

“ESTUDIO COMPARATIVO DE LA OBTENCIÓN DE
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS POR
MEDIO DE LA TEORÍA OZ/HNC Y SIMULACIONES MONTE
CARLO CON DIFERENTES MÉTODOS DE INCLUSIÓN DE
INTERACCIONES DE LARGO ALCANCE ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.M. ERIK GUTIÉRREZ VALLADARES

Tutor:
Dra. Beatriz Marcela Millán Malo

México, DF.

2012



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.

Resumen

El estudio que se presenta en esta tesis se centra en el cálculo del coeficiente de actividad dentro del modelo primitivo de soluciones de electrolitos. Para esto se utilizan simulaciones Monte Carlo y algunas de las teorías más conocidas. Uno de los objetivos de este trabajo es el análisis de la inclusión de las interacciones de largo alcance en simulaciones Monte Carlo utilizando diferentes métodos, el más simple de ellos comprende la utilización de la convención de imagen mínima con un número de partículas más grande de lo que se suele utilizar con el fin de minimizar el error por volumen finito. También se utiliza el método de Ewald, que es una de las técnicas más usadas actualmente para este fin. Por último se emplea el método de Wolf que, hasta donde sabemos, a pesar de ser ampliamente utilizado no ha sido usado anteriormente para la obtención de coeficientes de actividad.

Los resultados de las simulaciones Monte Carlo son comparados con los obtenidos por varias teorías ampliamente conocidas, esto es: la aproximación de Pitzer, la teoría de Debye-Hückel, la cerradura de cadena hipertejida (HNC) para la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) y también la cerradura de aproximación esférica media (MSA). A partir de lo obtenido con esta comparación se cubre otro objetivo de esta tesis: la verificación de validez de la ecuación HVB dentro del marco de HNC para el cálculo del coeficiente de actividad para soluciones electrolíticas en fase homogénea. Esto se realiza comparando los resultados obtenidos por HVB con los de las simulaciones MC, ya que a pesar de ser ampliamente usada actualmente y desde hace varios años, no se habían hecho pruebas sistemáticas para asegurar su validez.

Se estudian en un intervalo de concentraciones que va desde 1×10^{-4} hasta 1.5 molar por especie, tres diferentes casos de soluciones de electrolitos:

- a) Cargas $z_+ = -z_- = 1$ con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.
- b) Cargas $z_+ = -z_- = 1$ con diámetros $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$.
- c) Cargas $z_+ = -z_- = 2$ con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

Con los resultados obtenidos en este trabajo es posible ver que cuando se utiliza el método de Wolf en simulaciones Monte Carlo los resultados del cálculo de coeficientes de actividad son adecuados, por lo que su uso resulta una alternativa aceptable. Por otro lado, la expresión HVB resulta ser la más adecuada de los diferentes acercamientos teóricos estudiados para el cálculo de coeficientes de actividad, entregando resultados que concuerdan de manera adecuada con los de las simulaciones.

Abstract

This research project is focused on obtaining the activity coefficient for primitive model electrolytes. To achieve this, Monte Carlo simulations are used as well as some of the most known liquid state theories. One of the goals is to analyse the inclusion of the long-range interactions in the Monte Carlo simulations using different methods. The simplest one of these methods is the use of minimum image convention with a larger number of particles to minimize the error introduced by the finite size of the simulation cell. The Ewald method is also applied, since it is a frequently used technique for this purpose. Finally, Wolf's method is implemented because, as far as we know, despite it being widely used, it has not been used to obtain activity coefficients.

Monte Carlo simulations results are compared to the ones obtained by other known liquid state theories, such as: the Pitzer Approximation, the Debye-Hückel theory, the Hypernetted-Chain closure (HNC) for the Ornstein-Zernike (OZ) equation and also the Mean Spherical Approximation closure (MSA). Using the results obtained with this comparison, another goal of the project is reached: to verify the validity of the HVB equation (valid within the OZ/HNC theory) for calculating activity coefficients of bulk electrolyte solutions. This is done because OZ/HNC is a frequently used theory nowadays and for many years now; however, it has not been systematically tested to ensure its validity.

Three different cases of electrolyte solutions are studied in a range of concentrations that goes from 1×10^{-4} to 1.5 molar concentration per species:

- a) Ionic charge of $z_+ = -z_- = 1$ and $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ as diameters.
- b) Ionic charge of $z_+ = -z_- = 1$ and $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ as diameters.
- c) Ionic charge of $z_+ = -z_- = 2$ and $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. as diameters.

With the results obtained in this work it is possible to see that when the Wolf method is used, the calculation results of the activity coefficient are adequate so the use of Wolf's method for this purpose is an acceptable alternative. Also, the HVB equation is the most adequate from the different theories studied to obtain the activity coefficient of electrolytes, presenting results that are in good agreement with the simulations.

A los académicos de la FKKT de la Universidad de Liubliana:

Dra. Barbara Hribar-Lee,

Dr. Miha Lukšič y

Dr. Vojko Vlachy

Por su apoyo y guía durante este trabajo.

A mi comité tutor:

Dra. Beatriz Millán,

Dr. Alejandro Gil-Villegas y

Dr. José Luis Aragón.

A CONACyT por el apoyo económico proporcionado.

Al departamento de supercómputo DGSCA de la Universidad Nacional Autónoma de México por el acceso al cluster Kan-Balam.

Índice de abreviaturas

DH	Debye–Hückel
DHLL	Ley límite de Debye–Hückel (Limiting law)
GCMC	Gran Canónico Monte Carlo
$g(r)$	Función de distribución radial
HNC	Cadena hipertejida (Hypernetted-Chain)
HVB	Hansen–Vieillefosse–Belloni
MC	Monte Carlo
MSA	Aproximación Esférica Media (Mean Spherical Approximation)
OZ	Ornstein–Zernike
UPM	Modelo primitivo no restringido (Unrestricted Primitive Model)

Índice general

1. Soluciones de electrolitos	15
1.1. Introducción	15
1.2. Clasificación	17
1.3. Conceptos básicos	19
1.3.1. Energía interna de exceso	19
1.3.2. Coeficiente de actividad y potencial químico de exceso	19
1.3.2.1. Coeficiente de actividad medio	21
1.3.3. Coeficiente osmótico	22
1.3.4. Función de distribución radial	23
1.4. Experimentos, simulación y teoría	25
1.5. Interacciones	27
1.5.1. Interacciones Ion-Ion	27
1.6. Teorías de estudio de electrolitos	29
1.6.1. Introducción	29
1.6.2. Debye-Hückel	30
1.6.3. Pitzer	34
1.6.4. Aproximación esférica media (MSA)	35
1.6.5. Cerradura de Cadena hipertejida (HNC)	39
2. Simulación	43
2.1. Introducción	43

2.2.	Monte Carlo: Historia y sus principios básicos	45
2.2.1.	Un poco de historia	45
2.2.2.	Integración numérica	46
2.2.3.	Algoritmos estocásticos y algoritmos deterministas	48
2.2.4.	Generación de números aleatorios	49
2.3.	Método Monte Carlo aplicado a soluciones de electrolitos	51
2.3.1.	Condiciones periódicas	51
2.3.2.	Interacciones de largo alcance	53
2.3.2.1.	Uso único de imagen mínima	54
2.3.2.2.	Suma de Ewald	55
2.3.2.3.	Método de Wolf	56
2.3.3.	Cálculo del coeficiente osmótico	59
2.3.4.	Cálculo del coeficiente de actividad medio	62
2.3.4.1.	Método de Widom o de inserción de partículas	62
2.3.5.	Comparación entre datos de simulaciones y resultados experimentales	65
3.	Metodología	68
3.1.	Simulaciones Monte Carlo en diferentes ensambles	71
3.1.1.	Simulaciones en ensamble canónico	71
3.1.2.	Ensamble Gran Canónico	73
3.2.	Modelación de los electrolitos para simulación	74
4.	Resultados	83
4.1.	Resultados de Simulaciones y HNC	84
4.2.	Comparación entre Teorías	109
5.	Conclusiones	119

Introducción

La ciencia de materiales es el campo interdisciplinario que estudia la aplicación de las propiedades de la materia en la ciencia y la ingeniería, investigando la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Esto es, que a partir del estudio de las propiedades microscópicas de la materia se entienda cómo se comporta esta y qué características tiene para después proceder a su aplicación ya sea en laboratorios o la industria en general. La categoría de materiales es muy extensa y dentro de su clasificación se tiene la rama de los fluidos complejos en la cual se encuentran las soluciones de electrolitos.

El conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones electrolíticas es esencial para la comprensión de una gran cantidad de procesos en biología, ciencias químicas y de diferentes tecnologías. Al final, este conocimiento se refleja en su aplicación en procesos industriales y por ende en productos y servicios dirigidos a la sociedad en general (p. ej., desalinización, cromado, diálisis, desarrollo de celdas de combustible, etc.), por lo que este conocimiento sobre las soluciones de electrolitos tiene un impacto en nuestra vida diaria. Sabiendo esto, no es sorprendente encontrar que las propiedades termodinámicas de estas soluciones hayan sido ampliamente estudiadas con el objetivo de entender sus características y su aplicabilidad.

El tema central de este trabajo es la obtención de coeficientes de actividad dentro del modelo primitivo de electrolitos por diferentes vías. Es importante notar que comúnmente el coeficiente de actividad es información de entrada para el estudio de sistemas heterogéneos, doble capa eléctrica o equilibrio de Donnan, por ejemplo, cuando la solución electrolítica en fase homogénea está en equilibrio con superficies cargadas. Sabiendo que el valor del coeficien-

te de actividad medio es fundamental para el entendimiento o aplicación de algunos procesos, entonces resulta importante verificar la validez de los métodos usados para obtenerlo.

Por el lado experimental es posible obtener el coeficiente medio de actividad por medio de varias técnicas; p. ej., método de depresión del punto de congelación, método de medición de presión de vapor, método isopiéstico [1, 2]. Sin embargo, no es posible obtener el coeficiente de actividad de una especie iónica, ya que para esto sería necesario introducir esta especie iónica aislada en el solvente y medir el cambio en la energía libre de la solución; aún si fuera físicamente posible aislar las especies, al tenerse solo partículas con la misma carga se obtendría una solución cargada, por lo que se tendría una interacción no deseada entre los iones y la solución cargada, impidiendo que la solución se encuentre en equilibrio. Debido a esto, es necesario introducir un soluto neutro de tal manera que se pueda medir la actividad de todas las especies en conjunto, esto es el coeficiente de actividad medio. Sin embargo, el realizar estas mediciones puede ser un proceso lento y costoso [3], por lo que se suele recurrir al uso de teorías aproximadas o simulaciones que permiten obtener estos datos.

En el caso de los acercamientos teóricos, una de las teorías más ampliamente utilizadas es OZ/HNC, donde HNC es la cerradura de la ecuación integral OZ. En esta, la expresión para el coeficiente de actividad en su estado actual fue escrita por Hansen y Vieillefosse [4] y se le conoce como ecuación HVB,

$$\ln \gamma_{i,\text{HVB}} = - \sum_j \rho_j \mathbf{c}_{ij}^{(s)}(0) + \frac{1}{2} \sum_j \rho_j \int \{h_{ij}(r) [h_{ij}(r) - c_{ij}(r)]\} \mathbf{dr}, \quad (j = +, -) \quad (1)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad individual de las especies i (+ y -), $h_{ij}(r)$ denota la función de correlación total, y $c_{ij}(r)$ la función de correlación directa, mientras que $\mathbf{c}^{(s)}(0)$ es la transformada de Fourier de la parte de corto alcance de la función de correlación cuando $k = 0$ y finalmente ρ_j es la densidad numérica de las especies j .

En algunos casos, donde se tienen datos Monte Carlo disponibles [5], se ha encontrado que la expresión coincide con la de los cálculos “exactos” hechos en computadora, pero hasta donde se tenía conocimiento, la exactitud de la expresión HVB no había sido probada

todavía de manera sistemática para el modelo primitivo de electrolitos. De ahí surge uno de los objetivos de este trabajo: examinar sistemáticamente la validez de la ecuación HVB para la obtención del coeficiente de actividad de soluciones electrolíticas. Para esto, se estudiaron tres diferentes casos de soluciones electrolíticas: primero el caso más sencillo en el que se tienen de iones con cargas $z_+ = -z_- = 1$ y con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, en el segundo caso se tienen iones con cargas $z_+ = -z_- = 1$ y diámetros $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$, esto con el fin de analizar qué tanto efecto tiene en los resultados el tener diámetros de diferente tamaño, finalmente el último caso contiene iones con cargas $z_+ = -z_- = 2$ y con tamaño de diámetro $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. Los cálculos se hicieron para un intervalo de concentraciones de 1×10^{-4} hasta 1.5 M y considerando que se tiene agua como solvente.

En este estudio los resultados obtenidos con HNC son comparados con los extraídos por medio de simulaciones Monte Carlo realizadas por nosotros, además también se compara con resultados de otras teorías usadas para describir soluciones electrolíticas: Debye-Hückel, Pitzer y la aproximación esférica media (MSA). El parámetro estudiado principalmente es el potencial químico de exceso, pero para complementar los resultados también se obtuvieron el coeficiente osmótico y la energía interna de exceso. Esto con el fin de mostrar los intervalos de molaridad y la condiciones en que pueden ser aplicadas cada una de las aproximaciones. Por último, aunque se conoce que HNC es internamente inconsistente entre las diferentes rutas, se examina la consistencia interna de HNC para el cálculo de coeficientes de actividad dentro del intervalo de concentraciones utilizado en este estudio, comparando los resultados obtenidos por HVB con los de la ruta de Gibbs-Duhem [1], estos últimos se obtienen por medio de la siguiente ecuación,

$$\ln \gamma_{\pm, \text{GD}} = \Phi_{\text{HNC}} - 1 + \int_{c=0}^c (\Phi_{\text{HNC}} - 1) d \ln c', \quad (2)$$

en donde Φ_{HNC} es el coeficiente osmótico obtenido a través de HNC y c es la concentración molar de la solución electrolítica.

Por la parte de simulaciones, estas se realizan usando el método Monte Carlo en ensam-

bles Canónico y Gran Canónico. Como para este estudio resulta muy importante obtener resultados adecuados de las simulaciones, un factor importante de la variación de los datos obtenidos es la manera en que se incluyen las interacciones de largo alcance en la suma total de interacciones del sistema. Se utilizan tres formas principales para hacer esta suma: utilizar únicamente la convención de imagen mínima (truncando hasta cierto radio la distancia a la cual considerar las interacciones), el método de Ewald y el Método de Wolf. Cada uno tiene sus propias características en cuanto a la facilidad de implementación, tiempo de cómputo requerido y exactitud. Con el uso exclusivo del método de imagen mínima, las interacciones entre partículas dejan de ser consideradas a partir un radio de corte, R_c . Como la magnitud de estas interacciones está dada por un potencial de Coulomb que decae como r^{-1} , si R_c no es lo suficientemente grande las interacciones a distancias mayores de R_c siguen siendo significativas. Además, la suma de cargas dentro una distancia de R_c puede no ser neutral, lo que causa variaciones en los datos debido a la no convergencia de la suma de interacciones. Debido a estas razones usar únicamente el método de imagen mínima no es la técnica más recomendada. Utilizamos este método en las simulaciones con el fin de ver qué efecto tiene el usar un número de partículas relativamente alto, ya que R_c suele considerarse como la mitad del tamaño de la caja de simulación y al tener un número mayor de partículas en el sistema, el tamaño de la caja de simulación se vuelve mayor y por lo tanto R_c también aumenta.

El método de Ewald es el más utilizado en las simulaciones por que la teoría en que se basa es exacta, y aunque dentro de las simulaciones su exactitud disminuye por su implementación, sus resultados son muy buenos, sin embargo, este cuenta como mayor desventaja que la suma de las interacciones de largo alcance se lleva a cabo en el espacio recíproco, lo que conlleva un alto costo computacional que se traduce en un tiempo significativamente mayor para completar las simulaciones. El método de Wolf, a pesar de que en el fondo es menos exacto que Ewald, presenta como mayor ventaja que todas las operaciones se llevan a cabo en el espacio real y que emplea un potencial de Coulomb por pares (que neutraliza las cargas dentro de un radio de corte y está “amortiguado”), que permite tener en cuenta las interacciones de largo alcance de manera rápida y sencilla. Por otro lado, este método no ha sido utilizado y

probado para la obtención de coeficientes de actividad. En vista de las ventajas presentadas por este método resulta importante e interesante averiguar si puede ser utilizado para esta finalidad, por lo que su estudio se convirtió en uno más de los objetivos de este trabajo.

En el primer capítulo de la tesis se introducen los conceptos fundamentales de las soluciones electrolíticas así como las teorías más notables que han surgido y se siguen utilizando hoy en día, dando un resumen de cada una de ellas y de las ecuaciones básicas que sirven para nuestros objetivos. En el capítulo dos se trata el tema de las simulaciones MC: de cómo surgió este método, por qué es necesario y se presentan sus fundamentos teóricos, además se habla sobre las características y fundamentos de las técnicas para la inclusión de las interacciones de largo alcance. En el capítulo tres se presenta la aplicación del método Monte Carlo para el modelo primitivo de electrolitos y los detalles específicos de los cálculos realizado, de los sistemas estudiados y de los diferentes tipos de simulación usados. En el capítulo cuatro se presentan y discuten los resultados obtenidos. Finalmente, en el capítulo cinco se presentan nuestras conclusiones y perspectivas de trabajo futuro.

Capítulo 1

Soluciones de electrolitos

En este capítulo se da un breve resumen sobre qué son las soluciones electrolíticas, las diferentes formas de clasificación, algunos conceptos básicos y el tipo de interacciones que se dan dentro de estas. Además, se incluye una breve historia del desarrollo de algunas de las teorías empleadas para su estudio así como una descripción en la que se presentan las ecuaciones utilizadas para los cálculos realizados en este trabajo.

1.1. Introducción

Un ion es una átomo o molécula que no es eléctricamente neutra debido a la cesión o ganancia de uno o más electrones. Los electrolitos contienen iones libres, lo que significa que son conductores eléctricos. Los electrolitos son encontrados principalmente en la forma de soluciones líquidas, por lo cual también se les suele llamar soluciones iónicas, aunque también se les puede encontrar en forma sólida.

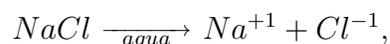
La formación de soluciones de electrolitos se da cuando se agrega un ácido, una base o alguna sal a un solvente (en este trabajo se estudiaron soluciones electrolíticas formados por sales y sobre estos se trata en el resto de esto de este trabajo). Al incorporarse la sal dentro del solvente, las interacciones entre iones de la sal y las moléculas del solvente hacen que los iones que conforman el cristal de sal se separen de sus sitios dentro de la red cristalina para

posteriormente ser solvatados, es decir, son rodeados por las moléculas del solvente. Los iones solvatados son dispersados y el proceso continúa con el resto del soluto hasta que se forma por completo la solución electrolítica. Para que este fenómeno ocurra a temperatura ambiente el solvente debe tener una constante dieléctrica, D , alta, ya que entre mayor sea es más sencillo que ocurra la disociación. Esto ocurre porque el solvente se opone a la atracción electrostática entre iones de cargas opuestas que son las que mantienen estas sustancias iónicas juntas. Esto se puede entender al observar la ley de Coulomb, que nos indica la forma en que los iones interactúan entre sí,

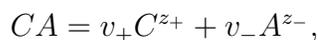
$$F_{ij}(r_{ij}) = \frac{k_e q_i q_j}{D r_{ij}^2}, \quad (1.1)$$

donde F es la fuerza entre los dos iones; q_i y q_j son las cargas respectivas de los iones i y j ; k_e es la constante de Coulomb y r_{ij} la distancia entre ambos iones. Como se puede ver entre mayor es la constante dieléctrica menor es la fuerza entre iones de carga opuesta, lo que permite que estos se separen, sean rodeados por los polos con cargas opuestas de las moléculas de agua y así se hidraten.

Un ejemplo de la formación de un electrolito es la sal de mesa, NaCl , que al encontrarse en estado puro es neutra pero al disolverse en agua (que a temperatura ambiente tiene una constante dieléctrica de alrededor de 80) forma una solución electrolítica. La representación escrita de esta reacción es:



donde Na^{+1} es un átomo de sodio que ha perdido un electrón (catión) y tiene una carga e y Cl^{-1} es un átomo de cloro que ha ganado un electrón con carga $-e$, en donde e es la carga eléctrica elemental y tiene un valor de $+1.602 \times 10^{-19}$ C. En general el equilibrio químico de una sal se escribe de la siguiente manera:



donde C y A son los elementos que conforman la sal, v_+ y v_- son los coeficientes estequiométricos del catión y el anión y z_+ y z_- sus valencias respectivamente. Las valencias de los iones son múltiplos enteros de la carga elemental e , de tal manera que $q_{\pm} = z_{\pm}e$.

En ausencia de un campo eléctrico las valencias z_{\pm} de los iones en combinación con sus coeficientes estequiométricos v_{\pm} tienen que mantener eléctricamente neutra la solución (la carga neta debe ser cero)

$$v_+z_+ + v_-z_- = 0,$$

a este concepto se le llama electroneutralidad y resulta de suma importancia en el estudio de soluciones electrolíticas ya que se desea estudiar soluciones electrolíticas en equilibrio, lo cual no sería posible si la solución estuviera cargada eléctricamente. Debido a su importancia, este concepto es tratado continuamente durante el desarrollo de este trabajo.

Las soluciones electrolíticas son mezclas que consisten en iones disociados con un solvente y por lo tanto, cuando estas se encuentran en equilibrio son aplicables los principios de la termodinámica de soluciones. De manera concreta, la energía libre debe encontrarse en un mínimo y los potenciales químicos de las especies estar balanceados. Entonces, cuando la reacción de disolución llega al equilibrio los potenciales químicos correspondientes se relacionan de la siguiente manera:

$$\mu_{sol} = v_+\mu_+ + v_-\mu_-,$$

donde μ_{sol} es el potencial químico de la solución resultante, μ_+ el potencial químico del catión y μ_- el del anión.

1.2. Clasificación

Electrolitos verdaderos y potenciales: Los electrolitos verdaderos son aquellos que al fundirse y quedar su red iónica desmantelada, se obtiene un electrolito en estado líquido que muestra una conductividad iónica considerable. Es decir, son aquellos que contienen iones

libres independientemente de su estado de agregación ya que por acción física del diluyente o del calor se obtiene un conductor iónico. Todas las sales pertenecen a esta categoría.

Los electrolitos potenciales son aquellas sustancias que, al contrario de las sales, en su estado natural no contienen iones, pero al disolverse sucede la formación de estos. Un ejemplo común de estos son algunos ácidos, por ejemplo el ácido acético [6].

Electrolitos fuertes y débiles: Esta es la clasificación más utilizada en la literatura existente, en la que se definen los electrolitos fuertes como aquellos que se disocian por completo dentro de una solución. Esto usualmente se traduce en que la solución se comporta como un buen conductor eléctrico. Los electrolitos débiles sencillamente son aquellos en que la disociación no es completa y por lo tanto la conductividad eléctrica de la solución generalmente no es tan alta.

Anteriormente esta clasificación se refería directamente a la conductividad eléctrica, los electrolitos fuertes eran aquellos donde la conducción era buena y en el caso contrario se denominaban débiles. Esta definición evolucionó posteriormente gracias a un mayor entendimiento de las características y comportamiento de los iones en solución. El mayor problema de este criterio reside en el hecho de que la pertenencia a alguna de las dos subcategorías puede no ser definida solo por el soluto sino también por el solvente utilizado, ya que algunos solutos que con cierto solvente son catalogados como fuertes al disociarse en algún otro solvente presentan una conductividad eléctrica baja, llegándose a considerar en este caso como electrolitos débiles. Esta categorización que resulta dependiente del conjunto soluto-solvente puede resultar inconveniente y confusa por lo cual se debería evitar [6]. Es necesario notar que actualmente la clasificación antigua en ocasiones sigue siendo utilizada.

1.3. Conceptos básicos

1.3.1. Energía interna de exceso

La energía de exceso es una de las cantidades termodinámicas obtenidas durante este trabajo y para una solución de electrolitos se define como la desviación de la energía libre ideal del soluto debido a las interacciones entre las partículas, por lo que la energía total del soluto puede escribirse

$$E^{Tot} = E^{id} + E^{ex}, \quad (1.2)$$

donde la parte ideal de la energía interna se debe a la energía cinética promedio de las partículas y se obtiene considerando el soluto como un gas monoatómico ideal, para el cual su energía interna es $(3/2) NkT$. La energía de exceso se obtiene sumando las interacciones por pares entre las partículas,

$$E^{ex} = \sum_i^N \sum_{j \leq i}^N u(r_{ij}), \quad (1.3)$$

donde N es el número de partículas y $u(r_{ij})$ el potencial de interacción que depende de la distancia entre las partículas i y j .

1.3.2. Coeficiente de actividad y potencial químico de exceso

Previo al trabajo de Debye y Hückel las soluciones iónicas eran tratadas como soluciones regulares de tal manera que para calcular el potencial químico de las especies que componen una solución de electrolitos la ecuación clásica para fluidos ideales,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (1.4)$$

donde μ_0 es el potencial químico en el estado estándar (en unidades de energía sobre mol), R la constante universal de los gases ideales, T la temperatura absoluta y x_i la concentración

del soluto en unidades molares fraccionarias. Nótese que cuando $x_i = 1$ se tiene que $\mu_i = \mu_i^0$.

En las soluciones no electrolíticas no existen interacciones electrostáticas de largo alcance y las interacciones de corto alcance (fuerzas de dispersión, dipolo-dipolo, etc.) solo son significativas a distancias muy cortas. En base a esto se puede hacer una buena aproximación con la ecuación (1.4) para concentraciones bajas. Sin embargo para soluciones iónicas se tienen interacciones electrostáticas de Coulomb que no pueden ser despreciadas por lo que aún para concentraciones bajas tenemos que:

$$\mu_i - \mu_i^0 \neq RT \ln x_i. \quad (1.5)$$

Con el fin de poder seguir utilizando esta ecuación para soluciones electrolíticas no ideales se insertó un factor empírico γ_i como modificador del término de concentración al cual se le llamó coeficiente de actividad, obteniendo así la ecuación del potencial químico real, que es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i, \quad (1.6)$$

y puede ser reescrita,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i, \quad (1.7)$$

donde a la multiplicación de los términos $\gamma_i x_i$ se le conoce como actividad y representa una concentración efectiva de la solución.

Si se obtiene la diferencia entre las ecuaciones para potencial químico real (ec. 1.7) y la del ideal (ec. 1.4), el resultado es el potencial químico de exceso μ_i^{exc} que es el cambio de potencial químico debido a las interacciones entre los iones. Esto se representa en la siguiente ecuación:

$$\mu_i^{exc} = \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i - \mu_i^0 - RT \ln x_i, \quad (1.8)$$

de la que se obtiene,

$$\mu_i^{exc} = RT \ln \gamma_i, \quad (1.9)$$

que reescrita de forma adimensional queda:

$$\beta \mu_i^{exc} = \ln \gamma_i. \quad (1.10)$$

Por medio de la ecuación anterior se puede ver la relación entre el potencial químico de exceso y el coeficiente de actividad.

1.3.2.1. Coeficiente de actividad medio

El coeficiente de actividad de una sola especie no puede ser obtenido directamente por vía experimental ya que el cambio en la energía libre de la solución que se puede medir se debe a las diferentes especies que la componen. Si se introdujeran las especies por separado en la solución (suponiendo que esto fuera físicamente posible) esta no sería eléctricamente neutra, lo que provocaría cambios en la interacción entre partículas y solvente evitando que esta pueda llegar al equilibrio. Entonces, como solo se puede medir el cambio en la energía libre debido a las contribuciones de todas las especies, es necesario definir el coeficiente de actividad medio.

Si se toma el promedio de las contribuciones de las especies al cambio de la energía libre, tenemos que para una solución simple de electrolitos,

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_+ + \mu_-}{2}, \quad (1.11)$$

de donde se puede obtener el coeficiente de actividad medio,

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ + \gamma_-)^{1/2}, \quad (1.12)$$

y la concentración media

$$x_{\pm} = (x_+ + x_-)^{1/2}, \quad (1.13)$$

teniendo en cuenta que

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln x_{\pm} + RT \ln \gamma_{\pm}. \quad (1.14)$$

El valor del coeficiente de actividad medio, que es el producto de los coeficientes de actividad individuales, es una cantidad medible por vías experimentales. Por lo que de esta manera se puede tener un medio para comparar los métodos teóricos y de simulación (en los que se obtienen los coeficientes de actividad individuales) con los valores experimentales donde se tiene el coeficiente de actividad medio, gracias al uso de la ecuación (1.12).

1.3.3. Coeficiente osmótico

El coeficiente osmótico es una cantidad que caracteriza la desviación del comportamiento ideal de un solvente, y está definido como la razón entre la presión osmótica medida π y la ideal π_{id} [7],

$$\Phi = \frac{\pi}{\pi_{id}}. \quad (1.15)$$

La relación entre el coeficiente osmótico y la actividad del solvente está dada por:

$$\Phi = -\frac{n_{sv}}{n_{st}} \ln a_{sv} \quad (1.16)$$

donde n_{sv} es el número de moles solvente, n_{st} el número de moles del soluto y a_{sv} la actividad del solvente que se define (despreciando pequeñas diferencias entre las presiones de vapor y fugacidades) como:

$$a_{sv} = \frac{P_{sv}}{P_{sv}^0}, \quad (1.17)$$

para la cual P_{sv}^0 es la presión de vapor del solvente puro y P_{sv} la presión de vapor del solvente mezclado con el soluto.

A partir de esto se puede ver como afecta la interacción entre solvente y soluto el coeficiente de actividad. Esto es, si se forma una solución y el soluto agregado se une fuertemente

al solvente, entonces se reduce la actividad del solvente, disminuye la presión de vapor del agua P_{sv} y se incrementa el coeficiente osmótico. En cambio, si se agrega un soluto que se une débilmente al solvente, entonces se incrementa la presión de vapor del solvente (su actividad) y se reduce el coeficiente osmótico.

1.3.4. Función de distribución radial

Para un fluido general la función de distribución radial, comúnmente denotada como $g(r)$, describe cómo la densidad de las partículas varía en función de la distancia con respecto a una partícula en concreto. De manera más precisa si hay un ion en el origen y la densidad numérica promedio es $\rho_{prom} = \frac{N}{V}$, donde N es el número de partículas y V el volumen, entonces la densidad local (partículas a una distancia r del átomo central) está dada como: $\rho_{loc}(r) = \rho_{prom} g(r)$. Esto se puede reescribir:

$$g(r) = \frac{\rho_{loc}(r)}{\rho_{prom}}. \quad (1.18)$$

De una manera sencilla puede entenderse el concepto de la función de distribución radial como la respuesta a la pregunta: Si se tiene una partícula central ¿cuántas partículas se espera encontrar a una distancia r de este? Aunque de manera más exacta esto se refiere al número de partículas a una distancia entre r y $r + dr$. Esta idea se representa en la figura presentada en la página siguiente, en donde la partícula negra es la central o de referencia, los círculos alrededor representan el resto de partículas, el anillo de radio interior r y de ancho dr es el área donde se cuentan las partículas (en color gris) cuyos centros caen dentro de este anillo.

En el caso de soluciones de electrolitos se tiene más de una función de distribución radial para describir. Cuando se tiene una especie de carga positiva y una negativa, como es el caso de este estudio, se tienen tres tipos diferentes de funciones de distribución radial: una $g(r)$ para cationes $g(r)_{++}$, otra para aniones $g(r)_{--}$ y la última para la distribución entre aniones-cationes $g(r)_{+-}$. En la figura que se presenta en la página siguiente se pueden ver las distribuciones radiales de una solución de electrolitos 1:1.

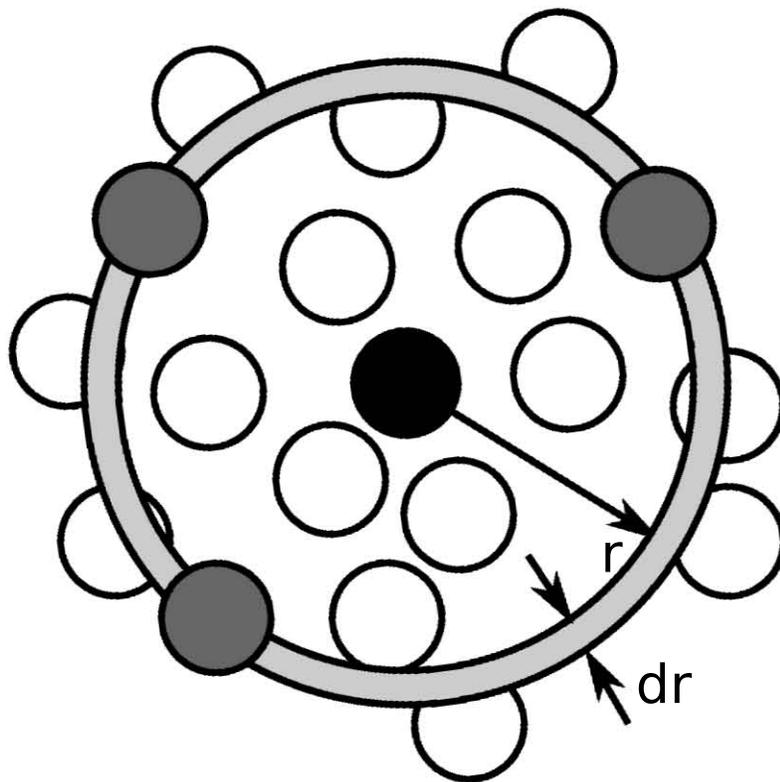


Figura 1.1: Ejemplificación gráfica del significado de la función de distribución radial.

Estas funciones pueden ser calculadas por varias vías diferentes: por computadora con simulaciones Monte Carlo o dinámica molecular, por la vía analítica, por ejemplo, la ecuación de Ornstein-Zernike utilizando alguna cerradura como la de Cadena Hipertejida y por último la manera experimental utilizando técnicas de difracción. Las funciones de distribución radial resultan de fundamental importancia en la termodinámica ya que si se supone que la energía potencial del sistema está dada por la suma de interacciones por pares, $u(r)$, tal como se ve en la ecuación (1.3), entonces todas las funciones termodinámicas pueden ser expresadas en términos de $g(r)$, particularmente la energía y la presión. Por ejemplo, la energía de exceso puede ser obtenida por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{\beta E^{\text{ex}}}{N} = \frac{\beta}{2} \sum_i \sum_j \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} \int u_{ij}(r) g_{ij}(r) dr, \quad (i, j = +, -) \quad (1.19)$$

donde ρ_i (ρ_j) son las densidades numéricas de las especies i (j), ρ es la densidad numérica

total del sistema, $u_{ij}(r)$ el potencial de interacción por pares, y $dr = 4\pi r^2 dr$.

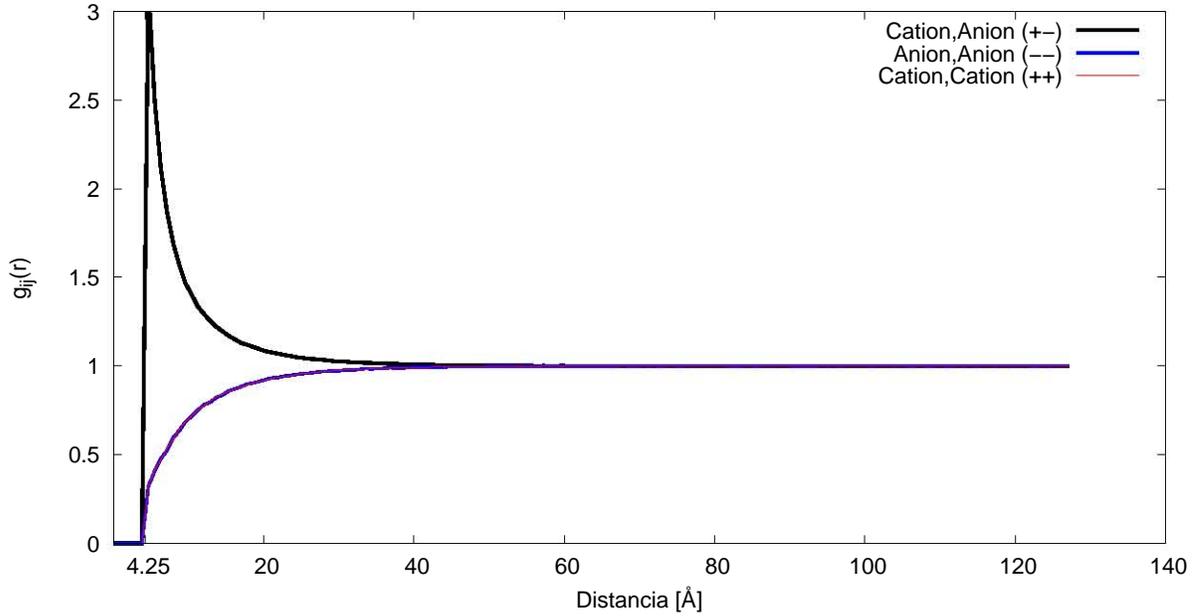


Figura 1.2: Distribuciones radiales $g(r)_{++}$, $g(r)_{--}$ y $g(r)_{+-}$ de un solución de electrolitos con cargas $z_+ = +1$, $z_- = -1$ y diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25$ Å donde el solvente es agua.

