



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

TENSIÓN SUPERFICIAL PARA MEZCLAS
BINARIAS A PARTIR DE SIMULACIÓN
MOLECULAR

TESIS

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

EDER LEONEL GRANADOS BAZÁN

DIRECTOR DE TESIS:
DR. SERGIO E. QUIÑONES CISNEROS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, U.N.A.M.

COMITÉ TUTOR:
DRA. ROCÍO G. DE LA TORRE SÁNCHEZ
FACULTAD DE INGENIERÍA, U.N.A.M.
DRA. JACQUELINE QUINTANA HINOJOSA
INSTITUTO DE QUÍMICA, U.N.A.M.

MÉXICO, D.F. JUNIO DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*A mis padres, Reina y Daniel;
a mis hermanas, Karime, Nancy, y Michelle.*

EGB

Con estas razones perdía el pobre caballero el juicio, y desvelábase por entenderlas y desentrañarles el sentido, que no se lo sacara ni las entendiera el mismo Aristóteles, si resucitara para sólo ello.

Miguel de Cervantes Saavedra
Don Quijote de la Mancha

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. Sergio E. Quiñones Cisneros por su valioso apoyo y guía en la elaboración de este trabajo, y también por haberme introducido en el fascinante tema de la termodinámica. A la Dra. Rocío G. de la Torre Sánchez por su ayuda y disposición en toda mi estancia de maestría.

A la Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa por su disponibilidad y por haber formado parte de mi comité tutor. También a la Dra. Patsy V. Ramírez González quien generosamente me brindó su ayuda para iniciar mi trabajo.

A los miembros de mi jurado de examen de grado: Dr. Octavio Manero Brito, Dr. Enrique Soto Castruita, Dr. José Manuel Guadarrama Cetina, y al Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo, por sus constructivas críticas y su excelente disposición para mejorar mi tesis.

También quiero agradecer al Prof. Dr. Ulrich K. Deiters de la Universidad de Colonia por sus comentarios a mi tesis y por los recursos de cómputo prestados para realizar mis simulaciones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la generosa educación que me ha brindado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada en mis estudios maestría.

Por último pero no menos importante, a mi familia que en todo momento me brindaron ayuda, y a las nuevas personas que conocí en estos dos años: Gloria, Abril, Eduardo, Rafael, Rodolfo, Karen, Raziél, Mayra e Itzel, ahora grandes amigos.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Instituto de Investigaciones en Materiales

Resumen

Tensión superficial para mezclas binarias a partir de simulación molecular

por

Eder Leonel Granados Bazán

A través de simulaciones de dinámica molecular se estudió el comportamiento de la tensión superficial de mezclas binarias de fluidos de Lennard–Jones compuestos por cadenas lineales y flexibles. Se examinó su dependencia con la temperatura en el rango $0.8 \leq T^* \leq 1.4$ en unidades reducidas; con la composición molecular, $x_1 = 0.25, 0.50, 0.75$; y con la diferencia de composición atómica de las especies que forman el sistema binario: combinaciones de 8, 4, y 2 átomos por cadena. Se utilizó un campo de fuerzas de Lennard–Jones truncado para las interacciones intermoleculares, y un potencial armónico para las interacciones intramoleculares (de enlace, únicamente). Además, las cadenas son flexibles en el sentido de que no tienen restricciones estructurales como ángulo de enlace, longitud máxima de enlace, o rotación.

Así mismo, se estudió la coexistencia de fases mediante la introducción de una interfase explícita en la caja de simulación. En un trabajo con ecuaciones de estado aún no publicado, bajo la suposición de que las densidades de la transición de equilibrio vapor–líquido siguen una ruta que minimiza la energía, pueden obtenerse densidades de transición que se desvían del camino recto de la *tie-line*. El objetivo de este trabajo es reproducir con dinámica molecular la forma cualitativa de tales estados de densidad en la transición de vapor–líquido. Para este fin interesan los perfiles de densidad $\rho_1(z)$ y $\rho_2(z)$ en la coexistencia de fases. Durante la investigación no sólo fue posible reproducir la forma cualitativa de la transición vapor–líquido en diagramas ρ_1 – ρ_2 , sino que muestran una tendencia sistemática a desviarse del camino recto de la *tie-line* a bajas temperaturas. En analogía con el trabajo con ecuaciones de estado, se supone que los perfiles de densidades obtenidos minimizan la energía en la transición de líquido a vapor, y viceversa. Estos resultados sirven como un primer paso y fundamento para extender el modelo tensión superficial en fluidos puros propuesto por Quiñones–Cisneros *et al.* [1] a mezclas binarias.

Índice general

III | Agradecimientos

IV | Resumen

V | Índice general

VIII | Índice de figuras

X | Índice de tablas

XI | Abreviaturas

XII | Constantes físicas

XIII | Símbolos

1	Capítulo 1	
	Introducción	
1.1	Revisión bibliográfica histórica	1
1.2	Planteamiento: La teoría del gradiente	6
1.3	Hipótesis y motivación	10
13	Capítulo 2	
	Equilibrio de fases y estabilidad termodinámica	
2.1	Formalismo termodinámico	14
2.2	Potenciales termodinámicos	15
2.2.1	Transformadas de Legendre	16
2.2.2	Transformadas de Legendre de la energía interna	17
2.3	Estabilidad termodinámica	18
2.4	Sistemas puros	21
2.5	Sistemas binarios	29
2.6	Tensión superficial	38
2.6.1	Definición mecánica	38
2.6.2	Modelo de fricción	40
44	Capítulo 3	
	Dinámica molecular	
3.1	Ecuaciones de movimiento e interacciones	45
3.2	Detalles técnicos	49
3.2.1	Unidades reducidas	49
3.2.2	Condiciones de frontera	51
3.2.3	Correcciones por truncamiento	53
3.2.4	Detalles sobre el código	55
3.2.5	Lista de vecinos	57

- 3.3 Metodología 60
 - 3.3.1 Inicialización del sistema 60
 - 3.3.2 Cálculo de interacciones e integración 63
- 3.4 Equilibrio 65
- 3.5 Mediciones 68

71Capítulo 4
Resultados de las simulaciones

- 4.1 Validación del código 71
- 4.2 Perfiles de densidad 73
 - 4.2.1 Sistema C₄/C₂ 74
 - 4.2.2 Sistema C₈/C₂ 78
 - 4.2.3 Sistema C₈/C₄ 83
- 4.3 Tensión superficial 88

90Capítulo 5
Discusión y conclusiones**93**Capítulo A
Tablas de resultados

- A.1 Sistemas puros: validación del código 93
- A.2 Sistemas binarios: equilibrio vapor-líquido 95
- A.3 Sistemas binarios: tensión superficial 97
- A.4 Parámetros de interacción binaria 97

98

Referencias

Índice de figuras

1.1	Ruta de menor energía.	10
2.1	Transformada de Legendre.	16
2.2	Función S inestable.	19
2.3	Envolvente de la relación fundamental.	20
2.4	Potencial de Helmholtz PR.	25
2.5	Función de soporte.	26
2.6	Isoterma estable.	27
2.7	Isotermas del propano.	28
2.8	Potencial de Helmholtz CO ₂ /propano.	31
2.9	Contorno de la función de soporte CO ₂ /propano.	32
2.10	Sección de la función de soporte.	35
2.11	La función de soporte y el menor vector propio.	35
2.12	Diagrama de fases de una mezcla de CO ₂ /propano.	36
2.13	Diagrama de fases de una mezcla de CO ₂ /decano.	36
2.14	Diagrama de fases de una mezcla de CO ₂ /propano.	37
2.15	Diagrama de fases de una mezcla de CO ₂ /decano.	37
2.16	Interfase de Gibbs.	38
2.17	Círculo de Mohr.	41
3.1	Cadenas de Lennard-Jones.	46
3.2	Potencial y fuerza de Lennard-Jones.	48

3.3	CFP.	52
3.4	Lista de vecinos.	59
3.5	Posiciones iniciales de cadenas LJ.	61
3.6	Interfase.	67
3.7	División por celdas.	70
4.1	Isotermas C_2 .	72
4.2	Isotermas C_4 .	72
4.3	Isotermas C_8 .	73
4.4	Perfil de densidad C_4/C_2 ; $x_1 = 0.25$.	74
4.5	Perfil de densidad C_4/C_2 ; $x_1 = 0.50$.	75
4.6	Perfil de densidad C_4/C_2 ; $x_1 = 0.75$.	76
4.7	Diagramas de equilibrio del C_4/C_2 .	77
4.8	Perfil de densidad C_8/C_2 ; $x_1 = 0.25$.	79
4.9	Perfil de densidad C_8/C_2 ; $x_1 = 0.50$.	80
4.10	Perfil de densidad C_8/C_2 ; $x_1 = 0.75$.	81
4.11	Diagramas de equilibrio del C_8/C_2 .	82
4.12	Perfil de densidad C_8/C_4 ; $x_1 = 0.25$.	84
4.13	Perfil de densidad C_8/C_4 ; $x_1 = 0.50$.	85
4.14	Perfil de densidad C_8/C_4 ; $x_1 = 0.75$.	86
4.15	Diagramas de equilibrio del C_8/C_4 .	87
4.16	Tensión superficial de la mezcla C_4/C_2 .	88
4.17	Tensión superficial de la mezcla C_8/C_2 .	88
4.18	Tensión superficial de la mezcla C_8/C_4 .	89

Índice de tablas

3.1	Parámetros LJ del argón	48
3.2	Unidades reducidas	50
3.3	Parámetros globales	57
A.1	Isotermas C ₈ .	93
A.2	Isotermas C ₄ .	94
A.3	Isotermas C ₂ .	94
A.4	Densidades de equilibrio vapor-líquido C ₄ /C ₂ .	95
A.5	Densidades de equilibrio vapor-líquido C ₈ /C ₂ .	96
A.6	Densidades de equilibrio vapor-líquido C ₈ /C ₄ .	96
A.7	Tensión superficial.	97
A.8	Parámetros de interacción binaria EdEPR.	97

Abreviaturas

CFP	Condiciones de F rontera P eriódicas
CLA	Correcciones de L argo A lcance
DM	D inámica M olecular
DMD	D inámica M olecular de potencial D iscontinuo
EdE	E cuación de E stado
EdEPR	E cuación de E stado de P eng– R obinson
EVL	E quilibrio V apor– L íquido
FEM	<i>Free Energy Minimization</i>
LJ	L ennard J ones
MC	M onte C arlo
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i>
SPEADMD	<i>Step Potential Equilibria And Discontinuous Molecular Dynamics</i>
TS	T runcamiento S imple
TSD	T runcamiento S imple y D esplazado

Constates físicas

Número de Avogadro	N_{Av}	=	$6.022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k_b	=	$1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante universal de los gases	R	=	$83.144621 \text{ cm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Parámetro LJ del argón	σ	=	$3.405 \times 10^{-10} \text{ m}$
Parámetro LJ del argón	ϵ	=	$119.8 k_b \text{ J}$
Masa atómica del argón	m	=	39.948 u

Símbolos

A	área
a	parámetro de van der Waals de atracción
b	parámetro de van der Waals de volumen de exclusión
c	número de componentes en los capítulos 1 y 2
c	número de celdas en la caja de simulación en el Capítulo 3
c_{ij}	parámetro de influencia de los componentes i y j
C_n	cadena lineal compuesta por n partículas
D	función de soporte
F	fuerza vectorial
F	energía libre de Helmholtz en el Capítulo 2; fuerza en el Capítulo 3
f	energía libre de Helmholtz molar
G	fuerza de film
G	energía libre de Gibbs
g	energía libre de Gibbs molar
H	matriz hessiana
k	constante de potencial armónico
$k_{i,j}$	parámetro de interacción binaria
L	longitud del lado de una caja de simulación cúbica
l	longitud de enlace atómico
L_α	media longitud del lado de la caja en la coordenada α ; $L_\alpha = R_\alpha L$

m	masa
N	número de partículas
N_i	número de moles del componente i
p	número de fases en el sistema
P_N	componente normal de la presión a una interfase
P_T	componente tangencial de la presión a una interfase
R_α	proporción de la caja de simulación en la coordenada α ; $\alpha = x, y, z$
r_c	radio de corte
\mathbf{r}_i	posición de una partícula i en coordenadas cartesianas
r_v	radio de Verlet o de esfera de vecinos
T	temperatura absoluta
t	tiempo
U	energía interna en el Capítulo 2; potencial de interacción en el Capítulo 3
V	volumen
\mathbf{v}	velocidad
v	volumen molar
\mathbf{x}	vector de variables naturales de f a temperatura constante $\{v, x_1, x_2, \dots\}$
x_i	fracción molar del componente i
\mathbf{z}	variables naturales de f fijas y a temperatura constante $\{v^*, x_1^*, x_2^*, \dots\}$
*	propiedad constante en el Capítulo 2; propiedad reducida en el Capítulo 3
β_{ij}	coeficiente de interacción binaria en la teoría del gradiente
γ	tensión superficial o interfacial
λ	menor valor propio de la matriz hessiana de D en \mathbf{z}
μ_i	potencial químico del componente i
ρ	densidad
Ψ	densidad de energía libre de Helmholtz
ω	factor acéntrico

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Dinámica molecular: Bibliografía histórica

La dinámica molecular es una técnica computacional en la que los átomos se tratan como partículas que se mueven bajo las leyes de la mecánica clásica. Es una técnica engañosamente simple, y aún así ha sido, y es, uno de los fundamentos para el desarrollo de muchos modelos macroscópicos actuales. A primera vista, la dinámica molecular es un método donde sólo se necesita un campo de fuerzas o un potencial que reproduzca la física de un sistema. Con el campo de fuerzas, se establece un conjunto de $6N$ ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden que se resuelven numéricamente para obtener velocidades y posiciones de las partículas como función del tiempo. Esas posiciones son entonces ligadas con propiedades termodinámicas y de transporte a través de los métodos de la mecánica estadística. Sin embargo, el enredo está en los detalles, y han tenido que pasar un gran número de avances desde distintas ramas de la ciencia y de la tecnología para que la dinámica molecular se haya convertido en una de las herramientas más útiles de investigadoras e investigadores en la ciencia e ingeniería.

El primer trabajo publicado de dinámica molecular lo realizaron B. J. Alder y T. E. Wainwright en 1957 [2]. Se trató de un estudio de los tiempos de relajación de un sistema de esferas duras que actúan bajo la interacción de un pozo de potencial cuadrado. Aunque E. Fermi *et al.* ya habían realizado simulaciones por computadora para una cadena lineal en 1953 [3], se considera que el trabajo de Alder es el primer

estudio de DM ya que incluye la mayor parte de los elementos de una simulación de dinámica molecular moderna como una caja cúbica con condiciones de frontera periódicas, un sistema de N partículas (32 y 96 debido a las limitaciones de cómputo), y el cálculo de la presión a través del teorema del virial. A través de una serie de 18 artículos que abarcan 21 años, Alder establece el esquema general de la DM [4] y demuestra la capacidad para estudiar desde fenómenos de equilibrio como diagramas de fases hasta propiedades de transporte como la viscosidad [5].

Otro trabajo muy influyente fue el publicado por A. Rahman [6] en 1964. La razón es que, además de ser el primer estudio en utilizar el potencial de Lennard–Jones con interacciones pares en argón líquido, muestra la forma de calcular varias de las propiedades de interés en DM como la función de distribución radial, constantes de autodifusión, funciones de correlación de van Hove, y parámetros de comportamiento dinámico no gaussiano, entre otros. En su trabajo, Rahman utilizó 864 partículas en una caja cúbica de 10.229σ con un radio de corte de 2.25σ y un incremento de tiempo 10^{-14} s. Para esas fechas, usando aritmética de punto flotante, un paso de integración tomaba cerca 45 s en una computadora CDC-3600.

L. Verlet [7] introdujo en 1967 un algoritmo que permite reducir significativamente el tiempo de cómputo en la evaluación de las interacciones pares entre partículas. En el algoritmo de lista de vecinos, como se llamó inicialmente (ahora se le llama «lista de Verlet»), cada átomo o partícula tiene guardada en la memoria una lista de todas las demás partículas que se encuentran a una distancia igual o menor a r_v que es igual al radio de corte r_c más una capa de espesor Δr . En simulaciones con una gran cantidad de átomos (al menos más de mil), para una partícula dada el número de vecinos que tiene es sólo una pequeña fracción de los átomos totales, y como resultado las iteraciones necesarias para la evaluación de las interacciones sólo se realizan sobre los átomos de la lista que tiene cada partícula. Este fue el primero de muchos algoritmos que permitieron a la dinámica molecular ser cada vez más accesible a tratar sistemas más complejos y grandes.

En el mismo trabajo Verlet propuso un método de integración que hasta la fecha es ampliamente utilizado en dinámica molecular. En el esquema de integración, ahora conocido como «método de Verlet», la posición de una partícula i en un tiempo $t + \Delta t$ está dada por la ecuación

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2 \quad (1.1)$$

donde $\mathbf{a}_i(t)$ es la aceleración del átomo i en el tiempo t . La velocidad se aproxima mediante diferenciales centrales

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (1.2)$$

Hay que notar que la velocidad en la ecuación anterior está un paso “atrás” de la posición, sin embargo, el intervalo de tiempo puede acortarse para estimar la velocidad en el tiempo $t + \Delta t$ pero a costa de perder precisión

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (1.3)$$

Hasta entonces, la mayoría de los trabajos se realizaban en el colectivo microcanónico NVE donde el número de partículas, el volumen y la energía son constantes. En este punto el método de Monte Carlo tenía una ventaja sobre dinámica molecular ya que pueden simularse colectivos (*ensembles*) diferentes cambiando la expresión de densidad de probabilidad adecuadamente. En este sentido, una de las primeras simulaciones de DM a temperatura constante la realizó L. V. Woodcock en 1971 [8], donde obtiene un conjunto de temperaturas para sales líquidas simplemente escalando las velocidades en cada paso de integración. La limitación es que no muestrea adecuadamente la distribución de probabilidad que requiere el colectivo canónico NVT . Por otra parte, H. C. Andersen [9] realizó un desarrollo teórico donde es posible muestrear satisfactoriamente el colectivo canónico, isotérmico–isobárico, y el isoentálpico–isobárico. Por el mismo tiempo, en 1985 se propuso el método Nosé–Hoover [10] en donde se introducen variables isotérmicas e isobáricas para mantener la temperatura y la presión constante.

En 1978 D. C. Rapaport [11] extendió la dinámica molecular a cadenas de tipo polimérico. El objetivo de su trabajo fue estudiar las propiedades configuracionales de las cadenas como longitud media de enlace, longitud de la cadena, y radio de giro, después de dejar evolucionar en el tiempo al sistema. En su modelo, las cadenas están compuestas por esferas elásticas de diámetro D unidas linealmente a través de sus centros por enlaces de longitud inicial L . Las cadenas no tienen una restricción estructural como ángulo de enlace, excepto por el volumen de exclusión de las partículas y por la longitud del enlace que puede variar de L a $(1 + \delta)L$ con δ constante mayor que cero. Cuando algún enlace llega a alguno de sus límites, ocurre una colisión elástica entre las partículas involucradas lo cual resulta en un cambio en sus componentes de velocidad paralelas al enlace. Así, la evolución del sistema está caracterizada por una secuencia de colisiones binarias. Comparando sus resultados con simulaciones

anteriores de MC, Rapaport concluyó que la DM es una técnica satisfactoria para estudiar las propiedades configuracionales estáticas de modelos poliméricos.

