



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“OPTIMIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PARÁMETROS EN MODELOS
MOLECULARES DE FLUIDOS COMPLEJOS”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A:
IQ. LUIS PERDOMO HURTADO**

TUTOR:
Dra. Beatriz Marcela Millán Malo
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CFATA)
MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dr. José Luis Aragón Vera
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CFATA)
Dr. Alejandro Gil Villegas Montiel
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

MÉXICO, D.F. AGOSTO 2013



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.

“A mi familia y a usted también desprevenido lector...”

Contenido

Introducción	4
Capítulo 1:	9
Conceptos de mecánica estadística para el desarrollo de teorías moleculares	9
1.1. Formulación de funciones de distribución de N – partículas:.....	9
1.1.1. Probabilidad genérica, dP_{gnrn} :.....	9
1.1.2. Función de densidad de n -partículas genérica, $\rho_n(r_1, \dots, dr_n)$:.....	10
1.1.3. Función de correlación de n -partículas, $g_n(r_1, \dots, dr_n)$:.....	10
1.2. Funciones de distribución para fluidos isotrópicos:	10
1.2.1. Densidad simple:.....	11
1.2.2. Función de correlación par o función de distribución radial, $g(r)$	11
1.3. Otras funciones de correlación:	13
1.3.1. Función de distribución de cavidad, $y(r)$:	13
1.3.2. Función de correlación densidad – densidad, $H(r, r')$:	13
1.3.3. Función de correlación directa, $c(r)$:.....	14
1.3.4. Función de correlación total, $h(r)$:.....	15
1.3.5. Factor de estructura, $S(k)$:.....	15
1.4. Aproximación esférica media, MSA:	16
Capítulo 2:	18
Teoría de perturbación termodinámica (TPT).....	18
2.1. Ecuación de estado de altas temperaturas usando un método de perturbación:.....	18
2.2. La ecuación de estado de Van der Waals:.....	19
2.3. Teoría de asociación de Wertheim:.....	19
Capítulo 3:	24
Teoría Estadística de Fluidos Asociativos (SAFT).....	24
3.1. Ecuaciones y formulación de SAFT:	24
3.2. Contribución debido a los segmentos:.....	25
3.2.1. Perturbación a primer orden:.....	25
3.2.2. Perturbación a segundo orden:.....	26
3.3. Contribución debido a la asociación:	27

3.4. Contribución debido a la formación de cadenas	29
Capítulo 4:	32
SAFT-VR y algunas de sus extensiones usadas	32
4.1. SAFT-VR (Gil-Villegas [1]):	32
4.2. SAFT-VR LR (Patel [2]):	33
4.3. SAFT-VR + DPT (Benavides [3-4]):	34
4.4. SAFT-VR Mie (Lafitte [6,8]):	35
4.5. SAFT-VR + D (Zhao y McCabe [9-10]):	36
4.6. GC SAFT-VR (Peng y McCabe [12]):	37
Capítulo 5:	39
Algunas modificaciones propuestas para los modelos SAFT	39
5.1. SAFT de rango variable optimizada para rangos cortos y largos acoplada a la teoría de potenciales discretos SAFT-VR SLR + DP:	39
5.2. Descripción de la SAFT-VR + Dipolo en términos de la constante dieléctrica:	46
Capítulo 6:	51
Estimación de parámetros aplicada: Implementación en teorías moleculares	51
6.1. Enfoque Bayesiano	52
6.1.1. Suma de cuadrados sobre los datos:	53
6.1.2. Suma de cuadrados sobre el prior:	53
6.1.3. Función objetivo para obtener estimadores de máxima verosimilitud:	53
6.2. Algoritmo para la regresión	55
6.3. Selección de un modelo con base en la regresión	57
6.3.1. Estadísticas empleadas para la comparación de modelos	57
6.3.2. Evaluación crítica del modelo obtenido	60
Capítulo 7:	62
Algoritmos de optimización	62
7.1. Simulated Annealing (SA):	62
7.2. Genetic Algorithms (GA):	64
7.3. Algoritmo híbrido GA + SA:	66
Capítulo 8:	69
Resultados	69
8.1. Metano CH ₄	70

8.1.1. Enfoque Tradicional	70
8.1.2. Enfoque propuesto.....	71
8.2. Propano C_3H_8	72
8.2.1. Enfoque Tradicional.....	72
8.2.2. Enfoque propuesto.....	73
8.3. n-Pentano C_5H_{12}	76
8.3.1. Enfoque Tradicional.....	76
8.3.2. Enfoque propuesto.....	77
8.4. Agua H_2O	80
8.4.1. Enfoque Tradicional.....	80
8.4.2. Enfoque propuesto.....	81
Conclusiones y trabajo a futuro	87

Introducción

Desde los años 80 la industria de la química fina, de los polímeros y las empresas de optimización y/o intensificación de procesos, han demandado el desarrollo de ecuaciones de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas de la nueva gama de materiales que se han ido desarrollando, cuyo comportamiento se aleja de la idealidad. Esto se debe a que, en el desarrollo de un proceso para producir y/o convertir un material se deben seguir ciertas consideraciones [1] a la hora de proponerse. En el análisis de factibilidad del proceso (Etapa I), las propiedades físicas de los compuestos tales como densidad, capacidades caloríficas, coeficientes de expansión, frecuentemente se estiman por correlaciones de valor práctico o por experimentos simples de bajo costo (v.gr. coeficientes de actividad a dilución infinita por medio de cromatografía de gas). Una precisión del $\pm 25\%$ en la propuesta es aceptada en los costos estimados, pero la demanda de una mayor precisión en los datos pueden variar [2]: un 20 % de error en la densidad genera un 16 % de error en el dimensionamiento del equipo; un 20 % de error en la difusividad genera un error del 4 % en el dimensionamiento de un equipo; un error del 10 % en los coeficientes de actividad es despreciable en el dimensionamiento para mezclas fácilmente separables, pero para mezclas de puntos de ebullición muy cercanos (volatilidad relativa < 1.1) este 10 % puede resultar en un error en el dimensionamiento del equipo por un factor de 2 o más. Las etapas de diseño del equipo (Etapa II) y de puesta en marcha o arranque (Etapa III), generalmente requieren datos de propiedades termo físicas mucho más precisos. Generalmente, la etapa III de diseño se llevan a cabo interpolando datos basados en medidas experimentales. Por último los costos estimados de estas etapas son 9 %.

Adicionalmente se requieren procesos de separación muy bien diseñados y eficientes. Las operaciones de separación frecuentemente representan alrededor del 80 % del capital invertido al igual que una amplia fracción de los gastos en energía en una planta química típica. Un cuadro típico es la industria de EEUU, ésta consume aproximadamente 35 cuatrillones de BTU/año; en donde 6 cuatrillones de energía se deben a las operaciones de separación y 2 cuatrillones son consumidos por la sola destilación.

De lo anterior es claro que se requieren herramientas versátiles, que sin perder precisión, que nos permitan calcular propiedades termo físicas de diferentes tipos de materiales en sus diferentes estados de agregación. Las ecuaciones de estado que provienen principalmente de las ecuaciones de Van der Waals parecían reproducir adecuadamente las propiedades de ciertos materiales, presentaban vacíos teóricos que impedían entender por qué estas ecuaciones solo cubrían materiales específicos, principalmente caracterizados por su corto tamaño molecular y débiles fuerzas electroestáticas. Desde los 60s se conocían dos rutas para intentar entender y posteriormente desarrollar modelos de materiales más complejos en fases fluidas: la teoría de ecuaciones integrales y la teoría de perturbaciones [2], Dichas teorías se usaban especialmente para fases líquidas, ya que en gases las teorías cinéticas de Boltzman y Maxwell daban luz al entendimiento de esta fase. La teoría de estado sólido ya con la inclusión de la mecánica cuántica, logró entender gran parte del comportamiento de la materia en éste estado de agregación. La fase líquida por el contrario, presentaba varias dificultades hasta ese entonces, debido a factores tales como los puentes de hidrógeno que afectaban directamente

la estructura del fluido. Cuando Wertheim en 1984 [4-7] publica su teoría de asociación, la cual explicaba fenómenos tales como la formación de complejos y agregados moleculares que las teorías previas hasta ese entonces no podían entender se abre la puerta a un nuevo conjunto de modelos predictivos. Es de esta teoría de Wertheim donde a finales de los 80s y principios de los 90s nace la teoría estadística de fluidos asociativos abreviada SAFT [8,9].

En 1990, Chapman et al desarrollan una ecuación de estado a partir de SAFT [9], la cual contenía fuertes bases teóricas de la mecánica estadística que permitía teóricamente incluir un amplio espectro de materiales especialmente en fases fluidas. No obstante, algunos aspectos de su formulación aún no estaban claros, específicamente la inclusión de algunos parámetros. No es hasta 1997 cuando Gil-Villegas et al [10] a partir de describir fluidos que interactúan vía potenciales de rango variable que SAFT toma una verdadera dirección, ya que sus parámetros moleculares tienen claramente un sentido físico, aparte puede describir un amplio espectro de materiales. Es esta característica la que impulsó fuertemente a la teoría estadística de fluidos asociativos de rango variable (SAFT-VR) en el campo de la descripción de propiedades termo físicas de sustancias puras y mezclas.

Es así como la ciencia de los materiales adquirió una gran herramienta en la estimación de propiedades termo físicas de sistemas complejos como lo son los polímeros, los cristales líquidos, interfaces (adsorción de fluidos en materiales), sistemas electrolíticos, entre otros; dichos sistemas están involucrados directa e indirectamente en las diversas ramas de la ciencia de los materiales actuales, en donde SAFT ayuda en el cálculo de propiedades como el punto de niebla en soluciones poliméricas [11], propiedades en estructuras copoliméricas [12]. Los materiales cerámicos son usados entre muchas aplicaciones como soportes catalíticos, es decir, sobre estas estructuras cerámicas se depositan, por ejemplo, nano partículas de un material catalítico [13] (v.gr las zeolitas) los cuales se ponen en contacto con fases heterogéneas y éstas son adsorbidas para posteriormente reaccionar. Para analizar el desempeño de estos catalizadores se deben comparar tanto la cinética química como la cinética de adsorción, la cual es obtenida mediante la predicción de isothermas de adsorción vía SAFT [14]. En procesos de producción de materiales electrónicos, la electroquímica se ha convertido en el “caballo de batalla” para el desarrollo de estos materiales. Por ejemplo, en el crecimiento de estructuras de silicio poroso, las soluciones electrolíticas (HF acuoso) son las precursoras de éstas [15]; el cálculo de actividades de soluciones electrolíticas acuosas contribuirá al entendimiento de la termodinámica de este proceso [16].

Muchas nuevas versiones se crearon a partir de SAFT-VR proponiendo nuevas conceptualizaciones, sin embargo, el común denominador en los modelos son los parámetros moleculares, los cuales se obtienen de ajustes de datos experimentales. Es conveniente aclarar que cualquier modelo, por simple que sea, tiene una tendencia a ajustarse a una serie de datos experimentales [17], es razonable que en ingeniería se tienda a usar el modelo más simplificado. El uso de modelos tan elaborados como SAFT sólo son justificados a nivel industrial y, mediante la investigación aplicada, cuando los sistemas son complejos, o cuando después de explorar modelos simples, no se encuentran las estimaciones a las propiedades requeridas. Al presentarse un problema en el que requerimos un modelo elaborado como SAFT, se tiene un amplio espectro de posibles versiones a usar, y es común que cada autor

postule su modelo como la mejor elección. Sin embargo, hoy en día aún no es claro cuando es conveniente usar un modelo u otro.

El presente trabajo se centra en buscar el camino que nos ayude a tener un criterio para discernir entre uno u otro modelo. El trabajo acarreará el cálculo y la posterior evaluación de los parámetros necesarios mediante alguna herramienta que ayude en nuestra discriminación. Exploraremos entonces, una amplia gama de propiedades termo físicas para el ajuste de estos parámetros, se escogerán los modelos SAFT-VR a evaluar y se aplicarán sustancias de referencia como son los alcanos y un fluido complejo (con altas interacciones) como lo es el agua. Es necesario entender y conocer las bases teóricas de la teoría SAFT. Así pues, en los capítulos 1 a 3 repasaremos las bases de la teoría SAFT general (mecánica estadística, teoría de perturbaciones y teoría de perturbaciones de Wertheim). Posteriormente, revisaremos el modelo específico SAFT-VR y las vertientes de éste, trabajados en esta tesis [1,18-23] que veremos en el capítulo 4.

Al estudiar estos modelos se encontró que agregar diferentes criterios y modificando ciertas expresiones en algunos de estos modelos, asumimos con criterio físico (v.gr. agregando teoría de polarizabilidad) que es posible mejorar la predicción de estos modelos. Es así como en el capítulo 5 de esta tesis se muestra un nuevo desarrollo de la teoría de potenciales discretos implementada en SAFT, que incrementa las probabilidades de predicción, por lo menos en sistemas de potenciales de repulsión suaves. A partir de este trabajo se escribirá un artículo en una revista indexada [24]. Otra modificación será agregar la teoría de polarizabilidad de Kirkwood, la cual nos arroja un resultado interesante en el modelamiento de un sistema tan complejo como lo es el agua.

Para resolver el problema planteado inicialmente, haremos uso de la estadística como criterio de selección de un modelo. Atacaremos este problema con ayuda del enfoque Bayesiano de probabilidad [25]. En el capítulo 6 se estudiarán las herramientas estadísticas para evaluar ajustes a los diferentes modelos SAFT, escogeremos entonces las propiedades termodinámicas incluyendo propiedades en primeras y segundas derivadas, buscaremos datos experimentales de estas propiedades en diferentes bases de datos y desarrollaremos los algoritmos para obtener los cálculos de estas propiedades para cada modelo [26]. El trabajo de Clark et al [27] es hasta ahora la única metodología que nos habla de selección de parámetros en modelos moleculares. Ésta consiste en una reducción del espacio paramétrico del sistema para tratar de entender el efecto de estos parámetros. En dicho trabajo se analizó el agua, sustancia pura y material de uso amplio que aun hoy en día sigue siendo no bien entendida [28]. Es ésta hasta el momento la única herramienta para discernir entre conjuntos de parámetros, para el **mismo modelo molecular**.

Esta tesis tendrá dos vertientes de innovación: la primera será evaluar las propiedades estadísticas de estos ajustes para tener un criterio de selección de los modelos un poco más claro y así, discernir entre uno u otro. Y la segunda es el diseño y acople de ajustes de estos modelos a partir una metodología de optimización que proviene de algoritmos robustos de optimización [29].

En el capítulo 7 veremos los algoritmos de optimización desarrollados para poder encontrar los valores óptimos de los ajustes a los parámetros. El problema en la obtención del mínimo global (desviaciones respecto a una propiedad termodinámica de referencia) se agudiza al implementar las funciones objetivo con propiedades en primeras y segundas derivadas y requiere de algoritmos estocásticos para superar este tipo de problemática. En este capítulo hablaremos de la metodología de optimización y principalmente nos enfocaremos en el desarrollo del algoritmo híbrido de algoritmos genéticos con un recocido simulado desarrollado en esta tesis.

Por último, en el capítulo 8 mostraremos los resultados de la metodología planteada para **sustancias puras** como metano, propano, n-pentano; componentes típicos del petróleo, y de los cuales contamos con bastantes fuentes de datos experimentales, además de los parámetros obtenidos previamente por los autores de los modelos SAFT-VR tratados. Se aplicará la metodología también al agua, sistema complejo el cual presenta grandes desviaciones de la idealidad al igual que fuertes anomalías en la región de baja temperatura (región de equilibrio líquido - vapor). De los resultados obtenidos sobre estos sistemas se está escribiendo dos artículos para una revista indexada [30-31]

Cabe mencionar, que este trabajo fue realizado por tres instituciones, la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo del tesista y su tutora principal la doctora Beatriz Millán, la Universidad de Guanajuato directamente con el doctor Alejandro Gil-Villegas miembro del comité tutor del tesista; y por último la Universidad de Vanderbilt (USA) en el grupo de simulación y modelamiento a cargo de la doctora Clare McCabe, en donde el autor de esta tesis realizó una estancia de investigación en el segundo semestre del año 2011.

Referencias

- [1] P. Cummings, Advanced Chemical Engineering Thermodynamic; class notes, **Fall 2011** Vanderbilt University.
- [2] J. M. Douglas. Conceptual Design of Chemical Processes. McGraw-Hill. New York. **1986**.
- [3] J. A. Barker; D. Henderson. *What is a "liquid"?*. Rev. Mod. Phys. **1976**, 48, 587.
- [4] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics*. J. Stat. Phys. **1984**, 35, 19.
- [5] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations*. J. Stat. Phys. **1984**, 35, 35.
- [6] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: III. Multiple attraction sites*. J. Stat. Phys. **1986**, 42, 459.
- [7] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium polymerization*. J. Stat. Phys. **1986**, 42, 477.
- [8] E. Muller; K. E. Gubbins. *Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches*. Ind. Eng. Chem. Res. **2001**, 40, 2193.
- [9] W. G. Chapman; K. E. Gubbins; G. Jackson; M. Radosz, *New reference equation of state for associating liquids*. Ind Eng.Chem. Res. **1990**, 29, 1709.
- [10] A. Gil-Villegas; A. Galindo; P. J. Whitehead; S. J. Mills and G. Jackson. *Statistical association fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys **1997**, 106, 4168.
- [11] B. M. Hasch; M. A. McHugh. *Calculating poly(ethyleneco- acrylic acid)-solvent phase behavior with the SAFT equation of state*. J. Polym. Sci. B **1995**, 33, 715.
- [12] S-H. Lee; B. M. Hasch; M. A. McHugh. *Calculating copolymer solution behavior with statistical associating fluid theory*. Fluid Phase Equilib. **1996**, 117, 61.

- [13] R. Huirache-Acuna; B. Pawelec; E. Rivera-Muñoz; R. Nava; J. Espino; J.L.G. Fierro. *Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates*. App. Cat. B: Envir. **2009**, 92, 168.
- [14] A. Martinez; C. McCabe; A. Gil-Villegas. *Predicting adsorption isotherms using a two-dimensional statistical associating fluid theory*. J. Chem. Phys. **2007**, 126, 074707.
- [15] D. G. Espinosa; R. Velázquez; J. Petricoli; R. Quintero; M. E. Rodríguez. Phys. Status. Solidi. C. **2011**, 8, 6, 1856.
- [16] A. Galindo; A. Gil-Villegas; G. Jackson; A. N. Burgess. *SAFT-VRE: Phase behavior of electrolyte solutions with the statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. J. Phys. Chem. B **1999**, 103, 10272.
- [17] O. Levenspiel, *Chemical Innovation, March, IBC 2000*.
- [18] B. H. Patel; H. Docherty; S. Varga; A. Galindo; G. C. Maitland. *Generalized equation of state for square-well potentials of variable range*. Mol. Phys. **2005**, 103, 129.
- [19] A. L. Benavides; A. Gil-Villegas. *The thermodynamics of molecules with discrete potentials*. Mol. Phys. **1999**, 97, 1225.
- [20] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach*. J. Chem. Phys. **2006**, 124, 024509.
- [21] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *A comprehensive description of chemical association effect on second derivative properties of alcohol through a SAFT-VR*. J. Chem. Phys. B. **2007**, 111, 3447.
- [22] H. Zhao; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar fluids from a modified statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. J. Chem. Phys. **2006**, 125, 104504.
- [23] Y. Peng; K. D. Goff; M. C. dos Ramos; C. McCabe. *Developing a predictive group-contribution-based SAFT-VR equation of state*. Fluid Phase Equilibria **2009**, 277, 131.
- [24] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper I. In preparation **2012**.
- [25] C. M. Bishop. *Pattern recognition and machine learning*. Springer. **2006**. New York.
- [26] P. Englezos; N. Kalogerakis. *Applied parameter estimation for chemical engineers*. Marcel-Dekker. New York. **2001**.
- [27] G. Clark; A. Haslam; A. Galindo; G. Jackson. *Developing optimal Wertheim-like models of water for use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and related approaches*. Mol. Phys. **2006**, 104, 3561 – 3581.
- [28] I. Nezbeda. *Simple short-ranged models of water and their application*. A review. J. Mol. Liq. **1997**, 73, 317.
- [29] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper II. In preparation **2012**.
- [30] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper III. In preparation **2012**.
- [31] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper IV. In preparation **2012**.

Capítulo 1:

Conceptos de mecánica estadística para el desarrollo de teorías moleculares

En mecánica estadística, la estructura de un fluido se expresa mediante cantidades probabilísticas, llamadas funciones de distribución molecular. La función de partición es generalmente difícil de evaluar para un potencial de interacción $u(r)$; así pues, se introducen las funciones de distribución dado que un problema de muchos cuerpos puede representarse en términos de las coordenadas de pocos de estos cuerpos. En términos estadísticos, es suficiente conocer cómo están distribuidas las moléculas una respecto a la otra.

Las funciones de distribución pueden ser obtenidas por medio de tres vías:

- Experimentos de difracción (Rayos X y Neutrones principalmente).
- Simulaciones de computadora (Monte Carlo y Dinámica molecular).
- Teorías de ecuaciones integrales.

1.1. Formulación de funciones de distribución de N – partículas:

La probabilidad conjunta clásica de que la celda i -ésima contenga un punto de fase (en el espacio de fase de la colectividad canónica) es:

$$dP^N(p^N, r^N) = \frac{e^{-\beta H(p^N, r^N)}}{N! h^{3N} Z_N} dp^N dr^N \quad (1.1)$$

Donde Z_N es la función de partición. La ecuación (1.1) muestra la probabilidad conjunta que el sistema se encuentre en un volumen en el espacio de momento y de posición de las N -moléculas. Marginando la probabilidad sobre el espacio de coordenadas, tenemos:

$$dP^N(r^N) = \frac{e^{-\beta V(r^N)}}{Q_N} dr_1 \dots dr_N \quad (1.2)$$

Donde Q_N es la integral de configuración.

1.1.1. Probabilidad genérica, $dP_g^{(n)}(r^n)$:

Si marginamos aún más la probabilidad y tomamos n moléculas del total de las N moléculas, y calculamos la probabilidad de encontrar a estas n moléculas en posiciones fijas r_1, r_2, \dots, r_n independiente de las posiciones de las otras $(N-n)$ moléculas restantes.

$$dP^n(r^n) = \frac{1}{Q_N} dr_1 \dots dr_n \int e^{-\beta V(r^N)} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (1.3)$$

Ésta es independiente de la enumeración de la molécula (condición de indistinguibilidad), y lo que nos interesa es la probabilidad que una molécula de las N de nuestro sistema se encuentre en la posición r_1 , otra en la posición r_2 , así sucesivamente hasta la posición r_n ; la probabilidad se incrementará demasiado, de tal forma que la nueva probabilidad puede ser varios ordenes mayor que la obtenida en la ecuación (1.3):

$$dP_g^{(n)}(r^n) = N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1) dP^n(r^n) = \frac{N!}{(N-n)!} dP^n(r^n) \quad (1.4)$$

1.1.2. Función de densidad de n -partículas genérica, $\rho^{(n)}(r_1, \dots, dr_n)$:

La densidad de la probabilidad genérica $dP_g^{(n)}(r^n)$ es:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, dr_n) = \frac{N!}{(N-n)! Q_N} \int e^{-\beta V(r^N)} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (1.5)$$

Las funciones de densidad más usadas son la densidad simple $\rho^{(1)}(r_1)$, densidad par $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ y la densidad triple $\rho^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$.

La densidad de partículas, provee una completa descripción de la estructura de un fluido; el conocimiento de las funciones de densidad de partículas de bajo orden particularmente la densidad par, es suficiente para calcular una ecuación de estado y otras propiedades termodinámicas del sistema.

Ahora mostraremos otra clase de probabilidades reducidas; las funciones de correlación.

1.1.3. Función de correlación de n -partículas, $g^{(n)}(r_1, \dots, dr_n)$:

Las funciones de correlación a diferencia de las funciones de densidad, son adimensionales. Y están definidas por el cociente:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\prod_i^n \rho^{(1)}(r_i)} = \frac{\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)}{\rho^{(1)}(r_1) \dots \rho^{(1)}(r_n)} \quad (1.6)$$

La cual se reduce para fluidos homogéneos así:

$$\rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (1.7)$$

1.2. Funciones de distribución para fluidos isotrópicos:

En fluidos isotrópicos, la dependencia angular desaparece y solo las distancias radiales prevalecen.

1.2.1. Densidad simple:

Debido a que el potencial de interacción posee invariancia traslacional:

$$\rho^{(1)}(r_1) = \frac{N \int dr_2 \dots dr_N e^{-\beta V(r_2 \dots r_N)} dr_2 \dots dr_N}{\int dr_1 \dots dr_N e^{-\beta V(r_1 \dots r_N)} dr_1 \dots dr_N} = \frac{N}{V} = \rho \quad (1.8)$$

Las densidades de partículas, pueden expresarse mediante funciones δ de la posición, así pues, la densidad simple se escribe como:

$$\rho^{(1)}(r) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle \quad (1.9)$$

Los “brackets” indican promedio del colectivo, la cual es una notación que será muy útil en futuras expresiones.

1.2.2. Función de correlación par o función de distribución radial, $g(r)$

La función de distribución radial juega un papel fundamental en la física de fluidos monoatómicos. Por ejemplo, la $g(r)$, es medida directamente de experimentos de difracción de rayos X y de neutrones. La figura 1.1, fue obtenida mediante simulación de Monte Carlo, para un sistema de esferas duras, los máximos de las oscilaciones corresponden a capas de moléculas alrededor de una molécula central, es decir, el primer pico corresponde a los primeros vecinos, el segundo pico corresponde a la segunda capa de vecinos, así sucesivamente. Los picos subsiguientes se hacen más débiles y menores debido al movimiento difusional, a mayor distancia de la molécula central la cantidad de vecinos es muy aleatoria; y coincidirá con el límite del gas ideal $(1 - 1/N) \approx 1$.

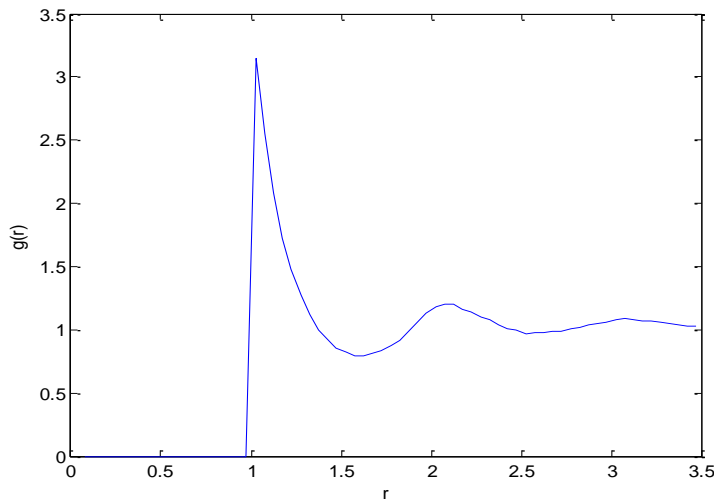


Figura 1.1. Función de distribución radial de un sistema de esferas duras ($N=250$, $\rho = 0.7$)

Debido a que la $g(r)$ es solo función de r_{12} ($r_{12} = r_2 - r_1$) en fluidos isotrópicos, podremos escribirla como:

$$g(r) = g^{(2)}(r_{12}) = \frac{\rho^{(2)}(r_{12})}{\rho^2} \quad (1.10)$$

En término de funciones δ es (para un sistema isotrópico y homogéneo):

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j + r_i) \right\rangle \quad (1.11)$$

1.2.2.1. Propiedades de la función de distribución radial

1.2.2.1.1. Recursión:

$$\int g^{(2)}(r_1, r_2) dr_2 = V g^{(1)}(r_1) \left(1 - O\left(\frac{1}{N}\right) \right) = V \left(1 - O\left(\frac{1}{N}\right) \right) \quad (1.12)$$

1.2.2.1.2. Normalización:

$$\int g^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = V^2 \left(1 - O\left(\frac{1}{N}\right) \right) \quad (1.13)$$

1.2.2.1.3. Límite de gas ideal:

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = 1 \quad (1.14)$$

1.2.2.1.4. Límite de separación grande:

$$\lim_{r_2 \rightarrow \infty} g^{(2)}(r_1, r_2) = g^{(1)}(r_1) = 1 \quad (1.15)$$

1.2.2.1.5. Límite de alta temperatura:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = 1 - O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (1.16)$$

En el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$, a ρ constante) los términos de orden $O\left(\frac{1}{N}\right)$ desaparecen.

1.2.2.1.6. Límite de baja densidad:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (1.17)$$

Donde $u(r)$ es un potencial por pares.

1.3. Otras funciones de correlación:

1.3.1. Función de distribución de cavidad, $y(r)$:

El cálculo de algunas propiedades termodinámicas exige calcular derivadas del potencial por pares; dado que algunos potenciales poseen discontinuidades (por ejemplo el potencial de esferas duras) esta propiedad no será directamente aplicable. Esto puede superarse por medio de la función de distribución de cavidad $y(r)$, definida como:

$$y(r) = g(r)e^{-\beta u(r)} \quad (1.18)$$

Usando conjuntos de expansiones esquemáticas queda:

$$y(1,2) = \begin{array}{c} \text{Diagram 1} \\ + \\ \text{Diagram 2} \\ + \\ \text{Diagram 3} \\ + \\ \text{Diagram 4} \\ + \\ \text{Diagram 5} \\ + \\ \text{Diagram 6} \\ + \dots \end{array} \quad (1.19)$$

Todos los diagramas irreducibles consisten en dos 1-círculos blancos no adyacentes etiquetados con 1 y 2; $\rho^{(1)}$ - círculos negros y f – enlaces. La ecuación 1.19, muestra la correlación indirecta entre las moléculas 1 con la molécula 2 por medio de puentes de Mayer que conectan todas las moléculas excepto 1 y 2, es decir, $y(1,2)$ puede ser interpretada como la función de distribución de un par 1 y 2 de un sistema en el cual las interacciones entre este par ha sido suprimido, pero las demás interacciones han de permanecer iguales.

1.3.2. Función de correlación densidad – densidad, $H(r, r')$:

La jerarquía de las funciones de correlación densidad – densidad tienen la forma general:

$$H^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \langle [\rho(r_1) - \rho^{(1)}(r_1)] \dots [\rho(r_n) - \rho^{(1)}(r_n)] \rangle \quad (1.20)$$

Ahora los brackets denotan un promedio sobre la colectividad gran canónica. Cada función $H^{(n)}$ es una combinación lineal de todas las densidades de partícula hasta e incluyendo $\rho^{(n)}$. Generalmente se conoce como función de correlación densidad – densidad a un valor de $n = 2$, quedará entonces:

$$H^{(2)}(r_1, r_2) = \langle [\rho(r_1) - \langle \rho(r_1) \rangle] [\rho(r_2) - \langle \rho(r_2) \rangle] \rangle \quad (1.21)$$

Describe las fluctuaciones en la densidad local sobre este promedio (gran canónico). Dado que el gran potencial Ω , es una funcional generadora de las funciones de correlación densidad – densidad, es decir, la derivada funcional del gran potencial respecto al potencial químico intrínseco ψ ; la función de correlación densidad – densidad queda descrita como:

$$\frac{\delta^2 \Omega}{\delta \psi(r_1) \delta \psi(r_2)} = -\beta H^{(2)}(r_1, r_2) \quad (1.22)$$

Dado que la derivada funcional del gran potencial respecto al potencial químico intrínseco es $\rho^{(1)}(r)$, (1.22) queda:

$$H^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\beta} \frac{\delta\psi(r_1)}{\delta\rho^{(1)}(r_2)} \quad (1.23)$$

Y la funcional inversa quedara entonces:

$$H^{(2)-1}(r, r') = \beta \frac{\delta\psi(r)}{\delta\rho^{(1)}(r')} \quad (1.24)$$

Dado que:

$$\int H^{(2)}(r, r'') H^{(2)-1}(r'', r') dr'' = \delta(r - r') \quad (1.25)$$

1.3.3. Función de correlación directa, $c(r)$:

La parte en exceso de la energía libre es la funcional generadora de la función de correlación directa, así pues, como derivada funcional determina el cambio de A^{exc} resultante por un cambio de $\rho^{(1)}(r)$ a un valor particular de r . La función simple de correlación directa queda definida como:

$$c^{(1)}(r) = -\beta \frac{\delta A^{exc}[\rho^{(1)}(r)]}{\delta\rho^{(1)}(r)} \quad (1.26)$$

$c^{(1)}$ puede interpretarse como la contraparte inhomogénea del potencial químico, es decir, el potencial químico de un sistema bajo un campo externo donde existen variaciones espaciales de la densidad; el remanente de las fuerzas guías externas sobre el potencial químico no ideal no homogéneo.