1.4. Experimentos, simulación y teoría

Las soluciones de electrolitos pueden ser estudiadas por medio de experimentos, simulaciones y teorías. Cada forma de estudio presenta sus propias características, teniendo sus ventajas y desventajas de acuerdo a lo que se desea conocer.

Por la vía experimental se trabaja directamente con las soluciones, por lo que los potenciales de interacción son los reales. Por medio de estos se pueden obtener varias propiedades termodinámicas por mediciones directas y también por métodos de dispersión (rayos X o difracción de neutrones) es posible obtener propiedades como factores de estructura y las funciones de distribución [8]. Los resultados que se obtienen son exactos para los fluidos excepto solo por las incertidumbres experimentales. Sin embargo, la información obtenida no

es detallada y para obtener algunos resultados, por ejemplo de las funciones de distribución, el proceso se vuelve sumamente lento e impráctico [3].

Al trabajar con simulaciones, los potenciales de interacción son una de las partes más complicadas ya que debido a las fuerzas multicuerpo que involucran es necesario trabajar con potenciales idealizados (Esferas duras, Lennard Jones, etc.). A partir de estos se pueden obtener principalmente las funciones de distribución radial y algunas propiedades térmicas y dinámicas. Los resultados son exactos para el modelo del potencial dado, así que entre más realista sea este, mejores resultados se tienen. Como mayor desventaja se tiene la complejidad que se tiene para realizar un programa y el tiempo necesario para obtener resultados, lo que puede tomar varias horas o hasta días.

Al estudiar soluciones de electrolitos con teorías, también se utilizan potenciales idealizados y se pueden obtener las funciones de distribución radial y propiedades termodinámicas, el mayor problema se debe a que es difícil tratar un problema multicuerpos y es necesario realizar varias aproximaciones por lo que al final los resultados no son exactos para el potencial dado, aunque esto no significa que los resultados no sean aceptables, los datos son menos confiables para predecir las propiedades de fluidos reales. Sin embargo, la mayor ventaja de las teorías es que es mucho más rápido y sencillo obtener resultados, ya que estos se pueden obtener en unos minutos.

Ninguno de estos acercamientos es suficiente por si mismo para entender y predecir el comportamiento y las propiedades de las soluciones de electrolitos. Sin embargo, el uso conjunto de estos puede ser muy provechoso, por ejemplo, las simulaciones trabajan como experimentos de las teorías, con el fin de mejorar y validar las mismas. También, los datos experimentales pueden ser utilizados en simulaciones para obtener resultados que serían complicados de obtener utilizando solo uno de estos medios [9].

1.5. Interacciones

1.5.1. Interacciones Ion-Ion

Las interacciones entre dos iones en algún medio están dadas por un potencial de Coulomb, en el cual la energía de interacción entre las partículas es proporcional a su carga e inversamente proporcional a la distancia entre ellas. Para el caso de las simulaciones de este trabajo no se representa el agua como moléculas individuales tal como se hace con los iones, si no que se le considera un dieléctrico continuo. Si llamamos $u_{ij}(r_{ij})$ al potencial entre dos iones, este toma la forma:

$$u_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{\epsilon} \frac{q_i q_j}{|r_{ij}|}, \quad (1.20)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del medio.

Como los iones no son cargas puntuales se tiene que considerar su volumen de exclusión (el volumen que ocupa cada uno de estos), lo que se hace considerándolos esferas de diámetro σ_{\pm} y utilizando un potencial de esferas duras, lo que significa que estas no pueden traslaparse entre si. A partir de todo esto puede representarse el potencial entre partículas de la siguiente manera:

$$\beta u_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < \sigma_{ij} \\ z_i z_j \frac{\lambda_B}{r_{ij}}, & r_{ij} \geq \sigma_{ij} \end{cases}, \quad (1.21)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, z_i y z_j las valencias respectivas de los iones, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ que es la distancia mínima que puede haber entre las partículas i y j , σ_i (σ_j) es el diámetro de la especie iónica i (j) y λ_B es la longitud de Bjerrum:

$$\lambda_B = \frac{\beta e^2}{\epsilon_r}. \quad (1.22)$$

que para disoluciones acuosas a 25 °C tiene un valor de 7.14 Å. Este parámetro de longitud

también tiene una connotación física interesante, ya que representa la distancia entre dos partículas en la que su interacción electrostática tiene la misma magnitud que el factor de energía térmica ($k_B T$), por lo que si la distancia entre dos iones es menor a la longitud de Bjerrum la energía electrostática es mayor a la energía térmica y si la distancia entre iones es mayor a la longitud de Bjerrum la energía electrostática es menor a la térmica. Gráficamente este potencial se puede visualizarse en la figura posterior.

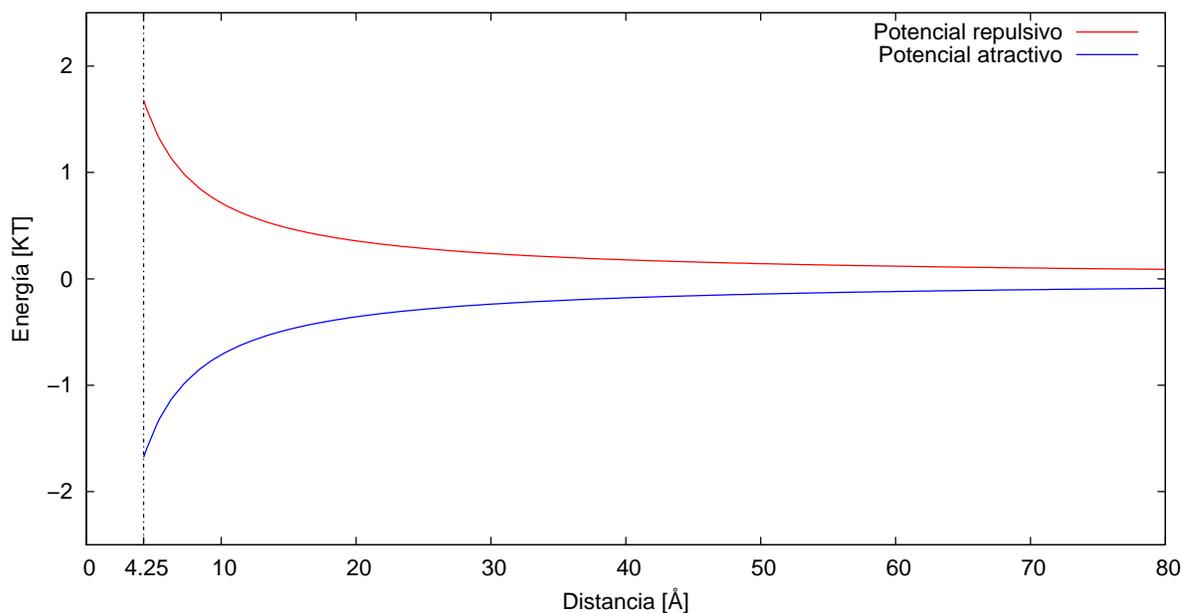


Figura 1.3: Gráfica del potencial interacción de Coulomb para una solución de electrolitos que contiene iones con cargas $z_+ = 1$ y $z_- = 1$ con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. En azul se muestra la parte atractiva del potencial causada por interacciones entre iones con cargas opuestas y en rojo la parte repulsiva debida a interacciones entre iones con cargas del mismo signo. La línea discontinua nos marca el diámetro de los iones, donde se tiene el potencial de esferas duras.

1.6. Teorías de estudio de electrolitos

1.6.1. Introducción

Uno de las primeras teorías para entender las soluciones de electrolitos se debe a Peter Debye y Erich Hückel [10], considerando los iones de las soluciones como cargas puntuales que obedecen los principios clásicos de la electrostática (ecuación de Poisson) y la distribución de carga está dada por una ley de distribución exponencial (Boltzmann). Esta aproximación está basada en la versión linearizada de la ecuación de Poisson–Boltzmann, la cual fue un avance espectacular en el entendimiento de la distribución de cargas alrededor de un ion en una solución diluida, logrando así obtener un modelo simple pero eficaz de las distribuciones de los iones para soluciones electrolíticas a concentraciones bajas. Como cualquier teoría, debido a varias simplificaciones realizadas, esta tenía sus limitaciones y a pesar de varios refinamientos teóricos solo resulta válida hasta concentraciones de alrededor de 1×10^{-3} M para soluciones de electrolitos con cargas $z_+ = z_- = 1$ y tamaño simétrico.

La teoría de Debye–Hückel fue analizada en varias contribuciones posteriores con el fin de extender la validez de este modelo [11–16], una de estas es la aproximación de Pitzer [17] que resulta ser notable debido a que es sencilla y que puede describir el comportamiento de los coeficiente de actividad y osmótico para soluciones de electrolitos +1:-1 hasta una concentración de alrededor de 1.0 mol dm^{-3} [17].

Un gran avance se dio con el uso de ecuaciones integrales gracias a la ecuación de Ornstein–Zernike [18, 19]. Para esta ecuación existen varias cerraduras: una de las primeras es la Aproximación Esférica Media (MSA) en la cual se resuelve la ecuación de OZ para el modelo primitivo de electrolitos de manera analítica [20–27]. Por medio de la ruta de la energías, se obtienen resultados satisfactorios para los coeficientes osmóticos y de actividad para soluciones de electrolitos 1:1, pero al estudiar casos con valencias más altas estos no son satisfactorios y es necesario incluir refinamientos teóricos a este acercamiento. Debido a que puede ser resuelta de manera analítica, MSA nos da un entendimiento muy importante de las soluciones de electrolitos y por lo tanto es ampliamente usada [28–34].

Otra aproximación muy robusta que existe fue propuesta por Kovalenko y Hirata [35]. Por medio de cambiar los radios de los iones [26,36–38] e incluyendo las asociación entre iones desiguales [39,40], estos métodos proveen buenos resultados cuando se comparan a datos experimentales. Otra cerradura de OZ que es ampliamente usada para describir la termodinámica de soluciones de electrolitos es la cerradura de Cadena Hipertejida (HNC) [18,41–43]. Una ventaja de esta cerradura es que nos da una descripción estructural acertada de las soluciones electrolíticas en términos de las funciones de distribución por pares, $g_{ij}(r)$. Cuando esta información ya es conocida, pueden ser aplicadas las ecuaciones estándar de la mecánica estadística que relacionan las funciones de distribución por pares con las propiedades termodinámicas [18].

Una manera de calcular los coeficientes de actividad, fue propuesta por Verlet y Levesque [44]. La fórmula en su estado actual (ecuación 1) fue escrita por Hansen y Vieillefosse [4]. Debe notarse que esta fórmula es válida únicamente dentro de la aproximación HNC y, por lo tanto, no es aplicable de manera general. En otras palabras, diferentes expresiones para el coeficiente de actividad medio pueden ser derivadas consistentemente con las condiciones de cerradura usadas [45]. Sin embargo, la ecuación HVB es muy útil porque evita las largas y complicadas evaluaciones del potencial químico del soluto por medio de la ruta de Gibbs–Duhem (vease p. ej. la ref. 46).

A continuación se presenta una descripción más detallada de las diferentes teorías empleadas en este trabajo. Un resumen de las principales características de las teorías y sus ventajas y desventajas con respecto a las simulaciones y estudios experimentales se puede ver en la tabla presentada en la pagina siguiente En el resto de esta sección se revisarán las bases de las teorías estudiadas.

1.6.2. Debye-Hückel

La teoría de Debye-Hückel (DH) supone que los iones son cargas puntuales dentro de un dieléctrico continuo que representa al solvente y tiene una constante dieléctrica ϵ_r [14]. Otra

suposición es que un ion está rodeado por una distribución de iones esféricamente simétrica, que forman una “nube” iónica, la cual tiene una carga opuesta a la del ion central [7]. La distribución de las especies iónicas en la atmósfera iónica se determina por la combinación de la ecuación de Poisson [6],

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(r), \quad (1.23)$$

y la ley de distribución de Boltzmann [1],

$$n_i = n_i^0 e^{-\beta E}, \quad (1.24)$$

donde ψ es el potencial eléctrico a una distancia r del ion central i y $\rho(r)$ es la densidad de carga de exceso, n_i es el número de partículas con carga $z_i e_0$ y n_i^0 es la concentración promedio de estas en fase homogénea. La relación entre la densidad de carga y el número de partículas esta dada por

$$\rho = \sum n_i z_i e_0. \quad (1.25)$$

Dentro de esta teoría ignoran las interacciones entre iones que no sean del de Coulomb por lo que se tiene que $E = z_i e_0 \psi$. Posteriormente, para obtener la expresión linearizada de la densidad de carga (para un electrolito simétrico) se asume que el promedio de la energía es mucho menor en magnitud que la energía térmica ($E \ll kT$), por lo que se tiene que

$$\frac{z_i e_0 \psi}{kT} \ll 1, \quad (1.26)$$

al realizar la expansión de la exponencial de este término por medio de una serie de Taylor, ya que así se encuentra en la ec. (1.24), para posteriormente descartar todos los términos excepto los dos primeros y sustituyendo en (1.25) se obtiene la expresión de la densidad de carga

$$\rho(r) = - \sum_i \frac{n_i z_i^2 e_0^2 \psi}{kT}, \quad (1.27)$$

al sustituir esta expresión en la ecuación de Poisson (1.23) se obtiene la siguiente ecuación diferencial que se conoce como la ecuación de Poisson-Boltzmann linearizada

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = \kappa^2 \psi(r), \quad (1.28)$$

donde el factor κ es conocido como la longitud de Debye y esta dada por

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i n_i z_i^2 e_0^2. \quad (1.29)$$

Al resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann linearizada se utiliza como condición de frontera que a una longitud suficientemente grande del ion las fuerzas térmicas dominan a las de Coulomb, que se representa como:

$$r \rightarrow \infty, \quad \psi = 0. \quad (1.30)$$

Por otro lado, aunque en la teoría original se consideraba a la partícula central como un punto aislado con carga $z_i e_0$, al tomar en cuenta el radio de los iones, se puede considerar que la nube iónica que va desde la superficie de la esfera hasta infinito contiene una carga de signo contrario pero misma magnitud opuesta a la del ion central.

$$q_{nube} = -z_i e_0 = \int_a^\infty \rho(r) 4\pi r^2 dr = \epsilon \kappa^2 \int_a^\infty \psi(r) r^2 dr, \quad (1.31)$$

y a es la distancia de mayor acercamiento entre dos iones que esta dada por $a = (\sigma_i + \sigma_j)/2$. Al resolver la ecuación diferencial(1.28) usando las condiciones mencionadas anteriormente se obtiene la expresión de Debye-Hückel para el potencial eléctrico

$$\psi_i(r) = z_i \frac{e_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (1.32)$$

Una vez que se conoce $\psi_i(r)$ las funciones de distribución radial, $g_{ij}(r)$, de acuerdo a Boltzmann están definidas en su forma aproximada por [47]:

$$g_{ij}(r) = \exp(-\beta e_0 z_i \psi_j),, \quad (1.33)$$

expresión que al linearizarse de manera consistente con el concepto de Debye-Hückel queda como

$$g_{ij}(r) = 1 - (\beta e_0 z_i \psi_j). \quad (1.34)$$

A partir de la expresión para las funciones de distribución radial, por medio del uso de las relaciones termodinámicas resulta posible obtener ecuaciones para los valores de la energía interna, el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico. La energía por partícula en unidades de kT queda representada por:

$$\beta E_{DH}^{ex} = -\frac{\lambda_B |z_+ z_-|}{2} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}, \quad (1.35)$$

mientras tanto la expresión para el coeficiente de actividad medio, γ_{\pm} , puede ser obtenida [48],

$$\ln \gamma_{\pm, DH} = -\frac{2.303A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (1.36)$$

donde I que es llamada fuerza iónica esta representada por [47],

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j^2, \quad (1.37)$$

en donde c es la concentración en moles sobre dm^3 , y A y B son las constantes que contienen la temperatura absoluta y la constante dieléctrica del solvente. Para soluciones acuosas a 25 °C, A y B toman los valores $A = 0.511$, y $B = 0.329 \text{ \AA}^{-1}$ [49].

Para obtener la expresión del coeficiente osmótico, Φ , se requiere cierta manipulación numérica. En el límite de bajas concentraciones la expresión esta dada por [1, 17]:

$$\Phi_{DH} = 1 - \frac{\lambda_B |z_+ z_-| \kappa}{6} \sigma(\kappa a), \quad (1.38)$$

donde $\sigma(x)$ es una función definida como [1, 17]:

$$\sigma(x) = \frac{3}{x^3} \left[1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right], \quad (1.39)$$

para la cual $x = \kappa a$.

Para diluciones muy bajas el término $Ba\sqrt{I}$ en la ecuación (1.36) se vuelve despreciable comparado a la unidad, y se transforma en la conocida ley límite de Debye–Hückel (DHLL),

$$\ln \gamma_{\pm, DHLL} = -2.303A |z_+ z_-| \sqrt{I}. \quad (1.40)$$

Sustituyendo la ecuación (1.40) en la ecuación de Gibbs–Duhem (2) y después de algunos pasos se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente osmótico [7]:

$$\Phi_{DHLL} = 1 - \frac{2.303}{3} A |z_+ z_-| \sqrt{I}. \quad (1.41)$$

1.6.3. Pitzer

Pitzer desarrolló en 1973 su aproximación mejorando varios aspectos de la teoría de Debye–Hückel. Este método es ampliamente usado en aplicaciones ingenieriles por sus resultados relativamente buenos [47], sin embargo esta formulación es semiempírica y utiliza varios parámetros ajustables. En esta se toma la expresión para la función de distribución de pares dada por la ecuación (1.33), se retiene el término cuadrático, $+\frac{1}{2}(\beta e_0 z_i \psi_j)^2$, y se utiliza la ruta del virial para calcular el coeficiente osmótico [17], de tal manera que se puede obtener una expresión analítica para Φ :

$$\Phi_P = 1 - \frac{\lambda_B |z_+ z_-|}{6} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{2}{3} \pi \rho a^3 + \frac{|z_+ z_-| \lambda_B}{12} \frac{\lambda_B}{a} \left[\frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \right]^2. \quad (1.42)$$

En esta expresión $\rho = \rho_+ + \rho_-$ es la densidad numérica de las especies iónicas. Un mejoramiento importante sobre la teoría de Debye–Hückel es el último término en la ecuación (1.42). Este término corrige a la teoría en concentraciones intermedias y provoca que el coeficien-

te osmótico aumente a concentraciones más altas, tal como se puede observar de manera experimental.

Usando la ecuación de Gibbs-Duhem, la ecuación correspondiente al coeficiente de actividad puede ser obtenida [17], y esta es:

$$\ln \gamma_{\pm, P} = -\frac{\lambda_B |z_+ z_-|}{6} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} + \frac{2}{3} \pi \rho a^3 - \frac{|z_+ z_-| \lambda_B}{6a} \ln(1 + \kappa a) + \Phi_P - 1, \quad (1.43)$$

debe notarse, que el coeficiente osmótico Φ_P , está dado por la ecuación (1.42).

1.6.4. Aproximación esférica media (MSA)

Uno de los grandes avances en el campo de estudio de electrolitos fue el uso de ecuaciones integrales. Estas ecuaciones muestran la distribución de los iones en el espacio basándose en la mecánica estadística, creando un puente entre las propiedades microscópicas de los moléculas que interactúan y las propiedades termodinámicas macroscópicas de la solución que conforman, permitiendo un entendimiento a un nivel más fundamental. Partiendo del conocimiento de la energía potencial de interacción de la solución se pueden obtener sus funciones de distribución, a partir las cuales pueden ser relacionadas directamente con las propiedades termodinámicas de la solución.

A partir de la función de distribución radial es posible definir la función de correlación total

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1, \quad (1.44)$$

esta función nos da una medida de la influencia que tiene una partícula a sobre una partícula b que depende de la distancia entre estas (r_{ab}); cuando esta distancia es muy grande la influencia se desvanece por lo que el valor de esta función tiende a cero cuando $r_{ab} \rightarrow \infty$. La función de correlación total puede ser dividida en sus partes directa e indirecta [51], la parte directa se conoce como función de correlación directa y se denota como $c_{ij}(r)$.

La ecuación de OZ nos da una relación entre la funciones de correlación total y directa,

para una mezcla multicomponente esta tiene la siguiente forma [18]:

$$h_{ij}(r_{ij}) = c_{ij}(r_{ij}) + \sum_{k=+,-} \rho_k \int c_{ik}(r_{ik}) h_{kj}(r_{kj}) d\mathbf{r}, \quad (1.45)$$

la integral en esta ecuación es de tipo convolución. Para poder determinar las funciones de correlación directa e indirecta es necesario tener una ecuación adicional independiente que conecte estas dos funciones, a la cual se le llama cerradura. La aproximación esférica media es una de varias cerraduras existentes para la ecuación de OZ [23, 50], una mejora que tiene esta sobre las teorías tratadas anteriormente es la inclusión de los efectos de esferas duras dentro de los cálculos de la estructura de la nube iónica alrededor de cierto ion en solución. Para su formulación esta cerradura se basa en un par de premisas [47]: primero, que el valor de $g_{ij}(r)$ se conoce (de manera exacta) al interior de ion y este es de cero, por lo tanto la función de correlación total tiene un valor de uno; por otro lado fuera del ion el valor de la función de correlación directa, $c_{ij}(r)$, puede ser aproximado con el potencial por pares. Esto se puede escribir de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} h_{ij}(r) &= -1, & r &\leq \sigma_{ij} \\ c_{ij}(r) &= -\frac{\beta z_i z_j e^2}{\epsilon r}, & r &\geq \sigma_{ij}. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Para esferas cargadas donde el potencial de interacción por pares está dado por (1.21), el conjunto de ecuaciones (1.45) y (1.46) puede ser resuelto analíticamente para obtener la función de distribución de pares, $g(r) = h(r) + 1$, esto es una de sus principales ventajas ya que esto nos da un mayor entendimiento de las soluciones de electrolitos. En principio existen varias formas de obtener las funciones termodinámicas correspondientes [42] pero la ruta de la energía es la más exitosa y por lo tanto es la ruta tomada en este trabajo [23, 24, 26].

Dentro de MSA se obtienen las propiedades termodinámicas de exceso al resolver en conjunto a la ecuación de OZ de la manera mencionada anteriormente, estas propiedades de exceso son la contribución electrostática (el) originada por las interacciones ente iones. Sin embargo las propiedades termodinámicas son la suma de la propiedad de exceso y la

contribución de esferas duras (*hs*), la cual se obtiene del modelo de Percus-Yevick [52, 53]. De esta manera se tiene que

$$\ln \gamma_{\pm} = \delta \ln \gamma_{\pm}^{el} + \ln \gamma_{\pm}^{hs} \quad (1.47)$$

y

$$\Phi = \Phi^{el} + \Phi^{hs}. \quad (1.48)$$

Existen soluciones de MSA tanto para el modelo primitivo no restringido (UPM) y el primitivo restringido (PM). La diferencia entre ambos modelos es que en el no restringido se tiene asimetría en el diámetro de los iones, al contrario del modelo restringido donde los diámetro de los iones es igual ($\sigma_+ = \sigma_-$); en ambos modelos el solvente es sustituido por un dieléctrico continuo. Se resumen aquí los resultados de ambos sin presentar su derivación.

Modelo primitivo no restringido.

Primeramente la energía interna de exceso está dada como:

$$\beta E^{ex} = -\frac{\alpha_0^2}{4\pi} \left[\Gamma \sum_i \left(\frac{\rho_i z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \right) + \frac{\pi}{2\Delta_0} \Omega P_n^2 \right], \quad (1.49)$$

donde α_0 viene de $\alpha_0^2 = 4\pi\lambda_B$, y Ω [24]:

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta_0} \sum_i \frac{\rho_i \sigma_i^3}{1 + \Gamma \sigma_i}, \quad (1.50)$$

donde se tiene que

$$\Delta_0 = 1 - \frac{\pi \xi_3}{6}, \quad \xi_k = \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i \sigma_i^k \quad (1.51)$$

y también

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_i \frac{\rho_i \sigma_i z_i}{1 + \Gamma \sigma_i}. \quad (1.52)$$

El parámetro Γ se determina resolviendo la siguiente ecuación:

$$2\Gamma = \alpha_0 \left[\sum_{i=1}^n \rho_i \left[\frac{z_i - \frac{\pi}{2\Delta_0} \sigma_i^2 P_n}{1 + \Gamma \sigma_i} \right]^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.53)$$

el orden de la ecuación (1.53) depende del número de iones involucrados. Para sales del tipo binario, que son las estudiadas en este trabajo, esta se vuelve de sexto orden por lo tiene que ser resuelta numéricamente [24].

Las ecuaciones para las otras propiedades termodinámicas son [24]:

$$\Phi^{el} = -\frac{\Gamma^3}{3\pi\xi_0} - \frac{\alpha_0^2}{8\xi_0} \left(\frac{P_n}{\Delta_0} \right)^2 \quad (1.54)$$

y

$$\ln \gamma_{\pm}^{el} = \frac{1}{\xi_0} \left[\beta E^{ex} - \frac{\alpha_0^2}{8} \left(\frac{P_n}{\Delta_0} \right)^2 \right]. \quad (1.55)$$

Para las contribuciones de esferas duras se tiene:

$$\Phi^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{\xi_0}{\Delta_0} + \frac{\pi}{2\Delta_0^2} \xi_1 \xi_2 + \frac{\pi^2}{12\Delta_0^3} \xi_2^3 \right] \quad (1.56)$$

y

$$\ln \gamma_{\pm}^{hs} = \Phi^{hs} - 1 - \ln \Delta_0 + \frac{\pi}{2\Delta_0 \xi_0}. \quad (1.57)$$

Modelo primitivo restringido.

Para el caso de electrolitos bajo el modelo restringido, el término P_n en las ecuaciones (1.49) hasta (1.55) es cero debido a la condición de electroneutralidad, y se obtiene la expresión para Γ en forma cerrada [50]. Las ecuaciones correspondientes para la energía interna

de exceso se pueden escribir de la siguiente forma [23]:

$$\frac{\beta E^{ex}}{N} = -\frac{x^2 + x - x(1 + 2x)^{\frac{1}{2}}}{4\pi a^3(\rho_+ + \rho_-)}, \quad (1.58)$$

debe notarse que en el caso de electrolitos simétricos ρ_+ es igual a ρ_- .

Los coeficientes osmóticos y de actividad se pueden expresar convenientemente en términos de la energía libre de Helmholtz, A [23, 42]. La ecuación para su cálculo es la siguiente:

$$\frac{\beta A}{N} = \frac{\beta A^{hs}}{N} - \frac{1}{12\pi a^3(\rho_+ + \rho_-)} [3x^2 + 6x + 2 - 2(1 + 2x)^{3/2}], \quad (1.59)$$

$$\frac{\beta A^{hs}}{N} = -\ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_3}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_3^2}{2(1 - \xi_3)^2},$$

donde

$$x = \kappa a, \quad (1.60)$$

Las componentes del coeficiente osmótico son:

$$\Phi^{el} = \frac{3x + 3x(1 + 2x)^{\frac{1}{2}} - 2(1 + 2x)^{\frac{3}{2}} + 2}{72\xi_3}, \quad (1.61)$$

$$\Phi^{hs} = \frac{1 + \xi_3 + \xi_3^2 - \xi_3^3}{(1 - \xi_3)^3}.$$

Por último, se tiene la expresión del coeficiente de actividad.

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\beta A}{N} + \Phi^{el} + \Phi^{hs} - 1. \quad (1.62)$$

1.6.5. Cerradura de Cadena hipertejida (HNC)

HNC al igual que MSA es una cerradura para la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) (1.45). Para esta se parte de una relación de cerradura general entre $h_{ij}(r)$ y $c_{ij}(r)$ [41]

$$\ln y_{ij}(r) = \gamma_{ij}(r) + \mathcal{B}_{ij}(r), \quad (1.63)$$

donde $\ln y_{ij}(r)$ es conocida como función de distribución de cavidades y se define como

$\ln y_{ij}(r) = g_{ij}(r) \exp(+\beta u)$, $\gamma_{ij}(r)$ es la función de correlación indirecta que se define como $\gamma_{ij}(r) = h_{ij} - c_{ij}(r)$ y por último $\mathcal{B}_{ij}(r)$ es un funcional de $\gamma_{ij}(r)$. Esta ecuación se puede reescribir como

$$\ln [h_{ij}(r) + 1] = -\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + \mathcal{B}_{ij}(r), \quad (1.64)$$

donde $\mathcal{B}_{ij}(r)$ es conocida en la literatura como la “función puente” y no puede ser escrita como una función de forma cerrada de las funciones de distribución $h(r)$ y $c(r)$. $\mathcal{B}_{ij}(r)$ son las gráficas que representan la función de correlación de cavidades. La aproximación HNC asume que estas gráficas se cancelan mutuamente, por lo que $\mathcal{B}_{ij}(r) = 0$. Esta cerradura no puede ser resuelta de manera analítica por lo que debe ser resuelta numéricamente; sin embargo, debido a la naturaleza de largo alcance de las interacciones de Coulomb, las ecuaciones integrales (1.45) y (1.64), tienen que ser renormalizadas antes de poder ser resueltas [41, 56].

La forma renormalizada de la ecuación integral fue resuelta por medio de iteración directa usando la rutina de la transformada rápida de Fourier (FFT) usando una malla lineal con puntos de división separados por una distancia $\Delta r = 0.005 \text{ \AA}$. Es necesario mencionar que los resultados dependen fuertemente del número de puntos y la separación Δr . Los criterios decisivos fueron las condiciones de electroneutralidad y de segundo momento que en teoría deben ser igual a cero [57, 58].

Al resolver las ecuaciones (1.45) y (1.64) es posible obtener $g_{ij}(r)$ y a partir de esta por medio de las relaciones de la mecánica estadística es posible conocer los valores termodinámicos que nos interesan [18]. Primero, la energía interna de exceso reducida del sistema se obtiene por medio de la expresión (1.19) y el coeficiente osmótico, Φ , se calcula convenientemente por la ruta del virial [18]. Para soluciones de electrolitos primitivos, el potencial por pares contiene una discontinuidad a la distancia de máximo acercamiento de dos iones (ver sección 1.5.1). El problema puede ser superado por medio de la inclusión de la función de correlación de cavidades, y la división formal de $u_{ij}(r)$ en su parte Coulombica, $u_{ij}^C(r)$, y la parte de esferas duras. De esta manera la ecuación obtiene la forma aplicable al modelo

primitivo de electrolitos [18]

$$\Phi = 1 - \frac{\beta}{6} \sum_i \sum_j \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} \int u_{ij} g_{ij}(r) \mathrm{d}\mathbf{r} + \frac{2\pi}{3} \sum_i \sum_j \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} a_{ij}^3 g_{ij}(a_{ij}), \quad (i, j = +, -), \quad (1.65)$$

donde a_{ij} es la distancia de mayor acercamiento de las dos partículas esféricas i y j , y $u_{ij}^C(r) \propto r^{-1}$ para toda r , es el potencial de Coulomb usual. Es interesante recordar que las expresiones obtenidas para obtener tanto la energías como el coeficiente osmótico pueden ser aplicadas a cualquier otra cerradura aproximada, además de HNC.

El coeficiente de actividad medio, γ_{\pm} , puede obtenerse por medio de la introducción de la ecuación de Gibbs-Duhem (2). Al usar este método, a pesar de que el procedimiento numérico parece sencillo, este puede consumir bastante tiempo: (i) los coeficientes osmóticos necesitan ser obtenidos para la serie de concentraciones, y (ii) para concentraciones de electrolitos menores a $c = 0.001 \text{ mol dm}^{-3}$, la integral en la ecuación (2) puede ser divergente debido a problemas numéricos. Este problema en particular puede ser resuelto usando una continuación analítica, por ejemplo DHLL + B2, a concentraciones electrolíticas muy bajas [54]. Sin embargo, el cálculo del coeficiente de actividad medio por medio de la ecuación Gibbs-Duhem se vuelve particularmente complicado y lento en mezclas ternarias que contienen solutos adicionales [46].

Una manera alternativa de calcular los coeficientes de actividad, pero válida solamente dentro de la aproximación HNC, fue propuesta por Verlet y Levesque [44]. La fórmula en su estado actual fue escrita por Hansen y Vieillefosse [4], y para electrolitos asimétricos fue aplicada exitosamente por Belloni [55] obteniéndose así la ecuación referida aquí como la ecuación de Hansen-Vieillefosse-Belloni (ec. 1).

Las ecuaciones (1.19) y (1.65) fueron utilizadas para calcular la energía interna de exceso y el coeficiente osmótico respectivamente, mientras que la ecuación (1) se usó para calcular el coeficiente de actividad. Con el fin de revisar la consistencia termodinámica en el cálculo de coeficientes de actividad de HNC, los coeficientes de actividad media fueron también

calculados (para ciertos casos) por medio de la ecuación de Gibbs–Duhem (2), usando para esta los resultados del coeficiente osmótico de HNC (ecuación 1.65).

Capítulo 2

Simulación

En este capítulo se habla brevemente sobre las simulaciones, sus aplicaciones, el rol que tienen en la ciencia y las ventajas y desventajas de su utilización. Se habla también sobre el método de simulación en particular que se usó en este trabajo, el método Monte Carlo. Además, se describe de manera resumida sus bases teóricas y su funcionamiento.

2.1. Introducción

Las simulaciones son una herramienta relativamente reciente, que surge gracias al desarrollo de las primeras computadoras. Antes de estas, la única manera que se tenía para obtener resultados no experimentales de algún sistema que se estudiaba era por medio de teorías, lo cual tiene sus desventajas, y una de las principales es que generalmente se tiene que recurrir a aproximaciones para poder estudiar el sistema dado. Esto puede deberse ya sea a la falta de un conocimiento más profundo en el tema o la complejidad que involucra incluir algunas características del sistema. Por ejemplo, el conocimiento que se tiene sobre las interacciones moleculares es bajo, ya que estas interacciones se entienden adecuadamente solo en un pequeño número de casos (como los gases ideales). Otro ejemplo se tiene al estudiar problemas que involucran múltiples cuerpos que interactúan entre sí, ya que la complejidad del problema aumenta en gran manera, volviéndose irresoluble analíticamente aún a partir de más de dos partículas. En términos generales, la gran mayoría de las leyes de la naturaleza suelen estar

expresadas de manera que su resolución no es posible de manera analítica, lo que termina dificultando su análisis teórico haciéndonos recurrir a las simplificaciones y aproximaciones.

Al tener una teoría que depende de aproximaciones e intentar compararla con los experimentos surge un problema, en el caso de sistemas moleculares si los resultados de ambos acercamientos resultan diferentes la discordancia entre ellos podría deberse a tres cosas, a que la teoría es incorrecta, a que las estimaciones de las interacciones moleculares es errónea o que tanto la teoría como las estimaciones de las interacciones son incorrectas. Las simulaciones al no estar basadas en teorías aproximadas nos permiten obtener resultados esencialmente exactos, por lo cual estas pueden funcionar como un puente entre la teoría y la experimentación. De tal manera que cuando los datos experimentales son comparados con simulaciones, si se encuentra discordancia entonces la estimación de las interacciones moleculares en el modelo de simulación debe ser mejorada hasta que sea satisfactoria. Posteriormente, cuando ya hay concordancia entre los experimentos y simulación, entonces la simulación también es comparada con la teoría y si hay discrepancias entre los resultados, por consecuencia la teoría es errónea. Así que en todo este proceso la simulación toma el rol de experimento diseñado para probar la teoría. La aplicación de simulaciones por computadora es actualmente una parte muy importante del proceso de construcción de nuevas teorías, siendo poco común que una teoría sea aplicada al mundo real sin antes ser probada contra alguna simulación.