Uno de los primeros trabajos de moléculas de alcanos se realizó en 1992. A. Beker *et al.* [12] usaron DM fuera del equilibrio para calcular la viscosidad y otras propiedades reológicas del *n*-hexadecano. Entre los fenómenos que observaron están la dilución por corte, comportamiento dilatante, efectos de esfuerzos normales y alineación molecular. D. K. Dysthe, A. Fuchs, y B. Rousseau [13] realizaron simulaciones de alcanos en las fases de vapor y de líquido cercanas al punto triple. Por el año 2000 L. Kioupis y E. Maginn [14], y C. McCabe *et al.* [15] simularon moléculas realistas de lubricantes bajo condiciones de presiones extremas. En ambos trabajos no sólo lograron predecir satisfactoriamente la viscosidad del sistema, sino que también permitió comprender a un nivel más fundamental cómo varía la viscosidad con la presión y cómo se desarrolla el volumen libre. Las simulaciones mostraron que la ecuación de Barus, comúnmente usada en reología, que predice que el logaritmo de la viscosidad dinámica varía linealmente con la presión es incorrecta. En lugar de eso se demostró que la viscosidad se correlaciona mucho mejor con el volumen libre disponible.

En lo que respecta al estudio vapor-líquido en una caja común en el colectivo canónico las primeras investigaciones las realizaron K. S. Liu [16] y J. K. Lee *et al.* [17] ambos usando el método de Monte Carlo. Liu utiliza un sistema de N partículas en una caja rectangular definida por $0 \leq x \leq L$, $0 \leq y \leq L$, y $0 \leq z \leq L_z$, con condiciones de frontera periódicas en excepto en la dirección z perpendicular a la cara de la interfase donde se trata a las paredes como rígidas. Para formar la interfase o *film* introduce un potencial en el plano xy (paralelo a la cara de la interfase) que es atractivo y de corto alcance en $z = 0$. El efecto de este potencial es que atrae porciones de líquido en las cercanías de la pared, permitiendo la estabilización en la separación de fases con lo que la interfase queda bien definida. Al comparar sus resultados con datos experimentales para el argón y xenón, Liu concluye que es posible simular la separación de fases y propiedades interfaciales de un sistema de Lennard-Jones introduciendo explícitamente un potencial de formación de *film*.

Existen diversos enfoques que pueden emplearse para calcular la tensión superficial. Quizás el método más común y también el más obvio es a través de la definición mecánica junto con la formación de una interfase explícita en la caja de simulación. Éste es el enfoque utilizado en este trabajo. Para una interfase plana, la tensión superficial se relaciona con una integral de la diferencia entre las componentes normal

y tangencial del tensor de presión en la dirección perpendicular a la interfase. A su vez, la presión se evalúa, típicamente, con el teorema del virial.

El método tiene varias restricciones que disminuyen su aplicación generalizada. Principalmente, el tensor de presión puede ser difícil de evaluar en potenciales complejos o discontinuos así como en interfaces no planas, además, a veces es difícil estabilizar y mantener la interfase a temperaturas cercanas a la crítica en la región de saturación vapor-líquido. Aún así, se ha demostrado desde finales de la década de los 70 que el método es útil para obtener perfiles de densidad, equilibrio vapor-líquido, tensión superficial y su influencia en gotas esféricas de líquido [18–20], y en trabajos más recientes ayudó a comprender la dependencia de propiedades de sistemas heterogéneos con el radio de corte [21, 22], y la relación de la tensión superficial de gotas líquidas con su curvatura y la temperatura [23].

En un segundo método, conocido como muestreo por área, la tensión superficial se calcula por medio de la definición termodinámica. En consecuencia, esta propiedad se determina aproximando el cambio de la energía libre de Helmholtz del sistema a volumen, temperatura, y número de moles constantes [24]. La ventaja de este enfoque sobre la ruta mecánica, es que la tensión superficial puede calcularse sin tener que evaluar el tensor de presión a menudo difícil en sistemas con geometrías e interacciones complejas. Así, el reto consiste en calcular con precisión la diferencia de energía libre entre dos sistemas separados por una pequeña distancia en el área de la interfase. Pero al igual que el método mecánico, tiene la desventaja de ser difícil de implementar a temperaturas relativamente altas debido a que es complicado estabilizar la interfase y mantenerla fija en la caja de simulación.

El tercer método para la tensión superficial que, aunque no se ha utilizado tanto como los dos anteriores, se considera también general se basa en el formalismo de Binder del escalamiento o variación de funciones de distribución de probabilidad por bloques con el tamaño de bloque [25]. La idea del enfoque es escalar las propiedades de un conjunto de sistemas de varios tamaños (*finite-size scaling*) para extrapolar a los valores de un sistema de tamaño infinito. Entonces, para la tensión superficial, se calculan valores aparentemente dependientes del tamaño del sistema en un rango de tamaños; los valores de tensión superficial aparente se relacionan con la barrera de energía libre entre las fases de líquido y de vapor y posteriormente se utilizan para extrapolar al verdadero valor de un sistema de tamaño infinito a través del escalamiento de una función de distribución de probabilidad de la densidad a condiciones de saturación [26].

Este método ha demostrado ser muy útil especialmente a temperaturas relativamente altas donde la región heterogénea de las fases coexistentes es más fácil de muestrear en comparación con el método de la interfase explícita.

El método se ha utilizado satisfactoriamente en fluidos de Lennard–Jones puros, mezclas de Lennard–Jones, pozos finitos de potencial, y series de n -alcanos. También se ha demostrado que produce valores de tensión superficial con un alto grado de precisión en las temperaturas donde es aplicable. Sus desventajas son el alto costo computacional asociado al cálculo de las barreras aparentes de energía libre para múltiples tamaños de sistema, y la dificultad de calcular curvas de energía libre en función de la densidad, en especial a bajas temperaturas.

Han pasado ya 40 años desde que se investigaron por primera vez propiedades interfaciales en sistemas heterogéneos con simulación molecular —J. K. Lee *et al.* y K. S. Liu usando Monte Carlo, y, 2 años después, M. Rao y D. Levesque con dinámica molecular— y es notable que actualmente se sigan publicando estudios de tensión superficial en fluidos de Lennard–Jones y su dependencia con el truncamiento del potencial [27, 28]. Esto demuestra que la predicción de propiedades interfaciales de sistemas heterogéneos sigue siendo un área activa de la investigación. Una de las razones de la vitalidad de este tipo de estudios es la dependencia de la tensión superficial y, más en general, de sistemas heterogéneos con muchos factores como el tamaño del sistema, el alcance de las interacciones, los efectos del truncamiento, las definiciones mecánica y termodinámica usadas para el cálculo, el tipo de correcciones usadas para las interacciones de largo alcance, entre otros. Otra razón es el incremento de los recursos computacionales en la última década que permiten modelar sistemas más complejos y más grandes que antes eran prohibitivamente costosos computacionalmente hablando.

1.2. Planteamiento: La teoría del gradiente

Recientemente se logró extender satisfactoriamente la teoría de fricción con un modelo de tensión superficial para fluidos puros utilizando la técnica de simulación molecular para un fluido de Lennard-Jones (LJ) 12-6, y la ecuación de estado (EdE) para un fluido LJ propuesta por Quiñones-Cisneros, Piñeiro y Deiters (QPD LJ EdE) [1]. El modelo se derivó de las propiedades interfaciales vapor-líquido y de las propiedades totales de equilibrio de un fluido LJ 12-6 que, en el caso de un sistema puro, sólo son función de una variable, ya sea temperatura o presión (regla de las

fases de Gibbs). Sin embargo, en el caso de mezclas, existen más grados de libertad, y en consecuencia las propiedades de equilibrio dependen no sólo de la temperatura o de la presión sino también de la composición del sistema.

Un resultado importante del citado trabajo, como su aplicabilidad precisa a fluidos de interés industrial, se deriva de la correlación entre la tensión superficial y una EdE con un comportamiento de tipo van der Waals (como una ecuación cúbica). EoS distintas a este tipo podrían tener serias limitaciones para este enfoque debido a su alta inestabilidad o comportamiento no físico en la región de dos fases. Otro atributo de este enfoque es que puede establecerse una conexión entre un perfil de densidades basado en simulación molecular y la tensión interfacial que, junto con datos empíricos, permitiría desarrollar una EoS de tipo van der Waals más exacta [29].

Por otra parte, la teoría del gradiente de densidad también acopla ecuaciones de estado junto con definiciones moleculares teóricas para predecir el comportamiento de fases y propiedades interfaciales. La teoría del gradiente permite escribir la densidad energía libre de Helmholtz como una expansión en series de Taylor truncada en el término de segundo orden alrededor de un estado homogéneo, e integrando ambas contribuciones a la densidad de energía libre al rededor de un volumen V se obtiene la energía libre de Helmholtz total, F :

$$F = \int_V \left[f_0(\rho) + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} c_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV \quad (1.4)$$

donde $\nabla \rho_i$ es el gradiente local de densidad del componente i , $f_0(\rho)$ la *densidad de energía libre de Helmholtz* (J m^{-3}) del fluido homogéneo en la densidad local ρ , y los coeficientes c_{ij} son los llamados *parámetros de influencia*. Los parámetros de influencia están relacionados a la estructura molecular de la interfase, y determinan la respuesta del gradiente de densidad a las desviaciones locales de los potenciales químicos de sus valores en el equilibrio [30]. La interpretación física de la ecuación (1.4) es que el primer término representa la contribución del fluido homogéneo en una densidad local $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}), \dots)$, mientras que el segundo es un término correctivo debido la contribución del fluido heterogéneo a la densidad de energía de Helmholtz.

Para obtener la función $\rho(\mathbf{r})$ que conecta a las densidades de equilibrio se tiene que minimizar la ecuación (1.4) ya sea directamente o resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales de Euler–Lagrange que se obtienen aplicando el criterio de mínima energía a la ecuación (1.4). En el caso de una interfase plana, con la suposición

de que la variación de los parámetros de influencia con la densidad es despreciable [31], y aplicando el criterio de mínima energía libre, la ecuación (1.4) debe satisfacer las siguientes ecuaciones de Euler–Lagrange:

$$\sum_j c_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \mu_i^0(\rho_1, \dots, \rho_N) - \mu_i \quad \text{para } i, j = 1, \dots, c \quad (1.5)$$

donde c es el número de componentes de la mezcla; $\mu_i^0 \equiv (\partial f_0 / \partial \rho_i)_{T, V, \rho_j}$, y μ_i es el potencial químico del componente i en el equilibrio de la coexistencia de fases, mientras que z es la coordenada normal a la cara de la interfase plana, o sea que desde un punto de vista molecular la densidad local de una interfase plana depende de la coordenada z . De esta manera, con un conjunto de parámetros de influencia, el sistema de c ecuaciones permite calcular el perfil de densidades de cada componente i a través de la interfase.

Una vez que se conocen los perfiles de densidad, la tensión superficial puede calcularse con la siguiente ecuación derivada de la teoría del gradiente [32]

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i \sum_j c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} dz = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(f_0(\rho) - \sum_i \rho_i \mu_i + P \right) dz \quad (1.6)$$

los límites de integración para una interfase plana son $\rho(z \rightarrow -\infty) = \rho^v$ y $\rho(z \rightarrow \infty) = \rho^l$ con ρ^v y ρ^l siendo las densidades de vapor y líquido en el equilibrio, respectivamente, y P la presión también en el equilibrio de fases. Para un fluido puro, la ecuación (1.6) se reduce a

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} c \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(f_0(\rho) - \rho \mu + P \right) dz. \quad (1.7)$$

Sólo en esta ecuación, c es el parámetro de influencia del fluido puro en estudio.

De la teoría del gradiente hay que resaltar que la única información necesaria para predecir propiedades interfaciales son la densidad de energía libre de Helmholtz del fluido homogéneo y un conjunto de parámetros de influencia del fluido heterogéneo. La energía libre puede modelarse con ecuaciones de estado de enfoque molecular o macroscópico de acuerdo a la naturaleza y a las condiciones termodinámicas del sistema en estudio. Por ejemplo, C. Miqueu *et al.* [31] utilizaron la ecuación de estado de Peng–Robinson para calcular el equilibrio vapor–líquido (EVL) en fluidos de moléculas no polares (como alcanos) y después añadieron un término de corrección al volumen, mientras que Kahl y Enders [33] acoplaron en la teoría del gradiente una EdE de tipo

SAFT para estudiar mezclas de fluidos polares con no polares (alcohol/alcanos). De ahí que una vez modelado el EVL, el mayor problema de la teoría del gradiente esté en la elección adecuada de los parámetros de influencia.

En analogía con los parámetros de ecuaciones de estado de enfoque macroscópico, B. Carey [34] relaciona los parámetros de influencia en mezclas, c_{ij} , con la media geométrica de los parámetros de influencia en sistemas puros, c_i y c_j , esto es

$$c_{ij} = \beta_{ij} \sqrt{c_i c_j} \quad (1.8)$$

donde β_{ij} es un coeficiente de interacción binaria que, para garantizar la estabilidad de la interfase, requiere estar entre 1 y 0. Así pues, en un primer trabajo en fluidos puros no polares, C. Miqueu *et al.* [31] determinan los valores de los parámetros de influencia, c_i , adecuados para ajustar datos experimentales de tensión superficial con la ecuación (1.7) derivada de la teoría del gradiente en fluidos puros. Posteriormente extienden la aplicación de los parámetros de influencia y de la teoría del gradiente a mezclas binarias, ternarias [35], y multicomponentes [36].

En suma, una vez que se conoce el equilibrio vapor–líquido, la teoría del gradiente permite calcular propiedades interfaciales (como perfiles de densidad y tensión superficial) dada una ecuación de estado y un conjunto de parámetros de influencia que describan suficientemente bien al sistema en estudio. En un trabajo más reciente, C. Miqueu [32] *et al.* utilizan simultáneamente la teoría del gradiente y simulación molecular de Monte Carlo para calcular propiedades interfaciales de una mezcla agua/metano. Ambos métodos dieron perfiles de densidad y tensiones superficiales muy similares para todas las condiciones termodinámicas consideradas, y también coinciden satisfactoriamente con valores experimentales de otros autores. Sin embargo, para que la tensión superficial calculada con la teoría del gradiente concuerde con datos experimentales, tienen que ajustar el coeficiente de interacción binaria, β_{ij} , a un valor óptimo de $\beta_{12} = 0.75$.

1.3. Hipótesis y motivación

En un trabajo aún no publicado, fue posible reproducir los valores de tensión superficial obtenidos por Miqueu [32] utilizando un enfoque macroscópico con la ecuación de estado de Peng–Robinson sin necesidad de utilizar el parámetro de corrección β_{ij} . Para esto, la expresión de tensión superficial de la teoría del gradiente en la ecuación (1.6), en lugar de plantearse como una integral sobre la *tie-line*, se proyecta como una integral de línea a lo largo del conjunto de densidades que minimizan la energía en la transición de vapor a líquido. Esta ruta de mínima energía (ver la Figura 1.1) tiene la característica de desviarse del camino recto de la *tie-line* y de ser más pronunciada a bajas temperaturas.

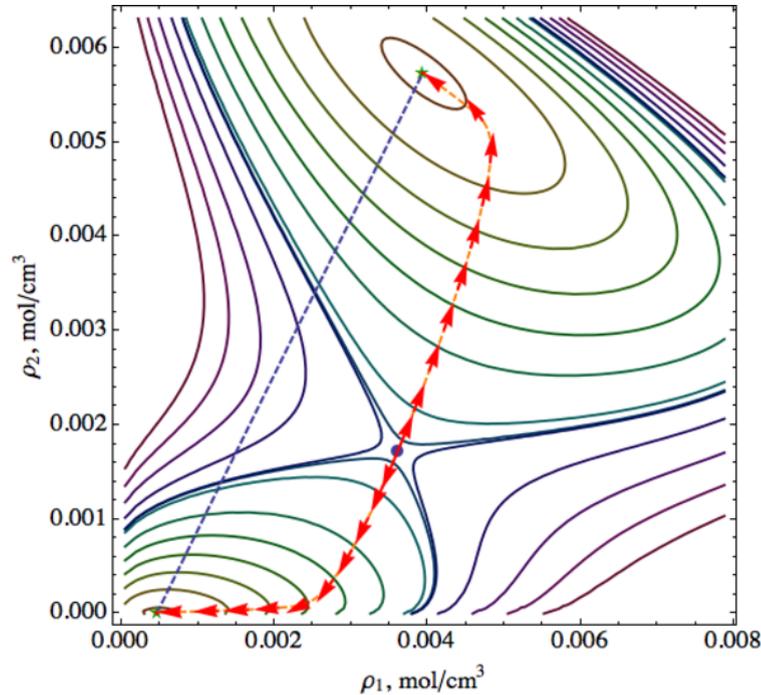


Figura 1.1: Gráfica de contorno de la densidad de energía de Helmholtz en el equilibrio vapor-líquido de una mezcla etano/pentano. Minimizando la densidad de energía libre con el método del gradiente descendente desde el máximo local (punto azul), entre la región de líquido y vapor, la ruta marcada por la minimización (línea roja con flechas) converge a las densidades de equilibrio. Esta “ruta” de menor energía representa las densidades por las que pasa el sistema en la transición vapor-líquido, y tiene la característica de desviarse de la *tie-line* (línea segmentada azul).

Puesto que se pudieron reproducir los valores de tensión superficial integrando a lo largo de un conjunto de densidades que minimizan la energía, y ya que la integral requiere el conocimiento de los perfiles de densidad en la coexistencia de fases, se plantea la hipótesis de que, desde un punto de vista molecular, los perfiles de densidad

$\rho(z)$ de una interfase plana en el equilibrio vapor-líquido también minimizan la energía y que además, en su transición de una fase a otra, proyectados en un diagrama ρ_1 - ρ_2 se desvían de la línea recta de la *tie-line* como se muestra en la Figura 1.1.

Desafortunadamente, los perfiles de densidad no son accesibles vía experimental, por lo que sólo pueden obtenerse con simulación molecular o con métodos teóricos como la misma teoría del gradiente, teoría de perturbaciones, teoría del funcional de la densidad, teoría de funciones de distribución radial entre otras [37]. Al tiempo de escribir este trabajo, parece no haber estudios que sustenten la hipótesis aquí planteada, ni en fluidos reales ni en fluidos de Lennard-Jones. Sí existen varios trabajos de propiedades interfaciales y perfiles de densidad en mezclas binarias y multicomponentes ya sea en fluidos reales o de Lennard-Jones, por ejemplo los mismos trabajos de Miqueu en mezclas CO₂/hidrocarburos [35] y metano/agua [32], y el de Georgiadis *et al.* [38] en la mezcla CO₂/agua; mezclas de fluidos LJ [39-41]; y más recientemente, mezclas de cadenas lineales con la teoría del funcional de la densidad en conjunto con un modelo SAFT [42]. Sin embargo, en ninguno de los trabajos consultados se pone atención en el perfil de densidades de los componentes en su transición de vapor a líquido graficando las correspondientes densidades locales en diagramas ρ_1 - ρ_2 , ni en su desviación de la *tie-line* en la transición de fases.

En este sentido, el aporte de este trabajo, más que en el cálculo directo de la tensión superficial, está en dar un sustento microscópico a la hipótesis de mínima energía en la transición de fases a través de simulación molecular. Comprobar *cualitativamente* esta hipótesis desde un enfoque microscópico es el punto de partida en el desarrollo de un nuevo modelo de tensión superficial en mezclas basado en la teoría del gradiente, además, esta descripción molecular complementaría el enfoque macroscópico del trabajo con ecuaciones de estado de tipo van der Waals.

Desde un enfoque científico interesa saber si efectivamente los perfiles de densidad de una mezcla binaria se desvían de la *tie-line* en la transición de fases como se muestra la Figura 1.1. Si es así, importa saber su comportamiento con la temperatura (subcrítica), con la fracción molar de las especies de la mezcla, y con la combinación de componentes presentes en la mezcla. Desde un punto de vista práctico interesa desarrollar un modelo de tensión superficial aplicable a mezclas de interés industrial basado en teorías clásicas (como la teoría del gradiente) debido a su comodidad y eficiencia en comparación con simulaciones moleculares precisas. Como ya se ha dicho, el nuevo modelo depende de plantear la teoría del gradiente como una integral de línea

sobre las densidades que minimizan la energía en la transición de fases, ya que así se evita utilizar el parámetro de corrección β_{ij} que suele ajustarse a un valor óptimo con datos experimentales que dependen de la mezcla [33].

