamente alta y no permite que el número de moléculas en una fase se equilibren, generando resultados erróneos.

4.1.2.1 Alcanos puros

Las simulaciones de alcanos puros empezaron con configuraciones generadas al azar, a la temperatura del sistema y con 120-300 moléculas de alcanos, contenidas en una caja cúbica. Inicialmente, se aplicó el ensamble de Gibbs para obtener curvas de coexistencia líquido-vapor de alcanos desde Etano hasta Decano, con el potencial de interacción de NERD [4.2]. Estos valores fueron comparados con resultados publicados de simulación (Nath et. al [4.2]) utilizando el mismo potencial y con datos experimentales [4.4] y [4.5].

Los valores de la densidad de equilibrio son el promedio de la densidad, calculado después de la equilibración (ver ecuación 2.18). En la figura 4.7 podemos ver las densidades de las dos fases presentes en el sistema de Etano puro a 230 K y 1 atm, observamos que este promedio sólo se puede tomar a partir del Ciclo 15000, es de esperarse que si hacemos mas corridas, se obtenga una mejor aproximación desde el punto de vista estadístico, ya que se van a tener más puntos para tomar el promedio,

pero como se puede ver en la figura 4.7, la desviación estándar es muy pequeña y por tanto el promedio calculado es bastante bueno.

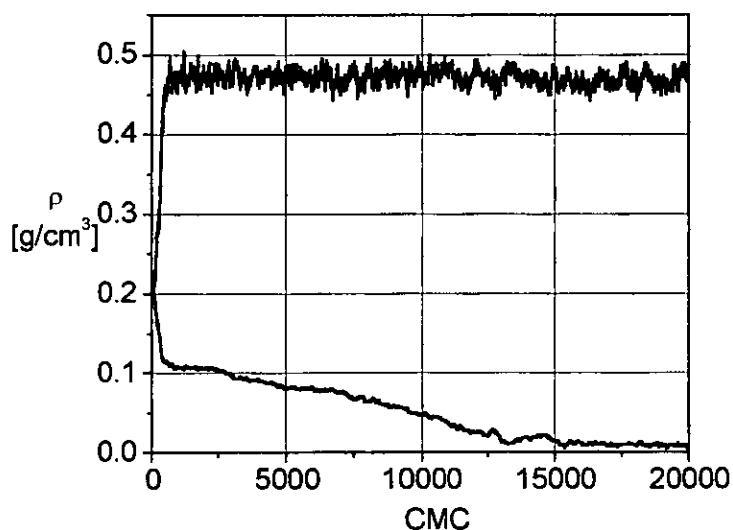


Figura 4.7 Equilibración de la densidad de Etano puro calculado en el Ensamble de Gibbs por el método CB a $T=230$ K.

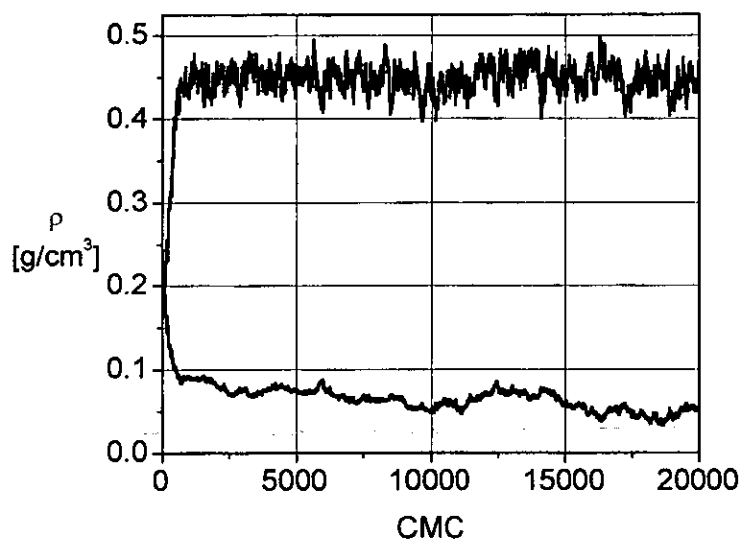


Figura 4.8 Equilibración de la densidad de un sistema de 250 moléculas de Propano por el método CB Ensamble de Gibbs (EG), $T=330$ K.

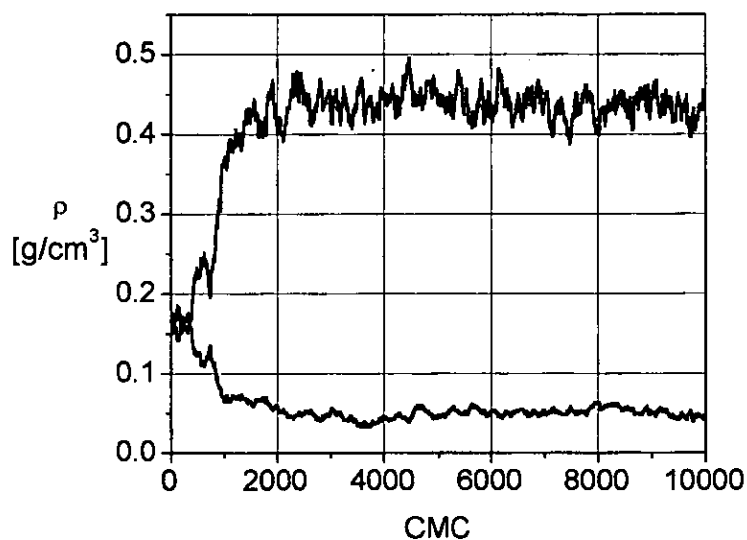


Figura 4.9 Equilibración de un sistema de 300 moléculas de Pentano a $T=440$ K.

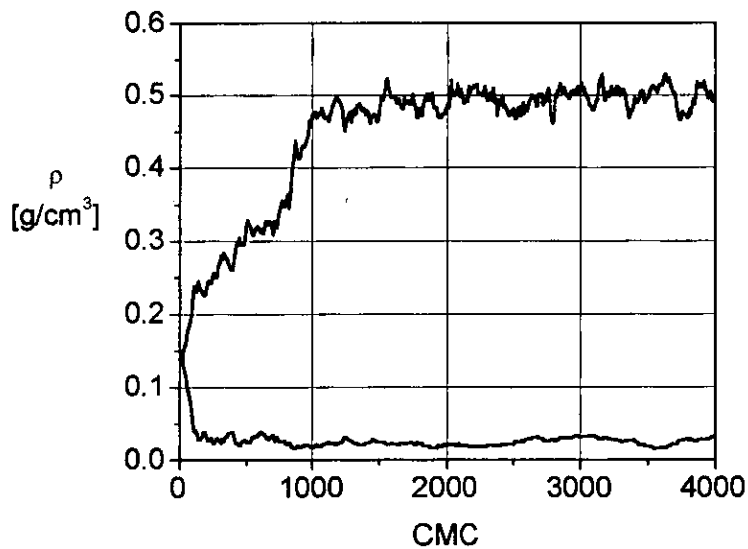


Figura 4.10 Equilibración de la densidad de un sistema de 200 moléculas de Decano, a $T=550$ K, por el método CB EG.

Las figuras 4.8 – 4.10 muestran la variación de la densidad con los Ciclos Monte Carlo. En la figura 4.8 se muestra que se empiezan a guardar valores de la densidad después del Ciclo 10,000, porque a partir de allí el sistema está fluctuando sobre un valor promedio, además, como se usaron 250 moléculas totales de propano y teniendo en cuenta que la fase vapor va a tener menos moléculas que la fase líquida, se observan más fluctuaciones en la densidad del vapor, ya que las remociones o inserciones de moléculas afectan más a esta fase. En esta simulación empezamos con una densidad igual para cada fase de 0.2 g/cm^3 , es decir, 125 moléculas en cada fase, contenidas en una caja cúbica de 36 Å de lado. En la figura 4.9 podemos ver que la equilibración de la densidad está alrededor del Ciclo 4,000, entonces a partir de ese punto empezamos a guardar los valores de la densidad para obtener el promedio. Estas simulaciones empezaron con configuraciones al azar en las dos cajas y con densidades iguales para cada fase, 0.16 g/cm^3 , o sea, 150 moléculas de pentano en una caja cúbica de 48 Å de lado. La figura 4.10 es la equilibración de la densidad de decano y se observa que en pocos CMC la densidad fluctúa sobre un promedio, lo cual se debe a que se están muestreando 10 posiciones para la ubicación de cada monómero, en los pasos de regeneración de las cadenas y de intercambio de las mismas, con el método "Configurational Bias" en el Ensamble de Gibbs; esto hace que se muestree mejor el espacio de fase disponible para este sistema de Decano.

