



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**“Termodinámica de adsorción de  
algunos modelos de fluidos simples  
en el adsorbente micro poroso  
desordenado”**

**T E S I S**

Que para obtener el Grado de

**F Í S I C O**

**P r e s e n t a:**

**González Pérez Giovanni**

**D i r e c t o r:**

**Dr. Orest Pizio**

**Instituto de Química UNAM**

**México. D. F. Noviembre del 2006.**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Hoja de Datos del Jurado

### Datos del alumno

González

Pérez

Giovanni

Teléfono: 58799892

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Físico

### Datos del tutor

Doctor

Orest

Pizio

### Datos del sinodal 1.

Doctor

Manuel Fernando

Rubio

Arroyo

### Datos del sinodal 2.

Doctora

Ana

Martínez

Vázquez

### Datos del sinodal 3.

Doctor

Gerardo

García

Naumis

### Datos del sinodal 4.

Doctor

Jesús

Gracia

Fadrique

### Datos del trabajo escrito

“Termodinámica de adsorción de algunos modelos de fluidos simples en el adsorbente micro poroso desordenado.”

Sin subtítulo.

44 páginas

2006.

**A mis padres por creer en mí ...**

## **Todo mi agradecimiento**

A mi asesor de tesis Dr. Orest Pizio por toda la ayuda brindada para la elaboración de este trabajo, por su paciencia, tiempo y esfuerzo, los cuales fueron fundamentales para llevar a término este trabajo.

A los sinodales, por el apoyo, la asesoría y el tiempo dedicado a revisar esta tesis Dr. Manuel Fernando RubioArroyo, Dra. Ana Martínez Vázquez, Dr. Gerardo García Naumis, Dr. Jesús Gracia Fadrique.

Al instituto de Química de la UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.

A la Facultad de Ciencias de la UNAM por la formación académica que se me ha otorgado.

A mis padres por todo el apoyo recibido.

Y, finalmente, agradezco a todas aquellas personas que han sido parte de mi vida, familiares y amigos.

# Índice.

|  |    |
|--|----|
| Introducción y Objetivos .....   | 1  |
| 1. Antecedentes y planteamiento del problema .....   | 2  |
| 2. Metodología y Solución .....  | 4  |
| 2.1. Método de réplicas .....  | 5  |
| 2.2. Ecuaciones integrales para la funciones de distribución .....                                 | 7  |
| 2.3. Réplica de Orstein-Zernike y aproximaciones .....   | 8  |
| 2.4. Elementos del método de Monte Carlo .....   | 9  |
| 2.5. Propiedades termodinámicas .....  | 15 |
| 3. Ecuaciones de estado y potencial químico .....  | 18 |
| 4. Adsorción del fluido de esferas duras en los adsorbentes desordenados<br>de esferas duras ..... | 22 |
| 5. Adsorción del fluido con interacción de Lennard-Jones en el modelo del<br>gel de sílice .....   | 30 |
| 5.1. Descripción y justificación .....   | 30 |
| 6. Conclusiones .....  | 41 |
| 7. Bibliografía .....  | 43 |

## Introducción y Objetivos.

Esta tesis de licenciatura tiene como objetivo principal el estudio de los métodos que describen la micro estructura y las propiedades termodinámicas de fluidos simples en los adsorbentes micro porosos desordenados. El objetivo se logra estudiando el modelo primitivo del sistema de adsorción y después se investiga el modelo sofisticado de adsorción de fluidos inmersos en los geles de sílice. Se encontrará un estudio sobre la adsorción de fluidos confinados en medios porosos desordenados y una breve descripción de su estructura para el modelo del gel de sílice. También se realiza un estudio sobre la porosidad y la distribución de poros para el modelo simple de adsorción.

Nos enfocamos en los siguientes objetivos particulares:

1. Usar las ecuaciones integrales del tipo réplica Ornstein-Zernike para describir las propiedades estructurales de fluidos en medios micro porosos desordenados.

2. A partir de estas ecuaciones caracterizar la porosidad de los adsorbentes y la función de distribución de tamaño de poros.

3. Obtener la descripción termodinámica del fenómeno de adsorción a partir de las propiedades de estructura en términos de las funciones de distribución. Obtener las funciones de distribución resolviendo numéricamente las ecuaciones integrales del tipo replica Ornstein-Zernike utilizando las aproximaciones de Percus-Yevick y cadena Hipertejida.

4. Aplicar los conocimientos anteriores para obtener las isotermas de adsorción del modelo de esferas duras en el adsorbente desordenado formado por la configuración de esferas duras de otra especie.

5. Describir el modelo del gel de sílice propuesto por Kaminsky y Monson [1]. Comparar nuestros cálculos numéricos de las funciones de correlación y las isotermas de adsorción del fluido con la interacción de Lennard-Jones con los datos existentes en la literatura.

6. Estudiar los elementos de simulación computacional de tales sistemas en el marco del método Monte Carlo en el ensamble canónico y gran canónico.

7. Aclarar las posibilidades de utilización de los resultados teóricos en el planteamiento de futuros estudios de simulaciones numéricas y experimentales.

# 1. Antecedentes y planteamiento del problema.

El término adsorción fue introducido por Kayser en 1881 para describir la condensación de gases sobre superficies libres [2]. El sistema de adsorción tienen dos elementos: el adsorbente (por ejemplo sólido poroso) y el adsorbato (gas o líquido). El fenómeno de adsorción es un proceso en el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material [3]. El resultado de este proceso puede ser la formación de una película (líquida o gaseosa) en la superficie de un cuerpo sólido.

La adsorción puede ser de dos tipos: química o física. La adsorción química ocurre cuando se forma un enlace químico, caracterizado por un intercambio de electrones y la interacción entre adsorbato y adsorbente es muy fuerte. La adsorción física es una forma simple de adsorción, y ocurre debido a fuerzas atractivas débiles, generalmente fuerzas de van der Waals. Cualquier superficie limpia expuesta al ambiente acumula una capa de material físicamente adsorbido [4].

Un sólido puede ser considerado como un medio poroso desordenado cuando tiene un conjunto de poros interconectados de varios tamaños y formas. En otras palabras se puede decir que el sólido es un sistema de obstáculos desordenados para el fluido que se introduce a tal medio.

Entre los sólidos utilizados para la adsorción se puede mencionar, los geles de sílice o geles de polímeros orgánicos, sustancias amorfas y vidrios porosos como el Vycor. Para tener una mejor idea acerca de la estructura física de estos materiales, el vidrio Vycor tiene una porosidad aproximada del 30% y consiste de poros interconectados de radio aproximado de 30 Å. En contraste, los aerogeles pueden considerarse como una red de tubos interconectados que se caracterizan por porosidades muy altas, del orden del 90 al 98 %; por lo tanto el comportamiento de los fluidos adsorbidos en estos dos tipos de materiales difiere mucho [5, 6].

Los fluidos confinados en medios porosos son de gran interés tanto teórico como tecnológico. Algunas aplicaciones son la catálisis, la separación de gases, filtrado, ciencia de materiales, microelectrónica, entre otras. En estas aplicaciones se utiliza un material poroso como sustrato (adsorbente). Por ello, el comportamiento de un fluido confinado en algún medio poroso se ha convertido en objeto de estudios tanto experimentales como teóricos.

Por ejemplo, la adsorción de  $N_2$  se ha empleado en la descripción de medios porosos con alguna función de distribución de poros (PSD por sus siglas en inglés) para poros pequeños. La determinación del tamaño y la geometría de los poros son sumamente difíciles. La técnica de difracción de rayos-X combinada con la adsorción del nitrógeno proporciona una valiosa información de los detalles de la estructura interna del sustrato.

En trabajos teóricos se han estudiado varios modelos de fluidos confinados en medios porosos para diferentes geometrías del poro (dos paredes plano-paralelas, poro esférico o cilíndrico). Estos modelos no lograron describir la situación experimental, en la que se observa al medio dividido en espacios accesibles (cavi-



dades con diferentes geometrías y tamaños) para el fluido. En este tipo de sistemas hay dos características importantes: confinamiento y desorden. Madden y Glandt [7] fueron los primeros en presentar un estudio teórico del sistema con ambas características.

Ellos consideraron al fluido sometido a un campo externo, el cual varía en el espacio de acuerdo a una determinada distribución de probabilidad que determina las posiciones de las partículas. Madden y Glandt hicieron un análisis de diagramas de Mayer (expansión de la función de distribución del fluido confinado en un medio poroso). A partir de dicho análisis se deducen unas ecuaciones tipo Ornstein-Zernike.

La descripción de fluidos confinados en medios porosos se realiza aplicando el método de réplica. Este método es matemático y se aplica fácilmente haciendo que los cálculos sean más sencillos de manejar. Además el método de réplica ha resultado ser una herramienta matemática útil en la descripción de los sistemas parcialmente congelados (partly quenched o quenched-annealed). Estos se llaman así debido a que el subsistema adsorbente (sustrato) mantiene su estructura fija ("congelada") durante la adsorción del fluido. El fluido logra su equilibrio termodinámico en presencia de los grados de libertad fijos ("congelados").

Las ecuaciones que Madden y Glandt habían presentado son una aproximación a las ecuaciones de réplica Ornstein-Zernike, desarrolladas por Given y Stell [8]. Las soluciones a las ecuaciones de réplica de Ornstein-Zernike permiten calcular la estructura microscópica del fluido confinado y permiten relacionar la estructura microscópica con la termodinámica del sistema [9,10].

Los modelos de adsorción estudiados en la literatura son: el modelo de adsorción de un fluido de esferas duras en una matriz de esferas duras [11,12], los modelos de fluidos con interacción de Lennard-Jones en una matriz de esferas duras y el modelo del gel de sílice (Vega, Kaminsky y Monson [13]).

A diferencia de las referencias [12] y [13] en esta tesis se estudia la adsorción de un fluido simple en una matriz de esferas duras fijas de manera desordenada. Después se investiga el modelo de adsorción de un fluido en el modelo del gel de sílice. En la sección 2 se planteará el problema a resolver y se ilustrarán las metodologías para la solución del problema planteado. También se realizará una breve revisión del método de réplicas de la teoría de ecuaciones integrales ROZ con las aproximaciones correspondientes para la solución de estas ecuaciones. Se presentaran algunas propiedades termodinámicas relacionadas con las ecuaciones integrales ROZ.

En la sección 3 calculamos el potencial químico a partir de las ecuaciones de estado para esferas duras. En la sección 4 estudiamos el modelo de adsorción de un fluido de esferas duras en una matriz de esferas duras utilizando ROZ. En la sección 5 revisamos la adsorción del fluido con interacción de Lennard-Jones en el modelo del gel de sílice.

También en las secciones 4 y 5 presentamos los resultados derivados de los cálculos numéricos. En la sección 4 obtenemos porosidad y la función de distribución de poros (PSD por sus siglas en inglés). Para las secciones 4 y 5 se hace la discusión de las isotermas de adsorción comparándolas con los datos de Monte Carlo en algunos casos. Finalizamos con las conclusiones.

## 2. Metodología y Solución

Consideramos un fluido en un medio poroso desordenado. El modelo esta formado por partículas de dos especies, una la especie "0" (llamadas partículas de matriz) y la especie "1" (partículas del fluido). Suponemos que la interacción entre partículas de dos especies  $u_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = 0, 1$ ) depende solamente de la distancia entre partículas, en otras palabras  $u_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}(r_{ij})$  donde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  es el valor absoluto de la distancia entre partículas  $i$  y  $j$ , la configuración de las partículas de matriz es fija..

Por otra parte las partículas de especie "1" se distribuyen en el espacio disponible entre partículas "0" tal que la especie "1" llega al equilibrio bajo condiciones externas, por ejemplo a cierta temperatura  $T_0$ .

El subsistema compuesto por las partículas de la especie "0" fue un fluido común hasta antes de que se "congelara", caracterizado por su densidad  $\rho^0$ , o por su potencial químico  $\mu^0$ . Sólo se supone que el fluido con interacción  $u_{00}(r)$  ha alcanzado el equilibrio a una cierta temperatura  $T_0$ . Denotamos como  $u_{11}(r)$  a las interacciones entre partículas de fluido y con  $u_{10}(r)$  las interacciones entre partículas de fluido y matriz. La distribución de la especie "0" es alguna de un conjunto de configuraciones correspondientes al ensamble canónico, si uno fija la densidad  $\rho^0$ . La energía libre de Helmholtz,  $A$ , de un fluido parcialmente congelado  $PQ$  (por sus siglas en ingles partly quenched ) es [14],

$$\begin{aligned} -\beta A_{PQ} &= \langle \ln Z_1 \rangle_0 \\ &= Z_0^{-1} \int d\mathbf{0} \exp(-\beta_0 H_{00}) \ln Z_1, \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde

$$\begin{aligned} \beta_0 &= 1/k_B T_0 \\ Z_1 &= \int d\mathbf{1} \exp[-\beta (H_{10} + H_{11})] \\ Z_0 &= \int d\mathbf{0} \exp(-\beta_0 H_{00}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

La notación  $H_{\alpha\beta}$  significa,

$$H_{\alpha\beta} = \sum_{i < j} u_{\alpha\beta}(r_{ij}), \quad (2.3)$$

en otras palabras es la energía potencial de interacción entre las partículas pertenecientes a las especies  $\alpha$  y  $\beta$ . La constante de Boltzmann es  $k_B$ .  $Z_0$  y  $Z_1$  son las funciones de partición de matriz ( $Z_0$ ) y de fluido inmerso en una matriz ( $Z_1$ ) respectivamente. Las diferenciales  $d\mathbf{0}$  y  $d\mathbf{1}$  representan la integración sobre todas las coordenadas de las partículas de especies "0" y "1". En otras palabras  $\mathbf{0}$  y  $\mathbf{1}$  son los vectores de posición de las partículas de matriz y de fluido

respectivamente. Es importante mencionar que la temperatura de observación del fluido  $T$  ( $\beta = 1/k_B T$ ) no necesariamente coincide con la temperatura  $T_0$  en la cual la matriz ha sido "congelada".

## 2.1 Método de réplicas

El logaritmo de la función de partición de las especies "1" bajo el signo de integración en la ecuación (2.1) hace difícil la evaluación de la energía libre. El método de réplicas simplifica la evaluación del logaritmo dentro de la integral considerablemente [5,14]. Se realizan los siguientes pasos para aplicar el método. Primero se emplea la siguiente identidad para remplazar el logaritmo por una exponencial,

$$\ln Z = \lim_{s \rightarrow 0} \{(Z^s - 1) / s\} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\frac{d}{ds} (Z^s - 1)}{\frac{ds}{ds}} = \frac{d}{ds} \Big|_{s \rightarrow 0} Z^s. \quad (2.4)$$

Para aplicar este truco matemático se considera la siguiente suposición: la función  $(Z^s - 1) / s$  se hace analítica [15], es decir, es válida para  $s \in \mathbb{R}$ . La expresión (2.4) se obtiene aplicando la regla de L'Hospital. El uso de la regla es posible porque el límite es de la forma  $\frac{0}{0}$  cuando  $s \rightarrow 0$ .