Continuando con el punto de vista práctico, la tensión superficial tiene gran importancia en muchas aplicaciones tecnológicas como en procesos de ingeniería química, producción de fármacos, y en especial en la industria petrolera donde juega un papel clave en procesos de recuperación secundaria y mejorada, en la caracterización del flujo en el yacimiento, además de que está relacionada con la permeabilidad relativa, y a la saturación residual de hidrocarburos. Una gran parte de los procesos en esa industria involucran mezclas de fluidos no polares como CO_2 /alcanos en la recuperación de hidrocarburos. Por tal motivo se simulaban mezclas binarias con fluidos de cadenas de Lennard–Jones que reproduzcan *cualitativamente* bien el comportamiento de fluidos no polares, y así no restringir el estudio a una mezcla de fluidos reales en específico. Además, las cadenas lineales y flexibles de Lennard–Jones son un buen modelo representativo de fluidos simples en los que predominan fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión de van der Waals [43–45].

Otra motivación para extender el modelo de tensión superficial a mezclas, es que la teoría del gradiente es muy flexible para aceptar distintos modelos para predecir el equilibrio vapor–líquido, por ejemplo EdE cúbicas como la de Peng–Robinson o Redlich–Kwong ampliamente utilizadas en la industria del petróleo [31, 35, 36, 46] o ecuaciones de tipo SAFT [33, 47, 48]. En conclusión, sustentar con simulación molecular la hipótesis de que las densidades de los componentes se desvían del camino recto de la *tie-line* en la transición de fases y que además existe una dependencia con la temperatura y con la composición de la mezcla, es una pauta importante para extender un modelo de tensión superficial en mezclas basado en la teoría del gradiente.

CAPÍTULO 2

Equilibrio de fases y estabilidad termodinámica

En este capítulo se emplea la estructura termodinámica (leyes, definiciones, condiciones de equilibrio y estabilidad) para desarrollar diagramas de estados de equilibrio de sistemas puros y binarios heterogéneos. Se dice que un sistema es puro si, para el conjunto de estados estudiados, se considera que consiste de un solo componente químico. Desde el punto de vista termodinámico, un sistema es homogéneo si consiste de una sola fase. Específicamente, un sistema presenta una sola fase cuando sus propiedades intensivas son uniformes o, por lo menos, varían uniformemente en todo el sistema. Un sistema heterogéneo consiste de más de una fase de tal forma que sus propiedades intensivas muestran discontinuidades en alguna región del sistema total.

El capítulo comienza describiendo brevemente el formalismo termodinámico de la estabilidad termodinámica. En este formalismo está basada la técnica de minimización de energía libre [49] (*free energy minimization*, FEM) para calcular los diagramas de fases de los sistemas estudiados. Se verá que encontrar un estado de equilibrio equivale a minimizar alguna de las funciones energéticas de la termodinámica: energía interna, energía libre de Helmholtz, entalpía, y energía libre Gibbs. En particular se aplica el enfoque FEM utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson [50] (EdEPR) y la función de energía libre de Helmholtz molar, $f(T, v, x_1, x_2, \dots, x_c)$, a un sistema puro de propano (C_3), y a dos sistemas binarios de CO_2 /propano y CO_2 /decano.

2.1. Formalismo termodinámico

Un estado termodinámico de equilibrio está caracterizado completamente, en su representación energética por la *entropía*, S ; el *volumen*, V ; y el *número de moles de sus c componentes*, N_1, N_2, \dots, N_c . Si se tiene la forma funcional de la *energía interna*, U , como función de S , V , y $N_{\{i\}}$, entonces se conoce *toda* la información termodinámica del sistema [51]. A la función de la energía interna

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \quad (2.1)$$

se le llama *representación energética de la relación fundamental*.

La forma diferencial de la energía interna resulta en la formulación matemática de la primera ley de la termodinámica:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_c} dV + \sum_{j=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \{N_{i \neq j}\}} dN_j. \quad (2.2)$$

De la ecuación (2.2) se definen las propiedades intensivas termodinámicas en términos de derivadas parciales

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} &= T, \quad \text{temperatura} \\ - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_c} &= P, \quad \text{presión} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \{N_{i \neq j}\}} &= \mu_j, \quad \text{potencial químico} \end{aligned}$$

Así la ecuación (2.2) se escribe en una forma más compacta

$$dU = T dS - P dV + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j. \quad (2.3)$$

La relación fundamental también puede formularse en una *representación entrópica*, a saber,

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_c). \quad (2.4)$$

A través de los postulados de máxima entropía y mínima energía se establece una equivalencia entre ambas representaciones de la relación fundamental de tal manera que en sus estados de equilibrio ambos postulados se satisfacen, independientemente de cómo haya llegado el sistema al equilibrio. Si la entropía es máxima, la energía es mínima, y viceversa.

Las condiciones de equilibrio también son una consecuencia directa de los postulados de máxima entropía y mínima energía. Aplicando las condiciones matemáticas de máximos y mínimos, y restringiendo los cambios de energía interna, volumen, y el flujo de materia entre dos subsistemas simples se puede llegar a las condiciones de equilibrio.

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad \text{equilibrio térmico} \quad (2.5)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} \quad \text{equilibrio mecánico} \quad (2.6)$$

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \text{equilibrio en el flujo de materia} \quad (2.7)$$

2.2. Potenciales termodinámicos

La mayoría de las veces se requiere tener la forma funcional de la ecuación fundamental no como función de S, V, N , sino con sus variables conjugadas $T, -P, \mu$ como variables independientes ya que los problemas a temperatura o presión constante son muy comunes, además de que son propiedades más fáciles de medir y de controlar que el volumen y la entropía. A través de las transformadas de Legendre de la energía interna es posible obtener funciones energéticas explícitamente dependientes de las propiedades intensivas.

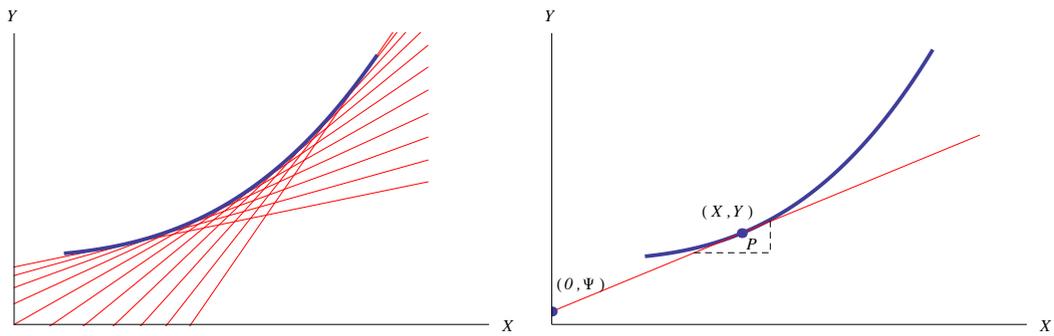
A las transformadas parciales de Legendre de la energía interna se les conoce como potenciales termodinámicos y su característica más importante es que mantienen su carácter de relación fundamental después de la transformación. Aunque la operación también puede aplicarse a la función entropía, lo más común en equilibrio de fases es utilizar los potenciales derivados de la energía interna, definidos como energía libre de Helmholtz, entalpía, energía libre de Gibbs, y gran potencial. En esta sección se revisan los aspectos más importantes de las transformadas de Legendre de la energía interna; para más detalle se recomienda el libro de H. Callen [51].

2.2.1. Transformadas de Legendre

La idea principal en la aplicación de la transformadas de Legendre a la energía interna es que una función

$$Y = Y(X) \quad (2.8)$$

puede ser igualmente descrita por la convencional geometría de puntos (X, Y) y por la familia de rectas tangentes que generan una envolvente a la función como se ilustra en la Figura 2.1a.



(a) La función está definida tanto por el conjunto de puntos (X, Y) que satisfacen la relación $Y = Y(X)$ como por la familia de rectas tangentes a la curva.

(b) La nueva relación fundamental se obtiene al relacionar el punto (X, Y) de la curva con la pendiente P y la ordenada al origen Ψ de la recta que le es tangente.

Figura 2.1: Interpretación geométrica de las transformadas de Legendre.

Ya que toda línea recta en el plano se puede definir por su pendiente, P , y por su ordena al origen, Ψ , así como la relación $Y = Y(X)$ selecciona un subconjunto de todos los puntos posibles (X, Y) , una relación $\Psi = \Psi(P)$ selecciona un subconjunto de todas las posibles rectas (P, Ψ) . De esta forma, la función

$$\Psi = \Psi(P) \quad (2.9)$$

permite construir la familia de rectas tangentes de la curva de la cual son su envolvente.

Por lo tanto, para obtener la nueva representación de la ecuación fundamental basta relacionar Ψ con la pendiente P en el punto (X, Y) como se muestra en la Figura 2.1b:

$$P = \frac{dY}{dX} = \frac{Y - \Psi}{X - 0} \quad (2.10)$$

$$\Psi = Y - PX \quad (2.11)$$

A la función Ψ de la ecuación (2.11) se le conoce como transformada de Legendre de Y , y al eliminar su dependencia con X dejaría una función explícita de P .

El problema inverso de obtener $Y = Y(X)$ a partir de $\Psi = \Psi(P)$ se resuelve diferenciando Ψ y teniendo en cuenta que $dY = P dX$:

$$\begin{aligned} d\Psi &= dY - P dX - X dP \quad \Rightarrow \quad d\Psi = -X dP \\ -X &= \frac{d\Psi}{dP} \end{aligned} \tag{2.12}$$

Si las dos variables Ψ y P se eliminan de las ecuaciones (2.9), (2.11), y (2.12), se recupera la relación original (2.8).

En resumen, las transformadas de Legendre permiten reformular la relación fundamental en una representación de sus primeras derivadas sin perder información matemática en el proceso.

$Y = Y(X)$ es una relación fundamental en la representación Y

$\Psi = \Psi(P)$ es una relación fundamental en la representación Ψ

2.2.2. Transformadas de Legendre de la energía interna

La aplicación del formalismo anterior a la relación fundamental permite poner a las propiedades intensivas como variables independientes. A continuación se definen los tres potenciales termodinámicos más comunes. Se utiliza una notación entre corchetes para indicar explícitamente qué variables se están reemplazando en la transformación.

Energía libre de Helmholtz. Es la transformada de Legendre parcial de U que sustituye la entropía por la temperatura como variable independiente.

$$F \equiv U[T] = F(T, V, N_1, \dots, N_c)$$

$$F \equiv U - TS$$

$$dF = -S dT - P dV + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \{N_i\}}, \quad -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \{N_i\}}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, \{N_{i \neq j}\}}.$$

Entalpía. Es la transformada de Legendre parcial de U que sustituye el volumen por la presión como variable independiente.

$$H \equiv U[P] = H(S, P, N_1, \dots, N_c)$$

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, \{N_i\}}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \{N_i\}}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} \right)_{S, P, \{N_{i \neq j}\}}.$$

Energía libre de Gibbs. Es la transformada de Legendre parcial de U que sustituye, simultáneamente, la entropía y el volumen, por la temperatura y la presión, respectivamente, como variables independientes.

$$G \equiv U[T, P] = G(T, P, N_1, \dots, N_c)$$

$$G \equiv U - TS + PV$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{j=1}^c \mu_j dN_j$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{N_i\}}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \{N_i\}}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, \{N_{i \neq j}\}}.$$

2.3. Estabilidad termodinámica

Considérese un sistema compuesto por dos subsistemas idénticos con la misma función entropía. Si se extrajera una cantidad de energía ΔU del primer subsistema y se transfiriera al segundo subsistema, la entropía del sistema total pasaría de su valor inicial $2S(U)$ a $S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U)$. Si la función entropía tuviese la forma mostrada en la Figura 2.2, la entropía final sería mayor que la entropía inicial, es decir, la entropía promedio se incrementaría por la transferencia de energía entre dos subsistemas; tal sistema sería *inestable*.

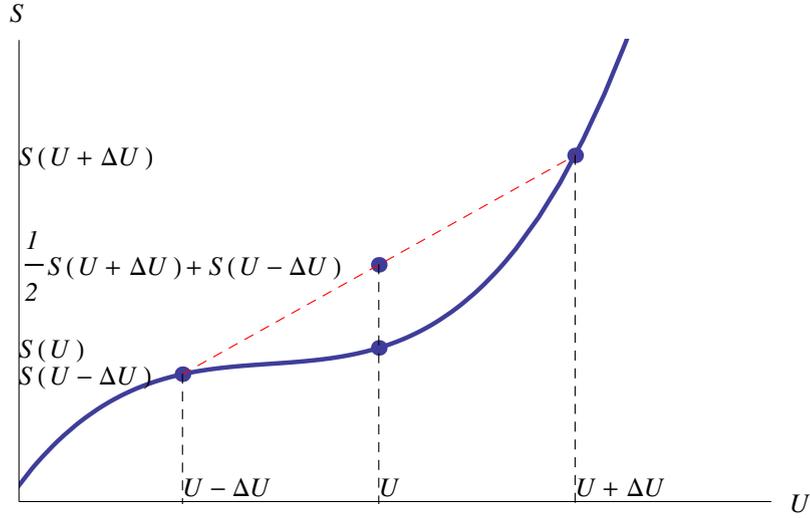


Figura 2.2: Para una función convexa de la entropía, una transferencia de energía entre dos subsistemas incrementaría la entropía promedio.

Es evidente de la Figura 2.2, que la condición de estabilidad es la *concavidad* de la entropía respecto a la energía interna. La formulación matemática es

$$S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U) \leq 2S(U), \quad (2.13)$$

y si $\Delta U \rightarrow 0$, la ecuación (2.13) se reduce a su forma diferencial. Lo mismo aplica para el volumen.

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0, \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0. \quad (2.15)$$

Las expresiones anteriores aseguran que la entropía sea máxima en las direcciones de U , V , y en la dirección combinada de U y V , simultáneamente. Entonces, la ecuación fundamental estable es aquella formada por la *envolvente de la familia de líneas (planos, en tres dimensiones) tangentes que yacen siempre por arriba de la curva*. Esta construcción se muestra en la Figura 2.3 en la página siguiente.

En la figura también se puede ver que existe una recta que es tangente a dos puntos únicos simultáneamente, es decir, que tienen la misma pendiente. Termodinámicamente, esto implica que el inverso de la temperatura es el mismo en ambos puntos (y a lo largo de la línea que une A y B) dando lugar a un equilibrio de fases.

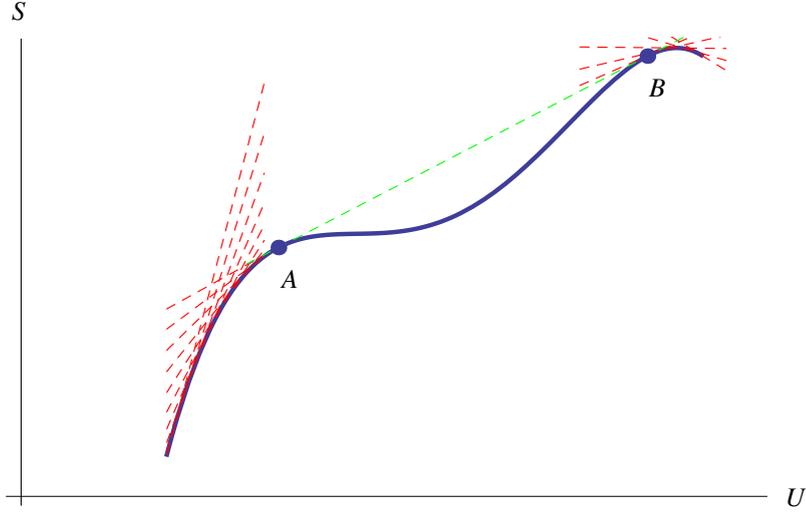


Figura 2.3: La relación fundamental estable está definida por la envolvente formada por las rectas tangentes que yacen por arriba de la relación fundamental original.

Mientras la entropía es un máximo, la energía es un mínimo; entonces, la concavidad de la entropía es reemplazada por la *convexidad* de la energía interna. La superficie de energía interna estable está definida por la envolvente generada por la familia de planos tangentes que yacen *por abajo* de la función de energía interna original.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0, \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 \geq 0. \quad (2.17)$$

Los potenciales termodinámicos son *funciones convexas respecto a sus parámetros extensivos*, y *funciones cóncavas respecto a los intensivos*.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = -\frac{\partial S}{\partial T} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0.$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} = \frac{\partial V}{\partial P} \leq 0.$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} = -\frac{\partial S}{\partial T} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial P} \leq 0.$$

2.4. Sistemas puros

En esta sección se utilizó la técnica FEM [52] para obtener el diagrama de fases de un sistema puro de propano (C_3H_8). También se aprovecha este sistema concreto para ilustrar los aspectos más importantes sobre estabilidad termodinámica que exhiben los sistemas de dos o más fases. Para este ejemplo y los que restan de este capítulo se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson mejorada por los autores en 1978 a partir de la original propuesta en 1976 [50], y las energías libres de Helmholtz y de Gibbs que se obtienen de ella.

La EdEPR es una ecuación cúbica de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.18)$$

donde,

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{i,j} \quad (2.19)$$

$$a_{i,j} = (1 - k_{i,j}(T)) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.20)$$

$$a_i = 0.45723553 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha_i(T) \quad (2.21)$$

$$\alpha_i = \left(1 + m_i \left(1 - \sqrt{T/T_{c_i}} \right) \right)^2 \quad (2.22)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (2.23)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.24)$$

$$b_i = 0.077796074 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (2.25)$$

Aquí, x_i , b_i , y ω_i son la fracción molar, el volumen de exclusión de una mol de partículas, y el factor acéntrico del componente i , respectivamente. El parámetro a se interpreta como un término que refleja la intensidad de la fuerza de atracción entre dos moléculas. En sistemas multicomponentes, de acuerdo a las reglas de mezclado de van der Waals, se puede expresar con un promedio ponderado sobre todos los pares moleculares como en la ecuación (2.19) donde $a_{i,j}$ es una medida de la atracción de

una molécula i con una molécula j . Si i y j son la misma especie, entonces $a_{i,j}$ es el parámetro a de van der Waals para esa sustancia. Por el contrario, si i y j no son la misma sustancia y si no se tienen datos experimentales para esa mezcla, $a_{i,j}$ se tiene que expresar en términos de a_i y a_j . Esta necesidad constituye uno de los problemas clave de la termodinámica de equilibrio de fases ya que no hay métodos generalizados para predecir propiedades de mezclas usando sólo propiedades de los componentes puros. De hecho, los argumentos concernientes a la dependencia de a y b con la composición tienen que ver más con física molecular que con termodinámica macroscópica.

Desde los tiempos de van der Waals se utiliza la suposición propuesta por Berthelot con fundamentos totalmente empíricos de que la interacción $a_{i,j}$ entre moléculas de distintas especies está relacionada con la media geométrica de las interacciones individuales a_i y a_j como en la ecuación (2.20). Sin embargo, es bien sabido desde hace varias décadas que las propiedades de las mezclas son muy sensibles a las interacciones cruzadas pero esto es sólo consecuencia del concepto mismo de la regla de mezclado ya que la suposición sólo tiene una vaga justificación teórica. En este sentido, la EdEPR relaciona las interacciones $a_{i,j}$ de la ecuación (2.20) también con la media geométrica pero multiplicando por un factor dependiente de la temperatura conocido como parámetro de interacción binaria, $k_{i,j}(T)$, para obtener una representación cuantitativamente correcta del comportamiento de fases. El parámetro de interacción binaria corrige las desviaciones entre las predicciones de la EdE y mediciones experimentales.