Obtuvimos datos de las curvas de Coexistencia Temperatura densidad de Etano (Figura 4.11), Propano (Figura 4.12), Butano (4.13), Pentano (4.14), Hexano (4.15), Octano (4.16) y Decano (4.17), los cuales fueron comparados con datos de simulaciones MC con el mismo potencial (NERD) y con datos experimentales. Se puede ver en estas gráficas que los valores generados en este trabajo son consistentes con los generados por las simulaciones de Nath et. al. [4.2] y con los valores experimentales [4.4] y [4.5]. Los resultados de este trabajo se encuentran en la Tabla 4.3.

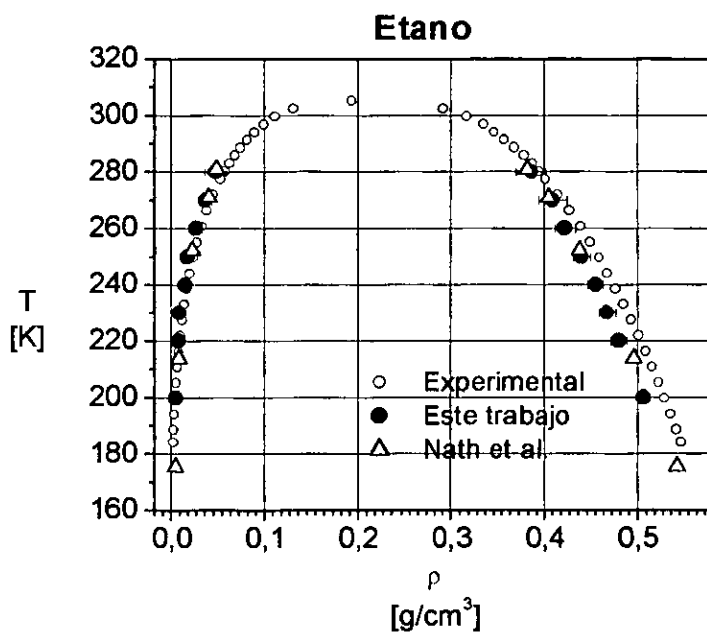


Figura 4.11 Diagrama de coexistencia Temperatura – densidad de Etano, por el método CB EG.

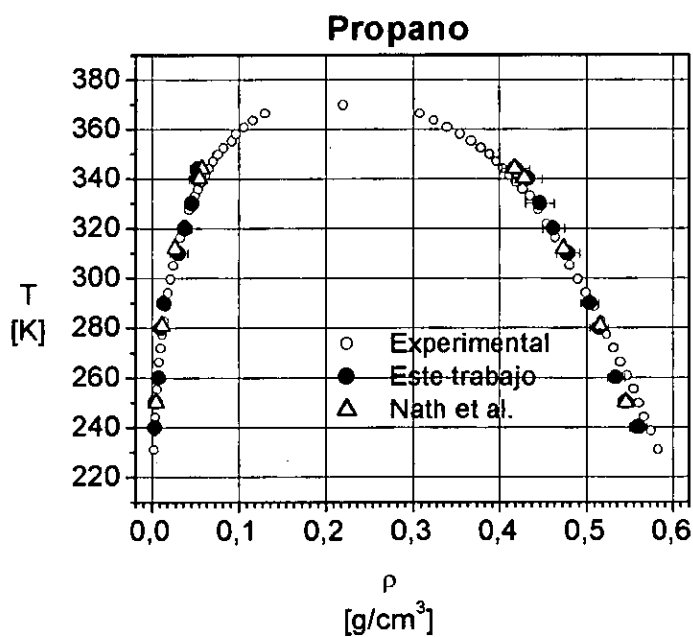


Figura 4.12 Diagrama de Coexistencia Temperatura densidad para Propano, por el método CB EG.

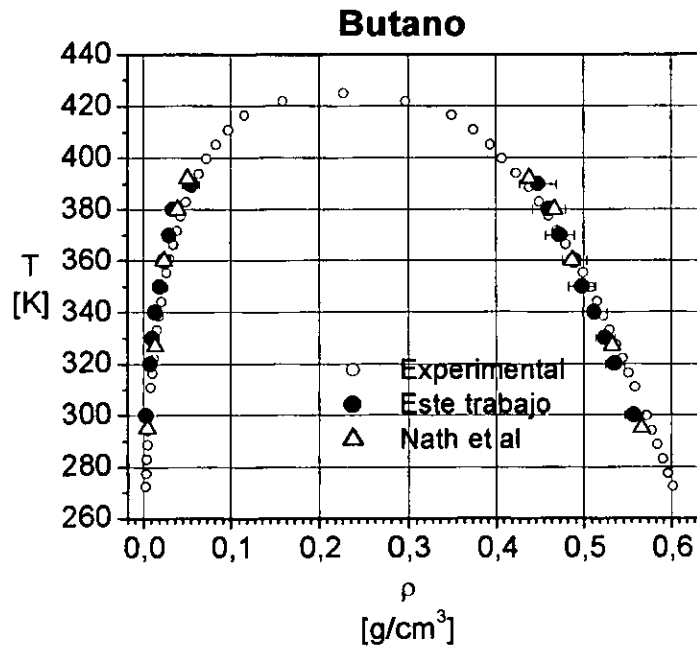


Figura 4.13 Diagrama de Coexistencia Temperatura densidad para el Butano, por el método CB MC

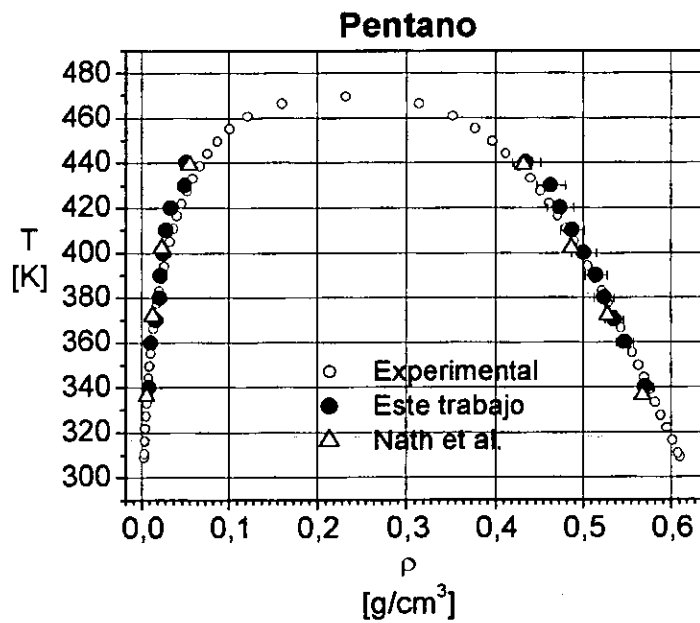


Figura 4.14 Diagrama de Coexistencia Temperatura densidad para Pentano, calculado con el método CB EG.

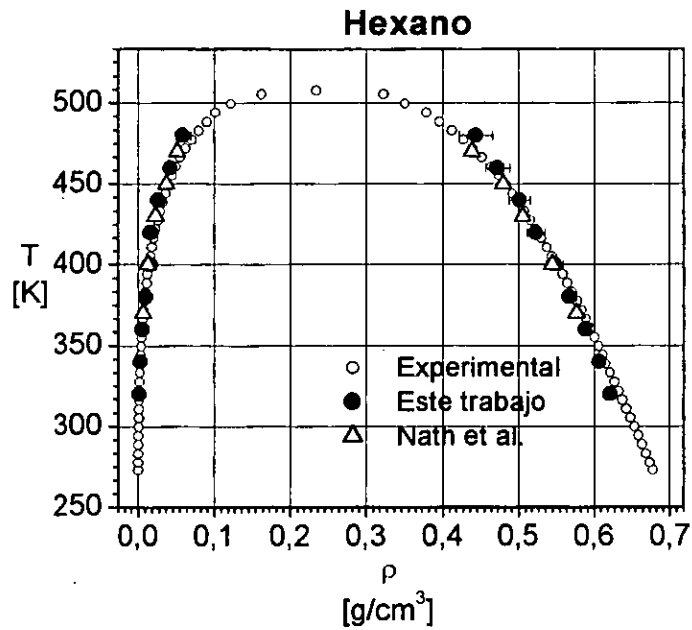


Figura 4.15 Diagrama de Coexistencia Temperatura densidad para Hexano, por el método CB EG

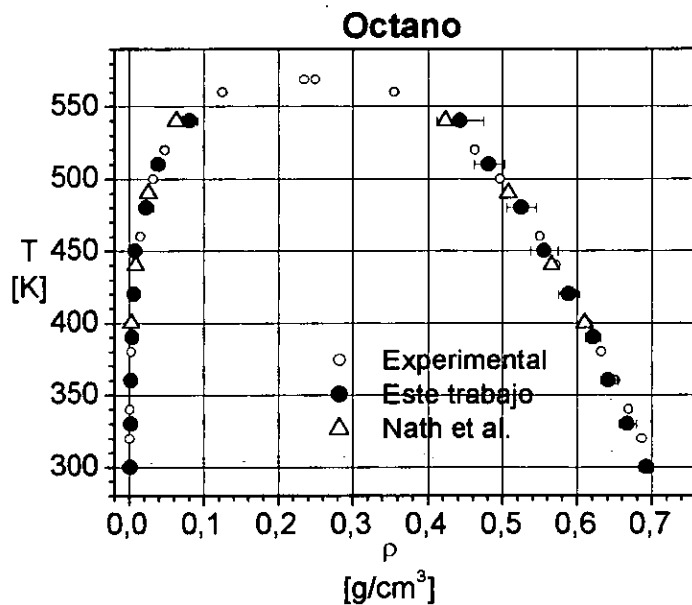


Figura 4.16 Diagrama de Coexistencia Temperatura densidad para Octano, por el método CB EG