Es interesante notar otra ventaja con la que cuentan las simulaciones, que es la posibilidad de obtener resultados que no serían fáciles de obtener de manera experimental. En ciertas ocasiones se busca información de sistemas en condiciones que resultan difíciles de reproducir en laboratorio, como es el caso de temperaturas muy altas y presiones extremas o a cuestiones que involucrarían un gran riesgo al personal como presencia de elementos radioactivos o condiciones explosivas. En estos casos es evidente que tales condiciones no resultan ser problema durante las simulaciones por computadora.

Finalmente, el simular tiene como su mayor desventaja la cantidad de recursos que consume, ya que dependiendo del fenómeno a simular, el número de partículas que involucra,

el nivel de optimización del código y algunos otros factores, una simulación puede tomar horas o días en llevarse a cabo. Sin embargo, la tecnología que las permite avanza a gran velocidad, y poco a poco es posible ir aumentando la complejidad de las simulaciones para obtener resultados más interesantes aplicándolas a problemas más complejos.

2.2. Monte Carlo: Historia y sus principios básicos

El método Monte Carlo es un algoritmo computacional basado en un muestreo aleatorio repetitivo realizado para obtener un promedio de las características de los estados muestreados. La ventaja que se tiene con este método es el hecho de estar basado en el uso de números aleatorios (o pseudoaleatorios) para los cálculos, ya que así se pueden obtener resultados que resultan imposibles o imprácticos de obtener con métodos deterministas, como cuando se tienen funciones matemáticas que debido a su alta complejidad resultan difíciles de evaluar o cuando se trata con más de dos cuerpos en movimiento al mismo tiempo. Este método es utilizado en una gran variedad de problemas de diferentes ramas de la ciencia, por ejemplo: fluidos, modelos celulares, análisis de riesgo económico, exploración petrolera, etc.

Dentro del campo de las matemáticas uno de las aplicaciones del método MC es el de la integración numérica, en donde se evalúa la integral de una función matemática que no se puede obtener por vía analítica o numérica (métodos de cuadratura). Esta última aplicación es la base de algunos algoritmos aplicados en la resolución de ciertos problemas, como el que nos resulta importante en este caso, el estudio de soluciones de electrolitos.

2.2.1. Un poco de historia

El método Monte Carlo se originó en el Laboratorio Nacional de Los Alamos poco después de la segunda guerra mundial. Los científicos en Los Alamos en ese momento trataban problemas con respecto a la protección radiológica y la distancia que podían viajar los neutrones a través de diferentes materiales. La primera computadora electrónica llamada ENIAC había sido recientemente terminada y aprovechando esta nueva tecnología Stanislaw Ulam sugirió el

uso de un muestreo aleatorio para simular el recorrido del movimiento de los neutrones. Poco después, en el año de 1947 John von Neumann desarrolló una propuesta detallada para su utilización, lo cual llevó a la ejecución de las primeras simulaciones Monte Carlo, las cuales al final resultaron indispensables para la conclusión del proyecto. En 1949 Metropolis y Ulam publicaron el primer artículo donde se describían su ideas. Esta publicación hizo brotar un gran número de investigaciones al respecto durante los años siguientes.

El origen del nombre de este método se debe a la ciudad dentro de Mónaco que es famosa por sus casinos, el nombre fue sugerido por Nicolás Metrópolis quién sabía además que el tío de Ulam era un frecuente apostador en los casinos de esta ciudad. Una referencia excelente para una narración más amplia sobre los orígenes del método es un fascículo de la revista *Los Alamos Science* dedicado a Stanisław Ulam, donde el mismo Metropolis escribe al respecto [59].

2.2.2. Integración numérica

Al intentar resolver una integral, la integración numérica es uno de los métodos a los que se suele recurrir cuando resulta difícil o imposible encontrar de manera analítica la antiderivada del integrando o esta no puede ser escrita en una forma elemental. Para la integración numérica se utilizan generalmente fórmulas del tipo Newton-Cotes (Reglas de Simpson, trapecio y punto medio), en la que se evalúa el integrando sobre puntos igualmente separados en el espacio. Existen además algunas variaciones como la cuadratura de Gauss-Legendre en la que el integrando se evalúa sobre puntos a distancias variables. Pero estos métodos presentan ciertas complicaciones cuando son usados en dominios multidimensionales, de los cuales trataremos en los siguientes párrafos.

Si consideramos una integral de la forma

$$I = \int_{\Omega} f(x)d\mu(x), \quad (2.1)$$

donde Ω es el dominio de integración, $f(x)$ es una función real y μ es una función de medida

de Ω . Si consideramos el dominio como el hipercubo unidad s -dimensional,

$$\Omega = [0, 1]^s, \quad (2.2)$$

y la función de medida

$$d\mu(x) = dx^1 \dots dx^s, \quad (2.3)$$

las integrales de este tipo usualmente se aproximan por medio de alguna regla de cuadratura, las cuales pueden ser representadas de manera simple por medio de una suma de la forma,

$$I = \sum_{i=1}^N w_i f(x_i), \quad (2.4)$$

donde los pesos w_i y las posiciones de muestreo son determinadas con anticipación y N es el número de puntos de muestreo. Las reglas de cuadratura que utilizan n puntos tienen típicamente una razón de convergencia de $O(n^{-r})$, donde r es un número entero mayor a uno ($r > 1$). Por ejemplo, con la regla de Simpson se tiene un error de $O(n^{-4})$, asumiendo que $f(x)$ tiene al menos 5 derivadas continuas [60].

Aunque este tipo de reglas de cuadratura típicamente funcionan bien para integrales unidimensionales, surgen problemas cuando se extienden a un número más alto de dimensiones. Por ejemplo, un acercamiento común es el uso de reglas de producto tensorial de la forma

$$I = \sum_{i_1=1}^n \sum_{i_2=1}^n \dots \sum_{i_s=1}^n w_{i_1} w_{i_2} \dots w_{i_s} f(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_s}),$$

donde s es la dimensión y w_i y x_i son los pesos y posiciones de muestreo para una regla unidimensional dada. Este método tiene la misma razón de convergencia que la regla unidimensional en la que está basada; sin embargo, se usa una cantidad mucho mayor de puntos, tal que $N = n^s$. Así que en términos del número total de muestras, la razón de convergencia es solo $O(N^{-\frac{r}{s}})$. Esto implica que la eficiencia de las reglas de producto tensorial disminuyen rápidamente con las dimensiones, un fenómeno que es conocido comúnmente como la maldición de la dimensión o efecto Hughes.

Este problema es causado por el crecimiento exponencial del volumen asociado al agregar dimensiones a un espacio matemático. Por ejemplo, si para el intervalo unidad (unidimensional) se necesitaran 100 puntos igualmente espaciados entre sí para hacer el muestreo; si tuviéramos un hipercubo de 10 dimensiones se necesitarían 10^{20} puntos para tener un muestreo equivalente. Por lo que podría decirse que el hipercubo de 10 dimensiones es 10^{18} veces “mayor” que el intervalo unidad.

Sumado al problema de crecimiento exponencial del volumen se tiene el error estadístico que se va acumulando, el cual para la cantidad de puntos que serían usualmente necesitados se obtendrían resultados poco confiables. Para poder realizar este tipo de integraciones es donde se puede aplicar método Monte Carlo ya que nos permite evitar los problemas que sufren en espacios multidimensionales las reglas de cuadratura.

2.2.3. Algoritmos estocásticos y algoritmos deterministas

Dentro del campo de las ciencias computacionales los algoritmos deterministas se definen como aquellos que se comportan de manera predecible ya que producen los mismos resultados para un mismo valor de entrada y la máquina que calcula el resultado pasa siempre por los mismos estados en el mismo orden secuencial. Este tipo de algoritmos han sido ampliamente estudiados y son la clase de algoritmo más utilizado. Uno de los ejemplos más simples de este tipo de algoritmos son las funciones matemáticas, que siempre nos dan el mismo resultado cuando se usa un valor de entrada particular.

Los algoritmos estocásticos o no deterministas son aquellos en los que aunque se utilice el mismo dato de entrada en diferentes ocasiones, el resultado no será el mismo. Algunas de las ventajas de estos es que pueden utilizarse de tal manera que en ciertos problemas el tiempo de convergencia de resultados sea menor que si se usara un algoritmo determinista, o también son útiles cuando se desea que los resultados del algoritmo no sean predecibles. Este tipo de algoritmos se basan en la utilización base de un algoritmo determinista pero que son transformados en no deterministas, ya sea por la utilización dentro del algoritmo de datos generados por el usuario, números aleatorios, variables que involucren el tiempo o datos

previamente almacenados. Un algoritmo Monte Carlo utiliza algoritmos de ambos tipos que son evaluados de manera repetitiva un elevado número de ocasiones.

2.2.4. Generación de números aleatorios

El Método Monte Carlo depende fuertemente del uso de números aleatorios ya que sus fundamentos teóricos se basan principalmente en técnicas probabilísticas. Las formas de obtener números aleatorios son muy variadas y con el tiempo estas han ido mejorando y haciendo más sencilla su utilización.

A principios del siglo XX cuando se necesitaba generar números aleatorios era necesario recurrir a métodos observacionales (mecanismos físicos), por ejemplo, aventar un dado, haciendo girar una ruleta o extrayendo una carta de una baraja. Esto se tenía que repetir un número de veces igual a las cantidad de datos necesitados, por lo que cuando el número de valores necesario era grande esta tarea se volvía sumamente ardua. Además, la aleatoriedad podía estar sesgada debido a algún fallo físico de los elementos usados.

Posteriormente, para acelerar un poco el proceso de utilización de números aleatorios se empezaron a crear listas de estos números. Una de las primeras que existieron fue creada por Leonard Tippett en 1927 que constaba de 41600 números; cada uno de estos números era simplemente un entero, con lo cual el usuario tenía que tomar varios de ellos y agregar un punto decimal para formar un número entre 0 y 1 con la cantidad de decimales deseada. A partir de ese momento se empezaron a crear sistemas mecánicos dedicados a la generación de números aleatorios, aunque estos no eran usados directamente para hacer cálculos sino únicamente para crear listas de números. La primera máquina mecánica que se utilizó fue creada en 1939 por Kendall y Babington-Smith con la que se obtuvo una tabla de 100 000 números aleatorios. Este tipo de máquinas se siguió utilizando y mejorando con los años y en 1955 la RAND Corporation presentó extensamente una tabla de 1 000 000 dígitos aleatorios que fue obtenida a partir de una ruleta electrónica especialmente diseñada llamada ERNIE.

Poco después de la aparición de las computadoras, se comenzó a buscar maneras eficientes

de obtener números aleatorios, pues aún cuando se podían usar las tablas existentes éste era un recurso limitado, ya sea por el espacio de memoria necesario para su almacenamiento o por no tener la cantidad de números necesario para ciertas aplicaciones. Si bien máquinas como ERNIE podrían haber trabajado junto con una computadora, se buscaba una solución en la que la computadora hiciera todo. Entonces, la búsqueda se orientó a la producción de números aleatorios usando las operaciones aritméticas de una computadora.

Uno de los primeros acercamientos fue propuesto por John Von Neumann llamado método del cuadrado medio [61]. En este método se toma un número cualquiera como semilla, se eleva al cuadrado y del número resultante se toman los dígitos centrales (la misma cantidad de dígitos que tiene el número semilla) descartando el resto y este proceso se continua hasta cuando sea necesario. Por ejemplo, si tomamos como semilla el número 1234 el proceso para la obtención de dos números aleatorios es el siguiente:

$$1234 \longrightarrow 01522756$$

$$5227 \longrightarrow 27321529.$$

Con este tipo de procedimientos se consigue que usando un procedimiento determinístico se obtengan resultados “aleatorio” ya que la relación real entre un número y el siguiente no tiene ningún significado físico. Las secuencias de números generadas en forma determinística reciben el nombre de secuencias pseudoaleatorias o cuasialeatorias ya que en realidad solo parecen aleatorias sin serlo por completo.

En el caso del método de Von Neumann uno de los problemas que surgen es que todas las secuencias en algún momento empiezan a repetirse y esto en ciertos casos puede influir en los resultados finales, por lo que al utilizar un generador de números pseudoaleatorios hay que tener presente que la calidad de los números solo será buena si el método de generación es bueno. Actualmente existen muchos métodos para generar números aleatorios de forma determinística que ofrecen mejores resultados como, por ejemplo, el algoritmo de Mersenne-Twister [62] o el método lineal de congruencias [63], que en el presente son ampliamente utilizados. Este tipo de generadores de números pseudoaleatorios funcionan muy bien en

muchísimas aplicaciones con la ayuda de una computadora. En los lenguajes de computación generalmente vienen incluidos comandos o librerías de generación de números aleatorios. En el caso del lenguaje C, que es el utilizado en este trabajo, se encuentra el comando `RAND()` incluido en la librería `stdlib.h` [64].

2.3. Método Monte Carlo aplicado a soluciones de electrolitos

Es esta sección se habla de cómo se realiza y en qué consiste la aplicación del método Monte Carlo para la simulación de soluciones de electrolitos en fase homogénea.

2.3.1. Condiciones periódicas

Con las simulaciones Monte Carlo de sistemas moleculares se intenta obtener información de las propiedades macroscópicas. Estas se hacen con un número finito de partículas, aumentar el número de partículas implica aumentar el número de grados de libertad que el programa de cómputo debe manejar. Debido a esto la cantidad de partículas queda limitado a algunos cientos o miles de estas dependiendo del equipo de cómputo a utilizar. Con este tamaño de sistemas no se puede asegurar que el número de partículas no tiene influencia en el resultado final el tipo de frontera que se use. De hecho, en un sistema tridimensional con fronteras libres el porcentaje de partículas que se encuentran en las fronteras es proporcional a $N^{-1/3}$ por lo cual un cristal cúbico formado por 1000 partículas tendría un 49% de estas en sus fronteras, y para un sistema de 10^6 este solo baja a un 6% (ver figura 2.1).

Para poder simular correctamente un sistema molecular en fase homogénea es necesario hacer una elección de frontera que nos permita simular la existencia de un volumen infinito rodeando nuestro sistema base de N partículas. Esto se puede lograr utilizando condiciones periódicas; esto es, que la celda unidad se propaga en el espacio en las tres direcciones (x,y,z) de manera periódica de tal manera que al final se tenga un número infinito de celdas, a

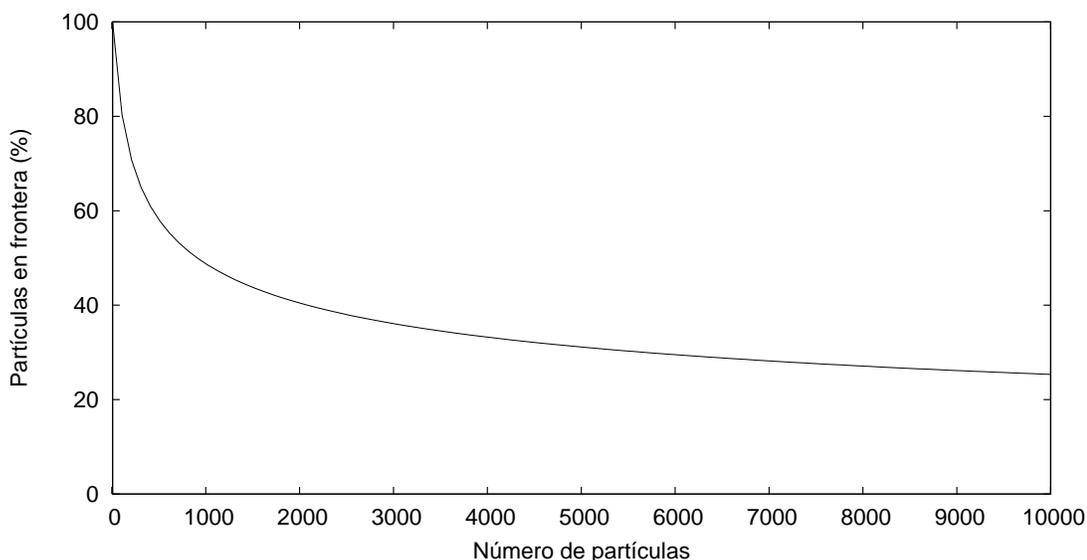


Figura 2.1: Porcentaje de partículas en la frontera de un cristal iónico cúbico con un número de partículas preestablecido.

las que se les llama celdas imagen, que tienen las mismas propiedades que la celda unidad. Formando así una red periódica infinita de celdas idénticas (ver fig. 2.2).

Gracias a este método es más sencillo hacer la suma de interacciones de corto alcance. Para esto, se toma una partícula base y a partir de esta se suman las interacciones por pares entre todas las partículas que estén dentro una distancia R_c de la partícula base. Este valor es llamado radio de corte y se acostumbra asignársele como valor la mitad de la longitud de la caja de simulación cuadrada.

Esta construcción también simplifica la programación del movimiento de las partículas y simula el comportamiento de un sistema de mayor tamaño. Para visualizar el funcionamiento podemos suponer el movimiento de un ion. Si durante la simulación, al realizarse algún movimiento aleatorio, una partícula abandona la celda unidad esta vuelve a entrar a la celda primitiva inmediatamente y con las mismas características a través de la cara opuesta. Esto es práctico ya que resulta sencillo implementar en el código del programa.

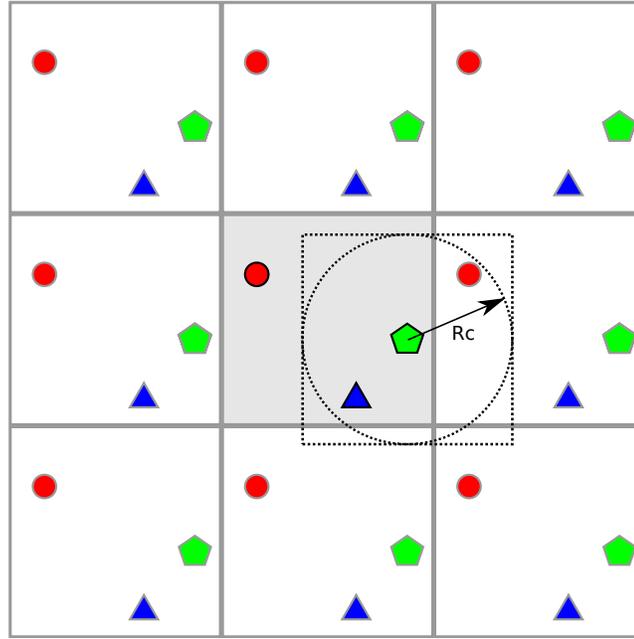


Figura 2.2: Representación del funcionamiento de las condiciones periódicas. El cuadrado en gris es la caja de simulación, alrededor de este se tienen las celdas réplica que contienen los mismos elementos en la misma posición relativa. El cuadro en línea punteada indica la imagen mínima cuando el centro se tiene en la partícula de color verde.

2.3.2. Interacciones de largo alcance

Uno de los problemas que se tiene en las simulaciones es que si únicamente se toman en cuenta las interacciones energéticas entre las partículas que están dentro de la caja de simulación, se estarán ignorando las interacciones de largo alcance.

Para acercarse lo más posible al valor correcto de la energía de las interacciones electrostáticas en un sistema con condiciones periódicas, es necesario considerar todas las interacciones dentro de la celda unidad donde se realiza la simulación, así como también de todas las celdas réplica, lo que se puede representar de la siguiente manera

$$E_{largo} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|), \quad (2.5)$$

donde la suma sobre \mathbf{n} es una suma sobre todas las celdas periódicas replicadas con coorde-

nadas enteras $\mathbf{n}=(l,m,n)$. La comilla indica que el término en que $i = j$ debe omitirse para $\mathbf{n}=0$. Dentro de las sumas $\mathbf{r}_{ij}=\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, L es la longitud de la celda cúbica y $u(\mathbf{r})$ representa la solución a la ecuación del potencial de Coulomb.

Sin embargo, la evaluación del potencial de Coulomb por este método no resulta sencillo debido a la lenta convergencia de la suma del potencial de tipo r^{-1} . Además en el caso de las soluciones iónicas la suma (2.5) resulta ser condicionalmente convergente y es divergente para sistemas que no son electroneutrales.

2.3.2.1. Uso único de imagen mínima

Este es el método más sencillo, ya que se dejan de incluir las interacciones donde la distancia entre partículas es mayor al radio de corte R_c (en este caso la mitad de la caja de simulación, $R_c=L/2$), sin embargo, esto cuenta con dos principales problemas. Primero se tiene que las interacciones descartadas, al depender de un potencial que decae como r^{-1} aún son importantes y la ausencia de la suma de estas se refleja en el resultado final. Este problema se puede reducir un poco aumentando R_c , que cuando es tomado como la mitad de la longitud de la caja de simulación ($L/2$) implica que es necesario aumentar también el número de partículas para mantener la densidad constante. Por otro lado, también se tiene el problema de que al seleccionar una partícula central y sumar las interacciones con las partículas dentro de una esfera de radio R_c , si se suman las cargas dentro de esta esfera la carga neta de esta probablemente no sea igual a cero. Esto provoca que al ir variando el número de partículas la suma final de interacciones oscile alrededor del valor real, ya que estos solo coinciden cuando la suma de cargas dentro de la esfera es cero (véase la fig. 2.3).

Debido a sus limitaciones el uso de IM no es un método que parezca muy adecuado, sin embargo, tiene la ventaja de que es muy sencillo y se puede implementar fácilmente. Se han realizado comparaciones entre IM y Ewald para ver en que casos IM es válida [42, 65], donde se especifica que para un plasma de dos componentes se tiene un parámetro adimensional

$$\Gamma = \left(\frac{4\pi\rho}{6} 6.022 \times 10^{-4} \right)^{1/3} z_{\pm}^2 \lambda_B, \quad (2.6)$$

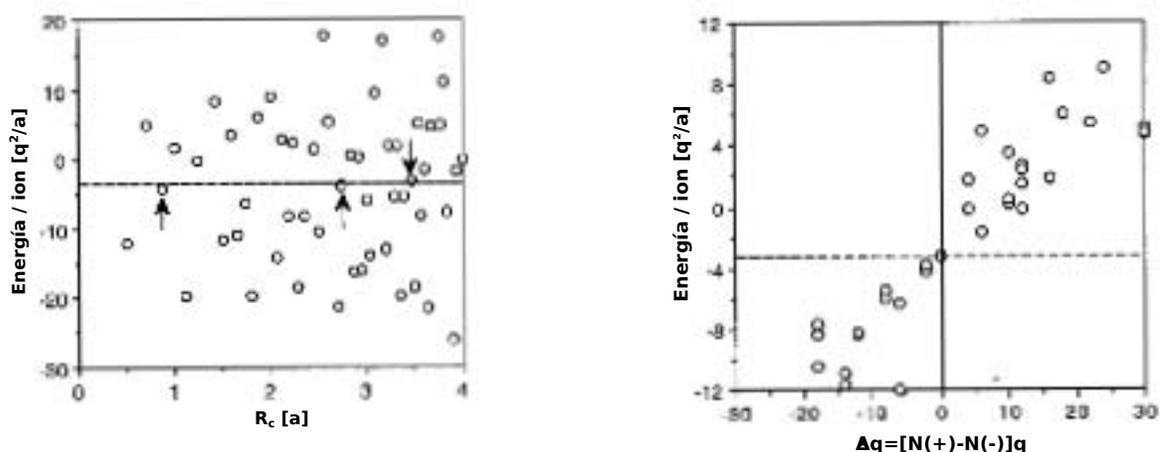


Figura 2.3: *a)* Energía por ion contra radio de corte R_c . Las flechas indican los radios de corte donde el sistema es neutral o está cerca de serlo. *b)* Energía por ion contra la carga total dentro de la esfera de radio R_c (total de cargas positivas menos negativas). La línea discontinua indica el valor límite de la energía ($R_c \rightarrow \infty$) para una red de NaCl.

donde ρ es la densidad total en M/dm^3 y λ_B está en angstroms. De acuerdo a las características de la solución si Γ es menor que 10, la diferencia entre los resultados obtenidos por los dos métodos es menor a la incertidumbre estadística de estos. Para los cálculos realizados en este trabajo el valor más alto que se tiene es sustancialmente menor que 10, teniendo para el caso +2:-2 a una concentración de 1.5 M por especie, que el valor de $\Gamma = 4.45$. Debido a esto se espera que los resultados de IM sean válidos y similares a los de Ewald.

2.3.2.2. Suma de Ewald

El problema de la suma electrostática fue estudiado originalmente por Ewald para el caso de un cristal infinito [66]. El acercamiento que tuvo a este problema fue convertir la suma (2.5) que es condicionalmente convergente en dos sumas absolutamente convergentes: Una suma de corto alcance en el espacio real y una suma de largo alcance en el espacio recíproco. Este es un caso derivado de la fórmula de suma de Poisson [67].

Como las interacciones electrostáticas se pueden dividir entre las que son de corto y largo alcance, por razones de convergencia y eficiencia la suma de las interacciones de corto alcance se realiza en el espacio real y las de largo alcance son sumadas en el espacio recíproco.

La ecuación para la suma de las interacciones de largo alcance es [68]

$$E_{largo} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 e^{k^2/4\alpha} - (\alpha/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (2.7)$$

donde $\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}$ y α es el parámetro de distancia que divide la parte real de la recíproca y define que tan rápido ambas sumas convergen. El último término se debe a una corrección por autointeracción. Ahora, para las interacciones de corto alcance se tiene que

$$E_{corto} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (2.8)$$

de esta manera la suma total de interacciones es $E_{total} = E_{largo} + E_{corto}$, tal que

$$E_{total} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 e^{k^2/4\alpha} - (\alpha/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij})}{r_{ij}}. \quad (2.9)$$

Este método es ampliamente usado debido a los buenos resultados que ofrece. Sin embargo, en el terreno de las simulaciones una de sus principales desventajas es el incremento en el tiempo de cómputo, ya que debido a que parte de la suma se lleva a cabo en el espacio recíproco hay un aumento fuerte en el costo computacional.

2.3.2.3. Método de Wolf

Este método desarrollado por Wolf *et al.* [69, 70] es una alternativa para tratar con las interacciones electrostáticas de largo alcance. Este método originalmente se basó en el comportamiento de iones vecinos que rodean a un ion central para un cristal iónico. Cuando la energía del cristal se obtiene al sumar las interacciones de Coulomb por pares da un resultado en el que la suma es condicionalmente convergente. Esto se debe a que al hacer la suma de interacciones del sistema, truncando este con una esfera de radio R_c , la carga total no suele ser neutra. Wolf demostró que al realizar esta suma de manera esférica, si la energía potencial debida a la carga dentro de la esfera es neutralizada por una carga de signo opuesto localizada

en la superficie de la esfera, entonces la convergencia de la suma puede acelerarse. La base física de este acercamiento es el apantallamiento de la interacción por pares ion-ion debido a la presencia de otros iones. Este método tiene como ventaja principal el requerir para una simulación un tiempo de cómputo de igual orden que cuando se utilizan condiciones periódicas estándar, a diferencia del método de Ewald que causa un incremento de carga computacional entre $O(N^{3/2})$ y $O(N^2)$ [70]. El desarrollo del método de Wolf consiste principalmente de los siguientes pasos [70, 71]:

i) Neutralización la carga neta del sistema contenido en una esfera de radio R_c .

La energía de Coulomb del sistema puede converger al valor límite de la energía si a la energía total se le resta un término para neutralizar la carga. Este término de neutralización se obtiene colocando cargas en la superficie de esta esfera para neutralizar la carga neta contenida en la esfera de radio R_c . Para esto, por cada ion que existe dentro de la esfera, incluyendo el ion central, se coloca uno de carga opuesta en la superficie, de tal manera que se tenga una carga neta dentro de la esfera igual a cero $\Delta q_i = 0$ (véase la fig. 2.4). El término de neutralización se puede escribir de la siguiente manera,

$$E_{neutral}(R_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i \Delta q_i(R_c)}{R_c} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (r_{ij} \rightarrow R_c)}}^N \frac{q_i q_j}{R_c}, \quad (2.10)$$

donde Δq_i es la carga neta en la superficie de la esfera de truncamiento y que se escribe

$$\Delta q_i(R_c) = - \sum_{\substack{j=1 \\ (r_{ij} < R_c)}}^N q_j, \quad (2.11)$$

en esta ecuación no debe olvidar incluirse el término $i = j$, ya que también la carga del ion central debe de neutralizarse para obtener el valor correcto de la energía dentro del volumen truncado.

ii) “El potencial por pares de Coulomb desplazado”. La interacción entre dos partículas puede entonces representarse con un potencial “desplazado” V_{desp}^C , que consiste de la in-

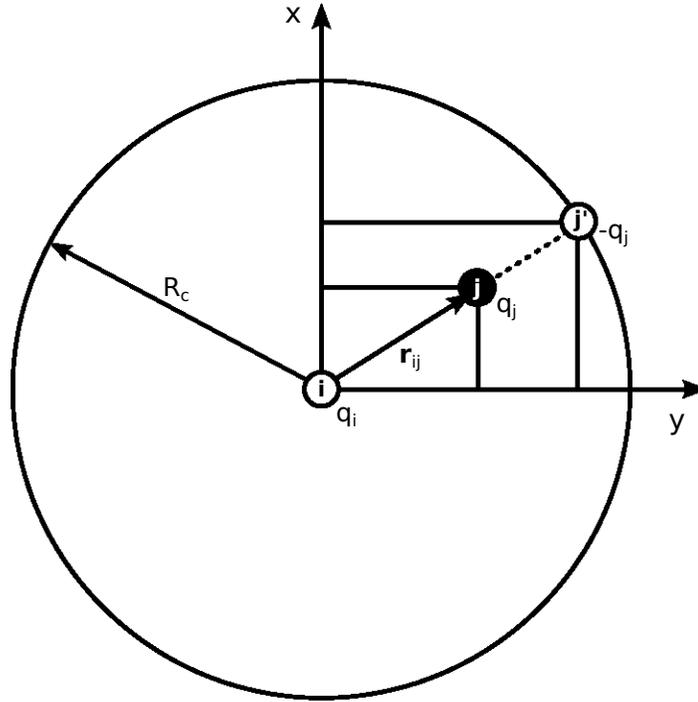


Figura 2.4: Esquema de la neutralización de la carga neta dentro de una esfera de radio R_c . Por cada carga q_j alrededor del ion central i a una distancia r_{ij} se proyecta una carga de signo opuesto en la superficie de la esfera ($r_{ij}'=R_c$).

teracción entre las dos partículas menos la interacción causada por la carga de neutralización.

Este queda representado por:

$$V_{desp}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{q_i q_j}{R_c} = q_i q_j \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{R_c} \right), \quad (2.12)$$

por lo que la expresión resultante para la energía de Coulomb total, incluyendo el término que representa la carga de neutralización de los iones centrales es

$$E_{tot}(R_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ (r_{ij} < R_c)}} V_{desp}^C(r_{ij}) - \frac{1}{2R_c} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (2.13)$$

con esta ecuación si se tiene un valor de R_c adecuado, el valor de la energía obtenido se acerca al valor límite de esta razonablemente, pero los resultados no son completamente satisfactorios aún.

iii) El potencial por pares de Coulomb neutralizado y “amortiguado”. Para mejorar la convergencia y hacer que esta se acerque a la de la suma de Ewald, el potencial se amortigua utilizando la función de error complementaria, de manera análoga a como se realiza la derivación de la suma de Ewald [70]. Con lo que se obtiene esta expresión para la energía total

$$E_{tot}(R_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ (r_{ij} < R_c)}} \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i \Delta q_i(R_c) \text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (2.14)$$

donde fueron seleccionados como los valores parámetros R_c y α en términos de la longitud de la celda de simulación, L , quedando: $R_c = 0.5 L$ y $\alpha = 4.0/L$ [71]. Reescribiendo esta ecuación para fines computacionales, se tiene:

$$E_{tot}(R_c) \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ (r_{ij} < R_c)}} \left(\frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{q_i q_j \text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} \right) - \left(\frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (2.15)$$

Para nuestras simulaciones se incluye desde el principio el término de la constante dieléctrica ϵ_r del fluido, con la energía en unidades de $k_B T$ y usando la ecuación (1.22). Por lo que la ecuación para la energía total del sistema por ion utilizada en nuestro programa es

$$\frac{\beta E^{ex}}{N} = \frac{1}{2} \lambda_B \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ (r_{ij} < R_c)}} \left(\frac{z_i z_j \text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{z_i z_j \text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} \right) - \lambda_B \left(\frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \right) \sum_{i=1}^N z_i^2. \quad (2.16)$$

2.3.3. Cálculo del coeficiente osmótico

Dentro de las simulaciones el coeficiente osmótico no se obtiene directamente, sino por medio de la ecuación del virial de HNC (1.65) en conjunto con la ecuación de la energía en

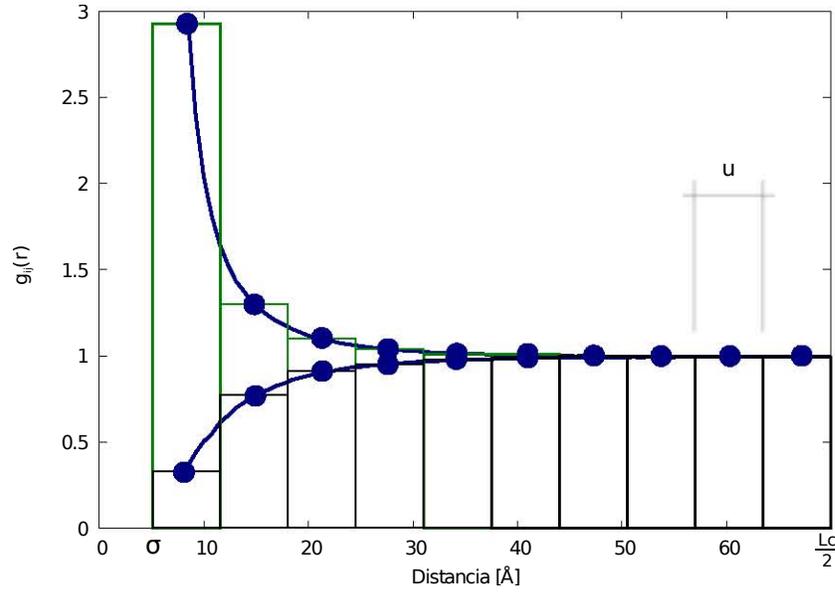


Figura 2.5: Versión simplificada de una función de distribución radial obtenida por histogramas para una solución de electrolitos con cargas $z_+ = z_- = 1$ y diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. Los puntos azules representan el valor promedio de la densidad de cada “cascarón” y se ubican a la mitad del ancho de dicho intervalo, a partir de estos puntos se puede graficar la función de distribución radial, aunque como se puede ver, no se tienen los valores de $g_{ij}(4.25)$ por lo resulta necesario extrapolarlos.

términos de $g(r)$ (1.19), con lo que se obtiene

$$\phi = 1 + \frac{1}{3} \left\langle \frac{\beta E^{exc}}{N} \right\rangle + \frac{2\pi}{3} \sum_i \sum_j \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} \sigma_{ij}^3 g_{ij}(\sigma_{ij}), \quad (2.17)$$

donde $\langle E^{exc}/N \rangle$ es el promedio energía calculada por medio de las simulaciones MC. Los valores de contacto ($g_{\pm}(\sigma_{\pm})$, $g_{++}(\sigma_{++})$ y $g_{--}(\sigma_{--})$) se obtienen de la función de distribución radial, pero ya en nuestras simulaciones MC las funciones de distribución radial se obtienen por medio de histogramas. Esto se realiza deteniendo el sistema cada cierto tiempo y como si se creara una serie de esferas concéntricas que van incrementando su radio en una cantidad u hasta llegar a L_c se procede a medir la distancia de todas las partículas con respecto a una partícula central y se registra en que intervalo o “cascarón” se ubica cada una. Todas las partículas son utilizadas como partícula central una vez y al final se promedia el número de partículas en cada “cascarón” multiplicado por $1/2$. Posteriormente, esto se repite cada cierto

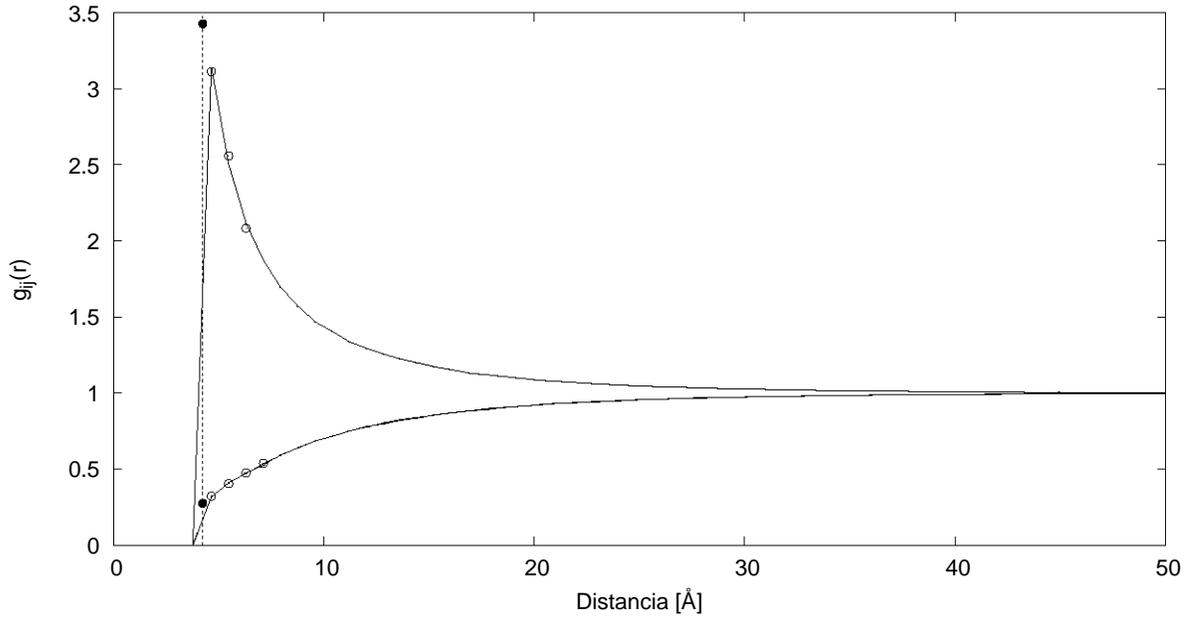


Figura 2.6: Extrapolación de valores de contacto $g_{\pm}(\sigma_{pm})$, $g_{--}(\sigma_{++})$ y $g_{--}(\sigma_{--})$. Los círculos marcan los puntos que se utilizaron para la extrapolación, que en este caso fueron cuatro y los puntos rellenos son los valores resultantes de esta. En esta gráfica se tienen las mismas características de la solución que en la figura anterior.

tiempo hasta tener un promedio final que normalizado nos indique la densidad promedio de partículas alrededor de una partícula central al final de la simulación. Como L_c se divide en secciones de tamaño u el intervalo de $g_{ij}(r)$ que al final se obtiene por medio este método es $[u/2 + \sigma_{ij}, (L_c - u)/2 + \sigma_{ij}]$, donde u ahora es el ancho de las divisiones del histograma. Con esto se puede ver que es posible obtener directamente los valores de contacto, así que resulta necesario extrapolar estos valores para $(\sigma_{\pm}, \sigma_{+}$ y $\sigma_{-})$, esto se realiza por medio de una regresión logarítmica utilizando los cuatro puntos iniciales de g_{ij} obtenidos en la simulación. Este problema se ilustra en las figuras (2.5) y (2.6).