De ahí que la elección de $k_{i,j}$, el parámetro de interacción binaria, sea difícil aún para los sistemas más simples. El parámetro generalmente se estima directamente de mediciones de EVL en mezclas binarias; cuando no hay datos experimentales pueden utilizarse correlaciones semi-empíricas que sean válidas para el sistema de interés en el rango de temperatura estudiado. En el estudio del sistema CO₂/decano (Sección 2.5) se utilizaron los valores reportados por Valderrama–Cisternas [53] en un trabajo hecho específicamente para mezclas CO₂/n-alcanos; para el sistema CO₂/propano los valores de $k_{i,j}$ fueron proporcionados por Quiñones–Cisneros *et al.* [49].

Para obtener la energía libre de Helmholtz molar¹ a partir de la EdEPR hay que tener en cuenta que las propiedades de los fluidos reales tienen una contribución ideal

¹Se sigue la convención de utilizar mayúsculas para referirse a la entropía, volumen, y funciones de energía (S , V , U , F , etc.) como propiedades extensivas, y minúsculas (s , v , u , f , etc.) cuando se traten como propiedades intensivas molares.

más otra de exceso o residual que mide la desviación del fluido del comportamiento ideal. Entonces, la forma diferencial de la energía libre de Helmholtz molar de exceso a temperatura y composición constantes es:

$$d(f - f^{id}) = -(P - P^{id}) dv. \quad (2.26)$$

Sustituyendo la ecuación (2.18) y la contribución ideal de la presión, $P^{id} = RT/v$, en (2.26) e integrando desde el límite de gas ideal ($v \rightarrow \infty$ cuando $P \rightarrow 0$) hasta v , la energía libre de Helmholtz molar de exceso está dada por

$$f - f^{id} = - \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} - \frac{RT}{v} \right) dv. \quad (2.27)$$

Conviene separar la ecuación (2.27) en dos integrales según el grado del denominador de los términos del integrando.

$$f - f^{id} = - \lim_{\xi \rightarrow \infty} \int_{\xi}^v \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v} \right) dv + \lim_{\xi \rightarrow \infty} \int_{\xi}^v \left(\frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \right) dv. \quad (2.28)$$

La integral de los términos con denominador lineal es

$$- \lim_{\xi \rightarrow \infty} \int_{\xi}^v \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v} \right) dv = -RT \ln \left(\frac{v-b}{v} \right). \quad (2.29)$$

El integrando con denominador cuadrático puede descomponerse por el método de fracciones parciales:

$$\frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} = \frac{a}{2\sqrt{2}b} \left(\frac{1}{v + b(1 - \sqrt{2})} - \frac{1}{v + b(1 + \sqrt{2})} \right). \quad (2.30)$$

Así, la segunda integral de la ecuación (2.28) queda

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \int_{\xi}^v \left(\frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \right) dv = -\frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})} \right). \quad (2.31)$$

Por otro lado, la contribución ideal de la energía libre de Helmholtz molar (ver por ejemplo DeHoff, capítulo 8 [54]) está dada por

$$f^{id} = RT \sum_i^c x_i \ln x_i + \sum_i^c x_i \mu_i^+(T), \quad (2.32)$$

donde $\mu_i^+(T)$ es el potencial químico de referencia del componente i y c el número de componentes. Sustituyendo las ecuaciones (2.29) y (2.31) en (2.28) y sumando la contribución ideal en ambos lados de la ecuación, se obtiene la energía libre de Helmholtz molar de Peng–Robinson a temperatura y composición constantes

$$f(T, v, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}) = -\frac{a}{2\sqrt{2}b} \ln \left(\frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right) - RT \ln \left(\frac{v-b}{v} \right) + RT \sum_i^c x_i \ln x_i + \sum_i^c x_i \mu_i^+(T). \quad (2.33)$$

El potencial químico se obtiene poniendo la ecuación (2.33) en función del número de moles de los componentes y del volumen $V = vN$, y derivando $F = fN$ respecto al componente i a temperatura y volumen constantes. Se sobreentiende que el número de moles de los componentes distintos a i , $\{N_{j \neq i}\}$, también se mantienen constantes. Hay que recordar que $N = \sum_i N_i$, y que $x_i = N_i/N$.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \frac{ab_i - ba'}{2\sqrt{2}b^2} \ln \left(\frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right) - RT \left(\ln \left(\frac{v-b}{x_i v} \right) - \frac{b_i}{v-b} \right) - \frac{ab_i v}{b(v^2 + 2bv - b^2)} + \mu_i^+(T) \quad (2.34)$$

donde,

$$a' = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_k \sum_j N_k N_j a_{k,j} \right) = 2 \sum_j x_j a_{i,j} \quad \text{ya que} \quad a_{i,j} = a_{j,i}. \quad (2.35)$$

La mejor forma de comprobar si las ecuaciones (2.33) y (2.34) están bien deducidas es probando su consistencia con la definición de la energía libre de Gibbs molar:

$$g \equiv f + Pv = \sum_i^c x_i \mu_i. \quad (2.36)$$

En la Figura 2.4 se muestra el potencial de Helmholtz del propano a una temperatura subcrítica de 295.85 K junto con la recta tangente a f en el volumen de líquido y vapor. Como se mencionó en la Sección 2.3 el potencial de Helmholtz estable es aquel

que es convexo respecto al volumen, es decir, que la función a lo largo de todo su dominio quede por arriba de la familia de rectas que le son tangentes. Cuando esto no sucede, el sistema (monocomponente) entra en una región formada por las fases de líquido y de vapor. Para los valores de $v_l < v < v_a$ y de $v_b < v < v_v$ en la Figura 2.4 el criterio de estabilidad $\partial^2 f / \partial v^2 \geq 0$ se sigue cumpliendo pero sólo *localmente*. Desde un punto de vista geométrico, trazar una línea tangente a uno de esos puntos haría que el potencial quede parcialmente por arriba de la recta, y no en todo su dominio. Se dice que tales puntos son *metaestables*.

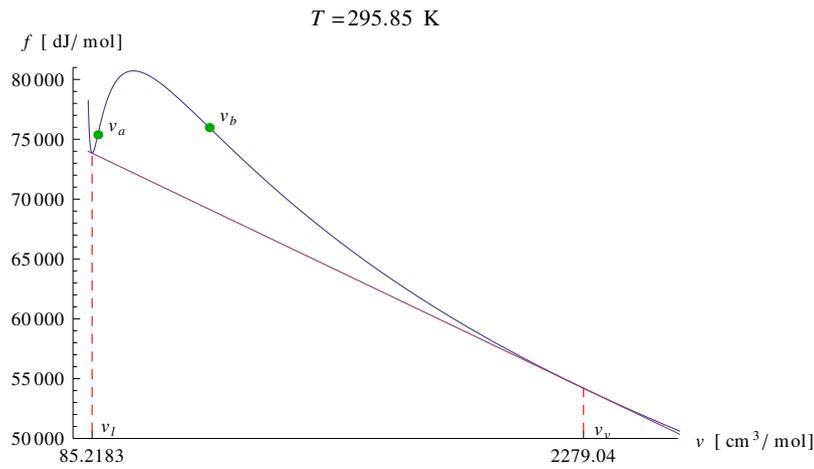


Figura 2.4: El potencial de Helmholtz (azul) del propano con la recta tangente (morado) a los volúmenes de equilibrio vapor-líquido, v_v y v_l . En el equilibrio, ambos puntos tienen una misma recta tangente en común: de ahí que en la región de dos fases ambos subsistemas (líquido y vapor) tengan la misma presión ya que $-\partial f / \partial v = P$. v_a y v_b son los puntos de inflexión de f .

El problema de encontrar el equilibrio de fases en sistemas puros radica en hallar los dos puntos de f que tienen una recta tangente en común; la proyección de tales puntos en el eje del volumen son el volumen de vapor y el volumen de líquido. Físicamente esto implica que la presión en ambas fases son iguales ya que $\partial f / \partial v = -P$. La técnica FEM está enfocada a encontrar los puntos de equilibrio mediante la minimización de una *función de soporte*, D , definida como

$$D(v^*; T^*, v) = f(T^*, v) - L(v^*; T^*, v) \quad (2.37)$$

donde T^* es una temperatura constante; v^* , un volumen supuesto que define una D en particular; y $L(v^*; T^*, v)$ es la ecuación de la recta tangente a f en $f(T^*, v^*)$. Una fase de volumen v^* es globalmente estable si

$$D(v^*; T^*, v) \geq 0 \quad \forall v. \quad (2.38)$$

Para hacer esto más explícito, la función de soporte en un punto v^* y a una temperatura fija T^* se escribe como

$$D(v^*; T^*, v) = f(T^*, v) - v \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_{v^*} - f_0 \quad (2.39)$$

$$= f(T^*, v) + vP^* - \mu^* \quad (2.40)$$

donde f_0 , la ordenada al origen de la recta tangente al potencial de Helmholtz, iguala en sistemas puros, al potencial químico ya que $\mu = g = f + Pv$. La presión y el potencial químico están evaluados en el volumen v^* considerado porque, matemáticamente, una pendiente y una ordenada al origen definen una recta. La ecuación (2.41) con $f^* = f(T^*, v^*)$ también es equivalente y evita el cálculo del potencial químico.

$$D(v^*; T^*, v) = f(T^*, v) + (v - v^*)P^* - f^* \quad (2.41)$$

Hay que notar que si se toma v^* como cualquiera de los volúmenes de equilibrio, ya sea de vapor o líquido como en la Figura 2.5, la presión evaluada en v^l o v^v sería la presión de vapor. En la Figura 2.5 se muestra la función de soporte del potencial de Helmholtz definida con $v^* = v_l$ a 295.85 K. Se cumple que

$$D(v^*; T^*, v) \geq 0 \quad \forall v, \text{ y obviamente } D(v^*; T^*, v_l) = D(v^*; T^*, v_v) = 0.$$

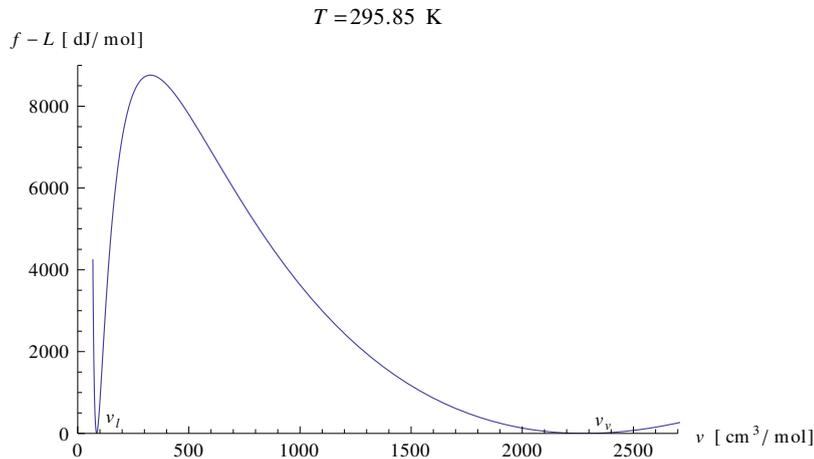
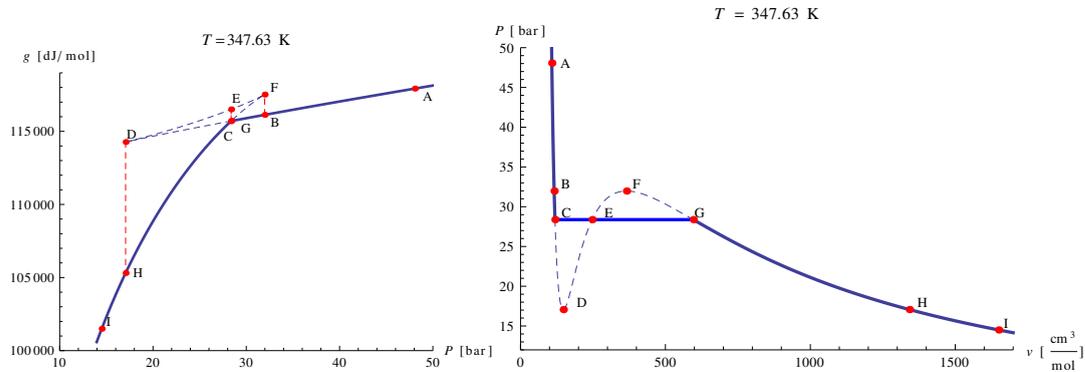


Figura 2.5: La función de soporte, D , del propano a 295.85 K. El nombre de la función es muy intuitivo pues es como si el potencial de Helmholtz se “apoyara” en una recta que le es tangente. Al igual que en la Figura 2.4, cuando el potencial se apoya en dos puntos a la vez significa que ambos volúmenes están en equilibrio de fases.

En la Figura 2.6b se muestra una isoterma obtenida con la EdEPR. Claramente esta isoterma falla en cumplir el criterio de estabilidad $\partial P/\partial v < 0$ en el segmento DEF, por lo que al menos ese segmento no es físico y será reemplazado por una transición de fases que cumpla con las condiciones de equilibrio y estabilidad. Para visualizar la construcción de la isoterma estable resulta conveniente graficar en la ecuación de estado y en la energía de Gibbs los puntos más relevantes como puntos de inflexión y máximos y mínimos locales (Figura 2.6). De esta manera se puede comparar el recorrido del volumen con el recorrido de la energía libre de Gibbs en la Figura 2.6a que para un componente a temperatura constante, sólo es función de la presión.



(a) La energía libre de Gibbs a temperatura constante. La línea AD está en fase líquida y FI pertenece a estados en fase de vapor. En el punto C o G hay un equilibrio de fases ya que ambas curvas de vapor y líquido minimizan la energía. La línea DF es inestable y pertenece al comportamiento no físico de la isoterma en la Figura 2.6b

(b) Los volúmenes globales del segmento CG estarán compuestos por una mezcla de líquido y vapor con volúmenes de líquido y vapor dados por los puntos C y G, respectivamente. El segmento DF tiene un comportamiento no físico y falla en cumplir el criterio de estabilidad mecánica. Los segmentos CD y FG cumplen con el criterio de estabilidad mecánica pero no minimizan la energía de Gibbs, tales estados son metaestables.

Figura 2.6: Isotherma estable del propano con la EdEPR a 347.63 K.

Donde la isoterma es triplemente valuada en el volumen, *el volumen más estable es aquel que minimiza la energía libre de Gibbs*. Esto implica que los valores de volumen más estables son los correspondientes al segmento HG, por ejemplo, y no los del segmento DC donde la energía libre de Gibbs es mayor (esos estados son metaestables) aún cuando satisfagan uno de los criterios de estabilidad, como se ilustra en la Figura 2.6a. En el punto único, G (o C), donde la curva de energía de Gibbs se interseca consigo misma, no solo ambos volúmenes correspondientes a los puntos G o C de la Figura 2.6a son igualmente estables, sino que tienen la misma

presión y la misma temperatura: estas son las condiciones de equilibrio de fases para un sistema monocomponente.

Continuando con el mismo criterio es fácil darse cuenta que a presiones mayores a las del punto C, los volúmenes estables provienen del otro extremo (CA) de la isoterma de la Figura 2.6b, que son los que minimizan la energía libre de Gibbs de la Figura 2.6a. Graficando los volúmenes que minimizan la energía libre de Gibbs se construye la isoterma estable de la Figura 2.6b donde los sistemas con volúmenes globales contenidos en la recta CG estarán constituidos por una mezcla de líquido y vapor. La proporción de líquido y vapor de tales sistemas dependerá de qué tan cerca o alejado esté el volumen global de la línea de líquido o de vapor.

El segmento ABC se encuentra en *fase líquida*; el segmento GHI, en *fase de vapor*; el segmento CG corresponde a un *equilibrio de fases*; y por último, el segmento DEF es una *región inestable*. Los segmentos que no violan la condición de estabilidad $\partial P/\partial v < 0$ pero que no minimizan la energía libre de Gibbs (como los segmentos CD y FG en la Figura 2.6a) se dice que son *metaestables*. Entonces en la Figura 2.6a se tiene una curva de líquido correspondiente a la línea ABCD, y una curva de vapor correspondiente a la línea IHFG.

El diagrama de fases se construye graficando los volúmenes (o densidades) de vapor y de líquido, y la presión correspondiente a distintas temperaturas. En la Figura 2.7 se muestra el diagrama de fases del propano con la densidad molar en el eje de las abscisas.

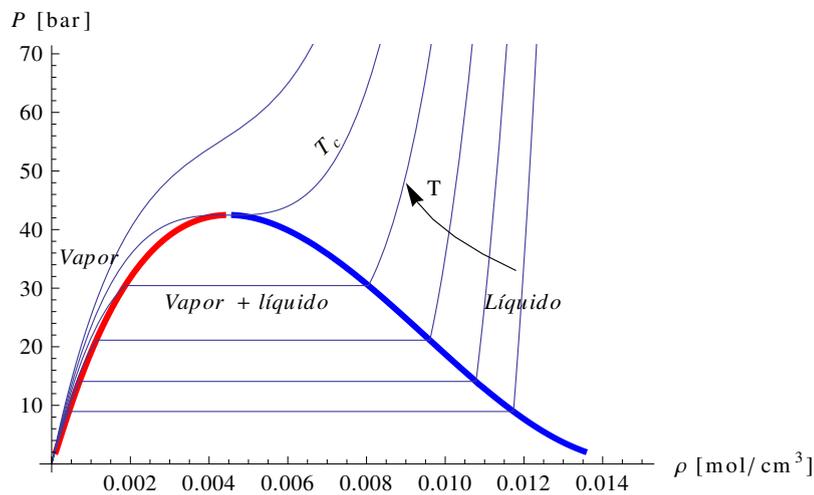


Figura 2.7: Diagrama de fases del propano con algunas isotermas. A temperaturas mayores que la crítica, T_c , las isotermas dejan de mostrar la región de inestabilidad.

2.5. Sistemas binarios

En un sistema de c componentes la forma diferencial de la energía interna es,

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad (2.42)$$

Para un sistema compuesto por p fases y c componentes, cada fase puede ser tratada como un subsistema con su propia función de energía interna que contribuye a la energía total del sistema completo [54]. Se utiliza el superíndice α para denotar las propiedades de la fase α .

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (2.43)$$

Cada fase del sistema heterogéneo tiene una relación como la de la ecuación 2.43 ².

Entonces, una propiedad extensiva, B , puede escribirse como la contribución de cada fase:

$$B_{\text{sis}} = B^I + B^{II} + \dots + B^\alpha + \dots + B^p = \sum_{\alpha=1}^p B^\alpha \quad (2.44)$$

Así, un cambio diferencial en el sistema se escribe como la sumatoria de cambios debido a cada fase en términos de diferenciales:

$$dB_{\text{sis}} = d\left(\sum_{\alpha=1}^p B^\alpha\right) = \sum_{\alpha=1}^p dB^\alpha \quad (2.45)$$

Por ejemplo, la energía interna de un sistema de p fases compuesto por c componentes se escribe como:

$$dU_{\text{sis}} = \sum_{\alpha=1}^p dU^\alpha = \sum_{\alpha=1}^p \left[T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \right] \quad (2.46)$$

²Para que esta ecuación sea válida es necesario asumir que las propiedades intensivas de la fase α son uniformes dentro del sistema. Esto es equivalente a suponer que cada fase del sistema está en equilibrio interno.

De este principio se derivan las bases para la descripción de sistemas multicomponentes heterogéneos y sus condiciones de equilibrio:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\alpha = \dots = T^p \quad (2.47)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\alpha = \dots = P^p \quad (2.48)$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^\alpha = \dots = \mu_1^p \quad (2.49)$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^\alpha = \dots = \mu_2^p \quad (2.50)$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\mu_c^I = \mu_c^{II} = \dots = \mu_c^\alpha = \dots = \mu_c^p \quad (2.51)$$

En la sección Sección 2.4 se demostró que el equilibrio entre dos fases en un sistema puro se tiene cuando una recta es tangente a dos puntos del potencial Helmholtz, simultáneamente. Para un sistema binario los grados de libertad aumentan en uno, de modo que el equilibrio de fases se alcanza cuando un *plano* es tangente a dos puntos de la superficie $f = f(T^*, v, x_1)$, y además yace por debajo de la superficie. Entonces, a una misma temperatura, se tiene una cantidad *infinita* de planos tangentes a la superficie f , y la proyección de las *líneas rectas* que “atan” a los puntos a los que son tangentes forman el diagrama de fases $v - x_1$ a temperatura constante.