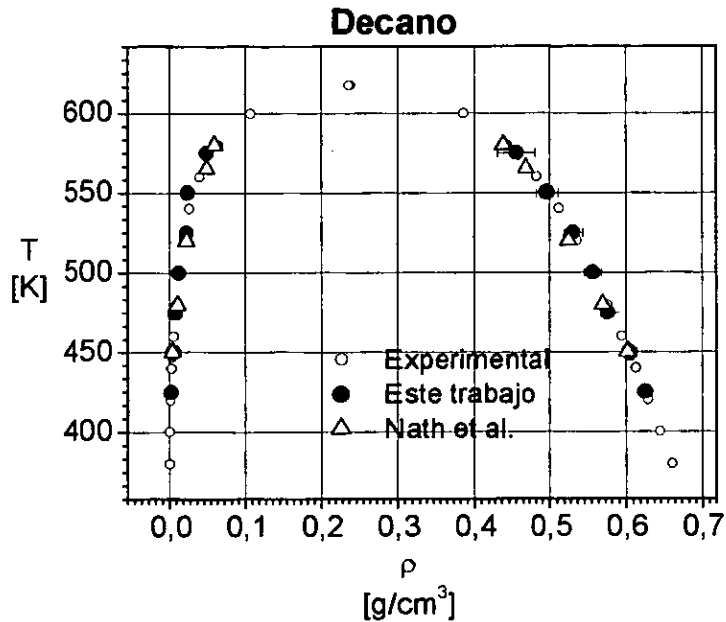


Figura 4.17 Diagrama de Coexistencia Temperatura densidad para Decano.

Tabla 4.3 Resultados de la simulación de los alcanos, empleando el potencial de NERD [4.2].

Alcano	T(K)	ρ_{vap} (g/cm ³)	ρ_{liq} (g/cm ³)
Etano	200	0,00544	0,50661
	220	0,00822	0,48081
	230	0,00901	0,46797
	240	0,01566	0,45504
	250	0,01781	0,43968
	260	0,02707	0,42261
	270	0,03711	0,40915
	280	0,04828	0,38578
Propano	320	0,01281	0,46205
	330	0,01706	0,44626
	340	0,01681	0,4316
	344	0,01570	0,4185

Alcano	T(K)	ρ_{vap} (g/cm³)	ρ_{liq} (g/cm³)
Butano	300	0,01030	0,55712
	320	0,01044	0,53572
	330	0,01144	0,52483
	340	0,01394	0,51232
	350	0,01520	0,49815
	360	0,01380	0,48939
	370	0,01613	0,47322
	380	0,01863	0,46037
	390	0,02098	0,44811
Pentano	340	0,00837	0,57087
	360	0,00994	0,54794
	370	0,01020	0,53565
	380	0,01120	0,52418
	390	0,01202	0,51470
	400	0,01404	0,50100
	410	0,01341	0,48820
	420	0,01505	0,47400
	430	0,01640	0,46339
440	0,01590	0,43541	
Hexano	320	0,00772	0,62180
	340	0,00739	0,60688
	360	0,00820	0,58869
	380	0,00844	0,56716
	400	0,01115	0,54792
	420	0,01180	0,52390
	440	0,01451	0,50177
	460	0,01613	0,47262
	480	0,02192	0,44364
Octano	300	0,00872	0,6926
	330	0,01167	0,66771
	360	0,01163	0,64219
	390	0,01001	0,62107
	420	0,01350	0,58935
	450	0,01869	0,55621
	480	0,01970	0,52555
	510	0,02008	0,48189
	540	0,03130	0,44339
Decano	425	0,00830	0,6251
	450	0,00965	0,60419
	475	0,00913	0,57635
	500	0,01119	0,55682
	525	0,01248	0,53134
	550	0,01417	0,49707
	575	0,02516	0,45648

4.1.2.2 Mezclas Nitrógeno-Alcanos

Lo segundo que se hizo fue trabajar con mezclas de Nitrógeno-Alcanos y obtener curvas de coexistencia Presión Composición para Mezclas de Nitrógeno-Butano (Figuras 4.18-4.19), Nitrógeno-Pentano (4.20), Nitrógeno-Hexano (4.21). Estos resultados se obtuvieron con dos potenciales de interacción NERD [4.2] y TraPPE [4.7].

Las figuras 4.18– 4.21 son diagramas presión composición de mezclas con nitrógeno, en las cuales observamos que los modelos de NERD y TraPPE producen resultados muy cercanos a los valores experimentales, además, se puede ver que la ecuación de Peng Robinson (sin parámetros de interacción) subestima los valores de las concentraciones de Nitrógeno en el líquido.

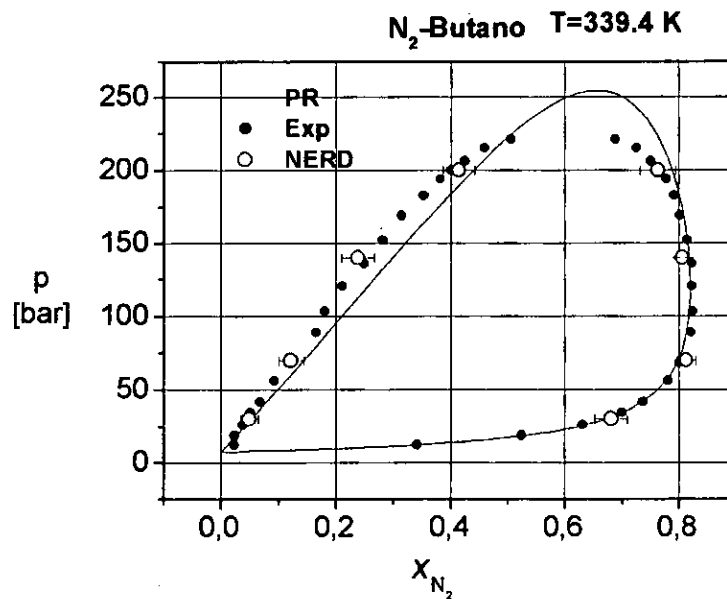


Figura 4.18 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema Nitrógeno-Butano a 339.4 K.

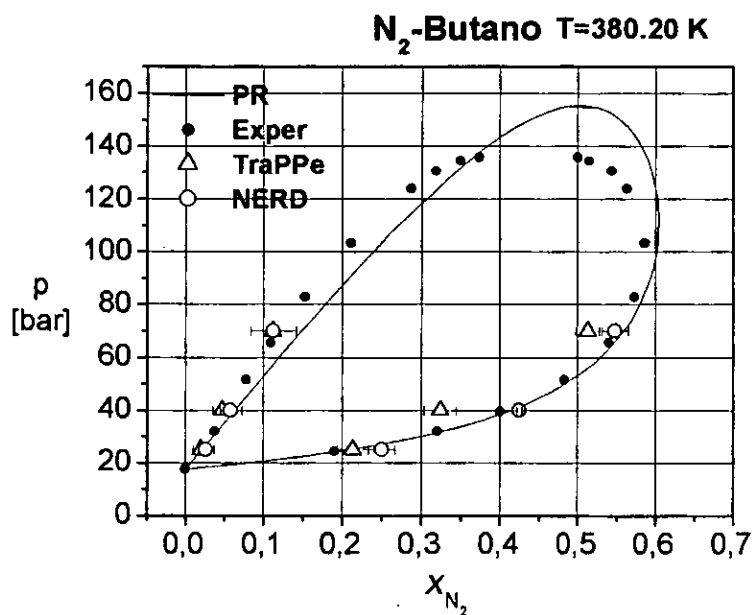


Figura 4.19 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema Nitrógeno-Butano a 380.2 K.