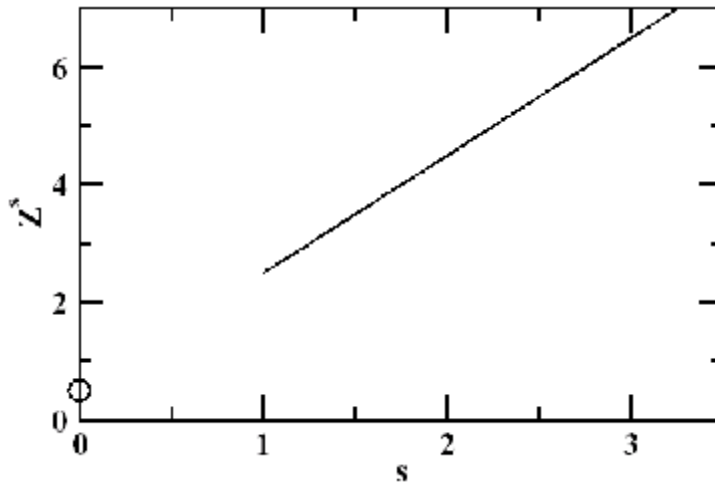


Figura 1 se ha graficado  $Z^s$  como una función de  $s$ . Se ilustra la manera de realizar la extrapolación a  $s = 0$  cuando  $s$  no es continua, que es el caso del método de réplica.

Este truco matemático de intercambiar el logaritmo por una exponencial funciona si hablamos de funciones analíticas, sin embargo, el método de réplica consiste en hacer  $s$  réplicas del fluido. El tratamiento que se sigue para  $s \in \mathbb{Z}^+$  consiste en obtener la función de partición  $Z$  para cada valor de  $s$ . La relación que se obtiene entre  $Z^s$  y  $s$  es lineal y lo que se realiza es una extrapolación al valor  $s = 0$ , conociendo la ecuación de la recta (figura 1). El límite  $\lim_{s \rightarrow 0}$

$(d/ds)$  ha sido denotado por  $d/ds|_{s \rightarrow 0}$ . Después se sustituye esta expresión en la energía libre dada por la ecuación (2.1). Así la energía libre para el sistema "replicado" puede ser escrita como,

$$-\beta A_{PQ} = Z_0^{-1} \frac{d}{ds} \Big|_{s \rightarrow 0} \int \exp \left( -\beta \sum_{i=1}^s (H_{10}^i + H_{11}^i) \right) \exp(-\beta_0 H_{00}) \{d\mathbf{1}\} d\mathbf{0}, \quad (2.5)$$

donde las variables que describen a las especies "1" aparecen en  $s$  copias o réplicas de acuerdo a la representación del logaritmo en la ecuación (2.4). La notación  $\{d\mathbf{1}\}$  indica que la integración se hace sobre los  $s$  conjuntos de variables de las coordenadas de las partículas de fluido.

La forma en la que se ha escrito la ecuación (2.5) es más conveniente para usar, dado que esta representa la función de partición para el sistema replicado. El sistema replicado es un sistema en equilibrio con el siguiente Hamiltoniano,

$$H = \sum_{i < j} u_{00}(r_{ij}) + \sum_{1 \leq m \leq s} \sum_{i < j} u_{10}^m(r_{ij}) + \sum_{1 \leq m \leq s} \sum_{1 \leq n \leq s} \sum_{i < j} u_{11}^{mn}(r_{ij}). \quad (2.6)$$

Los superíndices son los índices de réplica. Estos índices atribuyen a las coordenadas de las partículas una réplica dada, haciendo que las interacciones entre partículas del sistema no se alteran, es decir,

$$\begin{aligned} u_{10}^m(ij) &\equiv u_{10}(ij) \\ u_{11}^{mn}(ij) &\equiv \delta_{mn} u_{11}(ij) \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde el símbolo  $\delta_{mn}$  es la delta de Kronecker. Las partículas que pertenecen a diferentes réplicas no interactúan debido a que la replicación es una construcción matemática.

El resultado del procedimiento anterior es la transformación del sistema fluido-matriz a un sistema en equilibrio con interacciones no aditivas o traslacionales. La función de partición  $Z_{rep}$  representará a la función de partición en el sistema replicado. La función de partición  $Z_{rep}$  resulta ser  $Z_0$  cuando  $s \rightarrow 0$ . Por lo tanto la ecuación (2.5) puede ser escrita en términos de la función de partición replicada  $Z_{rep}$ ,

$$-\beta A_{PQ} = \frac{d}{ds} \Big|_{s \rightarrow 0} \ln Z_{rep} = \frac{d}{ds} \Big|_{s \rightarrow 0} (-\beta A_{rep}(s)), \quad (2.8)$$

esta última expresión establece la relación entre la energía libre del sistema original parcialmente "congelado" y su contraparte replicada. El sistema parcialmente "congelado" y el método de réplicas los usamos para investigar la adsorción de un fluido en una matriz (con una densidad fija  $\rho^0$ ).

## 2.2 Ecuaciones integrales para las funciones de distribución.

La teoría de ecuaciones integrales aparece en la mecánica estadística de fluidos como una herramienta eficaz en el estudio de la estructura de los fluidos a través del conocimiento de las funciones de distribución. Para calcular la función de distribución par,  $g(r)$ , usualmente se resuelve la ecuación integral de Ornstein-Zernike (OZ). La ecuación OZ es la definición de la función de correlación directa  $c(r)$  en términos de la densidad del fluido  $\rho$  y la función de correlación  $h(r)$ , con  $h(r)$  definida como  $h(r) = g(r) - 1$  [16],

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 h(r_{32}) c(r_{13}). \quad (2.9)$$

Las ecuaciones de OZ para un sistema replicado, o en otras palabras para una mezcla en equilibrio de componente "0" y  $s$  componentes de la especie "1" son [17],

$$h^{00} \equiv c^{00} + \rho^0 c^{00} \otimes h^{00} + s\rho^1 c^{01} \otimes h^{01}, \quad (2.10)$$

$$h^{10} \equiv c^{10} + \rho^0 c^{10} \otimes h^{00} + \rho^1 c^{11} \otimes h^{10} + (s-1)\rho^1 c^{12} \otimes h^{10}, \quad (2.11)$$

$$h^{11} \equiv c^{11} + \rho^0 c^{10} \otimes h^{10} + \rho^1 c^{11} \otimes h^{11} + (s-1)\rho^1 c^{12} \otimes h^{12}, \quad (2.12)$$

$$h^{12} \equiv c^{12} + \rho^0 c^{10} \otimes h^{10} + \rho^1 c^{11} \otimes h^{12} + \rho^1 c^{12} \otimes h^{11} + (s-2)\rho^1 c^{12} \otimes h^{12}. \quad (2.13)$$

En las ecuaciones (2.10) – (2.13) se ha omitido la dependencia de  $r$  y el símbolo  $\otimes$  denota convolución en  $r$  espacio. Se ha tomado en cuenta la simetría de las funciones de correlación para escribir el conjunto de ecuaciones (2.10) – (2.13), es decir,  $h^{10} = h^{01}$ ,  $h^{21} = h^{12}$  y  $c^{10} = c^{01}$ ,  $c^{21} = c^{12}$  (en sus formas generales  $h^{ij} = h^{ji}$  y  $c^{ij} = c^{ji}$ ). Por ser todas las réplicas idénticas las funciones de correlación presentan la siguiente propiedad:  $h^{01} = h^{02}$ , de forma similar se tiene para  $h^{11} = h^{22}$ . Además por ser una réplica del fluido la densidad para cada réplica será la misma ( $\rho^1 = \rho^2$ ). Las funciones  $h^{ij}$  y  $c^{ij}$  son las funciones de correlación por pares y las funciones de correlación directa respectivamente [18],  $i$  y  $j$  toman los valores 0, 1, 2,  $\rho^0$  y  $\rho^1$  son las densidades numéricas de las especies "congeladas" y del fluido respectivamente. Las funciones de correlación  $h^{00}$ ,  $h^{10}$ ,  $h^{11}$  y  $h^{12}$  corresponden a la función de correlación matriz-matriz ( $h^{00}$ ), fluido-matriz ( $h^{10}$ ), fluido-fluido ( $h^{11}$ ) y fluido-fluido para partículas pertenecientes a diferentes réplicas ( $h^{12}$ ). De manera similar introducimos la notación para las funciones de correlación directa  $c^{ij}$ .

### 2.3 Réplica de Orstein-Zernike y aproximaciones.

Las funciones de correlación del sistema parcialmente congelado satisfacen el conjunto de ecuaciones de réplica de Orstein-Zernike (ROZ) [4]. Las ecuaciones de réplica de OZ se obtienen al calcular el límite  $s \rightarrow 0$  en las expresiones (2.10)–(2.13) (ver método de réplicas subsección 2.1 para el caso cuando  $s \rightarrow 0$ ). Estas ecuaciones para un fluido de un componente en matriz de un componente son,

$$h^{00} - c^{00} \equiv \rho^0 c^{00} \otimes h^{00}, \quad (2.14)$$

llamada la correlación matriz-matriz, para la correlación fluido-matriz,

$$h^{10} - c^{10} \equiv \rho^0 c^{10} \otimes h^{00} + \rho^1 c^{11} \otimes h^{10} - \rho^1 c^{12} \otimes h^{10}, \quad (2.15)$$

y finalmente dos ecuaciones para la correlación del fluido,

$$h^{11} - c^{11} \equiv \rho^0 c^{10} \otimes h^{01} + \rho^1 c^{11} \otimes h^{11} - \rho^1 c^{12} \otimes h^{12}, \quad (2.16)$$

$$h^{12} - c^{12} \equiv \rho^0 c^{01} \otimes h^{01} + \rho^1 c^{11} \otimes h^{12} + \rho^1 c^{12} \otimes h^{11} - 2\rho^1 c^{12} \otimes h^{12}. \quad (2.17)$$

Para resolver el conjunto de ecuaciones (2.14)–(2.17) se hace uso de algunas aproximaciones. La función de correlación directa  $c(r)$  es la función que se aproxima. Se parte de la función de pares  $g(r)$ ,

$$1 + h(r) = g(r) = \exp[-\beta u(r) + \gamma(r) + B(r)], \quad (2.18)$$

donde  $B(r)$  es una función denominada puente y  $\gamma(r) = h(r) - c(r)$ .  $B^{HNC}(r) = 0$  en la aproximación de la cadena Hipertejida (HNC) [16]. La ecuación (2.18) se convierte en,

$$1 + h(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)], \quad (2.19)$$

o bien

$$c^{HNC}(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)] - 1 - (h(r) - c(r)). \quad (2.20)$$

Esta expresión es la aproximación de la cadena Hipertejida (HNC). Escrita para todas las especies en el sistema parcialmente "congelado", la aproximación HNC se escribe,

$$\begin{aligned} c^{10}(r) &= \exp[-\beta u^{10}(r) + h^{10}(r) - c^{10}(r)] - 1 - (h^{10}(r) - c^{10}(r)), \\ c^{11}(r) &= \exp[-\beta u^{11}(r) + h^{11}(r) - c^{11}(r)] - 1 - (h^{11}(r) - c^{11}(r)), \\ c^{12}(r) &= \exp[h^{12}(r) - c^{12}(r)] - 1 - (h^{12}(r) - c^{12}(r)). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Si en la expresión para HNC (2.19) se hace la linealización de la exponencial  $\exp [h(r) - c(r)]$  queda,

$$\exp [h(r) - c(r)] \approx \{1 + h(r) - c(r)\}, \quad (2.22)$$

la aproximación se puede escribir como,

$$c(r) = \exp [-\beta u(r) - 1] \{1 + h(r) - c(r)\}. \quad (2.23)$$

A esta aproximación se le conoce como cerradura Percus-Yevick (PY). Escrita para todas las especies en el sistema parcialmente "congelado" es,

$$\begin{aligned} c^{10}(r) &= \exp [-\beta u^{10}(r) - 1] \{1 + h^{10}(r) - c^{10}(r)\}, \\ c^{11}(r) &= \exp [-\beta u^{11}(r) - 1] \{1 + h^{11}(r) - c^{11}(r)\}, \\ c^{12}(r) &= 0. \end{aligned} \quad (2.24)$$

La teoría que hemos desarrollado hasta este momento involucra a un sistema compuesto de partículas de fluido ("1") y de matriz ("0") (adsorbato-adsorbente). Además hemos planteado la teoría y las soluciones matemáticas para resolver las ecuaciones integrales de OZ en un sistema parcialmente congelado, el cuál describe a nuestro sistema de adsorción. Nosotros hemos empleado dos aproximaciones (PY y HNC) para resolver las ecuaciones de OZ y obtener la función de distribución par  $g(r)$ . Las aproximaciones que encontramos están en términos de las funciones de correlaciones  $h(r)$ ,  $c(r)$  y la función de distribución de pares  $g(r)$ . Los resultados teóricos que se obtengan para las diferentes funciones de correlación  $h^{00}$ ,  $h^{10}$  y  $h^{11}$  deben ser comparados con alguna otra información ya sea teórica o experimental. En este caso los resultados teóricos los comparamos con los resultados de simulaciones de Monte Carlo. El método de Monte Carlo es confiable por generar datos precisos en la solución de un determinado problema. En la siguiente subsección se verá de manera general el método de Monte Carlo para los ensambles canónico y gran canónico (se usa para estudios de adsorción).

## 2.4 Elementos del método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo [19, 20] ha sido desarrollado por von Neumann, Ulam y Metropolis a finales de la segunda guerra mundial para estudiar la difusión de neutrones en materiales de fusión nuclear. La contribución de von Neumann y Ulam ha sido empleada para determinar las soluciones de diversos problemas matemáticos. Los problemas pueden ser tratados para encontrar una probabilidad, la cual es resuelta por experimentos de muestreo estocásticos. Los experimentos de muestreo estocásticos se realizan con la generación de números aleatorios seguidos por un número limitado de operaciones de aritmética y lógica, las cuales son con frecuencia iguales en cada paso del algoritmo de simulación. Un algoritmo es un método numérico usado para encontrar soluciones

a los problemas matemáticos (que pueden tener muchas variables) que no se puedan resolver fácilmente, como calcular una integral.

La eficacia del método de Monte Carlo se encuentra, a diferencia de otros métodos numéricos, cuando aumentan las dimensiones de algún problema. Hoy en día los resultados de una simulación se pueden comparar con los resultados de una teoría aproximada basada en la mecánica estadística. De esta manera los resultados de una simulación pueden ser usados como datos experimentales (experimentos por computadora), para probar la validez y la exactitud de una teoría. Por otro lado los resultados de la simulación pueden ser comparados con los resultados de un experimento físico real, permitiendo probar la certeza de las suposiciones empleadas en el desarrollo de modelos por computadora.

Uno de los elementos más importantes del método es el concepto del proceso de Markov. En el proceso de Markov las propiedades estadísticas del sistema y sus transiciones de un estado a otro no dependen del estado inicial del sistema, sólo dependen de la configuración anterior. En otras palabras sí el sistema está en el estado E después de haber pasado por A, B y C (arbitrarios), el proceso de Markov depende sólo de C y E y así sucesivamente para los estados posteriores, es decir, las transiciones dependen del estado anterior. Se usa el enfoque inventado por Metropolis para producir una cadena de Markov en la cual los estados individuales de Markov son puntos en el espacio configuracional. La simulación del método de Monte Carlo puede ser dividida en tres partes: inicio, equilibrio y cálculo de propiedades.