Cuando se obtienen los valores de contacto, estos simplemente se sustituyen en la ecuación (2.17) para así obtener el valor final del coeficiente osmótico para el caso dado.

2.3.4. Cálculo del coeficiente de actividad medio

Dentro de las simulaciones MC se obtiene el potencial químico medio por medio del método de Widom, el cual se aborda a profundidad posteriormente. La aplicación de este método resulta sencilla de implementar dentro del código de las simulaciones MC, sin embargo, se tiene la desventaja que cuando se simulan soluciones electrolíticas a altas concentraciones los resultados obtenidos del potencial químico medio pueden depender del número de partículas en el sistema [72]. Para revisar que esto no influya en los resultados también se realizaron simulaciones Monte Carlo con ensamble gran canónico (GCMC), ya que por medio de las simulaciones en dicho ensamble el potencial químico de exceso se obtiene directamente.

2.3.4.1. Método de Widom o de inserción de partículas

El método de Widom proviene de la termodinámica estadística y es una herramienta poderosa para el cálculo del potencial químico de líquidos [68, 73–75]. Este se encuentra basado en la siguiente ecuación:

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \int d\mathbf{S}_{N+1} \langle e^{(-\beta \Delta E)} \rangle_N, \quad (2.18)$$

expresión que para simulaciones computacionales se puede reescribir,

$$\beta \mu^{ex} = - \ln \langle e^{(-\beta \Delta E)} \rangle, \quad (2.19)$$

donde E es la interacción electrostática de las partículas insertadas con el resto de las partículas del sistema más la interacción entre ellas mismas (fig 2.7).

Este método se puede entender como la inserción virtual repetida de una partícula en un estado fijo del sistema para después promediar la exponencial del cambio energético que hay en este debido a la partícula insertada, para así poder obtener por medio de la ecuación (2.19) el potencial químico (que en este caso corresponde coeficiente de actividad medio).

Sin embargo, en esta forma la ecuación solo es aplicable para algunos fluidos, como aquellos

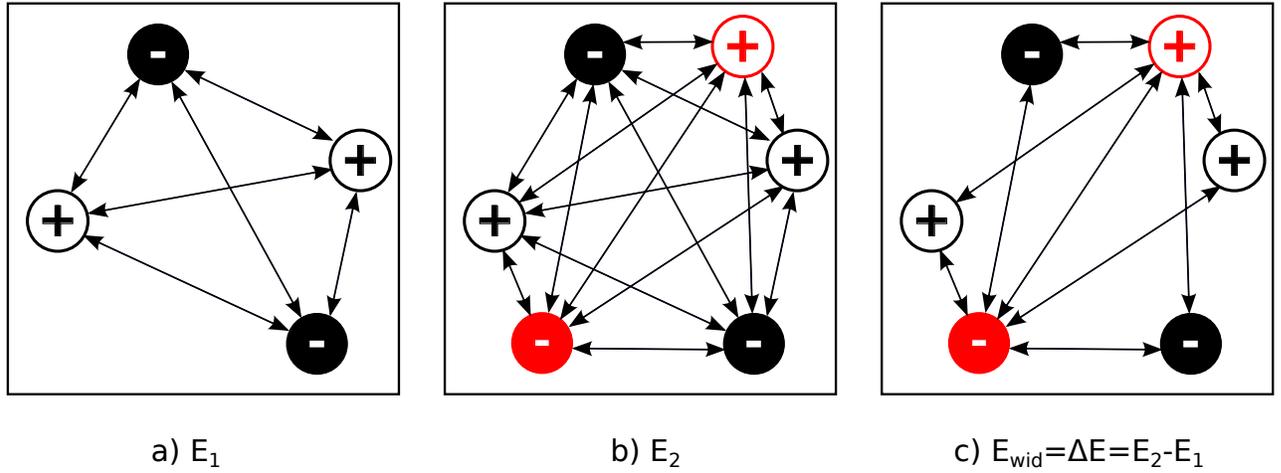


Figura 2.7: Representación del método de Widom: *a)* Se tiene el estado original donde las flechas marcan las interacciones entre todas las partículas cuya suma da la energía total del sistema. *b)* Se insertan un par de partículas en el sistema cuya presencia altera las interacciones y la energía total del sistema existente. *c)* Si se restan los dos estados se obtiene el cambio de energía del sistema debido a las partículas insertadas.

con un potencial de esferas duras o Lennard-Jones; esto se debe a que cuando el fluido es una solución de electrolitos no es posible insertar un solo ion debido a que el sistema entonces no sería eléctricamente neutro. Por esto, es necesario insertar el grupo mínimo de partículas que sea eléctricamente neutral, lo que significa insertar un ion positivo y uno negativo en el caso de electrolitos simétricos en carga, como es el caso de este trabajo (+1:-1 y +2:-2). La expresión en este caso tiene la siguiente forma:

$$\sum_{i=1} \beta \mu_i^{ex} = -\ln \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle, \quad (2.20)$$

por lo tanto la expresión para electrolitos de dos especies simétricos en carga resulta

$$\beta \mu_+^{ex} + \beta \mu_-^{ex} = -\ln \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle, \quad (2.21)$$

sabiendo que $\beta \mu_{\pm}^{ex} = (\beta \mu_+^{ex} + \beta \mu_-^{ex})/2$ finalmente se obtiene

$$\beta \mu_{\pm}^{ex} = -\frac{1}{2} \ln \langle e^{-\beta \Delta E} \rangle. \quad (2.22)$$

Dentro de las simulaciones MC este método se aplica deteniendo los movimientos aleatorios de partículas, de manera que se tiene fija la localización de todos los iones del sistema, entonces se realiza la inserción de partículas definiendo su posición dentro del sistema de manera aleatoria y se calcula la exponencial del cambio en la energía del sistema causado por las partículas recién introducidas. Esto se vuelve a repetir varias veces en el mismo estado, insertando partículas en diferentes partes del sistema. Posteriormente se continúa con los movimientos aleatorios de MC y después de una cantidad fija de movimientos se vuelve a detener el sistema para realizar nuevamente una serie de inserciones, este proceso se repite hasta que el valor del coeficiente de actividad llegue al equilibrio (ver fig. 2.8). Es necesario tener en cuenta que la inserción de partículas siempre es virtual y este cambio nunca es realmente aceptado. En el caso de que haya traslape entre las partículas insertadas ya sea entre ellas mismas o con las ya existentes el cambio en la energía se considera cero y esta inserción es contada para el promedio.

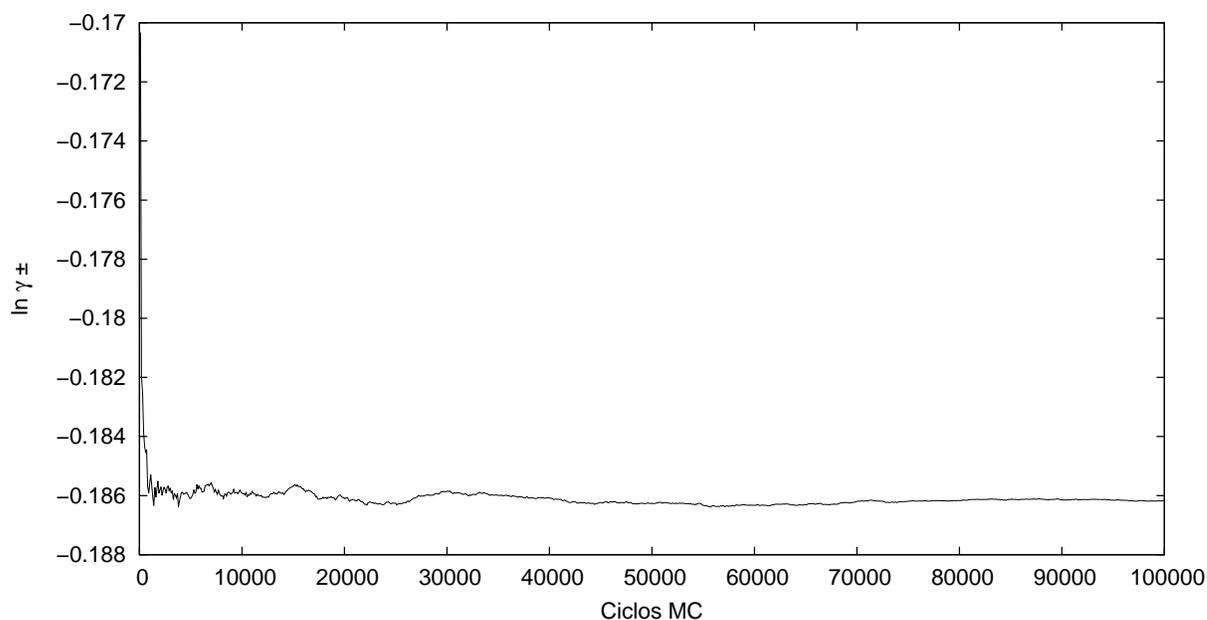


Figura 2.8: Coeficiente de actividad medio. Se muestra cómo va variando el coeficiente de actividad por medio del método de inserción de partículas de Widom con respecto al número de ciclos MC y la evolución del equilibrio este valor.

2.3.5. Comparación entre datos de simulaciones y resultados experimentales

Las simulaciones son usadas ampliamente en el estudio de soluciones electrolíticas. Estas permiten refinar modelos teóricos u obtener datos que no pueden ser recabados por la vía experimental. Por esto también resulta necesario estudiar la validez de las simulaciones para asegurar que sea factible replicar los datos experimentales por medio de estas. Para esto se decidió comparar los resultados experimentales de algunas sales conocidas contra los datos obtenidos por nuestras simulaciones. El programa de simulación estudiado es un Monte Carlo canónico que utiliza el modelo primitivo no restringido (UPM) [47].

Uno de los problemas que existe al comparar datos experimentales con simulaciones es que el diámetro de las especies dentro de la simulación no corresponde a ningún valor físico del tamaño (radio iónico, radio cristalográfico, radio del ion solvatado, etc.). Por esto resulta necesario obtener este diámetro de alguna manera, esto se logró utilizando la metodología utilizada por Abbas *et al.* [76] en la que por medio de simulaciones, al variar iterativamente el parámetro del diámetro se van optimizando los resultados de la energía y coeficiente de actividad hasta obtener un diámetro de simulación adecuado.

Pr razones de sencillez, estas simulaciones se enfocaron en la replicación de los valores experimentales del coeficiente de actividad medio. Se utilizaron los valores experimentales obtenidos por Hamer y Wu [2] para dos diferentes casos de electrolitos con cargas $+1 : -1$, las sales HBr y LiBr. Los datos experimentales fueron convertidos de escala molal a escala molar por medio de las siguientes ecuaciones [76]:

$$\gamma_{\pm} = \frac{m\rho_0}{c} y_{\pm}, \quad (2.23)$$

$$\ln \rho_s = \ln \rho_0 \frac{AmW}{mW + 1000}, \quad (2.24)$$

y

$$c = \frac{m\rho_s}{1 + 0.001mW}, \quad (2.25)$$

donde y_{\pm} es el coeficiente de actividad en escala molal y $\gamma_p m$ en escala molar, m es la molalidad de la solución, ρ_0 la densidad del solvente (agua), ρ_s es la densidad de la solución, A es el parámetro de ajuste y W el peso molecular del electrolito. Los valores de la densidad se consideran a 25 °C y se expresan en g/cm³, y los valores de A fueron tomados de [77] para los casos citados y se muestran en la siguiente tabla

Tabla 2.1: Valores del parámetro A para diferentes sales

Sal	Parámetro de ajuste A
H ⁺ Br ⁻	0.7261
Li ⁺ Br ⁻	0.8242

En resumen, con el fin de lograr poder reproducir valores experimentales del coeficiente de actividad medio de soluciones electrolíticas se fija el diámetro de uno de los iones y se mueve el diámetro del otro buscando minimizar el error entre curvas, posteriormente se varia el diámetro de ambos iones pero manteniendo la razón entre diámetros buscando el valor de los diámetros donde el error sea menor [76]. Nosotros utilizaron como valores iniciales los valores de diámetros sugeridos en [76] para las sales estudiadas. Las simulaciones se realizaron en ensamble canónico y utilizando el método de Wolf. Los resultados obtenidos se muestran en la figura (2.9), donde se puede notar que por medio de una buena selección de los radios de los iones es factible reproducir en buen grado el coeficiente de actividad experimental de algunas soluciones electrolíticas por medio del programa de simulación que fue desarrollado por nosotros para este trabajo.

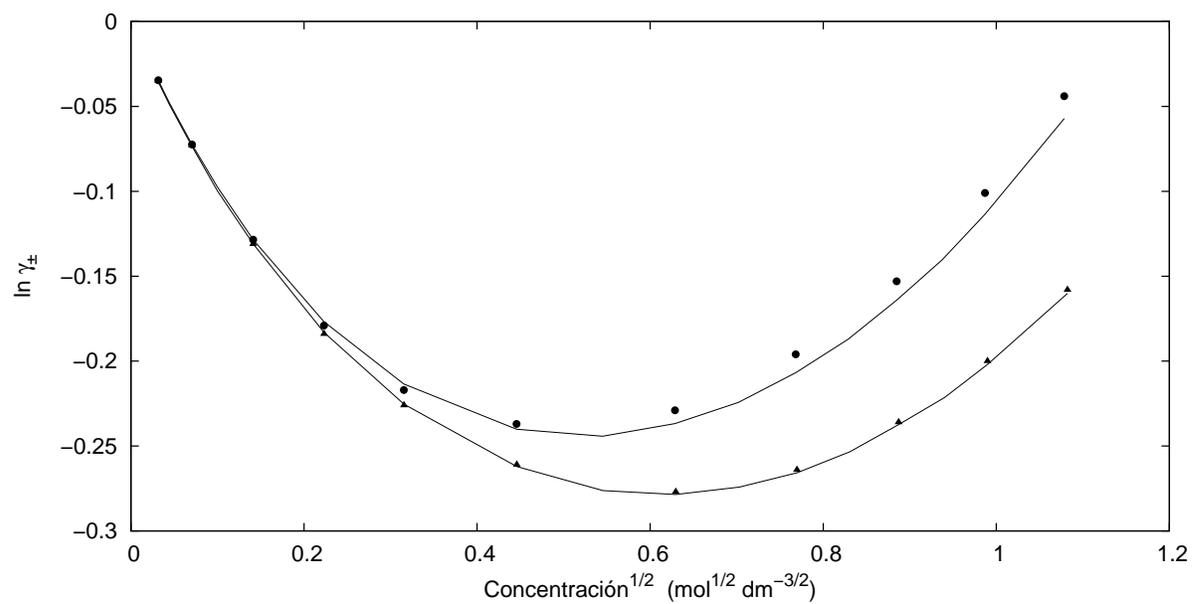


Figura 2.9: Comparación entre valores obtenidos del coeficiente de actividad por medio de técnicas experimentales [2] y por simulaciones. Los triángulos son los resultados de las simulaciones para LiBr, los círculos para HBr y las líneas continuas son los valores experimentales respectivos para cada sal.

Capítulo 3

Metodología

Para este proyecto de investigación se analizaron tres casos diferentes de soluciones de electrolitos. El primero con iones de cargas simétricas +1:-1 (Cationes con carga neta +1 y aniones con carga -1) y de diámetros simétricos (iones y cationes con un mismo diámetro de 4.25 Å). El segundo caso contiene el mismo tipo de cargas (+1:-1) pero con diámetros asimétricos ($\sigma_+ = 5.43$ Å y $\sigma_- = 3.62$ Å). El caso final es una solución de electrolitos +2:-2 (Cationes con carga neta +2 y aniones con carga neta -2) con diámetros simétricos (iones y cationes con diámetro de 4.25 Å). Para todos los caso el solvente considerado es agua a 25 °C. Para cada caso se evaluaron las propiedades de la energía del sistema, potencial químico de exceso y coeficiente osmótico en 15 diferentes concentraciones del solvente, todas estas dentro del intervalo de 0.0001 M a 1.5 M (las diferentes concentraciones estudiadas se presentan en la tabla 3.1). En unidades reducidas, ρ^* , este intervalo viene siendo de 9.25×10^{-6} a 0.138, teniendo en cuenta que [68],

$$\rho^* = C \left[\frac{mol}{l} \right] (\sigma[\text{Å}])^3 6.022 \times 10^{-4}. \quad (3.1)$$

Tabla 3.1: Las quince concentraciones analizadas.

Concentración (mol/dm ³)														
0.0001	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5

Las propiedades a analizar de los sistemas (energía de exceso, coeficiente de actividad y coeficiente osmótico) fueron obtenidas por diferentes vías con el fin de poder contrastar los diferentes resultados. Los métodos utilizados fueron cuatro técnicas de simulaciones Monte Carlo y cinco vías teóricas notorios que se describen en las tablas (3.2 y 3.3).

Dentro de los métodos se decidió utilizar simulación Monte Carlo canónica con únicamente el método de imagen mínima truncando las interacciones hasta R_c como base de referencia. Este es el tipo simulación más sencillo, ya que no hay alguna técnica especial para incluir las interacciones de largo alcance. Sin embargo, los resultados obtenidos por este método dependen del número de partículas, ya que mientras se vaya aumentando el número de partículas resultados se van acercando al límite termodinámico, y esta tendencia es más notoria que cuando se utiliza el método de Ewald o Wolf. Con el fin de disminuir este error se fijo el número de partículas de la simulación en 1000. Para la obtención del coeficiente de actividad se utilizó el método de inserción de partículas de Widom.

Tabla 3.2: Tipos de simulaciones

	Ensamble	Int. Largo alcance
1	Canónico	Imagen mínima
2		Wolf
3		Ewald
4	Gran Canónico	

El método de Ewald en simulaciones Monte Carlo canónicas se incluyó dentro de los cálculos porque es el método más utilizado para incluir las interacciones de largo alcance y los resultados de la suma de interacciones para la obtención de la energía del sistemas son considerados exactos, por lo que sus resultados tienden a oscilar muy cerca de los valores reales. El método de Wolf se utilizó debido a sus ventajas en cuanto a eficiencia en tiempo de cómputo y facilidad de implementación, debido a que es un método relativamente nuevo y

Tabla 3.3: Teorías

1	Ornstein-Zernike	MSA
2		HNC
3	Poisson-Boltzmann	Debye-Hückel (DHLL)
3		Debye-Hückel extendida
4		Pitzer

no había sido reportado su desempeño en la obtención de coeficientes de actividad medios de soluciones electrolíticas, siendo esto uno de los objetivos principales del trabajo. En ambos casos también se utilizó el método de Widom para la evaluación de dichos coeficientes.

Las simulaciones Monte Carlo en ensamble gran canónico se realizaron porque dentro de un ensamble canónico es necesario el uso del método de Widom y los resultados obtenidos vía este podrían ser dependientes del número de partículas. Como en el ensamble gran canónico los valores fijos durante las simulaciones son μVT (potencial químico, volumen y temperatura) en vez de NVT (número de partículas, volumen y temperatura) el potencial químico de exceso (que en unidades de $k_B T$ es equivalente a $\ln \gamma_{\pm}$ como se ve en la sección 1.3.2) se asigna como valor de entrada y no cambia. Por lo que en este ensamble se trabaja de manera inversa, introduciendo el coeficiente de actividad y obteniendo la concentración, la energía de exceso y el coeficiente osmótico evitando algún posible error introducido por el método de Widom. Por razones de tiempo no se realizaron simulaciones MCGC utilizando el método de Wolf.

Con respecto a las teorías entre los objetivos se encontraba el probar la validez de HNC para el cálculo de coeficientes de actividad por lo que se obtuvieron dichos valores para los casos estudiados. Con el fin de enriquecer esta comparación se incluyó también MSA. Por último se decidió realizar cálculos también con otras teorías desarrolladas antes: Debye-Hückel porque esta fue el primer acercamiento teórico en el estudio de soluciones de electrolitos y además por su sencillez. Las teorías de Debye-Hückel extendida y Pitzer fueron mejoras que se realizaron posteriormente pero que siguen resultando sencillas. Con estas últimas tres teorías se pueden obtener buenos resultados en ciertos casos y los cálculos pueden llevarse a

cabo a mano o con una calculadora sencilla. La simplicidad de estas últimas es interesante ya que en aplicaciones en las que no se requiere demasiada exactitud y no se desea, no se puede o no se tiene el tiempo de utilizar algún método más complejo, estas teorías resultan útiles.

En la siguientes secciones se explica la forma en que fueron realizadas las simulaciones y los detalles de cada una de estas.

3.1. Simulaciones Monte Carlo en diferentes ensambles

En esta sección se muestran, sin abordar sus fundamentos de mecánica estadística, las principales diferencias que se tienen en las simulaciones dependiendo del ensamble a utilizar, y los principios básicos de la utilización de estas.

3.1.1. Simulaciones en ensamble canónico

Dentro del ensamble Gran Canónico las variables que se fijan son el número de partículas, el volumen y la temperatura (NVT). Por lo que estos tres datos son valores que se tienen que definir al iniciar la simulación. La temperatura y el volumen están dados por el sistema a estudiar (la concentración y la temperatura de la solución respectivamente), N es el número de partículas que se utilizaran en la simulación y es un parámetro que uno tiene que definir, sin embargo, la elección apropiada de este puede ser importante para tener buenos resultados, si el número de partículas seleccionado es muy pequeño, la exactitud de los resultados puede ser insatisfactoria; pero entre mayor sea el número de partículas, el número de operaciones a realizar aumenta exponencialmente. Esto último se traduce directamente en un aumento del tiempo de cómputo requerido, por lo que es necesario encontrar un número de partículas en el que exista un balance y los resultados sean aceptables sin necesitar un tiempo de cómputo excesivo. La cantidad de partículas usadas en nuestras simulaciones fue diferente de acuerdo a las condiciones y se detallan para cada caso al final de la sección 3.2.

Para el muestreo del espacio se realizan los siguientes pasos (esquema de Metropolis) [68]:

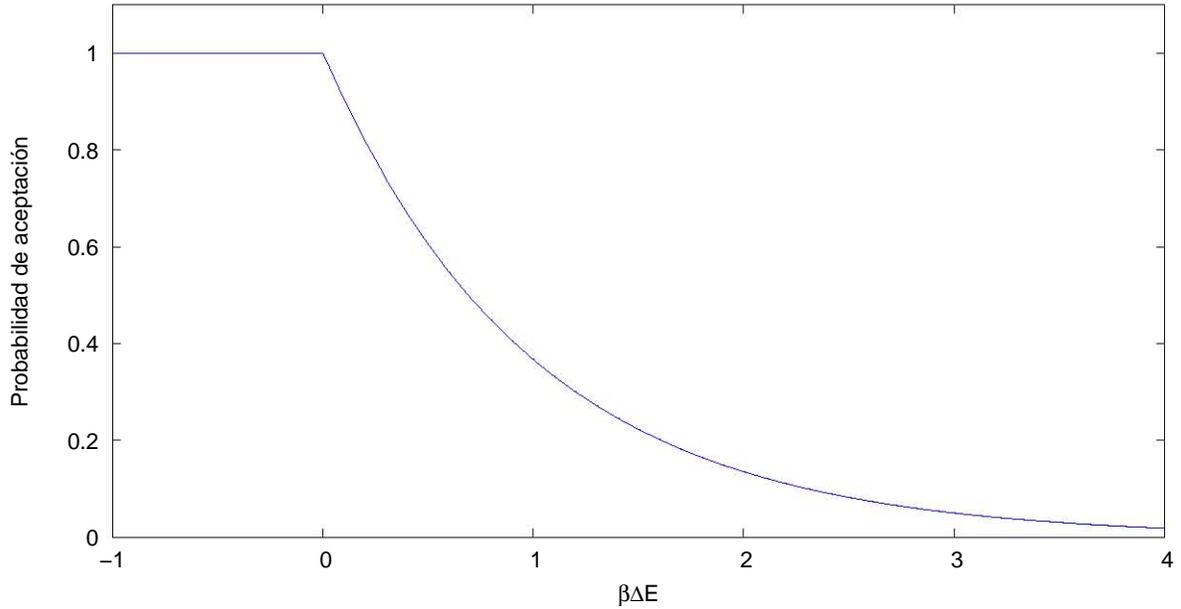


Figura 3.1: Probabilidad de aceptamiento de un intento movimiento de una partícula de acuerdo al cambio en la energía ocasionado. Si el cambio en la energía es positivo la probabilidad está dada por el factor de Boltzmann, si esta es negativa la probabilidad es uno y el movimiento se acepta.

i) Se selecciona una partícula aleatoriamente y se calcula la energía de esta configuración que se denota como $E(i)$.

ii) Se mueve la partícula seleccionada a una sección de la caja de manera aleatoria

$$\mathbf{r}(j) = \mathbf{r}(i) + (ran_1 \times L, ran_2 \times L, ran_3 \times L),$$

donde $\mathbf{r}(j)$ y $\mathbf{r}(i)$ son las coordenadas iniciales y finales de la partícula respectivamente y ran_n son números aleatorios entre 0 y 1. Finalmente se calcula la energía de esta configuración a la que se le llama $E(j)$.

iii) La realización del movimiento tiene una probabilidad de aceptación de

$$\text{acc}(i \rightarrow j) = \min(1, \exp(-\beta[E(j) - E(i)])),$$

lo que implica que la probabilidad $\text{acc}(i \rightarrow j)$ será el número menor entre uno y la exponencial del cambio de la energía. Esto se representa en la figura (3.1) donde se puede ver que si el

cambio en la energía es positivo (la energía aumenta) la probabilidad de que este movimiento sea aceptado es igual al factor de Boltzmann por lo que la probabilidad de aceptación oscilará entre cero y uno, para ver si este movimiento se acepta se genera otro número aleatorio también entre cero y uno y si $\text{acc}(i \rightarrow j)$ es mayor o igual que el número aleatorio entonces el movimiento es aceptado, si no es así la configuración antigua se mantiene. En caso de que el cambio en la energía sea negativo (esto es, que el valor de la energía disminuya), la probabilidad de aceptación es de uno por lo que el movimiento es aceptado directamente.

3.1.2. Ensemble Gran Canónico

Para el ensemble Gran Canónico se tiene que las variables fijas son el potencial químico, el volumen y la temperatura (μVT). A diferencia del ensemble canónico lo que se tiene fijo es el potencial químico en vez del número de partículas. Por lo que se inicia con cierto número de partículas definido al principio pero que cambia a lo largo de la simulación.

Para realizar el muestreo del espacio, se realizan tres diferentes acciones: movimiento de una partícula, inserción de partículas y sustracción de partículas. Como se está trabajando con partículas cargadas se insertan o sustraen grupos de partículas neutros. De manera aleatoria se decide en cada paso qué tipo de acción se realizará. En el caso de un movimiento de partículas este se realiza de la misma manera que en el ensemble canónico con una probabilidad de aceptación de:

$$\text{acc}(i \rightarrow j) = \min(1, \exp(-\beta[E(j) - E(i)])).$$

Cuando se realiza una inserción de partículas, se elige de manera aleatoria la posición en el sistema de las partículas insertadas y se hace el cálculo de la energía de este estado ($E(N + v)$), la probabilidad de aceptación de la inserción es:

$$\text{acc}(N \rightarrow N + v) = \min(1, f_{ij}/f_{ji}),$$

en el caso de una sustracción se selecciona aleatoriamente el grupo de partículas a eliminar y se calcula la energía que tendría el sistema al quitarlas ($E(N - v)$), la probabilidad de aceptación de esta sustracción es:

$$\text{acc}(N \rightarrow N - v) = \min(1, f_{ji}/f_{ij}),$$

de donde

$$\frac{f_{ij}}{f_{ji}} = \frac{N_i^+!N_i^-!}{N_j^+!N_j^-!} \exp [B - \beta(E(j) - E(i))] \quad (3.2)$$

y

$$B = \beta\mu + \ln \frac{V^v}{\Lambda_+^{3v_+} \Lambda_-^{3v_-}}, \quad (3.3)$$

donde $\mu = \mu^{id} + \mu^{ex}$; v_+ y v_- son el número de cationes y aniones insertados o sustraídos en un paso; $v = v_+ + v_-$; N_i^+ y N_i^- el número de cationes y aniones en el sistema en el estado i ; $N_j^+ = N_i^+ v_+$ y $N_j^- = N_i^- v_-$ y por último Λ es la longitud de onda de De Broglie, donde $\Lambda_+ = h/(2\pi m_+ kT)^{1/2}$ y h es la constante de Planck.

3.2. Modelación de los electrolitos para simulación

Para hacer las simulaciones se utilizó el modelo primitivo no restringido (UPM por sus siglas en inglés), en donde los iones son representados como esferas duras y además no están restringidos a tener el mismo diámetro que los de carga opuesta, al contrario del modelo restringido donde ambos tienen el mismo tamaño. El solvente es representado como un continuo por medio de una constante dieléctrica o permitividad relativa dada, en este caso la del agua a 25 °C (78.4 °F) [78].

Las simulaciones se llevaron a cabo en unidades reales. La longitud es medida en Angstroms (Å), la energía en unidades de $k_B T$, la temperatura en grados Kelvin (K), la carga en múltiplos de la carga elemental e y para las concentraciones se utilizó la molaridad (mol/dm³).

Para ambos ensambles, los valores principales de entrada para la simulación son los mismos: los datos físicos del solvente y los iones; que son la concentración de iones de cada

especie, sus diámetros y carga respectivos, además de la longitud de Bjerrum, factor en el que va incluida la constante dieléctrica del solvente (como se ve en la ec. 1.22).

El volumen de la caja de simulación se obtiene de la concentración deseada y del número de iones, esto es,

$$Volumen[\text{Å}^3] = \frac{Np}{Molaridad[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}] \times 6.022 \times 10^4}, \quad (3.4)$$

donde Np es el número de partículas. Como en el caso de GCMC el número de partículas es variable, el volumen puede definirse directamente u obtenerse definiendo un número de partículas inicial. Conociendo el volumen de la caja de simulación es posible obtener de manera sencilla la longitud de la caja de simulación (L_c),

$$L_c = \text{Volumen}^{1/3}. \quad (3.5)$$

El número de ciclos Monte Carlo a realizar es un valor muy importante, este número implica cuántas veces se van a mover el total de partículas, de tal manera que el número final de movimientos realizados es:

$$\text{Movimientos totales} = \text{Ciclos Monte Carlo} \times \text{Número de partículas},$$

si este número no es lo suficientemente grande, es posible que el sistema no haya llegado a un estado de equilibrio lo que implicaría que los resultados nos sean del todo correctos. Cuando el sistema está cerca del equilibrio, por medio de realizar más ciclos Monte Carlo se va a lograr que al final el error estadístico sea menor; aunque siempre se llega a un punto en que el error ya no disminuye ya no disminuye y deja de ser necesario realizar más ciclos. Por eso es necesario encontrar un número de ciclos total balanceado tal como ocurre con el número de partículas.

Para la simulación de un volumen infinito se usaron varios métodos. Inicialmente solo se utilizaron condiciones periódicas y la convención de imagen mínima dentro de un ensamble

canónico. Como se comentó anteriormente, al usar este método se tiene el problema de los errores por no considerar por completo las interacciones de largo alcance ya que solo se consideran interacciones entre iones distanciados entre sí por no más de la mitad de la longitud de la caja de simulación, tal que $r_{ij} \leq L_c$. Para disminuir esto se tuvo en cuenta que entre mayor sea L_c el error se hace menor, por lo cual se decidió emplear un número relativamente grande de partículas con el objetivo de incrementar el valor de esta cantidad. Sabemos que aumentar el número de partículas tiene un fuerte aumento de costo en tiempo de cómputo, de tal manera que esta solución no es ampliamente usada en la investigación por su lentitud, pero aprovechando las facilidades que se tienen en la UNAM para usar el *cluster* de computadoras Kan-Balam en el cual se pueden correr varias simulaciones al mismo tiempo se decidió aplicar este método buscando un buen equilibrio entre tiempo de cómputo y número de partículas. El número de partículas usado en este tipo de simulaciones fue 1000 (500 cationes y 500 iones).

Posteriormente por fines de comparación, buscando ver las diferencias entre los métodos para la inclusión de las interacciones de largo alcance se realizan las mismas simulaciones utilizando los métodos de Wolf y Ewald. Para Wolf la metodología es similar, pero el potencial de Coulomb es cambiado por un potencial apantallado y “amortiguado” (véase la sección 2.3.2.3). Para el método de Ewald la suma de las interacciones se divide en dos partes: la suma de las interacciones de corto alcance que se realiza en el espacio real y la suma de largo alcance que se lleva a cabo en el espacio recíproco (véase la sección 2.3.2.2).

Dentro de nuestras simulaciones con ensamble canónico se emplean los tres diferentes métodos para la inclusión de las interacciones de largo alcance y para el ensamble Gran Canónico se utiliza únicamente el método de Ewald.

La simulación se inicia asignando una posición inicial aleatoria a cada una de los iones sin que exista traslape entre el volumen de exclusión de todas las partículas. La posición inicial de cada partículas se escogía generando coordenadas aleatorias dentro del intervalo $[-L/2, L/2]$ en las tres direcciones espaciales, un ejemplo de la ubicación de partículas en la caja de simulación se ve en la figura (3.2).