En términos de la función de soporte, el formalismo sigue siendo el mismo, sólo aumentan los grados de libertad del sistema. Dada una:

$$D : X \subset \mathbb{R}^c \rightarrow \mathbb{R} \quad \text{se requiere que} \quad D(\mathbf{z}; T^*, \mathbf{x}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{x} \in X \quad (2.52)$$

Aquí, X es el dominio del potencial de Helmholtz, y D se maneja a temperatura constante. \mathbf{x} es el conjunto de las variables naturales de f a excepción de la temperatura, o sea, $\mathbf{x} = \{v, x_1, x_2, \dots, x_{c-1}\}$, y c es el número de componentes. En este contexto el superíndice $*$ denota una cantidad constante, así que $\mathbf{z} = \mathbf{x}^* = \{v^*, x_1^*, x_2^*, \dots, x_{c-1}^*\}$ indica una cantidad fija que, a través del plano tangente a f en $f^* = f(T^*, \mathbf{z})$, define una función de soporte $D(\mathbf{z}; T^*, \mathbf{x})$. De esta forma, a una temperatura fija, la fase de composición \mathbf{z} es globalmente estable si se cumple la expresión (2.52). Comenzando con una \mathbf{z} supuesta, iterativamente se utiliza la inecuación (2.52) para encontrar las propiedades de coexistencia de vapor y líquido, \mathbf{x}^v y \mathbf{x}^l , de tal forma que la expresión

se satisfaga y que además \mathbf{z} quede contenida en la *tie-line* (coexistencia de dos fases). Para el problema de dos componentes, $\mathbf{x} = \{v, x_1\}$.

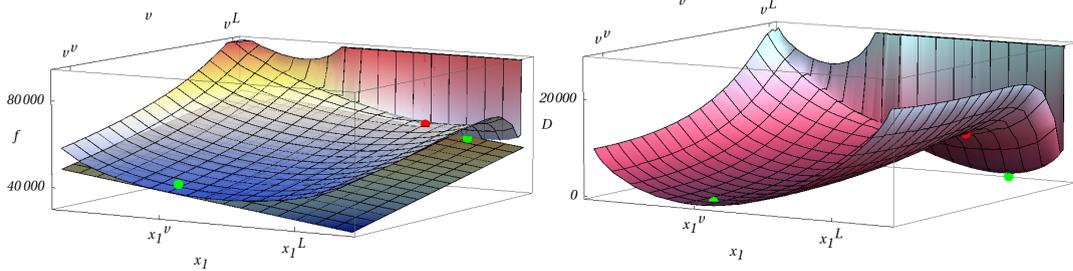
De la ecuación general de un plano tangente, L , a una superficie cualquiera $h(x, y)$ en el punto (a, b)

$$L(x, y) = h_x(a, b)(x - a) + h_y(a, b)(y - b) + h(a, b) \quad (2.53)$$

la ecuación de la función de soporte para una mezcla binaria está dada por la ecuación (2.54). Como es usual, el asterisco significa una propiedad fija evaluada en $\mathbf{z} = (v^*, x_1^*)$ a la temperatura T^* .

$$D(\mathbf{z}; T^*, \mathbf{x}) = f + P^*(v - v^*) - (\mu_1^* - \mu_2^*)(x_1 - x_1^*) - f^*. \quad (2.54)$$

En la Figura 2.8a se muestra la energía libre de Helmholtz con la \mathbf{z} supuesta una vez hallados los puntos de líquido y vapor. Se puede apreciar que la superficie queda por arriba del plano que contiene y que es tangente a los dos puntos de equilibrio. Esto se aprecia aún mejor en la Figura 2.8b graficando la función de soporte, D , definida con un punto de equilibrio y con la primera \mathbf{z} supuesta. Es fácil ver que en los puntos de equilibrio, $D(\mathbf{z}; T^*, v_l, x_1^l) = D(\mathbf{z}; T^*, v_v, x_1^v) = 0$.



(a) El plano tangente a dos puntos de equilibrio vapor-líquido (verdes) para una \mathbf{z} dada (rojo). En el equilibrio, toda la superficie f queda por arriba de los planos que le son tangentes.

(b) La función de soporte $D(\mathbf{z}; T^*, v, x_1)$ junto a sus dos puntos de equilibrio vapor-líquido (verdes) para la \mathbf{z} dada (rojo). En el EVL, D tiene dos mínimos iguales a cero, entonces ambos puntos son igualmente estables.

Figura 2.8: Sistema CO_2 /propano a 273.15 K una vez hallados los puntos de equilibrio vapor-líquido.

La Figura 2.9 es una gráfica de contorno de la función de soporte donde se muestra cómo el punto \mathbf{z} está *contenido* en la proyección de la recta que une a los puntos de equilibrio vapor-líquido (v_l, x_1^l) y (v_v, x_1^v) . Todo esto para un sistema CO_2 /propano a una temperatura de 273.15 K.

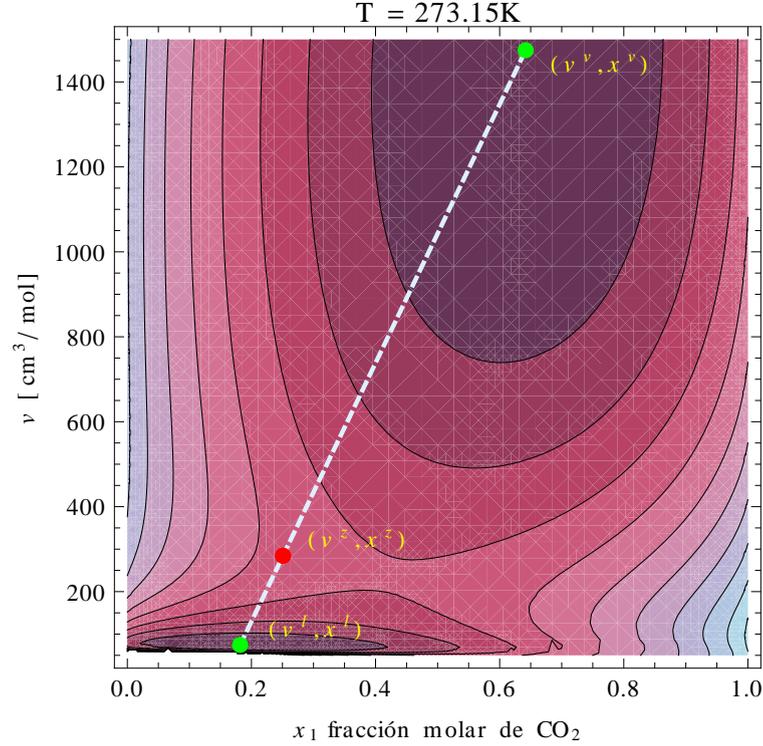


Figura 2.9: Gráfica de contorno de la función de soporte del sistema CO_2 /propano (Figura 2.8b) con la proyección de los puntos de equilibrio vapor-líquido en el plano $v-x_1$. El punto \mathbf{z} está contenido en la línea segmentada que ata a los puntos de EVL. La rápida variación de la función de soporte en la región de líquido contrasta con la suavidad de la misma en la región de vapor, esto provoca dificultades numéricas en el cálculo de EVL.

El diagrama de fases en el espacio $v-x_1$ se construye con varias *tie-lines* que unen a los puntos de equilibrio vapor-líquido como la que se muestra en la Figura 2.9. Las *tie-lines* sólo existen dentro de la región de concavidad del potencial de Helmholtz respecto al plano $v-x_1$ que es la región donde no se satisfacen las condiciones de estabilidad termodinámica. Entonces, el diagrama de fases se obtiene dando varias \mathbf{z} 's dentro de la región de concavidad y resolviendo las ecuaciones de equilibrio (2.47) a (2.51) además de una ecuación que involucre a \mathbf{z} a estar contenida en la *tie-line*.

La región de líquido en el espacio $v-x_1$ suele tener variaciones muy pronunciadas en comparación con la región de vapor que es mucho más “suave” como se observa en la Figura 2.9. Esta asimetría provoca dificultades numéricas en los cálculos de EVL. Por tanto, en el problema de EVL de este trabajo se utilizó el enfoque de “termodinámica isocórica” propuesto por Quiñones-Cisneros y Deiters [55] que replantea el potencial de Helmholtz y la función de soporte de una manera más simétrica además de que reduce el problema de EVL a un problema unidimensional aún en mezclas.

En lugar de manejar el potencial de Helmholtz con sus variables naturales $\{v, x_1, \dots, x_{c-1}\}$, se introducen las densidades de los componentes como variables principales del potencial con la restricción $\sum_i \rho_i = \text{constante}$:

$$\rho_i = \frac{N_i}{V} = \frac{x_i}{v} \quad (2.55)$$

$$\Psi = \frac{F}{V} = \frac{f}{v} \quad (2.56)$$

donde ρ_i es la densidad o concentración del componente i , y Ψ es la densidad de energía de Helmholtz la cual se trata como potencial principal. Pasar a las variables naturales usuales se hace a través de

$$\rho = \sum_i \rho_i = \frac{1}{v} \quad (2.57)$$

$$x_i = \frac{\rho_i}{\rho}. \quad (2.58)$$

Ya que $v = \text{constante}$, $-P dv = 0$, y la diferencial de la densidad de energía de Helmholtz queda:

$$d\Psi \equiv d\left(\frac{F}{V}\right) = -\frac{s}{v} dT + \sum_i^c \mu_i d\rho_i \quad (2.59)$$

donde s es la entropía molar. Así, ρ_i son las variables naturales de Ψ , y los potenciales químicos se escriben como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \rho_i} \right)_{V, T, \{\rho_{j \neq i}\}} \quad i = 1, \dots, c. \quad (2.60)$$

Por lo tanto, utilizando notación vectorial, la función de soporte de Ψ en un punto fijo, $\mathbf{z} = \{\rho_1^*, \dots, \rho_c^*\}$, se puede escribir como

$$D(\mathbf{z}; T^*, \boldsymbol{\rho}) = \Psi(T^*, \boldsymbol{\rho}) - \nabla \Psi^* \cdot (\boldsymbol{\rho} - \mathbf{z}) - \Psi^* \quad (2.61)$$

$$D(\mathbf{z}; T^*, \boldsymbol{\rho}) = \Psi(T^*, \boldsymbol{\rho}) - \sum_i^c \mu_i^* (\rho_i - \rho_i^*) - \Psi^*.$$

donde Ψ^* y μ_i^* son la densidad de energía de Helmholtz y el potencial químico, respectivamente, ambos evaluados en $\mathbf{z} = \boldsymbol{\rho}^*$. Hay que decir que ambas funciones de soporte (2.61) y (2.54) son equivalentes dado que se puede pasar de la representación Ψ a la representación f (y viceversa) con las ecuaciones (2.55) a (2.58).

Por otra parte, es posible demostrar que los criterios de estabilidad pueden basarse en los valores propios de la matriz hessiana, \mathbf{H} , de la función de soporte [56]. La interpretación geométrica es que la matriz hessiana de D , expresada en términos de las densidades $\boldsymbol{\rho}$, representa la curvatura local de la superficie: los valores propios de \mathbf{H} representan las principales curvaturas en la dirección de sus vectores propios asociados. En consecuencia, para una fase dada de composición \mathbf{z} , la fase es globalmente estable o al menos metaestable si la curvatura local de D en \mathbf{z} es convexa lo cual implica que todos los valores propios de \mathbf{H} en $D(\mathbf{z}; T^*, \mathbf{z})$ son positivos. Por el contrario, si la fase \mathbf{z} dada es inestable, entonces la matriz hessiana de $D(\mathbf{z}; T^*, \mathbf{z})$ es cóncava y tiene al menos un valor propio negativo.

Con el criterio de estabilidad de la matriz hessiana en $D(\mathbf{z})$ no sólo se puede asegurar que \mathbf{z} esté en una región inestable y por tanto de coexistencia de fases, sino que siguiendo la dirección del vector propio \mathbf{u} asociado al valor propio más negativo, λ , se sigue la dirección de la mayor curvatura de la función D . Así, se puede establecer la ecuación vectorial de una recta $\mathbf{P}(s)$ que pase por \mathbf{z} y sea paralela al vector \mathbf{u} .

$$\mathbf{P}(s) = \mathbf{u}s + \mathbf{z} \quad (2.62)$$

donde s es un escalar con el mismo orden de magnitud que el vector de densidades fijas, \mathbf{z} , suponiendo que \mathbf{u} es ya un vector unitario. Evaluando la función de soporte a lo largo de la mayor curvatura, es decir, a lo largo de la recta $\mathbf{P}(s)$, es posible encontrar dos mínimos de D en la región de líquido y vapor que sirven como una aproximación razonable para resolver numéricamente el sistema de ecuaciones de equilibrio (2.47) a (2.51) que generalmente no son lineales. Hay que notar que evaluar la función de soporte a lo largo de la mayor curvatura sólo depende del escalar s de la ecuación (2.62) lo cual implica que el problema de equilibrio termodinámico, es decir, minimizar $D(\mathbf{z})$, se reduce a un problema unidimensional, $D(\mathbf{P}(s)) = D(s)$ aún en sistemas multicomponentes. Esto se muestra en la Figura 2.10.

La Figura 2.11 es una gráfica de contorno de la función de soporte para la \mathbf{z} dada con la proyección de los puntos de equilibrio y los mínimos en la dirección de mayor curvatura. En la figura es más fácil notar cómo los vectores \mathbf{u} y $-\mathbf{u}$ apuntan a las regiones de concavidad donde se encuentran los puntos de EVL. Entonces, los diagramas de fases se obtienen iterativamente dando varias \mathbf{z} en la región de inestabilidad de Ψ , es decir, con al menos un valor propio negativo de la matriz hessiana en \mathbf{z} , encontrando los mínimos en la dirección de mayor curvatura, y utilizando tales puntos

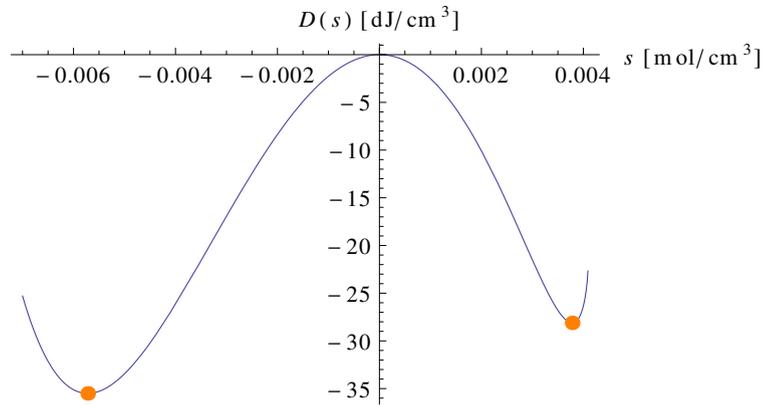


Figura 2.10: La función de soporte evaluada en la dirección de mayor curvatura. Ya que el vector propio asociado al menor valor propio de la matriz hessiana en $D(\mathbf{z})$ apunta en la dirección de la mayor curvatura, evaluar $D(s)$ con $s > 0$ hará que eventualmente se llegué al “valle” correspondiente a alguna fase, generalmente la de vapor. Por el contrario, $s < 0$ envía a la región de la otra fase de coexistencia. En ambos valles de la función $D(s)$ es posible encontrar dos mínimos que son una buena primera aproximación para resolver numéricamente el sistema de ecuaciones de equilibrio termodinámico.

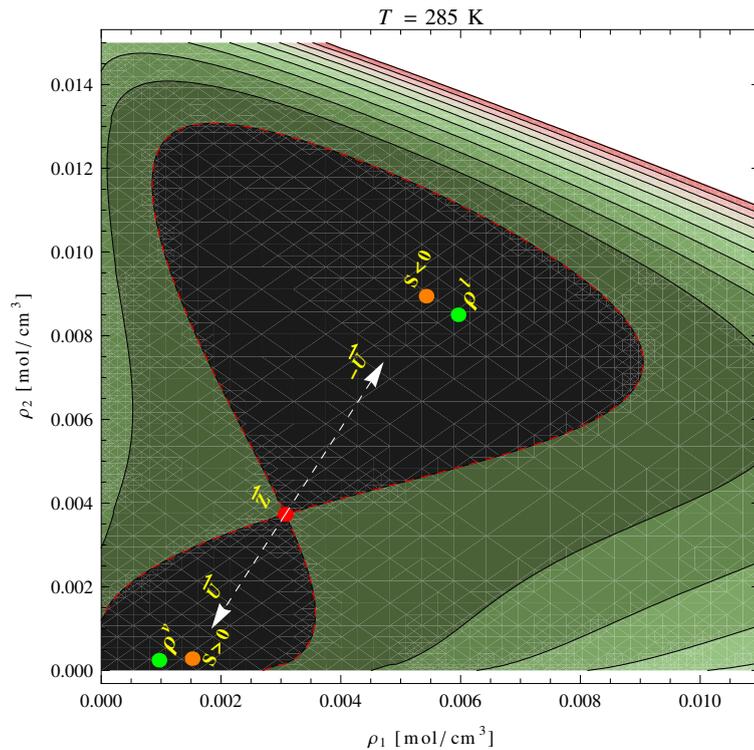


Figura 2.11: Gráfica de contorno de la función de soporte con los puntos de equilibrio vapor-líquido (verdes), el punto \mathbf{z} (rojo), el vector propio \mathbf{u} , y la proyección de los dos mínimos de la Figura 2.10 (anaranjados). Nótese la cercanía de los puntos de equilibrio con los mínimos encontrados en la dirección del vector \mathbf{u} y $-\mathbf{u}$. También hay que notar que el espacio $\rho_1-\rho_2$ es más simétrico en comparación con el espacio $v-x_1$. La escala de colores indican la “altura” o valor de la función de soporte: los colores claros son valores altos, y los colores oscuros significan valores bajos.

como primera aproximación para resolver numéricamente el sistema de ecuaciones de equilibrio. Implementando este método se obtuvieron los diagramas de fases en los espacios ρ_2 - ρ_1 y P - x_1 para los sistemas binarios CO_2 /propano y CO_2 /decano a dos distintas temperaturas. La Tabla A.8 en el apéndice A presenta los parámetros de interacción binaria utilizados en los sistemas CO_2 /decano y CO_2 /propano.

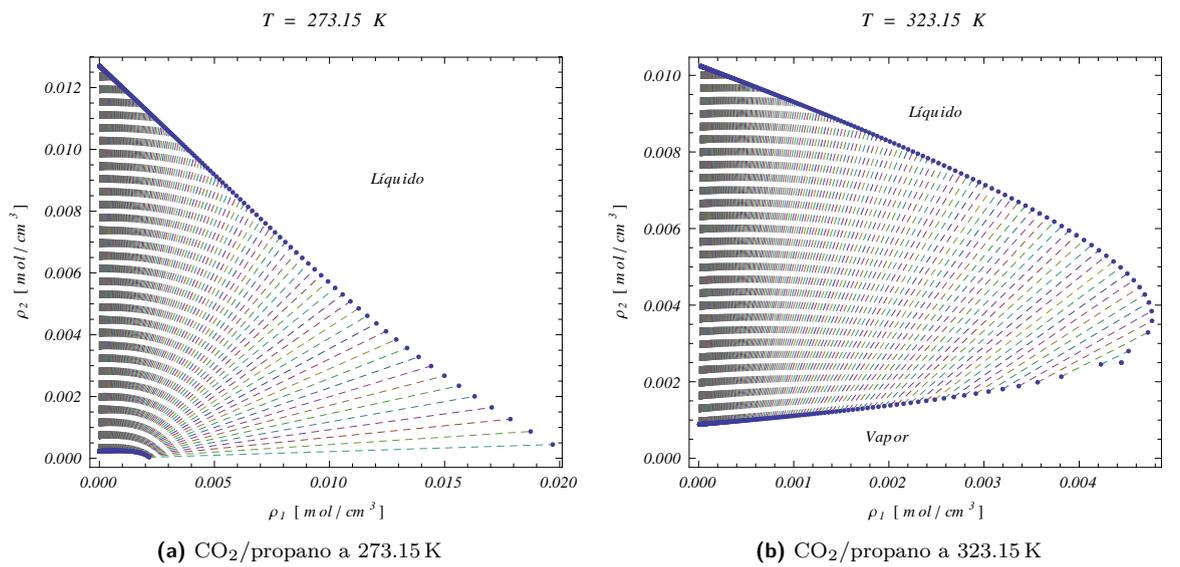


Figura 2.12: Diagrama de fases de una mezcla de CO_2 /propano.