Se usa una configuración inicial que corresponde a una red cristalina o una distribución aleatoria de las coordenadas. Cabe mencionar que la configuración inicial no es de gran importancia porque habrá un gran número de cambios de las configuraciones del sistema. (Recuérdese que los cambios se hacen por medio del proceso de Markov, donde el proceso no depende del estado inicial).

Los cambios de estados se hacen generando configuraciones nuevas por medio de los desplazamientos aleatorios de las partículas del sistema. Las configuraciones generadas son aceptadas o rechazadas de acuerdo a un criterio el cual asegura que una configuración dada ocurre con una densidad de probabilidad  $N(\mathbf{r}_N)$  proporcional al factor de Boltzmann para esa configuración.

Al estudiar las propiedades de los fluidos en diferentes condiciones, se escogen diferentes conjuntos de parámetros, los cuales nos permiten obtener las propiedades de los fluidos en diferentes condiciones físicas. En el caso del ensamble canónico se mantienen constantes los parámetros como el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ . Para este ensamble la función de partición configuracional es,

$$Q(N, V, T) \equiv \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp(-\beta U(\mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_N, \quad (2.25)$$

donde  $\Lambda$  es la longitud de onda de de Broglie.

La distribución de energía más probable de partículas en el ensamble canónico es,



$$f(\mathbf{r}_N) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \exp(-\beta U(\mathbf{r}_N)). \quad (2.26)$$

En el ensamble canónico la densidad de probabilidad para encontrar al sistema en una configuración  $\mathbf{r}_N$  y con energía potencial  $U(\mathbf{r}_N)$  esta dada por,

$$N(\mathbf{r}_N) = \frac{f(\mathbf{r}_N)}{Q(N, V, T)} = \frac{\exp(-\beta U(\mathbf{r}_N))}{\int \exp(-\beta U(\mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_N}, \quad (2.27)$$

donde  $\int \exp(-\beta U(\mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_N$  es el peso de la densidad de probabilidad y  $\exp(-\beta U(\mathbf{r}_N))$  es el factor de Boltzmann.

En el ensamble canónico la simulación de MC es descrita por el siguiente algoritmo:

1. Se especifica una configuración cualquiera  $\mathbf{r}_N$  para el sistema de partículas situadas en una caja de volumen  $L^3$  en el origen del sistema cartesiano.

2. Se genera una nueva configuración  $\mathbf{r}'_N$  por medio de un desplazamiento aleatorio de una partícula.

3. Se verifica que la distancia entre partículas sea mayor que el diámetro de las partículas de matriz  $\sigma_m$ , es decir,  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \sigma_m$ . De esta forma se garantiza que no haya traslapes entre partículas de matriz.

4. Se calcula el cambio de energía potencial  $\Delta U$  del sistema producido por el cambio de configuración realizado en el paso 2.

5. Si  $\Delta U < 0$  se acepta la configuración y se regresa al paso 2. En caso contrario se calcula  $\exp(-\beta \Delta U)$ .

6. Se genera un número aleatorio  $R \in [0, 1]$ .

7. Si  $R$  es menor que  $\exp(-\beta \Delta U)$ , se acepta la nueva configuración y se regresa al paso 2.

8. En caso contrario se mantiene la vieja configuración como la nueva y se regresa al paso 2.

Por el algoritmo anterior, el sistema se dirige hacia un estado de energía potencial mínima debido a que en el paso 5 se aceptan sólo las configuraciones que tienen una energía potencial menor que la energía potencial del estado anterior. Por otra parte, las configuraciones con energía potencial mayor que la energía potencial del estado anterior solo son aceptadas con la probabilidad de Boltzmann, de acuerdo con los pasos 5, 6, 7.

La mayoría de los sistemas de interés son aquellos sistemas infinitos al menos en una dimensión. Estos sistemas originan problemas de índole práctico, porque se requiere deducir a partir de las propiedades de un sistema finito las propiedades de un sistema infinito. El problema se resuelve aplicando condiciones a la frontera periódicas que permiten simular sistemas de tamaño infinito. Una caja cúbica es copiada a través de todo el espacio tridimensional. Cuando una partícula en la simulación se "mueve" en la caja original, su imagen periódica se "mueve" en cada una de las cajas vecinas de misma manera. Así cuando una de las partículas deja la caja central una de sus imágenes entrará a través de la cara opuesta. No existen paredes físicas en las fronteras de la caja

central y tampoco en las superficies. Esta caja constituye tan solo un sistema de referencia por medio del cual se puede medir la posición de las partículas.

Este algoritmo fue usado para generar al sistema-matriz, que se simula por medio de un sistema de partículas que interactúan a través de un potencial de esferas duras,

$$u_{mm}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_m \\ 0, & r > \sigma_m \end{cases} . \quad (2.28)$$

Así las partículas se intentarán "mover" de acuerdo con el criterio descrito anteriormente (algoritmo de simulación), sólo se verifica que las partícula que se "mueven" a una nueva posición no se traslapen con otras partículas de la matriz.

Cabe mencionar que con el algoritmo anterior calculamos la función de distribución radial (FDR),  $g_{mm}(r)$ , la cual es la función con la que se obtiene información sobre la estructura del sistema. El calculo de la FDR se hace durante la parte productiva de la simulación que es cuando el sistema ha evolucionado lo suficiente como para que la FDR no dependa ya del número de pasos de Monte Carlo (después del equilibrio).

La probabilidad de encontrar un par de partículas separadas por una distancia  $r$  es escrita como,

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_N. \quad (2.29)$$

La función  $Z_{NVT}$  es la forma discreta de la función de partición configuracional  $Q_{NVT}$  definida como,

$$Z_{NVT} \approx \frac{V^N}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \exp(-\beta U(\boldsymbol{\tau})), \quad (2.30)$$

donde  $\tau$  representa el número de muestras y  $\tau_{\max}$  el número máximo de muestras.

Una definición equivalente toma un conjunto promediado sobre pares,

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (2.31)$$

donde  $\delta(x)$  es la función  $\delta$  de Dirac,  $\rho$  es la densidad del sistema,  $\mathbf{r}_{ij} = (\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ ,  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$  son las posiciones de las partículas  $i$  y  $j$  respectivamente.

La formula anterior se puede usar para calcular la función de distribución radial por medio de una simulación. En la práctica la función  $\delta$  es reemplazada por una función diferente de cero en un pequeño intervalo. Las distancias  $r_{ij}$  de las partículas son colocadas dentro del histograma (HIST), donde cada bin del histograma tiene un ancho  $\Delta r$  (DELR). Un bin es la separación dentro del histograma. La colocación de las distancias  $r_{ij}$  se realiza con el siguiente algoritmo hecho en código FORTRAN,

```

HIST (BIN) = 0
DO 100 I = 1, N - 1
DO 99 J = I + 1, N
    CALCULE LAS DISTANCIAS ENTRE PARTICULAS...
    RIJSQ = RXIJ * RXIJ + RYIJ * RYIJ + RZIJ * RZIJ
    RIJ = SQRT(RIJSQ)
    BIN = INT (RIJ/DELR) + 1
    IF (BIN.LE. MAXBIN) THEN
        HIST(BIN) = HIST(BIN) + 2
    ENDIF
99 CONTINUE
100 CONTINUE

```

En este código, MAXBIN es el tamaño del arreglo HIST. Las separaciones  $ij$  y  $ji$  son almacenadas simultáneamente y el enunciado IF es usado para limitar los calculos de  $g(r)$  a distancias menores que un cierto máximo (la mitad de la longitud de la caja  $L/2$ ). Cuando todas las configuraciones han sido procesadas, el histograma HIST es normalizado para calcular la función  $g(r)$ . La normalización se hace suponiéndose que hay  $\tau_{\max}$  pasos, y para un particular bin "b" del histograma, correspondiente al intervalo  $(r, r + \Delta r)$ . El intervalo contiene  $n_{his}(b)$  pares. Entonces el número promedio de los pares de partículas, cuya distancia de una partícula dada a otra (que esta situada en el intervalo  $(r, r + \Delta r)$ ) es,

$$n(b) = n_{his}(b) / (N \times \tau_{run}). \quad (2.32)$$

El número promedio de partículas en el mismo intervalo en el gas ideal con densidad  $\rho_m$  es,

$$n^{id}(b) = \frac{4\pi\rho_m}{3} [(r + \Delta r)^3 - r^3]. \quad (2.33)$$

Por definición la función de distribución radial es,

$$g(r + \Delta r/2) = n(b) / n^{id}(b). \quad (2.34)$$

Con esta última ecuación se calcula la función  $g(r)$  y el código para calcularla es,

```

CONSTANT = 4.0 * PI * RHO / 3
DO 10 BIN = 1, MAXBIN
    RLOWER = REAL (BIN - 1) * DELR
    RUPPER = RLOWER + DELR / 2
    NIDEAL = CONSTANT * (RUPPER**3 - RLOWER**3)
    GR(BIN) = REAL(HIST(BIN)) / REAL(NSTEP) / REAL(N) /
NIDEAL
10 CONTINUE

```

Las distancias apropiadas para un elemento particular de nuestro histograma HIST está en el centro del intervalo  $(r, r + \Delta r)$ , i.e. en RLOWER + DELR / 2 en el ejemplo anterior.

En el ensamble canónico se impone que el número de partículas es fijo, no obstante para estudios de adsorción se desea que el número de partículas esté en función de las condiciones externas. Lo que nos interesa saber es la cantidad de material adsorbido como una función del potencial químico. En los estudios de adsorción el ensamble usado es el ensamble gran canónico o ensamble  $\mu VT$ , en este ensamble el potencial químico ( $\mu$ ), el volumen ( $V$ ) y la temperatura ( $T$ ) se mantienen fijos. En el experimento real, el fluido adsorbido está en equilibrio con el fluido fuera del adsorbente.

El valor promedio de la función  $A$  esta dada por,

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (N!)^{-1} V^N z^N \int ds A(\mathbf{s}) \exp(-\beta U(\mathbf{s}))}{Q_{\mu VT}}, \quad (2.35)$$

donde  $z = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3$  es la actividad y  $Q_{\mu VT} = \sum_N \exp(\beta\mu N) * Q_{NVT}$ .

En el ensamble gran canónico se calculan también las propiedades estructurales durante la simulación de Monte Carlo. Además se añade la contribución del gas ideal. Esta contribución (la del gas ideal) es de menor complicación porque depende del valor promedio  $\langle N \rangle_{\mu VT}$ , la cual es calculada durante la corrida.  $N$  no es una variable continua (el mínimo cambio en  $N$  es uno) y la suma en la ecuación (2.35) no es reemplazada por la integral. En la simulación las partículas son "movidas" dentro de la caja usando el método de Metropolis (este método es el que se uso para "mover" partículas en la simulación del ensamble canónico). Norman y Filinov encontraron que los eventos "mover", "destruir" o "crear" partículas se consideran con igual probabilidad. Así la probabilidad para que suceda alguno de los eventos es,  $P_e = \text{evento} / \# \text{ total de eventos} = 1/3$ .

El criterio para intentar "mover" una partícula es el mismo que en el ensamble canónico ( $NVT$  constantes), una partícula es seleccionada aleatoriamente ( $\mathbf{s}$ ) y a esta se le desplaza a una nueva posición ( $\mathbf{s}'$ ), este movimiento es aceptado con una cierta probabilidad  $acc(\mathbf{s} \rightarrow \mathbf{s}') = \min \left\{ 1, \exp[-\beta(U(\mathbf{s}') - U(\mathbf{s}))] \right\}$ . En la simulación GCMC hay tres tipos de movimiento:

1. Desplazamiento de una partícula,

$$(\exp(-\beta\Delta U(\mathbf{s})))^{-1} \geq \xi. \quad (2.36)$$

2. Creación de una partícula,

$$\left( 1 + \frac{N+1}{zV} \exp(-\beta\Delta U(\mathbf{s})) \right)^{-1} \geq \xi. \quad (2.37)$$

3. Destrucción de una partícula,

$$\left(1 + \frac{zV}{N} \exp(-\beta\Delta U(\mathbf{s}))\right)^{-1} \geq \xi. \quad (2.38)$$

donde  $z = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3$  es la actividad con  $\mu$  el potencial químico total y  $\xi$  es un número aleatorio en el intervalo  $(0, 1)$ .

Para el cálculo de la función de distribución radial se utiliza la ecuación (3.30).

## 2.5. Propiedades termodinámicas

En las secciones anteriores se ha desarrollado la teoría para determinar la estructura microscópica de un fluido a través de la función de distribución  $g(r)$  y las funciones de correlación relacionadas con ella. La función de distribución se conecta fácilmente con las magnitudes macroscópicas del sistema y con las magnitudes medidas en los experimentos [21]. Las propiedades termodinámicas se calculan por medio de la función de correlación par y la cerradura correspondiente, ya sea PY o HNC. Las propiedades termodinámicas relacionadas con estas funciones son la energía interna y el potencial químico (son las propiedades calculadas para este trabajo).

El valor de la energía  $U$  está ligado a la naturaleza microscópica del sistema y su determinación se hace por medios macroscópicos, debido a que las propiedades de cada una de las partículas asociadas al sistema son difíciles de conseguir. La energía interna es importante para determinar la dependencia de la energía interna total del sistema adsorbato-adsorbente de la cantidad de fluido adsorbido, así como la relación de la energía interna con la densidad tanto del fluido como de la matriz.

La energía puede expresarse como la suma de dos términos,

$$U_1 = U_1^{id} + U_1^{ex}. \quad (2.39)$$

El primer sumando  $U_1^{id}$ , es la contribución de la energía cinética y corresponde a la energía del gas ideal. El segundo sumando  $U_1^{ex}$  es la aportación de la energía potencial, la cual contiene las contribuciones a la energía interna debido a la interacción entre las partículas.

$$\begin{aligned} \beta U_1^{ex}/N_1 &= \beta U_{11}/N_1 + \beta U_{10}/N_1, \\ \beta U_1^{ex}/N_1 &= \frac{\rho_1}{2} \int u_{11}(r) 4\pi r^2 g_{11}(r) dr + \\ &\rho_0 \int u_{10}(r) 4\pi r^2 g_{10}(r) dr. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Las funciones  $g_{11}(r)$  y  $g_{10}(r)$  son las funciones de correlación por pares de fluido-fluido y fluido-matriz respectivamente, las densidades  $\rho_0$  y  $\rho_1$  representan la densidad numérica de las partículas de matriz y fluido respectivamente.