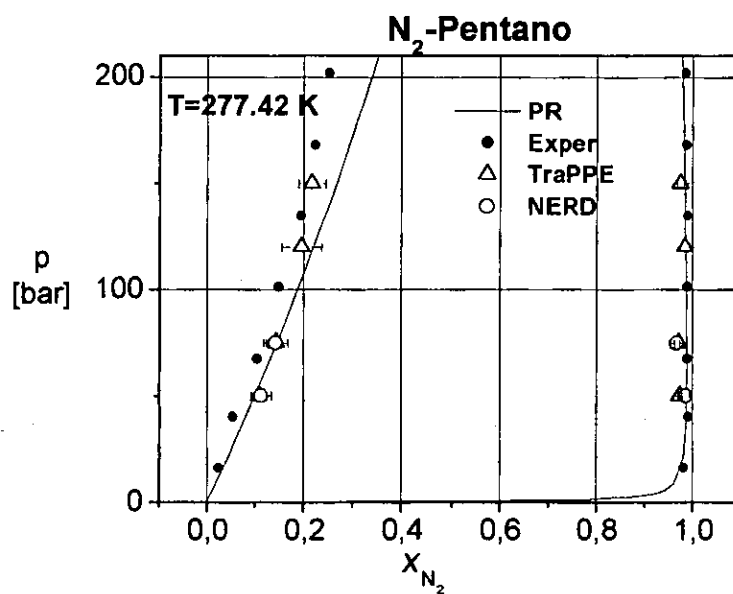


Figura 4.20 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema Nitrógeno-Pentano a 277.42 K.

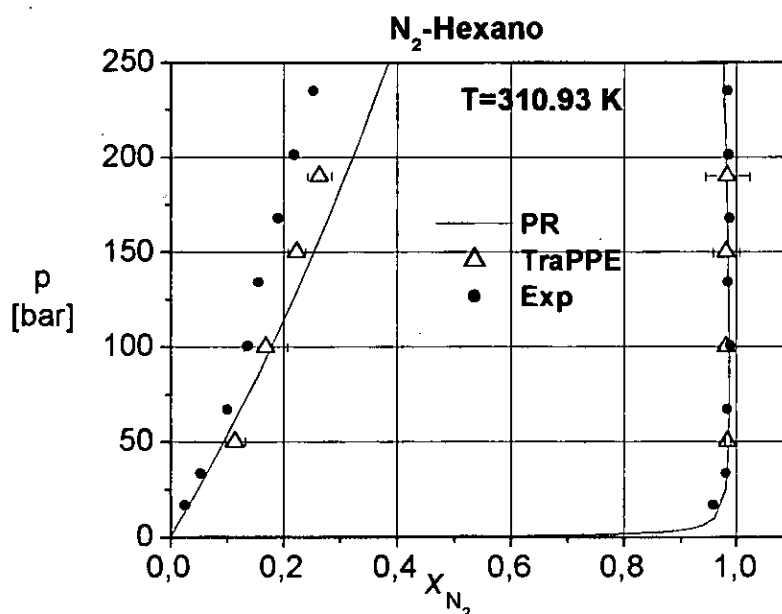


Figura 4.21 Diagrama de coexistencia presión-composición para el sistema Nitrógeno-Hexano a 310.93 K.

Los datos experimentales de las curvas experimentales de Nitrógeno-Butano fueron de Malewski et al. [4.8], Nitrógeno-Pentano de Kalra et al. [4.9] y Nitrógeno-Hexano de Poston et. al. [4.10].

4.2 BIBLIOGRAFÍA

- [4.1] Jorgensen, W. L., Madura, J. D. and Swenson, C. J., Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638-6646, (1984)
- [4.2] Nath, S. K., Escobedo, F.A. and De Pablo, J.J., On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes, *J. Chem. Phys.*, **108** (23), 9905-9911, (1998).
- [4.3] "Physical Constants of Hydrocarbons", ASTM Technical Publication No.109 A,

-
- American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1963).
- [4.4] Canjar, L.W. y Menning, F.S., Thermodynamic properties and reduced correlations for gases, Gulf, Houston, (1967)
- [4.5] Perry's Chemical Engineers' Handobook, editado por R. H. Perry y D. Green McGraw- Hill, (1984).
- [4.6] Panagiotopoulos, A.Z., Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo in a new ensemble, *Molec. Phys.* **61**, 813-826, (1987).
- [4.7] Martin, M. G. y Siepmann, J.I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-alkanes, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2569-2577, (1998).
- [4.8] Malewski, M.F.F. y Sandler, S. I., High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of the Binary Mixtures Nitrogen+n-Butane and Argon+n-Butane, *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 424-426, (1989).
- [4.9] Kalra, H., Robinson, D. B. y Besserer, G.J., The Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-n-Pentane System, *J. Chem. Eng. Data*, **22** (2), 215-218, (1977).
- [4.10] Poston, R. S. y Mcketta, J.J., Vapor-Liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System, *J. Chem. Eng. data*, **11** (3), 364-365, (1966).

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un algoritmo que reproduce las propiedades de coexistencia de alcanos y de los sistemas binarios Nitrógeno-Alcanos, por medio de la técnica "Configurational Bias" (CB) aplicada al Ensemble de Gibbs.

Los resultados obtenidos de la densidad de alcanos líquidos, con el potencial de interacción OPLS y NERD, son consistentes con los resultados de simulación publicados en trabajos anteriores y además son muy aproximados a los datos experimentales, con lo cual se pudo valorar la aplicación del método CB al Ensemble Isobárico-Isotérmico (NpT).

Todas las curvas de coexistencia de alcanos puros se obtuvieron con el potencial de NERD y con la técnica CB aplicada al Ensemble de Gibbs. Los resultados que se obtuvieron coinciden con los resultados publicados de simulación en donde se usó el mismo potencial de interacción molecular. La técnica CB permitió incrementar la aceptación de intercambio de moléculas grandes como octano o decano y por tanto, alcanzar el equilibrio en un número menor de Ciclos Monte Carlo.

Los valores cerca del punto crítico, no pudieron ser determinados por el Ensemble de Gibbs, ya que las simulaciones se volvieron inestables y los valores de las densidades y las composiciones no convergieron a un valor promedio.

Para las mezclas Nitrógeno-Alcano se usaron dos potenciales de interacción, NERD y TraPPE. Ambos potenciales dieron resultados muy cercanos a los datos experimentales.

La fase gaseosa de las mezclas de Nitrógeno-Pentano ($T=277.42$ K) y Nitrógeno-Hexano ($T=310.93$ K), es casi Nitrógeno puro. La fase líquida es rica en alcanos y contiene nitrógeno en menor proporción que la fase gaseosa.

La ecuación de Estado de Peng Robinson describió muy bien los datos experimentales de la fase gaseosa de las mezclas Nitrógeno-Alcanos, pero subestimó las composiciones de nitrógeno en la fase líquida.

El trabajo realizado aquí es una introducción al estudio del equilibrio del nitrógeno y los compuestos presentes en el petróleo, usando los métodos de simulación molecular de Monte Carlo. La continuación de este trabajo sería:

- a). Ya que el petróleo está compuesto de hidrocarburos y otros componentes tales como azufre, nitrógeno y oxígeno, considerar una mezcla modelo de hidrocarburos donde la parte parafínica se pueda representar por el n-heptano, la parte aromática por el tolueno, la parte nafténica por el ciclo-hexano y metano como el gas, sería una mezcla multicomponente más aproximada al sistema real.
- b). Aplicar métodos de simulación molecular que permitan calcular los valores de coexistencia cerca del punto crítico, por medio de técnicas tales como los Histogramas.
- c). Es muy importante implementar métodos de simulación molecular que permitan eliminar las barreras energéticas presentes en estos sistemas, uno de ellos, es el Método de "Hyper Parallel Tempering".

1911
The following is a list of the names of the persons who were present at the meeting held on the 10th day of January 1911 at the residence of Mr. J. H. [unclear] in the city of [unclear] State of [unclear].

Mr. J. H. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]
Mr. [unclear]

BREVE INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA ESTADÍSTICA

La mecánica estadística es la parte de la física que estudia sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico o molecular. El objetivo de la mecánica estadística es el entendimiento y la predicción de fenómenos macroscópicos y el cálculo de propiedades macroscópicas a partir de las propiedades de las moléculas que forman el sistema [A. 1].

Las técnicas de la mecánica estadística han sido aplicadas en gases, líquidos, soluciones, soluciones de electrolitos, polímeros, adsorción, metales, espectroscopía, propiedades eléctricas de la materia, entre otros.

La mecánica estadística puede ser clasificada en dos partes, una que trata los sistemas en equilibrio y otra con los sistemas en no-equilibrio. El tratamiento de sistemas en equilibrio usualmente se denomina Termodinámica Estadística, ya que une la termodinámica con la física molecular. La termodinámica estadística busca establecer una conexión entre las propiedades macroscópicas y las fuerzas intermoleculares.