La función par de correlación directa queda definida como la derivada funcional:

$$c^{(2)}(r, r') = -\beta \frac{\delta c^{(1)}(r)}{\delta\rho^{(1)}(r')} = -\beta \frac{\delta^2 A^{exc}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}(r)\delta\rho^{(1)}(r')} \quad (1.27)$$

Usando conjuntos de expansiones esquemáticas queda:

$$c(1,2) = \begin{array}{c} \text{Diagram 1} \\ \text{Diagram 2} \\ \text{Diagram 3} \\ \text{Diagram 4} \\ \text{Diagram 5} \\ \text{Diagram 6} \\ \text{Diagram 7} \\ \text{Diagram 8} \\ \text{Diagram 9} \\ \dots \end{array} \quad (1.28)$$

Todos los diagramas irreducibles consisten en dos 1-círculos blancos etiquetados con 1 y 2; $\rho^{(1)}$ - círculos negros y f - enlaces que están libres de círculos conectores. Otra forma de expresar la función de correlación densidad – densidad inversa en término de la función de correlación directa, es:

$$H^{(2)-1}(r, r') = \frac{1}{\rho^{(1)}(r')} \delta(r - r') - c^{(2)}(r, r') \quad (1.29)$$

1.3.4. Función de correlación total, $h(r)$:

En particular, la función de correlación total está definida como:

$$h^{(2)}(r_1, r_2) = g^{(2)}(r_1, r_2) - 1 \quad (1.30)$$

Si reemplazamos (1.24) y (1.29) en (1.26) tendremos la llamada *relación de Ornstein – Zernike*:

$$h^{(2)}(r_1, r_2) = c^{(2)}(r_1, r_2) + \int c^{(2)}(r_1, r_3) \rho^{(1)}(r_3) c^{(2)}(r_3, r_2) dr_3 \quad (1.31)$$

$$+ \iint c^{(2)}(r_1, r_3) \rho^{(1)}(r_3) c^{(2)}(r_3, r_4) \rho^{(1)}(r_4) c^{(2)}(r_4, r_2) dr_3 dr_4 + \dots$$

Lo anterior nos muestra que la correlación total entre las partículas 1 y 2, representadas como $h^{(2)}(r_1, r_2)$, esta descrita como una correlación directa entre 1 y 2 pero también una correlación indirecta mediante un incremento de un gran número de partículas intermedio.

Si el fluido es uniforme e isotrópico la relación de Ornstein – Zernik queda:

$$h^{(2)}(r_1, r_2) = c^{(2)}(r_1, r_2) + \int c^{(2)}(r_1, r_3) \rho^{(1)}(r_3) c^{(2)}(r_3, r_2) dr_3 \quad (1.32)$$

Usando conjuntos de expansiones esquemáticas queda:

$$h(1,2) = \begin{array}{c} \text{○} \text{---} \text{○} \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{○} \text{---} \text{●} \text{---} \text{○} \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{○} \text{---} \text{●} \text{---} \text{●} \text{---} \text{○} \\ 1 \quad 2 \end{array} + \dots \quad (1.33)$$

Todos los diagramas de cadena consisten en dos 1-círculos blancos terminales etiquetados con 1 y 2; $\rho^{(1)}$ - círculos negros y c - enlaces.

Otra expresión muy útil que nos servirá para definir la siguiente función de correlación, se obtiene aplicando transformada de Fourier a la ecuación (1.32):

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (1.34)$$

1.3.5. Factor de estructura, $S(k)$:

Si tenemos por ejemplo, un fluido uniforme sometido a un potencial externo débil; la desviación de la densidad de partícula simple será:

$$\delta\rho^{(1)}(r) = \int \chi(r, r') \delta\phi(r') dr' \quad (1.35)$$

Donde $\chi(r, r')$ es la función respuesta lineal y $\delta\phi(r)$ es el potencial externo. Aplicando transformada de Fourier a la ecuación (1.36):

$$\delta\hat{\rho}^{(1)}(k) = -\beta\rho_0 S(k)\delta\hat{\phi}(k) \quad (1.36)$$

Donde:

$$S(k) = 1 + \rho_0 \hat{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho_0 \hat{c}(k)} \quad (1.37)$$

Es el factor de estructura estático. En un experimento de difracción de neutrones, $S(k)$ es proporcional a la intensidad de dispersión en una dirección determinada por el momento ($\hbar k$) transferido entre el haz de neutrones y la muestra. En notación promedio y usando funciones δ , el factor de estructura queda como:

$$S(k) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_k \rho_{-k} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \iint \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{-ik \cdot (r-r')} \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) dr dr' \right\rangle \quad (1.38)$$

Dado que:

$$\rho_k = \int \rho(r) e^{-ik \cdot r} dr \quad (1.39)$$

Una relación directa con la función de distribución radial resultará a partir de (1.38):

$$S(k) = 1 + \rho \int g(r) e^{-ik \cdot r} dr \quad (1.40)$$

Aplicando transformada inversa a (1.40) obtenemos entonces a $g(r)$:

$$g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(k) - 1] e^{-ik \cdot r} dk \quad (1.41)$$

1.4. Aproximación esférica media, MSA:

En teoría de líquidos, muchos fluidos de interés se representan por un potencial por pares que consta de una interacción de esferas duras más una cola que es generalmente atractiva y no necesariamente esféricamente simétrica.

$$v(r) = \begin{cases} \infty, & \text{Si } r \leq d \\ v_1(r), & \text{Si } r > d \end{cases} \quad (1.42)$$

Donde d , es el diámetro de esfera dura. En la MSA, la suposición se hace de tal manera que para todo $r > d$:

$$c(r) \approx -\beta v_1(r) \quad (1.43)$$

Esta aproximación se sustenta observando la ecuación (1.28)

$$c(r) = e^{-\beta v(r)} - 1 + \dots \quad (1.44)$$

y expandiendo la exponencial tenemos (1.43).

Referencias

- [1] Lloyd L. Lee, *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth Publishers. **1988**.
- [2] R.K.Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth-Heinemann. **1996**.
- [3] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Book, California USA. **2000**.
- [4] J.P.Hansen; I.R.McDonald, *Theory of simple liquids*, Elsevier - USA, **2006**.
- [5]. J. A. Barker; D. Henderson. *What is a "liquid"?*. Rev. Mod. Phys. **1976**, 48, 587.
- [6] J. M. Prausnitz; R. N.Lichtenthaler; E. Gomes de Acevedo. *Molecular Thermodynamics of fluid - phase equilibria*. Third Edition. **1999**. Prentice Hall. Upper Saddle River. New Jersey.

Capítulo 2:

Teoría de perturbación termodinámica (TPT)

En este capítulo veremos la TPT la cual fue usada por primera vez por Zwanzig en 1954 [1], donde desarrollo una ecuación de estado de alta temperatura. No obstante, seguido de esto, veremos la ecuación de estado desarrollada por Van der Waals según el enfoque perturbativo [2] y por último la teoría asociativa de Wertheim [3-6] para así tener toda la fundamentación teórica que los modelos trabajados en esta tesis requieren.

2.1. Ecuación de estado de altas temperaturas usando un método de perturbación:

La teoría de perturbación nos plantea que una que una propiedad se produce a partir de un estado de referencia (conocido generalmente y bien definido) el cual es perturbado. En termodinámica podemos usar este tipo de técnica para representar un potencial de interacción como la suma del potencial sin perturbar o de referencia más una serie de perturbaciones que pueden incluir uno, dos,..., n términos [7].

$$V_N = V_N^{(0)} + V_N^{(1)} \quad (2.1)$$

Donde $V_N^{(0)}$ es el potencial de interacción no perturbado y $V_N^{(1)}$ es la perturbación. A partir de este criterio definiremos entonces algunos conceptos que utilizaremos para el trabajo que acá se desarrolla.

La integral de configuración mostrada en (1.2) para un potencial perturbado (colectividad canónica) queda representado:

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle e^{-\beta V_N^{(1)}} \right\rangle_0 \quad (2.2)$$

Ahora a partir de la definición termodinámica de energía libre ($A = -kT \ln(Z_N)$) y (2.2), tenemos:

$$-\beta A = \ln(Z_N^{(0)}) + \ln \left(\left\langle e^{-\beta V_N^{(1)}} \right\rangle_0 \right) = \beta A^{(0)} + \beta A^{(1)} \quad (2.3)$$

Ahora para calcular el término perturbado, expandiremos en series de potencias β :

$$e^{-\beta A^{(1)}} = e^{\left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n}{n!} (-\beta)^n \right)} \quad (2.4)$$

Ahora bien, el lado derecho de la ecuación (2.4) puede expandirse la función exponencial en su representación en serie, así pues, se tendrán dos series a las cuales le aplicaremos reversión para encontrar los valores de los coeficientes ω_n :

$$\omega_1 = \langle V_N^{(1)} \rangle_0 \quad (2.5)$$

$$\omega_2 = \langle (V_N^{(1)})^2 \rangle_0 - \langle V_N^{(1)} \rangle_0^2 \quad (2.6)$$

$$\omega_3 = \langle (V_N^{(1)})^3 \rangle_0 - 3 \langle (V_N^{(1)})^2 \rangle_0 \langle V_N^{(1)} \rangle_0 + 2 \langle V_N^{(1)} \rangle_0^3 \quad (2.7)$$

La fórmula general para los coeficientes será:

$$\omega_j = j! \sum_{n_s} (-1)^{\sum n_s - 1} (\sum n_s - 1)! \times \prod_{s=1}^{\infty} \frac{1}{n_s!} \left(\frac{\langle V_N^{(1)s} \rangle_0}{s!} \right)^{n_s} \quad (2.8)$$

Por ultimo, se tiene que para altas temperaturas tenemos que:

$$A = A_0 + \omega_1 - \frac{\omega_2}{2kT} + O(\beta^2) \quad (2.9)$$

2.2. La ecuación de estado de Van der Waals:

Existe una relación existente entre la ecuación (2.9) y la ecuación de Van der Waals [7], que podemos ver representando la expansión de la energía libre:

$$\frac{A^{vdw}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 + \frac{A^{CS}}{NkT} - \frac{\rho\alpha^{vdw}}{kT} \quad (2.10)$$

Acá A^{CS} es la energía libre propuesta por Carnahan y Starling [8] adicionada para mejorar el término repulsivo de esferas duras. Finalmente tenemos la ecuación de Van der Waal extendida:

$$\frac{A^{vdw}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} - \frac{\rho\alpha^{vdw}}{kT} \quad (2.11)$$

2.3. Teoría de asociación de Wertheim:

Una de las teorías de asociación más exitosas es la propuesta por Wertheim [3-6] dado que su formalismo tiene el carácter de una TPT. En este modelo, las moléculas son tratadas como partículas con núcleos repulsivos y dentro de ellas se encuentran embebidos sitios de interacción atractivos; es allí, en estos sitios donde la asociación ocurre.

Un modelo de un sitio describirá entonces un fluido que presenta dimerización (v.gr. Algunos ácidos carboxílicos), un modelo de dos sitios representa segmentos capaces de formar cadenas o anillos (v.gr. El polietileno cuyo monómero, etileno, forma cadenas lineales formando

así el polímero), un modelo de tres sitios describe ramas de cadenas permitiendo la formación de una red de ellas mismas (v.gr. Polimerización del 1,3 - Butadieno) y un modelo de cuatro sitios representará un sistema de interacción tetraédrica (v.gr. El agua).

El potencial intermolecular entre las moléculas 1 y 2 viene dado:

$$\phi(12) = V^{rep} + \sum_{A \in \Gamma} \sum_{B \in \Gamma} \phi_{AB}(r_{AB}) \quad (2.12)$$

Donde:

$$r_{AB} = r_2 - r_1 + d_2(\omega_2) - d_1(\omega_1) \quad (2.13)$$

Es el vector desde el sitio A de la molécula 1 hasta el sitio B de la molécula 2, r_2 es el vector posición de la molécula i y ω_i son sus orientaciones. El vector d_2 muestra la separación entre el sitio B y el centro de la molécula 2. El conjunto de sitios de atracción independientes se denota como Γ . Ahora tomaremos partículas representadas por esferas duras (V^{rep}) de diámetro σ cuyos sitios de asociación serán representados por potenciales de pozo cuadrado fuera del centro de la partícula y con una profundidad de ε_{AB} . La interacción sitio – sitio es puramente atractiva. Finalmente lo representaremos como:

$$\phi_{AB}(r_{AB}) = \begin{cases} -\varepsilon_{AB}, & \text{Si } |r_{AB}| \leq r_c \\ 0, & \text{Si } |r_{AB}| > r_c \end{cases} \quad (2.14)$$

Podemos ver la representación de este modelo en la figura 2.1.

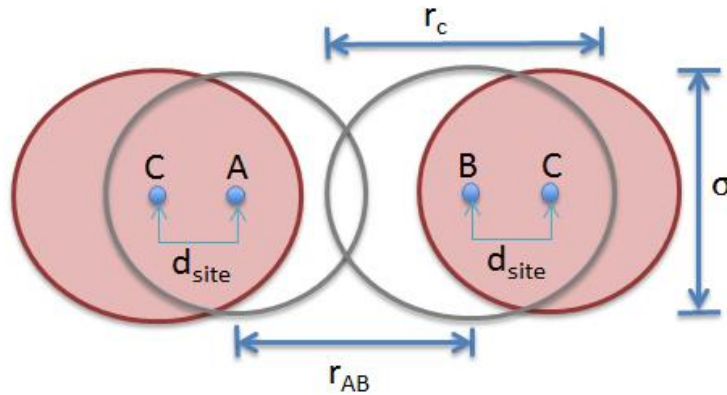


Figura 2.1. Sitio de pozo cuadrado fuera del centro a una distancia d_{site} y un rango de enlace r_c .

El enlace ocurre cuando dos sitios se encuentran a una distancia entre el radio de corte. Si quisiéramos restringir el enlace a solamente la formación de dímeros; el radio de corte quedaría restringido como [9]:

$$\sigma - 2d_i < r_c \leq \sqrt{\sigma^2 - \sqrt{3}\sigma d_i + d_i^2} - d_i \quad (2.15)$$

Si las interacciones atractivas entre las partículas son lo suficientemente fuertes para promover la asociación no podemos proponer una perturbación convencional para tener éxito. Wertheim

solucionó este problema considerando los agregados asociados como una especie diferente describiéndolas por medio de una densidad de partícula individual separada dentro de una “multidensidad”.

La forma del modelo del potencial podría originar algunas incompatibilidades estéricas (en términos matemáticos, se cancelan algunos diagramas esquemáticos), principalmente ocurren tres tipos de efectos estéricos [10]:

- *Primero*: Si tenemos una asociación entre los sitios A y B de las moléculas 1 y 2 respectivamente, los núcleos de repulsión entre las moléculas 1, 2 y 3 previenen que la molécula 3 se asocie con alguno de los sitios A y/o B.
- *Segundo*: El sitio A de la molécula 1 no puede asociarse con dos o más sitios de la molécula 2.
- *Tercero*: Entre las moléculas 1 y 2, solo puede existir una asociación.



Figura 2.2. (a) Primer efecto estérico: impedimento de una tercera molécula en la asociación. (b) segundo efecto estérico: un sitio no puede asociarse a dos sitios simultáneamente. (c) Tercer efecto estérico: no está permitido la doble asociación entre dos moléculas.

Ahora bien, para expresar la energía libre de un fluido que presenta dimerización (uno solo sitio) el número total de densidad vendría dado por:

$$\rho = \rho_{Mono} + 2\rho_{Dimer} \quad (2.16)$$

Para desarrollar una expresión para el número de densidad de la componente que representa los dímeros en (2.16), partiremos de la gran función de partición:

$$\Xi = 1 + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \bullet + \dots \quad (2.17)$$

Los diagramas desconectados en (2.XX6), pueden eliminarse tomando logaritmo y el teorema del producto estrella de la teoría de grafos, obtendremos la expansión del gran potencial:

$$-\beta\Omega = \bullet + \bullet\text{---}\bullet + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet\text{---}\bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \dots \quad (2.18)$$

Descomponiendo la función de Mayer para el potencial por pares completo de la forma:

$$f(1,2) = f_0(1,2) + \Phi(1,2) \quad (2.19)$$

Donde:

$$\Phi(1,2) = e_0(1,2)f_{AB}(1,2) \quad (2.20)$$

Las funciones $e_0(1,2)$ y $f_0(1,2)$ son el factor de Boltzmann y la función de Mayer para el potencial de esferas duras respectivamente. El lado derecho de la ecuación (2.18) puede escribirse como la suma de diagramas que consisten de z^* -círculos, f_0 - enlaces y Φ - enlaces. Debido a los efectos estéricos, muchos de los diagramas se eliminan y/o se cancelan con otros en la expansión. Ahora, a partir de (1.22) y el teorema de diagramas topológicamente no equivalentes (cambiar un γ - círculo negro por un 1 - círculo blanco) obtenemos:

$$\frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r})}{z^*(\mathbf{r})} = 1 + [\text{Todos los diagramas que consisten en 1} \\ \text{- círculo blanco etiquetado como } \mathbf{r} \text{ y al menos un } z^* \\ \text{- círculo y } f \text{ - enlaces}] \quad (2.21)$$

Finalmente los diagramas obtenidos se pueden dividir en dos clases:

$$\rho^{(1)}(1) = \rho_M^{(1)}(1) + \rho_A^{(1)}(1) \quad (2.22)$$

Donde $\rho_M^{(1)}(1)$ es la densidad de segmentos no asociados (monómeros) que consisten en aquellos diagramas que no están intersecados por un Φ - enlace. Y el término $\rho_A^{(1)}(1)$ representa la densidad de los agregados que en este caso representara solo dímeros. Por último, efectuamos una reducción topológica en la z^* -expansión de $\ln(\Xi)$ la cual efectúa un remplazo de los z^* -círculos por $\rho^{(1)}$ o $\rho_M^{(1)}$ - círculos. El procedimiento restante lleva otro conjunto de operaciones y con lo demostrado hasta acá, se puede continuar con la derivación de la relación entre ρ y ρ_M a partir de la ecuación de acción de masas como:

$$\rho = \rho_M + \rho_M^2 \int g_{MM}(1,2)f_{AB}(1,2)d2 \quad (2.23)$$

Y del cambio de la energía libre debido a la dimerización:

$$\frac{A^{dimerization}}{NkT} = \frac{A}{NkT} - \frac{A^0}{NkT} = \ln\left(\frac{\rho_M}{\rho}\right) + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\rho_M}{\rho}\right) = \ln(X_A) + \frac{1}{2}(1 - X_A) \quad (2.24)$$

El término X_A es la fracción de segmentos que permanecen desasociados. Por ultimo expresando la ecuación (2.23) como función de X_A tenemos:

$$1 = X_A + \rho X_A^2 \Delta_{AA} \quad (2.25)$$

La expresión final es un polinomio de orden dos. Escribiremos la ecuación (2.25) de una forma racional dado que se extenderá en el capítulo 3 (acá solo se mostrara la formación de dímeros, es decir, un solo sitio) y quedará mejor ilustrado las expresiones que allí se verán:

$$X_A = \frac{1}{1 + \rho X_A \Delta_{AA}} \quad (2.26)$$

Donde:

$$\Delta_{AA} = \int g_{MM}(1,2) f_{AA}(1,2) d2 \quad (2.27)$$

Referencias

- [1] R. W. Zwanzig. High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases. J. Chem. Phys. **1954**, 22, 1420.
- [2] D. A. McQuarrie. Statistical Mechanics. University Science Book, California USA. **2000**.
- [3] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics*. J. Stat. Phys. **1984**, 35, 19.
- [4] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations*. J. Stat. Phys. **1984**, 35, 35.
- [5] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: III. Multiple attraction sites*. J. Stat. Phys. **1986**, 42, 459.
- [6] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium polymerization*. J. Stat. Phys. **1986**, 42, 477.
- [7] Lloyd L. Lee, *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth Publishers. **1988**.
- [8] N. F. Carnahan; K. E. Starling. *Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres*. J. Chem. Phys. **1969**, 51, 635.
- [9] G. Jackson; W. G. Chapman; K. E. Gubbins. Phase equilibria of associating fluids: Spherical molecules with multiple bonding sites. Mol. Phys. **1988**, 65, 1, 1.
- [10] J.P.Hansen; I.R.McDonald, *Theory of simple liquids*, Elsevier - USA, **2006**.

Capítulo 3:

Teoría Estadística de Fluidos Asociativos (SAFT)

Veinte años han pasado desde que se publicaron los primeros artículos describiendo la teoría estadística de fluidos asociativos (SAFT) [1] y desde esos días hasta ahora, se han desarrollado diferentes tipo de modificaciones a esta teoría con el objetivo de mejorar su capacidad predictiva, ampliar su espectro de trabajo (incluir una amplia gama de sustancias) o simplemente trabajar para un tipo específico de compuestos [2]. Así pues, en este capítulo haremos una descripción general de SAFT pero nos centraremos en las diferentes versiones de ésta que utilizamos en la elaboración de este trabajo.

3.1. Ecuaciones y formulación de SAFT:

Como es bien sabido, una propiedad molar residual se define como la diferencia entre la propiedad termodinámica molar total y la propiedad en estado de gas ideal a la misma temperatura y a la misma densidad. Por consiguiente la energía de Helmholtz molar residual es [3]:

$$a(T, \rho)^{res} = a(T, \rho) - a(T, \rho)^{ideal} \quad (3.1)$$

El formalismo de SAFT plantea que existen principalmente tres grandes contribuciones al potencial intermolecular total [1]:

- Contribución debido a la repulsión – dispersión entre segmentos individuales [4].
- Contribución debido a la formación de cadenas entre los segmentos [5].
- Contribución debido a la posibilidad de algunos segmentos de formar complejos asociativos con otras moléculas [4].

Por lo anterior, la energía de Helmholtz residual es la suma de las diferentes contribuciones:

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (3.2)$$

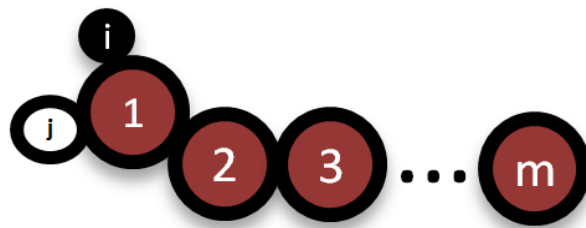


Figura 3.1. Molécula bajo el formalismo de SAFT: Esta molécula esta compuesta por m segmentos que describen una cadena. El segmento 1 contiene 2 sitios de asociación ij

En la Figura 3.1, podemos observar la representación que SAFT le hace a una molécula; mediante esta representación pueden describirse muchísimos compuestos. Cada segmento corresponde a un grupo atómico unido (por ejemplo, cada segmento podría representar un grupo CH₂ en una cadena de alcanos), además de tener dos sitios de asociación *i* y *j* (podrían representar un protón y un par electrones como en un grupo -OH).

Ahora veremos la descripción formal que hace SAFT para cada una de estas contribuciones.

3.2. Contribución debida a los segmentos:

La idea principal de este concepto es que una molécula esta estructurada por bloques. Estos bloques son segmentos esféricos (o monómeros) interactúan entre si mediante fuerzas de repulsión isotrópica y fuerzas de dispersión (atracción). Para deducir la expresión de la contribución a la energía libre debido a las interacciones entre segmentos, utilizaremos la teoría de perturbación tipo Barker – Henderson [6-8], partiendo de la ecuación de estado de Van der Waals aumentada deducida en la ecuación (2.11).

En este punto es muy importante definir que el estado de referencia será un sistema de esferas duras que generalmente conocemos expresiones para sus propiedades estructurales, y a partir de este estado perturbaremos a primer y a segundo orden.

3.2.1. Perturbación a primer orden:

Si perturbamos a primer orden la componente atractiva de la energía libre $A^{(1)}$, la función de partición esta dada por el promedio estadístico del potencial atractivo a partir del estado de referencia. Así pues, para nuestro estado de referencia:

$$g^{HS}(r_1, r_2) = g^{(0)}(r_1, r_2) = \left(\frac{N}{\rho}\right)^2 \frac{\int e^{-\beta V_0} dr_3 \dots dr_N}{Q_0} \quad (3.3)$$

Recordando que la definición de promedio de colectividad, aplicado a la sumas de un potencial por pares:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i < j} \phi(i, j) \right\rangle_0 &= \left(\frac{N}{\rho}\right)^2 \frac{\int \sum \sum \phi(i, j) e^{-\beta V_0} dr_1 \dots dr_N}{Q_0} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \frac{\int \phi(1,2) dr_1 dr_2 e^{-\beta V_0} dr_3 \dots dr_N}{Q_0} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Reemplazando en (3.4) la función de distribución radial para nuestro estado de referencia:

$$\left\langle \sum_{i < j} \phi(i, j) \right\rangle_0 = \frac{\rho^2}{2} \int \phi(1,2) g^{(0)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.5)$$

Finalmente, dado que podemos asumir invariancia traslacional e integrando:

$$A^{(1)} = \left\langle \sum_{i < j} \phi(i, j) \right\rangle_0 = 2\pi\rho^2 V \int \phi_{12}(r)r^2 g^{(0)}(r) dr \quad (3.6)$$

A partir de (3.6) podemos expresar el α^{vdW} en términos de la función de distribución radial para el estado de referencia reemplazando en (2.11).

$$\alpha^{vdW} = 2\pi \int \phi_{12}(r)r^2 g^{(0)}(r) dr \quad (3.7)$$

3.2.2. Perturbación a segundo orden:

Para efectuar la perturbación a segundo orden, Zwanzig [9] propone una expresión para evaluar el siguiente término:

$$w_2 = \left\langle \left(\sum \sum \phi(i, j) \right)^2 \right\rangle_0 - \left\langle \sum \sum \phi(i, j) \right\rangle_0^2 \quad (3.8)$$

- Aproximación de Zwanzig:

$$\left\langle \left(\sum \sum \phi(i, j) \right)^2 \right\rangle_0 = \frac{1}{4} \sum''_{ijkl} \langle \phi_{ij} \phi_{kl} \rangle_0 + \sum''_{ijk} \langle \phi_{ij} \phi_{jk} \rangle_0 + \frac{1}{2} \sum''_{ij} \langle \phi_{ij}^2 \rangle_0 \quad (3.9)$$

Acá las sumatorias doble primadas indican sumas sobre todos los índices, omitiendo los índices iguales. Ahora usando la definición encontrada en (1.5) para expresión funciones de distribución de alto orden (en el estado de referencia) en cada promedio de colectividad (cada termino en (3.9)).

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\sum \sum \phi(i, j) \right)^2 \right\rangle_0 &= \frac{1}{4} \frac{N!}{(N-4)!} \int \int \int \int \phi_{12} \phi_{34} \rho_0^{(4)} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\ &+ \frac{N!}{(N-3)!} \int \int \int \phi_{12} \phi_{23} \rho_0^{(3)} dr_1 dr_2 dr_3 \\ &+ \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-2)!} \int \int \phi_{12}^2 \rho_0^{(2)} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Reemplazando (3.10) en el término de fluctuaciones (3.8) en el límite termodinámico:

$$\begin{aligned} w &= \frac{N^4}{4} \int \int \int \int \phi_{12} \phi_{34} \left[\rho_0^{(4)} - \rho_0^{(4)}(1,2) \rho_0^{(4)}(3,4) \right] dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\ &+ N^3 \int \int \int \phi_{12} \phi_{23} \rho_0^{(3)} dr_1 dr_2 dr_3 + \frac{N^2}{2} \int \int \phi_{12}^2 \rho_0^{(2)} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dado que en (3.11) tenemos función es de tres y de cuatro cuerpos que no conocemos exactamente, Barker y Henderson propusieron una discretización del potencial a intervalos lo suficientemente pequeño para asumir que el potencial es constante en el susodicho intervalo; permitiendo obtener la integral de configuración así:

$$Q_N = Q_N^0 \sum_{N_j} p(N_j) e^{-\beta \sum_j N_j V_j^{(1)}} \quad (3.12)$$

Donde N_j representa el número de moléculas en el intervalo de discretización. Ahora, si expandimos en series la función exponencial en (3.12) y posteriormente multiplicamos por $\sum_{N_j} p(N_j)$ obtenemos:

$$Q_N = Q_N^0 \left(1 - \beta \sum_j N_j V_j^{(1)} + \frac{\beta^2}{2} \sum_i \sum_j V_i^{(1)} V_j^{(1)} \langle N_i N_j \rangle \right) \quad (3.13)$$

De la definición de energía libre de Helmholtz y la ecuación (3.13) y después de expandir los logaritmos tenemos:

$$\frac{A}{kT} = \frac{A^0}{kT} + \beta \sum_j \langle N_j \rangle V_j^{(1)} - \frac{\beta^2}{2} \sum_i \sum_j V_i^{(1)} V_j^{(1)} (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) \quad (3.14)$$

En la ecuación (3.14) tenemos 3 términos de los cuales el segundo y el tercero representan el primer y segundo momento respectivamente. El primer momento puede expresarse fácilmente como en la ecuación (3.6). Es obvio, trivial y claro que las fluctuaciones en el número de moléculas esta representada en la colectividad gran canónica [10] mediante:

$$\sigma_N^2 = \langle N_j^2 \rangle - \langle N_j \rangle^2 = \langle N_j \rangle kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (3.15)$$

Tenemos ahora la expresión para la energía libre usando la *aproximación de compresibilidad macroscópica (MCA)* [11]:

$$\frac{A}{kT} = \frac{A^0}{kT} + \beta \frac{\rho}{2} \int 4\pi V^{(1)}(r) r^2 g^{(0)}(r) dr - \beta^2 \frac{\rho}{4} \int 4\pi (V^{(1)}(r))^2 kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T r^2 g^{(0)}(r) dr \quad (3.16)$$

O también podría expresarse mediante la *aproximación de compresibilidad local (LCA)* [11]:

$$\frac{A}{kT} = \frac{A^0}{kT} + \beta \frac{\rho}{2} \int 4\pi V^{(1)}(r) r^2 g^{(0)}(r) dr - \beta^2 \frac{\rho}{4} \int 4\pi (V^{(1)}(r))^2 kT \left(\frac{\partial \rho g^{(0)}(r)}{\partial P} \right)_T r^2 dr \quad (3.17)$$

3.3. Contribución debida a la asociación:

En SAFT una molécula dada puede tener uno, dos, ..., i , ..., j , ..., M sitios de asociación. En fluidos reales, es muy difícil justificar más de cuatro sitios de asociación en un segmento individual.