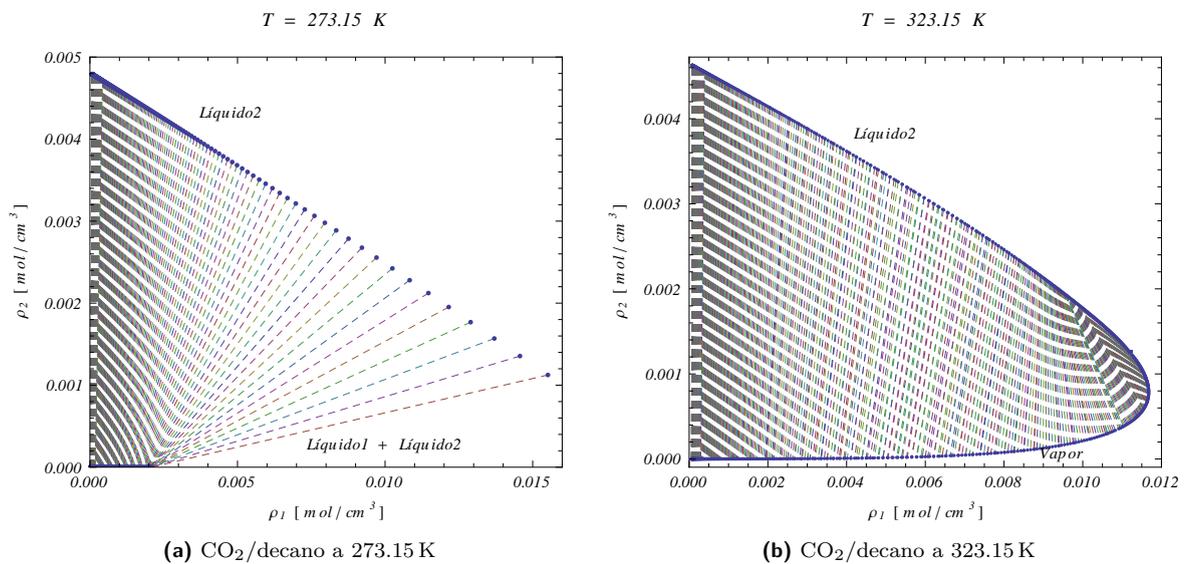


Figura 2.13: Diagrama de fases de una mezcla de CO_2 /decano.

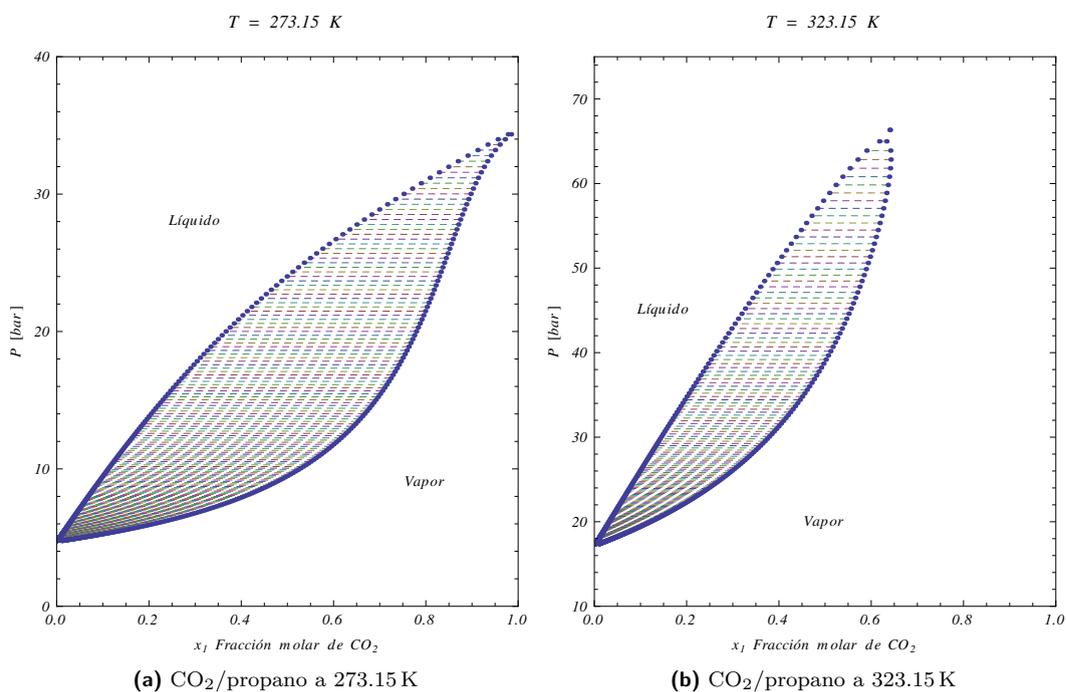


Figura 2.14: Diagrama de fases de una mezcla de CO₂/propano.

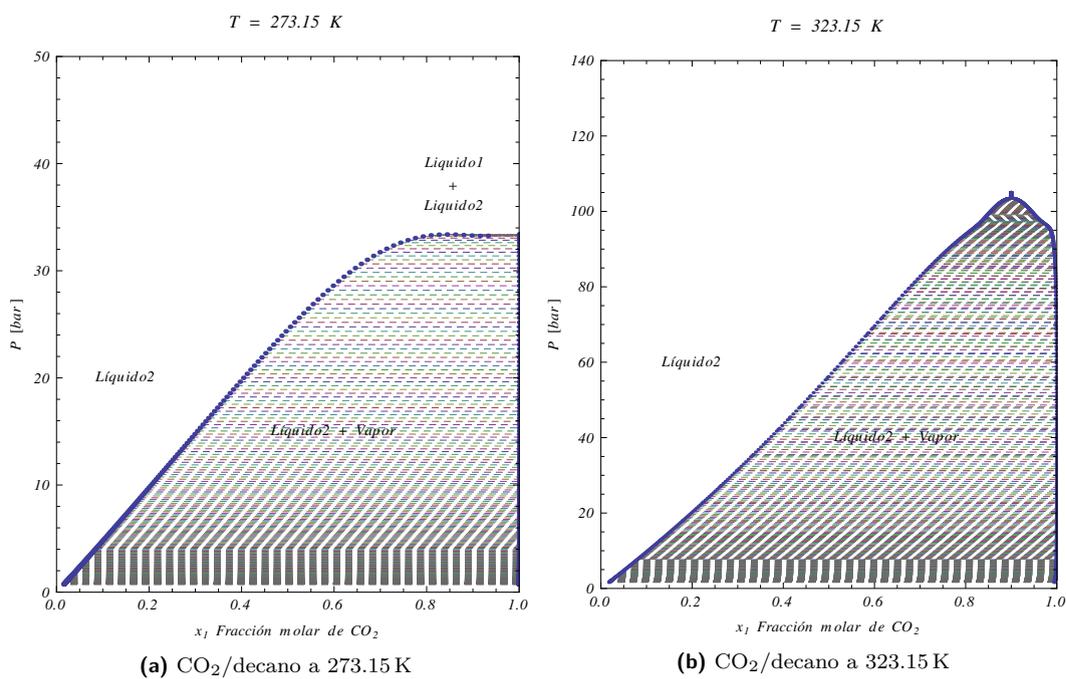


Figura 2.15: Diagrama de fases de una mezcla de CO₂/decano.

2.6. Tensión superficial

2.6.1. Definición mecánica

Desde un punto de vista mecánico, la tensión superficial puede interpretarse como una fuerza actuando paralelamente a una superficie. La definición mecánica de la tensión superficial parte del enfoque que dio Gibbs a una interfase donde considera que dos fases están delimitadas por un plano de volumen y espesor nulos [57] (Figura 2.16).

Considérese un sistema puro heterogéneo confinado en un cubo de lado l y con área en la sección transversal $A = l^2$. Las dos fases están separadas por un *plano horizontal*, y el marco de referencia de la altura z se ubica a la altura media del cubo. La presión en cualquier región homogénea es la cantidad escalar P , pero cerca de la interfase la presión es un tensor (el negativo del tensor de esfuerzos) dado que sus componentes tangenciales (que son paralelas al plano de la interfase) incluyen la tensión de la superficie, y por lo tanto difieren de la componente normal [58]. La estabilidad mecánica requiere que la divergencia del tensor sea cero en cualquier parte del fluido.

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = \mathbf{0}. \quad (2.63)$$

La simetría de la superficie requiere que \mathbf{P} sea un tensor diagonal

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_x \mathbf{e}_x P_{xx}(\mathbf{r}) + \mathbf{e}_y \mathbf{e}_y P_{yy}(\mathbf{r}) + \mathbf{e}_z \mathbf{e}_z P_{zz}(\mathbf{r}) \quad (2.64)$$

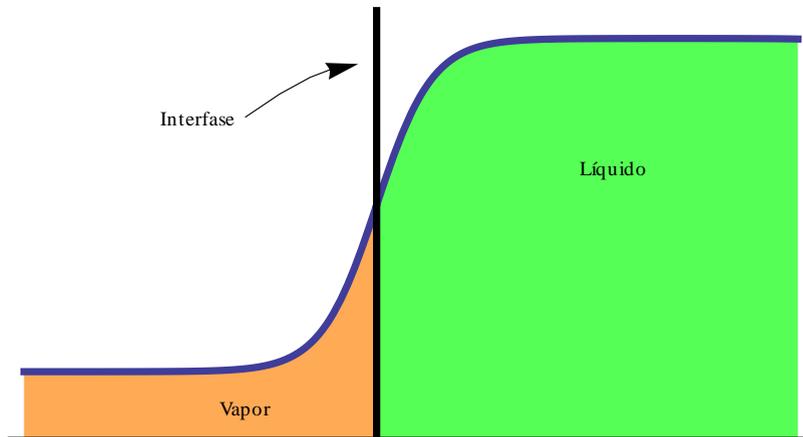


Figura 2.16: La división de entre fases está definida por un plano de cero espesor y volumen.

con

$$P_{xx}(\mathbf{r}) = P_{yy}(\mathbf{r})$$

donde \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , y \mathbf{e}_z son vectores unitarios en la dirección x , y , y z , respectivamente. Sustituir la ecuación (2.64) en la ecuación (2.63) indica que P_{xx} y P_{yy} son funciones sólo de z , y que P_{zz} es constante:

$$P_{xx}(z) = P_{yy}(z) = P_T(z) \quad P_{zz}(z) = P_N(z) = P \quad (2.65)$$

donde P_N y P_T son las componentes normal y tangencial de la presión, respecto al plano de la interfase.

Si una pared lateral del cubo se desplaza isotérmica y reversiblemente de tal forma que su área se incrementa δA , entonces el trabajo tangencial que se realiza sobre el sistema es

$$\delta W_T = -\delta A \int_{-l/2}^{l/2} P_T(z) dz. \quad (2.66)$$

Por otra parte, un desplazamiento similar en la cara base o superior del cubo de magnitud $\delta A/l$ para mantener el volumen constante también requiere trabajo, pero esta vez normal a la superficie:

$$\delta W_N = A \frac{\delta A}{l} P = lP \delta A. \quad (2.67)$$

Así, el trabajo total del sistema y en consecuencia el incremento de energía libre de Helmholtz es

$$\delta F = \delta W_T + \delta W_N = \delta A \int_{-\infty}^{\infty} [P - P_T(z)] dz. \quad (2.68)$$

Los límites de integración en la ecuación anterior bien pueden tomarse de menos infinito a infinito ya que $P_T(z)$ difiere de P sólo en regiones muy cercanas a la interfase. Identificando términos de acuerdo a la definición termodinámica de tensión superficial (energía necesaria para incrementar el área en una unidad) a temperatura, volumen, y número de moles constantes

$$\delta W = \gamma \delta A, \quad (2.69)$$

la integral de la ecuación (2.68) es la tensión superficial

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P - P_T(z)] dz. \quad (2.70)$$

La ecuación anterior comúnmente se conoce como la *definición mecánica* de la tensión superficial. Si se pudiese definir una función local $P_T(z)$ entonces, por medio de argumentos puramente mecánicos, la integral a través de la interfase se relaciona con la tensión superficial. Sin embargo, no debe considerarse una definición de γ de la forma en la que la ecuación (2.69) lo es hasta que se encuentre una forma satisfactoria de definir $P_T(z)$. Por ejemplo, Kirkwood y Buff, basados en la definición mecánica, obtienen una teoría mecánico estadística que relaciona la tensión superficial con el potencial de fuerzas intermoleculares pares, y con funciones de distribución molecular [59].

2.6.2. El modelo de fricción en fluidos puros

El modelo de fricción planteado por Quiñones–Cisneros *et al.* se propuso originalmente como una forma de relacionar directamente la viscosidad con conceptos básicos de mecánica clásica y de termodinámica [60]. En el citado trabajo se establece una relación de la viscosidad con los términos de repulsión y atracción de la presión de van der Waals a través de una analogía con la ley de fricción de Amontons–Coulomb. Para modelar la tensión superficial en sistemas puros se utiliza el mismo enfoque [1], pero esta vez tomando como punto de partida la definición mecánica de la tensión superficial dada por la ecuación (2.71),

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P_N - P_T] dz \quad (2.71)$$

donde P_N y P_T son la componente normal y tangencial de la presión en la interfase vapor–líquido.

Para una interfase simétrica y de dos dimensiones, el tensor de esfuerzos \mathbf{T} que actúa sobre ella se puede definir en términos de los esfuerzos principales σ_1 y σ_2 ,

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 \\ 0 & \sigma_2 \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

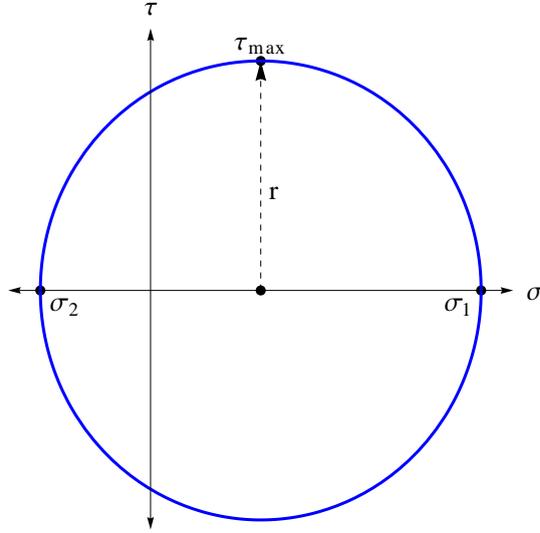


Figura 2.17: El círculo de Mohr para un sistema de dos dimensiones.

donde $\sigma_1 = -P_N$ y $\sigma_2 = -P_T$. El tensor de la ecuación (2.72) es el resultado de realizar una rotación simple de coordenadas sobre el marco de referencia inicial arbitrario (como un sistema cartesiano) de tal forma que el tensor de esfuerzos sólo tenga componentes sobre la diagonal principal. En el marco de referencia inicial, el tensor de esfuerzos podría contener componentes de corte (*shear*), τ , que pueden relacionarse gráficamente con los esfuerzos principales a través del círculo de Mohr (Figura 2.17), donde el máximo esfuerzo de corte sobre el sistema lo da el radio del círculo.

Así, en términos de los esfuerzos principales,

$$\tau_{\max} = r = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad (2.73)$$

$$\tau = \frac{P_T - P_N}{2} \quad (2.74)$$

donde τ siempre denotará el esfuerzo de corte máximo τ_{\max} . Sustituyendo en (2.71) se tiene una relación entre el esfuerzo de corte máximo y la tensión superficial

$$\gamma = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \tau dz. \quad (2.75)$$

Por otra parte, la ley de fricción de Amontons–Coulomb establece una relación entre el esfuerzo de corte τ y el esfuerzo normal σ a través de una expansión en series

de Taylor,

$$\tau = \sum_{i=0}^n \mu_i \sigma^i \quad (2.76)$$

truncando la serie a primer orden y poniendo $\mu_0 = 0$ para una condición de cero fricción bajo cero esfuerzo, se obtiene la ley de fricción de Amontons–Coulomb clásica

$$\tau = \kappa \sigma \quad (2.77)$$

donde κ es una constante de fricción.

La conexión del modelo con la termodinámica se hace a través de una ecuación de estado de tipo van der Waals que muestre una región de inestabilidad en la región de dos fases similar al comportamiento estudiado en la Sección 2.4 (como una ecuación cúbica). Entonces, para una presión, el cálculo de densidades de equilibrio da tres raíces de la ecuación cúbica: la densidad de líquido, la de vapor, y la densidad de una región inestable. Otras ecuaciones de estado no pueden utilizarse en este modelo debido a su comportamiento no físico en la región de dos fases.

El equilibrio mecánico requiere que el esfuerzo normal a la interfase, P_N , sea constante en la interfase y que además iguale a la presión de equilibrio. Así, el modelo propuesto por Quiñones–Cisneros se basa en el esfuerzo normal σ que resulta de la diferencia de la presión termodinámica local P definida en los puntos contenidos entre las densidades de equilibrio (ver la Figura 2.6b) y la presión de vapor P_N , esto es

$$\sigma = P - P_N. \quad (2.78)$$

Sustituyendo la ecuación (2.78) en (2.77) da

$$\tau = \kappa(P - P_N) \quad (2.79)$$

con esta forma el modelo satisface la condición de $\tau = 0$ afuera de la región de la interfase donde el tensor de esfuerzos se vuelve isótropo.

Además, si se tiene un perfil de densidades en la interfase $z = z(\rho)$, los límites de integración de la ecuación (2.75) pueden escribirse en términos de las densidades de equilibrio:

$$\gamma = -2 \int_{\rho_{\text{liq}}}^{\rho_{\text{vap}}} \tau \frac{dz}{d\rho} d\rho. \quad (2.80)$$

Luego, la integral puede resolverse sustituyendo (2.79) en (2.80) y aplicando el teorema del valor medio en la forma integral

$$\gamma = 2\kappa(P_m - P_N) \left. \frac{dz}{d\rho} \right|_{\rho_m} (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) \quad (2.81)$$

donde $P_m = P(\rho_m)$ y $dz/d\rho|_{\rho_m}$ son la presión termodinámica y el gradiente del perfil de densidad evaluados en la densidad promedio ρ_m con $\rho_{\text{vap}} < \rho_m < \rho_{\text{liq}}$.

El modelo de fricción para la tensión superficial se complementa con un modelo tangente hiperbólico para el perfil de densidades que ha sido ampliamente usado en la literatura. Ver por ejemplo las referencias [61] y [62].