La termodinámica provee relaciones matemáticas entre las propiedades experimentales de sistemas macroscópicos en equilibrio, por ejemplo,

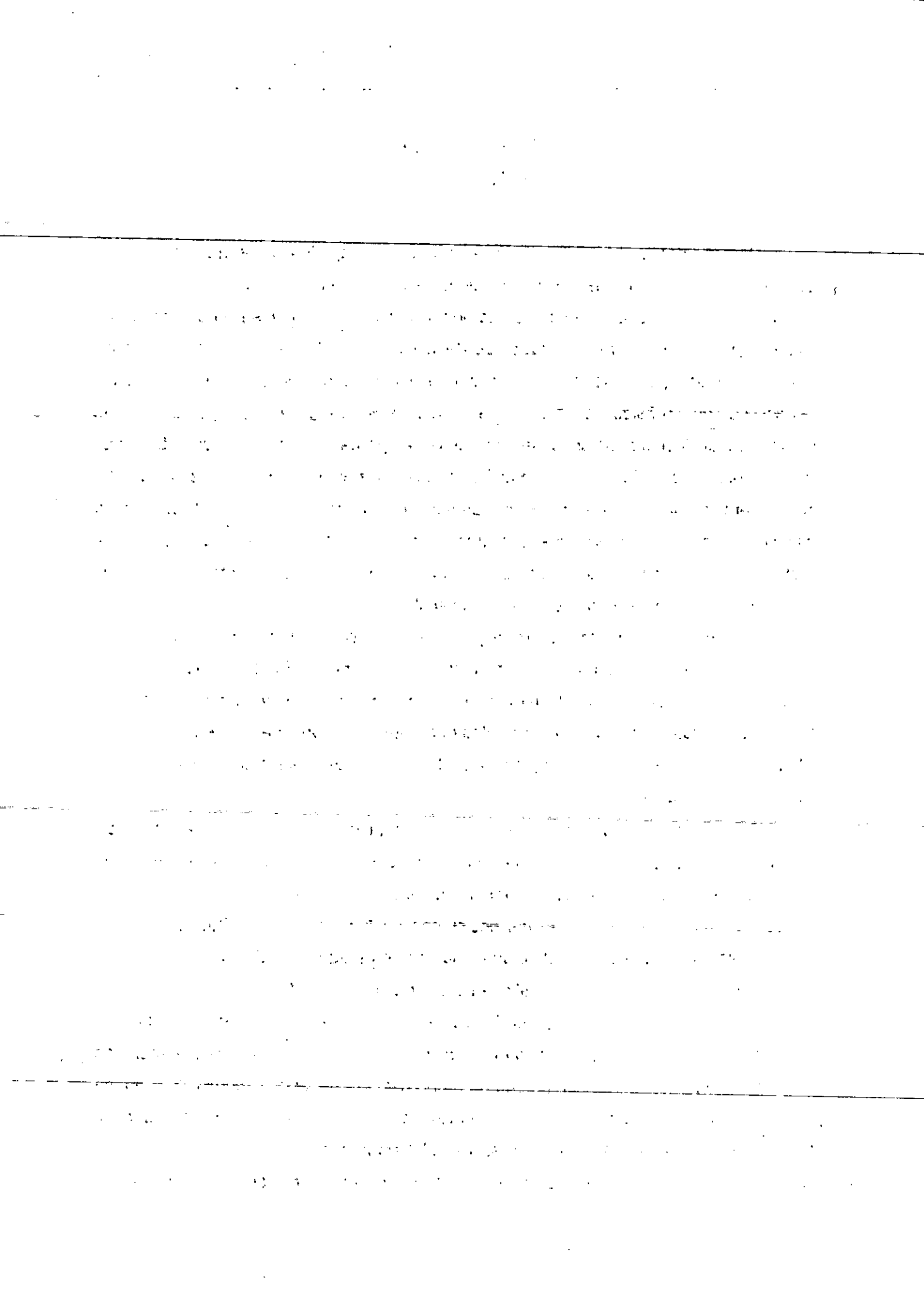
$$-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,T} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{A.1})$$

Pero no proporciona información acerca de la magnitud de la propiedad. Esto representa la cualidad y la debilidad de la termodinámica, ya que en general, no necesita reconocer la existencia de átomos y moléculas. Hay sistemas (como los sistemas biológicos) muy complicados de describir usando teoría molecular, donde las relaciones dadas por la termodinámica son exactas. Sin embargo, sus ecuaciones carecen de sentido físico. De esta manera, cuando se busca una teoría molecular que pueda explicar dichas relaciones, se entra en el campo de la termodinámica estadística. La termodinámica y la termodinámica estadística tratan los mismos sistemas. La termodinámica provee relaciones generales sin la necesidad de considerar la constitución de la materia, mientras que la termodinámica estadística, asume la existencia de átomos y moléculas para calcular e interpretar cantidades termodinámicas, desde un punto de vista molecular [A.1].

La especificación termodinámica (energía, volumen, composición) de un sistema macroscópico, da una descripción incompleta desde el punto de vista molecular. Por ejemplo, en un sistema de N moléculas a temperatura T y volumen V fijos, las moléculas se distribuyen en varios arreglos diferentes, aunque sigan teniendo el mismo estado termodinámico. Estos arreglos diferentes hacen que el sistema se encuentre en varios estados 'cuánticos'.

De acuerdo a la mecánica de ondas, la función de onda (ψ) (cantidad que aparece en la ecuación de Schrödinger) ofrece la mejor descripción de un sistema. Con esta función, se puede conocer el número de estados 'cuánticos' del sistema. Estos estados 'cuánticos' dependen de las posiciones de las partículas. Para un sistema macroscópico del orden de, $O(10^{24})$, partículas en un estado termodinámico dado por V y T , el número de estados 'cuánticos' es increíblemente grande ($\gg 10^{28}$)

Cuando se mide una propiedad macroscópica J (presión, temperatura, etc.), el valor obtenido proviene de los movimientos y las colisiones de un gran número de partículas; si se observará la propiedad J en una escala pequeña de tiempo (10^{-8} s), se podría ver que J es una cantidad que fluctúa alrededor de un promedio, como se observa en la Figura 2.1. En la práctica, el tiempo requerido para una medición macroscópica, es mucho mayor que 10^{-8} s, y por tanto, no se observan dichas



fluctuaciones. Es decir, las propiedades macroscópicas medidas son promedios en el tiempo, calculados sobre un gran número de estados 'cuánticos' que presenta el sistema [A.2].

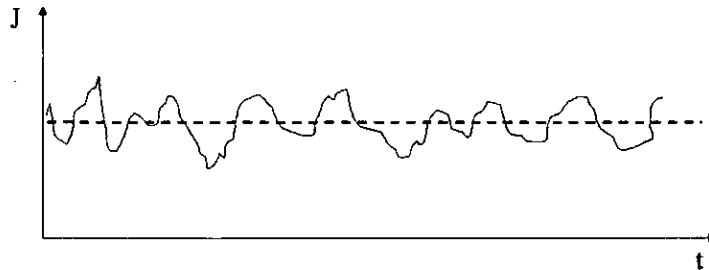


Figura A.1 Promedio en el tiempo de la propiedad J

El objetivo de la mecánica estadística es calcular estos promedios en el tiempo, como una función de las propiedades moleculares.

A.1 ENSAMBLES Y POSTULADOS BÁSICOS

Para calcular promedios en el tiempo sobre todos los estados 'cuánticos' posibles del sistema, se necesitan algunos postulados. Para dar una información exacta de dichos postulados, es necesario definir un ensamble, el cual es una colección (mental) de un gran número de K sistemas. En el ensamble, cada sistema tiene las mismas propiedades termodinámicas que describen al sistema real en el cual estamos interesados. Aunque todos los sistemas del ensamble tienen las mismas propiedades macroscópicas, pueden tener diferentes estados 'cuánticos'.

Si por ejemplo, la energía total de un sistema real es E , el volumen es V y el número de moléculas es N ; cada sistema en el ensamble tiene también energía E , volumen V y N moléculas. Otro ejemplo es suponer que un sistema real que tiene N moléculas contenidas en un volumen V con paredes conductoras de calor, es

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second section of faint, illegible text, appearing as a separate paragraph.

Third section of faint, illegible text, continuing the document's content.

Fourth section of faint, illegible text, showing some structural elements like a list or table.

Fifth section of faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a conclusion or footer.

sumergido en un gran baño térmico. En este caso, cada sistema del ensamble con N moléculas en un volumen V y paredes conductoras de calor, es sumergido en el mismo baño que el sistema real.

Estos dos ejemplos proveen los sistemas que se encuentran con mas frecuencia en la termodinámica química. El primero es un sistema aislado (constante N, V, E) y el segundo es un sistema cerrado (constante N, V, T). Estos ensambles se denominan microcanónico y canónico, respectivamente.

Como ya se tiene una idea de lo que significa un ensamble, se puede formular el primer postulado de la mecánica estadística:

El promedio en el tiempo de una propiedad dinámica de un sistema real es igual al promedio en el ensamble de dicha propiedad, cuando el número de sistemas del ensamble tiende a infinito.*

Para calcular el promedio del ensamble, se deben conocer las probabilidades de los diferentes estados 'cuánticos' presentes en los sistemas del ensamble. Estas probabilidades están dadas por el segundo postulado de la mecánica estadística:

Todos los estados 'cuánticos' accesibles y distinguibles de un sistema cerrado de energía fija (ensamble microcanónico) son igualmente probables.