A partir de lo visto en el capítulo 2, desarrollaremos las expresiones para la contribución debida a la asociación. Extendiendo la ecuación (2.17) a la interacción entre los sitios A y B de dos moléculas del mismo tipo tenemos:

$$\Delta_{AB} = \int g_R(1,2) f_{AB}(1,2) d(1,2) \quad (3.18)$$

Acá $g_R(1,2)$ es la función de distribución radial del fluido de referencia y $d(1,2)$ denota el promedio no ponderado de todas las orientaciones y la integración sobre todas las separaciones entre las moléculas 1 y 2. En el caso de un fluido de referencia esferas duras, la ecuación (3.18) puede escribirse como la integral sobre la distancia entre los centros de las moléculas 1 y 2:

$$\Delta_{AB} = 4\pi \int g_{HS}(1,2) r_{12}^2 \langle f_{AB}(1,2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} dr_{12} \quad (3.19)$$

Acá $\langle f_{AB}(1,2) \rangle_{\omega_1, \omega_2}$ representa el promedio de ángulo de la función de Mayer sitio-sitio sobre todas las orientaciones de las moléculas 1 y 2. Si resolvemos este promedio usando el modelo planteado en la figura (2.1), es decir, usando el potencial de pozo cuadrado (2.14) obtenemos:

$$\langle f_{AB}(1,2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} = \left(e^{\frac{\varepsilon_{AB}}{kT}} - 1 \right) \frac{(2r_c - 2d_{site} + r_{12}) \times (r_c - 2d_{site} - r_{12})^2}{24r_{12}d_{site}^2} \quad (3.20)$$

Ahora definiremos la integral K_{AB} , la cual es la medida del volumen disponible para los sitios A y B en las moléculas 1 y 2 respectivamente, para formar una asociación:

$$K_{AB} = \sigma^2 \int_{\sigma}^{r_c + 2d_{site}} \frac{\langle f_{AB}(1,2) \rangle_{\omega_1, \omega_2}}{\left(e^{\frac{\varepsilon_{AB}}{kT}} - 1 \right)} dr_{12} \quad (3.21)$$

Remplazando (3.20) en (3.21) e integrando tendremos:

$$K_{AB} = \frac{\sigma^2}{72d_{site}^2} \left[\ln \left(\frac{r_c + 2d_{site}}{\sigma} \right) \times (6r_c^3 + 18d_{site}r_c^2 - 24d_{site}^3) + (r_c + 2d_{site} - \sigma) \times (22d_{site}^2 - 5d_{site}r_c - 7d_{site}\sigma - 8r_c^2 + r_c\sigma + \sigma^2) \right] \quad (3.22)$$

La evaluación de (3.19) requiere la función de distribución radial para esferas duras en el rango donde ocurre la asociación; podemos asumir que $g_{HS}(1,2)r_{12}^2$ es constante e igual al valor de contacto $g_{HS}(\sigma)\sigma^2$ sobre el corto rango del potencial sitio – sitio. Esto se justifica en sistemas que puede estar modelados por potenciales altamente direccionales y de corto rango (v.gr. Puentes de hidrógeno). La expresión quedará entonces:

$$\Delta_{AB} = 4\pi g_{HS}(\sigma)\sigma^2 \int \langle f_{AB}(1,2) \rangle_{\omega_1, \omega_2} dr_{12} \quad (3.23)$$

Remplazando (3.21) en (3.23) obtendremos:

$$\Delta_{AB} = 4\pi g_{HS}(\sigma) K_{AB} \left(e^{\frac{\epsilon_{AB}}{kT}} - 1 \right) \quad (3.24)$$

Como lo postulamos en el capítulo 2, extenderemos la expresión (2.26) para interacciones entre M sitios resultando:

$$X_i = \frac{1}{1 + \sum_i^M \rho X_j \Delta_{ij}} \quad (3.25)$$

Donde X_B representa la fracción de sitios B no asociados. Por ultimo, la contribución a la energía libre de Helmholtz debido a la asociación se obtiene generalizando (2.24):

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_i^M \left(\ln(X_i) - \frac{X_i}{2} \right) + \frac{M}{2} \quad (3.26)$$

3.4. Contribución debida a la formación de cadenas:

Gracias al trabajo desarrollado por Wertheim [12-15] (ver capítulo 2, sección 2.3), podemos plantear una “polimerización entre monómeros (segmentos)”. A pesar que las ecuaciones son relativamente simples, son bastantes precisas. Chapman [16] a partir del trabajo de Wertheim, supuso que las cadenas se formaban a partir de enlaces infinitamente fuertes entre sitios de asociación infinitamente pequeños ubicados en los bordes de los segmentos. Para deducir esta expresión partiremos del cambio en el factor de compresibilidad debido a la formación de una cadena.

Restringiremos entonces los diferentes segmentos de tal manera que el segmento 1 solo se enlazará con el segmento 2, el segmento 2 se enlazará con los segmentos 1 y 3, el segmento $m - 1$ se enlazará con los segmentos $m - 2$ y m ; por último el segmento m solo se enlazará con el segmento $m - 1$, es decir, $m - 2$ segmentos tendrán dos sitios de asociación y los dos restantes solo tendrán uno solo sitio. Lo anterior formará una cadena de m segmentos. Inferimos de lo anterior que $m - 2$ segmentos tienen dos sitios de asociación y los dos segmentos restantes tendrán solo un sitio. Asumimos además, que solo se forman cadenas homonucleares, es decir, los segmentos que conforman la cadena son de igual tamaño. Debido al tercer efecto estérico (solo puede haber una asociación entre las moléculas 1 y 2) $X_A = X_B$ para todos los sitios en la cadena.

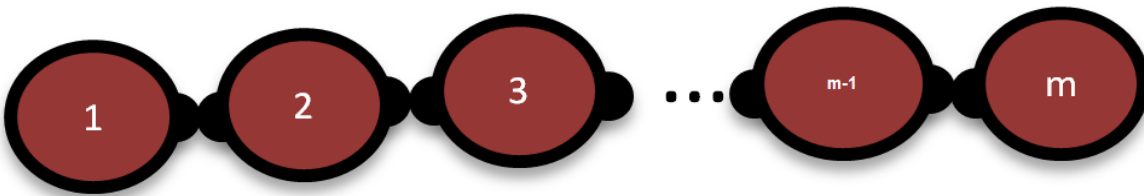


Figura 3.2. Los segmentos 1 y m poseen solo un sitio. Los segmentos restantes poseen dos sitios.

Ahora bien, usando la ecuación (3.26) podemos resolver directamente las sumatorias sobre los sitios de asociación ya que solo dos segmentos tienen un sitio y las $m - 2$ restantes tienen dos sitios, es decir, $2(m - 2) + 2 = 2(m - 1)$ por cada cadena. En el límite de asociación total $X_A =$

0; reemplazando (3.25), y las consideraciones anteriores en (3.26) y ordenando algebraicamente tendremos:

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = -(m - 1)\ln(\Delta_{AB}) \quad (3.26)$$

Reemplazando (3.24) en (3.26), finalmente la contribución a la energía de Helmholtz a primer orden (TPT1):

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = (1 - m)\ln(y^{seg}(l)) \quad (3.27)$$

Donde m es el número de segmentos, $y^{seg}(l)$ es la función de distribución de cavidad (ver ecuación (1.18)) de los segmentos evaluada a la distancia de enlace l .

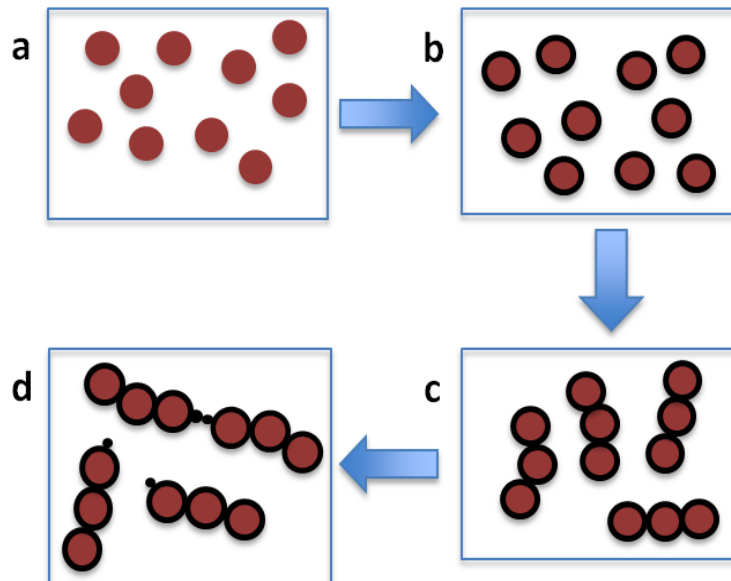


Figura 3.3. Descripción de un sistema molecular mediante el enfoque SAFT. (a) Contribución del gas ideal. (b) Contribución de los segmentos. (c) Contribución debido al encadenamiento de segmentos. (d) Contribución debido a la asociación entre moléculas.

Referencias

- [1] W. G. Chapman; K. E. Gubbins; G. Jackson; M. Radosz, *New reference equation of state for associating liquids*. Ind Eng.Chem. Res. **1990**, 29, 1709.
- [2] E. Muller; K. E. Gubbins. *Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches*. Ind. Eng. Chem. Res. **2001**, 40, 2193.
- [3] J. M. Prausnitz; R. N.Lichtenthaler; E. Gomes de Acevedo. *Molecular Thermodynamics of fluid - phase equilibria*. Third Edition. **1999**. Prentice Hall. Upper Saddle River. New Jersey.
- [4] G. Jackson; W. G. Chapman; K. E. Gubbins. *Phase equilibria of associating fluids: Spherical molecules with multiple bonding sites*. Mol. Phys. **1988**, 65, 1, 1.
- [5] W. G. Chapman; G. Jackson; K. E. Gubbins. *Phase equilibria of associating fluids: Chain molecules with multiple bonding sites*. Mol. Phys. **1988**, 65, 5, 1057.

- [6] J. A. Barker; D. Henderson. *Perturbation theory and equation of state for fluid: The square-well potential*. J. Chem. Phys. **1967**, 47, 2856.
- [7] J. A. Barker; D. Henderson. *Perturbation theory and equation of state for fluid II: A successful theory of liquids*. J. Chem. Phys. **1967**, 47, 4714.
- [8] J. A. Barker; D. Henderson. *What is a "liquid"?*. Rev. Mod. Phys. **1976**, 48, 587.
- [9] R. W. Zwanzig. *High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases*. J. Chem. Phys. **1954**, 22, 1420.
- [10] R.K.Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth-Heinemann. **1996**.
- [11] Lloyd L. Lee, *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth Publishers. **1988**.
- [12] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: I. Statistical thermodynamics*. J. Stat. Phys. **1984**, 35, 19.
- [13] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations*. J. Stat. Phys. **1984**, 35, 35.
- [14] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: III. Multiple attraction sites*. J. Stat. Phys. **1986**, 42, 459.
- [15] M. S. Wertheim. *Fluids with highly directional attractive forces: IV. Equilibrium polymerization*. J. Stat. Phys. **1986**, 42, 477.
- [16] G. Jackson; W. G. Chapman; K. E. Gubbins. *Phase equilibria of associating fluids: Spherical molecules with multiple bonding sites*. Mol. Phys. **1988**, 65, 1, 1.

Capítulo 4:

SAFT-VR y algunas de sus extensiones usadas

En el capítulo anterior mostramos las expresiones fundamentales de SAFT, y en ellas pudimos observar que podemos introducir muchas nuevas suposiciones o nuevas ideas en aras de entender un poco mejor el comportamiento de muchas sustancias que parecen comportarse según el formalismo de SAFT. Desde que SAFT apareció, se ha convertido en una herramienta muy precisa y versátil para la resolución de problemas de termodinámica tales como equilibrio de fases, análisis de estabilidad, propiedades termo – físicas, entre otras; para una amplia gama de sustancias.

En este capítulo solo revisaremos las principales expresiones de una versión de SAFT llamada SAFT de rango variable (SAFT-VR) desarrollada por Gil-Villegas et al en 1997 [1]; ésta versión es de vital importancia dado que fue el punto de partida en el cual la teoría SAFT encontró un significado físico a la mayoría de sus parámetros moleculares. A partir de SAFT-VR, se desarrollaron extensiones a la misma generando nuevos modelos de los cuales algunos serán usados en esta tesis.

Es de aclarar que en este capítulo el significado de algunas variables se obvia y se remitirá al lector a las referencias especificadas, dado que solo se dará un corta mirada a la fundamentación de los modelos.

4.1. SAFT-VR (Gil-Villegas [1]):

Esta versión de SAFT representa moléculas como cadenas de segmentos núcleos duros con un potencial atractivo de rango variable. Para este trabajo el potencial usado es el de pozo cuadrado. La contribución a la energía libre de los monómeros se obtiene a partir de expansiones de alta temperatura de segundo orden. La energía media atractiva (perturbación a primer orden) es:

$$a_1^{SW} = -4\eta\epsilon(\lambda^3 - 1)g^{HS}(1; \eta_{eff}) \quad (4.1)$$

Donde la función de distribución radial puede ser obtenida mediante la ecuación de estado de Carnahan – Starling al valor de contacto; como consecuencia de lo anterior, podremos evaluar el sistema mediante el factor de empaquetamiento efectivo, que se obtiene ajustando una expresión entre rangos de 1.1 – 1.8.

$$\eta_{eff} = c_3\eta^3 + c_2\eta^2 + c_1\eta \quad (4.2)$$

Donde:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

La perturbación de segundo orden o fluctuación de la energía:

$$a_2^{SW} = -\frac{1}{2}\eta\epsilon K^{HS} \frac{\partial a_1^{SW}}{\partial \eta} \quad (4.4)$$

La compresibilidad isotérmica de esferas duras se representa mediante la expresión de Perkus – Yevick:

$$K^{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{4\eta^2 + 4\eta + 1} \quad (4.5)$$

La contribución a la energía debido a la formación de cadenas de segmentos de coraza dura, se calcula por medio de la función de cavidad evaluada al valor de contacto de la coraza:

$$y^{SW}(\sigma) = g^{SW}(\sigma^+)e^{-\beta\epsilon} \quad (4.6)$$

Donde la función de distribución radial para un potencial atractivo de pozo cuadrado viene dada por:

$$g^{SW}(\sigma^+) = g^{HS}(\sigma) + \frac{1}{4}\beta \left[\frac{\partial a_1^{SW}}{\partial \eta} - \frac{\lambda}{3\eta} \frac{\partial a_1^{SW}}{\partial \lambda} \right] \quad (4.7)$$

La contribución debido a la asociación entre cadenas de segmentos, tiene la forma tradicional.

4.2. SAFT-VR LR (Patel [2]):

Esta versión de SAFT-VR es una extensión de la misma versión anterior [1], en la cual extienden la aplicabilidad de la ecuación de estado para rangos de interacción entre 1.2 – 3. Esta extensión se desarrollo con el fin de modelar fluidos polares e implementar el enfoque crossover para modelar la región crítica.

Respecto a la versión inicial de SAFT-VR, la única diferencia en su formalismo es que se reparametriza el término del factor de empaquetamiento efectivo

$$\eta_{eff} = \frac{c_1\eta + c_2\eta^2}{(1 + c_3\eta)^3} \quad (4.8)$$

Donde ahora:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.16492 & 13.35007 & -14.80567 & 5.70286 \\ 43.00422 & -191.66232 & 273.89683 & -128.93337 \\ 65.04194 & -266.46273 & 361.04309 & -162.69963 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \\ 1/\lambda^4 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

4.3. SAFT-VR + DPT (Benavides [3-4]):

Esta extensión surge de la combinación entre SAFT-VR [1] y la teoría de perturbación para potenciales discretos DPT [3-4]. Con esta extensión es posible modelar diferentes tipos de moléculas dependiendo de la forma del potencial. Perdomo y Gil-Villegas [5] muestran una aplicación de la unión de estas dos técnicas (SAFT-VR + DPT) para el modelamiento de FAMES. Mediante DPT escribimos un potencial de interacción como la suma de pasos discretos:

$$V^{DP}(r) = V^{HS}(r) + \sum_{i=1}^n \phi_i(r) \quad (4.10)$$

Donde los pasos discretos son a suma de muchos pequeños pozos cuadrados y hombros cuadrados:

$$\phi_i(r) = \begin{cases} \epsilon_i, & \text{Si } \lambda_{i-1}\sigma_o < |r_{AB}| < \lambda_i\sigma_o \\ 0, & \text{Si } \text{ otro valor} \end{cases} \quad (4.11)$$

Al implementar SAFT-VR, la perturbación a primer orden quedará descrita por:

$$a_1 = \sum_{i=1}^n \left[C(\lambda_i) - \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_{i-1}} \right) a_1^S(\lambda_{i-1}) \right] \quad (4.12)$$

Y la perturbación a segundo orden será:

$$a_2 = \sum_{i=1}^n \left[a_2^S(\lambda_i) - \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_{i-1}} \right)^2 a_1^S(\lambda_{i-1}) \right] \quad (4.13)$$

Donde a^S podría ser un pozo cuadrado o un hombro cuadrado, dependiendo del caso. Pero es bien sabido que la diferencia entre una y otro es el sentido de la energía, así pues:

$$a_1^{SS}(\eta, \lambda) = -a_1^{SW}(\eta, \lambda) \quad (4.14)$$

Al igual que:

$$a_2^{SS}(\eta, \lambda) = a_2^{SW}(\eta, \lambda) \quad (4.15)$$

Remplazando estas expresiones obtendremos la función de distribución radial para un sistema que interactúa siguiendo un potencial discreto:

$$g^{DP}(\sigma^+) = g^{HS}(\sigma) + \frac{1}{4}\beta \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_i}{\epsilon_o} \left[\frac{\partial a_1(\lambda_i)}{\partial \eta} - \frac{\partial a_1(\lambda_{i-1})}{\partial \eta} \right] + \sum_{i=1}^n \lambda_i \left(\frac{\partial a_1^{SW}}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_i} 12\eta(\epsilon_{i+1} - \epsilon_i) \quad (4.16)$$

4.4. SAFT-VR Mie (Lafitte [6,8]):

Como es bien sabido, las interacciones de dispersión juegan un rol muy importante en muchas moléculas como lo son los alcanos. Así pues, es de entenderse que el uso de estos potenciales suaves, nos ayudaran a tener una buena representación de estos sistemas. A partir de la SAFT-VR podemos usar otro tipo de potencial de rango variable como lo es el potencial de Sutherland, con el cual podemos representar un potencial suave como lo es un potencial tipo mie como la suma de dos de Sutherland [1]. No obstante Davis et al [7] representan un sistema de segmentos que interactúan tangencialmente mediante un potencial de repulsión suave y un pozo atractivo.

La teoría de perturbación de Barker y Henderson nos muestra que un potencial binario con interacciones repulsivas suaves es equivalente a potencial que posea un diámetro de núcleo duro dependiente de la temperatura.

$$\eta_{BH} = \eta \frac{\sigma_{BH}^2}{\sigma^3} \quad (4.17)$$

Donde:

$$\sigma_{BH}(T) = \int_0^{\sigma} (1 - e^{-\beta v^{mie}}) dr \quad (4.18)$$

Y el potencial de mie viene dado por:

$$v^{mie} = \left(\frac{\lambda}{\lambda - 6} \left(\frac{6}{\lambda} \right)^{\frac{6}{6-\lambda}} \right) \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.19)$$

La primera perturbación queda descrita como:

$$a_1(\eta_{BH}, \lambda) = \left(\frac{\lambda}{\lambda - 6} \left(\frac{6}{\lambda} \right)^{\frac{6}{6-\lambda}} \right) [-a_1^S(\eta_{BH}, 2\lambda) + a_1^S(\eta_{BH}, 12)] \quad (4.20)$$

Donde cada término originado de un potencial tipo Sutherland viene dado por:

$$a_1^S(\eta_{BH}, \lambda) = -4\eta_{BH} \epsilon \left(\frac{3}{\lambda - 3} \right) g^{HS}(1; \eta_{eff}(\eta_{BH})) \quad (4.21)$$

El factor efectivo de empaquetamiento es:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.943973 & 0.422543 & -0.0371763 & 0.00116901 \\ 0.370942 & -0.173333 & 0.0175599 & -0.000572729 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \\ \lambda^3 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

$$\eta_{eff} = c_1 \eta_{BH} + c_2 \eta_{BH}^2 \quad (4.23)$$

Y la segunda perturbación queda descrita como:

$$a_2(\eta_{BH}, \lambda) = \frac{1}{2} \left[\frac{\lambda}{\lambda - 6} \left(\frac{6}{\lambda} \right)^{\frac{6}{6-\lambda}} \right] \epsilon K^{HS} \eta_{BH} \frac{\partial a_1^S(\eta_{BH}, 12)}{\partial \eta_{BH}} \quad (4.24)$$

La expresión propuesta en [7] para el término de cadena, es específico para sistema de Lennard-Jones. Así pues, que para un potencial tipo mie, probablemente no sería satisfactoria. En [6] se propone entonces una expresión diferente para este término la cual será:

$$g^{SW}(\sigma_{BH}) = g^{HS}(\sigma_{BH}) + \frac{1}{4} \beta \left[\frac{\partial a_1}{\partial \eta_{BH}} + \frac{1}{\eta_{BH}} \left(\frac{\lambda}{\lambda - 6} \left(\frac{6}{\lambda} \right)^{\frac{6}{6-\lambda}} \right) \left[-3 \frac{\partial a_1^S(6)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda}{4} \frac{\partial a_1^S(\lambda)}{\partial \lambda} \right] \right] \quad (4.25)$$

4.5. SAFT-VR + D (Zhao y McCabe [9-10]):

Esta extensión de SAFT-VR tiene en cuenta las interacciones dipolares y los efectos en la estructura del fluido. Por medio de la aproximación media esférica generalizada (GMSA) se describe un fluido de referencia de segmentos de pozo cuadrado dipolar, interactuando según el potencial:

$$V^{DSW}(r, \omega_1, \omega_2) = V^{HS}(r, \sigma) - \epsilon \phi^{SW}(r; \lambda) + V^{Dipole}(r, \omega_1, \omega_2) \quad (4.26)$$

La contribución a la energía libre debido a la interacción dipolar se representa mediante la solución de Wertheim [11]:

$$a^{Dipole} = -\frac{8}{\eta} \zeta^2 \left[\frac{(1 + \zeta)^2}{(1 - 2\zeta)^4} + \frac{(2 - \zeta)^2}{8(1 + \zeta)^4} \right] \quad (4.27)$$

Donde $\zeta = \kappa\eta$, y κ es un factor de escalado. La fuerza del efecto dipolar y , viene dada por:

$$3y = q_{PY}(\zeta) - q_{PY}(-\zeta) \quad (4.28)$$

Y es una función adimensional de la densidad la temperatura y el momento dipolar:

$$3y = \frac{4\pi}{9} \rho \beta \mu^2 \quad (4.29)$$

Por otro lado, q_{PY} es la compresibilidad inversa de Perkus-Yevick dada por:

$$q_{PY}(\eta) = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \quad (4.30)$$

La energía libre de Helmholtz debido a la formación de cadenas de segmentos dipolares y no dipolares:

$$\frac{A^{chain}}{Nk_B T} = (1 - m + m') \ln(y^{SW}(\sigma)) - \sum_{\text{pares dipolares enlazados } ij} \ln(y_{ij}^{DSW}(\sigma, \omega_i, \omega_j)) \quad (4.31)$$

La función de distribución radial es propuesta a partir de la aproximación exponencial linealizada para esferas dipolares:

$$y^{DSW}(r, \omega_1, \omega_2; \rho, T) = g^{DSW}(r, \omega_1, \omega_2; \rho, T) e^{\beta V^{DSW}(r, \omega_1, \omega_2)} \quad (4.32)$$

Donde:

$$g^{DSW}(r, \omega_1, \omega_2; \rho, T) = g^{SW}(r; \rho, T) (1 + h_{\Delta}(r; \rho, T) \Delta(n_1, n_2) + h_D(r; \rho, T) D(n_1, n_2, \hat{r})) \quad (4.33)$$

La función D viene dada por:

$$D(n_1, n_2, \hat{r}) = 3(n_1 \cdot \hat{r})(n_2 \cdot \hat{r}) - \Delta(n_1, n_2) \quad (4.34)$$

Los coeficientes armónicos esféricos h_{Δ} y h_D son:

$$h_{\Delta}(r; \eta, T) = -2\kappa(h_{PY}(-\zeta, r) - h_{PY}(2\zeta, r)) \quad (4.35)$$

Y:

$$h_D(r; \eta, T) = \kappa \left(h_{PY}(-\zeta, r) + 2h_{PY}(2\zeta, r) - \int_0^r h_{PY}(-\zeta, r') dr' - 2 \int_0^r 2h_{PY}(2\zeta, r) \right) \quad (4.36)$$

Donde h_{PY} es una expresión analítica:

$$h_{PY}(\eta, \sigma) = \frac{\eta(5 - 2\eta)}{2(1 - \eta)^2} \quad (4.37)$$

4.6. GC SAFT-VR (Peng y McCabe [12]):

Esta versión de SAFT-VR, se ha venido formulando desde la implementación de cadenas de segmentos heterogéneos las cuales conceptualmente, representarían a las moléculas de una forma más realista. McCabe [13] propuso representar las contribuciones a la energía libre de los segmentos heterogéneos como si se tratara de una mezcla de fluidos monoméricos los cuales poseen parámetros moleculares independientes. Así pues, que implementó la regla de mezclado MX1b [14] para el cálculo de todas las contribuciones a la energía de los segmentos monoméricos. Pero Peng y McCabe en [12], muestran que los monómeros heterogéneos pueden ser considerados como grupos de contribución los cuales tienen como ventaja que sus parámetros moleculares pueden ser considerados independientes e invariables en cada molécula que constituyen [15]. Para las interacciones entre grupos de contribución usaron las expresiones de η_{eff} usadas en [2] para abarcar una gran gama de grupos en los cuales el alcance del potencial es mayor a 1.8 (parece ser que solo ocurre en el caso de grupos de interacción).

$$\eta_{eff} = \frac{c_1 \xi_x + c_2 \xi_x^2}{(1 + c_3 \xi_x)^3} \quad (4.38)$$

Donde:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.16492 & 13.35007 & -14.80567 & 5.70286 \\ 43.00422 & -191.66232 & 273.89683 & -128.93337 \\ 65.04194 & -266.46273 & 361.04309 & -162.69963 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\lambda_k \\ 1/\lambda_k^2 \\ 1/\lambda_k^3 \\ 1/\lambda_k^4 \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

Para enlazar los segmentos heterogéneos ella elimina los formalismos prescritos de SAFT-VR para la función de cavidad, y dependiendo de cada molécula que aplica la teoría de asociación de Wertheim para encadenamiento de monómeros.

$$\frac{A^{chain}}{Nk_B T} = - \sum_{enlaces\ ij} \ln(y_{ij}^{SW}(\sigma_{ij})) \quad (4.40)$$

Referencias

- [1] A. Gil-Villegas; A. Galindo; P. J. Whitehead; S. J. Mills and G. Jackson. *Statistical association fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys. **1997**, 106, 4168.
- [2] B. H. Patel; H. Docherty; S. Varga; A. Galindo; G. C. Maitland. *Generalized equation of state for square-well potentials of variable range*. Mol. Phys. **2005**, 103, 129.
- [3] A. L. Benavides; A. Gil-Villegas. *The thermodynamics of molecules with discrete potentials*. Mol. Phys. **1999**, 97, 1225
- [4] A. L. Benavides; A. Gil-Villegas. *Modelling thermodynamic properties of fluids with discrete potentials*. **2003**, Developments in Mathematical and Experimental Physics, Vol B: Statistical Physics and Beyond. Kluwer Academic.
- [5] F. A. Perdomo; A. Gil-Villegas. *Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds*. Fluid Phase Equilibria **2010**, 293, 182.
- [6] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach*. J. Chem. Phys. **2006**, 124, 024509.
- [7] L. A. Davies; A. Gil-Villegas; G. Jackson. *Describing the properties of chains of segments interacting via soft-core potentials of variable range with the SAFT-VR approach*. Int. J. Thermophys. **1998**, 19, 675.
- [8] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *A comprehensive description of chemical association effect on second derivative properties of alcohol through a SAFT-VR*. J. Chem. Phys. **2007**, 111, 3447.
- [9] H. Zhao; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar fluids from a modified statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. J. Chem. Phys. **2006**, 125, 104504
- [10] H. Zhao; Y. Ding; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar associating fluids from SAFT-VR+D equation of state*. J. Chem. Phys. **2007**, 127, 084514
- [11] M. S. Wertheim. *Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments*. J. Chem. Phys. **1971**, 45, 4291.
- [12] Y. Peng; K. D. Goff; M. C. dos Ramos; C. McCabe. *Developing a predictive group-contribution-based SAFT-VR equation of state*. Fluid Phase Equilibria **2009**, 277, 131.
- [13] C. McCabe; A. Gil-Villegas; G. Jackson; F. del Río. *The thermodynamics of heteronuclear molecules formed from bonded square-well (BSW) segments using SAFT-VR approach*. Mol. Phys. **1999**, 97, 551.
- [14] A. Galindo; L. A. Davies; A. Gil-Villegas; G. Jackson. *The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range*. Mol. Phys. **1998**, 93, 241.
- [15] J. M. Prausnitz; R. N. Lichtenthaler; E. Gomes de Acevedo. *Molecular Thermodynamics of fluid - phase equilibria*. Third Edition. **1999**. Prentice Hall. Upper Saddle River. New Jersey.

Capítulo 5:

Algunas modificaciones propuestas para los modelos SAFT

Durante el desarrollo de esta tesis, se vislumbraron posibles mejoras para los modelos que se plantearon el capítulo anterior

5.1. SAFT de rango variable optimizada para rangos cortos y largos acoplada a la teoría de potenciales discretos SAFT-VR SLR + DP:

Dado que muchas sustancias poseen una contribución repulsiva muy alta (v.gr. Sustancias no asociativas o de asociación leve) la representación de la parte repulsiva del potencial de interacción debe quedar bien representada al realizar la discretización del potencial, no obstante, los potenciales suaves extienden su parte atractiva mucho más allá de 1.8 el cual es el radio de corte de SAFT-VR [1]. Patel et al [2] extendieron el alcance del potencial (SAFT-VR LR) hasta un valor de 3 en la cual se pretendía incluir sustancias para las cuales la parametrización anterior de SAFT-VR no las incluída. No obstante, dos Ramos et al [3] mostraron que para los fluidos polares para los cuales se intuía que el potencial de 1.8 era insuficiente, los mejores ajustes se encontraban en la región tradicional de SAFT-VR.

A la hora de discretizar el potencial [4], es bien sabido que los potenciales suaves como lo es el potencial de Mie (o el potencial de Lennard-Jones que es un caso especial de un potencial de Mie), tienen un radio de corte más elevado de 1.8, además de esto, no todas las discretizaciones pueden ser convenientes; Chapela et al [4] y [5] nos muestra mediante simulación molecular que existe una optima discretización para un potencial tipo Lennard-Jones pero este se extiende hasta 2.3 y para un potencial tipo Yukawa hasta 3. Debido a este inconveniente Perdomo et al [6] en su trabajo usaron SAFT-VR+DP para representar las propiedades termodinámicas de FAMES; tuvieron que recortar en 1.8 el rango de discretización usado en [4].

Ahora analizaremos la parametrización de SAFT-VR y de SAFT-VR LR para decidir el tipo de parametrización que usaremos para usar la técnica de potenciales discretos.

5.1.1. Parametrización para η^{eff} :

Para calcular entonces el las constantes de las funciones propuestas para η_{eff} , partiremos de la contribución de la energía media atractiva la cual requiere de forma explicita el conocimiento de la función de distribución radial para un sistema de esferas duras:

$$\frac{A_1}{NkT} = -12\eta \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \int_1^\lambda x^2 g^{HS}(x; \eta) dx \quad (5.1)$$

Ahora con el método que se desee calcular $g^{HS}(x; \eta)$, se resuelve la integral respecto al alcance escogiendo el radio de corte. Al encontrar el valor de la energía media atractiva, se procederá a encontrar el valor de η_{eff} despejándolo de la ecuación (5.3), que se obtiene reemplazando la relación (5.2) en (5.1):

$$g^{HS}(\xi; \eta) = g^{HS}(1; \eta_{eff}) \quad (5.2)$$

$$\frac{A_1}{NkT} = -4\eta \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) (\lambda^3 - 1) g^{HS}(1; \eta_{eff}) = -4\eta \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) (\lambda^3 - 1) \frac{(1 - \eta_{eff}/2)}{(1 - \eta_{eff})^3} \quad (5.3)$$

Así pues, este valor será representado como $\eta_{eff}^{(N)}$. Ahora bien, el valor de $\eta_{eff}^{(P)}$ se calcula con la fórmula propuesta que debe ser función de los parámetros a ajustar $\eta_{eff}^{(P)}(\eta, \lambda, c_1, c_2, \dots, c_n)$, para finalmente hacer un ajuste cuya función objetivo es:

$$f_{min}(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{\eta} \sum_{\lambda} \left(\frac{\eta_{eff}^{(N)}(\eta, \lambda) - \eta_{eff}^{(P)}(\eta, \lambda, c_1, c_2, \dots, c_n)}{\eta_{eff}^{(N)}(\eta, \lambda)} \right)^2 \quad (5.4)$$

5.1.1.1 Parametrización para SAFT-VR [1]:

El rango o alcance del potencial según la discretización para SAFT-VR [1] va desde $\lambda = \{1.1 - 1.8\}$. Para este rango, encontraron la relación entre $g^{HS}(\xi; \eta)$ y $g^{HS}(1; \eta_{eff})$, integrando el término de energía media (ecuación 4.1), donde la función de distribución radial se encuentra resolviendo la relación de Ornstein-Zernike con la fórmula de Malihevsky – Labik para la función puente [7]. Con los valores de energía media atractiva, se ajustan la expresión polinómica de tercer orden (ecuación 4.2), obteniendo los valores para las constantes c_1 , c_2 y c_3 (ecuación 4.3).

5.1.1.2. Parametrización para SAFT-VR LR [2]:

Esta segunda reparametrización ahora va desde $\lambda = \{1.2 - 3.0\}$. La función de distribución radial para esferas duras fue encontrada usando la aproximación de Perkus-Yevick [8] con la modificación de Verlet-Weis [9]. En este caso Patel, usa la aproximación de Padé con igual número de parámetros que la parametrización anterior (ecuación 4.8).