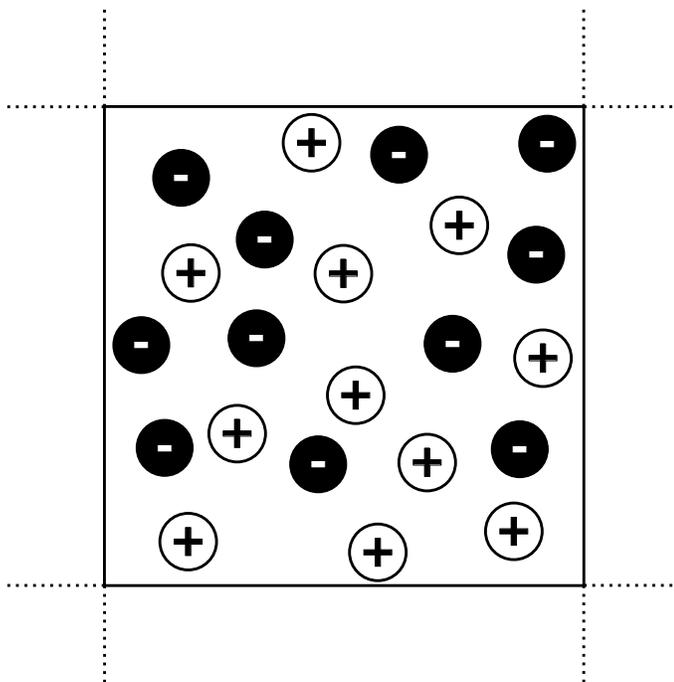


Figura 3.2: Ejemplo de ubicación de partículas en una caja de simulación en 2D con 22 iones, los iones no se traslapan entre sí y el número de iones es igual al de cationes.

En el ensamble canónico el potencial químico es un valor a obtener, por lo que se calcula durante la simulación por medio de la aplicación del método de Widom. Para esto, después de finalizar un ciclo Monte Carlo (realizar un número de intentos de desplazamiento igual al número de partículas) se llevan a cabo un número fijo de inserciones de partículas y esto se repite cada ciclo MC hasta la finalización de la simulación. El número de ciclos MC realizados y la cantidad de inserciones posteriores se detalla posteriormente para cada caso.

Posteriormente se lleva a cabo el muestreo del espacio de acuerdo al ensamble correspondiente llevando un registro de la energía de exceso y coeficiente de actividad en cada estado del sistema (para un ensamble Gran Canónico solo se registra la energía). Después de haber completado el número de ciclos MC, se obtiene un promedio de cada uno de los datos de interés para así obtener sus valores finales. Esto se puede representar por medio de las

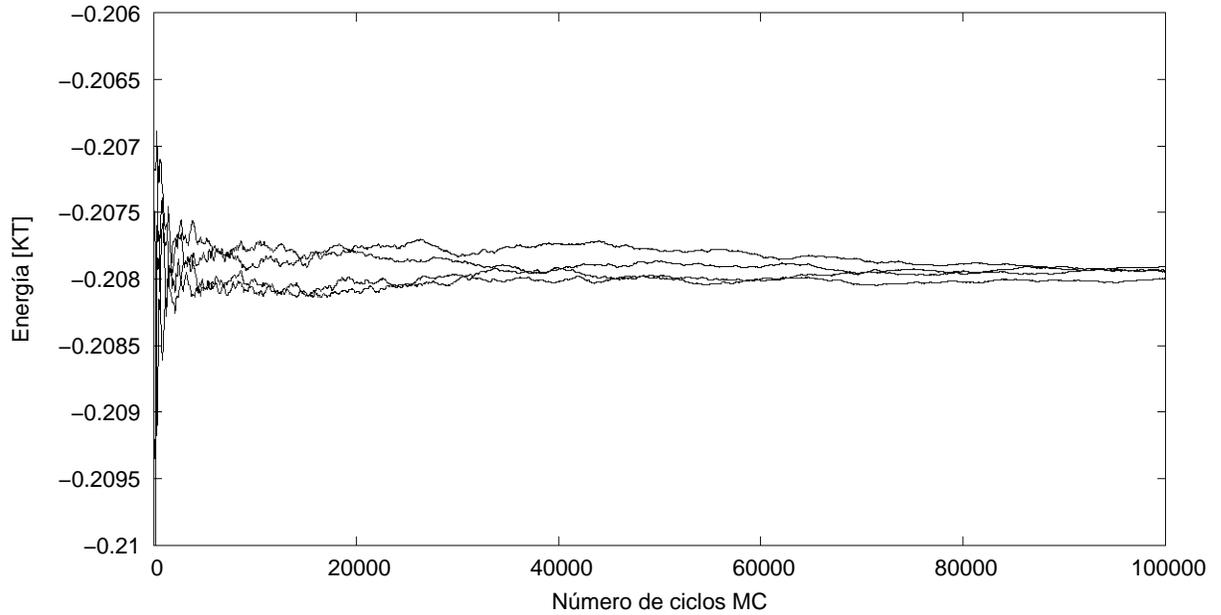


Figura 3.3: Equilibramiento del valor de la energía del sistema en cuatro diferentes corridas de producción para una solución de electrolitos con $z_+ = +1$, $z_- = -1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ con una concentración de 0.05 M por especie. Se puede observar como al principio las fluctuaciones son grandes pero después de un gran número de ciclos MC el valor de la energía tiende al mismo valor ($E = -0.2079$).

siguientes ecuaciones para la energía de exceso y el coeficiente de actividad:

$$\frac{\beta E^ex}{N} = \frac{1}{C_{mc}N^2} \sum_{i=1}^{C_{mc}N} E_i, \quad (3.6)$$

y

$$\ln \gamma_{\pm} = - \ln \left(\frac{1}{C_{mc}W_{ins}} \sum_{i=1}^{C_{mc}W_{ins}} e^{-\beta \Delta E_i} \right), \quad (3.7)$$

donde N es el número de partículas, C_{mc} es el número de ciclos Monte Carlo de la corrida, W_{ins} el número de inserciones por cada ciclo MC. El coeficiente de actividad depende principalmente de dos valores, la energía final del sistema y los valores de contacto de las funciones de distribución radial: $g_{\pm}(\sigma_{\pm})$, $g_{++}(\sigma_{++})$ y $g_{--}(\sigma_{--})$. El cálculo de este se describe en la sección (2.3.3).

Al realizar una simulación es necesario dejar que el sistema se acerque al equilibrio por lo que primeramente se realiza una corrida para que el sistema se acerque al equilibrio. Los datos obtenidos por medio de esta corrida de equilibrio son descartados a excepción de la posición final del sistema, posición desde la cual se iniciará la siguiente corrida. Las siguientes simulaciones se conocen como corridas de producción y los resultados obtenidos son guardados. Para obtener un valor final de cada variable se realizan varias corridas de producción y los resultados de todas estas son promediados, lo que nos permite obtener su respectivo error estadístico (véase figura 3.3). El proceso completo de una simulación (ensamble canónico) está representado de manera simplificada con un diagrama de flujo presentado en la página siguiente.

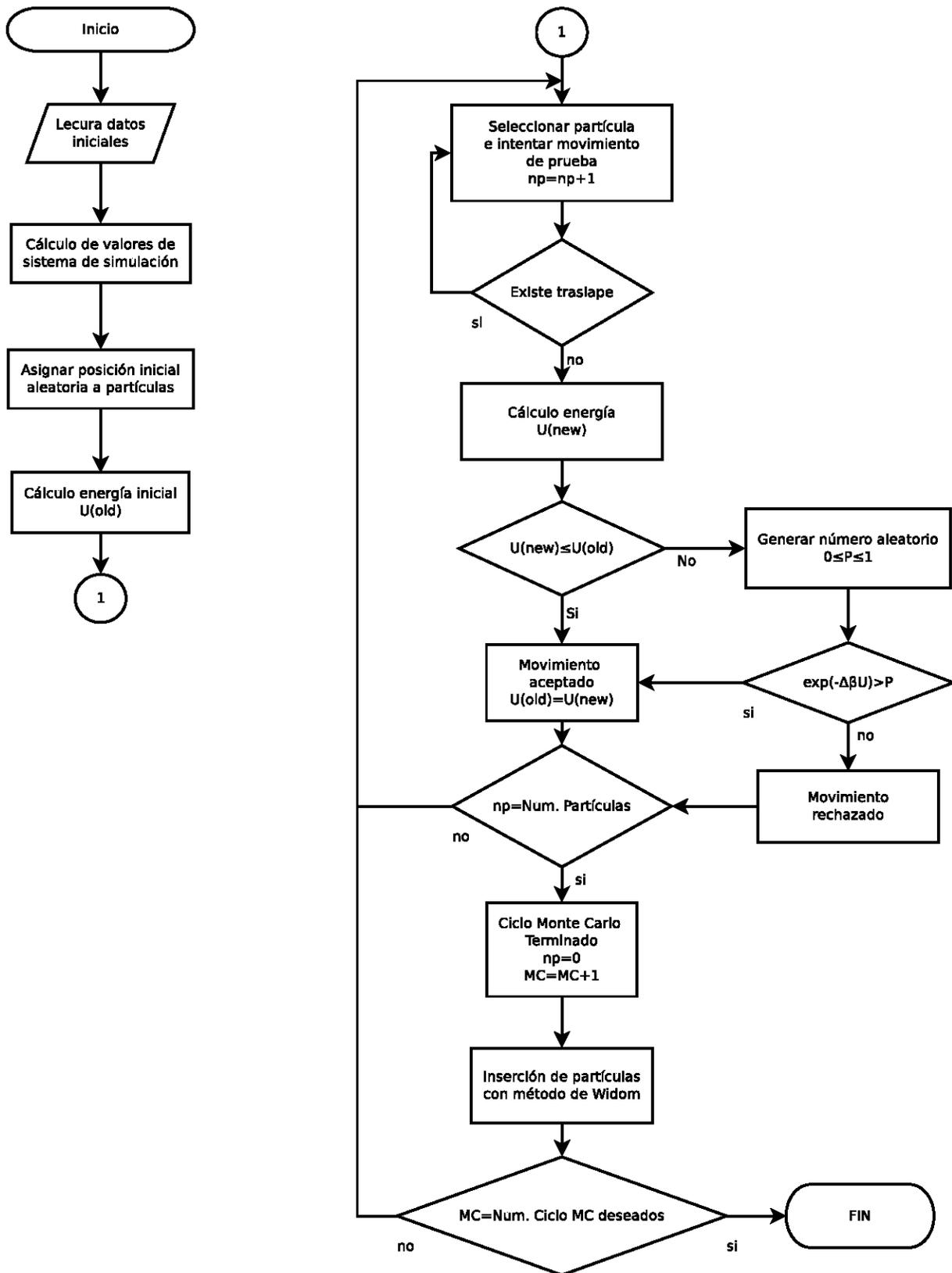


Figura 3.4: Diagrama de flujo de simulación básica MC con ensamble canónico (usando Wolf o solo condiciones periódicas para tomar en cuenta las interacciones de largo alcance)

Caso 1: Electrolitos 1:1, diámetros simétricos

Las cargas de los electrones son simétricas, teniendo el catión con carga $+1$ y el anión con carga -1 . El diámetro de los iones es $\sigma_+=4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_-=4.25 \text{ \AA}$.

Las simulaciones que usan el Método de Wolf e IM para la inclusión de las interacciones de largo alcance se tienen las siguientes características: El número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 1000. El número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^5 . El número de inserciones de Widom cada ciclo MC fue de 200.

En las simulaciones utilizando Ewald (en ensamble Canónico y Gran Canónico) se tienen las siguientes características: El número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 250. El número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^4 . El número de inserciones de Widom en las simulaciones en ensamble canónico durante cada ciclo MC fue de 100.

Caso 2: Electrolitos 1:1, diámetros asimétricos

Las cargas de los electrones son simétricas, teniendo el catión con carga $+1$ y el anión con carga -1 . El diámetro de los iones es $\sigma_+=5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_-=3.62 \text{ \AA}$.

Las simulaciones que usan el Método de Wolf e IM para la inclusión de las interacciones de largo alcance tienen las siguientes características: El número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 1000. El número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^5 . El número de inserciones de Widom cada ciclo MC fue de 200.

En las simulaciones utilizando Ewald (en ensamble Canónico y Gran Canónico) se tienen las siguientes características: El número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 250. El número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^4 . El número de inserciones de Widom en las simulaciones en ensamble canónico durante cada ciclo MC fue de 100.

Caso 3: Electrolitos 2:2, diámetros simétricos

Las cargas de los electrones son simétricas, teniendo el catión con carga +2 y el anión con carga -2. El diámetro de los iones es $\sigma_+=4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_-=4.25 \text{ \AA}$.

Para el caso de Monte Carlo canónico con imagen mínima en un inicio, el número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 1000 y el número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^5 . Pero para este caso al tener concentraciones mayores a 1.0 M el sistema parecía bloquearse en un algunos estados impidiendo así que el sistema llegara al equilibrio, obteniendo funciones de distribución radial no reales por lo que no era posible la obtención de resultados adecuados en dichas molaridades. Posteriormente se disminuyó el número de partículas a 200 y se aumentó el número de ciclos MC a 10^6 y se pudieron obtener resultados adecuados en todas las molaridades excepto para 1.5 M. El número de inserciones de Widom cada ciclo MC fue de 50.

En las simulaciones con el Método de Wolf se tienen las siguientes características: El número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 1000. El número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^5 . El número de inserciones de Widom cada ciclo MC fue de 200.

En las simulaciones utilizando Ewald (en ensamble Canónico y Gran Canónico) se tienen las siguientes características: El número de partículas utilizadas en las simulaciones fue de 250. El número de ciclos Monte Carlo realizados por simulación fue de 10^4 . El número de inserciones de Widom en las simulaciones en ensamble canónico durante cada ciclo MC fue de 100.

Capítulo 4

Resultados

En este trabajo se realizó una comparación entre los resultados obtenidos por medio de teorías y simulaciones utilizados para calcular las propiedades de soluciones de electrolitos. Los dos principales objetivos por los que se realizó este trabajo eran dos, el primero era comprobar que la ecuación HVB para la cerradura HNC es adecuada para el cálculo de coeficientes de actividad, por lo cual se compararon los resultados obtenidos por esta ecuación con los resultados de las simulaciones Monte Carlo. El otro objetivo era probar que el coeficiente de actividad pudiera calcularse adecuadamente por medio de simulaciones que utilizan el método de Wolf. Aunque el trabajo se centra en el cálculo de coeficientes de actividad, para complementarlo también se obtuvieron la energía de exceso y el coeficiente osmótico.

En resumen, se calcularon las propiedades termodinámicas mencionadas anteriormente para tres casos diferentes (a) $z_+ = -z_- = 1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$; (b) $z_+ = -z_- = 1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ y (c) $z_+ = -z_- = 2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. Estas propiedades fueron medidas como función de la concentración molar. La concentración de los electrolitos simétricos $c = c_+ = c_-$ (mol/dm^{-3}) está relacionada con la densidad por medio de $\rho_i = c_i N_a$ donde N_a es el número de Avogadro.

Los resultados obtenidos por medio de simulaciones Monte Carlo, en las que se utilizaron diferentes ensambles estadísticos (Canónico y Gran Canónico) y diferentes técnicas (imagen mínima, Ewald y Wolf) para evitar el error por volumen finito y la inclusión de las interaccio-

nes de largo alcance en la suma total de interacciones del sistema. Estos últimos resultados se presentan en la sección 4.1 donde además se incluyen los resultados de HNC con el fin de comparación directa.

Los resultados obtenidos por medio de teorías (Debye-Hückel, Pitzer, OZ/MSA, OZ/HNC) son presentados en la sección 4.2. Las ecuaciones básicas de las teorías, que fueron utilizadas en este trabajo, están dadas en la sección 1.6.

4.1. Resultados de Simulaciones y HNC

(a) $z_+ = -z_- = 1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

La energía interna de exceso, $\beta E^{\text{ex}}/N$, el potencial químico, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , a diferentes concentraciones para electrolitos $+1 : -1$ simétricos en tamaño son presentados en las tablas (4.1) y (4.2). Los resultados con GCMC fueron obtenidos usando la técnica de suma de Ewald y se comparan en la tabla (4.1) con los resultados obtenidos a las mismas concentraciones por medio de HNC y MSA. En la tabla (4.2) se realiza la comparación entre los resultados de las tres diferentes simulaciones Monte Carlo con ensambles canónicos y que se diferencian por su método para considerar las interacciones de largo alcance: imagen mínima, Ewald y Wolf. En esta última tabla también son incluidos los resultados obtenidos con HNC y donde especialmente se incluyen 2 formas de calcular los coeficientes de actividad; por medio de la expresión HVB o por la de Gibbs-Duhem. Para simulaciones con el ensamble canónico el método de Widom se utilizó para calcular los coeficientes de actividad media. En las figuras (4.1), (4.5) y (4.8) se representan los datos obtenidos en estas dos tablas para cada valor termodinámico.

En la figura (4.1) se puede ver la energía de exceso graficada contra la concentración de la solución. En esta se puede notar que el valor de la energía siempre es negativo y entre mayor sea la concentración más negativo es este valor. Sabiendo que el valor de energía está dado por la suma de las interacciones y que el potencial está compuesto de interacciones atractivas

y repulsivas, se puede llegar a la conclusión de que este comportamiento se debe a que las interacciones repulsivas dominan a las atractivas y que esto se acentúa entre mayor sea la concentración.

Para entender y comprobar la causa por la que se da este comportamiento primero podemos recordar que la energía puede ser obtenida, si se tienen las funciones de distribución radial, a través de la ecuación (1.19). Las funciones de distribución radial de la solución para tres diferentes concentraciones aquí estudiadas se presentan en la figura (4.2), donde se puede ver que cerca de un ion central, la densidad relativa de partículas del signo opuesto es mayor a las del mismo signo y conforme la distancia aumenta las densidades relativas se van igualando. Como el valor de la energía de las interacciones es inversamente proporcional a la distancia entonces las interacciones que más pesan en la suma final son las que se dan a distancias menores y como se pudo notar, las interacciones cerca del ion central son mayoritariamente repulsivas, por lo que el valor de la energía se vuelve negativo. Sin embargo, si solo se observa esta gráfica también se ve que entre menor es la concentración la densidad

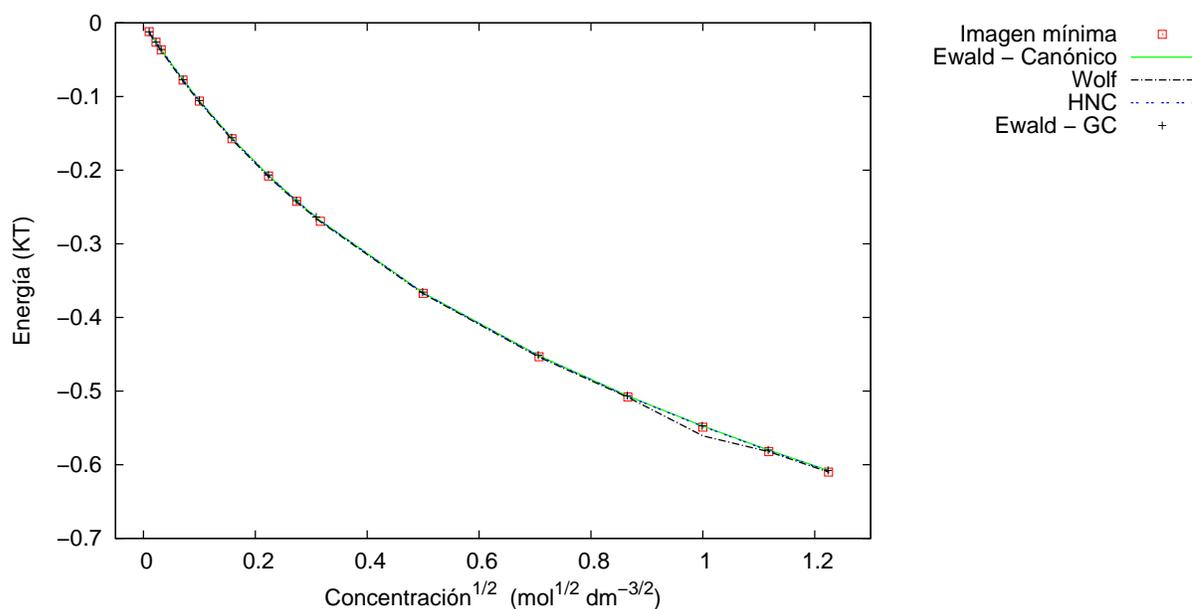


Figura 4.1: $\beta E^{ex}/N$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos +1 : -1, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

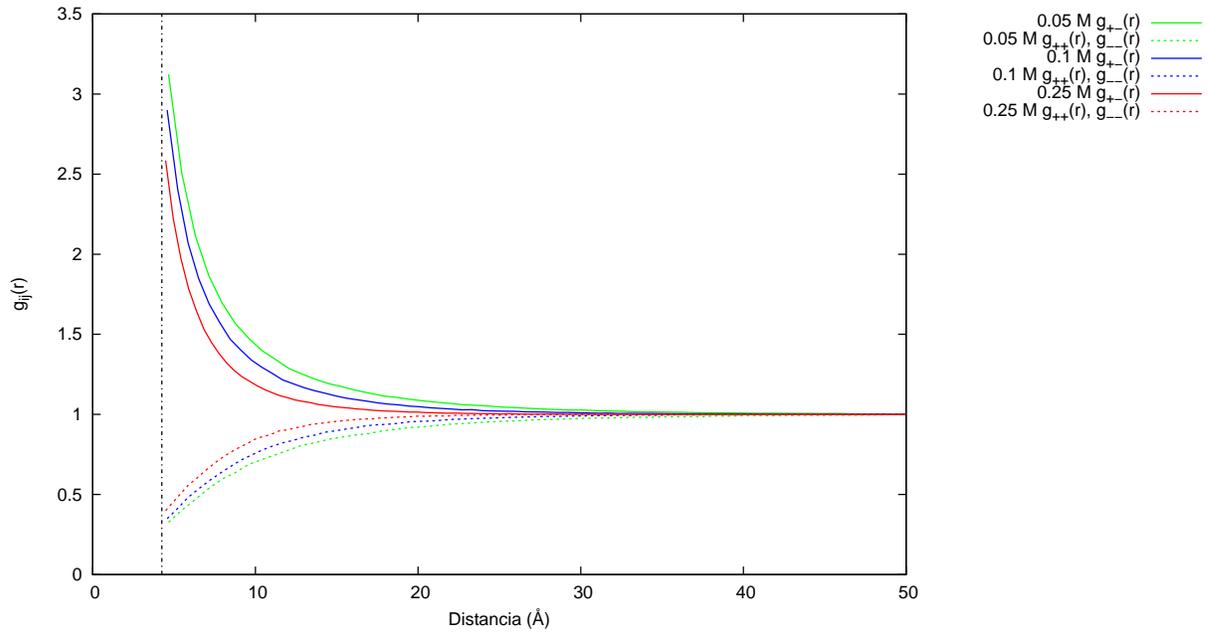


Figura 4.2: Funciones de distribución radial a diferentes concentraciones (0.05, 0.1 y 0.25 M) para una solución de electrolitos con cargas $+1 : -1$ donde $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$. Las líneas continuas marcan las funciones de distribución entre partículas con el mismo signo (carga repulsivas) y las punteadas entre partículas de signos opuestos (cargas atractivas).

relativa de iones aumenta, lo cual no explica por qué la energía se vuelve más negativa a mayores concentraciones; esto se debe a que la densidad es relativa y por lo tanto es necesario multiplicar $g_{ij}(r)$ por la densidad promedio de la solución.

En la figura (4.3) se multiplica la densidad de iones por sus funciones de distribución radial respectivas, lo que nos muestra la variación de la densidad real de cada tipo de iones alrededor del ion central. A partir de esto es sencillo observar como cerca de un ion central hay un mayor número de iones de signo opuesto que del mismo signo, y además el número total de iones alrededor del ion central es más grande si la concentración es mayor, tal como se espera al observar el comportamiento de la energía.

Para comprobar las observaciones se muestran en la gráfica (4.4) las funciones de distribución radial multiplicadas por la densidad promedio y por el potencial de Coulomb correspondiente al tipo de interacción, lo que se obtiene de esto son unas gráficas cuyas integrales

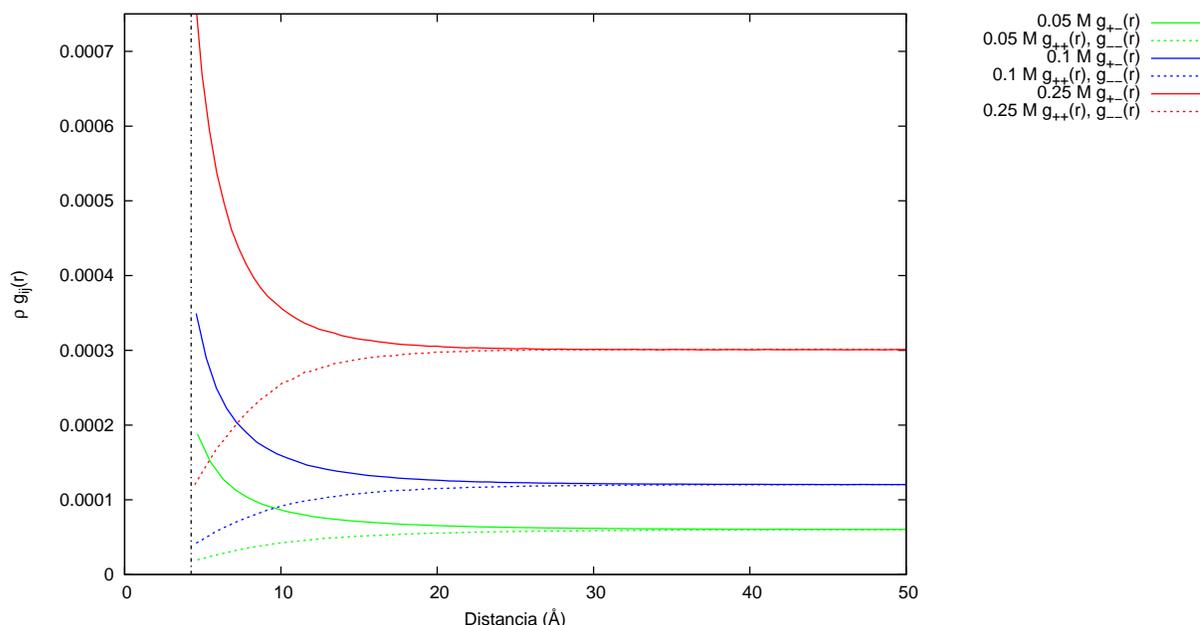


Figura 4.3: Funciones de distribución radial multiplicada por la densidad correspondiente para una solución de electrolitos. Se presentan los mismos casos que en la figura anterior.

son proporcionales a la energía y se obtienen tanto para repulsión como para la atracción. De acuerdo a la ecuación (1.19) la diferencia entre el área bajo las curvas (que es el la resta entre la energía total de atracción y la de repulsión) es proporcional a la energía de exceso. Tal como se pensaba el área bajo la curva de la energía de atracción es mayor que la de repulsión, por lo que el valor de la energía de exceso es negativo, asimismo el área total entre las dos curvas se va haciendo más grande entre mayor sea la concentración por lo que se reafirma que el comportamiento del valor de la energía se debe a que alrededor de un ion central se tienen relativamente más iones del signo opuesto, además de que entre mayor sea la concentración los iones se van acercando más al ion central y por lo tanto la interacción entre estos es más fuerte. De esta manera se ve que la energía de exceso siempre tiene un valor negativo y que va haciéndose más negativo al ir aumentando la concentración.

En cuanto a los resultados obtenidos para la energía de exceso se puede ver en la tablas y figuras correspondientes, para soluciones de electrolitos $+1 : -1$ en la concentración estudiada aquí (desde 1×10^{-4} a 1.5 mol dm^{-3}), todas las diferentes técnicas de simulación y la cerradura

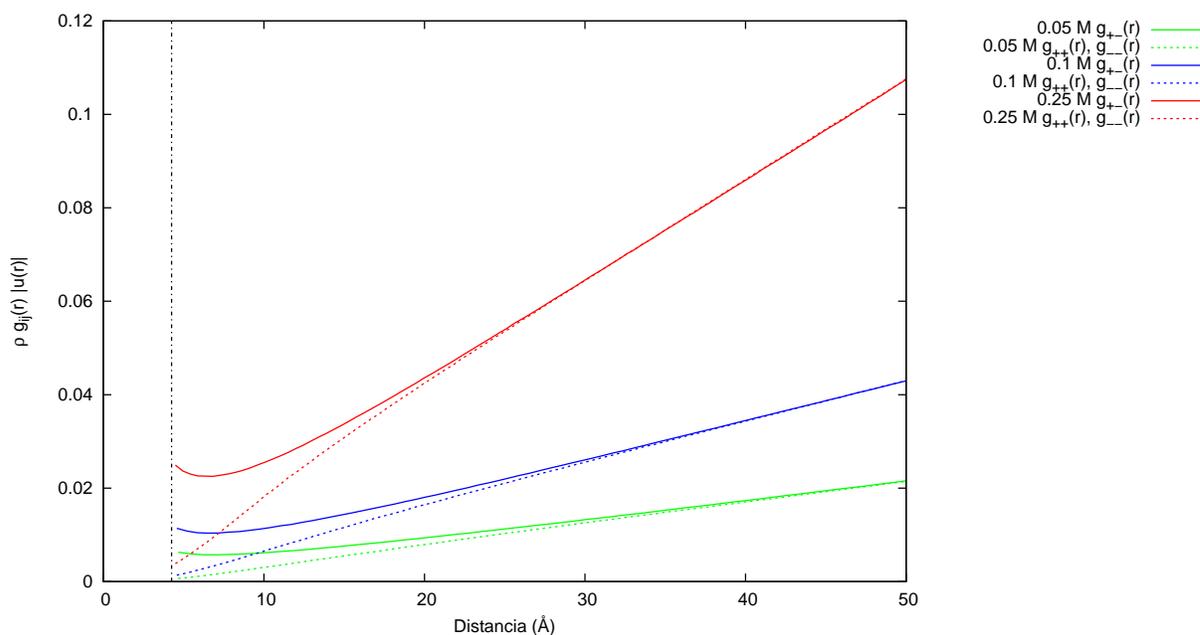


Figura 4.4: Funciones de distribución radial multiplicada por la densidad correspondiente para una solución de electrolitos. Se presentan los mismos casos que en la figura anterior.

HNC se comportan de manera similar, dando resultados muy cercanos entre si para la energía de exceso.

En la figura (4.5) se ve el logaritmo del coeficiente de actividad medio graficado contra la concentración de la solución, en esta se ve un comportamiento más complejo que el de la energía. Primero el logaritmo del coeficiente de actividad (que es igual al potencial químico de exceso) cuando la concentración es muy baja tiende a cero, ya que este es el valor del potencial químico de exceso de una disolución infinita. Al ir aumentando la concentración, el potencial químico disminuye y se va haciendo más negativo con una pendiente similar a la descrita por la teoría de Debye-Hückel, posteriormente se llega a una concentración donde el potencial químico tiene un valor mínimo y a partir de este punto el potencial químico empieza ahora a aumentar mientras la solución se va acercando al punto saturación. Este punto de inflexión no está descrito por la teoría de Debye-Hückel ya que en esta se considera a los iones como cargas puntuales (sin volumen de exclusión) y solo puede describir correctamente el comportamiento del potencial químico de exceso en concentraciones muy bajas, donde este es

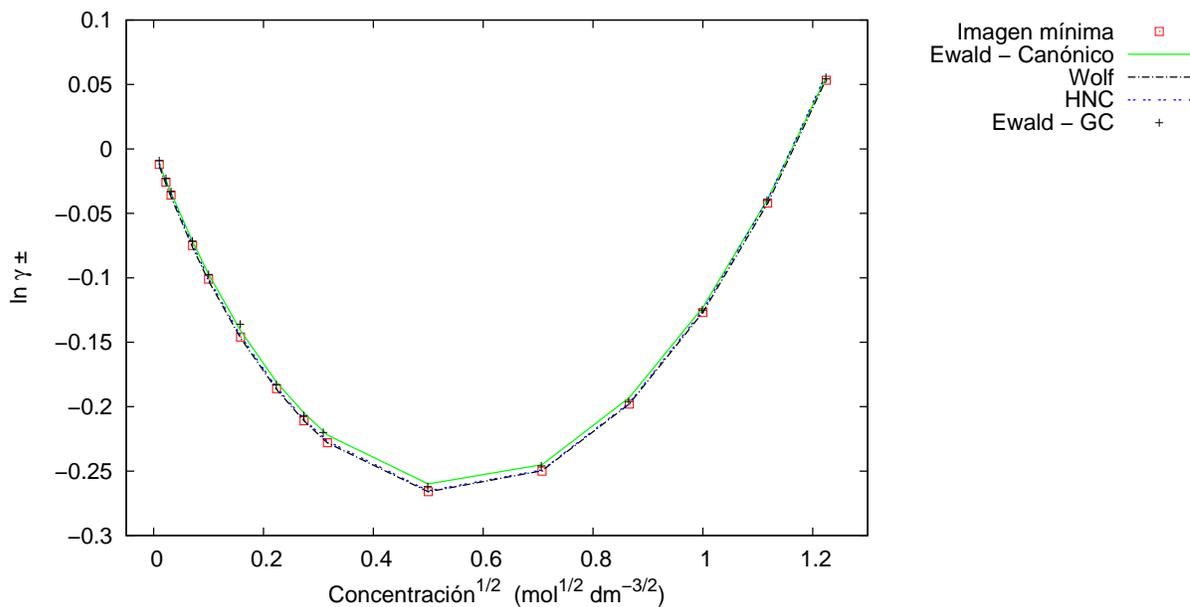


Figura 4.5: $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

causado únicamente por las interacciones electrostáticas. Al ir aumentándose la concentración el potencial de esferas duras va tomando importancia por lo que el potencial químico final se da por un balance entre las fuerzas electrostáticas y el potencial de esferas duras.