Estos postulados son expresados por las siguientes ecuaciones:

$$\bar{X} = \sum_i p_i X_i \quad (\text{A.2})$$

y

$$p_1 = p_2 = p_3 = \dots = p_i = \dots \quad (\text{A.3})$$

*Una propiedad dinámica (presión) es aquella que fluctúa en el tiempo, mientras que una propiedad estática (masa) es constante con el tiempo.

donde \bar{X} es la propiedad dinámica macroscópica medida del sistema real, que como se dijo anteriormente es un promedio, calculado sobre un gran número de estados 'cuánticos' que presenta el sistema; X_i es el valor de esta propiedad en aquellos sistemas del ensamble que se encuentren en el estado 'cuántico' i , y p_i es la probabilidad del estado 'cuántico' i en el ensamble, normalizada de tal manera que $\sum_i p_i = 1$. La notación \sum_i indica sumatoria sobre todos los posibles estados 'cuánticos'.

Para facilitar el entendimiento de los términos 'ensamble' y 'promedio del ensamble' se considerará el siguiente ejemplo. En una caja (la cual representa el sistema real), se tienen seis esferas de igual tamaño; una es blanca, dos son rojas y tres son azules. Sin mirar dentro de la caja, se toma una esfera y se observa su color y se vuelve a poner en la caja. Si esto se hace muchas veces, por ejemplo, 1000 veces, se encontrará que el número de esferas blancas, rojas y azules están en una relación de 1:2:3, respectivamente. Siguiendo este razonamiento, imaginemos que tenemos 1000 de estas cajas, y que cada caja contiene seis esferas, como se describió anteriormente; este conjunto de cajas forma el ensamble. Si se toma una esfera de cada caja y se anota el color, se observa nuevamente que la relación de esferas blancas, rojas y azules es 1:2:3.

Este ejemplo ilustra que el resultado de un experimento repetido varias veces con una caja es idéntico al obtenido solamente con un experimento con un ensamble de muchas cajas (sistemas). Es decir, el promedio en el tiempo es igual al promedio del ensamble. Esto se conoce como HIPOTESIS ERGÓDICA [A.2].

A.2 ENSAMBLE CANÓNICO (NVT)

El ensamble canónico esta formado por un gran número de sistemas cerrados, cada uno de ellos con volumen y número de partículas fijos, sumergidos en un gran baño térmico.

Para calcular el promedio del ensamble canónico, se tiene que conocer la

distribución de los estados 'cuánticos', es decir, la probabilidad de que cualquier sistema del ensamble canónico se encuentre en un estado 'cuántico' particular.

A.2.1 Método de la distribución más probable

Para conocer la distribución de los estados 'cuánticos', se debe visualizar a cada miembro de los K sistemas del ensamble canónico, como una celda de volumen V que contiene N moléculas. Todas las celdas están en contacto térmico, pero el ensamble está aislado, como se ilustra en la Figura A.2.

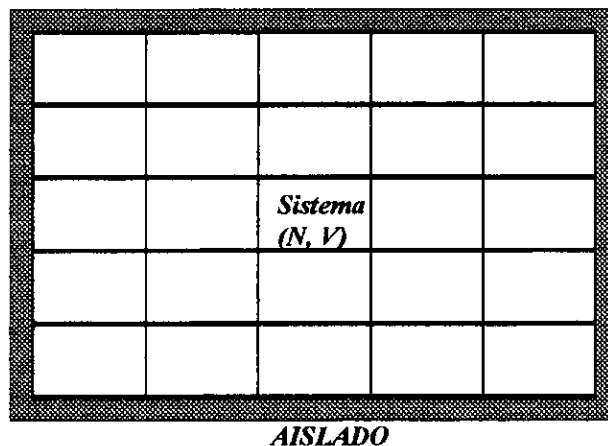


Figura A.2 Ensamble Canónico. Formado por K sistemas. Cada uno de ellos está en contacto con los otros $K-1$ sistemas que permiten intercambio de energía

El ensamble canónico es un sistema aislado de volumen KV con KN moléculas y energía total E_T . Los K sistemas pueden estar en diferentes estados energéticos e intercambiar energía con un gran baño térmico formado por los otros ($K-1$) sistemas.

STATE OF NEW YORK
ARISTOTELIS

Si $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ sistemas se encuentran en los estados 'cuánticos' $1, 2, \dots, i, \dots$ con valores de energía $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$, respectivamente, se tiene que, los valores de $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, determinan la distribución de estados 'cuánticos' en el ensamble canónico. Existen muchas distribuciones que deben satisfacer las siguientes relaciones:

$$\sum_i n_i = K \quad (\text{A.4})$$

$$\sum_i n_i E_i = E_t \quad (\text{A.5})$$

Si se considera que n es una distribución particular de estados 'cuánticos' que tiene n_1 sistemas en el estado 1, n_2 sistemas en el estado 2, etc., y cumple con las restricciones dadas por las ecuaciones (A.4) y (A.5). Esta distribución n se presenta en un gran número de arreglos diferentes $\Omega(n)$, los cuales pueden ser calculados usando el coeficiente multinomial [A.3], por medio del cual se puede encontrar el número de posibles arreglos diferentes para un total de n elementos, de los cuales, n_1, n_2, \dots elementos son indistinguibles. El resultado para esto es:

$$\Omega(n) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{K!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{A.6})$$

La probabilidad de que un sistema se encuentre en un estado 'cuántico' i , en una distribución dada n , es

$$(p_i)_n = \frac{n_i(n)}{K} \quad (\text{A.7})$$

el subíndice n indica que la ecuación A.7 es para una distribución dada n . Sin embargo,

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support effective decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and reporting, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that data is used responsibly and ethically.

5. The fifth part of the document discusses the importance of data governance and the establishment of clear policies and procedures. It stresses that a strong data governance framework is necessary to ensure that data is managed in a consistent and compliant manner.

6. The sixth part of the document explores the role of data in strategic planning and performance management. It explains how data-driven insights can help organizations identify trends, opportunities, and areas for improvement.

7. The seventh part of the document discusses the importance of data literacy and training for all employees. It emphasizes that having a data-literate workforce is crucial for maximizing the value of data and driving organizational success.

8. The eighth part of the document provides a summary of the key points discussed and offers recommendations for further action. It encourages organizations to regularly review and update their data management practices to stay current in a rapidly changing environment.

9. The ninth part of the document discusses the importance of data security and the implementation of robust security measures. It highlights the need for organizations to protect their data from unauthorized access, loss, and theft.

10. The tenth part of the document concludes by emphasizing the overall importance of data in the modern business landscape. It reiterates that data is a valuable asset that, when managed effectively, can provide a significant competitive advantage.

un gran número de distribuciones son compatibles con las ecuaciones A.4, A.5 y por tanto, la probabilidad expresada por la ecuación A.7 no es suficiente. Se debe calcular la probabilidad promediada sobre todas las posibles distribuciones. Como el ensamble total es un sistema aislado de energía E_t fija, todos los arreglos distinguibles con energía E_t son igualmente probables (por el segundo postulado de la mecánica estadística); por tanto, solo se van a estudiar los arreglos cuya energía se encuentre dentro del espacio muestral E_t , y que además cumplan con la restricción dada por la ecuación A.4. El espacio muestral E_t se representa en la Figura A.3.

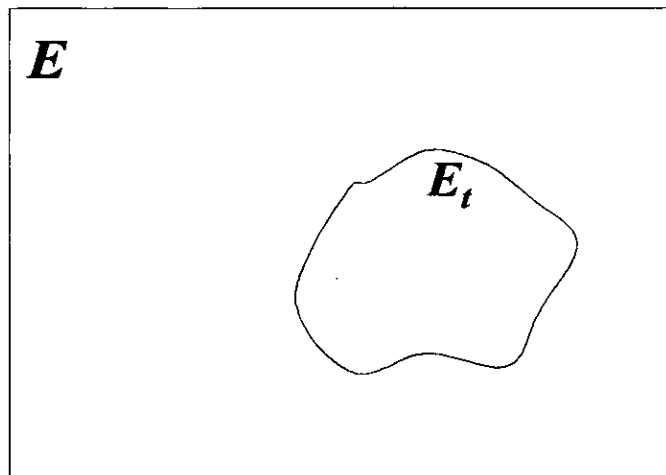


Figura A.3 Diagrama de Venn que ilustra un evento E_t y su suplemento E

La probabilidad promediada $\langle p_i \rangle$ esta dada por el promedio de la probabilidad del estado i sobre todas las configuraciones n que cumplen con las dos restricciones, y se expresa de la siguiente manera:

$$\langle p_i \rangle = \sum_n (p_i)_n p(n) \quad (\text{A.8})$$

donde $p(n)$ es la probabilidad de la distribución n , y es proporcional al número de

arreglos $\Omega(n)$ que presente dicha distribución n . Esta probabilidad esta dada por

$$p(n) = \frac{\Omega(n)}{\sum_n \Omega(n)} \quad (\text{A.9})$$

reemplazando las ecuaciones A.7 y A.9 en A.8 se obtiene

$$\langle p_i \rangle = \frac{1}{K} \frac{\sum_n n_i(n) \Omega(n)}{\sum_n \Omega(n)} \quad (\text{A.10})$$

donde $\Omega(n)$ es el número de estados del ensamble canónico de distribución n , es decir, es el número de arreglos diferentes en que puede presentarse la distribución n ; $n_i(n)$ es el número de sistemas en el estado i en la distribución n con energía E_i , K es el número de sistemas en el ensamble canónico y \sum_n indica la sumatoria sobre todas l