Ahora analizaremos de manera cualitativa, las predicciones para la energía libre de las dos parametrizaciones. Fácilmente intuimos que para rangos mayores a 1.8, la parametrización hecha en [1] han de esperarse pésimos resultados debido a que un ajuste polinomial es muy restrictivo al rango de trabajo, es decir, la extrapolación es altamente imprecisa, así pues, es de esperarse que a rangos muy altos las mejores predicciones sean las de SAFT-VR LR.

Es importante notar que el término de fluctuación de la energía, requiere el cálculo de la derivada de la energía media atractiva respecto al factor de empaquetamiento, así pues, que es de esperarse una propagación en el error si no es preciso.

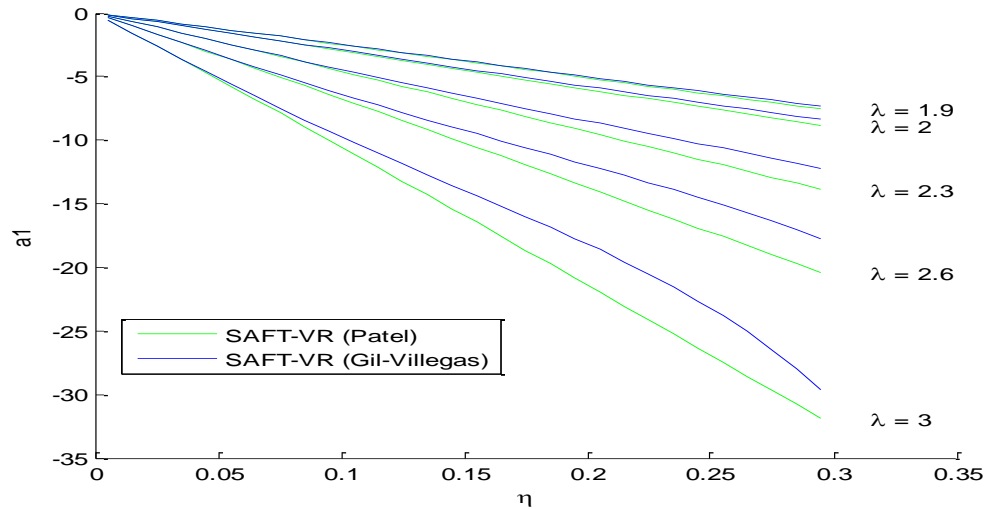


Figura 5.1. Variación de la energía media atractiva respecto al factor de empaquetamiento para rangos largos.

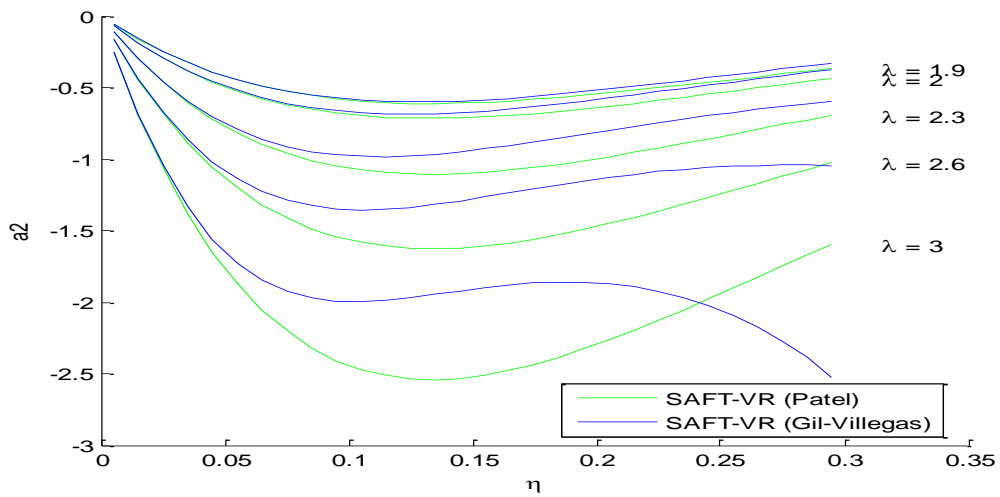


Figura 5.2. Variación en la fluctuación de la energía respecto al factor de empaquetamiento para rangos largos.

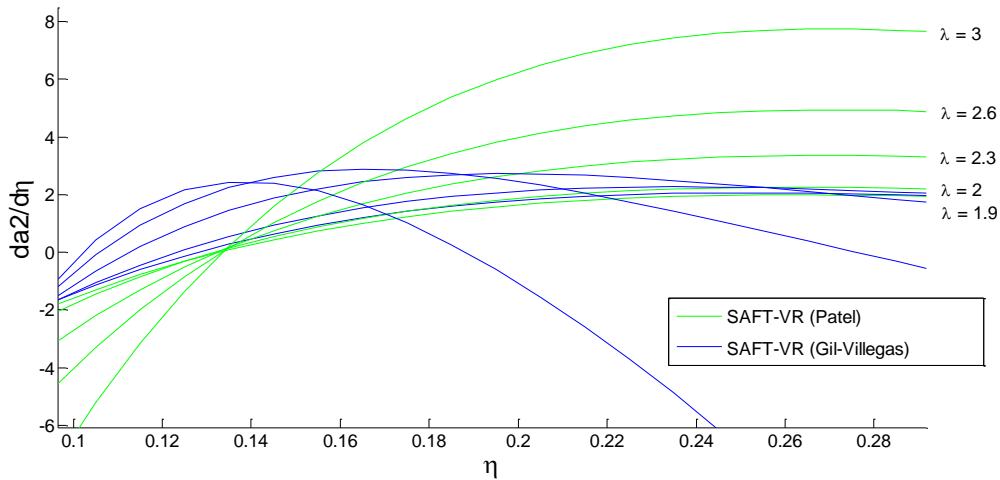


Figura 5.3. Variación en la derivada de la fluctuación de la energía respecto al factor de empaquetamiento para rangos largos.

Como lo postulamos en el párrafo anterior los resultados de las figuras (5.1), (5.2) y (5.3) nos muestran cualitativamente el comportamiento de ambas parametrizaciones para rangos largos. Cabe anotar, que para calcular el factor de compresibilidad, requerimos la derivada de la fluctuación de la energía, que a su vez podemos ver un mayor error al escoger la parametrización de [1].

Ahora analizaremos los rangos cortos en los cuales encontramos la mayor contribución repulsiva. Los rangos entre 1.2 – 1.8, cualitativamente se espera que sean acertados para ambos, así pues, que solo mostraremos la derivada de las fluctuaciones ya que es ahí donde el error y la diferencia entre ambos cálculos es mayor (figura (5.4)).

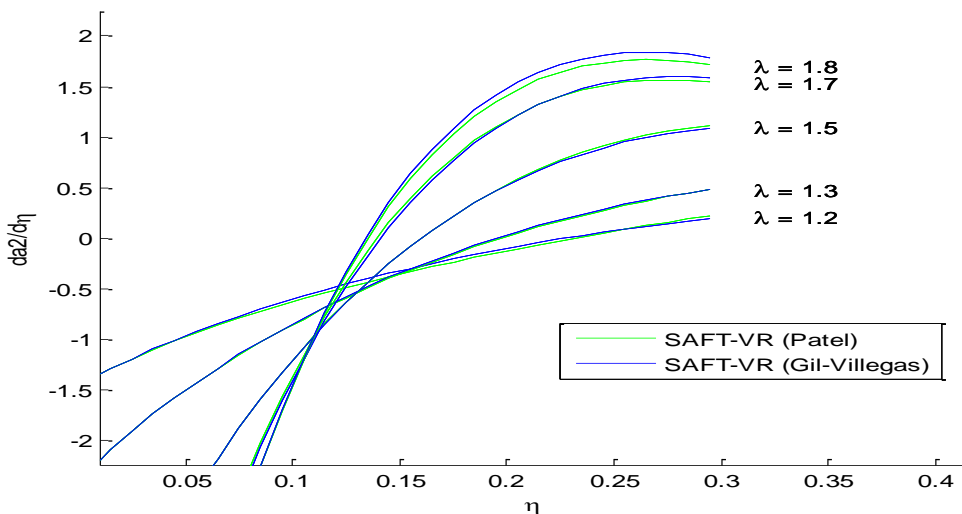


Figura 5.4. Variación en la derivada de la fluctuación de la energía respecto al factor de empaquetamiento para rangos intermedios.

Ahora, para los rangos cortos tendremos no solo que realizar un mapeo cualitativo sino que requerimos tomar una referencia precisa para analizar si esta zona queda bien representada. Para hacer esto utilizaremos la función de distribución radial planteada por Boublik la cual opera de manera precisa para rangos cortos, la cual él sustento comparando con simulaciones moleculares [10].

En la figura (5.4) podemos observar algo muy interesante respecto a las predicciones de SAFT-VR LR. Presenta serias discontinuidades para determinadas combinaciones de los valores de λ y η . Esto ocurre debido a que la expresión (ecuación 4.8) es una expresión fraccionaria y que al presentarse un denominador muy bajo incrementa altamente el valor de la fracción dado que esta expresión es muy restrictiva y solo puede ser usada para rangos entre 1.2 – 1.8. Patel et al no detectaron este fenómeno dado que no requerían mirar las regiones de rangos cortos.

Por lo anterior se decidió realizar y estudiar una nueva parametrización para los términos de energía media atractiva y de fluctuación; SAFT-VR a pesar que predice buenos resultados para rangos cortos e intermedios; la idea es poder discretizar potenciales,

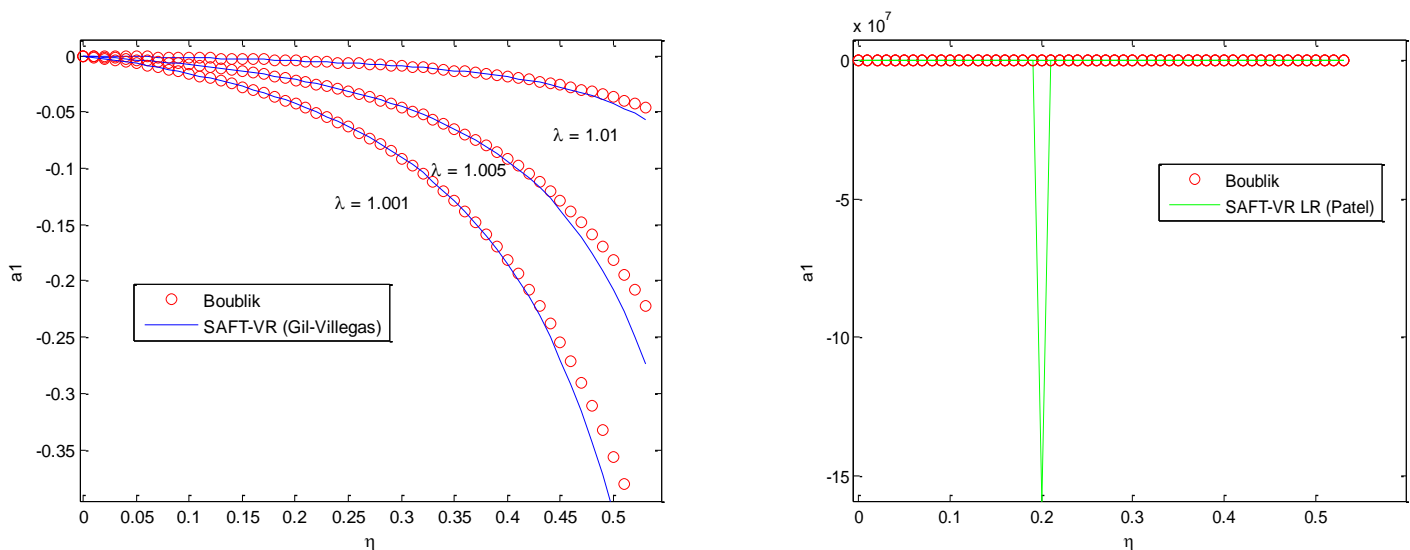


Figura 5.5. Variación en la energía media atractiva respecto al factor de empaquetamiento para rangos cortos.

Cuyo radio de corte se encuentre incluido en el largo alcance y para aplicaciones futuras en fluidos tipo Yukawa. Para garantizar entonces nuestra nueva reparametrización, vamos a implementar un procedimiento riguroso para el cálculo de la función de distribución radial.

5.1.2. Nueva Parametrización para η^{eff} :

El rango o alcance del potencial para nuestra nueva discretización para SAFT-VR va desde $\lambda = \{1^+ - 3.0\}$. La función de distribución radial se encuentra resolviendo la relación de Ornstein-Zernike con la cerradura HNC [8].

Cerradura HNC:

$$c(r) = e^{-\beta V(r)+\gamma(r)} - \gamma(r) - 1 \quad (5.5)$$

Donde:

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) \quad (5.6)$$

La relación de Ornstein-Zernike:

$$h(r) - c(r) = \rho \int c(|r - s|)h(s)ds \quad (5.7)$$

Recordando que ρ es el número de densidad de partícula y la integral debe resolverse sobre el espacio tridimensional. Para evaluar la integral de convolución aplicaremos transformada de Fourier tridimensional directa e inversa de la función de correlación total y de la función de correlación directa. Ahora se representarán mediante valores discretos para construir un sistema de ecuaciones no lineales [11], y finalmente tendremos el sistema de ecuaciones:

$$\tilde{c}_j = \tilde{c}(k_j) = \frac{4\pi\delta r}{k_j} \sum_{i=1}^{N-1} r_i c_i \sin(k_j r_i) \quad (5.8)$$

$$\tilde{h}_j = \tilde{h}(k_j) = \frac{4\pi\delta r}{k_j} \sum_{i=1}^{N-1} r_i h_i \sin(k_j r_i) \quad (5.9)$$

$$\gamma_i' = \frac{\delta k}{2\pi^2 r_i} \sum_{j=1}^{N-1} k_j \gamma_j' \sin(k_j r_i) \quad (5.10)$$

Para la relación de Ornstein-Zernike:

$$\tilde{\gamma}_j = \frac{\rho \tilde{c}_j^2}{(1 - \rho \tilde{c}_j)} \quad (5.11)$$

Donde el sistema quedara representado por:

$$\varepsilon = \sqrt{\delta r} \|\gamma'(r) - \gamma(r)\| \quad (5.12)$$

El sistema (5.12) se resolvió usando el método de Newton-GMRES [12] dado que el sistema es altamente no lineal y es poco convergente. Los valores obtenidos se integran en la ecuación (5.1) usando el método de cuadraturas Gaussianas [13] para obtener el término $\eta_{eff}^{(N)}(\eta, \lambda)$ de la ecuación (5.4) y realizar el mismo procedimiento de la sección 5.1.

Para poder utilizar todo el rango usamos una expresión tipo Padé:

$$\eta_{eff} = \frac{1 + c_1\eta + c_2\eta^2}{(1 + c_3\eta)^3} \quad (5.13)$$

Donde los nuevos coeficientes son:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.0985 & 12.2704 & -11.7111 & 3.4862 \\ 56.7578 & -257.3214 & 377.6969 & -178.9488 \\ 55.3279 & -210.7316 & 271.4776 & -116.9427 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \\ 1/\lambda^4 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

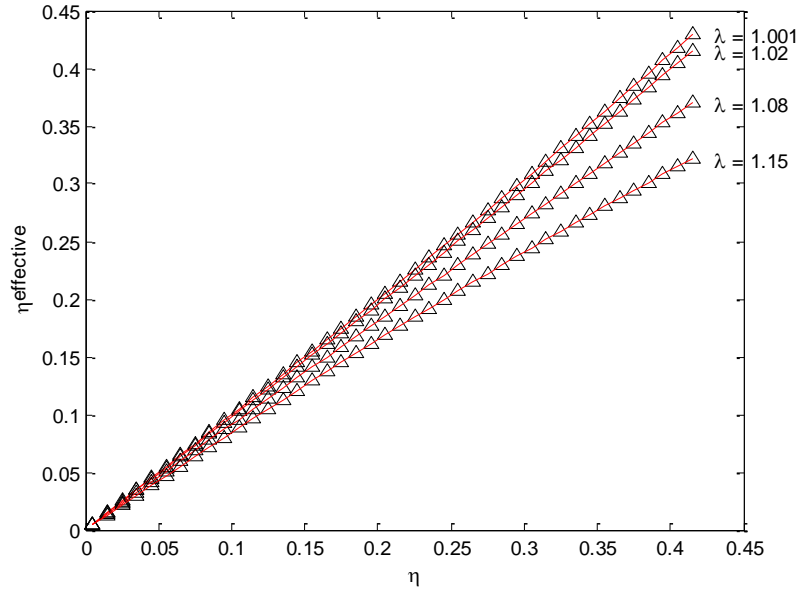


Figura 5.6. Valor numérico y calculado del factor de empaquetamiento efectivo en fluidos de pozo cuadrado a rangos cortos. Δ valores numéricos. - curvas obtenidas con las ecuaciones (5.13) y (5.14).

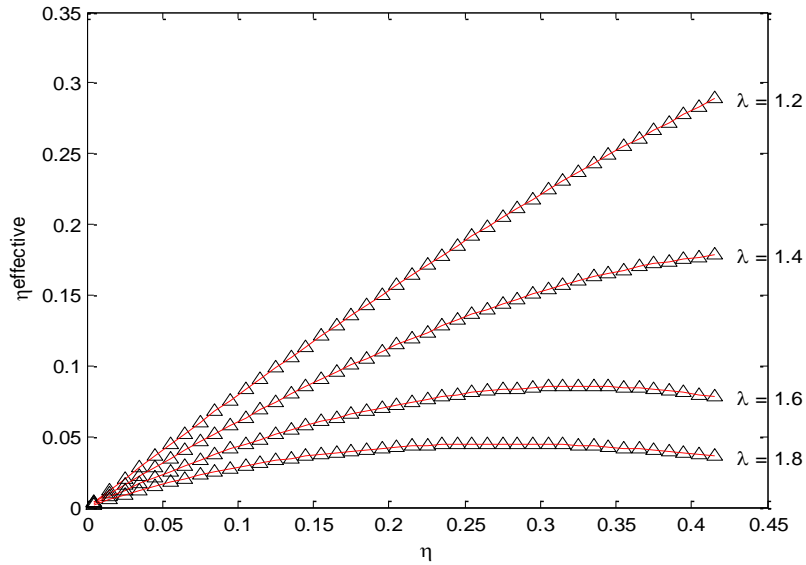


Figura 5.7. Valor numérico y calculado del factor de empaquetamiento efectivo en fluidos de pozo cuadrado a rangos intermedios. Δ valores numéricos. - curvas obtenidas con las ecuaciones (5.13) y (5.14).

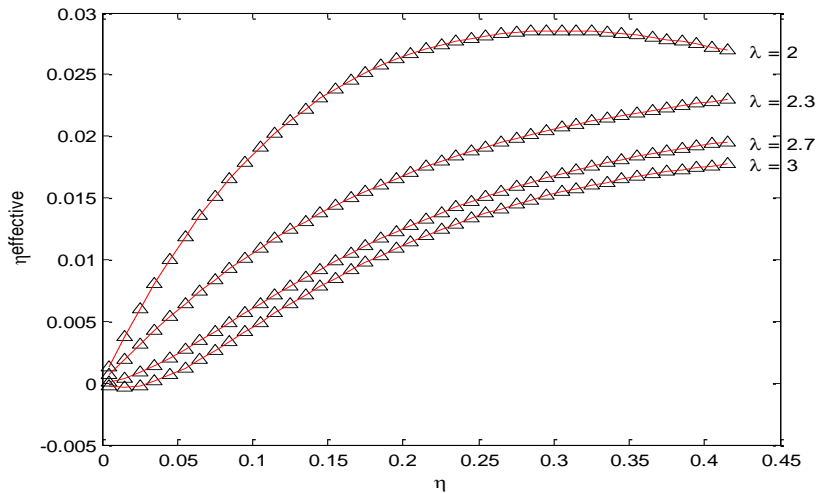


Figura 5.8. Valor numérico y calculado del factor de empaquetamiento efectivo en fluidos de pozo cuadrado a rangos largos. Δ valores numéricos. - curvas obtenidas con las ecuaciones (5.13) y (5.14).

Podemos observar en las figuras (5.6- 5.8) las predicciones obtenidas con los valores reajustados incluyendo todo el rango de trabajo.

5.2. Descripción de la SAFT-VR + Dipolo en términos de la constante dieléctrica:

Al analizar este modelo y realizar cálculos con éste, encontramos un serio problema conceptual ya que en el caso de fluidos reales el momento dipolar es una función de la temperatura y de la densidad del fluido. Contrario de lo expuesto por Zhao [14-15], en el cual fluidos asociativos con un momento dipolar permanente; éste, es asumido constante independiente de la temperatura, densidad y fase, es decir, para el agua se usa un valor de 1.86 Debye para el momento dipolar en el cálculo del equilibrio líquido – vapor. Dyers y Cummings [16] nos muestran como clúster de moléculas de agua en fase líquida, varían su momento dipolar a diferentes condiciones de temperatura y densidad en un rango de 2.1 a 2.7 Debye. Para la fase vapor al contrario, experimentalmente [17] se ha mostrado que presenta casi un valor invariante de 1.855 Debye respecto a la temperatura y la densidad.

Por lo anterior, la expresión de SAFT-VR+D se describirá en términos de la polarizabilidad para agregar un término explícito de la constante dieléctrica; ya que existe una amplia gama de datos experimentales para el agua y otros componentes polares como función de la temperatura.

SAFT-VR+D se basa en la solución de la aproximación esférica media generalizada planteada por Wertheim [18], pero podemos así mismo replantear las expresiones para el cálculo de la fuerza del momento dipolar y (ecuación (4.28)) en términos del momento dipolar por unidad de volumen o polarizabilidad α , obteniendo la expresión:

$$\frac{4}{3}\pi\alpha = yE_0 + \frac{3}{(4\pi)^2}y\rho \int n_1(E_0 \times n_2)g(12)d(2)d\Omega_1 \quad (5.15)$$

Ahora, como lo comentamos anteriormente se introducirá la relación explícita entre la polarizabilidad y la constante dieléctrica ϵ , por medio de la teoría de Kirkwood [19], la cual es:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} E_0 = \frac{4}{3} \pi \alpha \quad (5.16)$$

Reemplazando (6.2) en (6.1), dividimos la integral en dos partes y resolvemos usando el mismo procedimiento seguido en [18] para obtener:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} = \frac{1}{3} y \int h_{\Delta}(r) dr \quad (5.17)$$

Resolviendo (6.3) según el enfoque usado en [14], surgirán funciones de Perkus-Yevick de la forma:

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} = \frac{1}{3} y \left[\frac{1}{q(2\xi) - 2y} + \frac{2}{q(-\xi) + y} \right] \quad (5.18)$$

Ahora bien, para cada temperatura se tendrá un valor de la constante dieléctrica. Por ejemplo, en el agua los valores pueden ser extraídos directamente de datos experimentales [20]

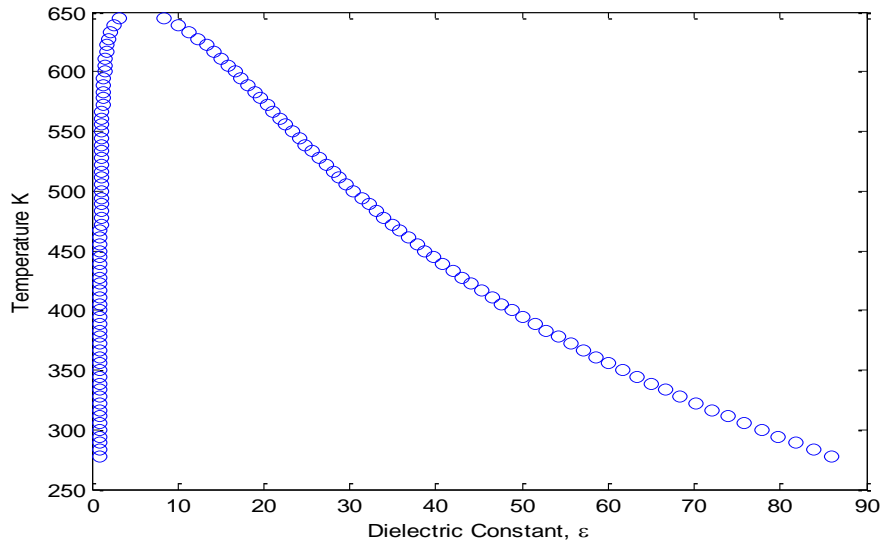


Figura 5.9. Variación en constante dieléctrica del agua a diferente temperaturas de saturación [19]

Finalmente, mostraremos los diagramas de equilibrio líquido – vapor para el agua usando la versión de SAFT-VR+D [15] y la versión modificada en esta tesis.

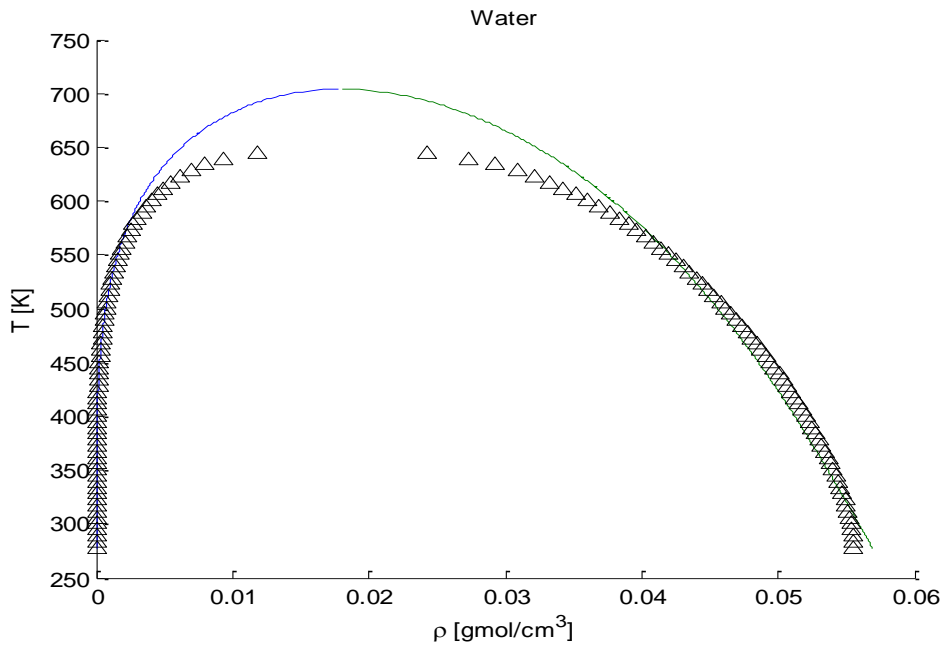


Figura 5.10. Curva de coexistencia de líquido y vapor para el agua usando SAFT-VR+D [14] momento dipolar $\mu = 1.86$ Debye. Δ : Datos experimentales. Línea sólida azul: predicción de la fase vapor. Línea sólida verde: predicción de la fase líquida.

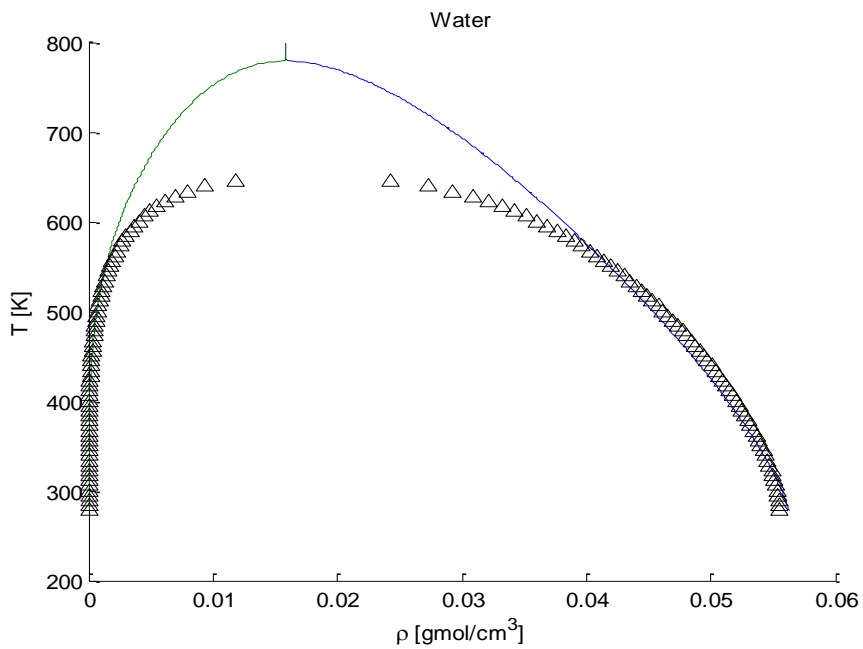


Figura 5.11. Curva de coexistencia de líquido y vapor para el agua usando SAFT-VR + DC. Δ : Datos experimentales. Línea sólida azul: predicción de la fase vapor. Línea sólida verde: predicción de la fase líquida.

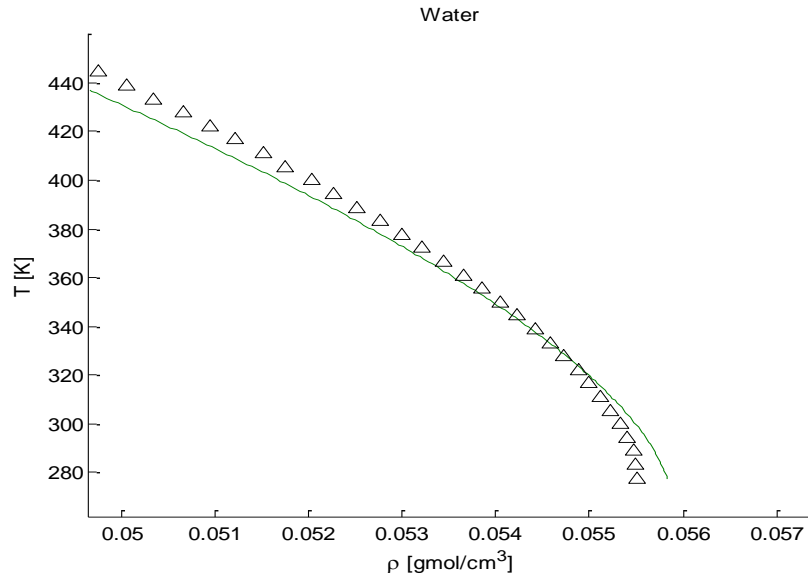


Figura 5.12. Comportamiento de la anomalía en región de baja temperatura en la fase líquida saturada del agua usando SAFT-VR + DC. Δ : Datos experimentales. Línea sólida verde: predicción de la fase líquida.

Al analizar cualitativamente los diagramas mostrados en las figuras (6.3) y (6.4), el enfoque usando la constante dieléctrica reproduce el comportamiento anómalo del agua en el cambio de la tendencia del aumento de densidad cerca al punto triple. La región crítica según el enfoque desarrollado en esta tesis está sobrestimada respecto al valor experimental (que es de esperarse debido al uso de modelos primitivos) y al enfoque de SAFT-VR+D [14]; se explica debido a que éste último enfoque usa un dipolo igual para ambas fases y es bien sabido que en la zona crítica el líquido y el vapor son indistinguibles, a diferencia de el enfoque de la constante dieléctrica en el que existen leves diferencias entre ambos en la región crítica. En los capítulos posteriores se analizará cuantitativamente estos dos enfoques.