Durante las simulaciones en ensamble Canónico el potencial químico se calcula por medio del método de Widom realizando inserciones de partículas y calculando la exponencial del cambio en la energía debido a tales inserciones, el valor final del potencial químico de exceso está dado por la ecuación (2.22). Cuando la concentración es baja el cambio en la energía es en promedio muy pequeño porque la separación entre la partícula insertada y el resto de partículas es relativamente alta y por lo mismo las interacciones entre ellas no son tan fuertes. Al ir incrementando la concentración, el cambio promedio en la energía tiende a hacerse más negativo al disminuirse la separación entre partículas y por lo tanto el potencial químico de exceso disminuye. Sin embargo, a mayores concentraciones hay más movimientos de partículas que son rechazados porque la partícula insertada se traslapa con alguna del sistema y estas inserciones también son contadas en el promedio y en estas la exponen-

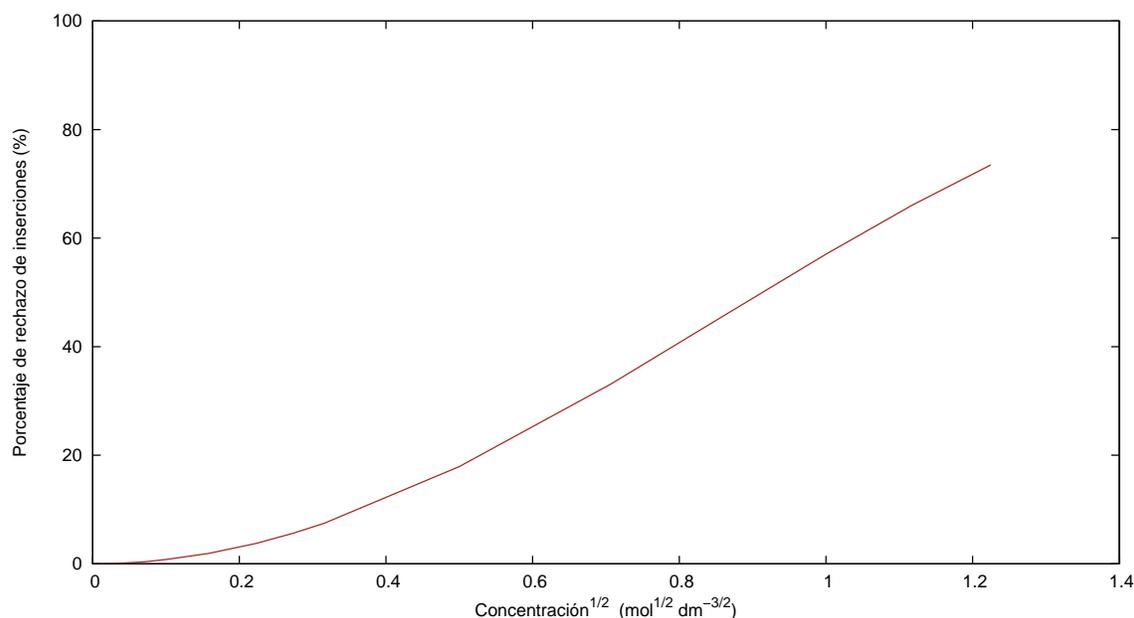


Figura 4.6: Porcentaje de inserciones aceptadas dependiendo de la molaridad para un electrolito con cargas $z_+ = z_- = 1$, diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14$. Se insertaban en cada ocasión dos iones de carga contraria, si hay traslape de cualquiera de estos con alguna partícula o entre ellos mismos, debido al potencial de esferas duras la exponencial del cambio de energía se vuelve uno.

cial toma el valor de cero, por lo que entre mayor sea el número de inserciones rechazadas más disminuye el valor del potencial químico. Esto se puede ver en la figura (4.6), donde se muestra el porcentaje de rechazos y en la figura (4.7) en la que se muestran resultados del método de Widom pero promediando solo sobre las inserciones aceptadas, al hacer este tipo de promedio se esta quitando de cierta forma el potencial de esferas duras, lo que sería un caso cercano al de considerar los iones como si no tuvieran volumen. Los resultados obtenidos al promediar de esta manera tienen una gran similitud a lo predicho en la teoría de Debye-Hückel, donde los iones carecen de un potencial de esferas duras y potencial químico siempre disminuye al ir aumentando la concentración. Al examinar los resultados obtenidos del potencial químico a través del método de Widom (promediando las inserciones con traslape) se puede ver la influencia del potencial de esferas duras obteniendo resultados reales, confirmando así que el comportamiento del potencial químico está dados por el balance que

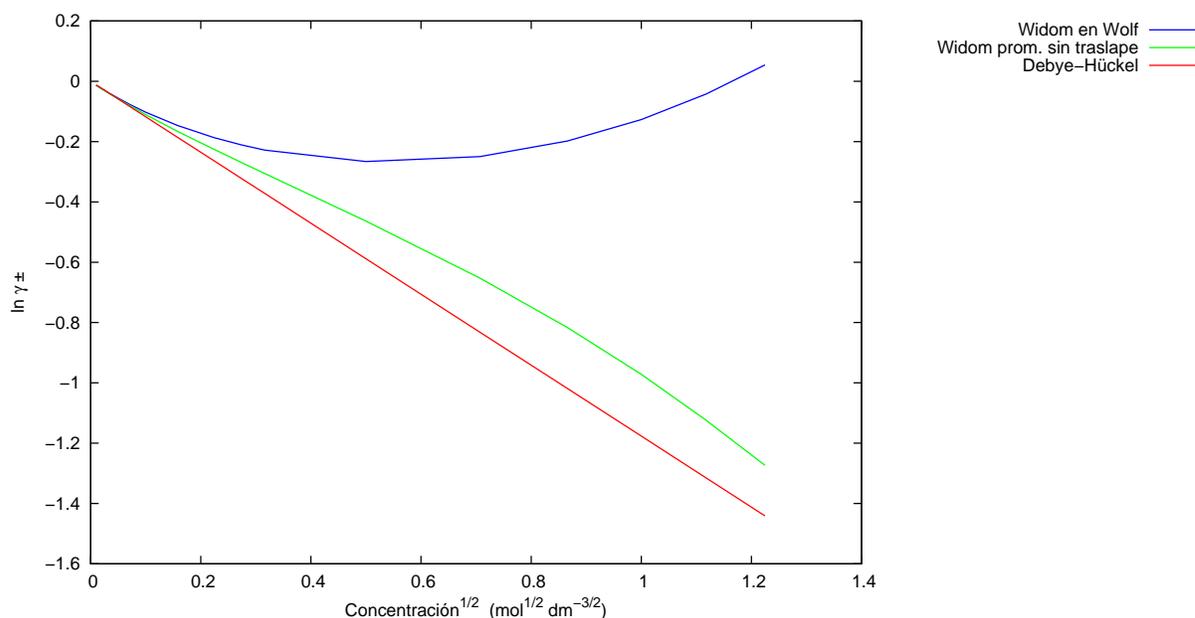


Figura 4.7: Comparación entre los resultados obtenidos por el método de Widom si el promedio se hace sobre el número total de inserciones y cuando solo se toman en cuenta las inserciones sin traslape, cuando se considera este último caso el comportamiento del potencial químico de exceso se parece mucho al descrito por la teoría de Debye-Hückel.

se da entre las interacciones electrostáticas y el potencial de esferas duras.

En cuanto a los resultados obtenidos, como se mencionó anteriormente, uno de los principales objetivos de este trabajo es probar la validez de la ecuación HVB para el cálculo de coeficientes de actividad (ec. 1). Para esto primero se revisó la consistencia termodinámica de HNC (dentro del intervalo de concentraciones estudiado y solo para el cálculo de coeficientes de actividad) por medio de comparar los coeficientes de actividad media obtenidos mediante la ecuación de Gibbs–Duhem con aquellos obtenidos directamente con HVB. Los resultados calculados con Gibbs–Duhem se encuentran en las tablas de resultados como $\gamma_{\pm, \text{GD}}$. Puede observarse que los dos resultados concuerdan entre ellos muy bien y aunque es nuestra impresión que los coeficientes de actividad calculados *via* Gibbs–Duhem se encuentran ligeramente más cercanos a los datos de MC que aquellos calculados por medio de la ecuación HVB, las diferencias son pequeñas, por ejemplo, se tiene una diferencia máxima entre ambas de casi

0.7% en la concentración máxima, por lo que muy probablemente este dentro del margen de las incertidumbres experimentales con lo que se puede asumir que ambas son iguales dentro de este rango de concentraciones.

Con respecto a la comparación con simulaciones los valores obtenidos por HNC al compararse con los de las simulaciones no se ven diferencias significativas entre los resultados, por lo que se puede decir que HVB es válida para este tipo de soluciones de electrolitos en la concentración estudiada.

Al analizar las simulaciones MC, en el único caso donde se notan mayores diferencias es con los resultados de la simulación hecha en ensamble canónico con Ewald que a concentraciones medias (0.025 a 0.75 M) entrega resultados sistemáticamente más altos. Sin embargo, los resultados de esta concuerdan con el resto con una variación máxima en algunos puntos de alrededor del 5% y este porcentaje de diferencia está dentro de la suma de las incertidumbres numéricas de cada uno de los cálculos y al ser este el error puntual máximo el error de la función con respecto al de las demás simulaciones debe ser menor al 5% por lo que no se percibe ninguna anomalía notable. Con todo esto se concluye que los resultados obtenidos del coeficiente de actividad con las diferentes técnicas son esencialmente iguales dentro de las características de este caso.

En la figura (4.8) se observa el coeficiente osmótico restado a la unidad, el comportamiento de este coeficiente osmótico tiene un comportamiento similar al de actividad aunque cuando se tiene una disolución infinita su valor tiende a uno. Primero se tiene a concentraciones bajas un valor cercano a uno, al ir aumentando la concentración su valor disminuye hasta llegar un mínimo para luego aumentar mientras la solución se acerca a la saturación. Ya que en las simulaciones el solvente se toma como un dieléctrico continuo, el coeficiente osmótico, que mide la desviación de la idealidad del solvente, no se puede obtener directamente por medio de las simulaciones, por lo que se utiliza la ecuación 2.17 para su cálculo. En esta ecuación se ve que el valor de $1 - \Phi$ depende principalmente de un tercio de la energía y la suma de las multiplicaciones entre las densidades y su valor de contacto. Al analizarla un poco se puede notar que al final el término que contiene la energía termina siendo positivo y la suma tiene

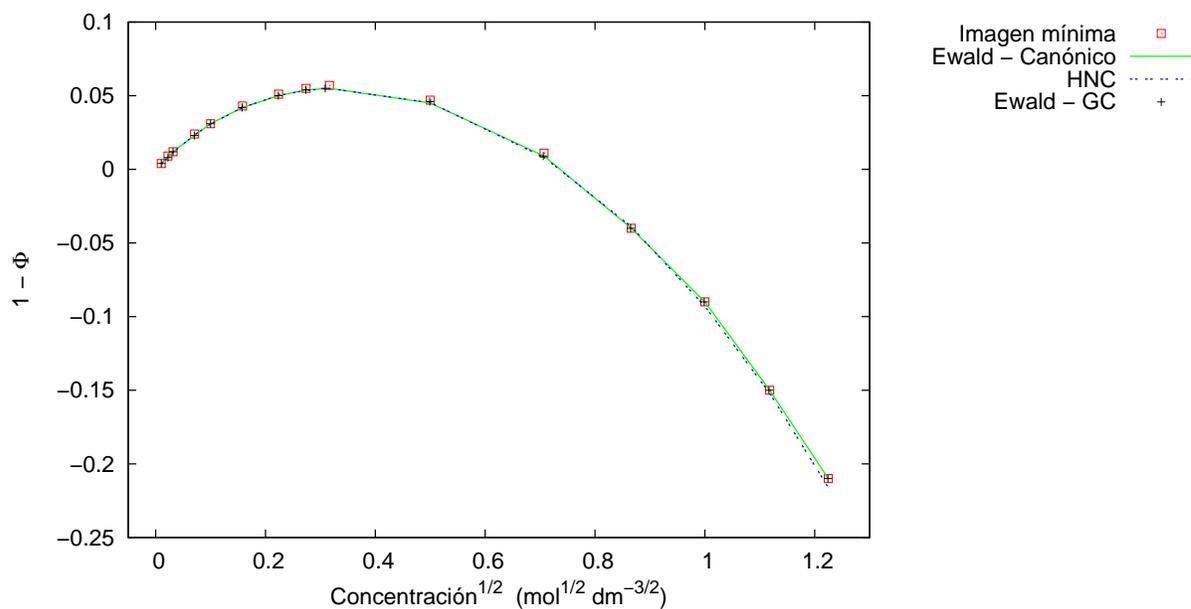


Figura 4.8: $1 - \Phi$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

signo negativo. A concentraciones muy bajas ambos términos son muy pequeños por lo que el valor del coeficiente tiende a cero, lo cual encaja con el valor de la disolución infinita ($\Phi = 1$), a partir de ahí el término de la energía que a concentraciones bajas es mucho mayor que la sumatoria domina por lo que el coeficiente osmótico al principio tiende a aumentar tal como lo hace la energía; sin embargo, al aumentar la concentración el término de la sumatoria crece más rápido y empieza a ser importante causando un punto máximo a partir del cual el coeficiente osmótico decrece y se hace negativo.

De los resultados obtenidos por los diferentes vías se observa lo mismo que para las otras variables termodinámicas, los resultados son esencialmente iguales por lo que el uso de cualquiera de las técnicas es válido para el cálculo del coeficiente osmótico dentro de las características estudiadas. A continuación se presentan las tablas con todos los resultados obtenidos para este caso.

Tabla 4.1: La energía interna de exceso reducida, $\beta E^{\text{ex}}/N$, el logaritmo del coeficiente de actividad media, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , obtenidos por medio de GCMC, HNC (ecuaciones 1.19, 1, y 1.65), y MSA (1.6) para el modelo de electrolitos $+1 : -1$. $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	GCMC			HNC			MSA		
	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm, \text{HVB}}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ
$9.972 \cdot 10^{-5}$	$-1.202 \cdot 10^{-2}$	$-9.21 \cdot 10^{-3}$	0.996	$-1.147 \cdot 10^{-2}$	$-1.14 \cdot 10^{-2}$	0.996	$-1.156 \cdot 10^{-2}$	$-1.15 \cdot 10^{-2}$	0.966
$4.986 \cdot 10^{-4}$	$-2.605 \cdot 10^{-2}$	$-2.30 \cdot 10^{-2}$	0.992	$-2.568 \cdot 10^{-2}$	$-2.54 \cdot 10^{-2}$	0.992	$-2.542 \cdot 10^{-2}$	$-2.52 \cdot 10^{-2}$	0.992
$9.973 \cdot 10^{-4}$	$-3.620 \cdot 10^{-2}$	$-3.32 \cdot 10^{-2}$	0.988	$-3.599 \cdot 10^{-2}$	$-3.53 \cdot 10^{-2}$	0.989	$-3.551 \cdot 10^{-2}$	$-3.51 \cdot 10^{-2}$	0.989
$4.982 \cdot 10^{-3}$	$-7.707 \cdot 10^{-2}$	$-7.15 \cdot 10^{-2}$	0.977	$-7.708 \cdot 10^{-2}$	$-7.43 \cdot 10^{-2}$	0.977	$-7.556 \cdot 10^{-2}$	$-7.36 \cdot 10^{-2}$	0.977
$9.964 \cdot 10^{-3}$	-0.1053	$-9.74 \cdot 10^{-2}$	0.969	-0.1055	-0.100	0.969	-0.1032	$-9.93 \cdot 10^{-2}$	0.970
$2.477 \cdot 10^{-2}$	-0.1559	-0.136	0.958	-0.1562	-0.145	0.958	-0.1526	-0.143	0.959
$4.982 \cdot 10^{-2}$	-0.2066	-0.183	0.950	-0.2070	-0.185	0.950	-0.2026	-0.183	0.950
$7.473 \cdot 10^{-2}$	-0.2413	-0.207	0.946	-0.2416	-0.210	0.946	-0.2368	-0.208	0.947
$9.528 \cdot 10^{-2}$	-0.2636	-0.220	0.945	-0.2641	-0.224	0.945	-0.2591	-0.222	0.946
0.2490	-0.3656	-0.262	0.954	-0.3662	-0.265	0.955	-0.3610	0.262	0.955
0.4980	-0.4511	-0.246	0.991	-0.4521	-0.250	0.991	-0.4465	-0.245	0.993
0.7480	-0.5062	-0.196	1.04	-0.5070	-0.197	1.04	-0.5004	-0.190	1.04
0.9976	-0.5472	-0.125	1.09	-0.5477	-0.126	1.09	-0.5399	-0.116	1.10
1.247	-0.5800	$-4.00 \cdot 10^{-2}$	1.15	-0.5805	$-4.03 \cdot 10^{-2}$	1.15	-0.5711	$-2.75 \cdot 10^{-2}$	1.12
1.498	-0.6078	$5.44 \cdot 10^{-2}$	1.21	-0.6084	$5.84 \cdot 10^{-2}$	1.22	-0.5970	$7.25 \cdot 10^{-2}$	1.22

Tabla 4.2: La energía interna de exceso reducida, $\beta E^{\text{ex}}/N$, el logaritmo del coeficiente de actividad media, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , obtenidos usando el ensamble canónico Monte Carlo (imagen mínima, suma de Ewald), y HNC (ecuaciones 2 y 1) para $\ln \gamma_{\pm}$ para el modelo de electrolitos $+1 : -1$. $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	MC						HNC					
	Imagen mínima			Ewald			Wolf					
	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm, \text{HVB}}$	$\ln \gamma_{\pm, \text{GD}}$	Φ
0.0001	-0.01182	-0.0120	0.996	-0.0119	-0.0115	0.996	-0.0135	-0.0134	-0.0115	-0.0114	0.0000	0.9962
0.0005	-0.02611	-0.0258	0.991	-0.0262	-0.0244	0.992	-0.0277	-0.0274	-0.0257	-0.0254	0.0000	0.9917
0.0010	-0.03651	-0.0358	0.988	-0.0363	-0.0340	0.988	-0.0380	-0.0374	-0.0360	-0.0354	0.0000	0.9885
0.0050	-0.07771	-0.0750	0.976	-0.0773	-0.0719	0.977	-0.0791	-0.0764	-0.0772	-0.0744	-0.0748	0.9766
0.0100	-0.1062	-0.101	0.969	-0.1057	-0.0972	0.969	-0.1075	-0.1024	-0.1057	-0.1005	-0.1010	0.9692
0.0250	-0.1574	-0.146	0.957	-0.1568	-0.141	0.958	-0.1585	-0.1468	-0.1568	-0.1450	-0.1458	0.9580
0.0500	-0.2079	-0.186	0.949	-0.2071	-0.181	0.950	-0.2089	-0.1866	-0.2073	-0.1852	-0.1860	0.9498
0.0750	-0.2424	-0.211	0.945	-0.2416	-0.205	0.946	-0.2434	-0.2111	-0.2419	-0.2098	-0.2106	0.9464
0.1000	-0.2694	-0.228	0.943	-0.2685	-0.222	0.945	-0.2701	-0.2281	-0.2687	-0.2267	-0.2275	0.9451
0.2500	-0.3673	-0.266	0.953	-0.3664	-0.260	0.955	-0.3679	-0.2661	-0.3667	-0.2653	-0.2662	0.9547
0.5000	-0.4533	-0.250	0.989	-0.4519	-0.245	0.991	-0.4538	-0.2497	-0.4526	-0.2492	-0.2500	0.9918
0.7500	-0.5081	-0.198	1.04	-0.5067	-0.193	1.04	-0.5084	-0.1979	-0.5073	-0.1970	-0.1976	1.039
1.0000	-0.5491	-0.127	1.09	-0.5475	-0.123	1.09	-0.5607	-0.1268	-0.5481	-0.1252	-0.1257	1.093
1.2500	-0.5821	-0.042	1.15	-0.5802	-0.039	1.15	-0.5822	-0.0421	-0.5809	-0.0393	-0.0393	1.152
1.5000	-0.6099	0.0533	1.21	-0.6079	0.056	1.21	-0.6099	0.0542	-0.6084	0.0584	0.0588	1.216

(b) $z_+ = -z_- = 1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$.

Para este caso se calcularon la energía interna de exceso, $\beta E^{ex}/N$, el potencial químico de exceso, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , para una solución de electrolitos con cargas $z_+ = -z_- = 1$ y con diámetros $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ dentro de un intervalo de concentraciones que va desde $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a 1.5 mol dm^{-3} . Los resultados se presentan en las figuras (4.9), (4.10) y (4.11), además de en las tablas (4.3) y (4.4).

Este caso se realizó con el fin de poder observar qué tanto la asimetría en tamaño de los iones influye en el comportamiento de los diferentes métodos utilizados los resultados obtenidos por estos. A pesar de que la asimetría no es alta, ya que la razón entre radios $\sigma_+/\sigma_- = 1.5$, dentro de las sales reales con cargas +1:-1 la razón de diámetros es menor o de alrededor de este valor. A continuación se presentan las gráficas con los resultados.

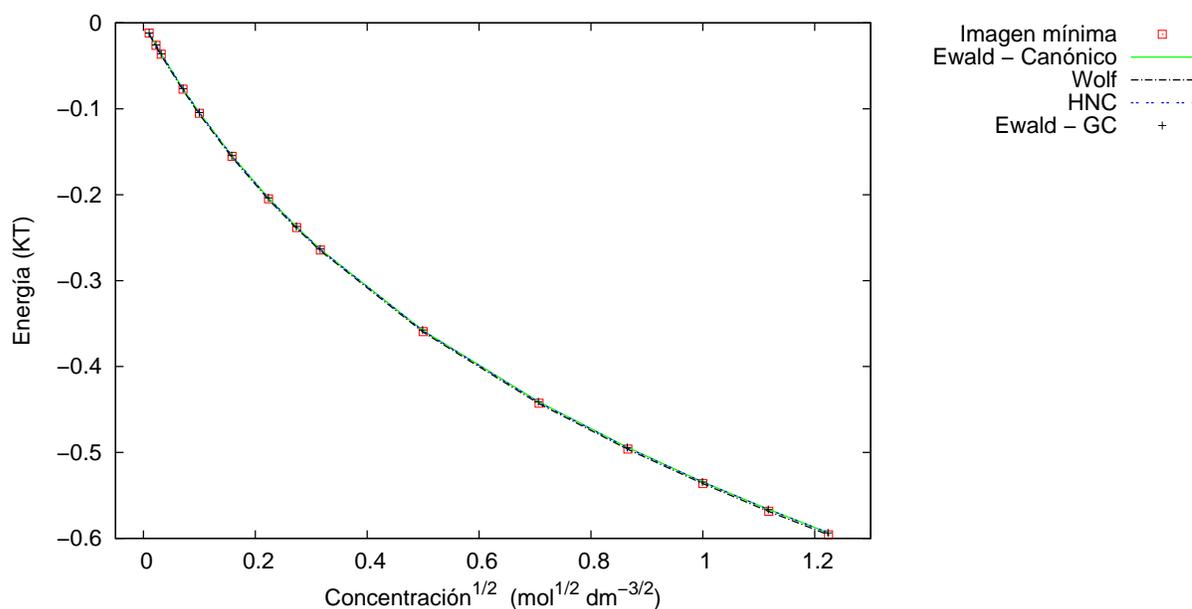


Figura 4.9: $\beta E^{ex}/N$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos +1 : -1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

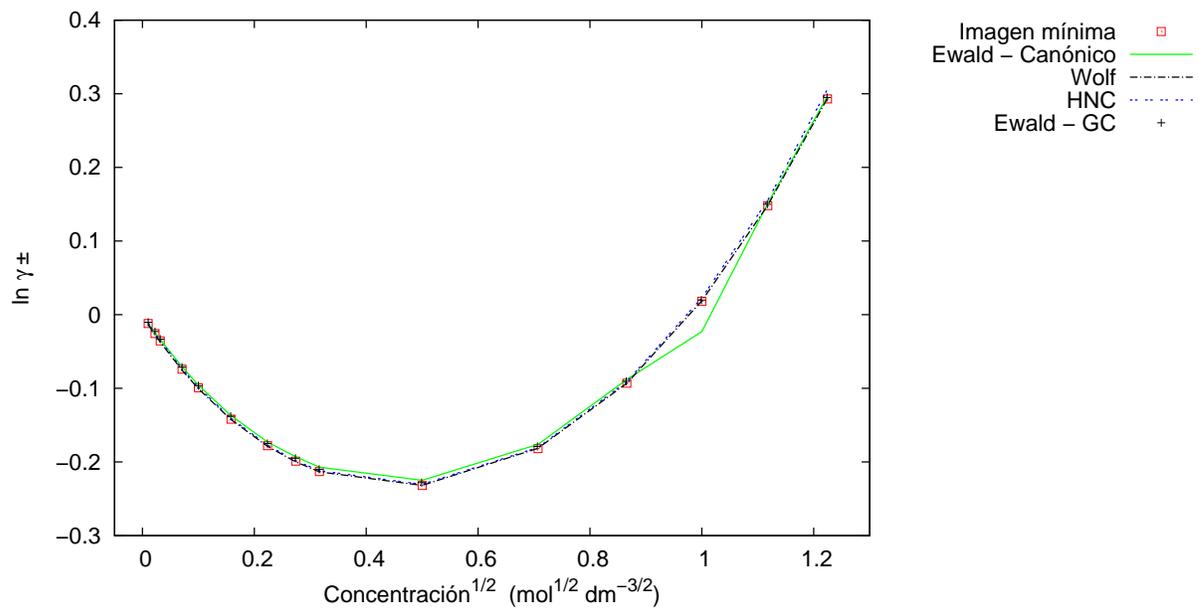


Figura 4.10: $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos +1 : -1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

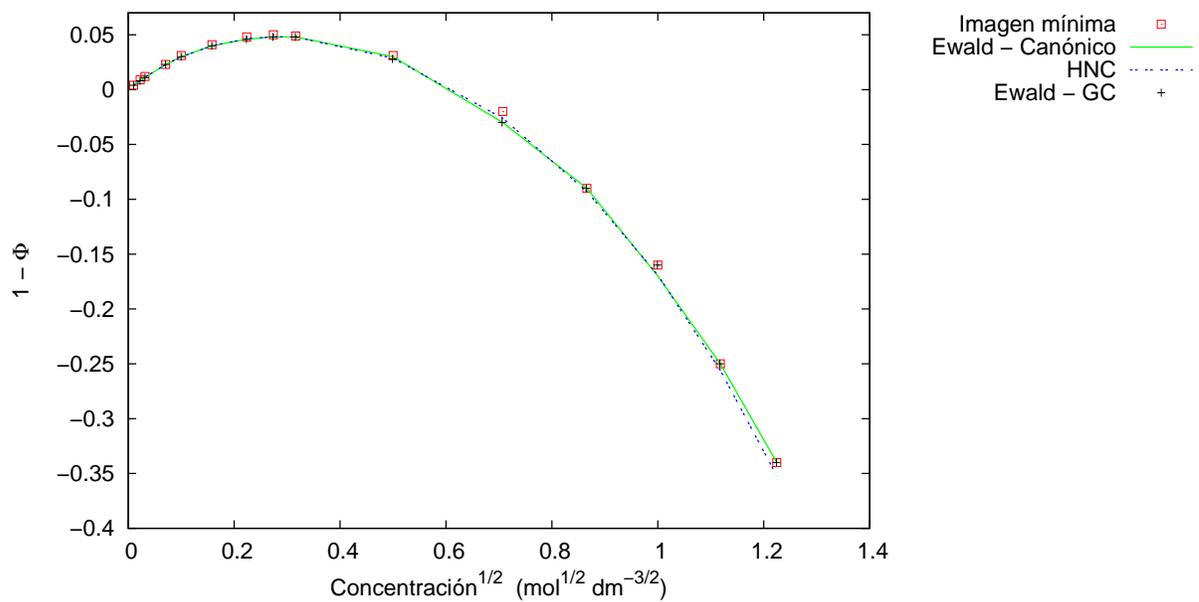


Figura 4.11: $1 - \Phi$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos +1 : -1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

Al observar los resultados las conclusiones son análogas al caso (a): Los datos obtenidos por medio de las diferentes técnicas son consistentes entre si para las tres cantidades termodinámicas estudiadas y a partir de esto se puede ver que con todas las técnicas utilizadas los resultados son aceptables. Resulta interesante el hecho de que la presencia de asimetría en tamaño de los iones considerada, no modifica drásticamente el comportamiento y buen desempeño tanto de las simulaciones como de HNC dentro del intervalo de concentraciones estudiado. En las tablas de las páginas siguientes se presentan más detalladamente los resultados obtenidos.

Tabla 4.3: Igual que tabla (4.1), pero para $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	GCMC			HNC			MSA		
	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm, \text{HVB}}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ
$9.984 \cdot 10^{-5}$	$-1.185 \cdot 10^{-2}$	$-1.04 \cdot 10^{-2}$	0.996	$-1.146 \cdot 10^{-2}$	$-1.14 \cdot 10^{-2}$	0.996	$-1.156 \cdot 10^{-2}$	$-1.15 \cdot 10^{-2}$	0.966
$4.986 \cdot 10^{-4}$	$-2.571 \cdot 10^{-2}$	$-2.29 \cdot 10^{-2}$	0.992	$-2.562 \cdot 10^{-2}$	$-2.52 \cdot 10^{-2}$	0.992	$-2.538 \cdot 10^{-2}$	$-2.51 \cdot 10^{-2}$	0.992
$9.977 \cdot 10^{-4}$	$-3.600 \cdot 10^{-2}$	$-3.33 \cdot 10^{-2}$	0.989	$-3.586 \cdot 10^{-2}$	$-3.52 \cdot 10^{-2}$	0.989	$-3.543 \cdot 10^{-2}$	$-3.50 \cdot 10^{-2}$	0.989
$4.987 \cdot 10^{-3}$	$-7.647 \cdot 10^{-2}$	$-7.12 \cdot 10^{-2}$	0.977	$-7.655 \cdot 10^{-2}$	$-7.34 \cdot 10^{-2}$	0.977	$-7.522 \cdot 10^{-2}$	$-7.28 \cdot 10^{-2}$	0.977
$9.973 \cdot 10^{-3}$	-0.1044	$-9.66 \cdot 10^{-2}$	0.970	-0.1045	$-9.06 \cdot 10^{-2}$	0.970	-0.1026	$-9.77 \cdot 10^{-2}$	0.970
$2.491 \cdot 10^{-2}$	-0.1544	-0.138	0.960	-0.1545	-0.141	0.960	-0.1517	-0.139	0.960
$4.985 \cdot 10^{-2}$	-0.2036	-0.175	0.954	-0.2038	-0.177	0.954	-0.2004	-0.176	0.954
$7.471 \cdot 10^{-2}$	-0.2370	-0.195	0.952	-0.2374	-0.198	0.952	-0.2338	-0.197	0.952
$9.972 \cdot 10^{-2}$	-0.2632	-0.210	0.952	-0.2590	-0.210	0.952	-0.2599	-0.210	0.952
0.2490	-0.3575	-0.228	0.972	-0.3582	-0.231	0.971	-0.3550	0.229	0.972
0.4983	-0.4409	-0.179	1.03	-0.4414	-0.181	1.03	-0.4381	-0.177	1.03
0.7481	-0.4943	$-9.05 \cdot 10^{-2}$	1.09	-0.4945	$-9.16 \cdot 10^{-2}$	1.09	-0.4904	$-8.54 \cdot 10^{-2}$	1.10
0.9984	-0.5343	$1.98 \cdot 10^{-2}$	1.16	-0.5342	$2.19 \cdot 10^{-2}$	1.17	-0.5287	$3.01 \cdot 10^{-2}$	1.17
1.248	-0.5665	0.150	1.25	-0.5662	0.154	1.25	-0.5589	0.163	1.26
1.498	-0.5936	0.295	1.34	-0.5932	0.306	1.35	-0.5839	0.313	1.35

Tabla 4.4: Igual que tabla (4.2), pero para $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ (No se presenta $\ln \gamma_{\pm, \text{GD}}$).

$c / \text{mol dm}^{-3}$	MC						HNC				
	Imagen mínima			Ewald			Wolf				
	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm, \text{HVB}}$	Φ
0.0001	-0.01181	-0.012	0.996	-0.012	-0.0115	0.996	-0.0134	-0.0134	-0.01147	-0.0114	0.9962
0.0005	-0.02611	-0.0257	0.991	-0.0259	-0.0245	0.992	-0.0276	-0.0273	-0.02565	-0.0253	0.9917
0.0010	-0.03641	-0.0356	0.988	-0.0363	-0.0338	0.989	-0.0379	-0.0372	-0.0359	-0.0352	0.9886
0.0050	-0.07711	-0.074	0.977	-0.0767	-0.0708	0.977	-0.0785	-0.0754	-0.07664	-0.0735	0.9771
0.0100	-0.1052	-0.0993	0.969	-0.1048	-0.0957	0.97	-0.1065	-0.1005	-0.1047	-0.0987	0.9701
0.0250	-0.1553	-0.142	0.959	-0.1547	-0.137	0.96	-0.1565	-0.1425	-0.1548	-0.1408	0.96
0.0500	-0.2047	-0.178	0.952	-0.2039	-0.173	0.954	-0.2057	-0.1788	-0.204	-0.1773	0.9536
0.0750	-0.2383	-0.199	0.95	-0.2376	-0.193	0.952	-0.2393	-0.1999	-0.2377	-0.1984	0.9518
0.1000	-0.2644	-0.213	0.951	-0.2637	-0.207	0.952	-0.2653	-0.2135	-0.2638	-0.2119	0.9521
0.2500	-0.3594	-0.232	0.969	-0.3582	-0.225	0.97	-0.3600	-0.2319	-0.3586	-0.2305	0.9714
0.5000	-0.4428	-0.182	1.02	-0.4413	-0.176	1.03	-0.4433	-0.1814	-0.4418	-0.1804	1.026
0.7500	-0.4961	-0.0931	1.09	-0.4944	-0.088	1.09	-0.4965	-0.0932	-0.4948	-0.0908	1.093
1.0000	-0.5362	0.0182	1.16	-0.5343	-0.023	1.17	-0.5363	0.0188	-0.5345	0.0227	1.169
1.2500	-0.5685	0.148	1.25	-0.5664	0.151	1.25	-0.5687	0.1486	-0.5665	0.1555	1.256
1.5000	-0.5959	0.293	1.34	-0.5936	0.297	1.34	-0.5959	0.2939	-0.5935	0.3064	1.352

(c) $z_+ = -z_- = 2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

Para este caso, como en los anteriores, se calculan los valores de la energía interna de exceso, $\beta E^{\text{ex}}/N$, el potencial químico de exceso, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , para una solución de electrolitos con cargas $z_+ = -z_- = 2$ y con diámetros $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.35 \text{ \AA}$ dentro de un intervalo de concentraciones que va desde $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a 1.5 mol dm^{-3} . Los resultados se presentan en las figuras (4.12), (4.14) y (4.16) y en las tablas (4.5) y (4.6).

En la figura (4.12) se muestran los resultados para la energía de exceso, lo primero que se observa es que al contrario de los dos casos anteriores, donde la diferencia entre los resultados era tan pequeña que las curvas graficadas se traslapaban entre si, ahora las diferencias son más marcadas visualmente, especialmente para dos casos: HNC y Wolf. Con HNC a concentraciones bajas (menores a 0.1 M aproximadamente) se tienen valores relativamente más altos que el resto. Si se toma Ewald canónico como referencia se tiene un error puntual

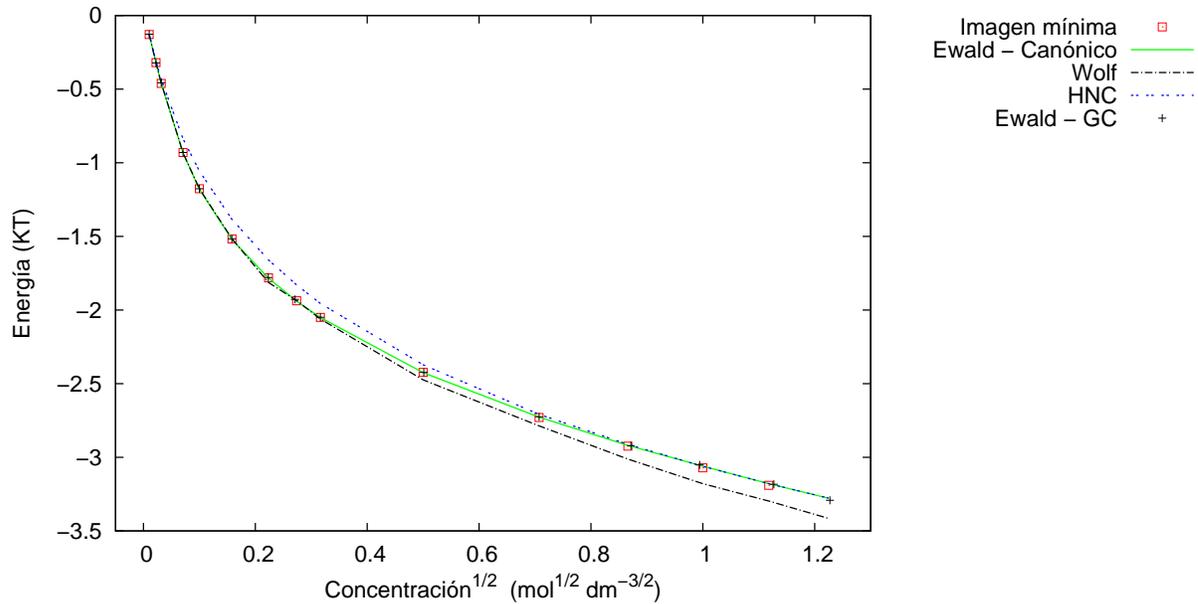


Figura 4.12: $\beta E^{\text{ex}}/N$ como función de la raíz de la concentración para una solución de electrolitos $+2 : -2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

cercano al 10% para un par de concentraciones; sin embargo, si se toma el error entre las dos funciones este es de alrededor de 1% lo que es bastante aceptable. Al comparar Wolf con respecto a Ewald, la diferencia entre resultados va aumentando con respecto a la concentración y cuando se tiene 1.5 molar el error puntual es el más grande y es de alrededor de 4% sin embargo el porcentaje de error entre las dos curvas es de 3% que sigue estando dentro de la incertidumbre estadística de los métodos por lo que los resultados también son aceptables dentro de la concentración dada. Para las simulaciones donde se usa solo el método de imagen mínima para la suma de las interacciones electrostáticas, los resultados para una concentración de 1.5 mol dm^{-3} no se incluyen en las figuras ni en la tabla (4.6), ya que a partir de esta concentración se obtuvieron funciones de distribución por pares que no representan el estado físico real, por lo que este método no debe ser usado para llevar a cabo simulaciones exactas en tales condiciones.