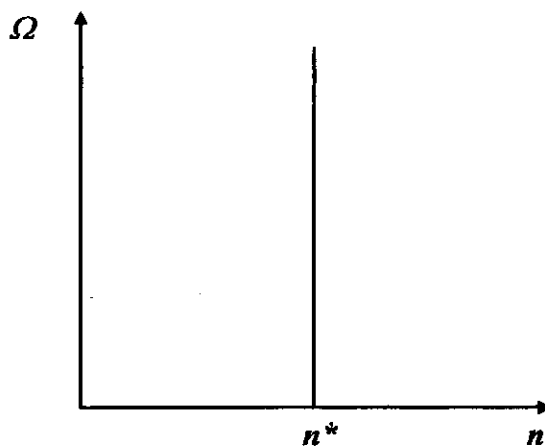


Figura A.4 Número de arreglos (estados) Ω de las diferentes distribuciones n

las distribuciones que son compatibles con las restricciones dadas por las ecuaciones A.4 y A.5.

La ecuación A.10 permite calcular la probabilidad del estado 'cuántico' i promediada sobre todas las distribuciones posibles que se ajustan a las restricciones impuestas por las ecuaciones A.4 y A.5. Para evitar la sumatoria sobre todas las distribuciones, se han utilizado algunas aproximaciones. El coeficiente multinomial para números grandes $O(10^{20})$ presenta un pico en el valor de n^* donde $n_1 = n_2 = \dots = n_s = K/s$, tal como se ilustra dramáticamente en la Figura A.4, donde n^* es la distribución más probable; esto se cumple cuando los valores de n_j están sujetos a la restricción dada por la ecuación (A.4). Como en nuestro caso, los valores de n_j están sujetos a una restricción adicional dada por la ecuación (A.5), se busca el máximo valor de $\Omega(n)$ que presente la menor dispersión, en lugar de buscar aquella distribución para la cual todos los valores de n_j son iguales. Esta distribución más probable se denominará n^* . Con base en esto, la sumatoria de la ecuación A.10 puede ser reemplazada por la distribución más probable. Esto se conoce como el método del término máximo [A.1] y el resultado es el siguiente:

$$\langle p_i \rangle = \frac{1}{K} \frac{n_i(n^*) \Omega(n^*)}{\Omega(n^*)} = \frac{n_i(n^*)}{K} \quad (\text{A.11})$$

donde $n_i(n^*)$ es el número de sistemas en el estado i en la distribución n^* y $\Omega(n^*)$ es el número de estados del ensamble canónico en la distribución más probable. Para calcular la probabilidad del estado i expresada por la ecuación A.11, se debe calcular el máximo de $\Omega(n)$, es decir $\Omega(n^*)$, y se hace de la siguiente manera:

El valor de n^* donde $\Omega(n)$ tiene su máximo es igual al valor donde $\ln \Omega(n)$ tiene su máximo; por tanto, se va a calcular el máximo de $\ln \Omega(n)$. De acuerdo a la ecuación A.6 se tiene

$$\ln \Omega(n) = \ln K! - \ln \prod_i n_i! \quad (\text{A.12})$$

el logaritmo del factorial se reemplaza por la aproximación de Stirling [A.1] para números grandes y se obtiene

$$\ln \Omega(n) = K \ln K - K - \sum_i \ln n_i! \quad (\text{A.13})$$

reemplazando K por la ecuación A.4 queda

$$\ln \Omega(n) = \left(\sum_i n_i \right) \ln \left(\sum_i n_i \right) - \sum_i n_i \ln n_i = f \quad (\text{A.14})$$

La ecuación A.14 se va a denominar f para un mejor entendimiento. El máximo de la función f se debe calcular sujeto a las dos restricciones dadas por las ecuaciones A.4 y A.5, las cuales se denominarán g y h , respectivamente,

$$\sum_i n_i = K = g \quad (\text{A.15})$$

$$\sum_i n_i E_i = E_t = h \quad (\text{A.16})$$

Para este caso se aplica el método de multiplicadores de Lagrange (A.3), el cual dice que

$$\nabla f = \alpha \nabla g + \beta \nabla h \quad (\text{A.17})$$

donde α y β se denominan multiplicadores de Lagrange. La ecuación A.17 solo es válida en los valores extremos de la función f , es decir, en el máximo ó en el mínimo. El

máximo de la ecuación A.14 está dado por el conjunto de valores de n_i que presenta el mayor número de estados del ensamble canónico, o sea, n^* . Por tanto, la ecuación A.17 es válida para

$$\nabla f(n^*) = \alpha \nabla g(n^*) + \beta \nabla h(n^*) \quad (\text{A.18})$$

reemplazando los valores de los gradientes de f , g y h en el punto n^* , se obtiene

$$n_i^* = K e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (\text{A.19})$$

donde n_i^* es el número de sistemas en el estado i en la distribución más probable n^* y E_i es la energía en el estado i . De las ecuaciones 2.11 y 2.19 se obtiene la ecuación para la probabilidad del estado i , promediada sobre todas las configuraciones

$$\langle p_i \rangle = \frac{n_i^*}{K} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i} \quad (\text{A.20})$$

el multiplicador α se elimina usando la ecuación A.4

$$\langle p_i \rangle = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{A.21})$$

$\langle p_i \rangle$ representa la distribución de los estados 'cuánticos', es decir, la probabilidad de que cualquier sistema del ensamble canónico se encuentre en un estado 'cuántico' particular i .

A.2.2 Conexión con la Termodinámica

Con la ecuación del primer postulado de la mecánica estadística (ver ecuación A.2) y la ecuación A.21, se pueden calcular propiedades promedio de los ensambles, las cuales representan las propiedades macroscópicas del sistema

$$U = \bar{E} = \sum_i \langle p_i \rangle E_i = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i} E_i}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (\text{A.22})$$

donde U es la energía interna. El término del denominador se denomina función de partición canónica Q

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{A.23})$$

la ecuación A.22 puede ser escrita en función de la función de partición canónica

$$U = \bar{E} = KT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{A.24})$$

de la misma manera se pueden derivar relaciones para la presión y la entropía [A.3]

$$p = KT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{A.25})$$

$$S = KT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (\text{A.26})$$

Como se puede ver, la función de partición sirve como un puente entre los estados 'cuánticos' de un sistema macroscópico y las propiedades termodinámicas del sistema. La función de partición de un ensamble canónico [A.1] esta dada por

$$Q = \frac{V^N}{A^{3N} N!} \int_0^L \dots \int_0^L \exp[-\beta U(s^N; L)] ds_1 \dots ds_N \quad (\text{A.27})$$

donde $L = V^{1/3}$, A es la longitud de onda de Broglie, s_i son coordenadas escaladas definidas por $r_i = Ls_i$.

A.3 OTROS ENSAMBLES

Para muchos problemas es conveniente usar un ensamble donde los sistemas que forman el ensamble puedan intercambiar tanto materia como energía. Este tipo de ensamble se denomina gran canónico y esta formado por sistemas abiertos, cada uno de ellos con volumen V , en equilibrio interno y capaces de intercambiar materia (moléculas) y energía con sus alrededores.

En la Tabla A.1 aparecen las características de los diferentes ensambles [A.4].