Referencias

- [1] A. Gil-Villegas; A. Galindo; P. J. Whitehead; S. J. Mills and G. Jackson. *Statistical association fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys **1997**, 106, 4168.
- [2] B. H. Patel; H. Docherty; S. Varga; A. Galindo; G. C. Maitland. *Generalized equation of state for square-well potentials of variable range*. Mol. Phys. **2005**, 103, 129.
- [3] M. Dos Ramos; H. Docherty; F. J. Blas; A. Galindo. *Application of the generalized SAFT-VR approach for long-ranged square-well potentials to model the phase behavior of real fluids*. Fluid Phase Equilibria. **2009**, 276, 116.
- [4] G. A. Chapela; L. E. Scriven; H. T. Davis. *Molecular dynamics for discontinuous potential. IV. Lennard-Jonesium*. J. Chem. Phys. **1989**, 91, 4307
- [5] G. A. Chapela; F. Del Rio; A. L. Benavides; J. Alejandre. *Discrete perturbation theory applied to Lennard-Jones and Yukawa potentials*. J. Chem. Phys. **2010**, 133, 234107
- [6] F. A. Perdomo; A. Gil-Villegas. *Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds*. Fluid Phase Equilibria **2010**, 293, 182.
- [7] A. Malijevsky; S. Labík. *The bridge functions for Hard – Spheres*. Mol. Phys. **1987**, 60, 663
- [8] J. P. Hansen; I. R. McDonald. *Theory of simple liquids*. **1986**. London: Academic Press.
- [9] L. Verlet; J. J. Weis. Phys. Rev. **1972**, 45, 939
- [10] T. Boublík. *Background correlation functions in hard sphere systems*. Mol. Phys. **1986**, 59, 775

- [11] A. Busigin; C. R. Phillips. *Efficient Newton-Raphson and implicit Euler methods for solving the HNC equation*. Mol. Phys. **1992**, 76, 89.
- [12] M. J. Booth; A. G. Schlijper; L. E. Scales; A. D. J. Hayment. *Efficient solution of liquid state integral equations using the Newton-GMRES algorithm*. Comp. Phys. Comm. **1999**, 119, 122.
- [13] G. Engeln-Müllges; F. Uhlig. *Numerical algorithms with C*. **1996**. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg.
- [14] H. Zhao; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar fluids from a modified statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. J. Chem. Phys. **2006**, 125, 104504
- [15] H. Zhao; Y. Ding; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar associating fluids from SAFT-VR+D equation of state*. J. Chem. Phys. **2007**, 127, 084514
- [16] P. Dyers; P. Cummings. *Hydrogen bonding and induced dipole moments in water: Predictions from the Gaussian charge polarizable model and Car-Parrinello molecular dynamics*. J. Chem. Phys. **2006**, 152, 144519.
- [17] W. S. Benedict; N. Gailar; E. K. Plyler. *Rotation – vibration spectra of deuterated water vapor*. J. Chem. Phys. **1956**, 24, 1139.
- [18] M. S. Wertheim. *Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments*. J. Chem. Phys. **1971**, 45, 4291.
- [19] J. M. Prausnitz; R. N. Lichtenthaler; E. Gomes de Acevedo. *Molecular Thermodynamics of fluid - phase equilibria*. Third Edition. **1999**. Prentice Hall. Upper Saddle River. New Jersey.
- [20] M. Uematsu; E. U. Franck

Capítulo 6:

Estimación de parámetros aplicada: Implementación en teorías moleculares

Como preámbulo a este capítulo debemos formularemos la siguiente pregunta: ¿Cuál es el objetivo de un modelo termodinámico? La respuesta a esta pregunta consta de dos partes:

- Describir y explicar las observaciones experimentales.
- Hacer predicciones.

A la hora de definir “un modelo aceptable” requerimos entonces de una medida de qué tan bien o qué tan mal vamos a podemos describir las mediciones o qué tan precisas nuestras predicciones va a ser. El paradigma en este tipo de trabajo es escoger las condiciones experimentales correctas para responder una pregunta de investigación particular, escoger uno o más modelos relevantes de la gran cantidad disponible, analizarlos apropiadamente en conjunción con los datos experimentales y llegar a conclusiones útiles [1]. Para lograr esto haremos uso de la estadística ya que esta es muy útil para ir a través de este ciclo de una manera eficiente.

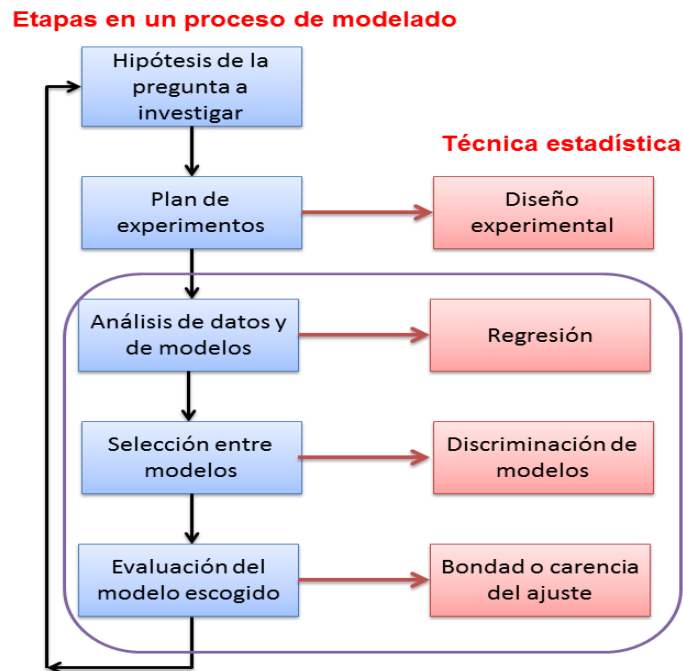


Figura 6.1. Técnicas estadísticas relevantes en cada etapa de un proceso de modelado

Cuando una hipótesis ha sido formulada (en este caso un fenómeno termodinámico), la hipótesis debe ser confrontada con evidencia experimental. La selección de información experimental tiene una serie de contratiempos que no discutiremos en este trabajo ya que

como se dijo anteriormente, los datos experimentales se tomaron de la literatura. No obstante, se desea recalcar la importancia de esta etapa, ya que una hipótesis es fácilmente “comprobada” con datos incapaces de refutarla. En este trabajo nos ocuparemos de las etapas encerradas en el recuadro de la figura (6.1).

Frecuentemente en los estudios con modelos moleculares para propiedades termo-físicas, el uso de la estadística es muy limitado al formular el problema de regresión lo cual es altamente indeseable [2]. En este trabajo utilizaremos entonces una metodología rigurosa denominada *Teoría del Problema Inverso* [3] que comúnmente es llamado *Enfoque Bayesiano* [4].

6.1. Enfoque Bayesiano

En el enfoque Bayesiano se utiliza el teorema de Bayes para formular la probabilidad de los parámetros del modelo M_j dada una serie de datos experimentales. Esta probabilidad es proporcional al producto de una función de verosimilitud y una probabilidad a priori:

$$\text{Probabilidad a posteriori} \propto \text{Función de verosimilitud} \times \text{Probabilidad a priori} \quad (6.1)$$

Teniendo en cuenta que para todos los modelos moleculares usados se tiene la misma probabilidad a priori la ecuación (6.1) se expresará simbólicamente como [4]:

$$P(\vec{\theta}|\vec{y}_{obs}, M_j) = k \times P(\vec{y}_{obs}|\vec{\theta}, M_j) \times P(\vec{\theta}|M_j) \quad (6.2)$$

Donde el término $P(\vec{\theta}|M_j)$ representa la información que se tiene sobre los parámetros del modelo M_j antes de la realización de los experimentos dada por una distribución de la probabilidad denominada *prior*, $P(\vec{y}_{obs}|\vec{\theta}, M_j)$ es una función de verosimilitud que expresa la función de distribución de error de los datos; k es una constante de normalización que no se requiere conocer en la estimación de parámetros. Por oposición al enfoque Bayesiano, el denominado *enfoque frecuentista* intenta estimar los parámetros a partir de la función de verosimilitud, siendo lo más común utilizar el criterio de máxima verosimilitud, el cual conduce a las bien conocidas regresiones de mínimos cuadrados [1].

Ahora bien, el teorema central del límite muestra que la acumulación de varias causas de error lleva a un error normalmente distribuido. Si además se supone una distribución gaussiana para el prior de los parámetros, de la ecuación (6.2) resulta la siguiente expresión para la probabilidad *a posteriori* de los parámetros [3]:

$$P(\vec{\theta}|\vec{y}_{obs}, M_j) = \text{constante} \times \exp(-[S_{data}(\vec{\theta}) + S_{prior}(\vec{\theta})]) \quad (6.3)$$

Donde:

$$S_{data}(\vec{\theta}) = \frac{1}{2} [\vec{y}_{obs} - \vec{y}_{cal}]^T \times C_D^{-1} \times [\vec{y}_{obs} - \vec{y}_{cal}] \quad (6.4)$$

$$S_{prior}(\vec{\theta}) = \frac{1}{2} [\vec{\theta} - \vec{\theta}_{prior}]^T \times C_{\theta}^{-1} \times [\vec{\theta} - \vec{\theta}_{prior}] \quad (6.5)$$

Donde \vec{y}_{cal} es el vector de valores de la propiedad termodinámica calculada con el modelo descrito en el capítulo 4 y es función del vector de parámetros $\vec{\theta}$. De otra parte, C_D es la matriz de covarianza de los errores, C_θ la matriz de covarianza del prior, y $\vec{\theta}_{prior}$ es la media de la distribución *a priori* de los parámetros; sus inversas se denominan matrices de precisión. Las ecuaciones (6.4) y (6.5) definen respectivamente la suma de cuadrados sobre los datos y sobre el prior. A continuación se detallan estos términos.

6.1.1. Suma de cuadrados sobre los datos:

Para describir ahora esta función, simplificaremos asumiendo criterios con sentido estadístico para obtener una función válida. Supóngase que la matriz de covarianza es diagonal (errores independientes). La ecuación (6.4) se reduce a [5]:

$$S_{data}(\vec{\theta}) = \frac{1}{2} \sum_{ii=1}^N \left(\frac{\vec{y}_{obs,ii} - \vec{y}_{cal,ii}(\vec{\theta})}{\sigma^2_{y,ii}} \right)^2 \quad (6.6)$$

La varianza de los datos medidos, $\sigma^2_{y,ii}$ corresponde a repeticiones de la corrida experimental completa. Esta función se usó para ciertos sistemas donde los experimentos reportaban detalladamente las estadísticas. Es común suponer que la varianza es proporcional al valor medido para todos los datos, o que el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) es constante para todos los datos [1]. Por ende, la suma de cuadrados sobre los datos toma la forma:

$$S_{data}(\vec{\theta}) = \frac{1}{2\sigma^2_{rel}} \sum_{ii=1}^N \left(\frac{\vec{y}_{obs,ii} - \vec{y}_{cal,ii}(\vec{\theta})}{\vec{y}_{obs,ii}} \right)^2 \quad (6.7)$$

Ahora bien, la desviación estándar relativa de los datos σ^2_{rel} , puede ser obtenida de los reportes de los datos experimentales en las bases consultadas [6-8]. Tomando el percentil del 80% en este histograma como un estimado, se obtiene el valor de σ_{rel} . El uso del percentil del 80% no es arbitrario. En realidad se obtuvo al tratar σ^2_{rel} como un hiperparámetro en el ajuste de datos con uno de los modelos que proporciona el mejor ajuste. Para algunos sistemas donde el reporte estadístico era limitado, se cambió la usó la ecuación (6.7) en lugar de la ecuación (6.6).

6.1.2. Suma de cuadrados sobre el prior:

Los datos recopilados en este estudio permiten emplear un prior no informativo para todos los parámetros, es decir, en la distribución gaussiana, un prior no informativo equivale a tomar desviación estándar infinita, o un cero en la diagonal de la matriz de precisión C_θ^{-1} .

6.1.3. Función objetivo para obtener estimadores de máxima verosimilitud:

La información completa sobre los parámetros está contenida en la distribución de probabilidad dada por la ecuación (6.3), la cual puede muestrearse por métodos de Monte Carlo [3]. Sin

embargo, es mucho más común en la literatura reportar los estimados de máxima verosimilitud de los parámetros, los cuales se obtienen minimizando la función de suma de cuadrados siguiente [5]:

$$L_{LM}(\vec{\theta}) = S_{data}(\vec{\theta}) + S_{prior}(\vec{\theta}) \quad (6.8)$$

Donde $S_{data}(\vec{\theta})$ puede ser (6.6) o (6.7) dependiendo de los datos experimentales y el prior es nulo $S_{prior}(\vec{\theta}) = 0$.

En termodinámica, específicamente en ecuaciones de estado, la búsqueda de parámetros para los diversos modelos se hace principalmente mediante funciones de mínimos cuadrados relativas. Para sustancias puras, las funciones usan datos experimentales de la región de coexistencia entre la fase líquida (densidad de líquido saturado) y la fase vapor (presión de saturación).

$$S_{L-V}(k) = w_1 \sum_i \left(1 - \left(\frac{P_{v,i}^{Cal}(T, \rho; k)}{P_{v,i}^{Exp}} \right) \right)^2 + w_2 \sum_j \left(1 - \left(\frac{\rho_{l,j}^{Cal}(T; k)}{\rho_{l,j}^{Exp}} \right) \right)^2 \quad (6.9)$$

Donde generalmente los pesos $w_1 = w_2 = 1$, dado que son función del número de datos experimentales, y es común que en el equilibrio L-V se tengan igual número de datos. Pero más allá de esto, los pesos indican la importancia relativa con las que deseo predecir un sistema, es decir, cual variable tendrá más peso respecto a la otra.

Ahora bien, seguido de esto es común calcular la desviación promedio absoluta AAD%, mínimos cuadrados relativa la cual ha servido como criterio de selección y medida de la precisión del ajuste.

Para el ajuste de los parámetros moleculares en las teorías de SAFT usadas en este trabajo, se ha utilizado tradicionalmente este enfoque [9-13]. Lafitte et al. [14,15] usaron no solo datos de equilibrio L-V sino además propiedades de líquido comprimido. Este aporte en términos termodinámicos es muy importante dado que se incluyen propiedades en segundas derivadas en este caso la velocidad del sonido. Para la zona de equilibrio líquido-vapor, usaremos datos experimentales de presión de vapor, densidad de líquido comprimido y entalpía de vaporización.

$$\begin{aligned} S_{VLE}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB}) = & \\ = w_1 \sum_i \left(1 - \left(\frac{P_{v,i}^{Cal}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB})}{P_{v,i}^{Exp}} \right) \right)^2 & \\ + w_2 \sum_i \left(1 - \left(\frac{\rho_{l,i}^{Cal}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB})}{\rho_{l,i}^{Exp}} \right) \right)^2 & \\ + w_3 \sum_i \left(1 - \left(\frac{\Delta H_{vap}^{Cal}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB})}{\Delta H_{vap}^{Exp}} \right) \right)^2 & \end{aligned} \quad (6.10)$$

Y para la región de líquido comprimido usaremos datos de densidad y velocidad del sonido.

$$\begin{aligned}
 S_{LC}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB}) &= \\
 &= w_4 \sum_j \left(1 - \left(\frac{\rho_{cl,j}^{Cal}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB})}{\rho_{cl,j}^{Exp}} \right) \right)^2 \\
 &+ w_5 \sum_j \left(1 - \left(\frac{SS_j^{Cal}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB})}{SS_j^{Exp}} \right) \right)^2
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

Finalmente tenemos que:

$$S_{Total}(\vec{\theta}) = S_{VLE}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB}) + S_{LC}(m, \sigma, \epsilon, \lambda, \epsilon^{HB}, K^{HB}) \tag{6.12}$$

Esto tiene como objeto representar las propiedades termodinámicas en primeras y segundas derivadas que actualmente se encuentran como problema en muchas EOS. No obstante, para el cálculo de la velocidad del sonido se requiere el calcular además la compresibilidad isotérmica, la expansibilidad isobárica, la capacidad calorífica isotérmica e isocora y la compresibilidad isentrópica.

Ahora bien, a pesar de las mejoras en estimación paramétrica planteada en [15], la esencia de SAFT-VR y sus extensiones queda a la deriva dado que estos parámetros poseen un significado físico y hasta el momento no se había reportado las propiedades estadísticas de estos [2]. El objetivo principal de esta tesis consiste en derivar las propiedades estadísticas de estos parámetros para cada uno de los modelos descritos anteriormente y poder discernir entre ellos. Modificando la ecuación (6.12) con pesos $w_1 = w_2 = w_3 = w_4 = 1$ y $w_5 = 0.5$ y sus respectivas desviaciones estándar tenemos las funciones de suma de cuadrados sobre los datos, es decir, ecuación (6.6) o (6.7) donde sea el caso.

6.2. Algoritmo para la regresión

Inicialmente, los parámetros deben ser obtenidos minimizando la ecuación (6.8) lo cual representa un problema dado que esta función es no lineal y es muy probable que presente múltiples mínimos locales, y puntos de inestabilidad, lo cual requiere un algoritmo robusto y estable [2]. En el siguiente capítulo describiremos el algoritmo con que se realizaron estas minimizaciones. Por otro lado, los intervalos de confianza de los parámetros fueron hallados linealizando el modelo alrededor del mínimo para calcular la matriz de covarianza [5]. Este enfoque adolece de dos problemas:

- no hay garantía de que el mínimo hallado sea global.
- la linealización puede sobrestimar o subestimar los intervalos de confianza [1].

No obstante, para el reporte final se decidió recurrir a una técnica más sofisticada y computacionalmente intensiva, conocida como *Markov Chain Monte Carlo* [4], en la cual se

hace un muestreo de la distribución de probabilidad de los parámetros dada por la ecuación (6.3). En las últimas dos décadas, se han realizado estudios estadísticos en ajustes para modelos termodinámicos como modelos de actividad [16] y en ecuaciones de estado [17], pero este tipo de métodos no se han reportado hasta el momento para modelos termodinámicos moleculares [2].

Específicamente, se aplicó el algoritmo *Delayed Rejection Adaptive Metropolis* (DRAM) [18], una versión refinada del algoritmo de Metropolis-Hastings que presenta propiedades mejoradas de convergencia de la cadena de Markov generada sin pérdida de la ergodicidad, lo que es deseable ya que la propiedad de ergodicidad soluciona el problema de los mínimos locales.

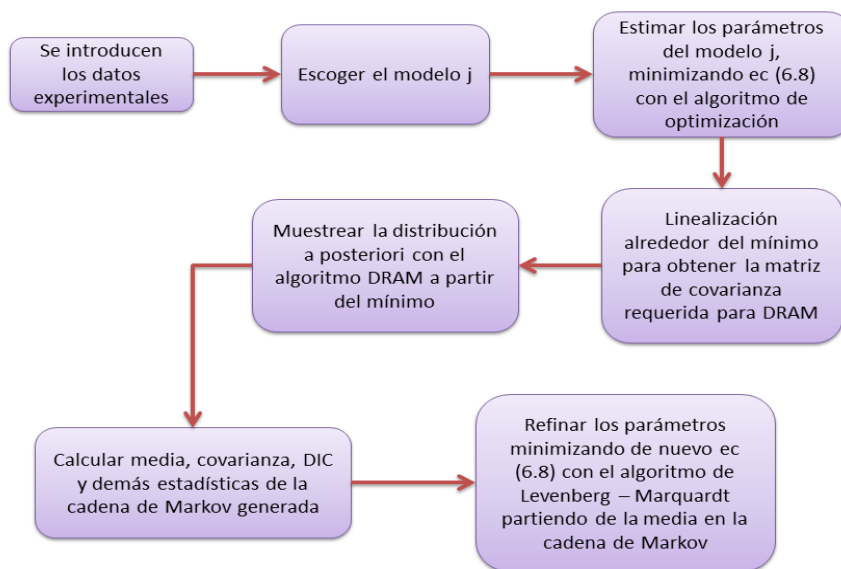


Figura 6.2. Pasos ejecutados en el ajuste final de parámetros con el algoritmo DRAM.

Para aplicar este algoritmo se siguieron los pasos descritos en la Figura (6.2), donde los estimados de la minimización por el algoritmo de optimización, fueron usados como punto de partida para el muestreo. En el muestreo con el algoritmo DRAM se tomó un periodo de calentamiento de 1000 iteraciones, seguido de un muestreo con 10000 puntos; los cuales pasaron el test de Geweke [19] y la inspección visual al remover las primeras 300 muestras. En casi todos los casos se verificó que los estimadores de máxima verosimilitud obtenidos como la media de la cadena de Markov generada correspondían a un mínimo de la función objetivo dada por la ecuación (6.8), y este mínimo era menor o igual que el hallado originalmente por el algoritmo de optimización. Esto confirma que la minimización original había convergido a un mínimo local en algunas ocasiones. Finalmente, los estimados de los parámetros fueron refinados volviendo a minimizar la función objetivo dada por la ecuación (6.8) con el método de Levenberg-Marquardt; este refinamiento fue pequeño, lo que también indica la convergencia del algoritmo DRAM. Los intervalos de confianza se calcularon con la matriz de covarianza de la cadena de Markov, y los coeficientes de correlación con los estimados refinados de los parámetros. La cadena de Markov también se empleó para calcular el *Deviance Information Criterion* (DIC), una estadística que permite la comparación entre varios modelos [19]. El cálculo del DIC fue repetido cambiando la semilla del generador de números aleatorios y

aumentando a 15000 el número de muestras, hallándose una variación del 2% con respecto a los valores estimados inicialmente.

6.3. Selección de un modelo con base en la regresión

Según la literatura, un criterio que se presta muy bien para la comparación de modelos al emplear métodos de MCMC es el *Deviance Information Index* [19], el cual asigna un número no negativo a cada modelo con base en su distribución de probabilidad *a posteriori*; los valores más bajos del DIC corresponden a los modelos más probables. En este estudio, el DIC fue calculado con el algoritmo DRAM y se tomó como el principal criterio de comparación entre los modelos. Este criterio es una versión mejorada del criterio de Akaike (AIC).

6.3.1. Estadísticas empleadas para la comparación de modelos

Para la comparación de modelos, es común que los estudios termodinámicos utilicen el valor de la función objetivo o el coeficiente de correlación como criterio de selección. Dichas estadísticas pueden ser engañosas, sobre todo porque los modelos con más parámetros tienden a correlacionar mejor los datos [1]. Una estadística muy simple que tiene en cuenta este efecto es el coeficiente de correlación ajustado, el cual se define de un modo similar al coeficiente de correlación. Sin embargo, en este estudio se halló que al calcular el coeficiente de correlación ajustado global de cada modelo (global se refiere a que se utilizan todos los datos experimentales en el cómputo), los valores eran siempre superiores a 0,91, aun cuando algunos modelos eran incapaces de correlacionar simultáneamente los datos de todas las corridas experimentales. Lo anterior señala la poca sensibilidad del coeficiente de correlación ajustado global como estadística para medir la bondad del ajuste.

Ahora entonces mostraremos un ejemplo del esquema presentado en la Figura (6.2); usaremos el modelo SAFT-VR aplicado a una sustancia pura en este caso, **Metano CH₄**.

El primer paso es obtener un estimado de los parámetros minimizando la ecuación (6.8), este paso se explicará mejor en el siguiente capítulo. A partir de estos parámetros obtendremos el estimado de la varianza del error. Linealizaremos alrededor de este mínimo (evaluar la matriz Jacobiana en este punto), a partir de esta Jacobiana y la varianza del error obtenemos el estimado de la matriz de covarianza.

Parámetro	λ	σ	ϵ/k
λ	2.0752e-07	-9.5635e-07	-3.9579e-05
σ	-9.5635e-07	4.8199e-06	0.0001722
ϵ/k	-3.9579e-05	0.0001722	0.0078027

a.

Valor óptimo ecuación (6.8)	Estimado varianza del error
2.0121e-05	1.2655e-07

b.

Tabla 6.1. a. Estimado de Matriz de covarianza de los parámetros del modelo SAFT-VR. b. Valor óptimo para la función de verosimilitud y estimado de la varianza del error.

Ya con las estadísticas y estimados (covarianza y parámetros óptimos) requeridas para el algoritmo DRAM, aplicando el mismo de la forma descrita con cualquiera de los modelos en este caso al modelo SAFT-VR, se obtiene una cadena de Markov con un número predeterminado de muestras cuya distribución de probabilidad estacionaria coincide con la distribución de probabilidad *a posteriori* de los parámetros del modelo en el enfoque bayesiano; en este contexto, una muestra se refiere a un valor particular del vector de parámetros ajustables, y la cadena de Markov es la colección de muestras obtenidas con el algoritmo DRAM.

Para empezar, en la Figura (6.3) se ha graficado la cadena de Markov generada, compuesta por 8000 muestras. La convergencia de la cadena al estado estacionario está respaldada:

- Por el diagnóstico de Geweke [19].
- Las estadísticas estimadas no cambian al repetir los cálculos aumentando el número de muestras.
- La media de la cadena coincide con el estimado de máxima verosimilitud obtenido minimizando la función (6.8).

Las propiedades estadísticas de la cadena de Markov generada se presentan en la Tabla (6.2)

<i>Parámetro</i>	<i>Media</i>	<i>Desviación Estándar</i>	<i>Error Monte Carlo</i>	<i>Integrated autocorrelation time</i>	<i>Test de Geweke</i>
λ	1.472	0.084688	0.0074866	54.273	0.99543
σ	3.5906	0.21143	0.018754	63.65	0.95819
ϵ/k	167.65	25.467	2.9343	105.03	0.94176

Tabla 6.2. Estadísticas obtenidas a partir Cadena de Markov.

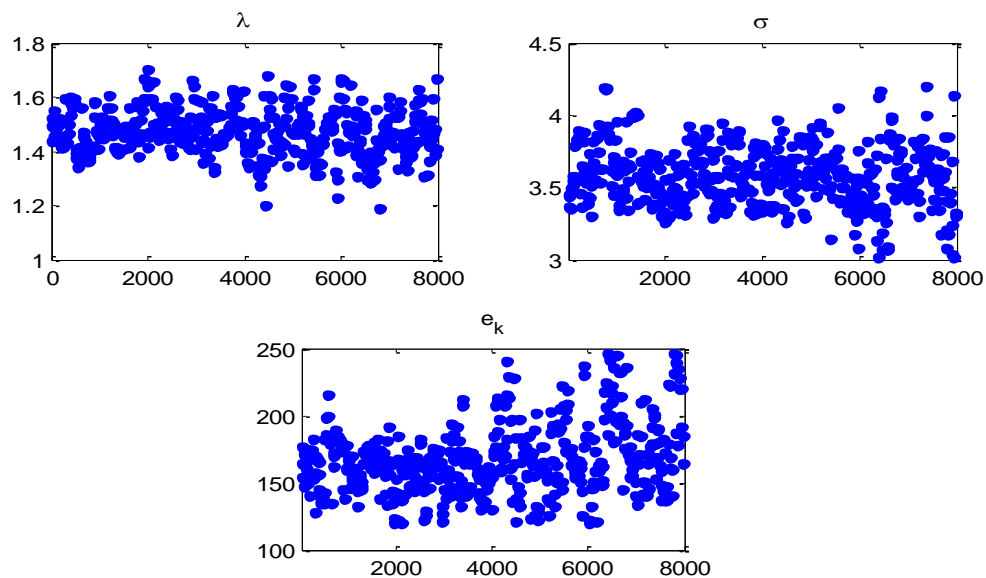


Figura 6.3. Cadena de Markov generada por el algoritmo DRAM para los parámetros del modelo SAFT-VR para Metano con 8000 muestras.

La naturaleza de la distribución de probabilidad marginal de los parámetros estimados se puede conocer graficando un histograma de frecuencias con los valores de la cadena, lo cual se muestra en la Figura (6.4). En este caso, se observa que todas las distribuciones marginales son unimodales y aproximadamente normales, por lo cual la distribución conjunta es también unimodal y gaussiana. Por ende la media de cada parámetro y la matriz de covarianza son estadísticas suficientemente descriptivas de la distribución de probabilidad *a posteriori* de los parámetros del modelo SAFT-VR. Estas dos estadísticas se presentan en la Tabla 6.3 y la Tabla 6.4, donde debe notarse que la media de la cadena corresponde también al estimado de máxima verosimilitud de los parámetros.

Parámetro	λ	σ	ϵ/k
Media	1.472	3.5906	167.65
Intervalo de confianza	± 0.228	± 0.55648	± 68.7

Tabla 6.3. Intervalos de confianza de los parámetros del modelo SAFT-VR.

Parámetro	λ	σ	ϵ/k
λ	0.01377	-0.01592	-3.5074
σ	-0.01592	0.085827	2.1487
ϵ/k	-3.5074	2.1487	1245.2

Tabla 6.4. Matriz de covarianza de los parámetros del modelo SAFT-VR.

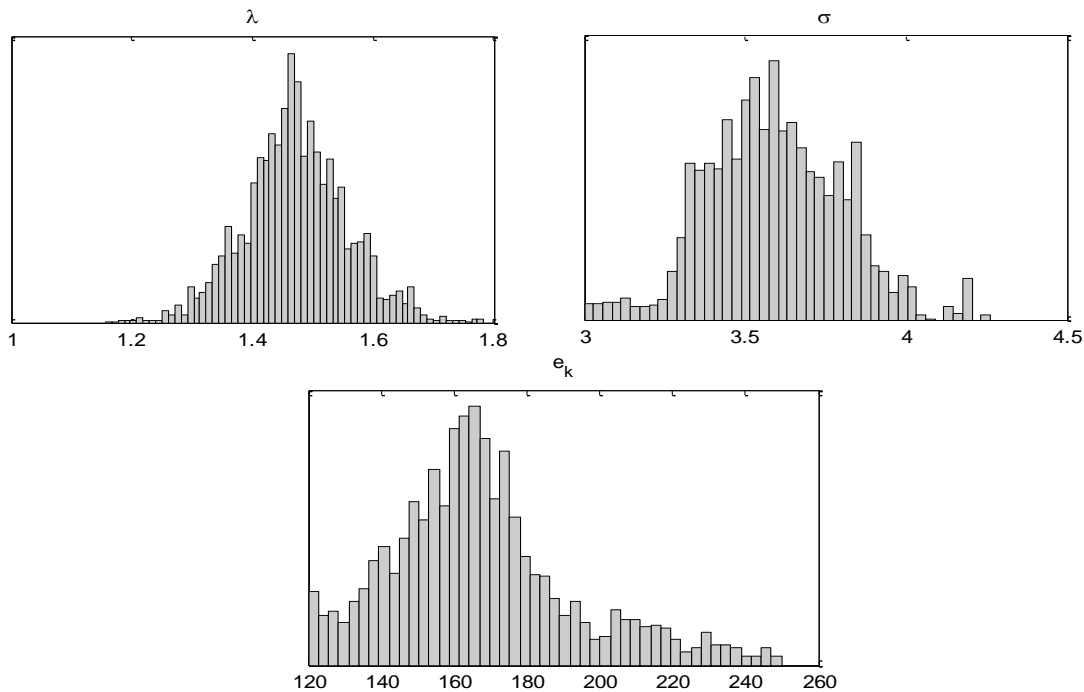


Figura 6.4. Histogramas de frecuencias para los parámetros del modelo SAFT-VR para Metano según el muestreo de la distribución de probabilidad *a posteriori*

A partir de la matriz de covarianza se pueden obtener los coeficientes de correlación entre cada par de variables. En lugar de presentar aquí la matriz de coeficientes de correlación, la interdependencia de los parámetros se ilustra a través de la Figura (6.5), donde se han graficado por parejas las muestras generadas con el algoritmo DRAM.