El potencial químico es una propiedad intensiva, que depende de la temperatura  $T$ , de la presión  $P$  y de la naturaleza de la sustancia. La diferencia en las concentraciones de sustancias presentes en una solución, genera un flujo de masa que tiende a uniformar o equilibrar su concentración en dicha disolución. El potencial químico de un componente de una fase resulta ser la cantidad en la que aumenta la capacidad de la fase para realizar un trabajo (distinto de la expansión), por unidad de masa de la sustancia añadida a temperatura y presión constantes. Una diferencia de potencial químico puede considerarse como la causa de una reacción química, o la tendencia de una fase de difundirse de una fase a otra. El potencial químico representa así una especie de "presión" química. La ecuación de estado es  $d\mu = dW - SdT$  donde  $S$  es la entropía del sistema y  $dW$  (depende de la presión  $P$ ) es la diferencial de trabajo. Para analizar una reacción química, se "congela" a la reacción y se varía la composición del sistema de forma reversible modificando a la reacción con un cambio  $dN$  obteniendo de esta forma el potencial químico respecto a la especie  $N$ . El potencial químico de un fluido adsorbido en un medio poroso desordenado ha sido desarrollado por Ford y Glandt. El potencial químico del fluido  $\beta\mu_f$  es escrito como la suma de la contribución ideal y la contribución de exceso,

$$\beta\mu_1 = \beta\mu_1^{id} + \beta\mu_1^{ex}, \quad (2.41)$$

donde el primer sumando  $\beta\mu_1^{id} = \ln \rho_f$  corresponde al potencial químico del gas ideal y en el segundo sumando  $\beta\mu_1^{ex}$  están las contribuciones debidas a la interacción entre las partículas del fluido. El símbolo  $\beta\mu_1^{ex}$  representa el potencial químico del fluido ideal a la misma densidad del gas ideal. En otras palabras es el potencial químico de un gas ideal en grandes proporciones (muy voluminoso) y no nos referimos al gas ideal, el cual está dentro de la matriz e interactúa con ella.

La medida geométrica de la porosidad es  $P = 1 - \eta_m$  con  $\eta_m = \frac{\pi}{6} \rho_m \int d\sigma f_m(\sigma) \sigma^3$ , donde  $f_m(\sigma)$  es la función de distribución para una partícula de diámetro  $\sigma$ . Esta medida caracteriza al volumen disponible para la adsorción sin relación a la medida de las partículas del adsorbato. Sin embargo la geometría de la porosidad no involucra intrínsecamente aspectos termodinámicos de la inserción de adsorbatos en el adsorbente, lo cual debería ser la verdadera medida de la porosidad. Así una adecuada definición de porosidad involucra al potencial químico.

El potencial químico se calcula con la aproximación de HNC a las ecuaciones ROZ [22]. En el caso de la aproximación de HNC se utiliza la siguiente expresión para calcular el excedente  $\beta\mu_1^{ex}$ . La ecuación que se usa fue empleada por Belloni [23] para disoluciones de electrolitos (en este trabajo las partículas no tienen carga). Una ecuación válida en la aproximación HNC es,

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^{ex} = & - \sum_j \rho_j \mathbf{c}_{ij}(\mathbf{0}) \\ & + 0.5 \sum_j \rho_j \int d\mathbf{r} [h_{ij}(r) (h_{ij}(r) - c_{ij}(r))]. \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde  $\mathbf{c}_{ij}(\mathbf{0})$  denota la transformada de Fourier de la función de correlación directa a  $k = 0$ .

El primer paso en la derivación del  $\beta\mu_1^{ex}$ , es escribir la versión de  $s + 1$  componentes de la ecuación anterior. Para obtener el potencial químico de exceso  $\beta\mu_1^{ex}$  se toman en cuenta las réplicas del fluido y la matriz. Los índices  $ij$  toman los valores 0, 1, 2, es decir, matriz, fluido y réplica de fluido respectivamente,

$$\begin{aligned}\beta\mu_1^{ex} &= -\rho_0\mathbf{c}_{10}(\mathbf{0}) - \rho_1\mathbf{c}_{11}(\mathbf{0}) \\ &\quad - (s-1)\rho_1\mathbf{c}_{12}(\mathbf{0}) \\ &\quad + 0.5\rho_0 \int d\mathbf{r} h_{10}(r) (h_{10}(r) - c_{10}(r)) \\ &\quad + 0.5\rho_1 \int d\mathbf{r} h_{11}(r) (h_{11}(r) - c_{11}(r)) \\ &\quad + 0.5(s-1) \times \rho_1 \int d\mathbf{r} h_{12}(r) (h_{12}(r) - c_{12}(r)).\end{aligned}\tag{2.43}$$

La expresión del potencial químico excedente  $\beta\mu_1^{ex}$  se obtiene cuando  $s \rightarrow 0$  en la ecuación (2.43).

$$\begin{aligned}\beta\mu_1^{ex} &= -\rho_0\mathbf{c}_{10}(\mathbf{0}) - \rho_1[\mathbf{c}_{11}(\mathbf{0}) - \mathbf{c}_{12}(\mathbf{0})] \\ &\quad + 0.5\rho_0 \int d\mathbf{r} h_{10}(r) (h_{10}(r) - c_{10}(r)) \\ &\quad + 0.5\rho_1 \int d\mathbf{r} [h_{11}(r) (h_{11}(r) - c_{11}(r)) - h_{12}(r) (h_{12}(r) - c_{12}(r))],\end{aligned}\tag{2.44}$$

que es la expresión que usamos para calcular el potencial químico excedente. El potencial químico [21] es importante en este trabajo porque nos permite calcular otras propiedades como porosidad, función de distribución de poros e isotermas de adsorción.

La constante de Henry se define para sistemas diluidos. La constante de Henry  $K_H$  esta dada en unidades reducidas [13],

$$K_H = \lim_{z_f \rightarrow 0} \frac{\rho_f^*}{z_f^*} = \exp(-\beta\mu^{ex,\infty}),\tag{2.45}$$

donde  $z_f^*$  es la actividad del fluido y  $\beta\mu^{ex,\infty}$  es el potencial químico excedente en una disolución infinita de un fluido en una matriz. El problema principal es calcular numéricamente el potencial químico excedente  $\beta\mu^{ex,\infty}$  del fluido en un material poroso con densidad numérica del fluido  $\rho_f = 0$ .

La energía interna y el potencial químico son calculados y comparados con datos obtenidos de simulaciones de Monte Carlo.

### 3. Ecuaciones de estado y potencial químico.

Consideramos un conjunto de esferas duras de un componente, el número de partículas de diámetro  $\sigma$  es  $N$ , en el volumen  $V$ . Se considera al sistema a una temperatura  $T$  constante (si  $T$  y  $N$  son constantes el potencial químico  $\mu_1$  sólo dependerá de la presión  $P$ ). El sistema se caracteriza solamente por el parámetro de empaquetamiento  $\eta$ ,  $\eta = \pi N \sigma^3 / 6V = \pi \rho \sigma^3 / 6$ . Este parámetro puede cambiarse libremente desde los valores muy bajos hasta cierto valor alto  $\eta \simeq 0.56$ . Para este valor aproximado el sistema de esferas duras se convierte en vidrio o cristal. Todos los valores más bajos se refieren al sistema en el estado de fluido.

Una de las ecuaciones más exitosas entre las ecuaciones de estado para el modelo de esferas duras de una especie es la ecuación de Carnahan y Starling [24],

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (3.1)$$

donde  $k_B$  es nuevamente la constante de Boltzmann.

A partir de esta ecuación de estado nos interesa obtener el potencial químico del fluido. Para obtenerlo seguimos los siguientes pasos. Primero, restamos la ecuación de estado de gas ideal ( $\frac{PV}{Nk_B T} = 1$ ) de la ecuación anterior para obtener,

$$\frac{V(P - P_{id})}{Nk_B T} = \frac{V(\Delta P)}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (3.2)$$

La energía libre de Helmholtz,  $A$ , esta relacionada con la presión  $P$  del sistema,

$$-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = P = -\left(\frac{\partial \frac{A}{N}}{\partial \frac{V}{N}}\right)_{N,T},$$

o de manera equivalente con  $\rho = N/V$ ,

$$P = \rho^2 \left(\frac{\partial \frac{A}{N}}{\partial \rho^{-1}}\right)_{N,T}. \quad (3.3)$$

Integrando esta última expresión respecto a la densidad  $\rho$ , se obtiene la energía libre de Helmholtz,

$$\frac{\beta A}{N} = \int_0^\rho \frac{d\rho'}{\rho'} \frac{\beta P}{\rho'}, \quad (3.4)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ .

Se integra la ecuación (3.2) respecto a la densidad  $\rho'$  para obtener la energía libre de Helmholtz,

$$\frac{\beta(A - A_{id})}{N} = \int_0^\rho \frac{d\rho'}{\rho'} \frac{\beta(P - P_{id})}{\rho'}. \quad (3.5)$$



Sustituyendo el valor de  $P - P_{id}$  de la ecuación (3.2) en (3.5) se consigue,

$$\frac{\beta (A - A_{id})}{N} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (3.6)$$

es la energía libre para una especie de partículas de fluido.

El potencial químico es la energía libre de Helmholtz por partícula, definida como,

$$\beta (\mu - \mu_{id}) = \frac{\partial}{\partial N} \beta (A - A_{id}). \quad (3.7)$$

Al sustituir la ecuación (3.6) en (3.7) obtenemos,

$$\beta (\mu - \mu_{id}) = \frac{3\eta^3 - 9\eta^2 + 8\eta}{(1 - \eta)^3}. \quad (3.8)$$

Es la expresión del potencial químico, para una especie de partículas de fluido de esferas duras.

Por otra parte nos interesa calcular el potencial químico de una especie de partículas de fluido en una mezcla. Nosotros usamos la ecuación de estado de Carnahan, Starling, Mansoori, Leland y Boublik (CSMLB) [25, 26] para calcular el potencial químico de una especie en una mezcla. La ecuación de estado se da en términos de los parámetros  $\tau_m$ ,  $s_m$  y del empaquetamiento  $\eta$  (son los parámetros geométricos: lineal, de área y de volumen respectivamente),

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1}{1 - \eta} + \frac{\rho s_m \tau_m}{(1 - \eta)^2} + \frac{3 - \eta}{(1 - \eta)^3} * \frac{\rho^2 s_m^3}{36\pi}, \quad (3.9)$$

donde  $\eta$ ,  $s_m$ ,  $\tau_m$ ,  $N$  y  $\eta$  son,

$$\begin{aligned} \tau_m &= \frac{1}{2} \sum_a \frac{N_a}{N} \sigma_a \\ \eta &= \frac{\pi}{6V} \sum_a N_a \sigma_a^3 \\ s_m &= \pi \sum_a \frac{N_a}{N} \sigma_a^2 \\ N &= \sum_a N_a. \end{aligned} \quad (3.10)$$

La presión  $P$  se puede escribir de una manera más sencilla introduciendo dos nuevos parámetros  $k_1$  y  $k_2$ ,

$$P = \frac{1}{1 - \eta} + \frac{3\eta k_1}{(1 - \eta)^2} + \frac{(3 - \eta)\eta^2}{(1 - \eta)^3} k_2, \quad (3.11)$$

donde  $k_1$  es,

$$k_1 = \frac{\rho s_m \tau_m}{\eta} = \frac{\left(\sum_a N_a \sigma_a\right) \left(\sum_a N_a \sigma_a^2\right)}{\left(\sum_a N_a\right) \left(\sum_a N_a \sigma_a^3\right)}, \quad (3.12)$$

y  $k_2$  es,

$$k_2 = \frac{\rho^2 s_m^3}{36\pi\eta^2} = \frac{\left(\sum_a N_a \sigma_a^2\right)^3}{\left(\sum_a N_a\right) \left(\sum_a N_a \sigma_a^3\right)^2}. \quad (3.13)$$

Si tomamos  $\sigma_a = \sigma$  en las expresiones anteriores de  $k_1$  y  $k_2$  y volviendo a sustituir en la ecuación de estado (3.11) obtenemos,

$$P = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3\eta}{(1-\eta)^2} + \frac{(3-\eta)\eta^2}{(1-\eta)^3}, \quad (3.14)$$

la cual coincide con la forma de la ecuación de estado de Carnahan y Starling para una especie (3.1).

Restando a la ecuación (3.11) la ecuación de estado del gas ideal,

$$\frac{P - P_{id}}{\rho k T} = \frac{\eta}{1-\eta} + \frac{3\eta k_1}{(1-\eta)^2} + \frac{(3-\eta)\eta^2 k_2}{(1-\eta)^3}. \quad (3.15)$$

Es necesario calcular nuevamente la energía libre de Helmholtz, siguiendo los pasos de la sección anterior; para obtener el potencial químico del sistema que consiste de dos especies tal que  $N = N_1 + N_2$ ,

$$\frac{\beta(A - A_{id})}{N} = \{(k_2 - 1) \ln(1 - \eta)\} + \frac{3k_1\eta}{(1-\eta)} + \frac{k_2\eta}{(1-\eta)^2}. \quad (3.16)$$

Obsérvese que si se toma  $\sigma_a = \sigma$ ,  $k_1$  y  $k_2$  serán iguales a uno, lo que implica que la ecuación (3.16) se convierte nuevamente en la ecuación (3.6).

Finalmente se deriva la ecuación (3.16) respecto al parámetro  $N_1$  para obtener el potencial químico,

$$\begin{aligned}
\beta (\mu_1 - \mu_{1,id}) = & \\
= (k_2 - 1) & \left\{ \ln(1 - \eta) + \frac{(\eta_1 + \eta_2 \alpha^3)}{(1 - \eta)} \right\} + \\
+ & \left\{ \frac{3(\eta_1 + \eta_2 \alpha)^2}{\eta^2} - \frac{(\eta_1 + \eta_2 \alpha)^3 \eta + 2(\eta_1 + \eta_2 \alpha^3)}{(\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) \eta^3} \right\} * \ln(1 - \eta) + \\
+ 3 & \left\{ \frac{\eta [(\eta_1 + \eta_2 \alpha^2) + (\eta_1 + \eta_2 \alpha)] (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) \eta^2}{\eta^3 (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) (1 - \eta)^2} \right\} - \\
- 3 & \left\{ \frac{- [(\eta_1 + \eta_2 \alpha) (\eta_1 + \eta_2 \alpha^2) (\eta + (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3))]}{\eta^3 (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) (1 - \eta)^2} \right\} \\
+ 3k_1 & \left[ \frac{((\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) + \eta)}{(1 - \eta)} + \frac{\eta (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3)}{(1 - \eta)^2} \right] + \\
+ \eta & \left\{ \frac{3(\eta_1 + \eta_2 \alpha)^2 (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) \eta^3}{\eta^3 (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) (1 - \eta)^2} \right\} - \\
- \eta & \left\{ \frac{\eta^2 (\eta_1 + \eta_2 \alpha)^3 (\eta + 2(\eta_1 + \eta_2 \alpha^3))}{\eta^3 (\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) (1 - \eta)^2} \right\} \tag{3.17} \\
+ k_2 & \left\{ \frac{(\eta_1 + \eta_2 \alpha^3) + \eta}{(1 - \eta)^2} + \frac{2\eta(\eta_1 + \eta_2 \alpha^3)}{(1 - \eta)^3} \right\}.
\end{aligned}$$

donde  $\alpha = \sigma_1/\sigma_2$ .