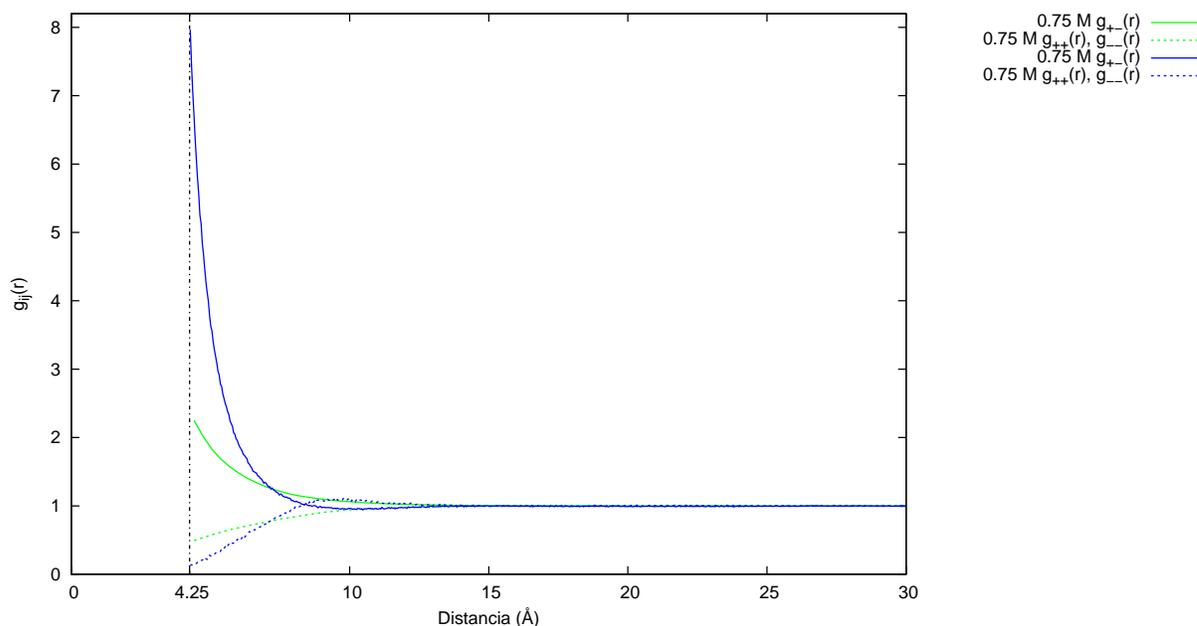


Figura 4.13: Funciones de distribución radial a una concentración de 0.75 M para una solución de electrolitos con cargas $+2 : -2$ donde $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ Å}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ Å}$. Las líneas continuas marcan las funciones de distribución entre partículas con el mismo signo (carga repulsivas) y las punteadas entre partículas de signos opuestos (cargas atractivas). La línea vertical marca la distancia que coincide con el diámetro de las partículas.

En cuanto al comportamiento de la energía con este tipo de soluciones con valencia $+2 : -2$, el valor de la misma es más negativo que en los casos de soluciones de electrolitos con valencias $+1:-1$ y esto se puede entender al comparar la función de distribución radial a una misma concentración de soluciones con los dos tipos de valencias estudiadas, tal como se muestra en la figura (4.13) donde se puede observar que las densidades locales a distancias cercanas al ion central se distancian mucho más del valor de la densidad promedio para una valencia $+2:-2$, esto se debe a que al tener una valencia mayor, las interacciones de atracción y repulsión son mas fuertes, haciendo que las partículas de signo opuesto se acerquen más al ion central y las de mismo signo se alejen. Al tenerse más partículas de carga opuesta la energía total de atracción aumenta y como se tiene el caso opuesto con la energía de repulsión la magnitud de energía total aumenta y conserva el signo negativo.

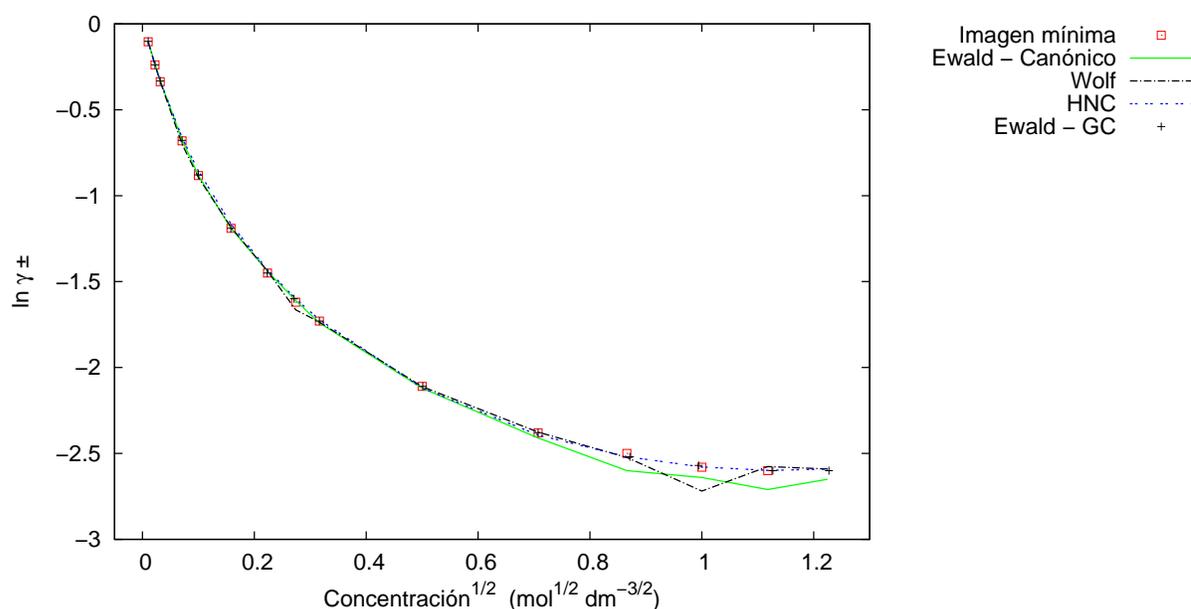


Figura 4.14: $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+2 : -2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

En la figura (4.14) se observa el potencial químico de exceso graficado contra la raíz cuadrada de la concentración. En esta gráfica a diferencia de los casos anteriores no se observa que el potencial químico empiece a subir; sin embargo, esto no significa que tal fenómeno no

sucedan si no que se necesita explorar un intervalo de concentraciones más alto. Esto se puede ver en la figura (4.15) donde se grafica el potencial químico de exceso, que por facilidad se obtuvo con MSA, en la cual se puede ver como a partir de 1.5 M el valor del coeficiente empieza a aumentar. Al analizar el número de rechazos para este caso se tiene un porcentaje de rechazos similar a la solución de electrolitos 1:1; sin embargo, el cambio en la energía al introducir las partículas extra es mayor en un factor de 4 debido a las valencias de los iones por lo que si se tiene un número de rechazos igual y cambios en la energía más grandes en las inserciones sin traslape para observar el comportamiento del caso a) se necesita tener concentraciones mayores donde potencial de esferas duras tenga más importancia y finalmente domine al término electrostático.

Al analizar los resultados se observa que estos son muy similares entre si y tomando a Ewald Gran Canónico como referencia solo se notan ciertas diferencias a altas concentraciones con el método de Wolf y Ewald Canónico. Al comparar contra el método de Wolf solo se observan diferencias notables en un punto (1.0 M), donde el error es de alrededor de 5 %, un porcentaje que sigue estando dentro de las incertidumbres estadísticas; además de esto en el resto de los puntos los valores son casi iguales, por lo que el error entre funciones es de alrededor de 0.5 % el cual es bastante bajo. Comparando Ewald Canónico con Ewald GC a partir de 0.5 M los resultados se empiezan a separar ligeramente a partir de 0.5 M teniendo un error puntual máximo ligeramente menor a 5 % aunque con un error entre funciones de 2%. Al igual que en la energía los resultados con Imagen Mínima no se presentan para una concentración de 1.5 M.

Al calcular el coeficiente de actividad lo que más nos interesa son los resultados de HNC y de Wolf. Primeramente de HNC se puede decir que los resultados son bastante satisfactorios ya que estos a lo largo de todo el intervalo de concentraciones son esencialmente equivalentes a los de Ewald GC, por lo que no se tiene duda de la validez de esta teoría en comparación con las simulaciones dentro de los casos estudiados. Con respecto a Wolf los resultados también son positivos ya que a pesar de una diferencia puntual el error porcentual entre curvas es bastante bajo por lo que el método de Wolf resulta ser una buena alternativa al método de

Ewald.

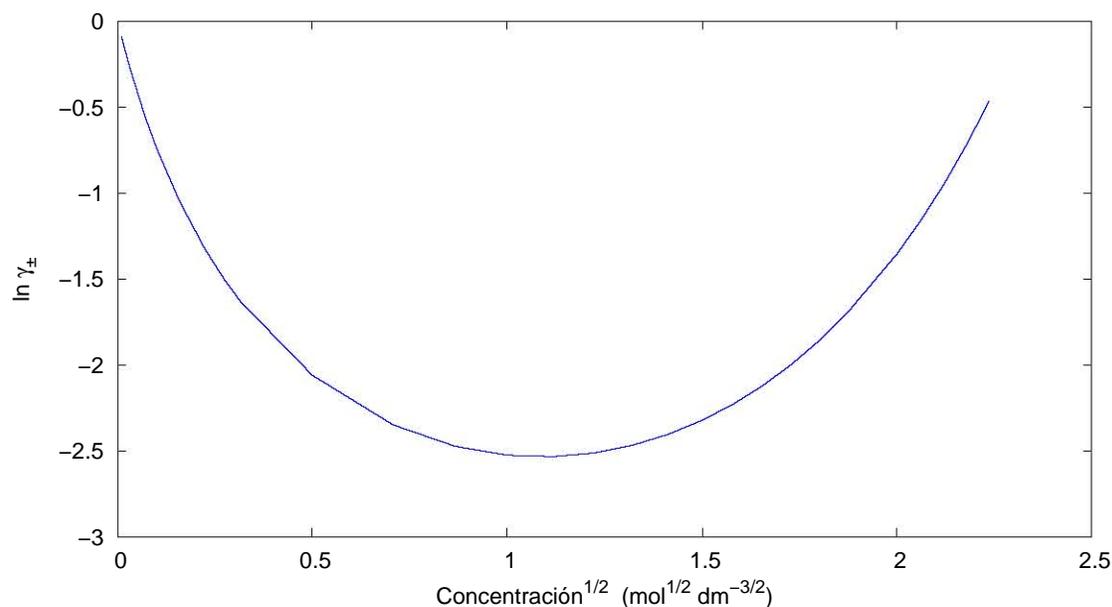


Figura 4.15: $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ obtenido por MSA hasta una concentración de 5M, para una solución de electrolitos con cargas $+2 : -2$, con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

En la figura (4.16) Se presentan los resultados del coeficiente osmótico en dependencia a la concentración. Aquí los resultados de los diferentes métodos parecen dar resultados diferentes entre si del coeficiente osmótico a partir de 0.1 M. HNC nos da valores más altos que el resto a concentraciones medias y valores más bajos a concentraciones bajas. Sin embargo, el error entre las curvas de HNC y Ewalds Canónico es de 0.1 % y entre HNC y Ewald GC de 1.8 % por lo que los resultados de HNC son bastante aceptables.

De manera interesante, al revisar todos los resultados de este caso se observa que el usar diferentes formas de tratar con las condiciones de frontera no tiene tanta influencia en los resultados del coeficiente de actividad obtenidos por el método de Widom tal como sucede con la energía interna y el coeficiente osmótico (que depende en gran parte del valor de la energía). Los resultados con HNC y Wolf son bastante buenos, aunque las simulaciones con el uso único de Imagen Mínima para concentraciones de 1.5 mol dm^{-3} los resultados dejan de

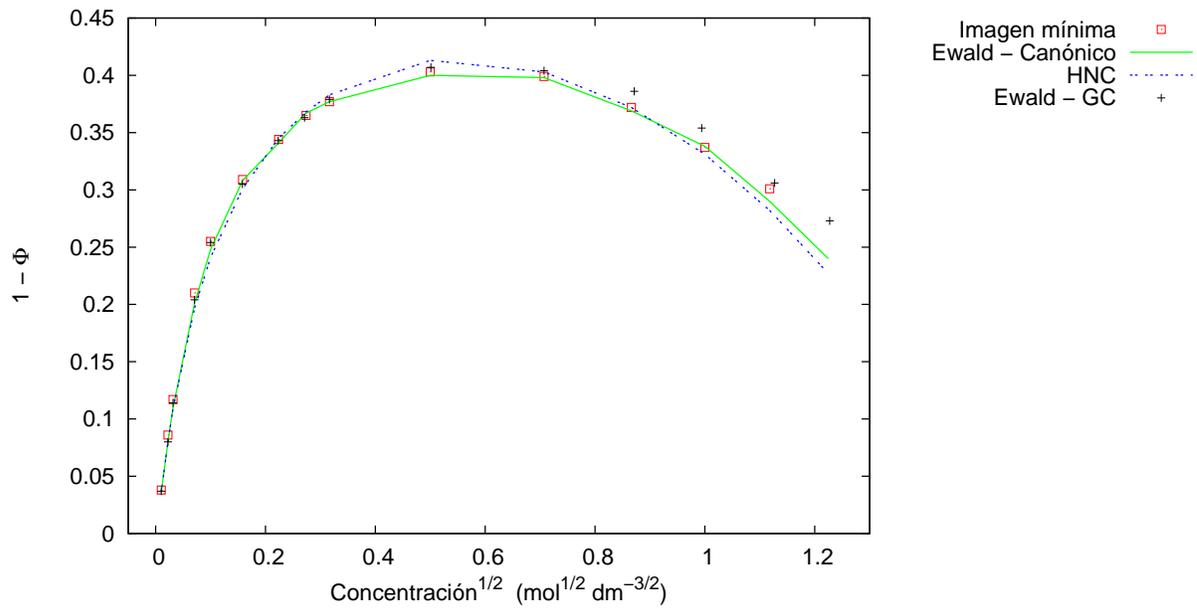


Figura 4.16: $1 - \Phi$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+2 : -2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$.

ser válidos, por lo que si se estudian concentraciones de tal magnitud o mayores, debe usarse el método de Ewald o Wolf en las simulaciones para obtener resultados correctos.

Tabla 4.5: Igual que tabla (4.1), pero para el modelo de electrolitos +2 : -2.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	GCMC			HNC			MSA		
	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm, \text{HVB}}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ
$9.980 \cdot 10^{-5}$	-0.1266	-0.102	0.963	-0.1264	-0.104	0.964	$-9.126 \cdot 10^{-2}$	$-9.12 \cdot 10^{-2}$	0.970
$5.000 \cdot 10^{-4}$	-0.3220	-0.238	0.920	-0.3095	-0.237	0.920	-0.1978	-0.198	0.936
$9.968 \cdot 10^{-4}$	-0.4572	-0.333	0.886	-0.4339	-0.331	0.891	-0.2728	-0.272	0.913
$4.982 \cdot 10^{-3}$	-0.9302	-0.678	0.796	-0.8366	-0.660	0.804	-0.5573	-0.555	0.831
$9.963 \cdot 10^{-3}$	-1.176	-0.879	0.746	-1.056	-0.855	0.759	-0.7417	-0.738	0.782
$2.493 \cdot 10^{-2}$	-1.516	-1.19	0.695	-1.384	-1.16	0.699	-1.054	-1.04	0.709
$4.979 \cdot 10^{-2}$	-1.780	-1.45	0.657	-1.658	-1.43	0.655	-1.342	-1.32	0.652
$7.345 \cdot 10^{-2}$	-1.928	-1.60	0.637	-1.821	-1.59	0.633	-1.522	-1.49	0.622
0.1000	-2.049	-1.73	0.621	-1.955	-1.72	0.617	-1.674	-1.63	0.601
0.2510	-2.423	-2.11	0.593	-2.374	-2.12	0.587	-2.163	-2.06	0.561
0.5001	-2.725	-2.38	0.596	-2.708	-2.39	0.597	-2.553	-2.35	0.575
0.7594	-2.921	-2.52	0.614	-2.918	-2.52	0.630	-2.793	-2.48	0.617
0.9885	-3.052	-2.57	0.646	-3.054	-2.58	0.667	-2.945	-2.53	0.665
1.270	-3.183	-2.60	0.694	-3.187	-2.60	0.722	-3.089	-2.53	0.732
1.506	-3.292	-2.60	0.727	-3.280	-2.59	0.774	-3.186	-2.51	0.794

Tabla 4.6: Igual que tabla (4.2), pero para el modelo de electrolitos +2 : -2 (No se presenta $\ln \gamma_{\pm, \text{GD}}$).

$c / \text{mol dm}^{-3}$	MC						HNC				
	Imagen mínima			Ewald			Wolf				
	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	$\beta E^{\text{ex}}/N$	$\ln \gamma_{\pm, \text{HVB}}$	Φ
0.0001	-0.129	-0.104	0.962	-0.128	-0.101	0.964	-0.1277	-0.1060	-0.1266	-0.1037	0.9643
0.0005	-0.320	-0.238	0.914	-0.321	-0.233	0.920	-0.3235	-0.2387	-0.3095	-0.2373	0.9198
0.0010	-0.461	-0.336	0.883	-0.460	-0.330	0.890	-0.4576	-0.3356	-0.4345	-0.3313	0.8910
0.0050	-0.930	-0.681	0.790	-0.933	-0.675	0.799	-0.9329	-0.6998	-0.8377	-0.6610	0.8033
0.0100	-1.176	-0.883	0.745	-1.181	-0.882	0.752	-1.1761	-0.8935	-1.0570	-0.8566	0.7592
0.0250	-1.517	-1.190	0.691	-1.521	-1.190	0.692	-1.5160	-1.1838	-1.3850	-1.1650	0.6989
0.0500	-1.781	-1.450	0.656	-1.784	-1.440	0.659	-1.8135	-1.4382	-1.6600	-1.4320	0.6551
0.0750	-1.937	-1.620	0.635	-1.940	-1.610	0.633	-1.9361	-1.6642	-1.8300	-1.6000	0.6318
0.1000	-2.050	-1.730	0.623	-2.051	-1.740	0.623	-2.0613	-1.7356	-1.9550	-1.7220	0.6171
0.2500	-2.423	-2.110	0.597	-2.425	-2.120	0.600	-2.4740	-2.1109	-2.3720	-2.1190	0.5873
0.5000	-2.730	-2.380	0.601	-2.727	-2.410	0.602	-2.7865	-2.3759	-2.7080	-2.3930	0.5972
0.7500	-2.924	-2.500	0.628	-2.919	-2.600	0.631	-3.0118	-2.5237	-2.9120	-2.5190	0.6283
1.0000	-3.071	-2.580	0.663	-3.060	-2.640	0.662	-3.1787	-2.7193	-3.0610	-2.5790	0.6695
1.2500	-3.190	-2.600	0.699	-3.179	-2.710	0.710	-3.2971	-2.5765	-3.1790	-2.5990	0.7179
1.5000	-	-	-	-3.278	-2.650	0.760	-3.4145	-2.5907	-3.2770	-2.5910	0.7727

4.2. Comparación entre Teorías

Al ver que HNC nos da excelentes resultados en comparación con las simulaciones, se toma esta como referencia para ver el desempeño en las mismas condiciones de otras teorías ampliamente conocidas y utilizadas (HNC, MSA, Debye-Hückel y Pitzer). Por lo que en esta sección se muestran los resultados de $\ln \gamma_{\pm}$ y $1 - \Phi$ (las desviaciones de la idealidad) y βE^{ex} obtenidos por las vías teóricas mencionadas. Cada una de estas teorías son revisadas más a profundidad en la sección (1.6) en donde se pueden encontrar las ecuaciones utilizadas para cada una de ellas en la realización de los cálculos. Los resultados son mostrados como función de la raíz cuadrada de la concentración y se obtuvieron para los tres casos de soluciones de electrolitos estudiadas y en el mismo intervalo de concentraciones que las simulaciones ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a 1.5 mol dm^{-3}).

(a) $z_+ = -z_- = 1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

Resulta claro de esta figura que la teoría de DH describe cuantitativamente la energía, el coeficiente osmótico y el de actividad del modelo de electrolitos solo hasta $c = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$. La mejora de Pitzer extiende el intervalo de validez de DH hasta 0.75 mol dm^{-3} . En contraste, MSA y HNC son igualmente buenas en todo el intervalo de concentraciones, solo a concentraciones más altas que 1.0 M es cuando HNC se comporta ligeramente mejor.

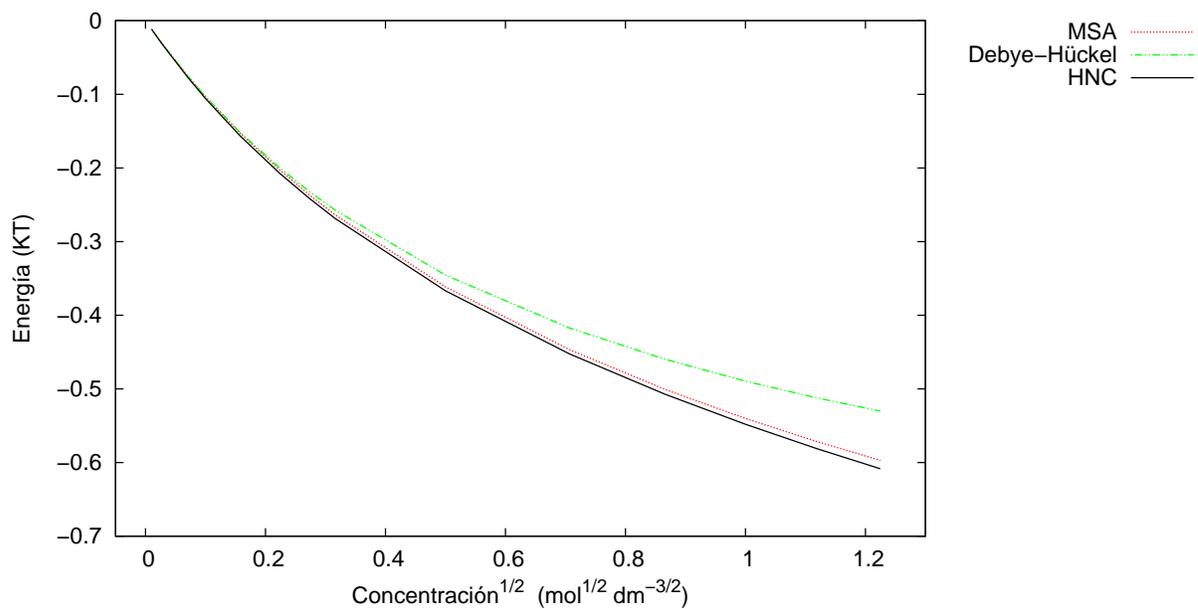


Figura 4.17: Cálculo de energía de exceso por teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

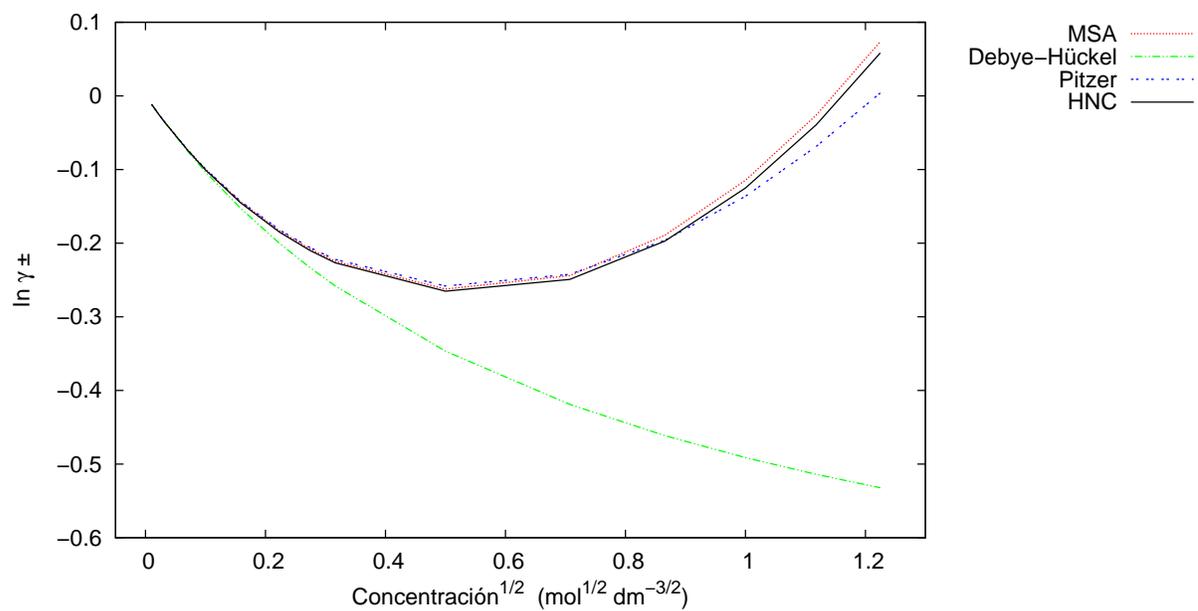


Figura 4.18: Cálculo de coeficiente de actividad medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

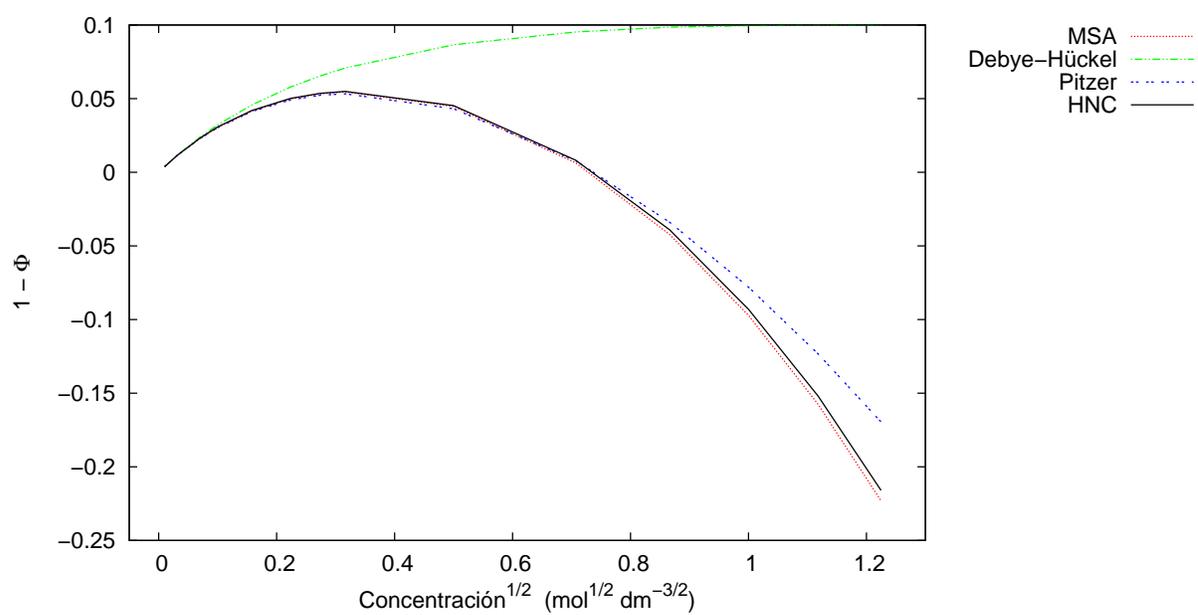


Figura 4.19: Cálculo de coeficiente osmótico medio por varias teorías - Electrolitos $+1:-1$, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

Tabla 4.7: $\beta E^{ex}/N$, $\ln \gamma_{\pm}$ y Φ , obtenidos usando MSA, DH, y Pitzer para electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

c_{el}/M	MSA			DH			Pitzer	
	$\beta E^{ex}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{ex}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ
0.0001	-0.0115	-0.0115	0.9961	-0.0115	-0.0116	0.9961	-0.0115	0.9961
0.0005	-0.0254	-0.0252	0.9917	-0.0254	-0.0255	0.9916	-0.0252	0.9917
0.0010	-0.0355	-0.0351	0.9885	-0.0355	-0.0356	0.9884	-0.0351	0.9885
0.0050	-0.0756	-0.0737	0.9768	-0.0755	-0.0757	0.9760	-0.0736	0.9769
0.0100	-0.1033	-0.0994	0.9696	-0.1029	-0.1032	0.9678	-0.0992	0.9697
0.0250	-0.1532	-0.1435	0.9584	-0.1519	-0.1524	0.9542	-0.1429	0.9587
0.0500	-0.2028	-0.1834	0.9502	-0.1999	-0.2005	0.9421	-0.1821	0.9509
0.0750	-0.2370	-0.2078	0.9467	-0.2324	-0.2331	0.9346	-0.2059	0.9477
0.1000	-0.2637	-0.2246	0.9454	-0.2573	-0.2582	0.9292	-0.2221	0.9467
0.2500	-0.3614	-0.2623	0.9553	-0.3454	-0.3466	0.9134	-0.2581	0.9569
0.5000	-0.4469	-0.2441	0.9936	-0.4174	-0.4189	0.9047	-0.2424	0.9922
0.7500	-0.5007	-0.1892	1.0422	-0.4598	-0.4615	0.9015	-0.1961	1.0338
1.0000	-0.5401	-0.1146	1.0972	-0.4895	-0.4913	0.9004	-0.1363	1.0780
1.2500	-0.5713	-0.0261	1.1576	-0.5121	-0.5140	0.9001	-0.0686	1.1233
1.5000	-0.5971	0.0737	1.2231	-0.5301	-0.5321	0.9002	0.0040	1.1695

(b) $z_+ = -z_- = 1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$.

Los resultados para electrolitos $+1 : -1$ asimétricos en tamaño se presentan en las figuras (4.20), (4.21) y (4.22); y la tabla (4.8). Debe notarse que en los cálculos de la teoría de DH y la aproximación de Pitzer el parámetro a (la distancia mínima entre los dos iones) fue tomado como $a = \frac{1}{2}(\sigma_+ + \sigma_-)$ ya que estas no pueden tomar en cuenta la asimetría de iones.

Con los resultados obtenidos se puede observar que hay mucha semejanza con el caso (a) aunque la asimetría de los iones si causa cambios en el desempeño de algunas teorías, en especial DH y Pitzer. DH define cuantitativamente los valores termodinámicos del modelo de electrolitos solo hasta $c = 0.025 \text{ mol dm}^{-3}$ y Pitzer es válida hasta casi 0.5 mol dm^{-3} . Estos valores son menores que para la solución de electrolitos $+1 : -1$ con diámetro simétrico, situación que se esperaba por la ya mencionada inhabilidad de dichas teorías para tomar en cuenta la asimetría de manera real en vez de considerar el diámetro de ambos iones como un promedio del tamaño de estos. En contraste, las MSA y HNC son igualmente buenas en todo el intervalo de concentraciones de la misma manera que se da en el caso (a).

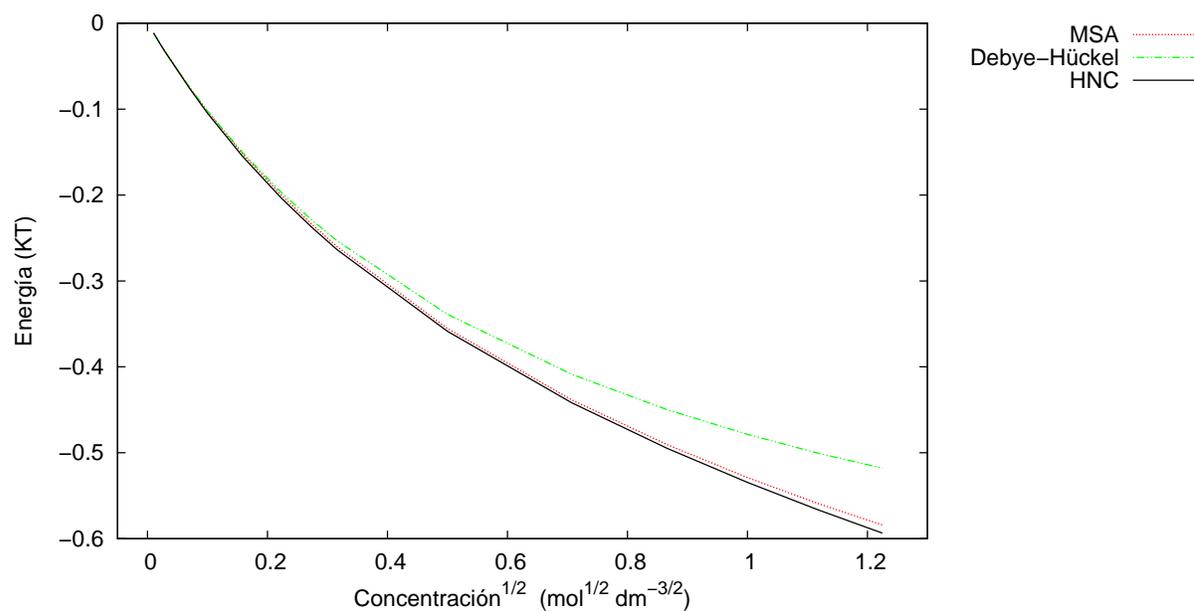


Figura 4.20: Cálculo de energía por teorías - Electrolitos $+1:-1$, $\sigma_+=5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_-=3.62 \text{ \AA}$.

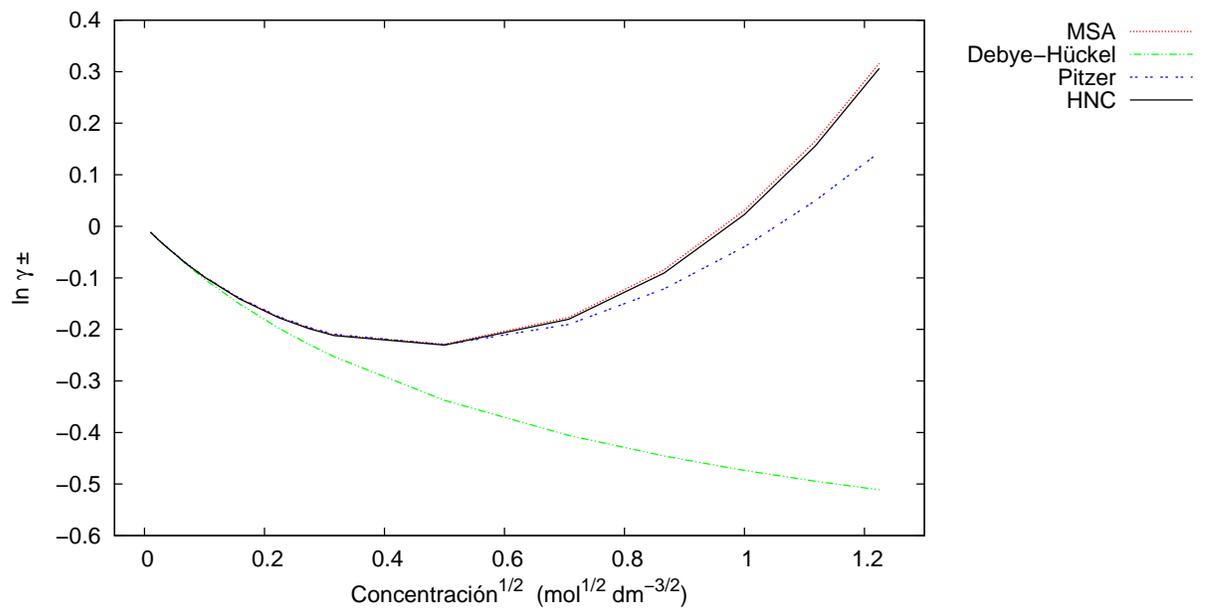


Figura 4.21: Cálculo de coeficiente de actividad medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_{+}=5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_{-}=3.62 \text{ \AA}$.