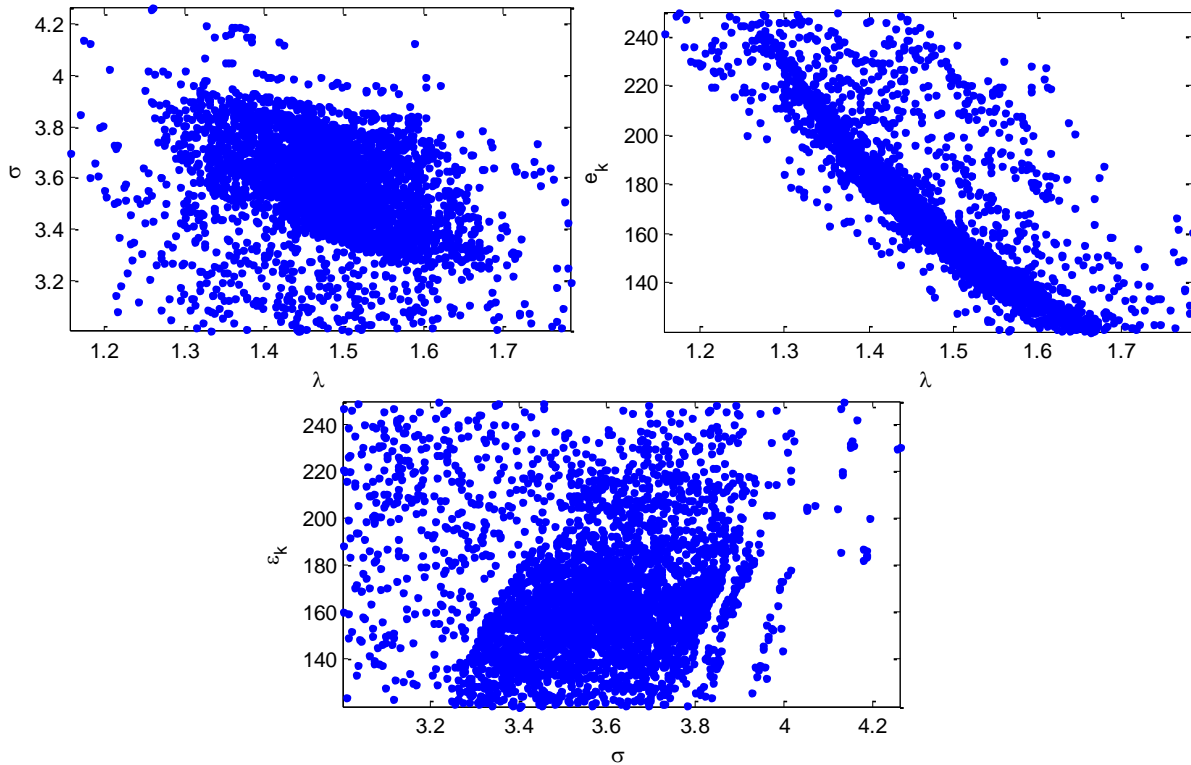


Figura 6.5. Correlación entre las parejas de parámetros del modelo SAFT-VR para Metano

6.3.2. Evaluación crítica del modelo obtenido

Una manera de saber si un modelo ajustado representa adecuadamente el fenómeno bajo estudio es analizar los residuos para ver si éstos siguen una distribución normal alrededor del valor predicho como se supuso al formular la función objetivo para el ajuste de datos [1]. Para tal efecto, las predicciones del modelo pueden hacerse con los estimadores de máxima verosimilitud, pero también se puede usar el método de Montecarlo o leyes de propagación de error para obtener intervalos de confianza en las predicciones del modelo, dada la distribución de probabilidad de los parámetros. Si a la incertidumbre en la predicción del modelo se suma la incertidumbre en la medición experimental, que en este caso está dada por una varianza relativa constante, se obtienen los intervalos de confianza para una nueva medición, los cuales deben contener el 95% de los datos observados si el modelo es correcto. La situación ideal estaría representada por datos experimentales que se distribuyen aleatoriamente alrededor del valor medio predicho por el modelo.

En lugar de tan solo una estimación puntual del ajuste, deberíamos estudiar también la distribución posterior predictiva del modelo. Por ello, podemos calcular el ajuste del modelo para un subconjunto seleccionado al azar de la cadena y calcular la envolvente de predicción del modelo. En la Figura (6.5) Las áreas grises en la trama corresponden a 50%, 90%, 95%, y 99% regiones posteriores.

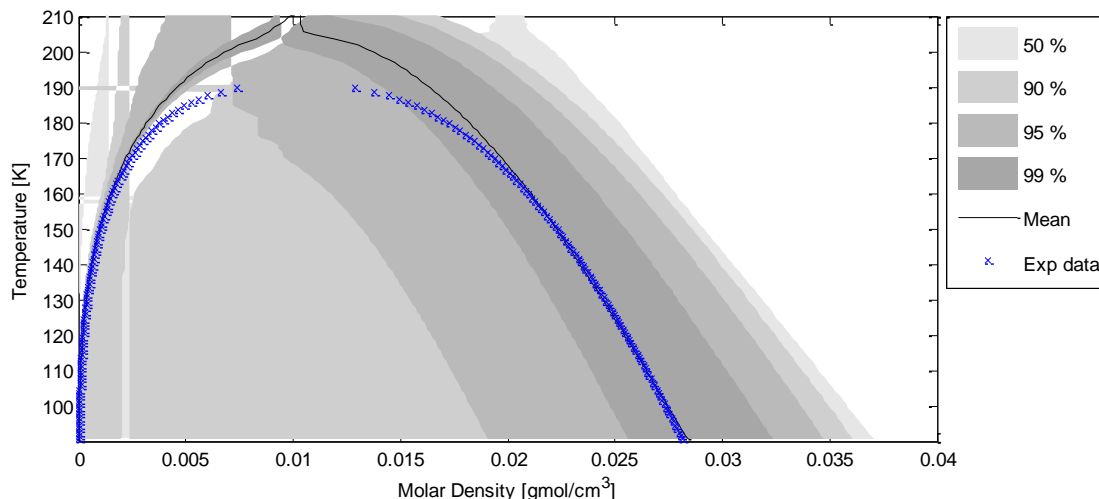


Figura 6.5. Predictive envelopes del modelo SAFT-VR en la predicción de la región L-V para el Metano

Referencias

- [1] M. A. van Boekel. *Kinetic modeling of reaction in food*. CRC Press. Taylor & Francis. USA. **2009**
- [2] L. Perdomo; B. M. Millán; C. McCabe; A. Gil-Villegas. *In preparation*. **2012**.
- [3] A. Tarantola. *Inverse Problem Theory and Methods for Modeling Parameter Stimulation*. SIAM. Philadelphia. **2005**.
- [4] C. M. Bishop. *Pattern recognition and machine learning*. Springer. New York. **2006**.
- [5] P. Englezos; N. Kalogerakis. *Applied parameter estimation for chemical engineers*. Marcel-Dekker. New York. **2001**.
- [6] J. Gmehling; U. Onken. Arlt; Vapor-Liquid equilibrium data collection, Chemistry data series. Vol I. Parts 1 – 8, DECHEMA, **1990**.
- [7] Design Institute for physical properties data. American Institute of Chemical Engineers. **1987**
- [8] M. Frenkel. NIST chemistry webbook. **2011**.
- [9] A. Gil-Villegas; A. Galindo; P. J. Whitehead; S. J. Mills and G. Jackson. *Statistical association fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys **1997**, 106, 4168.
- [10] B. H. Patel; H. Docherty; S. Varga; A. Galindo; G. C. Maitland. *Generalized equation of state for square-well potentials of variable range*. Mol. Phys. **2005**, 103, 129.
- [11] F. A. Perdomo; A. Gil-Villegas. *Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds*. Fluid Phase Equilibria **2010**, 293, 182.
- [12] H. Zhao; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar fluids from a modified statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. J. Chem. Phys. **2006**, 125, 104504
- [13] Y. Peng; K. D. Goff; M. C. dos Ramos; C. McCabe. *Developing a predictive group-contribution-based SAFT-VR equation of state*. Fluid Phase Equilibria **2009**, 277, 131.
- [14] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach*. J. Chem. Phys. **2006**, 124, 024509.
- [15] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *A comprehensive description of chemical association effect on second derivative properties of alcohol through a SAFT-VR*. J. Chem. Phys. B. **2007**, 111, 3447.
- [16] E. Neau; A. Peneloux. *Estimation of model parameters. Comparison of methods based on the maximum likelihood principle*. Fluid Phase Equilibria. **1981**, 6, 1.
- [17] R. G. Rubio; J. A. Renuncio; M. Diaz-Peña. *Regression of vapor-liquid equilibrium data base on application of maximum-likelihood principle*. Fluid Phase Equilibria. **1983**, 12, 217
- [18] H. Haario; M. Laine; E. Saksman. DRAM: Efficient adaptative MCMC. Stat. Comp. **2006**. 16. 339.
- [19] I. Ntzoufras. *Bayesian Modelling using WinBUGS*. John Wiley & Sons. New Jersey. **2009**

Capítulo 7:

Algoritmos de optimización

En el capítulo anterior diseñamos las funciones objetivo que requerimos minimizar. Estas funciones poseen como mínimo seis variables, los cuales provienen de los parámetros moleculares de los modelos SAFT usados. Estos parámetros requieren optimizarse para que los susodichos modelos sean predictivos. Estas funciones en muchos casos son altamente no lineales, pueden no estar definidas en ciertos intervalos, presentar cierto número de mínimos locales, los cuales deben de alguna forma, superarse dado que requerimos el valor del mínimo global.

Por lo anterior, para el desarrollo de estos cálculos se requieren algoritmos robustos de optimización los cuales sean capaces de eliminar los contratiempos anteriormente mencionados. Por lo anterior, se desarrollaron un tren de algoritmos para encontrar los óptimos valores de estos parámetros moleculares. Este tren de algoritmos consiste en tres etapas:

- Un algoritmo híbrido de algoritmos genéticos y recocido simulado (GA + SA) con el cual se realiza un mapeo de las soluciones óptimas en el espacio paramétrico, reducido el dominio de las soluciones.
- El óptimo conseguido, se carga como estimado inicial al algoritmo de Nelder-Mead para refinar la solución.
- Por último, el valor obtenido se carga al algoritmo de Levenberg – Marquardt, con el cual corroboramos la solución, o en caso que el mínimo se encuentre en un “pico” este método ayudara a descender el valor.

Es importante mencionar que los códigos para estos algoritmos fueron diseñados por el autor de la tesis, ya que se incluyeron técnicas de aceleración de códigos como lo son el procesamiento en paralelo y el uso de GPU (graphic processing unit) para cálculos no almacenados. Los detalles sobre estos códigos se omitirán en este documento pero es de observarse que sin dichas aceleraciones no hubiese sido posible realizar los cálculos necesarios para cumplir con los objetivos de la tesis. Dado que al inicio de los cálculos los códigos tomaban una semana en finalizar, posterior a las aceleraciones, los códigos tomaban un día.

7.1. Simulated Annealing (SA):

El Recocido Simulado es posiblemente una de las metaheurísticas más típicas. Su fácil manejo y buenos resultados en numerosos problemas de optimización, la han convertido en una

herramienta muy popular, con aplicaciones en varios campos. Basada en el trabajo de Metropolis et al. [1] en el campo de la termodinámica estadística. Básicamente, Metropolis modeló el proceso de recocido, simulando los cambios energéticos en un sistema de partículas mientras disminuye la temperatura, hasta que converge a un estado estable (congelado, ordenado). En mecánica estadística, a una temperatura T , la probabilidad de un incremento energético de magnitud δE se puede ser dada por:

$$P(\delta E) = e^{-\beta\delta E} \quad (7.1)$$

En los 80s, Kirkpatrick et al. [2] y Cerny [3] aplicaron este concepto de probabilidad de estados a problemas de optimización (circuitos y TSP (Traveling Salesman Problem)), acoplando conceptos de simulación con optimización combinatoria. Así pues, una búsqueda local se convierte en una implementación SA al elegir elementos aleatoriamente, aceptando todos los movimientos hacia “una mejor solución”, y los movimientos a una solución peor son aceptados con la probabilidad dada por (7.1). Podríamos definir un algoritmo básico de Recocido Simulado para problemas de minimización como se indica en la figura (7.1).

Es este caso, T es un parámetro generalmente temperatura, siguiendo una analogía con un proceso típico de enfriamiento. Una posible solución que genere un incremento δ en una *función de costo* es aceptado con probabilidad $e^{-\delta/T}$. Por consiguiente, cuando T alcance valores muy pequeños, difícilmente habrá movimientos a peores soluciones y la convergencia será a un óptimo local. Si T decrece muy despacio, converge a la solución óptima. Sin embargo, una función que describa la reducción en la temperatura que garantice esa convergencia al óptimo global requiere unos tiempos de cálculo muy elevados.

Para implementar el algoritmo de la figura (7.1) a un problema específico, es preciso tomar una serie de decisiones, las cuales están relacionadas con los parámetros que dirigen el programa de enfriamiento, estas son esencialmente el valor máximo y el valor mínimo que puede tomar la temperatura, velocidad de reducción de la temperatura y las condiciones en que ésta se detiene. El objetivo de cualquier algoritmo robusto es que la calidad de la solución final sea independiente de su estimado inicial, la temperatura inicial debe ser independiente de los estimados iniciales y lo bastante elevada para aceptar las soluciones alrededor.

Principalmente se usan dos técnicas de enfriamiento. La primera, establece una velocidad de enfriamiento geométrica, es decir, $T = \epsilon T$ con $\epsilon < 1$. De manera empírica se mostraba que valores elevados de ϵ , con valores entre 0.8 y 0.99 (velocidades lentas de enfriamiento) proporcionaban mejores resultados. El número de iteraciones para cada temperatura corresponde con el problema (número de variables a optimizar), el tiempo dedicado a la búsqueda de temperaturas bajas es importante para poder garantizar que se tiene un óptimo local (incrementar n_{rep} a medida que se reduce T).

La segunda técnica (Lundy and Mees [4]) solo se efectúa una iteración para cada temperatura, pero en este caso la temperatura se reduce con $T/(1+bT)$, donde b se adapta al decremento de la temperatura. Los resultados tanto empíricos y teóricos que los detalles del modo de

enfriamiento tienen poco efecto comparado como la velocidad de reducción de la temperatura, y ambas técnicas darán resultados similares cuando el enfriamiento se produzca para el mismo rango de temperaturas y para un número total de iteraciones similares. En esta tesis se usó el primer criterio para el proceso de enfriamiento.

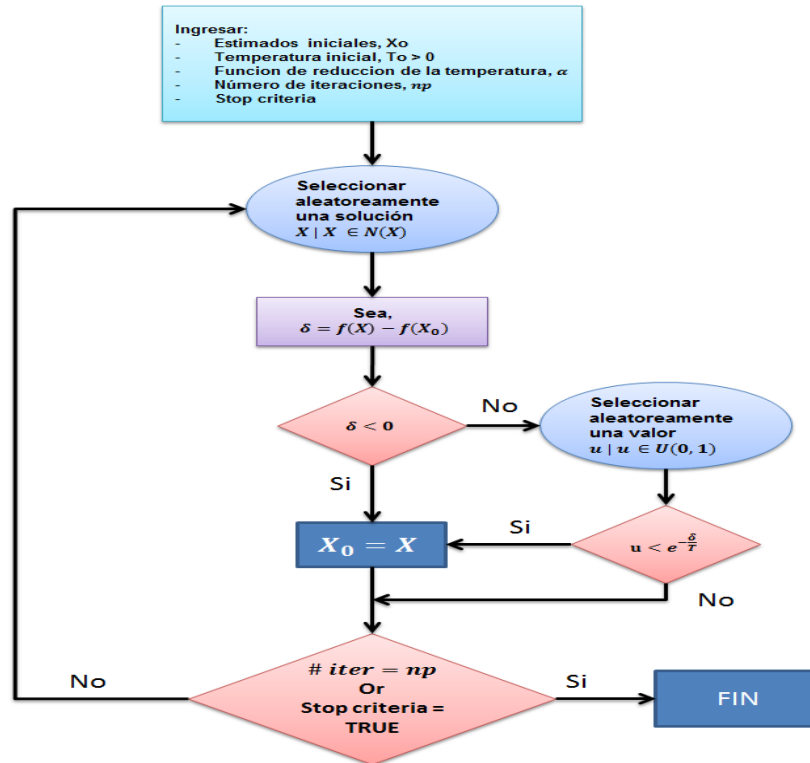


Figura 7.1. Algoritmo básico de Recocido Simulado para minimización.

En este algoritmo es importante definir el ámbito de búsqueda, para esto se requiere definir el espacio de soluciones, como se estructura el entorno, una función de costo y un estimado inicial (generada aleatoriamente) Hayek [5] muestra como la solución final encontrada es influenciada altamente por el ámbito de búsqueda.

7.2. Genetic Algorithms (GA):

La idea original de los GA surgió de Bagley [6], cuyo trabajo influyó notablemente en el considerado pionero de los GA J. H. Holland [7]. Estos algoritmos emulan el proceso de selección natural, cuyo enfoque puede ser usado en problemas de optimización. Ahora realizaremos una revisión breve de conceptos de biología para adaptarlos a nuestro fin de construir un algoritmo de optimización.

Todos los organismos se componen por una o más células, donde cada una contiene uno o más cromosomas (largas cadenas de ADN), cuya función es ser el plano del organismo. Un cromosoma se divide en genes, bloques cuya función es codificar cierta proteína. La mayoría de las especies que se reproducen sexualmente, guardan sus cromosomas por pares (diploides). En el ser humano, una célula somática (no germinal) contiene 23 pares de

cromosomas. En la reproducción sexual ocurre una *recombinación o cruce*; se intercambian los genes en el par de cromosomas en cada padre formando un gameto (cromosoma único), para que los gametos de ambos padres formen una pareja construyendo un conjunto completo de cromosomas diploides. No obstante, la descendencia está sujeta a mutaciones, en la cual un nucleótido (bases elementales de ADN) cambia de posición en la estructura del código genético. Un organismo es considerado apto según su probabilidad de supervivencia-viabilidad y reproducción-fertilidad o como una función del número de descendencia que tenga ese organismo [8].

Extrapolando estos conceptos de biología a los GA, entenderemos un cromosoma como un punto en el espacio de soluciones. Estas soluciones estas compuestas por bloques que en un cromosoma serian los genes y a su vez estos están conformados por secuencias binarias en analogía con las bases presentes en los genes. Los GA en computación pueden formularse con los conceptos básicos de la biología como población cromosómica, selección de acuerdo con su aptitud, cruzamiento entre padres donde se produce la nueva descendencia y por último, la posibilidad que las nuevas descendencias muten. Un cromosoma para un GA será entonces un punto en el espacio de soluciones, así pues, un GA opera remplazando poblaciones unas por otras sucesivamente. Los GA requieren una función la cual indica el potencial que tiene un cromosoma para considerarse más apto respecto a los otros individuos de la población, es decir, Esta función da a cada cromosoma una puntuación la cual depende de qué tan bien solucione el cromosoma nuestro problema de optimización.

Básicamente, un GA requiere tres clases de operaciones:

- **Selección (Selection):** En esta operación se escogen de entre la población, dos cromosomas padres los cuales procrearan dos nuevos individuos hijos. Los individuos con mayor puntuación de la función de capacidad (los más aptos) tendrán entonces una probabilidad de selección mayor que los menos aptos.
- **Cruzamiento (Crossover):** Cada padre tiene una secuencia de ADN (una cadena binaria) la cual, tal y como en la recombinación haploide, se intercambiaran las secuencias entre ambos padres y el resultado será la cadena binaria de su descendencia. Esta operación consistirá entonces en la selección de la sección de la cadena y el posterior intercambio en ambos padres.
- **Mutación (Mutation):** En esta operación, se induce una variación en una posición aleatoria de la cadena, es decir, un cambio en una base o un bit. En esta operación la probabilidad que suceda es muy baja.

A grosso modo, las principales ventajas de los GA respecto los algoritmos de optimización tradicionales son:

- La codificación (binaria en este caso) de variables en el espacio de soluciones en los GA, permite realizar operaciones no convencionales entre ellos independiente del espacio de soluciones.
- Los GA no requieren cálculos de primeras y/o segundas derivadas.
- Los GA operan con poblaciones de soluciones en lugar de un único punto.
- No requieren calcularse derivadas de la función objetivo.
- Pueden agregarse fácilmente restricciones a las soluciones reduciendo ampliamente el espacio solución.

El código desarrollado en esta tesis sigue los estándares de las operaciones modernas y los valores empíricos óptimos para la probabilidad de mutación [9].

7.3. Algoritmo híbrido GA + SA:

Al comenzar la etapa de optimizaciones, al inicio se había establecido un procedimiento en el cual se corría una etapa inicial de búsqueda de un buen estimado inicial mediante algoritmos genéticos, después de esto, se utilizaba este estimado como punto de partida para un SA. A medida que se realizaban optimizaciones, se notó que al encontrarse una etapa estacionaria mayor a 500 generaciones, iniciar un SA en este instante, nos generarían mejoras en algunos individuos, los cuales mejoran los valores para las siguientes generaciones. Esto se observó de manera empírica en nuestro trabajo.

Por lo anterior se creó un algoritmo que al encontrar una población estacionaria, se escogiera aleatoriamente algunos de sus individuos y se optimizaran mediante SA usando una temperatura inicial baja, trabajando independientemente en los diferentes núcleos del procesador que se esté usando. Posterior a esto se mejoraron las predicciones y principalmente los tiempos de cómputo disminuyen notablemente, dado que el estimado inicial encontrado es muy bueno, y muy cerca de éste se encuentra el óptimo global.

A continuación mostraremos algunos análisis sobre los algoritmos de optimización que se realizaron para garantizar el buen procedimiento de esta tesis. Partiremos entonces de los cálculos reportados en [10] el trataremos de reproducir y comparar cada uno de los algoritmos acá planteados.

Fit	AAD% P^{vap}	AAD% ρ^{Liq}	F objetivo (tipo 1)
Clark, Galindo and Jackson	2.45885970571973	4.63501893631013	0.526409828753871
GA run 1	2.61353479846191	5.26074086555756	0.427929466153688
SA run 1	17.2313542631892	7.87427566401946	2.84348132275932
GA + SA	3.25432156441387	5.12961311844596	0.374764694578611

Tabla 7.1. Valores obtenidos para la función objetivo tipo 1. Se usan datos experimentales que abarcan todo el diagrama líquido – vapor.

La figura (7.3) nos muestra el diagrama líquido – vapor del agua usando el modelo SAFT-VR [11]. Los ajustes fueron usando una función objetivo tipo 1. Podemos observar en la tabla (7.1)

que las predicciones son mejores para cada algoritmo acá usado, esto se debe a que estos cálculos se realizaron usando todos los datos experimentales [12] Incluyendo la región crítica del agua. En [10] solo se usan los datos inferiores al 10% del punto crítico. A pesar de esto, se analizará de manera cuantitativa para posteriormente reproducir los cálculos con las condiciones exactas de [10].

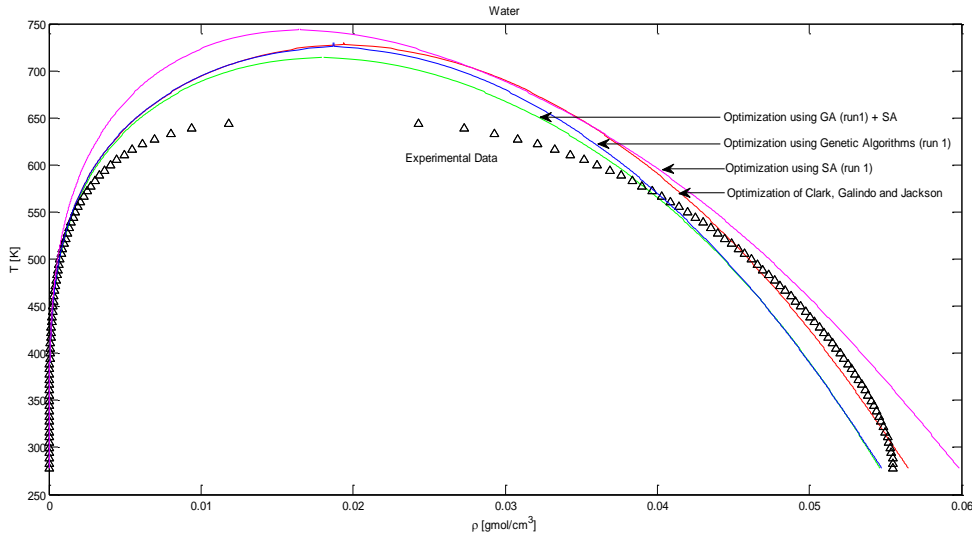


Figura 7.3. Corrida independiente de cada algoritmo con un tiempo de iteración de 7 horas (reportado en [10])

Podemos observar que el muestreo realizado usando GA obtiene valores más aproximados al mínimo global, en un periodo de tiempo más corto que SA; esto se debe a que la convergencia de los GA es un poco más directa respecto a SA. Por otro lado, el algoritmo híbrido encontró un valor mas cercano al mínimo global en el mismo periodo de tiempo. La tabla (7.2) Nos muestra los valores finales de los parámetros moleculares para cada algoritmo de optimización.

Fit/parameter	λ	σ	ϵ/k	K^{HB}	ϵ^{HB}/k
GA (run 1)	1.4542	3.1328	484.5367	0.8660	1224.4329
SA (run 1)	1.7885	2.9950	319.4638	1.1905	908.3125
GA + SA	1.4764	3.1146	483.2594	0.7080	1222.5970

Tabla 7.2. Valor de los parámetros moleculares encontrados en la prueba.

Ahora bien, en [10] no se usan los datos experimentales próximos al punto crítico (10% inferiores al valor de T. crítica). En la figura (7.4) observamos los diagramas de líquido – vapor para el agua. Podemos observar que al eliminar esta región, las predicciones son mucho más convergentes y los errores disminuyen notablemente (ver tabla 7.3). Vemos además, un comportamiento mas cercano a los datos experimentales en el diagrama L-V.

Fit	AAD% P^{vap}	AAD% ρ^{Liq}	F obj
Clark, Galindo and Jackson	0.3365	2.4656	0.31360
GA run 1	1.4619	1.2954	0.04421

GA + SA	1.32619	1.2578	0.03502
---------	---------	--------	---------

Tabla 7.3. Valor de los parámetros moleculares encontrados en la prueba.

Los valores para los parámetros moleculares reportados en [10], no concuerdan con los ajustes probablemente por la fuente de donde provienen los datos experimentales. Por lo anterior en este trabajo se concluyó que las técnicas de optimización acá planteadas eran las más apropiadas para el desarrollo de este trabajo. Esto se argumenta a lo largo de este capítulo.

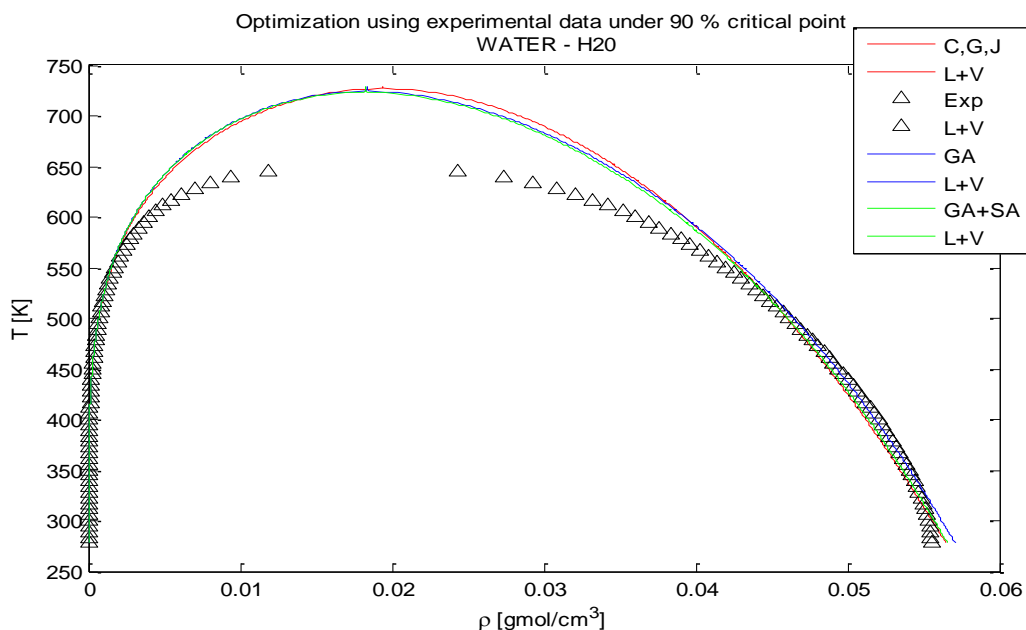


Figura 7.4. Optimización a iguales condiciones de [10]. Datos experimentales hasta el 90% del punto crítico.

Referencias

- [1] N. Metropolis; A. W. Rosenbluth; M. N. Rosenbluth; A. H. Teller. *Equation of state calculation by fast computing machines*. J. Chem Phys. **1953**, 21, 1087.
- [2] S. Kirkpatrick; C. D. Gellat; M. P. Vecchi. *Optimization by simulated annealing*. Science. **1983**, 220, 671.
- [3] V. Cerny. *A thermodynamical approach to the travelling salesman problem: an efficient simulation algorithm*. J. Opt. Theo. and Applic. **1985**, 45, 41.
- [4] M. Lundy; A. Mees. *Convergence of an annealing algorithm*. Math. Prog. **1986**, 34, 111.
- [5] B. Hajek. *Cooling schedules for optimal annealing*. Math. Oper. Res. **1988**, 13, 311.
- [6] J. D. Bagley. *The behavior of adaptive systems which employ genetic and correlation algorithms*. PhD Thesis thesis, **1967**. University of Michigan.
- [7] J. H. Holland. *Genetic Algorithms and the Optimal Allocation of Trials*. SIAM J. Com. 1973, 2, 88.[8] M. Ridley. *Genome*. 1999. Fourth Estate – London.
- [9] Z. Michalewicz. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolutionary Algorithms*. Third edition. Springer Verlag Berlin. **1999**.
- [10] G. Clark; A. Haslam; A. Galindo; G. Jackson. *Developing optimal Wertheim-like models of water for use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and related approaches*. Mol. Phys. **2006**, 104, 3561 – 3581
- [11] A. Gil-Villegas; A. Galindo; P. J. Whitehead; S. J. Mills and G. Jackson. *Statistical association fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys **1997**, 106, 4168.
- [12] M. Frenkel. NIST chemistry webbook. **2011**.

Capítulo 8:

Resultados

Con las herramientas desarrolladas anteriormente nos disponemos ahora a analizar los diferentes modelos [1-6] más las dos extensiones agregadas en esta tesis [7], vistas en el capítulo 5. Para este propósito analizaremos sistemas de alta dispersión y de interés industrial como lo son los alcanos (industria del petróleo). Adicionalmente, estudiaremos el agua que como es bien sabido, es un sistema muy complejo y que aún hoy en día su entendimiento no esta muy claro [7-10]. Así pues bien, trataremos de discriminar de acuerdo a la información experimental que conseguimos [11-13] y escoger entre esta gama de modelos cuál tiene más criterios estadísticos; La figura (8.1) resume los modelos acá utilizados. También compararemos los ajustes encontrados previamente para estos modelos en los cuales sus ajustes solo se basaron en datos de equilibrio líquido-vapor.

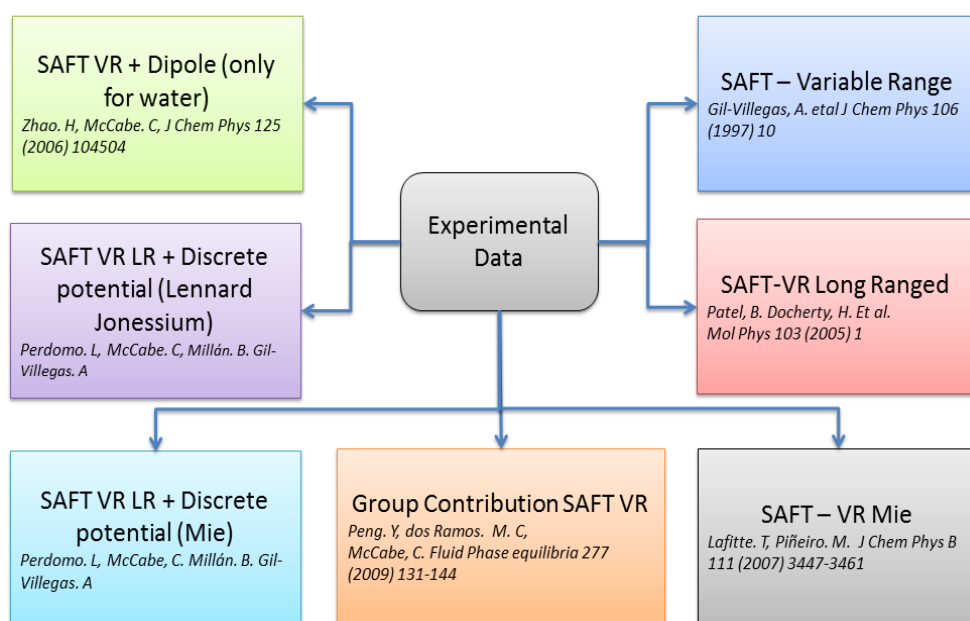


Figura 8.1. Modelos SAFT que se analizarán

Seguiremos el proceso mostrando en la figura (6.2) en donde presentamos un diagrama en el cual resumimos el trabajo realizado. A partir de un conjunto de datos experimentales para cada sustancia pura de diferentes fuentes [11-13], con el objeto de obtener las estadísticas experimentales; se realizarán las respectivas optimizaciones y análisis planeados durante esta tesis.

Para cada uno de estos modelos se trabajará adicionalmente al procedimiento planteado en el capítulo 6, un recalcu de los parámetros siguiendo el enfoque tradicional en donde se minimiza una función objetivo tipo ecuación (6.12) utilizando un tren de algoritmos de

optimización para garantizar alcanzar el mínimo global y así reproducir y/o mejorar (algunos de los modelos acá planteados originalmente no incluían propiedades en primeras y segundas derivadas) los parámetros ya encontrados en la literatura [14]. Este procedimiento puede ser visto en la Figura (8.2).