La expresión anterior se modifica si tomamos el límite cuando  $\eta_1 \rightarrow 0$ , quedando todo en términos de  $\eta_2$ , el cual es justamente el sistema compuesto de una especie, digamos  $N_2$  aislado de la especie  $N_1$ . Haremos un cambio de notación, tomando a los subíndices "1" por "f" y "2" como "m". Las letras "f" y "m" representan las especies de fluido y de matriz respectivamente.

$$\beta \mu_f^{ex} (\rho_f = 0, \eta_m) = \frac{3\eta_m (\alpha^2 + \alpha)}{(1 - \eta_m)} + \frac{\eta_m (3\eta_m \alpha^3 + 3\alpha^2 - \alpha^3)}{(1 - \eta_m)^2} + \frac{2\eta_m^2 \alpha^3}{(1 - \eta_m)^3}. \tag{3.18}$$

El potencial químico de la ecuación anterior es el potencial químico de exceso (definido en las propiedades termodinámicas subsección 2.5) y es el que usaremos para calcular algunas propiedades de nuestro sistema fluido-matriz. Las propiedades calculadas son porosidad (la porosidad se ha discutido en términos del potencial químico en la subsección 2.5), función de distribución de poros y las isothermas de adsorción que dependen del potencial químico. Para encontrar el potencial químico de la ecuación (3.18) se utiliza un programa en el lenguaje FORTRAN.

## 4. Adsorción del fluido de esferas duras en los adsorbentes desordenados de esferas duras.

A continuación desarrollaremos un modelo de adsorción, el cuál consiste de un fluido de esferas duras inmerso en una matriz de esferas duras. El potencial de interacción entre partículas tanto de matriz como de fluido es,

$$w_{ij}^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma_{ij} \\ 0 & r > \sigma_{ij} \end{cases} \quad (4.1)$$

donde  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ ,  $i, j$  toman valores  $m$  y  $f$  lo que corresponde a la matriz y el fluido. Físicamente, este potencial prohíbe el solapamiento o superposición entre dos partículas del sistema.

El sistema es un adsorbente micro poroso, el cual consiste de obstáculos esféricos fijos (inmóviles) en una configuración aleatoria (matriz desordenada). El espacio entre obstáculos representa un sistema de poros interconectados disponibles para la adsorción del fluido.

Nos interesa la dependencia de la densidad del fluido  $\rho_f$  (adsorbido en una matriz) de su potencial químico  $\beta\mu_f$  (en otras palabras la ecuación de estado) y la distribución de las partículas del fluido en el interior de la matriz. Se supone que la configuración de partículas de matriz (obstáculos) corresponde a una configuración de equilibrio de fluido de esferas duras [11]. Consideramos tal sistema caracterizado por la densidad reducida  $\rho_m^* = \rho_m \sigma_m^3$ , donde  $\sigma_m$  es el diámetro de las partículas de matriz.

La porosidad y el área de la superficie disponible para adsorción son importantes características de los materiales sólidos porosos. El cálculo de ambas propiedades requiere el conocimiento del potencial químico del fluido inmerso en la matriz. La porosidad se define de acuerdo con la siguiente ecuación,

$$P(\sigma_f, \sigma_m, \eta_m) = \exp(-\beta\mu_f^{ex}(\rho_f = 0, \eta_m)), \quad (4.2)$$

lo que significa que se mide la energía libre para introducir una partícula del fluido en una matriz dada (más preciso se introduce a un fluido de prueba a la dilución infinita). La porosidad depende tanto del empaquetamiento de la matriz como de la distribución de partículas de matriz y su diámetro. La porosidad se mide con respecto a un fluido de prueba. Por lo tanto vamos a establecer la escala de longitud suponiendo que  $\sigma_f = 1$ . La dependencia de la porosidad de la distribución de las partículas de matriz es implícita. Evidentemente el potencial químico del fluido inmerso en la matriz depende de la función de distribución de las partículas de matriz. La porosidad es una propiedad acumulativa del adsorbente.

Por otra parte se calcula la función de distribución de poros. Esta función se determina efectuando la derivada de porosidad con respecto al diámetro de las partículas del fluido de prueba. En otras palabras se mide el tamaño de los poros introduciendo una partícula del diámetro adecuado y otra vez se utiliza

el potencial químico como fuente de la información requerida. La función de distribución de poros (PSD por sus siglas en inglés) se define como,

$$v(\sigma_f, \sigma_m, \eta_m) = \frac{dP(\sigma_f, \sigma_m, \eta_m)}{d\sigma_f}. \quad (4.3)$$

Finalmente se calculan las isothermas de adsorción utilizando las soluciones de las ecuaciones integrales ROZ.

Al principio se obtuvo el potencial químico de partículas del fluido utilizando la ecuación de estado de una mezcla de esferas duras de Carnahan, Starling, Monsoori, Leland y Boublik (CSMLB). El potencial químico se calcula usando la ecuación (3.18). Evidentemente que el fluido inmerso en una matriz no es una mezcla porque los obstáculos o las partículas de matriz están fijos. Sin embargo, utilizamos tal aproximación (de mezcla) para obtener estimaciones de porosidad. Los resultados de tales cálculos se muestran en la figura 2. La porosidad del adsorbente se disminuye al aumentar su densidad (empaquetamiento) como se esperaba. Sin embargo, si los obstáculos son de tamaño más grande, la porosidad es más grande comparando con un sistema de obstáculos pequeños bajo la condición, que el empaquetamiento de ambos adsorbentes es igual. Recordemos que el parámetro de empaquetamiento de matriz es restringido por un valor máximo aproximado a 0.56 debido que a los valores mayores el sistema de esferas duras se convierte a la fase del cristal.

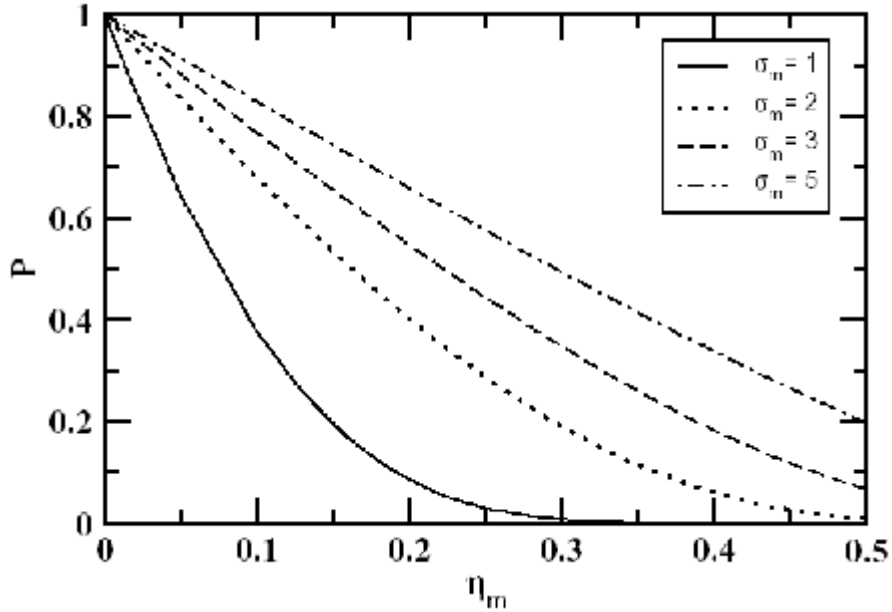


Figura 2. Porosidades de las matrices de esferas duras para distintos tamaños de diámetro  $\sigma_m$  ( $\sigma_f = 1$ ) dependientes del empaquetamiento  $\eta_m$ . Se utiliza el potencial químico calculado de la ecuación de estado de CSMLB (3.18) y la expresión (4.2).

En la figura 3 dibujamos una comparación de las porosidades calculadas por dos métodos diferentes. Se utiliza para el cálculo la aproximación de mezcla y las ecuaciones (2.41) y (2.44) para obtener el potencial químico a partir de la solución de ROZ con la aproximación HNC. En esta figura observamos sólo pequeñas diferencias entre los dos cálculos de porosidad a empaquetamientos  $\eta_m$  grandes, lo que significa que la aproximación de mezcla es bastante útil para evaluar la porosidad de tales modelos. Los valores del tamaño de las partículas de matriz  $\sigma_m$  corresponden a los modelos M2 ( $\sigma_m = 7.055$ ) y M3 ( $\sigma_m = 3.0$ ) estudiados por otros autores [13].

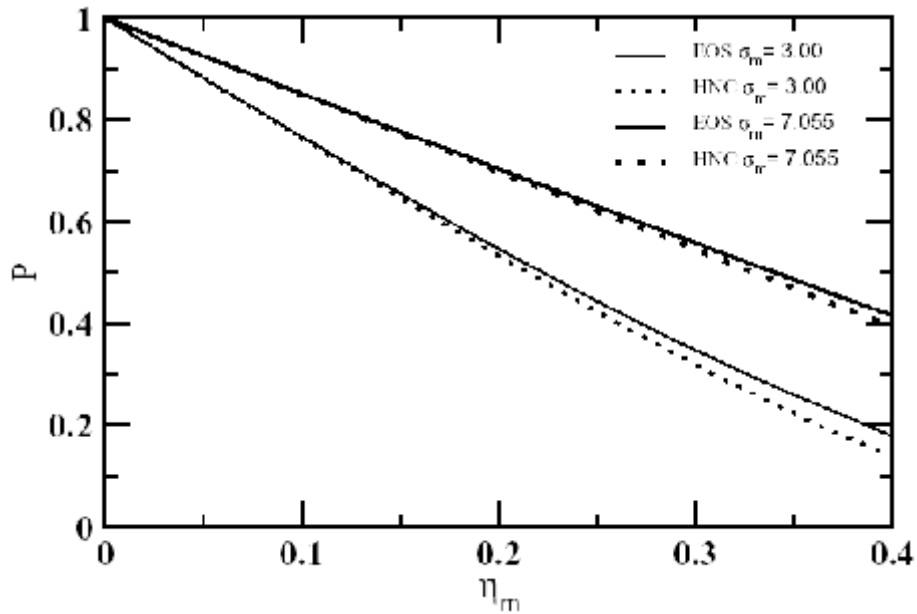


Figura 3. Comparación de porosidades usando la aproximación de HNC y la ecuación de estado de CSMLB. La porosidad de la matriz se muestra como función del empaquetamiento  $\eta_m$  ( $\sigma_f = 1$ ).

Las funciones de distribución de tamaño de poros nos permiten obtener información sobre la distribución de los poros. La función PSD se mide con respecto a las partículas de forma esférica, cuyo diámetro es  $\sigma_f$ . Los resultados los mostramos en las figuras 4, 5 y 6. En la figura 4 se muestra que a pequeños tamaños de las partículas de matriz  $\sigma_m = 1$  y distintos valores de empaquetamiento de la matriz hay una distribución de poros cuyo máximo depende de la densidad del medio (matriz).

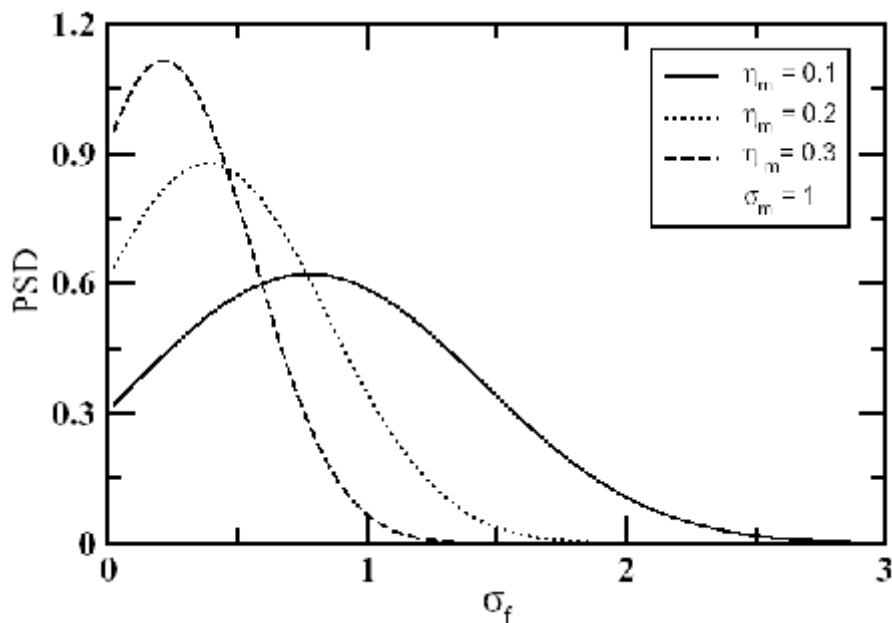


Figura 4. Función de distribución de tamaño de poros para distintos valores de empaquetamiento  $\eta_m$ . Usamos la porosidad calculada a partir del potencial químico derivado de la ecuación de estado CSMLB y la expresión (4.3).

La función de distribución de poros de la figura 4 indica que podemos insertar partículas de fluido de hasta un diámetro cercano a 2.5 para  $\sigma_m = 1$  y  $\eta_m = 0.1$ , debido a que la matriz no es densa. Para empaquetamientos más grandes  $\eta_m = 0.3$  las partículas de fluido que podemos insertar en la matriz tienen un diámetro de hasta 1.25.

En las figuras 5 y 6 el máximo de la función de distribución de tamaño de poros disminuye a medida que el diámetro de las partículas de matriz aumenta o en otras palabras cuando la porosidad aumenta. Sin embargo, las partículas de fluido que se pueden insertar tienen un diámetro mayor. Así se pueden insertar un número mayor de partículas de fluido en la matriz, cuyas partículas tienen un diámetro  $\sigma_m \approx \sigma_f$ .

En la figura 5 nos indica que podemos insertar partículas de fluido de hasta un diámetro cercano a 5 para  $\sigma_m = 2$  y  $\eta_m = 0.1$ , debido a que la matriz no es densa. A empaquetamientos más grandes  $\eta_m = 0.3$  las partículas de fluido que podemos insertar en la matriz tienen un diámetro de hasta 2.4.

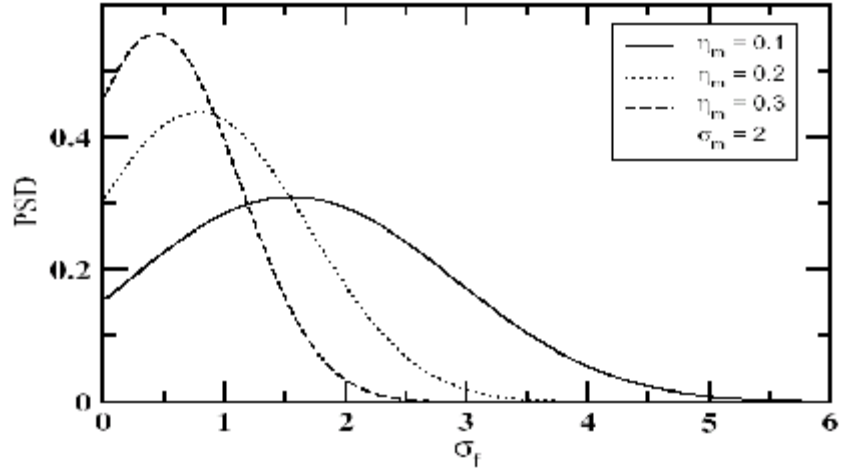


Figura 5. Función de distribución de poros para distintos valores de empaquetamiento  $\eta_m$  ( $\sigma_m = 2$ ). La función de distribución de tamaño de poros se calcula del potencial químico derivado de la ecuación de estado CSMLB expresión (4.3).