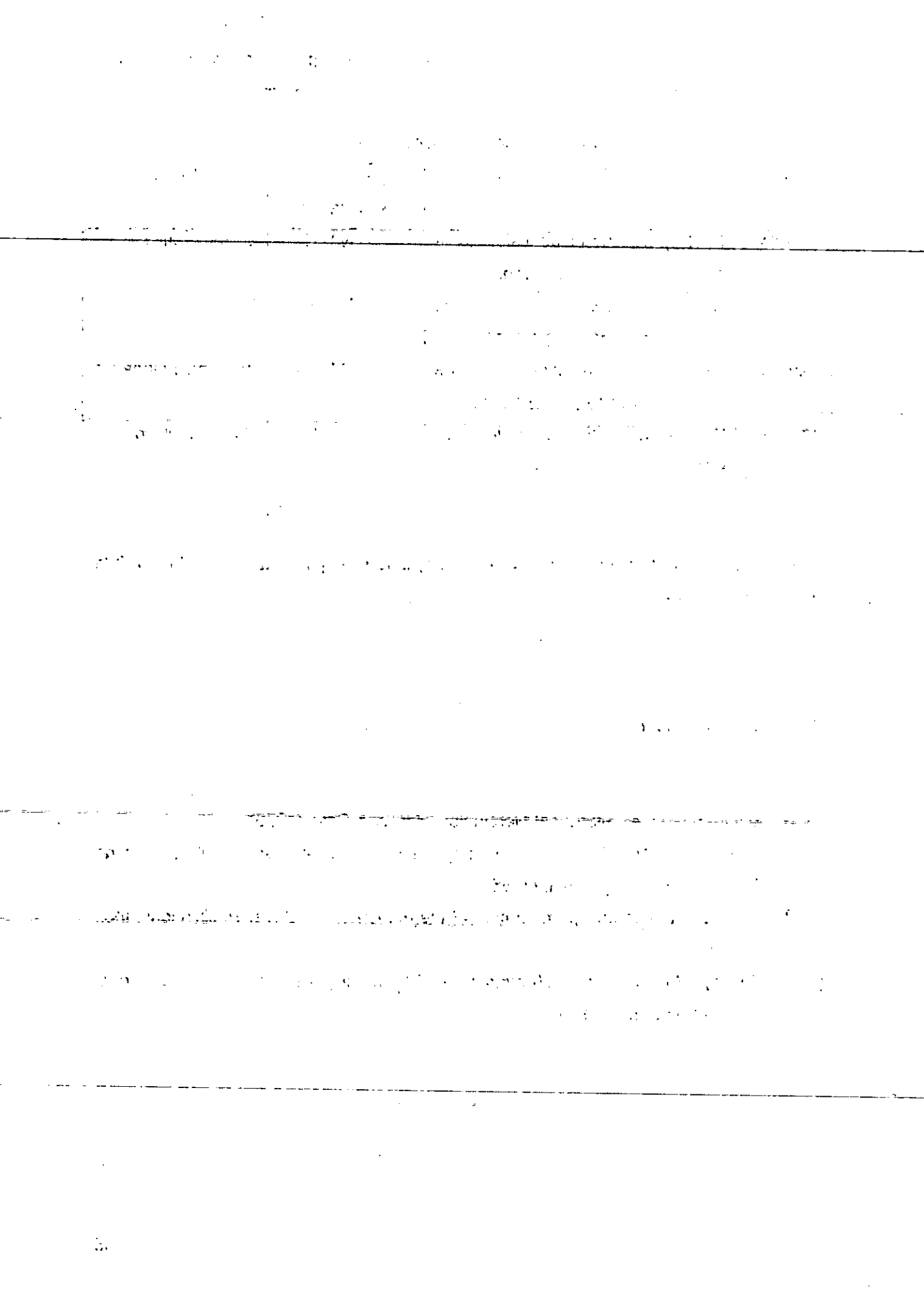
Tabla A.1 Características de los ensambles

Sistema	Características	Propiedades Especificadas	Nombre
Aislado	No hay transporte de calor ni de masa a través de las paredes	N, V, E	Microcanónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de las paredes	N, V, T	Canónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de paredes flexibles	N, P, T	Isotérmico-Isobárico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de las paredes	μ, V, T	Gran Canónico

donde μ es el potencial químico, V el volumen, E la energía, T la temperatura y P la presión del sistema.

A.4 BIBLIOGRAFÍA

- [A.1] McQuarrie, D. A., Statistical Mechanics, Harper & Row, (1976)
- [A.2] Praunsnitz, J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Second Edition, PTR Prentice Hall, (1986)
- [A.3] Hill, T.L., An introduction to statistical thermodynamics, Dover Publications, Inc., (1986)
- [A.4] Rowley, R.L., Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations, PTR Prentice Hall; (1994)



BALANCE DETALLADO

En Monte Carlo (MC) el movimiento de cada molécula está determinado por una función de probabilidad que acepta o rechaza dicho movimiento [B.1]. Para construir una regla bien definida de aceptación/rechazo se debe asegurar la condición de balance detallado [B.2], la cual se relaciona con la ocurrencia de un evento nuevo n , dado un evento original o [B.3]. Se considera un sistema en un estado original o , donde o denota todas las coordenadas de los átomos que forman el sistema. La probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado original o y que se mueva del estado o a otro estado nuevo n , debe ser igual a la probabilidad de encontrar el sistema en el estado n y que éste se mueva al estado o . Esto se ilustra en la Figura B.1.

De acuerdo a la figura anterior, en el estado original o se tienen 5 moléculas y se intenta trasladar una de ellas a una posición nueva; en el estado n se tienen 4 moléculas en las mismas posiciones del estado o y una molécula en una posición nueva. Para aceptar o rechazar el estado nuevo n , que corresponde al movimiento de la molécula, se debe asegurar la condición de balance detallado dada por:

$$P(o \rightarrow n) = P(n \rightarrow o) \quad (\text{B.1})$$

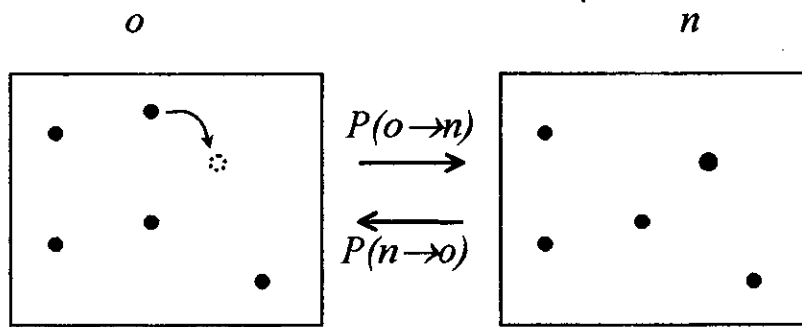


Figura B.1 Condición de Balance Detallado

la cual puede ser escrita de la siguiente manera:

$$K(o \rightarrow n)f(o) = K(n \rightarrow o)f(n) \quad (\text{B.2})$$

siendo $f(o)$ la probabilidad de estar en el estado o y $K(o \rightarrow n)$ la probabilidad de estar en el estado o y moverse al estado n . Esta última función puede ser separada en dos probabilidades, la probabilidad de transición $T(o \rightarrow n)$ y la probabilidad de aceptación $A(o \rightarrow n)$, lo cual nos lleva a que la ecuación B.2 es igual a:

$$A(o \rightarrow n)T(o \rightarrow n)f(o) = A(n \rightarrow o)T(n \rightarrow o)f(n) \quad (\text{B.3})$$

donde $T(o \rightarrow n)$ representa la forma en la que se propone el cambio del estado original O al estado nuevo N . Cambiando ésta probabilidad de transición, podemos generar nuevos estados con la distribución que deseemos; por tanto, cualquier función $T(O \rightarrow N)$ puede ser usada, siempre que cumpla con la condición de normalización

$$\int T(O \rightarrow N) dN = 1 \quad (\text{B.4})$$

A continuación se va a exponer el razonamiento de Tsangaris and de Pablo [B.4] para la solución de la ecuación B.3; dicho razonamiento esta basado en el trabajo de Metropolis et al [B.5]. De la ecuación B.3 tenemos:

$$A_{ij} T_{ij} p_i = A_{ji} T_{ji} p_j \quad (\text{B.5})$$

donde i es el estado original y j es el estado nuevo. Si tomamos la variable q como:

$$q = \frac{T_{ji} p_j}{T_{ij} p_i}$$

se tiene que

$$A_{ij} = \min(1, q) \quad A_{ji} = \min\left(1, \frac{1}{q}\right) \quad (\text{B.6})$$

Si $q < 1$ entonces $A_{ij} = q$ y $A_{ji} = 1$ si $\frac{1}{q} > 1$. Reemplazando esto en la ecuación B.5

se obtiene que los resultados son idénticos:

$$T_{ji} p_j = T_{ji} p_j \quad (\text{B.7})$$

Por tanto, las funciones de aceptación dadas por las ecuaciones en B.6 cumplen con la

ecuación B.5. Volviendo a la ecuación B.3, tenemos que los movimientos para ir de un estado original o a un estado nuevo n , son aceptados con la siguiente probabilidad:

$$A(o \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{T(n \rightarrow o)f(n)}{T(o \rightarrow n)f(o)}\right) \quad (\text{B.8})$$

donde "*min*" es una función que produce el mínimo de sus dos argumentos. En el límite de un gran número de movimientos, este criterio de aceptación genera configuraciones que siguen la distribución de probabilidad f [B.6].

BIBLIOGRAFÍA

- [B.1] Frenkel, D.; Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, (1996)
- [B.2] Rowley, R.L., *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, PTR Prentice Hall; (1994)
- [B.3] Canavos, G.C., *Probabilidad y Estadística. Aplicaciones y Métodos*. Mc Graw Hill, (1988)
- [B.4] Tsangaris, D.M., de Pablo, J.J., Bond-bias simulation of phase equilibria for strongly associating fluids, *J. Chem. Phys.*, **101** (2), 1477-1489, (1994)
- [B.5] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. y Teller, E., Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*; **21**(6), 1087-1092 (1953)
- [B.6] Notas del Dr. Juan José De Pablo Lastra y Dr. Fernando Escobedo: Monte Carlo Simulation of Phase Transitions on Complex Fluids, (1999)