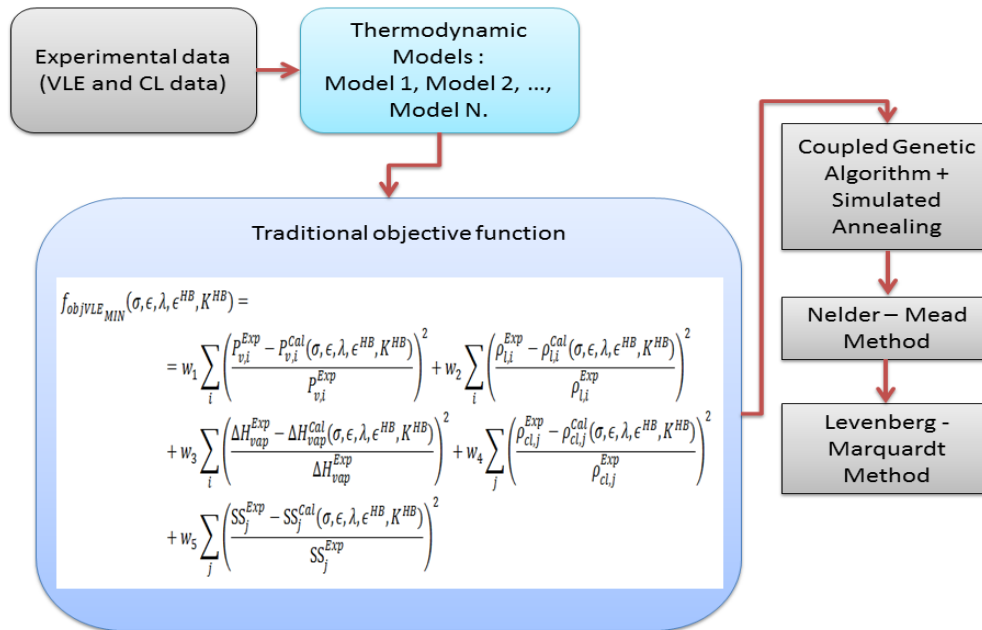


Figura 8.2. Diagrama de flujo con el procedimiento tradicional que se siguió en este trabajo.

Analizaremos entonces tres compuestos repulsivos como lo son el Metano, Propano y Pentano; y como lo mencionamos anteriormente el agua. Cabe aclarar que la metodología acá presentada se aplica a cualquier sustancia que hipotéticamente pueda ser descrita por uno de los modelos SAFT acá planteados. El objetivo es validar esta metodología y así buscar sistemas mucho más diversos.

8.1. Metano CH₄

Para los modelos SAFT usados en este trabajo, el metano es un fluido repulsivo (al igual que un fluido simple), es decir, los parámetros $\epsilon^{HB} = K^{HB} = 0$ (en términos de SAFT) y se considera como un fluido monomérico por ende el parámetro $m = 1$ en otras palabras, las contribuciones de cadena y asociación son nulas. Así pues, tendremos una total de tres parámetros a analizar λ, σ y ϵ

8.1.1. Enfoque Tradicional

Para cada compuesto se incluirá los resultados obtenidos en [15] para comparar las variaciones en os resultados respecto a la inclusión de propiedades en primeras y segundad derivadas. La tabla (8.1) nos muestra los valores finales encontrados al minimizar la función objetivo tradicional y los valores de la desviación media absoluta de cada propiedad termodinámica. Podemos observar que los modelos SAFT-VR LR y SAFT-VR + DP (LJ)

muestras valores muy altos en desviaciones muy altos. Este enfoque nos muestra que el modelo SAFT-VR sería la opción más precisa para este compuesto, pero relativamente con muy poca diferencia respecto al modelo SAFT-VR Mie.

Model	F_{obj} Tradicional	AAD% PVap	AAD% Sat Liq Dens	AAD % CL Dens	AAD% S. Sound
SAFT – VR (McCabe)	0.93409	0.7680	2.0630	0.7623	8.7069
SAFT – VR (New Fit)	0.5546	0.4852	2.0334	0.6421	7.6025
SAFT-VR (LR)	1.01707	2.7337	4.3631	5.0984	8.0232
SAFT-VR Mie	0.63106	4.2321	2.3698	1.3697	4.9627
SAFT-VR + DP (LJ)	0.7883	2.9642	3.4508	2.6880	5.6281

Tabla 8.1. Resultados para el Metano CH4 usando el enfoque tradicional

La Figura (8.3) nos muestra el diagrama de coexistencia líquido-vapor para el metano, allí podemos vislumbrar un poco más la información obtenida a partir de la tabla (8.1) ya que los modelos discriminados como los “peores”, efectivamente presentan un comportamiento anómalo. Así pues, que mediante el enfoque tradicional el “mejor modelo” para el Metano es el modelo SAFT-VR. No obstante, vemos que este enfoque no nos dice gran cosa de estos ajustes y que el criterio para discernir entre uno u otro modelo podría ser un poco subjetivo.

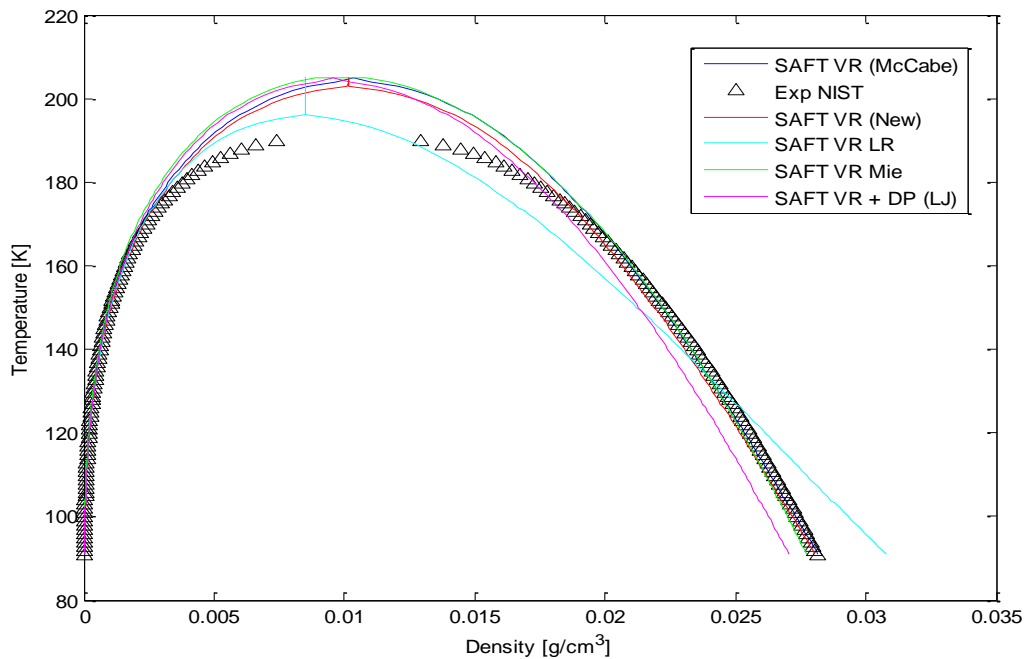


Figura 8.3. Diagrama L-V Metano.

8.1.2. Enfoque propuesto

Ahora nos disponemos a aplicar el procedimiento mostrado en el capítulo 6 para cada uno de los modelos trabajados en esta tesis. Los resultados se presentan en la Tabla (8.2), donde

mostraremos el valor encontrada para la función de máxima verosimilitud y el valor del DIC el cuál será usado como criterio de selección.

Model	MLE function	DIC
SAFT – VR (New Fit)	-10.814	0.5387
SAFT-VR (LR)	-9.8751	2.5706
SAFT-VR Mie	-8.0727	3.7079
SAFT-VR + DP (LJ)	-8.9842	0.5424

Tabla 8.2. Resultados y comparación entre los modelos usados para el Metano CH₄.

Podemos observar de la tabla (8.2) que el mejor modelo, es decir, el modelo **más probable** entre los evaluados es el modelo SAFT-VR según el DIC. Cabe recordad que a menor valor del DIC mayor concordancia entre la evidencia experimental y el modelo; es el que mejor replicará los datos experimentales dado que el modelo tendrá la una estructura lo mayor parecida a ésta. Las propiedades estadísticas para el mejor modelo fueron presentadas en el capítulo 6 como un ejemplo.

8.2. Propano C₃H₈

El Propano es un fluido repulsivo así que los parámetros $\epsilon^{HB} = K^{HB} = 0$. A diferencia del Metano, el Propano no se considera un monómero lo cual acarrea que exista contribución de cadena en la energía, es decir, se tendrán ahora cuatro parámetros (m, λ, σ y ϵ).

8.2.1. Enfoque Tradicional

La Tabla (8.3) nos muestra los valores finales encontrados al minimizar la función objetivo tradicional. En este caso, el modelo SAFT-VR + DP (LJ) presenta los menores valores de AAD% para las propiedades de líquido comprimido que el modelo SAFT-VR Mie, pero este último presenta mejores predicciones en las propiedades (AAD%) para la región de coexistencia líquido-vapor.

Model	F _{obj}	AAD% PVap	AAD% Sat Liq Dens	AAD % CL Dens	AAD% S. Sound
SAFT – VR (McCabe)	1.5747	5.8598	2.0120	1.3875	9.8646
SAFT – VR (New Fit)	0.6275	1.9711	1.7870	1.0388	5.1022
SAFT-VR (LR)	0.9428	2.3678	2.0465	1.0241	4.8925
SAFT-VR Mie	1.0974	1.3033	1.8689	1.2978	4.2496
SAFT-VR + DP (LJ)	0.8380	1.9331	2.5755	0.9937	4.1128
GC SAFT-VR	1.0429	3.9138	3.2983	1.6205	5.1408

Tabla 8.3. Resultados para el Propano C₃H₈.

La Figura (8.4) muestra que las mejores predicciones van de la mano con la cercanía a la región crítica. Al parecer en ciertos trabajos se toman los datos experimentales hasta el 10% de la temperatura crítica. Para este trabajo (exceptuando el agua), se incluyeron todos los datos experimentales. En este tipo de casos se escoge el valor más bajo de la función objetivo, en

este caso será para el modelo SAFT-VR+DP. Así que, según este enfoque el mejor modelo es el modelo SAFT-VR+DP.

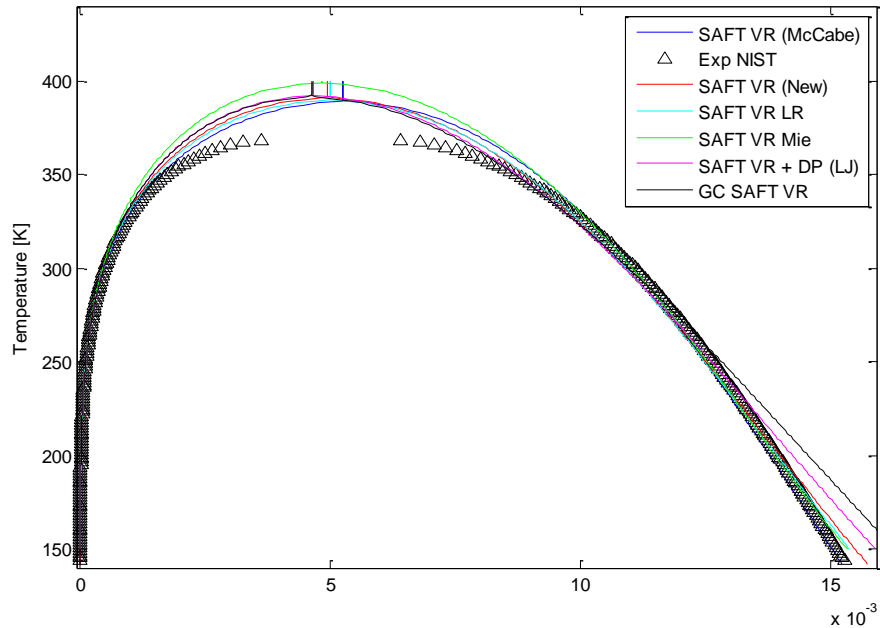


Figura 8.4. Diagrama L-V Propano.

8.2.2. Enfoque propuesto

Para los modelos estudiados presentaremos los valores de DIC y verosimilitud en la Tabla (8.4). Cada resaltar que para el modelo GC SAFT-VR solo es válido el análisis tradicional [5], ya que sus parámetros se tomaron directamente de la literatura, ya que la metodología propuesta en esta tesis no puede aplicarse a modelos del tipo grupos de contribución.

Model	MLE function	DIC
SAFT – VR (New Fit)	-11.0396	0.1193
SAFT-VR (LR)	-11.0340	0.1427
SAFT-VR Mie	-9.9266	1.3601
SAFT-VR + DP (LJ)	-10.8135	0.1073
GC SAFT-VR	NA	NA

Tabla 8.4. Resultados y comparación entre los modelos usados para el Propano.

Para el propano el *DIC* muestra que el modelo SAFT-VR+DP (LJ) está mejor soportado por los datos experimentales, que todos los demás analizados, ya que como podemos observar es el que menor valor posee entre éstos. La Figura (8.5) muestra la cadena de Markov generada para este modelo la cual esta validada por las pruebas estadísticas requeridas.

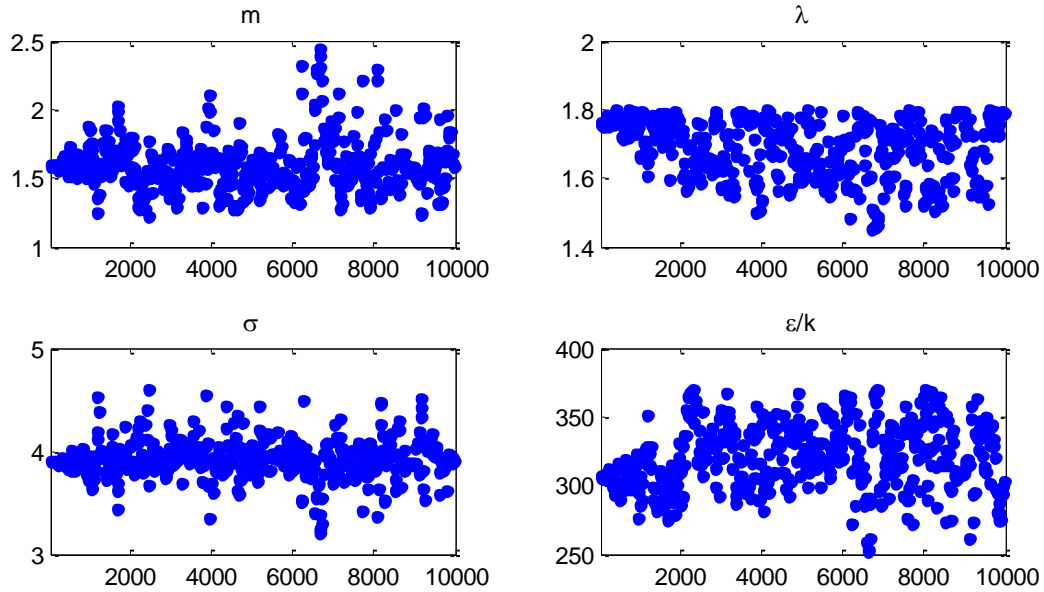


Figura 8.5. Cadena de Markov generada por el algoritmo DRAM para los parámetros del modelo SAFT-VR+DP (LJ) para Propano con 10000 muestras.

En la Tabla (8.5) podemos observar las propiedades estadísticas de la cadena de Markov generada.

Parámetro	Media	Desviación Estándar	Error Monte Carlo	Integrated autocorrelation time	Test de Geweke
m	1.6016	0.27533	0.035556	139.89	0.96126
λ	1.7564	0.23212	0.035067	204.96	0.89428
σ	3.9031	0.25168	0.025128	102.49	0.99792
ϵ/k	305.39	35.858	5.4448	183.51	0.98067

Tabla 8.5. Estadísticas obtenidas a partir Cadena de Markov.

En el histograma de frecuencias mostrado en la figura (8.6) se observa que todas las distribuciones marginales son unimodales y aproximadamente normales. Los intervalos de confianza del modelo se obtienen a partir de la matriz de covarianza generada en la cadena la cual se presenta en la Tabla (8.6)

Parámetro	m	λ	σ	ϵ/k
m	0.075809	0.0087013	-0.048486	-5.9312
λ	0.0087013	0.053878	0.0037389	-6.3391
σ	-0.048486	0.0037389	0.063341	2.5098
ϵ/k	-5.9312	-6.3391	2.5098	1285.8

a.

Valor óptimo ecuación (6.8)	Estimado varianza del error
2.0127e-05	7.6819e-08

b.

Tabla 8.6. a. Matriz de covarianza de los parámetros del modelo óptimo. b. Valor óptimo para la función de verosimilitud y estimado de la varianza del error.

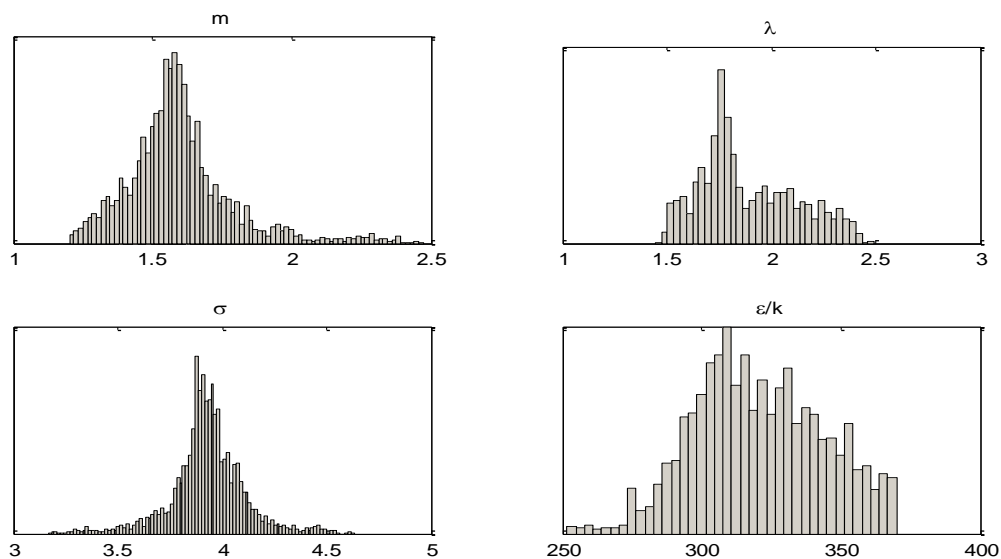


Figura 8.6. Histogramas de frecuencias para los parámetros del modelo SAFT-VR+DP (LJ) para el Propano según el muestreo de la distribución de probabilidad *a posteriori*

La interdependencia entre los parámetros del modelo SAFT-VR+DP (LJ) se puede apreciar en la Figura (8.7) la cual se construye a partir del muestreo generado por el algoritmo DRAM.

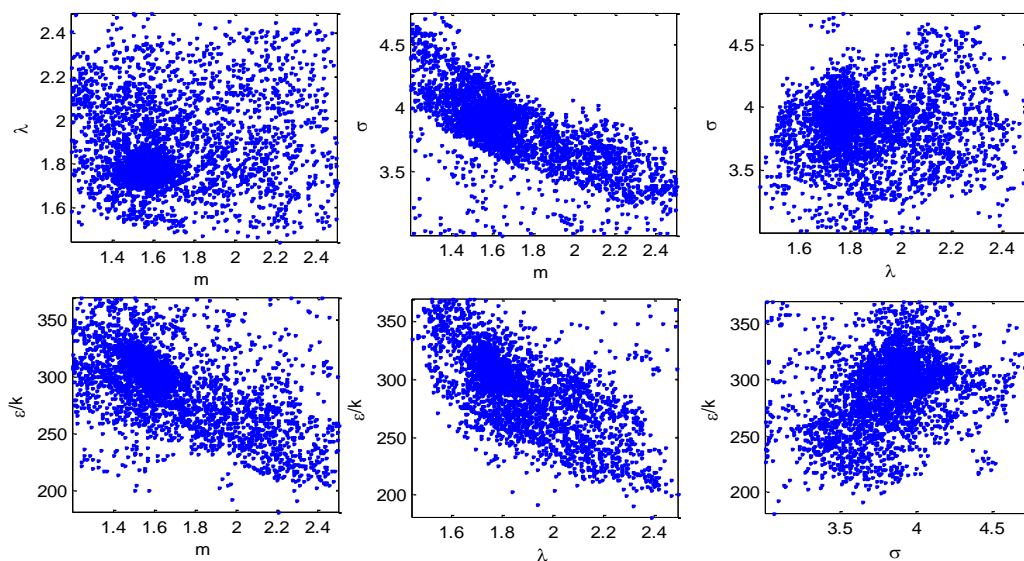


Figura 8.7. Correlación entre las parejas de parámetros del modelo SAFT-VR+DP (LJ) para Propano

Finalmente los intervalos de confianza del modelo se aprecian en la tabla (8.7)

Parámetro	m	λ	σ	ϵ/k
Media	1.6016	1.7564	3.9031	305.39
Intervalo de confianza	± 0.43909	± 0.17343	± 0.30733	± 15.667

Tabla 8.7. Intervalos de confianza de los parámetros del modelo óptimo.

Como se propuso en el capítulo 6, se estudiará también la distribución posterior predictiva del modelo. Seleccionando un subconjunto al azar de la cadena, la envolvente predictiva del modelo SAFT-VR+DP (LJ) para el Propano se muestra en la Figura (8.8).

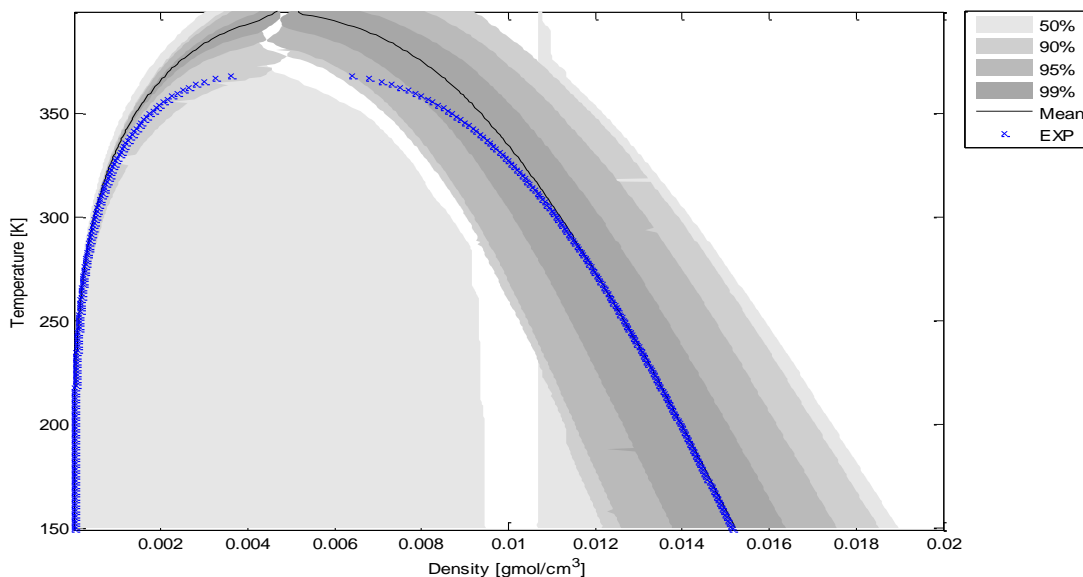


Figura 8.8. Envolvente predictiva del modelo SAFT-VR+DP (LJ) en la predicción de la región L-V para el Propano

8.3. n-Pentano C_5H_{12}

El n-Pentano es una cadena lineal que también puede ser considerada como un fluido repulsivo. Así que, como el propano también se tienen 4 parámetros a optimizar (m , λ , σ y ϵ). Intuitivamente es de esperarse que se incrementen el número de segmentos m , respecto al propano, dado que la cadena aumenta al ir aumentando el número de átomos en ella.

8.3.1. Enfoque Tradicional

En la Tabla (8.8) se aprecian los valores finales encontrados al minimizar la función objetivo tradicional. Para esta sustancia apreciamos claramente que el modelo SAFT-VR + DP (LJ) podría presentarse como el modelo óptimo según los resultados expuestos. No obstante, este compuesto nos mostrará uno de los puntos importantes en nuestro trabajo, ya que ahora los enfoques tradicional y propuesto con coinciden.

Model	F_{obj}	AAD% PVap	AAD% Sat Liq Dens	AAD % CL	AAD% S. Sound
SAFT – VR (McCabe)	1.3521	6.1266	2.0450	1.0852	9.8646
SAFT – VR (New Fit)	0.8540	2.5477	2.3524	1.3402	5.1022
SAFT-VR (LR)	0.7297	3.3323	2.0396	0.8103	4.8925
SAFT-VR Mie	1.1798	5.8333	2.2202	0.7580	3.2496
SAFT-VR + DP (LJ)	0.6175	1.6716	1.7298	1.1837	2.5755
GC SAFT-VR	0.6071	1.3334	1.9333	1.8552	5.1408

Tabla 8.8. Resultados para el n-Pentano C_5H_{12} .

En resumen, los diagramas de L-V obtenidos para cada modelo según este enfoque se aprecian en la figura (8.9)

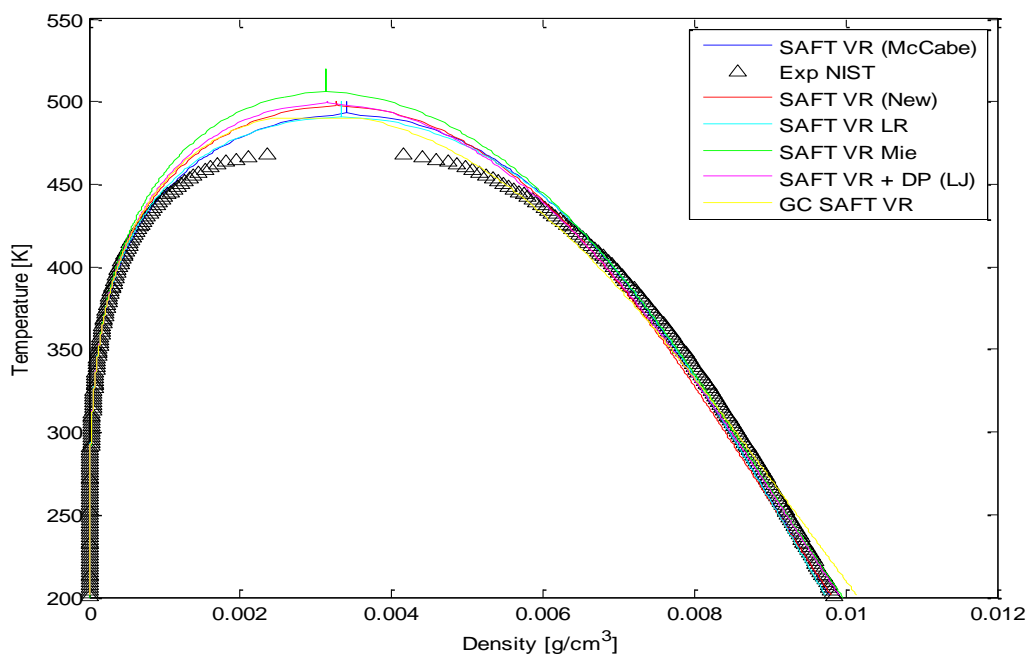


Figura 8.9. Diagrama L-V para el n-Pentano.

8.3.2. Enfoque propuesto

Como podemos observar en la tabla (8.9), el valor más pequeño para el DIC es el correspondiente al modelo SAFT-VR Mie. Como lo dijimos anteriormente, para este componente los dos enfoques no coinciden.

Model	MLE function	DIC
SAFT – VR (New Fit)	-11.361	0.7282
SAFT-VR (LR)	-11.364	5.7940
SAFT-VR Mie	-10.1845	0.2454
SAFT-VR + DP (LJ)	-11.108	0.4819
GC SAFT-VR	NA	NA

Tabla 8.9. Resultados y comparación entre los modelos usados para el Metano C_5H_{12} .

Como lo justificamos en el capítulo 6, este enfoque goza de un fundamento teórico muy fuerte y su implementación puede ser perfectamente aplicada en modelos moleculares como se ha demostrado [16]. El estudio riguroso de la regresión nos permite demostrar que el enfoque tradicional adolece de sentido estadístico necesario y que los resultados obtenidos por esta metodología no son suficientes para asegurar que un modelo es idóneo o no. En resumen, el modelo SAFT-VR Mie es mejor que el modelo SAFT-VR+DP (LJ) **para el n-Pentano** porque es más probable que los datos experimentales se comporten como éste.

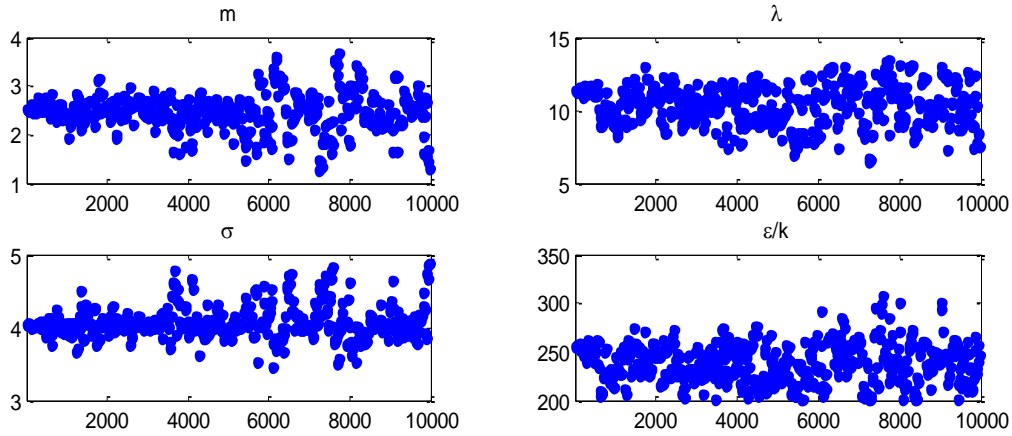


Figura 8.10. Cadena de Markov generada por el algoritmo DRAM para los parámetros del modelo SAFT-VR Mie para n-Pentano con 10000 muestras.

Parámetro	Media	Desviación Estándar	Error Monte Carlo	Integrated autocorrelation time	Test de Geweke
m	2.4688	0.37993	0.029199	77.71	0.96936
λ	10.4151	1.3863	0.12266	64.236	0.9717
σ	4.0708	0.22076	0.017102	86.905	0.96931
ϵ/k	239.9962	20.292	1.8566	62.6	0.99597

Tabla 8.10. Estadísticas obtenidas a partir Cadena de Markov.

La cadena de Markov generada y sus estadísticas para el modelo SAFT-VR Mie del n-Pentano se muestra en la Figura (8.10) y en la tabla (8.10) respectivamente. Por otro lado, la Figura (8.11) muestra las distribuciones posteriores de cada parámetro, las cuales se comportan como distribuciones normales.

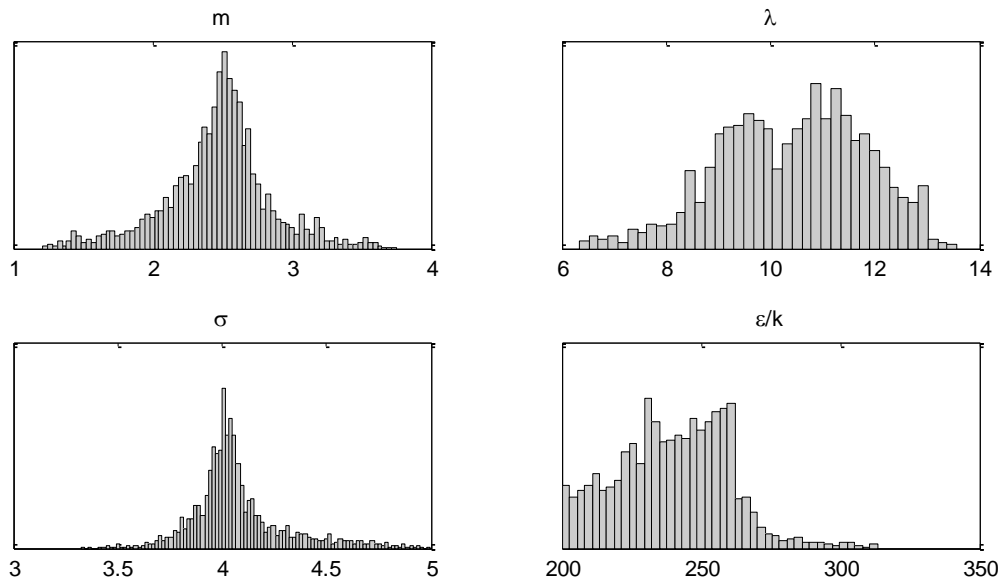


Figura 8.11. Histogramas de frecuencias para los parámetros del modelo SAFT-VR para el n-Pentano según el muestreo de la distribución de probabilidad *a posteriori*

Parámetro	m	λ	σ	ϵ/k
m	0.1443	0.3403	-0.0609	0.3824
λ	0.3403	1.9217	-0.0624	21.8976
σ	-0.0609	-0.0624	0.0487	1.0782
ϵ/k	0.3824	21.8976	1.0782	411.7737

a.