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_{\text{liq}} + \rho_{\text{vap}}) - \frac{1}{2}(\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}}) \tanh\left(\frac{2z}{t}\right) \quad (2.82)$$

donde z es la coordenada perpendicular a la de la interfase vapor-líquido centrada en el origen, y t es el espesor de la interfase. Así, despejando z de 2.82 y derivando

$$z = \frac{1}{4}t \ln\left(\frac{\rho - \rho_{\text{liq}}}{\rho_{\text{vap}} - \rho}\right) \quad (2.83)$$

$$\frac{dz}{d\rho} = \frac{t(\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}})}{4(\rho - \rho_{\text{liq}})(\rho - \rho_{\text{vap}})} \quad (2.84)$$

y sustituyendo (2.84) en (2.81) lleva a

$$\gamma = \frac{\kappa t (P_m - P_N) (\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{vap}})^2}{2(\rho_m - \rho_{\text{liq}})(\rho_m - \rho_{\text{vap}})}. \quad (2.85)$$

La ecuación (2.85) representa el modelo de fricción fundamental para la tensión superficial. Aunque el modelo aún depende del espesor t de la interfase, éste puede obtenerse a partir de ajustes con datos de simulación molecular.

En este punto hay que hacer una aclaración: el modelo de fricción para la tensión superficial en fluidos puros sólo se revisó aquí como referencia, y ninguna de las ecuaciones de esta sección tomaron parte en los cálculos de este trabajo.

CAPÍTULO 3

Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación computacional que intenta obtener resultados exactos ¹ a problemas mecánico-estadísticos que no pueden resolverse analíticamente sin hacer aproximaciones idealizadas. La técnica se basa en seguir la evolución en el tiempo de un sistema de partículas resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton, y así poder medir propiedades dependientes del tiempo.

Entonces, en contraste con el método Monte Carlo, la DM es una técnica determinista, esto es, dadas unas condiciones iniciales (posiciones y velocidades) la evolución en el tiempo del sistema está, *en principio*, determinada. Sin embargo, se sabe muy bien que la dinámica molecular (y en general el problema de N-cuerpos) muestra una sensibilidad exponencial aún a la más mínima perturbación. Esto implica que las trayectorias son sensibles al método de integración y hasta en la aritmética de punto flotante, por lo que no puede esperarse que un mismo programa de DM dé *exactamente* el mismo resultado cuando se ejecuta en computadoras de diseño diferente. Aún así, la DM rara vez está interesada con las trayectorias exactas de las partículas ya que no hay una cantidad con significado físico que dependa tan sólo de las trayectorias. En su lugar, las cantidades de interés son los promedios estadísticos calculados mediante el muestreo en cada paso de integración de las ecuaciones.

¹Se utiliza la palabra «exactos» en el sentido de que los resultados obtenidos con DM se acercan más a resultados reales que los obtenidos con modelos analíticos idealizados. De hecho el problema de N cuerpos no tiene solución analítica para $N > 3$.

En la forma más simple de un problema de dinámica molecular —aquel compuesto de partículas sin estructura— apenas se va más allá de la segunda ley de Newton. En cambio, para tratar moléculas rígidas se necesitan las ecuaciones de Euler, quizás en términos de cuaterniones de Hamilton. Las moléculas que tienen grados de libertad pero que están sujetas a restricciones internas podrían involucrar el método de Lagrange para manejar restricciones geométricas en las ecuaciones dinámicas. En cualquier caso, la dinámica molecular tiene poca inclusión con modelos no clásicos: estudia fenómenos donde no se observan efectos relativistas, y los efectos cuánticos pueden agregarse como correcciones semiclásicas si es necesario. Esta “restricción” no disminuye el poder y la efectividad del método.

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas en dinámica molecular empleadas en este trabajo para simular el comportamiento de un sistema binario de cadenas compuestas por esferas de Lennard-Jones con enlaces flexibles.

3.1. Ecuaciones de movimiento e interacciones

Dado un sistema de N partículas con sus condiciones iniciales, la interacción entre éstas está determinada por un potencial intermolecular

$$U_{\text{inter}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \dots \quad (3.1)$$

donde u_1 representa un potencial externo aplicado al sistema o los efectos de las paredes del contenedor; este término usualmente se desprecia para simulaciones totalmente periódicas de sistemas globales. También es común concentrarse en las interacciones pares y despreciar las interacciones ternarias y de mayor orden [63]. Entonces las ecuaciones de Newton son,

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (3.2)$$

$$m \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\vec{\nabla}U \approx -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \quad (3.3)$$

Aquí, m es la masa de una partícula del sistema; \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i y \mathbf{F}_i son la posición, la velocidad y la fuerza total de la partícula i , respectivamente. Las ecuaciones anteriores son un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden donde las fuerzas \mathbf{F}_i deben

ser evaluadas en cada paso de integración. Esto se hace utilizando la derivada del potencial U . En dinámica molecular, la evaluación de las fuerzas entre las partículas ocupa la mayor parte del tiempo de cómputo. En cada paso, el tiempo de cálculo de las fuerzas es proporcional a N^2 , sin embargo, se pueden utilizar algunas técnicas para reducir el costo computacional de N^2 a $N^{3/2}$ (lista de vecinos) o a N (lista de celda) [64].

Además de un potencial intermolecular, las partículas de una misma cadena tienen un potencial de enlace. Entonces, el potencial total es la suma de las interacciones pares más el potencial de enlace:

$$U = U_{inter} + U_{enlace} = \sum_i \sum_{j>i} U_{inter}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_e U_{enlace}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.4)$$

En la ecuación (3.4) el índice e del segundo término indica que la sumatoria corre sólo en las partículas i y j que están enlazadas. En este trabajo se utilizó el potencial de Lennard-Jones 12-6 (LJ) como potencial intermolecular o de no enlace, y un potencial armónico para modelar las interacciones intramoleculares o de enlace. Así pues, el potencial LJ toma en cuenta las interacciones intermoleculares e intramoleculares de *partículas no enlazadas* (ver la Figura 3.1).

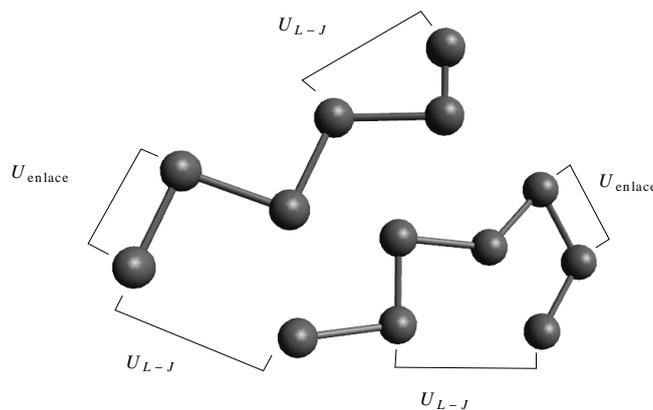


Figura 3.1: Cadenas flexibles de Lennard-Jones. Las partículas pueden experimentar interacciones LJ inter e intramoleculares.

Las interacciones LJ tienen la forma

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

$$\mathbf{F}_{LJ}(r_{ij}) = -\frac{48\epsilon}{r_{ij}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.6)$$

mientras que las interacciones de enlace son

$$U_e(r_{ij}) = \frac{1}{2}k (r_{ij} - l)^2 \quad (3.7)$$

$$\mathbf{F}_e(r_{ij}) = -k (r_{ij} - l) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.8)$$

donde, $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ y $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/r_{ij}$ son la distancia escalar de i a j , y el vector unitario de i a j , respectivamente.

Los parámetros σ y ϵ son dependientes del sistema. σ es la distancia a la que el potencial intermolecular se hace cero; ϵ es el valor mínimo del potencial (*well depth*), y es una medida de cuan intensa es la atracción entre dos partículas. Para este estudio se utilizaron los parámetros del argón que se muestran en la Tabla 3.1. La Figura 3.2 muestra las interacciones LJ en unidades reducidas. El término r^{-12} , que domina a distancias cortas, es el que modela la repulsión entre los átomos cuando se acercan demasiado. Su origen físico está relacionado con el principio de Pauli: cuando las funciones de onda comienzan a traslaparse, la energía del sistema aumenta abruptamente [65]. El término r^{-6} domina a largas distancias, y constituye la parte atractiva del potencial que se origina en las fuerzas de van der Waals debido a interacciones dipolares.

Los parámetros k y l de las ecuaciones (3.7) y (3.8) son la constante de resorte en el potencial armónico, y la longitud del enlace entre los átomos de las cadenas, respectivamente. Aquí se utilizaron los valores propuestos por Johnson *et al.* [66] que también se muestran en la Tabla 3.1. De acuerdo a su estudio, las simulaciones realizadas con valores de k más grandes dieron los mismos resultados, indicando que se alcanzó el límite en k y que las cadenas representan eficazmente cadenas flexibles con enlaces de longitud σ .

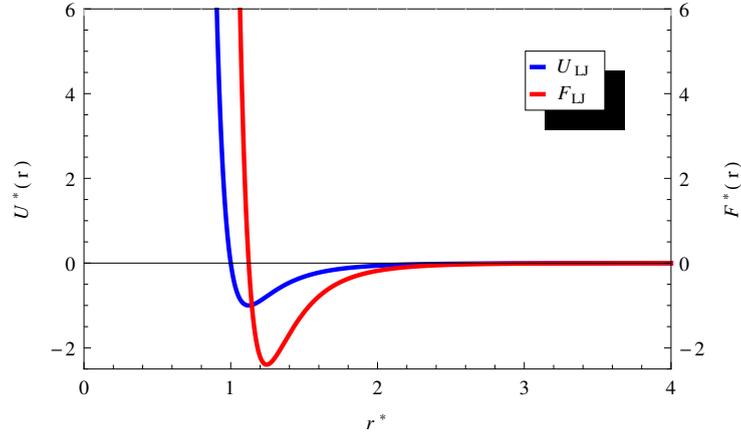


Figura 3.2: Potencial(azul) y fuerza(rojo) de Lennard-Jones en unidades reducidas.

Tabla 3.1: Parámetros LJ del Ar. k_b y N_{Av} son la constante de Boltzmann y el número de Avogadro, respectivamente.

Parámetro	Valor
σ	3.405×10^{-10} [m]
ϵ	$119.8 k_b$ [J]
m	$39.948/N_{Av}$ [g]
k	$3000 \epsilon/\sigma^2$ [J m^{-2}]
l	σ [m]

La fuerza de LJ se simplifica aún más ignorando la parte atractiva para distancias mayores a un *radio de corte*, r_c .

$$\mathbf{F}_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} -\frac{48\epsilon}{r_{ij}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} & r_{ij} < r_c, \\ \mathbf{0} & r_{ij} \geq r_c. \end{cases} \quad (3.9)$$

En la literatura, a un modelo de interacciones truncadas como el de la ecuación (3.9) se conoce como truncamiento simple (TS). El modelo TS puede aplicarse tanto al potencial de interacción U como a la fuerza de interacción F . En dinámica molecular lo más común es utilizar un modelo de fuerzas TS, mientras que en Monte Carlo (MC) se trabaja con un modelo de potencial TS. Ambos modelos de fuerzas y potencial TS *no* son equivalentes, como lo hicieron notar Trokhymchuk y Alejandre [22]. Más bien, a un modelo de fuerzas TS le corresponde un modelo de potencial de truncamiento

simple y desplazado (TSD), y a un modelo de potencial TS le corresponde un modelo de fuerzas TSD. Este punto es muy importante cuando se trata de comparar resultados de DM y MC. En este trabajo se utilizó un modelo de fuerzas TS con radio de corte “clásico”, $r_c = 2.5\sigma$.

Un sistema construido usando el modelo de Lennard-Jones, simula un poco más que una colección de esferas blandas y suaves que interaccionan entre sí. Aunque son limitados los sistemas que pueden representarse *cuantitativamente* por este modelo simplificado, el modelo LJ reproduce suficientemente bien el comportamiento *cualitativo* de numerosos sistemas con diferentes geometrías (sólidos, líquidos, superficies, *clusters*, gases, etcétera). En este sentido, puede decirse que el potencial LJ es el *potencial estándar* cuando lo que se busca es investigar un comportamiento cualitativo (como es el caso), en lugar de propiedades específicas de un sistema. Además, el modelo tiene claras ventajas en términos de simplicidad computacional.

3.2. Detalles técnicos

En esta sección se presentan algunas técnicas computacionales que son de gran importancia práctica en el diseño eficiente de un programa de dinámica molecular. Se hace énfasis en que la mayoría de estas técnicas, aunque muy útiles, no son únicas y no tienen un sentido físico significativo. No obstante, eso no impide que carezcan de riesgos o sutilezas que afecten la confiabilidad de los resultados. Lo importante es saber si las técnicas utilizadas tienen un efecto medible en los resultados de la simulación. Esto es especialmente cierto en el truncamiento del potencial y en otros métodos utilizados para evitar los cálculos explícitos de las interacciones moleculares entre partículas lejanas.

3.2.1. Unidades reducidas

En las simulaciones es conveniente expresar magnitudes físicas como temperatura, densidad, presión etc. en unidades reducidas. Esto significa que todas las cantidades pueden expresarse en términos de ciertas unidades de energía, longitud, y masa elegidas convenientemente. Existen varias razones para hacer esto, como acotar a unos pocos órdenes de magnitud la mayoría de las cantidades de interés (10^{-3} y 10^3), evitando trabajar con cantidades extremadamente pequeñas (o extremadamente

grandes) comúnmente asociadas a escalas atómicas, que puedan causar problemas en el rango de números reales representables por la computadora. Otra razón no menos importante, es que muchas combinaciones de ρ , T , ϵ y σ corresponden al mismo estado en unidades reducidas. Esta es la ley de los estados correspondientes: en unidades reducidas, una misma simulación con $\rho^* = 0.5$ y $T^* = 1.0$ corresponden a un estudio del Ar a 60 K y una densidad de 840 kg m^{-3} , y a otro del Xe a 112 K y una densidad de 1617 kg m^{-3} .

Para los estudios basados en el modelo LJ de la ecuación (3.9) el conjunto de unidades reducidas más adecuado se obtiene eligiendo a σ , m , y ϵ como las unidades básicas de longitud, masa y energía, respectivamente. A partir de éstas tres se pueden derivar las demás unidades. Por ejemplo, la unidad de tiempo es $\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ y la de temperatura ϵ/k_b . En la Tabla 3.2 se muestran las unidades reducidas más comunes las cuales se denotan con un * en el superíndice.

Tabla 3.2: Unidades reducidas del modelo LJ.

Magnitud	Reducida		
longitud:	r^*	\longrightarrow	r/σ
energía:	E^*	\longrightarrow	E/ϵ
fuerza:	F^*	\longrightarrow	$F \sigma/\epsilon$
presión:	P^*	\longrightarrow	$P \sigma^3/\epsilon$
densidad:	ρ^*	\longrightarrow	$\rho \sigma^3$
tiempo:	t^*	\longrightarrow	$t \sqrt{\epsilon/m} \sigma^{-1}$
temperatura:	T^*	\longrightarrow	$T k_b/\epsilon$
tensión superficial:	γ^*	\longrightarrow	$\gamma \sigma^2/\epsilon$

Otro beneficio de utilizar unidades reducidas es que las ecuaciones de movimiento se simplifican debido a que la mayoría, si no es que todos, de los parámetros que definen el modelo se absorben dentro de las unidades. Por ejemplo, la ecuación (3.9) se reduce a

$$F^* = -\frac{48}{r^{*8}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 - \left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} \right] \quad (3.10)$$

y la expresión de la temperatura derivada de la teoría cinética

$$T = \frac{m\langle v^2 \rangle}{Dk_b}, \quad \text{con} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \quad (3.11)$$

$$\frac{\epsilon}{k_b} T^* = \frac{m^* m \langle v^{*2} \rangle}{Dk_b} \frac{\epsilon}{m} \quad (3.12)$$

$$T^* = \frac{\langle v^{*2} \rangle}{D} \quad (3.13)$$

ya que $m^* = 1$ porque es la masa reducida de una partícula del sistema. D es el número de dimensiones del sistema.

3.2.2. Condiciones de frontera

La simulación de un sistema se lleva a cabo en un “contenedor” de algún tipo, y aunque esto sugiere tratar las paredes del contenedor como paredes rígidas en las que choquen las partículas cuando traten de escapar de las fronteras, tal enfoque haría que casi la mitad de las partículas de un sistema de tamaño típico (unos miles a decenas de miles de átomos) queden sobre las superficies del contenedor dejando poca materia que analizar en el centro. Aumentar el número de partículas en el sistema no sirve de mucho ya que el número de átomos manejables en los sistemas de cómputo convencionales sigue siendo despreciable comparado con un sistema macroscópico (del orden de 10^{23} átomos/moléculas).

Una solución a este problema es rodear al contenedor de su propia imagen de tal forma que las réplicas que lo envuelven imitan un *lattice* infinito que rodea al modelo original de N partículas (Figura 3.3). Tradicionalmente, esto se logra usando *condiciones de frontera periódicas* (CFP). Aquí el punto clave es que ahora la caja original se trata como una celda primaria donde cada partícula i interactúa no sólo con las otras partículas j de la misma caja sino con sus imágenes (incluyendo la propia imagen de i) en el *lattice* infinito. Esto significa que las interacciones pueden atravesar las fronteras de la caja.

Existen dos consecuencias prácticas de esta periodicidad. La primera es que un átomo que deja la celda primaria a través de una frontera en particular, inmediatamente reingresa por la frontera opuesta. La segunda es que los átomos que tienen una distancia r_c a una frontera, interactúan con los átomos de una copia adyacente a la celda

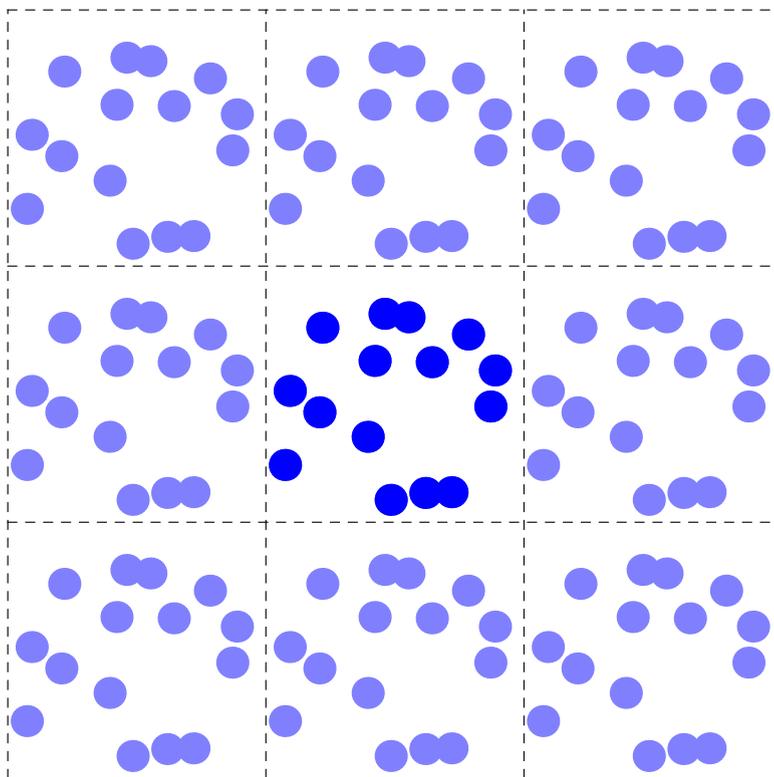


Figura 3.3: Condiciones de frontera periódicas. La celda primaria en el centro se rodea de copias de sí misma para poder representar un sistema de tamaño "infinito".

primaria, o, lo que es lo mismo, con átomos cercanos a la frontera opuesta. Las CFP permiten modelar sistemas que están efectivamente delimitados, pero que a pesar son espacialmente homogéneos en lo que respecta a las fronteras.