La función de distribución de poros de la figura 6 muestra que podemos insertar partículas de fluido de hasta un diámetro cercano a 8 para  $\sigma_m = 3$  y  $\eta_m = 0.1$ . Para empaquetamientos más grandes  $\eta_m = 0.3$  las partículas de fluido que podemos insertar en la matriz tienen un diámetro de hasta 4.

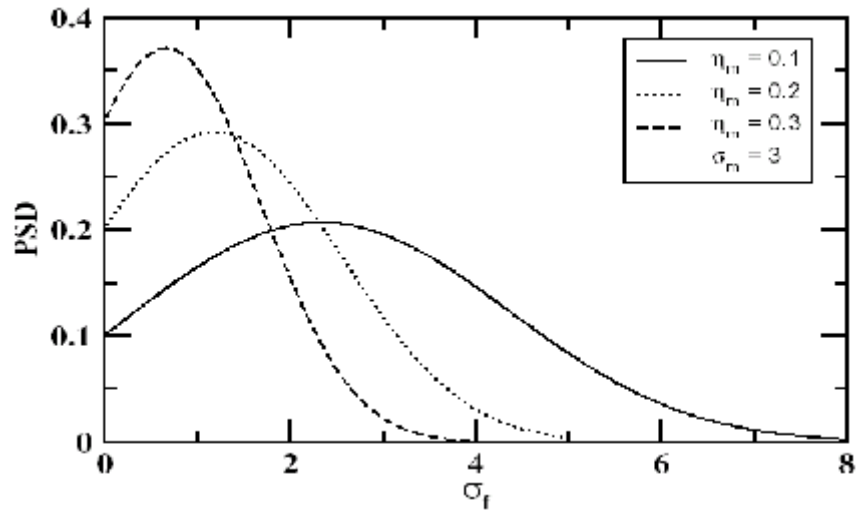


Figura 6. Función de distribución de tamaño de poros para distintos valores de empaquetamiento  $\eta_m$  ( $\sigma_m = 3$ ). La función de distribución de tamaño de poros se calcula del potencial químico derivado de la ecuación de estado CSMLB expresión (4.3).



En conclusión, para la función de distribución de tamaño de poros encontramos, que sí existe una gran diferencia entre los diámetros de las dos especies  $\sigma_m > \sigma_f$ , la función de distribución de tamaño de poros (PSD) es más ancha comparando con el caso  $\sigma_m \simeq \sigma_f$ .

Cabe mencionar que el máximo de las distribuciones de tamaño de poros es mayor cuando el empaquetamiento  $\eta_m$  también lo es. En una matriz densa la distribución de tamaño de poros es angosta comparada con las matrices diluidas. Cabe mencionar que el tamaño promedio de poros se disminuye con el aumento del empaquetamiento de la matriz.

Ahora consideramos dos modelos de esferas duras para estudiar adsorción, los cuales se caracterizan por parámetros específicos [13]. El primer modelo llamado M2 es un fluido de esferas duras de un componente en una matriz de un componente de esferas duras de diámetro  $\sigma_m = 7.055\sigma_f$  con una fracción de empaquetamiento  $\eta_m = 0.386$ . El segundo modelo M3 es un fluido de esferas duras de un componente en una matriz de un componente de esferas duras de diámetro  $\sigma_m = 3\sigma_f$  con una fracción de empaquetamiento  $\eta_m = 0.25$ . El potencial de interacción para ambas especies (fluido y matriz) es nuevamente el potencial de esferas duras. Nosotros calculamos para estos dos modelos las isothermas de adsorción y comparamos nuestros resultados teóricos con los datos obtenidos del método de Monte Carlo en la referencia [13]. Los datos de Monte Carlo son presentados en la tabla 1,

Tabla 1. Datos de Monte Carlo para la adsorción de un fluido de esferas duras de diámetro  $\sigma_f$  en una matriz de esferas duras de diámetro  $\sigma_m = 7.055\sigma_f$ .

| $\sigma_m/\sigma_f$ | $\eta_m$ | $z_f^* = \exp(\beta\mu_f)$ | $\eta_f$ |
|---------------------|----------|----------------------------|----------|
| 7.055               | 0.250    | 0.10                       | 0.0171   |
| 7.055               | 0.250    | 1.00                       | 0.0649   |
| 7.055               | 0.250    | 10.0                       | 0.1218   |
| 3.000               | 0.250    | 0.01                       | 0.0022   |
| 3.000               | 0.250    | 0.03                       | 0.0063   |
| 3.000               | 0.250    | 0.10                       | 0.0178   |
| 3.000               | 0.250    | 0.20                       | 0.0297   |
| 3.000               | 0.250    | 0.30                       | 0.0385   |
| 3.000               | 0.250    | 0.7                        | 0.0607   |
| 3.000               | 0.250    | 1.00                       | 0.0710   |
| 3.000               | 0.250    | 3.00                       | 0.1038   |
| 3.000               | 0.250    | 10.0                       | 0.1382   |
| 3.000               | 0.250    | 30.0                       | 0.1662   |
| 3.000               | 0.250    | 100.0                      | 0.1933   |
| 3.000               | 0.250    | 300.0                      | 0.2149   |
| 3.000               | 0.250    | 1000.0                     | 0.2349   |
| 3.000               | 0.250    | 3000.0                     | 0.2512   |

Para obtener las isothermas de adsorción nosotros calculamos primero el potencial químico del fluido con las expresiones (2.41) y (2.44) y realizando graficos con los resultados. Las isothermas de adsorción se dibujan graficando el potencial químico contra la densidad reducida del fluido, es decir, la densidad reducida del fluido  $\rho_f^*$  es una función del potencial químico del fluido  $\rho_f^*(\beta\mu_f)$ .

Nosotros comparamos nuestros resultados teóricos con los datos de Monte Carlo de la referencia [13], escritos en la tabla 1. En las figuras 7 y 8 mostramos las isothermas de adsorción para los modelos M2 y M3 respectivamente.

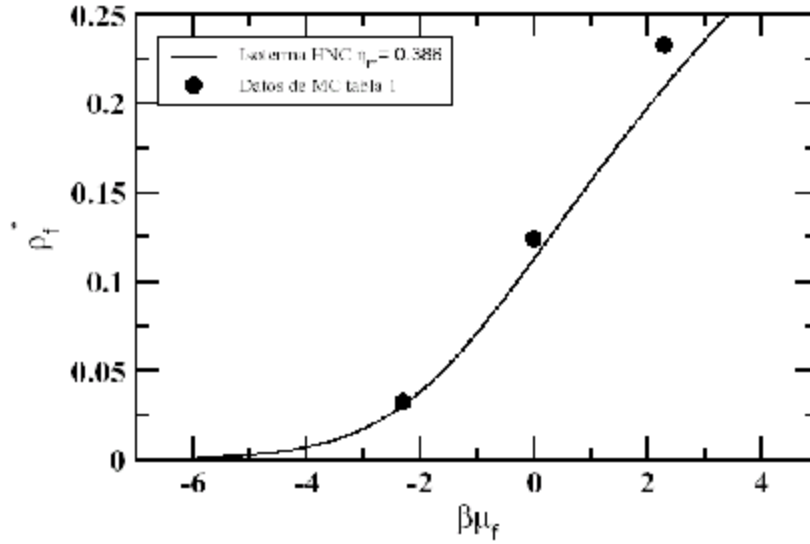


Figura 7. Isothermas de adsorción del fluido de esferas duras de un componente en una matriz de un componente de esferas duras para los valores de  $\sigma_m = 7.055$  y  $\sigma_f = 1$  modelo M2. Comparación con los datos de la simulación de Monte Carlo de la referencia [13] y la isoterma calculada con la aproximación de HNC.

En conclusión, en la figura 7 la densidad del fluido adsorbido aumenta al aumentar el potencial químico (o la presión). Sin embargo, en la región de potenciales químicos estudiados no observamos tendencias de saturación de adsorción. Los datos obtenidos utilizando la aproximación ROZ/HNC concuerda con los resultados de GCMC.

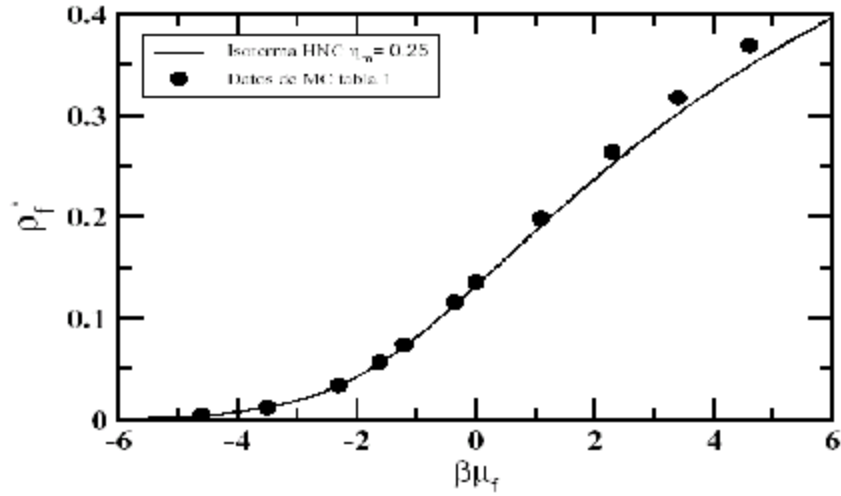


Figura 8. Isothermas de adsorción del fluido de esferas duras de un componente en una matriz de un componente de esferas duras M3  $\sigma_m = 3.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación con los datos de la simulación de Monte Carlo de la referencia [13] modelo 3 y la isoterma calculada con la aproximación HNC.

Por otra parte, en la figura 8 la matriz preparada con partículas de menor diámetro  $\sigma_m$ , la isoterma de adsorción muestra una tendencia bastante pronunciada a saturarse.

En conclusión las isothermas del fluido de esferas duras de un componente en una matriz de esferas duras coinciden con los datos de Monte Carlo de la tabla 1 para el modelo M2 (figura 7). Se encuentra que hay pequeñas diferencias entre isothermas para potenciales químicos del fluido mayores a  $\beta\mu_f = 2$  (figura 7), por lo que nuestros datos teóricos son buenos comparados con los datos de Monte Carlo. Por otra parte, en las isothermas de adsorción del modelo M3 (figura 8) no existe gran diferencia y son idénticas. Así podemos concluir que los resultados obtenidos de la teoría desarrollada en la sección anterior son buenos comparados con los datos de Monte Carlo.

## 5. Adsorción del fluido con interacción de Lennard-Jones en el modelo del gel de sílice.

### 5.1. Descripción y justificación.

Kaminsky y Monson [1, 13 y 27] desarrollaron un modelo realista para describir la adsorción de un fluido en un medio poroso. Los sistemas que incorporan un modelo realista del sólido poroso emplean una idealización de la estructura del sílice. El arreglo de las partículas de matriz corresponde a la configuración en equilibrio de esferas duras, esta configuración es una aproximación razonable a la estructura del gel [27]. En el modelo del gel de sílice, el adsorbato es un fluido simulado con la interacción de Lennard-Jones. Este modelo (gel de sílice) difiere en dos aspectos del modelo de adsorción de esferas duras en matrices de esferas duras. Las interacciones atractivas fluido-matriz y fluido-fluido son incluidas. El efecto de la temperatura sobre la estructura del fluido adsorbido es relevante. La atracción fluido-matriz es más fuerte comparada con la atracción fluido-fluido. El modelo se caracteriza por tener grandes asimetrías en los diámetros de las partículas de la matriz  $\sigma_m$  y de las especies del fluido  $\sigma_f$ . La razón de diámetros entre especies es  $\sigma_m/\sigma_f \approx 7$ . La fracción de empaquetamiento de las partículas de matriz es elegida grande  $\eta_m = 0.386$  en comparación con otros modelos donde se elige  $\eta_m = 0.1$ . La interacción fluido-matriz en el modelo de Kaminsky y Monson es presentado como una forma más complicada que el potencial de Lennard-Jones (ver ecuación 5.2) [28]. El potencial para la interacción fluido-fluido es,

$$u_{ff}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_f}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_f}{r} \right)^6 \right]. \quad (5.1)$$

La forma del potencial para la interacción matriz-matriz es un potencial de esferas duras caracterizado por,  $u_{mm}(r) = u_{HS}(r; \sigma_m)$ ,  $\sigma_m = 2R = 7.055\sigma_f$  y  $u_{fm}(r) = \infty$  con  $r \leq R$ .

El potencial fluido-matriz tiene la forma,

$$u_{fm}(r) = \frac{16}{3} \pi \rho_s \epsilon_{gs} \left[ \frac{(r^6 + 21/5 r^4 R^2 + 3r^2 R^4 + R^6/3) \sigma_{gs}^{12}}{(r^2 - R^2)^9} - \frac{\sigma_{gs}^6}{(r^2 - R^2)^3} \right] \quad (5.2)$$

donde  $\epsilon/k_B = 148.2 K$ ,  $\sigma_f = 0.3817 \text{ nm}$ ,  $R = 1.346 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{gs} = 0.33 \text{ nm}$ ,  $\rho_s = 44 \text{ nm}^{-3}$  y  $\epsilon_{gs}/k_B = 339 K$ .

Se han utilizado las definiciones reducidas de la densidad  $\rho_f^* = \rho_f \sigma_f^3$  y la temperatura  $T^* = k_B T / \epsilon$ . Al modelo formado por los potenciales anteriores de interacción lo llamamos el modelo M1.

Las funciones de distribución radial miden la probabilidad de encontrar a una partícula a una distancia dada de una partícula fija, en otras palabras se obtiene información sobre la estructura del sistema adsorbato-adsorbente. En las figuras 9-13 mostramos los resultados de las funciones de distribución para

$T^* = 2$  para 5 valores de la densidad reducida del fluido utilizando el modelo M1 [13].  $T^* = 2$  es la temperatura crítica del bulto de un fluido de Lennard-Jones. En estas figuras dibujamos las funciones de distribución fluido-matriz  $g_{fm}(r)$  y fluido-fluido  $g_{ff}(r)$ .

En la figura 9 se muestran las graficas de la función de distribución para la distribución fluido-fluido y fluido-matriz con una temperatura reducida  $T^* = 2$ . En la grafica de distribución para la densidad reducida del fluido  $\rho_f^* = 0.0299$  (figura 9) se presenta una probabilidad máxima en la distribución fluido-matriz alrededor de la distancia 4. Este valor máximo se esperaba a la distancia 4 por los parámetros del modelo M1. Así el punto donde la distribución de las funciones fluido-fluido y fluido-matriz deja de ser cero son predecibles por la teoría para ambas distribuciones. Las diferencias entre las aproximaciones HNC y PY son más notorias para la distribución fluido-fluido teniendo menos probabilidad cuando se usa la aproximación de PY. Sin embargo, para la distribución fluido-matriz las aproximaciones HNC y PY coinciden.