Valor óptimo ecuación (6.8)	Estimado varianza del error
3.7753e-05	1.3880e-07

b.

Tabla 8.11. a. Matriz de covarianza de los parámetros del modelo óptimo. b. Valor óptimo para la función de verosimilitud y estimado de la varianza del error.

En términos estadísticos la interdependencia entre los parámetros se muestra en la matriz de covarianza. La cadena de Markov generada nos muestra una interdependencia que vemos en la tabla (8.11) y en la Figura (8.12). Los intervalos de confianza para este modelo vienen dados en el tabla (8.15)

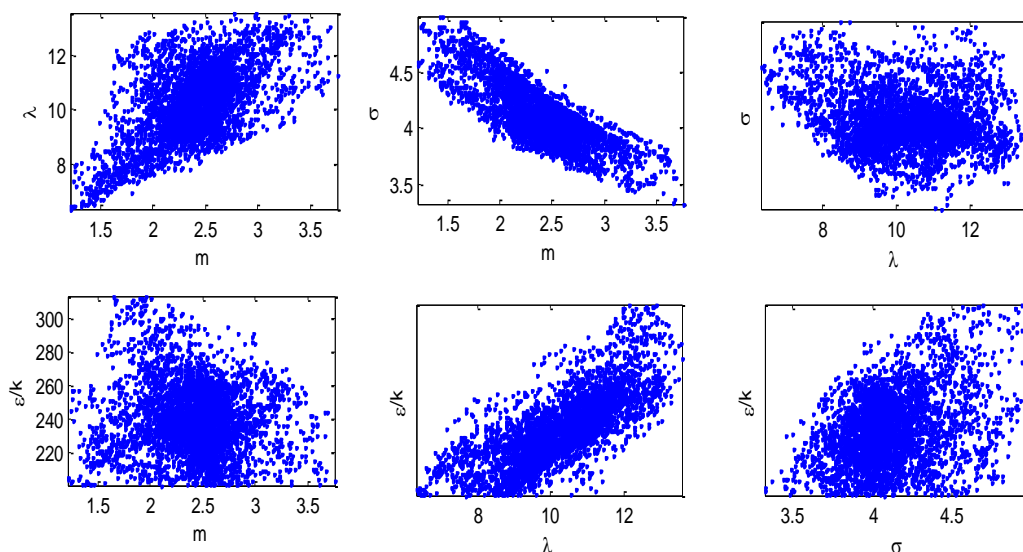


Figura 8.12. Correlación entre las parejas de parámetros del modelo SAFT-VR Mie para el n-Pentano.

Parámetro	m	λ	σ	ϵ/k
Media	2.4688	10.4151	4.0708	239.9962
Intervalo de confianza	± 0.180	± 0.6056	± 0.5500	± 15.450

Tabla 8.12. Intervalos de confianza de los parámetros del modelo óptimo.

Por último, la envolvente predictiva del modelo SAFT-VR Mie del n-Pentano puede apreciarse en la Figura (8.13). Allí se aprecian claramente las regiones posteriori del modelo.

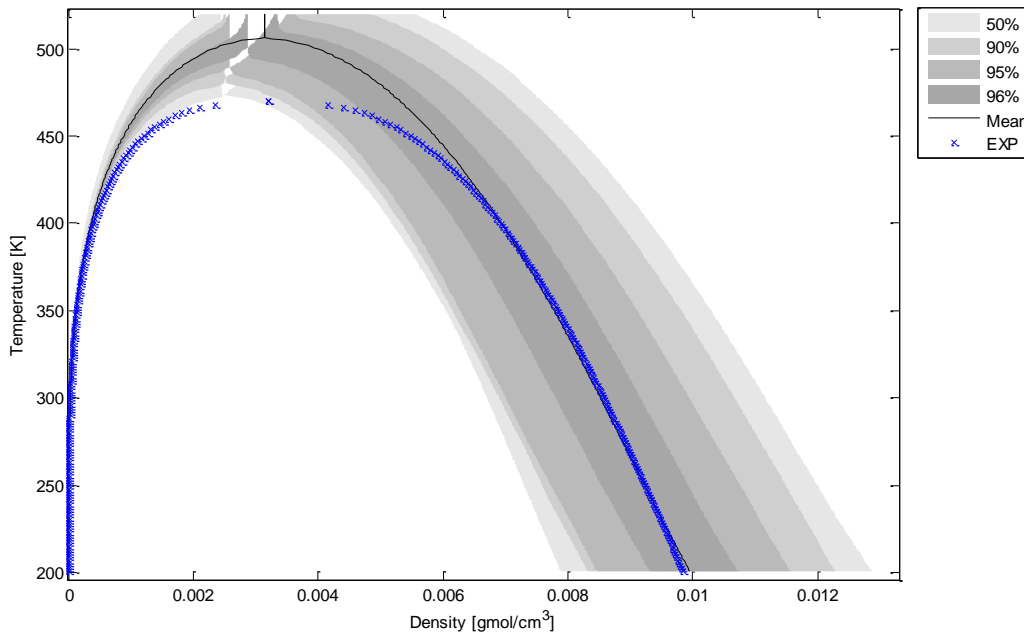


Figura 8.13. Envoltura predictiva del modelo SAFT-VR Mie en la predicción de la región L-V para el n-Pentano

8.4. Agua H₂O

En Agua es un compuesto muy especial ya que como lo mencionamos anteriormente presenta ciertos fenómenos que se desvían del comportamiento normal. Una de estas anomalías es que el agua no sigue el principio de los estados correspondientes, lo cual impide que las ecuaciones de estado formuladas a partir de este principio puedan representar adecuadamente su comportamiento [17]. Por otro lado, la conexión entre las propiedades microscópicas y macroscópicas no está completamente dilucidada [9]. Como sabemos el agua es una molécula con un momento dipolar permanente que generan puentes de hidrógeno entre ellas. Detalles adicionales pueden verse en [18]. Ahora, en términos de SAFT el agua se modela como un monómero $m = 1$, que tiene cuatro sitios de asociación [19], por ende, en total se tendrá un conjunto de cinco parámetros a optimizar λ , σ , ε , ϵ^{HB} y K^{HB} .

8.4.1. Enfoque Tradicional

Se incluirán los resultados obtenidos en [19] para comparar las variaciones en los resultados al incluir propiedades en primeras y segundas derivadas. La tabla (8.13) vemos los valores encontrados al minimizar la función objetivo tradicional. Para estos ajustes, solo se incluyeron los datos experimentales hasta el 10% de la temperatura crítica dado que se quería comprobar con los resultados ya reportados. En la figura (8.14) podemos observar las anomalías a las que nos referíamos anteriormente, como es el cambio de densidad a bajas temperaturas (la densidad disminuye en lugar de aumentar) y es allí donde la mayoría de modelos fallan en la predicción de dicha zona.

Model	F _{obj}	AAD% P _{Vap}	AAD% Sat Liq Dens	AAD % CL Dens	AAD% S. Sound
SAFT – VR (Clerk)	0.3136	0.3365	2.4656	1.7584	3.0256
SAFT – VR (New Fit)	0.1166	0.5735	1.2609	1.5552	2.9961
SAFT-VR (LR)	0.2633	0.6636	1.1861	0.7602	1.4256
SAFT-VR Mie	0.0759	0.5991	0.9333	1.0241	1.0012
SAFT-VR + DP (LJ)	0.1031	0.7462	1.2761	1.4678	3.4275
SAFT-VR +Dipole (Zao)	1.1982	4.7285	1.2838	3.1954	5.3669

Tabla 8.13. Resultados para el Agua H₂O.

Según el enfoque tradicional, claramente se observa que el modelo SAFT-VR Mie es el mejor modelo de entre los estudiados y adicionalmente reproduce la anomalía en la densidad. Probablemente es consecuencia que el modelo incluye un diámetro del segmento como función de la temperatura.

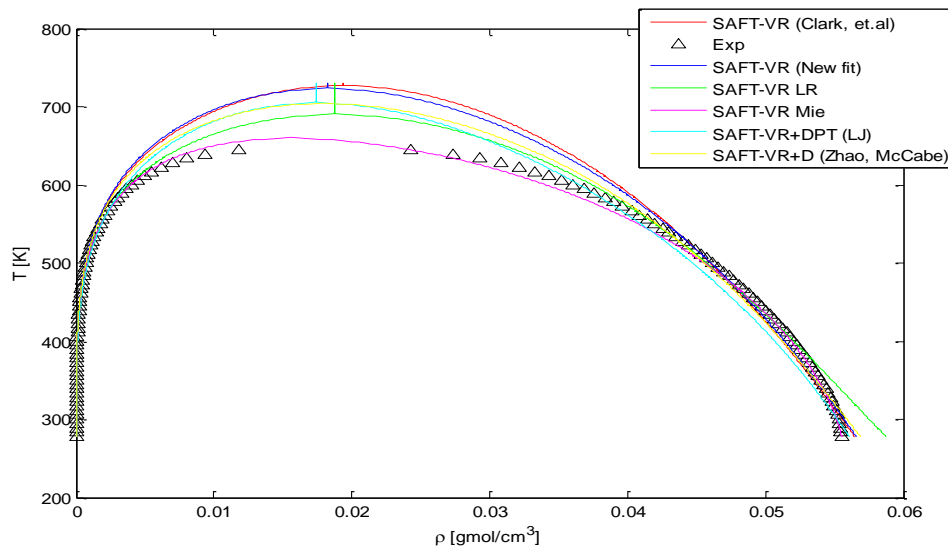


Figura 8.14. Diagrama L-V Agua.

8.4.2. Enfoque propuesto

Para este componente se obtuvo un resultado no esperado ya que si observamos el valor del DIC para el modelo SAFT-VR Mie es negativo, y generalmente este valor es positivo. Para entender este resultado debemos desglosar un poco más el sentido estadístico del DIC.

Model	MLE function	DIC
SAFT – VR (New Fit)	-7.855	4.0407
SAFT-VR (LR)	-7.8736	147.3230
SAFT-VR Mie	-8.4730	-1.0842
SAFT-VR + DP (LJ)	-7.8750	0.6132
SAFT-VR + Dipole	-0.0818	33.7872

Tabla 8.14. Resultados y comparación entre los modelos usados para el Agua H₂O.

El DIC se basa en la compensación entre el ajuste de los datos experimentales al modelo y la complejidad del modelo, es decir:

$$DIC = \text{Bondad del ajuste} + \text{complejidad} \quad (8.1)$$

En términos estadísticos:

$$DIC = D(\bar{\theta}) + 2P_D \quad (8.2)$$

Donde la medida del ajuste es calculada vía la desviación $D(\bar{\theta})$ y la complejidad por medio del estimado del número efectivo de parámetros P_D . Así que, entendiendo esto no existe ningún problema si el DIC es negativo, ya que una densidad de probabilidad puede ser mayor a 1 si se tiene una desviación estándar muy pequeña por consiguiente la desviación puede ser negativa y el DIC sería negativo. Solo las diferencias entre DIC son importantes no su tamaño absoluto [20]. Por lo anterior, el DIC indica que el mejor modelo entre los estudiados es el modelo SAFT-VR Mie.

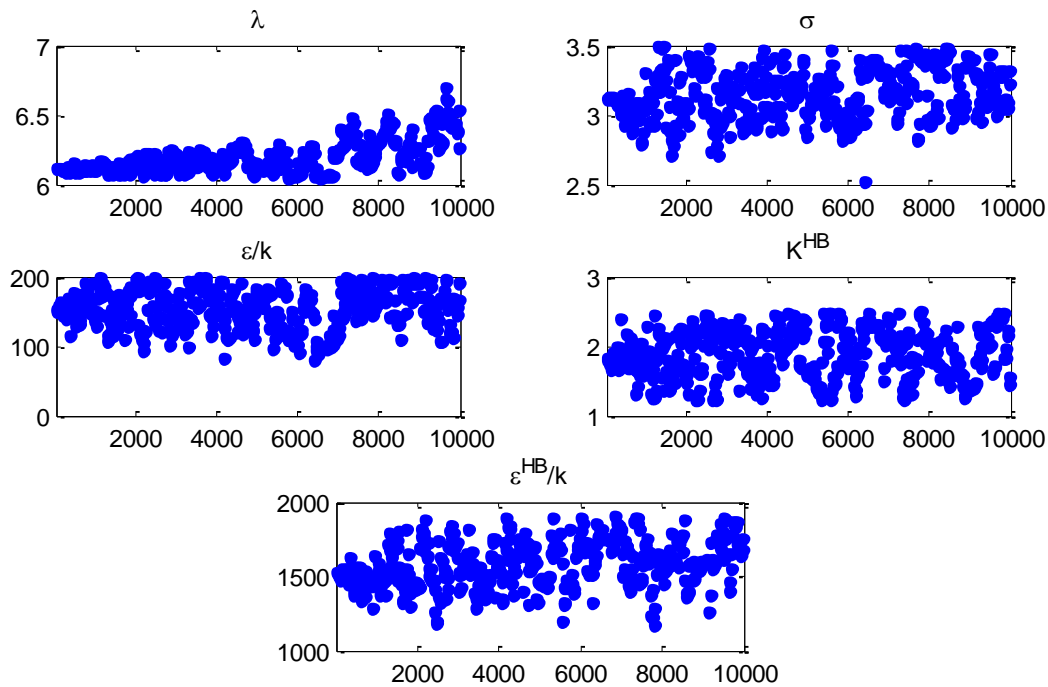


Figura 8.15. Cadena de Markov generada por el algoritmo DRAM para los parámetros del modelo SAFT-VR Mie para el Agua con 10000 muestras.

La cadena de Markov generada para el modelo SAFT-VR Mie se muestra en la Figura (8.15) y sus estadísticas en la tabla (8.15).

Parámetro	Media	Desviación Estándar	Error Monte Carlo	Integrated autocorrelation time	Test de Geweke
λ	6.1088	0.11438	0.020101	649.31	0.97194
σ	3.1167	0.17449	0.018796	125.62	0.94376
ϵ/k	150.18	27.424	3.2267	207.29	0.98654
K_{AB}	1.8356	0.32893	0.03199	139.47	0.95096
ϵ_{AB}	1529.1	149.74	17.369	143.48	0.91226

Tabla 8.15. Estadísticas obtenidas a partir Cadena de Markov.

En la Figura (8.16) podemos observar que las distribuciones marginales son normales y unimodales, a pesar de ser normales anchas.

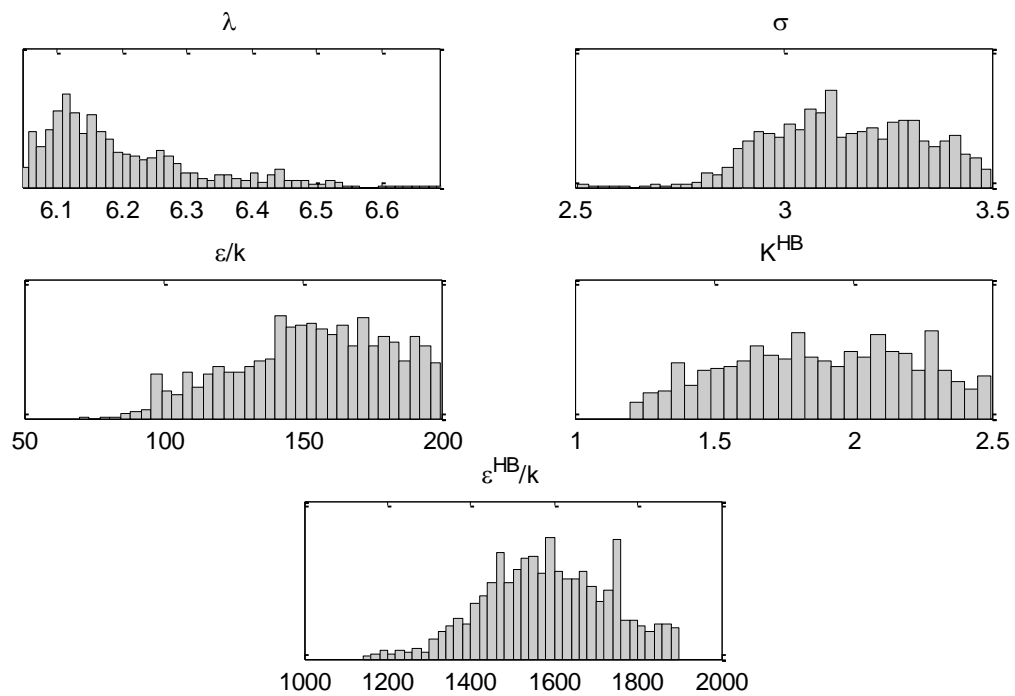


Figura 8.16. Histogramas de frecuencias para los parámetros del modelo SAFT-VR Mie para el Agua según el muestreo de la distribución de probabilidad *a posteriori*

Parámetro	λ	σ	ϵ/k	K_{AB}	ϵ_{AB}
λ	0.013083	0.0022372	1.1967	0.0015127	3.1898
σ	0.0022372	0.030446	-0.66929	0.0028683	10.815
ϵ/k	1.1967	-0.66929	752.1	-5.6642	-2803
K_{AB}	0.0015127	0.0028683	-5.6642	0.10819	13.227
ϵ_{AB}	3.1898	10.815	-2803	13.227	22423

a.

Valor óptimo ecuación (6.8)	Estimado varianza del error
0.00020905	1.9179e-06

b.

Tabla 8.16. a. Matriz de covarianza de los parámetros del modelo óptimo. b. Valor óptimo para la función de verosimilitud y estimado de la varianza del error.

La interdependencia entre los parámetros puede ser representada para el enfoque tradicional mediante mapas de espacios paramétricos fijando valores de ciertos parámetros y variando los restantes; sin embargo, estos gráficos son tediosos, extenuantes a nivel computacional ya que en resumen es realizar un análisis de estabilidad. Las mapas paramétricos para el agua mediante el enfoque tradicional para el modelo SAFT-VR se encuentra en [19] y para el modelo SAFT-VR LR en [21]. Por otro lado los mapas calculados mediante este enfoque son naturales y consecuencia del mapeo elipsoidal del algoritmo DRAM. La covarianza y los mapas se ven en la tabla (8.16) y la figura (8.17) respectivamente.

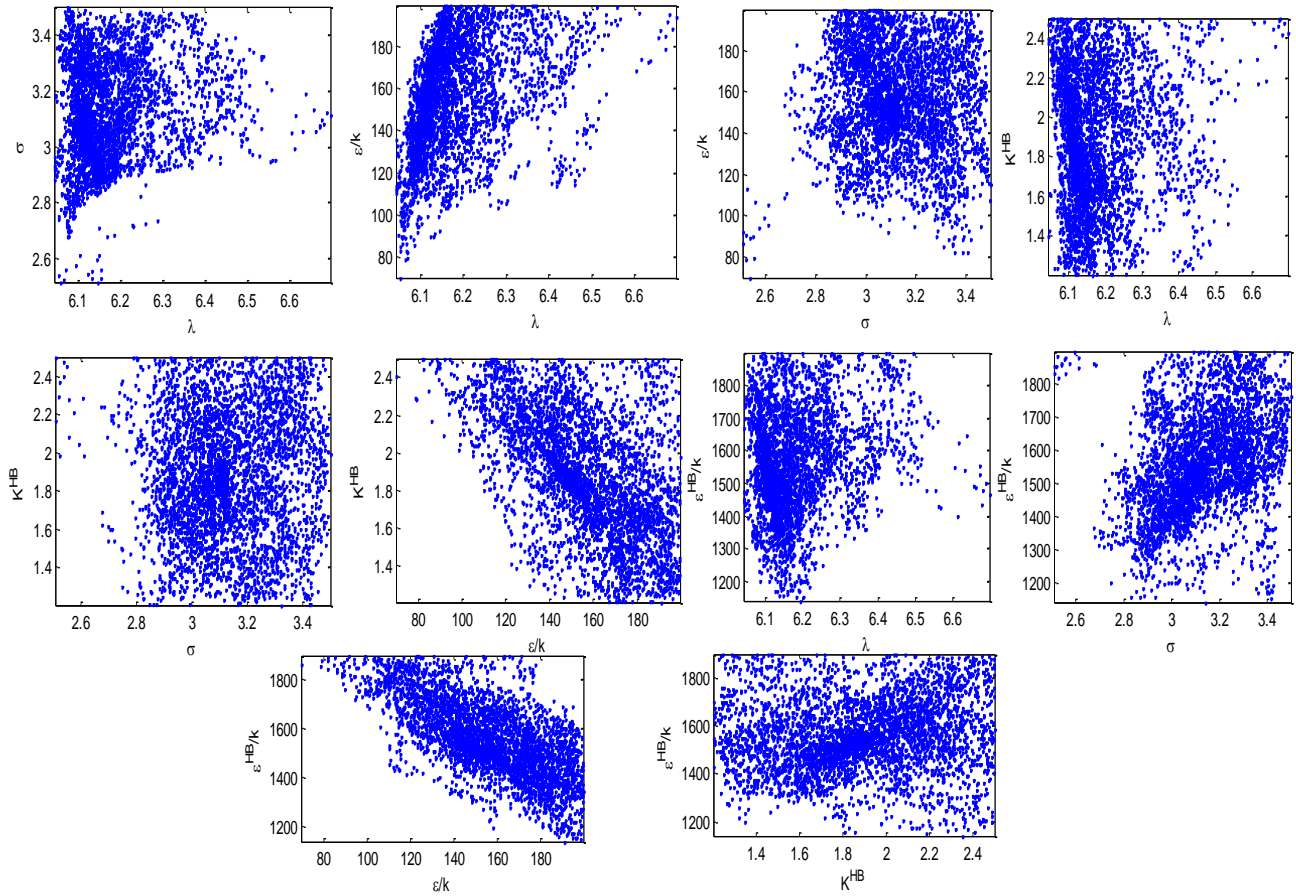


Figura 8.17. Correlación entre las parejas de parámetros del modelo SAFT-VR+DP (LJ) para Propano

Los intervalos de confianza mostrados en la tabla (8.17) contienen el 95% de los datos observados. Las envolventes predictivas obtenidas del mapeo de la distribución posteriori se observan en la La figura (8.18).

<i>Parámetro</i>	λ	σ	ϵ/k	K_{AB}	ϵ_{AB}
Media	6.1088	3.1167	150.18	1.8356	1529.1
Intervalo de confianza	0.093605	0.075585	44.141	0.30305	51.747

Tabla 8.17. Intervalos de confianza de los parámetros del modelo óptimo.

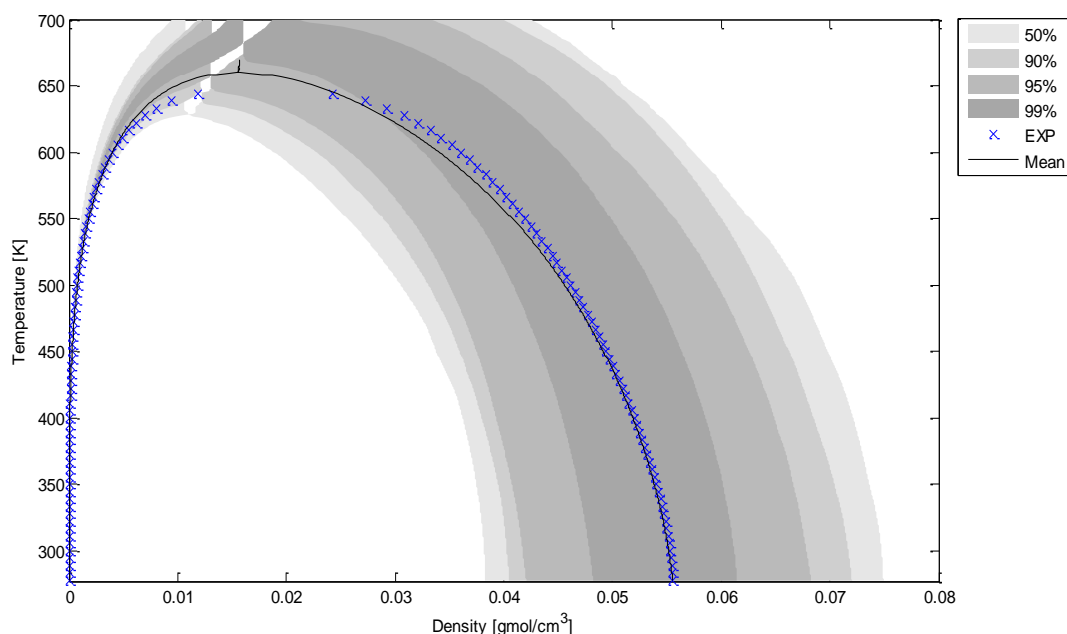


Figura 8.18. Envoltura predictiva del modelo SAFT-VR Mie en la predicción de la región L-V para el Agua

Referencias

- [1] A. Gil-Villegas; A. Galindo; P. J. Whitehead; S. J. Mills and G. Jackson. *Statistical association fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys **1997**, 106, 4168.
- [2] B. H. Patel; H. Docherty; S. Varga; A. Galindo; G. C. Maitland. *Generalized equation of state for square-well potentials of variable range*. Mol. Phys. **2005**, 103, 129.
- [3] F. A. Perdomo; A. Gil-Villegas. *Molecular thermodynamics of biodiesel fuel compounds*. Fluid Phase Equilibria **2010**, 293, 182.
- [4] H. Zhao; C. McCabe. *Phase behavior of dipolar fluids from a modified statistical associating fluid theory for potentials of variable range*. J. Chem. Phys. **2006**, 125, 104504
- [5] Y. Peng; K. D. Goff; M. C. dos Ramos; C. McCabe. *Developing a predictive group-contribution-based SAFT-VR equation of state*. Fluid Phase Equilibria **2009**, 277, 131.
- [6] T. Lafitte; D. Bessieres; M. M. Piñeiro; J. Daridon. *Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach*. J. Chem. Phys. **2006**, 124, 024509.
- [7] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper I. In preparation **2012**
- [8] I. Nezbeda. *Simple short-ranged models of water and their application. A review*. J. Mol. Liq. **1997**, 73, 317.
- [9] B. Guillot; Y. Guissani. *How to build a better pair potential for water*. J. Chem. Phys. **2001**, 114, 6720.
- [10] P. Dyers; P. Cummings. *Hydrogen bonding and induced dipole moments in water: Predictions from the Gaussian charge polarizable model and Car-Parrinello molecular dynamics*. J. Chem. Phys. **2006**, 124, 144519.
- [11] J. Gmehling; U. Onken. Arlt; Vapor-Liquid equilibrium data collection, Chemistry data series. Vol I. Parts 1 – 8, DECHEMA, **1990**.
- [12] Design Institute for physical properties data. American Institute of Chemical Engineers. **1987**
- [13] M. Frenkel. NIST chemistry webbook. **2011**.
- [14] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper III. In preparation **2012**.

- [15] C. McCabe; G. Jackson. *SAFT-VR modelling of the phase equilibrium of long-chain n-alkanes*. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. 9. 2057.
- [16] L. Perdomo; B. M. Millán; A. Gil-Villegas; C. McCabe. Paper IV. In preparation **2012**.
- [17] S. I. Sandler. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. Tercera Edición. John Wiley & Sons. **1999**.
- [18] A. Wallqvist and R. D. Mountain. *Molecular Models of Water: Derivation and Description*. *Reviews in Computational Chemistry*. Wiley, New York, 1999.
- [19] G. Clark; A. Haslam; A. Galindo; G. Jackson. *Developing optimal Wertheim-like models of water for use in Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and related approaches*. Mol. Phys. **2006**, 104, 3561 – 3581.
- [20] A. Berg; R. Meyer; J. Yu. *Deviance Information Criterion for Comparing Stochastic Volatility Models*. J. Busi. & Econo. Stat. 2004, Vol. 22, No. 1
- [21] M. Dos Ramos; H. Docherty; F. J. Blas; A. Galindo. *Application of the generalized SAFT-VR approach for long-ranged square-well potentials to model the phase behavior of real fluids*. Fluid Phase Equilibria. **2009**, 276, 116.

Conclusiones y trabajo a futuro

Conclusiones:

1. En la introducción a esta tesis se definió un objetivo general, así pues, en esta tesis se desarrollaron técnicas estadísticas y de optimización para mejorar y evaluar parámetros moleculares de ecuaciones de estado tipo SAFT.
2. Se estudió la teoría y los conceptos que se requieren para comprender los modelos moleculares tipo SAFT lo cual permitió extender las teorías acá estudiadas.
3. En general se estudiaron y computaron los modelos SAFT-VR, SAFT-VR LR, SAFT-VR Mie, SAFT-VR + DP, GC SAFT-VR y SAFT-VR+D para sustancias puras. Entre estas la versión SAFT-VR + DP, tomo 3 diferentes enfoques uno de los cuales genero una nueva forma no planteada anteriormente. La versión SAFT – VR + D, fue modificada para incluir directamente datos experimentales de constante dieléctrica, permitiendo reproducir el cambio de densidad del agua a bajas temperaturas sin usar un potencial suave.
4. Se desarrollaron cálculos con cada modelo de diferentes propiedades termodinámicas:
 - a. En la región de coexistencia líquido y vapor: densidad de líquido saturado, presión de vapor saturado y entalpia de vaporización.
 - b. En la región de líquido comprimido: Densidad de líquido comprimido y velocidad del sonido.

La entalpia de vaporización y la velocidad del sonido son llamadas propiedades en primeras y segundas derivadas, las cuales como se mencionó, son predichas con una baja precisión en la mayoría de los modelos moleculares acá trabajados excepto en el modelo SAFT-VR Mie.

5. A partir de dichas propiedades, se diseñaron funciones objetivos del tipo:
 - a. Mínimos cuadrados relativos.
 - b. Máxima verosimilitud (MLE).

Estas funciones fueron desarrolladas a partir de desviaciones en los datos experimentales obtenidos de 3 diferentes bases de datos para cada compuesto. El enfoque estadístico empleado fue el explícito.

6. Para optimizar este tipo de funciones objetivo se es necesario el uso de algoritmos de optimización robustos, por ende, se desarrollaron los códigos de los métodos estocásticos y no estocásticos:
 - a. Método de Levenberg – Marquardt (no estocástico).

- b. Método de Nelders – Mead Simplex (no estocástico).
 - c. Método de recocido simulado SA (estocástico).
 - d. Método de algoritmos genéticos GA (estocástico).
 - e. Algoritmo híbrido GA + SA (estocástico).
7. Se desarrollo una metodología estadística robusta para evaluar los parámetros obtenidos en ecuaciones de estado moleculares. Esta consistió en una la técnica MCMC y en la implementación del algoritmo de muestreo DRAM y la discriminación entre los modelos usados se baso en el DIC.
8. Se optimizaron los parámetros moleculares de los modelos anteriormente mencionados para algunos alcanos típicos y el agua representando un fluido complejo. Por último, se concluye que para cada componente acá estudiado los modelos más adecuados en los cuales su DIC es el de menor valor y este conjunto de parámetros tendrá la probabilidad más alta para que la condición anterior se cumpla.

Compuesto	Modelo Escogido
CH ₄	SAFT VR
C ₃ H ₈	SAFT VR Mie
C ₅ H ₁₂	SAFT VR Mie
H ₂ O	SAFT VR Mie

Trabajo a futuro:

- Extender el procedimiento empleado en esta tesis, no solo en sustancias puras, sino además en mezclas.
- Reajustar los parámetros para el modelo generalizado de GC SAFT-VR y evaluar el desempeño de estos parámetros en cálculos de propiedades en primeras y segundas derivadas.
- Aplicar esta metodología a FAMES (fatty acid methyl esters) dado que sus propiedades termo físicas aun no están bien exploradas y son objeto de interés industrial.
- Realizar cálculos de estabilidad global en sistemas con o sin reacción química donde apliquemos estos modelos con los parámetros acá encontrados.