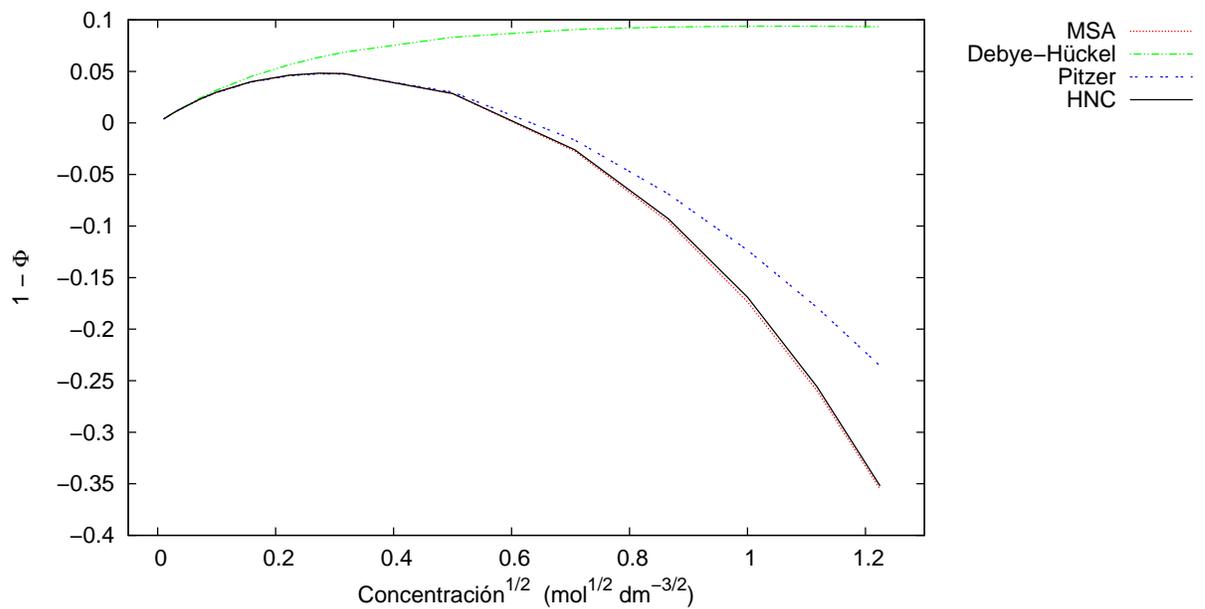


Figura 4.22: Cálculo de coeficiente osmótico medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_{+}=5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_{-}=3.62 \text{ \AA}$.

Tabla 4.8: $\beta E^{ex}/N$, $\ln \gamma_{\pm}$ y Φ , obtenidos usando MSA, DH, y Pitzer para electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$.

c_{el}/M	MSA			DH			Pitzer	
	$\beta E^{ex}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{ex}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ
0.0001	-0.0115	-0.0115	0.9961	-0.0115	-0.0115	0.9961	-0.0115	0.9961
0.0005	-0.0254	-0.0251	0.9917	-0.0253	-0.0254	0.9916	-0.0251	0.9917
0.0010	-0.0354	-0.0349	0.9886	-0.0354	-0.0355	0.9884	-0.0349	0.9886
0.0050	-0.0753	-0.0728	0.9773	-0.0751	-0.0752	0.9762	-0.0728	0.9773
0.0100	-0.1027	-0.0978	0.9704	-0.1022	-0.1024	0.9682	-0.0976	0.9704
0.0250	-0.1518	-0.1396	0.9603	-0.1504	-0.1506	0.9550	-0.1392	0.9605
0.0500	-0.2006	-0.1760	0.9538	-0.1974	-0.1975	0.9434	-0.1752	0.9542
0.0750	-0.2341	-0.1970	0.9519	-0.2291	-0.2290	0.9363	-0.1960	0.9524
0.1000	-0.2601	-0.2105	0.9522	-0.2534	-0.2531	0.9313	-0.2094	0.9526
0.2500	-0.3554	-0.2287	0.9717	-0.3389	-0.3376	0.9169	-0.2297	0.9701
0.5000	-0.4385	-0.1765	1.0274	-0.4087	-0.4058	0.9094	-0.1903	1.0166
0.7500	-0.4906	-0.0845	1.0958	-0.4498	-0.4457	0.9069	-0.1215	1.0689
1.0000	-0.5289	0.0310	1.1735	-0.4786	-0.4735	0.9062	-0.0397	1.1234
1.2500	-0.5591	0.1651	1.2598	-0.5005	-0.4945	0.9062	0.0495	1.1791
1.5000	-0.5841	0.3160	1.3551	-0.5179	-0.5113	0.9066	0.1435	1.2356

$$(c) z_+ = -z_- = 2, \sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}.$$

Como se ve en las figuras (4.20),(4.21) y (4.22); y en la tabla (4.9) las diferencias entre las teorías se vuelven, tal como se espera, más pronunciadas en el caso de electrolitos $+2 : -2$ que para los electrolitos $+1 : -1$ analizados anteriormente. Para la energía de exceso ni DH ni MSA ofrecen buenos resultados, ya que estos son sistemáticamente más altos que HNC en todo el intervalo de concentraciones. Para el coeficiente de actividad medio el desempeño de DH y Pitzer mejora pero sigue siendo insatisfactorio, MSA nos da resultados sistemáticamente más altos con errores en bajas concentraciones de hasta 10%. Para el coeficiente osmótico DH curiosamente funciona mejor que para electrolitos $+1 : -1$ aunque los resultados siguen siendo insatisfactorios, MSA también falla notoriamente en este caso y finalmente con Pitzer se obtiene resultados hasta cierto grado aceptables con errores de alrededor de 3%. Al analizar estos resultados se puede observar que para electrolitos $+2 : -2$ solo HNC se comporta de manera estable.

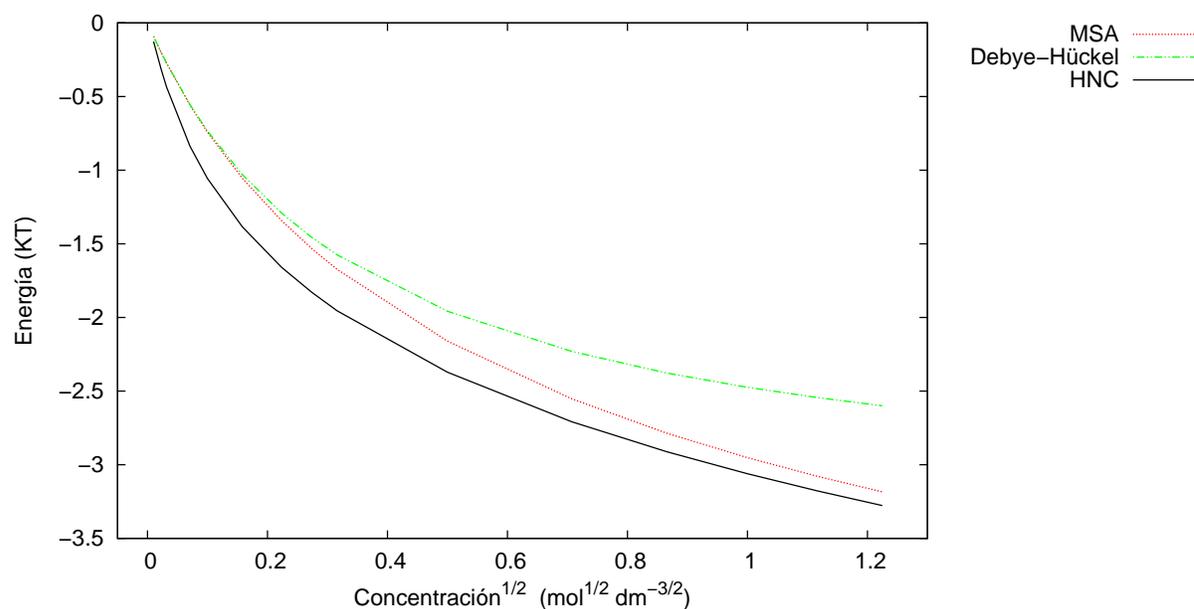


Figura 4.23: Cálculo de energía de exceso por varias teorías - Electrolitos $+2:-2$, $\sigma_+=4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_-=4.25 \text{ \AA}$.

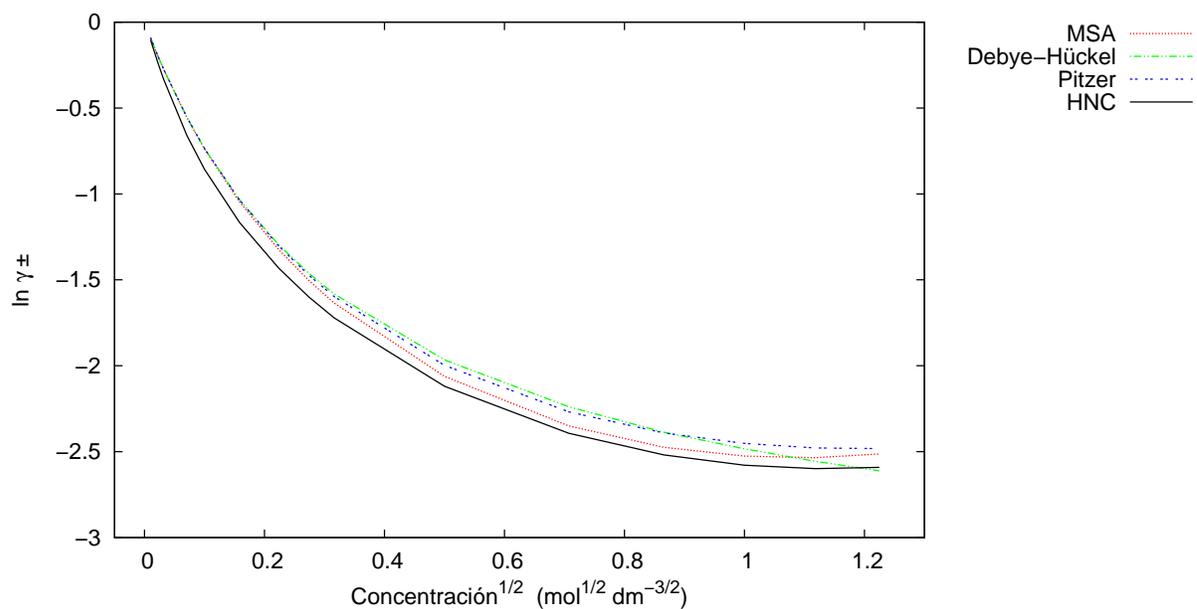


Figura 4.24: Cálculo de coeficiente de actividad medio por varias teorías - Electrolitos +2:-2, $\sigma_{+}=4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_{-}=4.25 \text{ \AA}$.

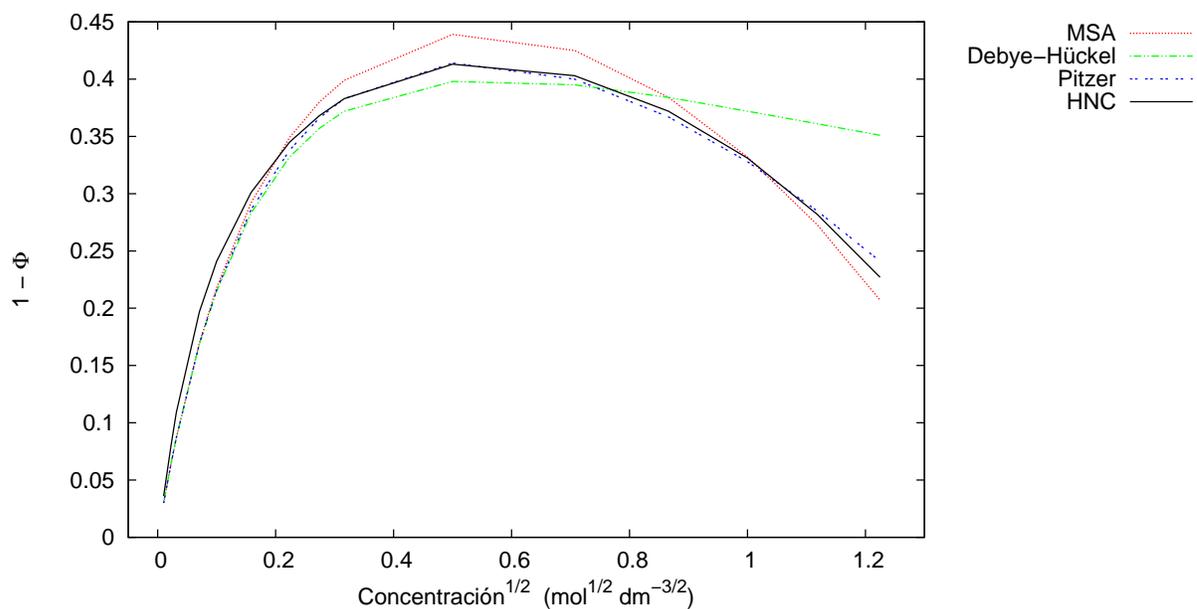


Figura 4.25: Cálculo de coeficiente osmótico medio por varias teorías - Electrolitos +2:-2, $\sigma_{+}=4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_{-}=4.25 \text{ \AA}$.

Tabla 4.9: $\beta E^{ex}/N$, $\ln \gamma_{\pm}$ y Φ , obtenidos usando MSA, DH, y Pitzer para electrolitos $+2 : -2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.

c_{el}/M	MSA			DH			Pitzer	
	$\beta E^{ex}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\beta E^{ex}/N$	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ	$\ln \gamma_{\pm}$	Φ
0.0001	-0.0913	-0.0913	0.9699	-0.0913	-0.0915	0.9699	-0.0913	0.9699
0.0005	-0.1977	-0.1975	0.9361	-0.1975	-0.1981	0.9361	-0.1974	0.9361
0.0010	-0.2732	-0.2728	0.9128	-0.2727	-0.2735	0.9128	-0.2726	0.9129
0.0050	-0.5581	-0.5562	0.8303	-0.5543	-0.5559	0.8315	-0.5543	0.8314
0.0100	-0.7427	-0.7389	0.7817	-0.7338	-0.7360	0.7847	-0.7346	0.7840
0.0250	-1.0549	-1.0452	0.7084	-1.0295	-1.0328	0.7170	-1.0339	0.7142
0.0500	-1.3437	-1.3242	0.6513	-1.2920	-1.2963	0.6680	-1.3028	0.6618
0.0750	-1.5323	-1.5030	0.6203	-1.4565	-1.4615	0.6432	-1.4732	0.6342
0.1000	-1.6740	-1.6349	0.6006	-1.5761	-1.5816	0.6284	-1.5980	0.6171
0.2500	-2.1607	-2.0617	0.5612	-1.9583	-1.9655	0.6016	-1.9976	0.5858
0.5000	-2.5528	-2.3500	0.5752	-2.2309	-2.2394	0.6051	-2.2681	0.6000
0.7500	-2.7862	-2.4746	0.6157	-2.3775	-2.3868	0.6165	-2.3913	0.6331
1.0000	-2.9519	-2.5263	0.6676	-2.4744	-2.4842	0.6283	-2.4521	0.6725
1.2500	-3.0799	-2.5347	0.7272	-2.5452	-2.5555	0.6392	-2.4782	0.7149
1.5000	-3.1838	-2.5129	0.7929	-2.6002	-2.6107	0.6491	-2.4822	0.7591

Capítulo 5

Conclusiones

Durante la realización de esta tesis se calculó por medio de varios métodos, tanto de simulación como teóricos, el coeficiente de actividad para electrolitos en el marco del modelo primitivo. Se examinó de manera sistemática la validez de la ecuación HVB para el cálculo de coeficientes de actividad dentro del marco de HNC, también se analizó el desempeño del método de Wolf para realizar cálculos de este coeficiente por medio de simulaciones MC. Es importante recordar que esta información es necesaria cuando se estudia, por ejemplo, las características de equilibrio de membranas semipermeables que separan soluciones electrolíticas [5, 79].

Se llevaron a cabo cálculos con algunas otras teorías ampliamente conocidas y varios tipos de simulaciones computacionales MC con el fin de hacer una comparación entre todos estos; en las tablas (3.2) y (3.3) se detalla bien los tipos de simulación y teorías empleadas. Los cálculos se realizaron para los 45 casos estudiados, al principio de la sección (3) se detallan las características de las soluciones electrolíticas y las concentraciones estudiadas. Para complementar el trabajo también se calculó la energía de exceso y el coeficiente osmótico en la mayoría de estos casos.

En general de los resultados obtenidos se puede observar que para soluciones de electrolitos con cargas +1:-1 los resultados son muy similares entre todos los métodos de simulación, HNC y MSA. Sin embargo, al tener soluciones con cargas +2:-2 se empiezan a notar diferencias importantes, notándose principalmente tales discrepancias en los resultados de la

cerradura MSA y las simulaciones que solo utilizan el método de imagen mínima. Dentro de las teorías, el uso de Pitzer resulta válido solo a concentraciones menores a 0.75 M y en el caso de Debye-Hückel extendida resulta válida solo a concentraciones muy bajas (en general a concentraciones menores a 0.1M), por lo que a pesar de la alta sencillez de ambas teorías su utilidad es reducida.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos era comprobar la validez de la ecuación HVB, la expresión para el coeficiente de actividad medio que es válida solo dentro de la cerradura HNC que fue presentada por Hansen-Vieillefosse-Belloni, ya que aunque la ecuación HVB es usada constantemente, no se habían hecho estudios sistemáticos para probar su exactitud, por lo que esta fue comparada para soluciones de electrolitos +1:-1 y +2:-2, dentro del modelo primitivo, contra datos obtenidos recientemente por medio de simulaciones Monte Carlo. En cuanto a la necesidad de validación de esta ecuación, al comparar sus resultados con los de las simulaciones resulta claro que la ecuación HVB predice de manera exacta las propiedades de los modelos primitivos de electrolitos para los casos y concentraciones aquí estudiados y al mismo tiempo resulta fácil de usar; por lo que representa una herramienta excelente para describir el potencial químico de exceso de soluciones eléctricas en volumen. Además al comparar con el resto de teorías, los resultados de HVB son superiores al de las demás, en especial para electrolitos +2:-2.

El segundo de los objetivos consistía en evaluar el desempeño del método de Wolf en la obtención de coeficientes de actividad de soluciones de electrolitos ya que a pesar de las ventajas que ofrece Wolf no se había reportado su uso para este cálculo. Con este fin se realizaron simulaciones para los casos estudiados y se compararon con los obtenidos por otros métodos para la suma de las interacciones en diferentes ensambles estadísticos. A partir de tales simulaciones se pudo observar que al calcular el coeficiente de actividad no había una diferencia relevante en los resultados al seleccionar los diferentes métodos de suma de interacciones, tal como sí ocurría con la energía y el coeficiente osmótico; por lo que se puede decir que el método de Wolf es una alternativa dentro de las simulaciones que resulta válida y ventajosa al requerir un tiempo de computo menor a las simulaciones con Ewald.

Perspectivas

Existen varias cosas que pueden complementar este trabajo, por ejemplo estudiar electrolitos con cargas asimétricas, ya que aunque se estudio la influencia de la asimetría en tamaño, en los tres casos explorados se tenían electrolitos simétricos en carga.

En cuanto a las simulaciones sería interesante ver qué resultados se obtienen a concentraciones más altas, ya que entre mayor era la concentración, las diferencias entre los resultados de algunos métodos iban aumentando, especialmente en caso del método de Wolf en ensamble canónico. Por lo que sería bueno confirmar si la utilidad de este método se extiende a concentraciones mayores.

No se realizaron simulaciones para el método de Wolf en el ensamble gran canónico y sería interesante ver su comportamiento dentro de este ensamble.

Finalmente algunas simulaciones se realizaron con un número de partículas menor (Ewald canónico, Ewald gran canónico para los tres casos e imagen mínima para electrolitos $+2 : -2$) por lo que quizá sería bueno repetir las con un número mayor de partículas para descartar que esto tenga una influencia significativa en el resultado final.

Índice de figuras

1.1.	Ejemplificación gráfica del significado de la función de distribución radial. . .	24
1.2.	Distribuciones radiales $g(r)_{++}$, $g(r)_{--}$ y $g(r)_{+-}$ de un solución de electrolitos con cargas $z_+ = +1$, $z_- = -1$ y diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ donde el solvente es agua.	25
1.3.	Gráfica del potencial interacción de Coulomb para una solución de electrolitos que contiene iones con cargas $z_+ = 1$ y $z_- = 1$ con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. En azul se muestra la parte atractiva del potencial causada por interacciones entre iones con cargas opuestas y en rojo la parte repulsiva debida a interacciones entre iones con cargas del mismo signo. La línea discontinua nos marca el diámetro de los iones, donde se tiene el potencial de esferas duras.	28
2.1.	Porcentaje de partículas en la frontera de un cristal iónico cúbico con un número de partículas preestablecido.	52
2.2.	Representación del funcionamiento de las condiciones periódicas. El cuadrado en gris es la caja de simulación, alrededor de este se tienen las celdas replica que contienen los mismos elementos en la misma posición relativa. El cuadro en línea punteada indica la imagen mínima cuando el centro se tiene en la partícula de color verde.	53

2.3.	<i>a)</i> Energía por ion contra radio de corte R_c . Las flechas indican los radios de corte donde el sistema es neutral o está cerca de serlo. <i>b)</i> Energía por ion contra la carga total dentro de la esfera de radio R_c (total de cargas positivas menos negativas). La línea discontinua indica el valor límite de la energía ($R_c \rightarrow \infty$) para una red de NaCl.	55
2.4.	Esquema de la neutralización de la carga neta dentro de una esfera de radio R_c . Por cada carga q_j alrededor del ion central i a una distancia r_{ij} se proyecta una carga de signo opuesto en la superficie de la esfera ($r_{ij'}=R_c$).	58
2.5.	Versión simplificada de una función de distribución radial obtenida por histogramas para una solución de electrolitos con cargas $z_+ = z_- = 1$ y diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$. Los puntos azules representan el valor promedio de la densidad de cada “cascarón” y se ubican a la mitad del ancho de dicho intervalo, a partir de estos puntos se puede graficar la función de distribución radial, aunque como se puede ver, no se tienen los valores de $g_{ij}(4.25)$ por lo resulta necesario extrapolarlos.	60
2.6.	Extrapolación de valores de contacto $g_{\pm}(\sigma_{pm})$, $g_{--}(\sigma_{++})$ y $g_{--}(\sigma_{--})$. Los círculos marcan los puntos que se utilizaron para la extrapolación, que en este caso fueron cuatro y los puntos rellenos son los valores resultantes de esta. En esta gráfica se tienen las mismas características de la solución que en la figura anterior.	61
2.7.	Representación del método de Widom: <i>a)</i> Se tiene el estado original donde las flechas marcan las interacciones entre todas las partículas cuya suma da la energía total del sistema. <i>b)</i> Se insertan un par de partículas en el sistema cuya presencia altera las interacciones y la energía total del sistema existente. <i>c)</i> Si se restan los dos estados se obtiene el cambio de energía del sistema debido a las partículas insertadas.	63
2.8.	Coeficiente de actividad medio. Se muestra cómo va variando el coeficiente de actividad por medio del método de inserción de partículas de Widom con respecto al número de ciclos MC y la evolución del equilibrio este valor. . . .	64

2.9. Comparación entres valores obtenidos del coeficiente de actividad por medio de técnicas experimentales [2] y por simulaciones. Los triángulos son los resultados de las simulaciones para LiBr, los círculos para HBr y las líneas continuas son los valores experimentales respectivos para cada sal.	67
3.1. Probabilidad de aceptamiento de un intento movimiento de una partícula de acuerdo al cambio en la energía ocasionado. Si el cambio en la energía es positivo la probabilidad está dada por el factor de Boltzmann, si esta es negativa la probabilidad es uno y el movimiento se acepta.	72
3.2. Ejemplo de ubicación de partículas en una caja de simulación en 2D con 22 iones, los iones no se traslapan entre si y el número de iones es igual al de cationes.	77
3.3. Equilibramiento del valor de la energía del sistema en cuatro diferentes corridas de producción para una solución de electrolitos con $z_+ = +1, z_- = -1, \sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ con una concentración de 0.05 M por especie. Se puede observar como al principio las fluctuaciones son grandes pero después de un gran número de ciclos MC el valor de la energía tiende al mismo valor ($E=-0.2079$). . . .	78
3.4. Diagrama de flujo de simulación básica MC con ensamble canónico (usando Wolf o solo condiciones periódicas para tomar en cuenta las interacciones de largo alcance)	80
4.1. $\beta E^{ex}/N$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1, \sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}, \lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	85
4.2. Funciones de distribución radial a diferentes concentraciones (0.05, 0.1 y 0.25 M) para una solución de electrolitos con cargas $+1 : -1$ donde $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$. Las líneas continuas marcan las funciones de distribución entre partículas con el mismo signo (carga repulsivas) y las punteadas entre partículas de signos opuestos (cargas atractivas).	86

4.3. Funciones de distribución radial multiplicada por la densidad correspondiente para una solución de electrolitos. Se presentan los mismos casos que en la figura anterior.	87
4.4. Funciones de distribución radial multiplicada por la densidad correspondiente para una solución de electrolitos. Se presentan los mismos casos que en la figura anterior.	88
4.5. $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	89
4.6. Porcentaje de inserciones aceptadas dependiendo de la molaridad para un electrolito con cargas $z_+ = z_- = 1$, diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14$. Se insertaban en cada ocasión dos iones de carga contraria, si hay traslape de cualquiera de estos con alguna partícula o entre ellos mismos, debido al potencial de esferas duras la exponencial del cambio de energía se vuelve uno.	90
4.7. Comparación entre los resultados obtenidos por el método de Widom si el promedio se hace sobre el número total de inserciones y cuando solo se toman en cuenta las inserciones sin traslape, cuando se considera este último caso el comportamiento del potencial químico de exceso se parece mucho al descrito por la teoría de Debye-Hückel.	91
4.8. $1 - \Phi$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	93
4.9. $\beta E^{ex}/N$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	96
4.10. $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	97
4.11. $1 - \Phi$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos $+1 : -1$, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ y $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	97
4.12. $\beta E^{ex}/N$ como función de la raíz de la concentración para una solución de electrolitos $+2 : -2$, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	101

4.13. Funciones de distribución radial a una concentración de 0.75M para una solución de electrolitos con cargas +2 : -2 donde $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$. Las líneas continuas marcan las funciones de distribución entre partículas con el mismo signo (carga repulsivas) y las punteadas entre partículas de signos opuestos (cargas atractivas). La línea vertical marca la distancia que coincide con el diámetro de las partículas.	102
4.14. $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos +2 : -2, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	103
4.15. $\ln \gamma_{\pm}$ como función de $c^{1/2}$ obtenido por MSA hasta una concentración de 5M, para una solución de electrolitos con cargas +2 : -2, con diámetros $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$ $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	105
4.16. $1 - \Phi$ como función de $c^{1/2}$ para un modelo primitivo de electrolitos +2 : -2, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	106
4.17. Cálculo de energía de exceso por teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$.	110
4.18. Cálculo de coeficiente de actividad medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	110
4.19. Cálculo de coeficiente osmótico medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	111
4.20. Cálculo de energía por teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$.	113
4.21. Cálculo de coeficiente de actividad medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$	114
4.22. Cálculo de coeficiente osmótico medio por varias teorías - Electrolitos +1:-1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$	114
4.23. Cálculo de energía de exceso por varias teorías - Electrolitos +2:-2, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	116
4.24. Cálculo de coeficiente de actividad medio por varias teorías - Electrolitos +2:-2, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	117
4.25. Cálculo de coeficiente osmótico medio por varias teorías - Electrolitos +2:-2, $\sigma_+ = 4.25 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	117

Índice de tablas

2.1. Valores del parámetro A para diferentes sales	66
3.1. Las quince concentraciones analizadas.	68
3.2. Tipos de simulaciones	69
3.3. Teorías	70
4.1. La energía interna de exceso reducida, $\beta E^{\text{ex}}/N$, el logaritmo del coeficiente de actividad media, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , obtenidos por medio de GCMC, HNC (ecuaciones 1.19, 1, y 1.65), y MSA (1.6) para el modelo de electrolitos $+1 : -1$. $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	94
4.2. La energía interna de exceso reducida, $\beta E^{\text{ex}}/N$, el logaritmo del coeficiente de actividad media, $\ln \gamma_{\pm}$, y el coeficiente osmótico, Φ , obtenidos usando el ensamble canónico Monte Carlo (imagen mínima, suma de Ewald), y HNC (ecuaciones 2 y 1) para $\ln \gamma_{\pm}$ para el modelo de electrolitos $+1 : -1$. $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$, $\lambda_B = 7.14 \text{ \AA}$	95
4.3. Igual que tabla (4.1), pero para $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$	99
4.4. Igual que tabla (4.2), pero para $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$, $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$ (No se presenta $\ln \gamma_{\pm, \text{GD}}$).	100
4.5. Igual que tabla (4.1), pero para el modelo de electrolitos $+2 : -2$	107
4.6. Igual que tabla (4.2), pero para el modelo de electrolitos $+2 : -2$ (No se presenta $\ln \gamma_{\pm, \text{GD}}$).	108

4.7. $\beta E^{ex}/N$, $\ln \gamma_{\pm}$ y Φ , obtenidos usando MSA, DH, y Pitzer para electrolitos +1 : -1, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	112
4.8. $\beta E^{ex}/N$, $\ln \gamma_{\pm}$ y Φ , obtenidos usando MSA, DH, y Pitzer para electrolitos +1 : -1, $\sigma_+ = 5.43 \text{ \AA}$ y $\sigma_- = 3.62 \text{ \AA}$	115
4.9. $\beta E^{ex}/N$, $\ln \gamma_{\pm}$ y Φ , obtenidos usando MSA, DH, y Pitzer para electrolitos +2 : -2, $\sigma_+ = \sigma_- = 4.25 \text{ \AA}$	118

Bibliografía

1. Robinson R. A., Stokes R. H., *Electrolyte Solutions*, 2nd rev. ed., Dover Publications, Mineola, New York, 2002, 73–86, 432–455.
2. Hamer, W. J., Wu, Y.-C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, **1**, 1047.
3. Mile, V., Gereben, O., Puzstai, L., *Journal of Molecular Liquids*, 2010, **157**, 36–42.
4. Hansen J.-P., Vieillefosse P., *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **37**, 391–394.
5. Jamnik B., Vlachy V., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 8010–8016.
6. Bockris, J., Reddy, A., *Modern Electrochemistry*, Kluwer, New York, 2002, 226–240.
7. Lewis G. N., Randall M., *Thermodynamics*, McGraw Hill, New York, 1961, 332–348.
8. Harsányi, I., Jóvári, P., Pusztai, L., *Journal of Molecular Liquids*, 2007, **131-132**, 60–64.
9. Puzstai, L., Domínguez, H., Pizio, O. A., *Rev. Mex. de Fís.*, 2003, **49**, 212–218.
10. Debye, P., Hückel, E., *Z. Physik*, 1923, **24**, 195, 301.
11. Harned H. S., Owen B. B., *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3rd. ed., Reinhold, New York, 1958.
12. Barthel J. M. C., Krienke, H., In: *Topics in Physical chemistry*, eds. Baumgärtel H., Franck E. U., Grümbein W., Vol. 5, Springer, New York, 1998.
13. Friedman H. L., *Ionic Solution Theory*, Wiley Interscience, New York, 1962.

14. Fixman M., *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4995–5001.
15. Outhwaite C. W., *Statistical Mechanics Vol. II, (Specialist Periodical Report)*, The Chemical Society, London, 1975, 188-255.
16. Abbas Z., Ahlberg E., Nordholm S., *Fluid Phase Equil.*, 2007, **260**, 233–247.
17. Pitzer K. S., *Acc. Chem. Res.* 1977, **10**, 371–377.
18. Hansen J.- P., McDonald I. R., *Theory of Simple Liquids*, Elsevier, London, 2006.
19. McQuarrie D. A., *Statistical Mechanics*, Carper Collins, New York, 1973.
20. Blum L., *Mol. Phys.*, 1975, **30**, 1529–1535.
21. Sánchez-Castro C., Blum L., *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7478–7482.
22. Ebeling W., Scherwinsky K., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1983, **264**, 1–14.
23. Waisman E., Lebowitz J. L., *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 3086–3093, 3093–3099.
24. Blum L., Høye J. S., *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1311–1316.
25. Triolo R., Griera, J. R., Blum L., *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1858–1861.
26. Triolo R., Blum L., Floriano M. A., *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1368–1370.
27. Corti H. R., *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 686–689.
28. Cartailier T., Turq P., Blum L., Condamine N., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 6766–6772.
29. Vilariño T., Barriada J. L., Sastre de Vicente M. E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1053–1056.
30. Fawcett W. R., Tikanen A. C., Henderson D. J., *Can. J. Chem.*, 1997, **75**, 1649–1655.
31. Vilariño T., Fiol S., Armesto X. L., Brandariz, I., Sastre de Vicente M. E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**, 413–417.

32. Vilariño T., Sastre de Vicente M. E., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 16378–16384.
33. Vilariño T., Sastre de Vicente M. E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 2453–2456.
34. Vilariño T., Sastre de Vicente M., *J. Solut. Chem.*, 1997, **26**, 833–846.
35. Kovalenko A., Hirata F., *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 10095–10112.
36. Simonin J.-P., Blum L., Turq P., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 7704–7709.
37. FawBrush1966cett W. R., Tikanen A. C., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4251–4255.
38. Vincze J., Valisko M., Boda D., *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 154507:1–6.
39. Blum L., Bernard O., *J. Stat. Phys.*, 1995, **79**, 569–583.
40. Bernard O., Blum L., *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 4746–4754.
41. Rasaiah J. C., *The Liquid State and its Electrical Properties*, eds. Kunhardt E. E., Christophorou L. G., Luessen L. H., NATO ASI Series B, Vol. 193, New York: Plenum Press, 1988.
42. Valleau, J. P., Cohen, K., Card, D. N., *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5942–5954.
43. Vlachy V., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1999, **502**, 145–165.
44. Verlet L., Levesque D., *Physica*, 1962, **28**, 1124–1142.
45. Kjellander R., Sarman S., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 2768–2775.
46. Vlachy V., Hribar-Lee B., Bhuiyan L. B., *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 1855–1859.
47. Lee, L., *Molecular Thermodynamic of Electrolyte Solutions*, World Scientific Publishing, London, 2008, 1–38.
48. McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Haper Collins, New York, 1976, 326–340.
49. Wright, M. R., *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*, Wiley, 2007, 37–53.

50. Blum, L., Herrera, J. N., Rojas-Rodríguez, J. F., *Revista Mex. Fis.*, 1995, **41**, 618–637.
51. Ornstein, L. S., Zernike, F., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1914, **17**, 793–806
52. Mansoori G. A., Carnahan N. F., Starling K. E., Leland Jr. T. W., *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 1523–1525.
53. Lebowitz, J. L., Rowlinson, J. S., *J. Chem. Phys.* 1964, **41**, 133–138.
54. Martínez M. M., Bhuiyan L. B., Outhwaite C. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**, 3383–3390.
55. Belloni L., *Chem. Phys.*, 1985, **99**, 43–54.
56. Ichiye, T., Haymet, A. D. J., *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 4315–4324.
57. Rasaiah J., *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **7**, 260–264.
58. Stillinger F. H., Lovett, R., *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 3858–3868.
59. Metropolis, N. *Los Alamos Science*, 1987, 125–130.
60. Davis, P., Rabinowitz, P., *Methods of Numerical Integration*, Academic Press, USA, 1984.
61. Householder, A.S., Forsythe, G.E., Germond, H.H., *National Bureau of Standards Applied Mathematics Series*, Vol. 12, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1951, 36–38.
62. Matsumoto, M., Nishimura, T., *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, 1998, **8 (1)**, 3–30.
63. Park, S.K., Miller, K.W., *Communications of the ACM* 31, 1988, **10**, 1192–1201.
64. Selinger, P., Department of Mathematics and Statistics, Dalhousie University, 2007, www.mscs.dal.ca/~selinger/random/ (20-11-2011).

65. Brush, S. G., Sahlin, H. L., Teller, E., *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 2102
66. Ewald, P. P., *Annalen der Physik*, 1921, **64**, 253.
67. Stein, E., Weiss, G., *Introduction to Fourier Analysis on Euclidean Spaces*, Princeton, N.J., Princeton University Press, 1971.
68. Frenkel, D., Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, London, 1996.
69. Wolf, D., *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 3315–3319
70. Wolf, D., P. Keblinski, *J. Phys. Chem.*, 1999, **110**, 8254–8282.
71. Avendaño, C., Gil-Villegas, A., *Molecular Physics*, 2006, **104**, 1475–1486
72. Svensson B. R., Woodward C. E., *Mol. Phys.*, 1988, **64**, 247–259.
73. Allen M. P., Tildesley D. J. *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University, New York, 1989.
74. Widom B., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2808–2812.
75. Svensson B. R., Akesson T., Woodward C. E., *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 2717–2726.
76. Abbas, Z., Ahlberg, E., *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5905.
77. Abbas, Z., Gunnarsson, M. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1403
78. Murrell, J. N., Jenkins, A. D., *Properties of Liquids and Solutions*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1994.
79. Lukšič M., Hribar-Lee, B., Vlachy V., *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 5966–5975.