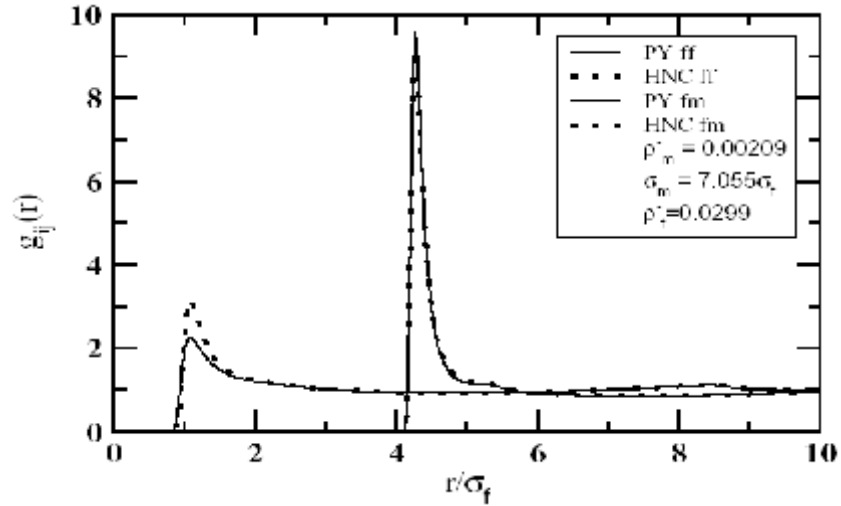


Figura 9. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 2.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de las distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

En la figura 9 se observa la formación de una segunda capa de adsorción alrededor de la distancia  $r/\sigma_f = 5.2$ . El máximo de ambas distribuciones (fluido-fluido y fluido-matriz) indica la probabilidad de las especies para ser encontradas en ciertas posiciones determinadas por los parámetros del modelo M1. Cabe mencionar que la figura 9 es muy parecida a la figura 2 de la referencia [13]. En esta figura 2 se han calculado las distribuciones fluido-fluido y fluido-matriz con el método de Monte Carlo para el ensamble gran canónico. Comparando la figura 2 de la referencia [13] (datos de Monte Carlo) y la figura 9 (aproximación de HNC) son muy parecidas tanto para la distribución fluido-fluido como para la distribución fluido-matriz.

En la figura 10 se muestran las funciones de distribución para una densidad reducida  $\rho_f^* = 0.05$ . En esta figura se presenta de forma más evidente la formación de una segunda capa de adsorción para la distribución fluido-matriz. Las aproximaciones PY y HNC son similares en este caso en los máximos de la distribución. Sin embargo, no podemos comparar con alguna otra gráfica o con datos exactos de Monte Carlo.

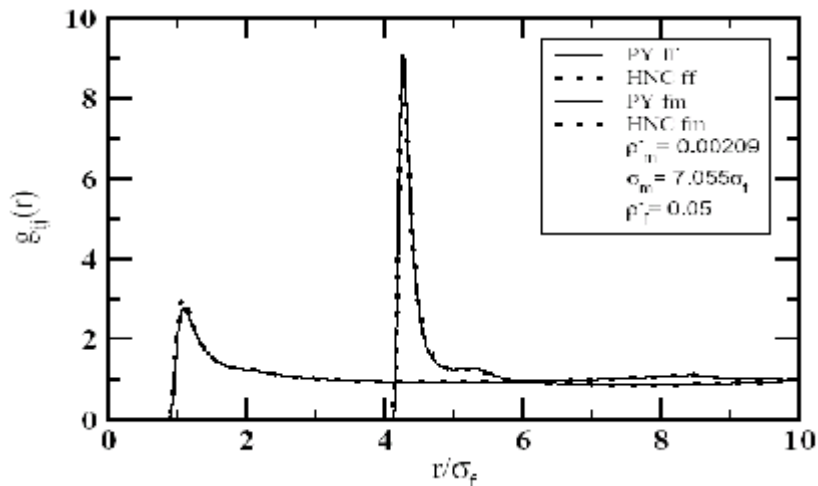


Figura 10. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 2.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

En la figura 11 se muestran las funciones de distribución para una densidad reducida  $\rho_f^* = 0.10$ . En esta figura se muestra, que las dos aproximaciones PY y HNC coinciden tanto para las funciones de distribución fluido-fluido como para las distribuciones fluido-matriz. La formación de la segunda capa de adsorción entre el fluido y la matriz comienza a ser evidente en esta figura.

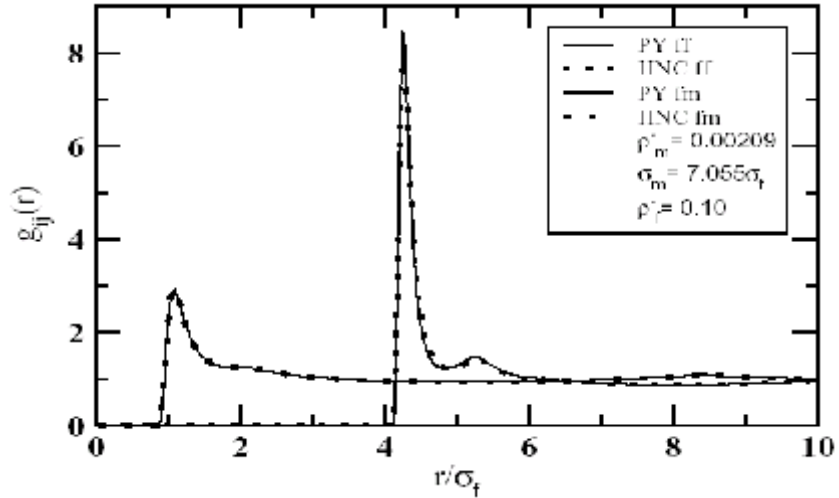


Figura 11. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 2.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

En la figura 12 presentamos las funciones de distribución fluido-fluido y fluido-matriz para una densidad  $\rho_f^* = 0.1696$ , observamos la formación de la segunda capa de manera muy evidente alrededor de la distancia 5.2. El valor del punto máximo de la distribución fluido-matriz va disminuyendo (para las anteriores distribuciones fluido-matriz los valores máximos han sido mayores que 9 ver las figuras 9-12). Lo anterior pasa conforme la densidad del fluido aumenta y cuando las correlaciones entre partículas del fluido son más fuertes.

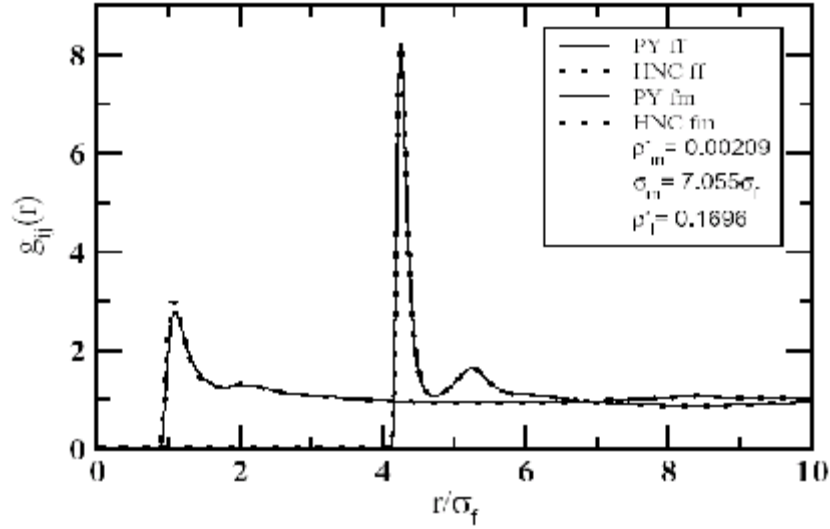


Figura 12. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 2.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.



Con una densidad reducida  $\rho_f^* = 0.25$  (figura 13) las diferencias de máximos en ambas distribuciones (PY y HNC) comienzan a hacerse más evidentes, sobre todo para la distribución fluido-matriz.

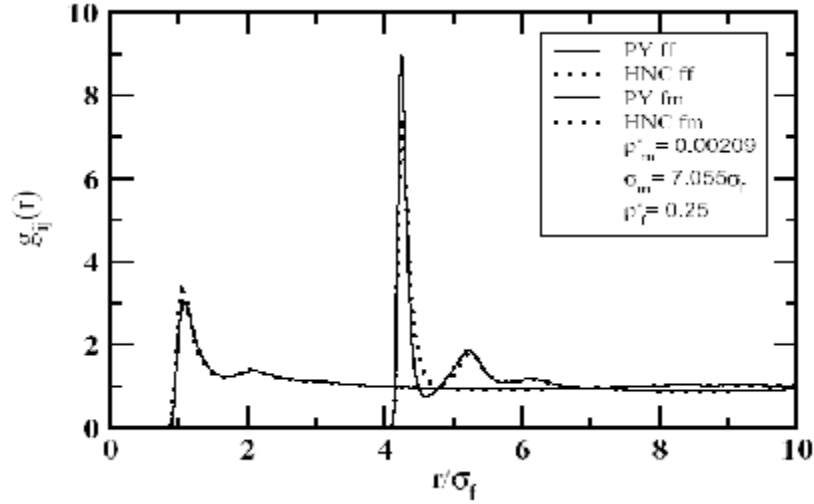


Figura 13. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 2.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

En la figura 14 se muestra una gran diferencia entre las aproximaciones HNC y PY, para la densidad reducida  $\rho_f^* = 0.359$ .

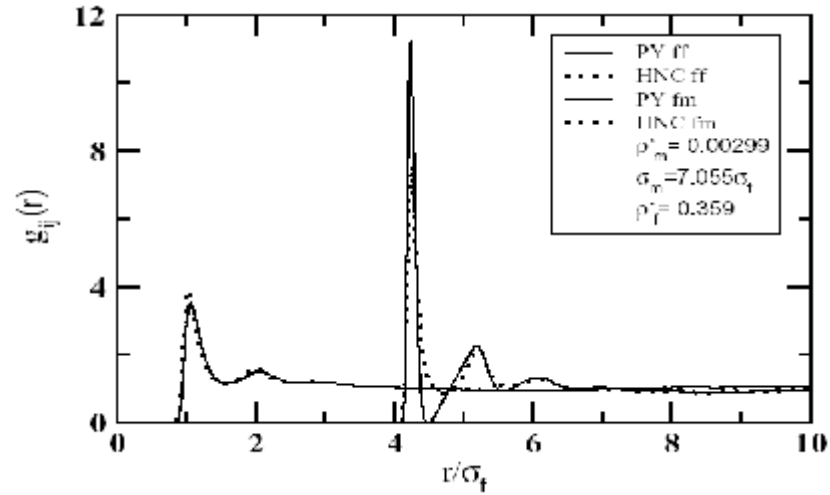


Figura 14. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 2.0$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

El crecimiento del máximo para la distribución anterior calculada con la aproximación de PY es mayor comparado con la aproximación de HNC. La distribución calculada con PY presenta valores negativos a ciertas distancias (ver figura 14). Sin embargo, para la distribución fluido-fluido la diferencia entre las aproximaciones HNC y PY es pequeña. Los valores negativos de la figura 14 no tienen sentido físico, lo que muestra que la aproximación de PY no se puede aplicar a valores de la densidad grandes  $\rho_f^* \approx 0.359$ . Cabe mencionar que la figura 14 coincide con la figura 3 de la referencia [13] presentando el mismo problema de los valores negativos.

En la figura 15 presentamos las funciones de distribución para una densidad reducida  $\rho_f^* = 0.0384$  y una temperatura reducida  $T^* = 1.2$ . La temperatura  $T^* = 1.2$  es la temperatura subcrítica a la temperatura de bulbo de un fluido de Lennard-Jones. En la distribución de fluido-fluido la aproximación de HNC está por debajo de la aproximación PY. Los máximos de las figuras para esta tesis figura 15 como la figura 4 de la referencia [13] coinciden para ambas distribuciones fluido-fluido y fluido-matriz. Es difícil decir cual de las dos teorías es de mayor utilidad, y por otra parte muestran que se deben desarrollar aproximaciones más sofisticadas

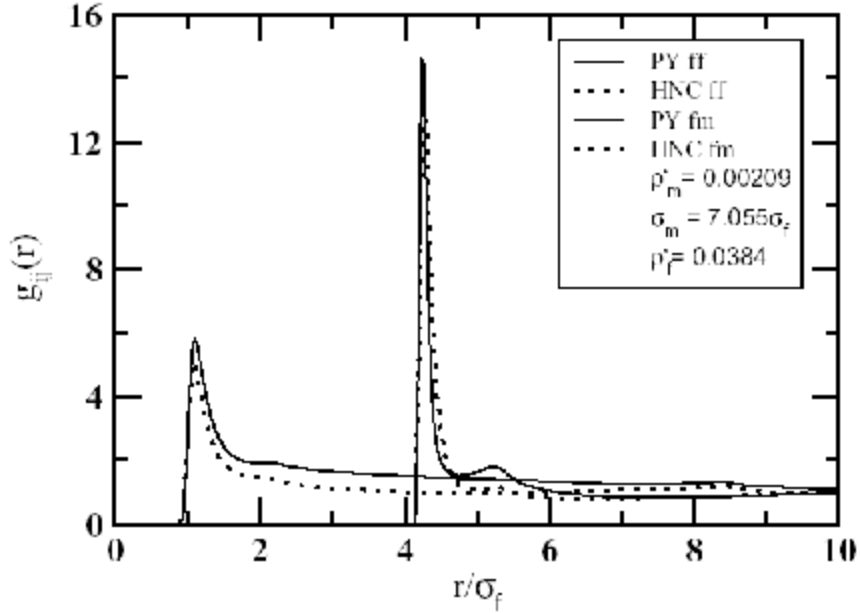


Figura 15. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 1.2$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

En la figura 16 se presentan las distribuciones de fluido-fluido y fluido-matriz para una densidad reducida de  $\rho_f^* = 0.185$ . Las funciones de distribución calculadas con las aproximaciones de PY y de HNC coinciden para la distribución

fluido-fluido. Para la distribución fluido-matriz hay una diferencia notable entre los máximos de las aproximaciones HNC y PY. En esta imagen se forman dos capas de adsorción.

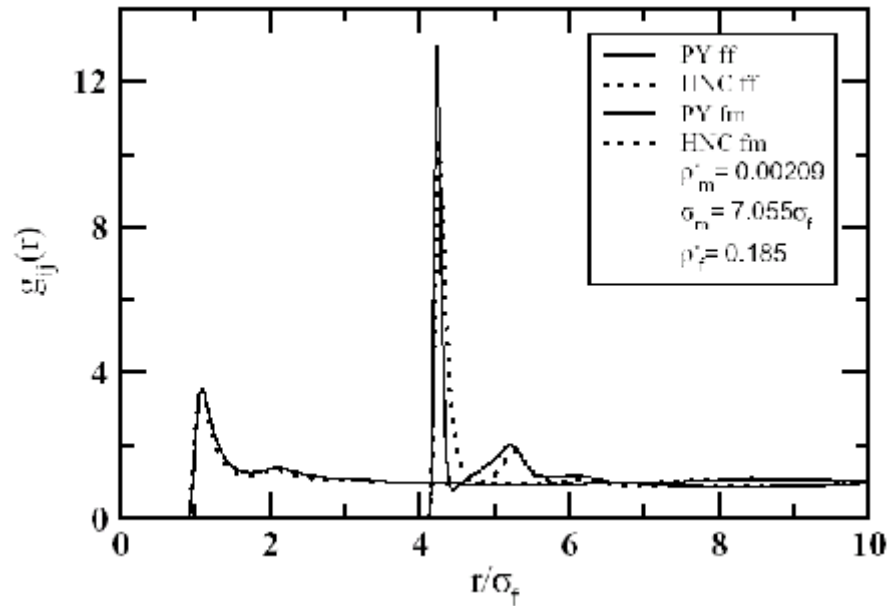


Figura 16. Funciones de distribución  $g_{ij}(r)$  fluido-fluido y fluido-matriz para la temperatura  $T^* = 1.2$  ( $\sigma_f = 1$ ). Comparación de distribuciones usando las aproximaciones de PY y HNC.

De manera general la posición de los máximos de las funciones de correlación y su forma son muy similares. Las fuerzas atractivas especialmente la interacción fluido-matriz en el modelo M1 provocan el primer máximo de la función de distribución correspondiente. De esto y de la figura anterior concluimos que el problema de ambas teorías es el valor de la temperatura y la densidad del fluido y la matriz.

En la figura 17 mostramos las isothermas de adsorción para la temperatura  $T^* = 2$  en el modelo M1, los resultados de Monte Carlo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Datos de Monte Carlo del potencial químico del modelo M1, para diferentes densidades  $\rho_f^*$ .

| $T^*$ | $\beta\mu_f$ | $\rho_f^*(\beta\mu_f)$ |
|-------|--------------|------------------------|
| 2.0   | -4.90898     | 0.0299                 |
| 2.0   | -2.60639     | 0.1696                 |
| 2.0   | 0.33145      | 0.3593                 |

En este modelo (M1) nuestros resultados teóricos varían un poco en comparación con los datos de Monte Carlo, esto es más significativo a valores del potencial químico superiores a  $\beta\mu_f = -2$  y a densidades grandes del fluido.

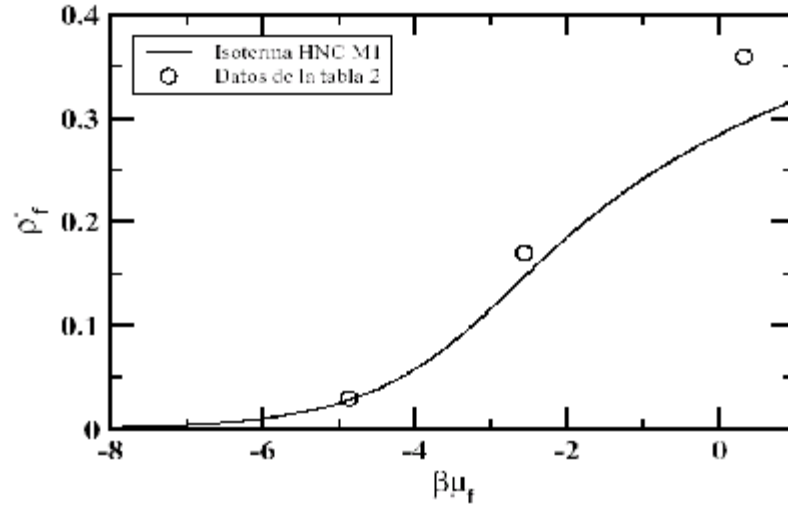


Figura 17. Comparación de las isothermas de adsorción usando los datos de la referencia [13] y la aproximación de HNC para los valores de  $\sigma_m = 7.055\sigma_f$ ,  $\eta_m = 0.386$  y  $\sigma_f = 1$ , modelo M1.

Por otra parte también calculamos los valores de las constantes de Henry en el modelo M1 para diferentes temperaturas reducidas  $T^*$ . La constante de Henry la estimamos por la ecuación (2.46). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Constantes de Henry para M1 (modelo 1). Comparación del logaritmo de las constantes  $\ln(K_H)$  usando los datos de simulación de Monte Carlo, los datos teóricos de la referencia [13] y nuestros datos teóricos aproximados por HNC.

| $T^*$ | MC $\ln(K_H)$ | Teoría $\ln(K_H)$ | HNC $\ln(K_H)$ |
|-------|---------------|-------------------|----------------|
| 2     | 1.49          | 1.54              | 1.53           |
| 1.2   | 4.37          | 4.26              | 4.45           |
| 1     | 6.19          | 5.77              | 6.22           |
| 0.8   | 9.34          | 8.10              | 9.45           |

Ahora calculamos la energía interna para el modelo M1. Los resultados son presentado en la tabla 4a y 4b para dos temperaturas  $T^* = 2$  y  $T^* = 1.2$ . Nosotros comparamos nuestros resultados teóricos usando las ecuaciones (2.39) y (2.40) con datos exactos de Monte Carlo [13]. Los resultados son satisfactorios para algunos valores de la densidad particularmente a bajas densidades. La teoría de la referencia [13] produce mejores valores de la energía interna que nuestros calculos numéricos comparado con las simulaciones de Monte Carlo. Sin embargo, tanto la teoría de la referencia [13] como teoría ROZ en la aproximación HNC muestran imprecisiones en la reproducción de la energía interna.

Tabla 4a. Energía interna fluido-fluido  $\beta U_{ff}/N_f$  usando los datos de las simulaciones GCMC [13] y los calculos numéricos de la aproximación HNC.

| $T^*$ | $\rho_f^*$ | $\beta U_{ff}/N_f$ GCMC | $\beta U_{ff}/N_f$ Teoría [13] | $\beta U_{ff}/N_f$ HNC |
|-------|------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 2.0   | 0.0299     | -0.151                  | -0.138                         | -0.15035               |
| 2.0   | 0.1696     | -0.736                  | -0.728                         | -0.76527               |
| 2.0   | 0.3593     | -1.545                  | -1.515                         | -1.43617               |
| 1.2   | 0.0384     | -0.516                  | -0.425                         | -0.45062               |
| 1.2   | 0.1805     | -1.619                  | -1.522                         | -1.51784               |
| 1.2   | 0.3534     | -2.817                  | -2.797                         | -2.8015                |

Tabla 4b. Energía interna fluido-matriz  $\beta U_{fm}/N_f$  usando los datos de las simulaciones GCMC [13] y los calculos numéricos de la aproximación HNC.

| $T^*$ | $\rho_f^*$ | $\beta U_{fm}/N_f$ GCMC | $\beta U_{fm}/N_f$ Teoría [13] | $\beta U_{fm}/N_f$ HNC |
|-------|------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 2.0   | 0.0299     | -3.350                  | -3.174                         | -3.09007               |
| 2.0   | 0.1696     | -2.592                  | -2.470                         | -2.49880               |
| 2.0   | 0.3593     | -2.156                  | -2.178                         | -2.18050               |
| 1.2   | 0.0384     | -7.267                  | -6.001                         | -6.34952               |
| 1.2   | 0.1805     | -5.267                  | -4.092                         | -4.78947               |
| 1.2   | 0.3534     | -3.928                  | -3.651                         | -3.75683               |

La energía interna  $\beta U_{ff}/N_f$  decrece con la densidad del fluido mientras que  $\beta U_{fm}/N_f$  se incrementa cuando la densidad del fluido se incrementa. Lo anterior se debe a que la superficie de la matriz se satura con las partículas de fluido, las partículas adicionales del fluido son adsorbidas en una segunda capa donde la interacción fluido-matriz es débil. De esta manera el total de la energía interna  $\beta U_{ff}/N_f + \beta U_{fm}/N_f$  depende débilmente de la cantidad total del fluido adsorbido.

Para bajas densidades y altas temperaturas (altas comparadas con la temperatura crítica del bulto del fluido  $T^* = 2$ ), la aproximación de HNC hace adecuadas predicciones sobre las funciones de correlación fluido-matriz y fluido-fluido comparadas con la aproximación de PY y la referencia [13].

Para bajas temperaturas y altas densidades, predominan las fuerzas atractivas en la estructura del sistema. A bajas densidades las partículas de fluido están más localizadas en las vecindades de las partículas de matriz debido a la fuerte interacción de las partículas con la matriz.

## 6. Conclusiones

Estudie las características principales de las metodologías empleadas para analizar los fluidos simples en el modelo realista de adsorción de Kaminsky y Monson [1]. Estas metodologías son principalmente las ecuaciones de réplica de Orstein-Zernike y los elementos del método de Monte Carlo. Se han desarrollado y derivado las aproximaciones de PY y HNC para resolver las ecuaciones de réplica de OZ. He comparado los resultados teóricos con los datos del método de Monte Carlo. El potencial químico nos ha servido para calcular algunas propiedades como porosidad, función de distribución de poros y las isothermas de adsorción. El potencial químico proporciona información sobre la variación de la energía del sistema debido a alguna especie, digamos de fluido.

Como se esperaba en el sistema adsorbato-adsorbente, las partículas de fluido de mayor tamaño con respecto a las partículas de matriz se adsorben en menor cantidad (las partículas de fluido ocupan un menor número de poros, es decir, los espacios que existen entre las partículas de matriz) y de manera inversa cuando las partículas tanto del adsorbato como el adsorbente tienen un diámetro de partícula similar, la adsorción es mayor (ocupan un mayor número de poros o espacios). La aproximación de mezcla hecha, es una forma adecuada para estudiar la porosidad de los sistemas de adsorción. El conocimiento de la porosidad y su dependencia de las características del sistema nos ayuda a comprender los sistemas adsorbato-adsorbente. La función de distribución de tamaño de poros nos permite verificar nuevamente la relación que existe entre el diámetro de las partículas de matriz y las del fluido. Permitiendo insertar un mayor número de partículas cuando los diámetros son similares  $\sigma_m \simeq \sigma_f$ . En el caso cuando  $\sigma_f > \sigma_m$  el número de partículas que se pueden insertar en la matriz es menor. La posición del máximo depende de la densidad de la matriz  $\rho_m$  o del empaquetamiento  $\eta_m$ . Así la matriz compuesta de partículas grandes ( $\sigma_m = 5$ ) es más porosa comparada a una matriz compuesta de partículas pequeñas ( $\sigma_f = \sigma_m$ ).

He calculado las funciones de distribución para obtener el potencial químico y la energía total (como las propiedades termodinámicas del sistema adsorbato-adsorbente). Se concluye que la energía total interna depende débilmente de la cantidad de fluido adsorbido. Las funciones de distribución  $g(r)$ , se calcularon resolviendo numéricamente las ecuaciones de réplica de OZ con las respectivas aproximaciones de PY y de HNC. Estas funciones dan información sobre la estructura del sistema adsorbato-adsorbente y la formación de la capa de adsorción. Se encontró que la probabilidad para que dos partículas (una de fluido y la otra de matriz) estén juntas disminuye con la densidad reducida del fluido. Esta conclusión la obtengo confrontando mis gráficas con las de la referencia [13], observando que las funciones de distribución calculadas con la aproximación de HNC para réplica de OZ, coinciden mejor con las funciones calculadas con el método de Monte Carlo que las funciones calculadas con la aproximación de PY.

Se ha estudiado el modelo de adsorción de esferas duras obteniendo pequeñas discrepancias en las isothermas de adsorción al comparar los datos teóricos de los

modelos M2 y M3 con los datos del método de Monte Carlo. En el caso del modelo M1 (modelo con atracción entre partículas o modelo del gel de sílice) nuestros datos teóricos no coinciden con los datos de Monte Carlo para altas densidades del fluido (valores mayores a  $\rho^* = 2.5$ ). Sin embargo, los resultados a bajas densidades de este modelo M1 son congruentes con los datos de la simulación de Monte Carlo [13]. Las discrepancias se deben a la aproximación de HNC para resolver la réplica de OZ. La forma en que se obtuvo el potencial químico con las ecuaciones (2.41) y (2.44) comienza a diferir con los datos de Monte Carlo para valores de la densidad reducida mayores a 2.5.

Algunos de los resultados presentados en esta tesis ya sea en forma de tablas o de gráficas han sido comparados con datos de Monte Carlo de la referencia [13], de ahí la importancia del desarrollo general del método de Monte Carlo. Los resultados obtenidos teóricamente concuerdan de manera aceptable con los datos de simulación de Monte Carlo.

Los resultados nos permiten caracterizar algunos sistemas de adsorción mediante el diámetro de las especies implicadas, el potencial químico y la densidad. Si bien se han analizado algunos modelos, en los cuales las partículas interactúan mediante algún potencial, se podrían realizar estudios con otros potenciales de interacción o incluso sistemas que consideren la carga de las partículas.



## 10. Bibliografia

1. R. D. Kaminsky, P. A. Monson, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2936 (1991).
2. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, London Academic, chapter 1 (1967).
3. J. Tóth, in: *Adsorption: Theory, Modeling and Analysis*, edited by J. Tóth, (M. Dekker, New York, 2002), chapter 1.
4. C. L. Mantell, *Adsorption*, McGraw Hill, New York (1945).
5. O. Pizio, in: *Computational Methods in Surface and Colloid Science*, edited by M. Borowko (M. Dekker, New York, 2000), chapter 6.
6. B. J. Frisken, A. J. Liu, D. S. Cannell, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 19 (1994).
7. W. G. Madden, E. D. Glandt, *J. Stat. Phys.*, **51**, 537 (1998).
8. J. A. Given, G. Stell, *Physica A*, **200**, 495 (1994).
9. M. L. Rosinberg, G. Tarjus, and G. Stell, *J. Chem. Phys.*, **100**, 5172 (1994).
10. E. Kierlik, P. A. Monson, M. L. Rosinberg, and G. Tarjus, *J. Chem. Phys.*, **106**, 264 (1997).
11. L. A. Fanti, E. D. Glandt, and W. G. Madden, *J. Chem. Phys.*, **93**, 5945 (1990).
12. E. Lomba, J. A. Given, G. Stell, J. J. Weis, and D. Levesque, *Phys. Rev. E*, **48**, 233 (1993).
13. C. Vega, R. D. Kaminsky, P. A. Monson, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3003 (1993).
14. J. A. Given, *Phys. Rev. A*, **45**, 816 (1992).
15. M. Mezard, G. Parisi, and M. A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond*, World Scientific, Singapore, chapter 1 (1987).
16. I. J. McGreew, R. O. Watts, *Liquid State Chemical Physics*, Wiley-Interscience Publication, New York, chapters 3-6 (1976).
17. A. Meroni, D. Levesque, and J. J. Weis, *J. Chem. Phys.* **105**, 1101 (1996).

18. I. N. Sneddon, *Fourier Transforms*, McGraw-Hill, New York (1951).
19. M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1986).
20. D. Frenkel, B. Smith, *Understanding Molecular Simulation; from Algorithms to Application*, Academic Press, Oxford (1996).
21. J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, second edition, Academic, New York (1976).
22. B. Hribar, O. Pizio, V. Vlachy, *Mol. Phys.*, **100**, 3093 (2002).
23. L. Belloni, *Chem. Phys.*, **99**, 43 (1985).
24. P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Oxford Science Publications, second edition, chapters 1-7 (1994).
25. G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523 (1971).
26. T. Boublik, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4084 (1975).
27. J. M. D. MacElroy, K. Raghavan, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2068 (1990).
28. M. Holovko, S. Sokolowski, O. Pizio, and A. Trokhymchuk, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17005 (1996).