La forma de implementar las condiciones periódicas en un programa de DM depende de la disposición del marco de referencia dentro de la caja. En este trabajo se utilizó un prisma rectangular recto (cuboide) de longitudes $2L_x$, $2L_y$, y $2L_z$, en las coordenadas x , y , y z , respectivamente, y con el origen del sistema de coordenadas fijo en el centro del prisma. Así, el intervalo de las coordenadas es:

$$-L_x \leq x \leq L_x, \quad (3.14)$$

$$-L_y \leq y \leq L_y, \quad (3.15)$$

$$-L_z \leq z \leq L_z. \quad (3.16)$$

Para aplicar las CFP se deben revisar las coordenadas de las partículas en cada

paso de integración, y si se encuentra que una o más partículas salieron de la caja original, se deben reingresar por la cara opuesta a la que salieron. Una forma de implementar esto en Fortran es:

```

REAL, DIMENSION(Np,3) :: LLg, R ! R, matriz de posiciones de Np atomos.
REAL, DIMENSION(3)    :: Lv      ! Longitudes (Lx, Ly, Lz)

Lv = (/Lx, Ly, Lz/)
DO i = 1, Np
  LLg(i,:) = Lv ! Auxiliar.
END DO
R = R - 2.d0*LLg*DBLE(INT( R/LLg ))

```

En lo que respecta a las interacciones de una partícula i con otra partícula j y sus imágenes en el *lattice* infinito, se sigue el *criterio de mínima imagen*, en donde se considera que de entre todas las imágenes posibles de la partícula j se selecciona la más cercana a i descartando las imágenes restantes. De otra forma, las interacciones de i con j y sus imágenes tendrían que calcularse como una suma infinita, lo cual, por su puesto, no es práctico.

```

REAL, DIMENSION(3) :: Ri, Rj ! Posiciones de i y j.
REAL, DIMENSION(3) :: Lv, Dij

!Distancia vectorial de i a j
Dij = Ri - Rj - 2.d0*Lv*DBLE(INT((Ri - Rj)/Lv))

```

3.2.3. Correcciones debido al truncamiento de las interacciones

A diferencia de los sistemas con interacciones electrostáticas y dipolares, los fluidos simples como los de Lennard-Jones tienen una física donde las interacciones de largo alcance están dominadas por fuerzas de dispersión por lo que el truncamiento del potencial (o de la fuerza en el caso de la dinámica molecular) no cambia la física del sistema pero sí puede cambiar el modelo debido a la alteración de las interacciones totales. Esto es particularmente cierto en sistemas heterogéneos donde la simetría del sistema en las fases es radicalmente diferente.

Trokhymchuk y Alejandre [22] encontraron dependencias en propiedades de coexistencia y superficiales con el radio de corte. Por ejemplo, pasar de un radio de corte de 2.5σ a 4.4σ provoca un cambio en las densidades de equilibrio de menos de 10% con el modelo TS, y más de 15% con el modelo TSD. La tensión superficial es aún más

sensible: con el mismo incremento en el radio de corte, γ^* cambia cerca del 35 % y más del 60 % con el modelo TS y TSD, respectivamente.

Una forma de tratar las correcciones de largo alcance (CLA) es ignorar las propiedades espaciales del sistema y suponer que la densidad es uniforme más allá del radio de corte [64]. Las correcciones de este tipo suelen ser fáciles de calcular y a menudo pueden agregarse al final de la simulación. Por ejemplo, la corrección U_{lrc} para un potencial TS de Lennard-Jones es

$$U_{\text{lrc}} = \frac{1}{2}4\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr \quad (3.17)$$

$$U_{\text{lrc}} = \frac{8}{3}\pi\rho\epsilon\sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (3.18)$$

En el caso de la tensión superficial en sistemas heterogéneos, el primer método que intenta agregar las LRC lo plantearon Chapela *et al.* [19] a finales de los 70's, y posteriormente lo modificaron Blokhuis *et al.* [67] en 1995.

$$\Delta\gamma = 12\pi(\rho_l - \rho_v)^2 \int_0^1 \int_{r_c}^{\infty} \frac{3s^3 - s}{r^3} \coth\left(\frac{2sr}{d}\right) dr ds \quad (3.19)$$

La principal desventaja es que las densidades de líquido (ρ_l) y de vapor (ρ_v) que necesita se calculan en el perfil de densidades que se obtiene sin tomar en cuenta las interacciones de largo alcance.

En 2006 Janeček [68] propuso un método para agregar las correcciones al truncamiento dentro de la simulación. El método está basado en contribuciones por celdas a las propiedades termodinámicas (ver el método para calcular perfiles de densidad en la Sección 3.5). La idea original para la corrección del potencial en una partícula i es que la energía de todas las partículas en una celda tienen en promedio una cantidad que sólo depende de su coordenada z_i (o de la coordenada que sea normal a la cara de la interfase) ya que el fluido es homogéneo en las direcciones paralelas a la cara de la interfase. Así, el término LRC también es función sólo de la coordenada z , y puede expresarse como una suma de las contribuciones de todas las c celdas:

$$U_i^{\text{lcr}}(z_i) = \sum_m^c \Delta u_{i,m}^{\text{lcr}}(z_i, z_m) = \sum_m^c \rho(z_m) w(|z_m - z_i|) \Delta z \quad (3.20)$$

donde $\Delta u_{i,m}^{\text{lc}}(z_i, z_m)$ representa la interacción entre la partícula i y las partículas de las celdas m que están afuera del radio de corte; $\rho(z_m)$ es la densidad local en la celda m ; Δz , el espesor de una celda; z_m es la coordenada z de la celda m . La función $w(\xi) = w(|z_m - z_i|)$ está definida como

$$w(\xi) = \begin{cases} 4\pi\epsilon\sigma^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^4 \right] & \xi \leq r_c \\ 4\pi\epsilon\sigma^2 \left[\frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{\xi} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{\xi} \right)^4 \right] & \xi > r_c \end{cases} \quad (3.21)$$

Las ecuaciones (3.20) y (3.21) constituyen la idea principal de Janeček y a partir de ellas obtiene expresiones para la corrección de la fuerza, tensor de esfuerzos, y la tensión superficial. Por ejemplo, la corrección de la fuerza sólo tiene componente no nula en la coordenada z :

$$F_z^{\text{lc}}(z_i) = \sum_m^c \rho(z_m) \phi(|z_m - z_i|) \Delta z \quad (3.22)$$

donde la función $\phi(\xi) = \phi(|z_m - z_i|)$ está definida como

$$\phi(\xi) = \begin{cases} 8\pi\epsilon(z_i - z_m) \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] & \xi \leq r_c \\ 8\pi\epsilon(z_i - z_m) \left[\left(\frac{\sigma}{\xi} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\xi} \right)^6 \right] & \xi > r_c \end{cases} \quad (3.23)$$

Shen *et al.* [69] realizaron simulaciones en DM y demostraron que al utilizar las correcciones propuestas por Janeček se pueden obtener propiedades interfaciales independientes del radio de corte.

3.2.4. Detalles sobre el código

Ya que lo largo de este capítulo se muestran fragmentos de código de los programas de DM utilizados, es conveniente describir el estilo de programación y definir las variables más significativas de los programas para evitar repeticiones en la sección dedicada a la metodología.

Todos los programas fueron escritos en Fortran en el estándar 95. Se utilizó un enfoque matricial (arreglo de dimensión 2) para manejar las propiedades de las partículas: la variable R guarda la posición de las partículas; V , las velocidades; y F , las fuerzas totales. Así, $R(2,3)$ es la coordenada z de la partícula 2, $V(:,2)$ la coordenada y de todas las partículas, o $F(i,:)$ la fuerza vectorial sobre la partícula i , por ejemplo. El orden que tienen las partículas dentro de los arreglos es primero aquellas que componen las cadenas más largas o de mayor peso, y por último las que componen las cadenas más cortas.

A las cadenas más largas se denotan como «cadenas de tipo I» y a las cadenas más cortas como «cadenas de tipo II». Similarmente, las partículas que componen las cadenas de tipo I se denotan como «partículas de tipo I», y «partículas tipo II» a las que componen a las cadenas más cortas, pero esto sólo es para resaltar qué partículas componen qué cadenas; de hecho, todas las partículas simulan átomos de argón líquido con una masa de $39.948/N_{Av}$ [g]. Por ejemplo, un sistema de 10 cadenas² de 8 átomos y 5 cadenas de 4 átomos tendrá 80 átomos de tipo I y 20 átomos de tipo II.

Se declararon globalmente a los parámetros constantes que definen un programa de DM y que aparecen repetidamente en las subrutinas. Algunos juegan el papel de “variables independientes” en el sentido matemático, mientras que otros se calculan a partir de los independientes. Por ejemplo, el número de cadenas totales, *cadenas*, es la suma de las cadenas tipo I y las cadenas tipo II. La Tabla 3.3 muestra los parámetros definidos como globales, su tipo, y su significado en un programa de DM.

Los procedimientos más utilizados en los programas se escribieron como procedimientos en módulos. La siguiente lista muestra los más frecuentes con su lista de argumentos.

- `Dvec(Ri, Rj, DS, Uij, Lv)`. Distancia vectorial y escalar.
 - `Ri, Rj, Lv` tienen INTENT (IN)
 - `DS, Uij` tienen INTENT (OUT)

- `ListaVecinos(Rverlet, R, Lv, NVecinos, Vecinoi, Vecinoj)`.
 - `Rverlet, R, Lv` tienen INTENT (IN)
 - `NVecinos, Vecinoi, Vecinoj` tienen INTENT (OUT)

²En el idioma inglés suele utilizarse el término *n-mers* para referirse a cadenas compuestas por n átomos/partículas. En este escrito se evitó utilizar ese término.

Tabla 3.3: Parámetros globales en un programa de DM.

Parámetro	Tipo	Significado
atomosUNO	INTEGER	Número de átomos tipo I
atomosDOS	INTEGER	Número de átomos tipo II
cadenasUNO	INTEGER	Número de cadenas tipo I
cadenasDOS	INTEGER	Número de cadenas tipo II
Np	INTEGER	Número partículas totales
cadenas	INTEGER	Número cadenas totales
Kr	REAL	Constante de resorte
Temperatura	REAL	Temperatura adimensional
rho	REAL	Densidad adimensional
dt	REAL	Incremento de tiempo adimensional
LongEnlace	REAL	Longitud de los enlaces
RatioX	REAL	Proporción de la caja en x
RatioY	REAL	Proporción de la caja en y
RatioZ	REAL	Proporción de la caja en z

- `CalculoFuerzas(NVecinos, Roff, R, F, Lv, Vecinoi, Vecinoj)`
 - `NVecinos, Roff, R, Lv, Vecinoi, Vecinoj` tienen INTENT (IN)
 - `F` tiene INTENT (OUT)
- `VerletIntegracion(NVecinos, Roff, R, V, F, Lv, Vecinoi, Vecinoj)`
 - `NVecinos, Roff, Lv, Vecinoi, Vecinoj` tienen INTENT (IN)
 - `R, V, F` tienen INTENT (INOUT)

R_i y R_j son la posición de la partícula i y de la partícula j , respectivamente; U_{ij} , el vector unitario de i a j , y DS es la distancia escalar. `Roff` es el radio de corte; `Rverlet`, el radio de esfera de vecinos; `Lv`, el vector de longitudes de la caja, es decir, $L_v = (L_x, L_y, L_z)$. Los demás parámetros tienen nombres significativos.

3.2.5. Lista de vecinos

Ya se ha mencionado que el cálculo de las fuerzas es la parte que más tiempo toma en los programas. Si se utiliza un modelo con interacciones pares aditivas en un

sistema de N partículas, en cada paso de integración deben calcularse un número de interacciones:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 1 = \sum_{i=1}^{N-1} N - i = \frac{N^2 - N}{2} \quad (3.24)$$

En consecuencia, el tiempo empleado en su cálculo escala con N^2 . Truncar el potencial no ayuda por sí solo ya que se siguen contando todas las interacciones aunque sean nulas para distancias mayores al radio de corte.

Existen tres principales técnicas para disminuir el tiempo de cómputo en interacciones de corto alcance, a saber, a) Lista de vecinos o de Verlet, b) Lista de celda c) híbrido (lista de celda y de Verlet).

Para las simulaciones realizadas se utilizó la lista de Vecinos propuesta por L. Verlet [7]. La idea es excluir del cálculo de fuerzas a las partículas que se sabe tienen interacción nula. Para esto se introduce un nuevo radio de corte, $r_v > r_c$, y se hace una lista para cada partícula i de todas las partículas contenidas dentro de la esfera de radio r_v centrada en i . Esta construcción se ilustra en la Figura 3.4. Así, el cálculo de las interacciones LJ se realiza sobre las partículas contenidas en la lista, que es un proceso que escala linealmente. Además, el hecho de que la lista contenga partículas que están afuera del rango de interacción posibilita su actualización cada cierta cantidad de pasos, y no en cada paso de integración. El siguiente código muestra como se implementó en Fortran.

```

INTEGER :: NVecinos, i, j, inicio
INTEGER, DIMENSION(MaxVecinos) :: Vecinoi, Vecinoj
LOGICAL :: NoFinTipoUno, NoFinTipoDos
NVecinos = 0
DO i = 1, Np - 1
  NoFinTipoUno = MOD(i,atomosUNO) /= 0
  NoFinTipoDos = MOD(i - Np_UNO,atomosDOS) /= 0
  IF ( NoFinTipoUno .AND. i <= Np_UNO ) THEN
    inicio = i + 2
  ELSE IF ( NoFinTipoDos .AND. i > Np_UNO ) THEN
    inicio = i + 2
  ELSE !Fin de cadena de cualquier tipo
    inicio = i + 1
  END IF
  DO j = inicio, Np
    CALL Dvec(R(i,:), R(j,:), distancia, Uij, Lv)
    IF ( distancia < RVerlet) THEN
      NVecinos = NVecinos + 1
      Vecinoi(NVecinos) = i
      Vecinoj(NVecinos) = j
    END IF
  END DO

```

```
END DO  
END DO
```

Aunque el tiempo para construir la lista sigue escalando cuadráticamente, para un intervalo de actualización fijo su incidencia en el tiempo total de cómputo es menor, además se hace más pequeño conforme aumenta el radio de Verlet. En consecuencia, el tiempo total de cómputo de las interacciones escala casi linealmente [70].

No es fácil decir cuál es el intervalo adecuado para actualizar la lista de vecinos. Esto depende fuertemente de los parámetros del sistema como número de partículas, temperatura, densidad, tamaño de paso, etc. A veces, lo mejor es tener un criterio empírico, o sea, realizar pequeñas corridas de prueba con distintos intervalos de actualización donde se comparen las interacciones sin y con la lista de vecinos, y seleccionar el intervalo con el que las interacciones se acerquen más al enfoque sin lista. Para este trabajo el intervalo de actualización adecuado resultó ser cada 150 pasos.

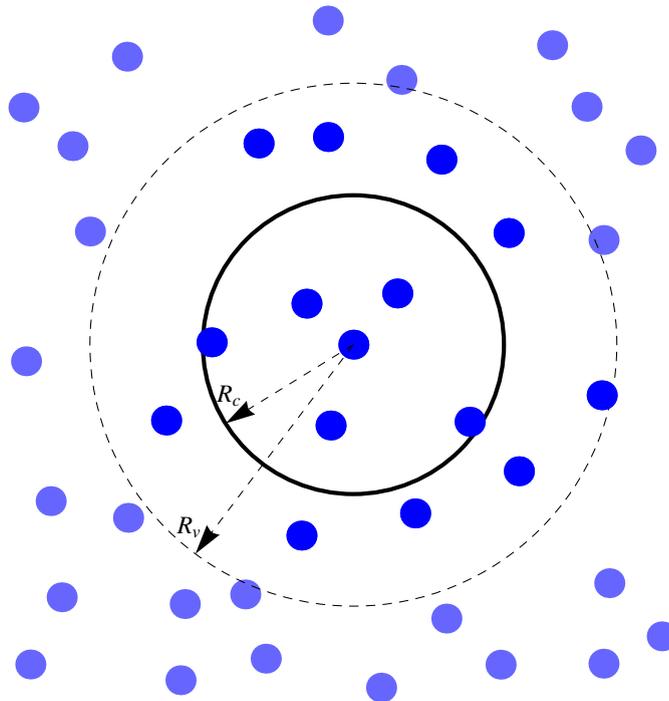


Figura 3.4: Construcción de la lista de vecinos. Las partícula central desde la cual se miden los radios R_c y R_v , sólo interacciona con las partículas que están dentro de la esfera de radio R_v , reduciendo el número de interacciones por partícula y en consecuencia el tiempo de cómputo.

3.3. Metodología

Esta sección está dedicada a describir las técnicas usadas en las simulaciones de dinámica molecular. Se comienza describiendo la forma de inicializar las velocidades y posiciones de los sistemas estudiados, que aunque son aleatorias, deben de cumplir ciertos criterios de cercanía respecto a otras partículas para formar las cadenas. También se revisa la forma de calcular las interacciones, y se examinan brevemente algunos métodos de integración de las ecuaciones de movimiento. Para este trabajo se utilizó el método de Verlet que toma en cuenta que el cálculo de las interacciones es la parte más costosa computacionalmente hablando, por lo que el método involucra su cálculo lo menos frecuente posible. Además, al ser un método de segundo orden, permite manejar tamaños de paso (incremento de tiempo, Δt) relativamente grandes para hacer un muestreo rápido. Por último, se presentan los parámetros utilizados en las simulaciones para obtener los resultados que se muestran en el Capítulo 4.

3.3.1. Inicialización del sistema

Las propiedades de equilibrio de un sistema no deberían depender del estado inicial. Una consecuencia de esto es que cualesquiera condiciones iniciales razonables son, en principio, aceptables. Ya que se simulaban cadenas lineales y flexibles de Lennard-Jones, una elección simple del estado inicial es dar posiciones aleatorias a las cadenas, cumpliendo una condición de mínima distancia entre todas para evitar su traslape, y con los átomos que las componen alineados entre sí y sin elongación. La Figura 3.5 muestra las posiciones iniciales de un sistema binario de 235 C_8 y 235 C_4 de Lennard-Jones³ en una caja inicial de dimensiones $(2L_x) \times (2L_y) \times (2L_z) = 5(2L^*) \times 2L^* \times 2L^*$, $L^* = 50$.

El algoritmo comienza dando una coordenada aleatoria a la primera partícula. Para evitar el traslape de las cadenas mientras se asignan sus posiciones, la idea es reservar un espacio esférico centrado en el átomo inicial de cada cadena, y posteriormente completar sus átomos faltantes. El radio, d_{\min} , de las esferas es la máxima longitud *recta* que puede alcanzar una cadena sin elongación en sus enlaces: esta cantidad es igual al número de enlaces en la cadena. El siguiente fragmento de código de Frotran muestra cómo reservar el espacio esférico para el inicio de las cadenas.

³Por brevedad, se usa el término C_n para denotar cadenas de Lennard-Jones compuestas por n partículas.

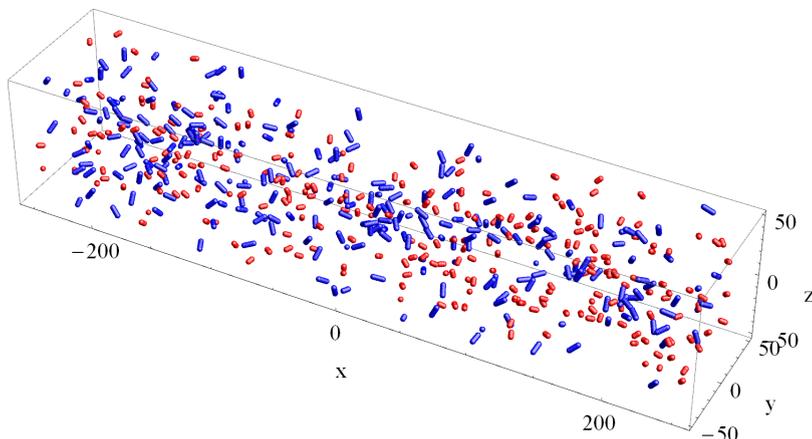


Figura 3.5: Posiciones iniciales para una mezcla de 235 C_8 (azul) y 235 C_4 (rojo). 2820 partículas en total. Los monómeros podrían no apreciarse con claridad debido a la escala ya que la longitud del enlace entre partículas es igual a uno.

```

LOGICAL :: FinTipoUno
INTEGER :: i, j, k, c, s, MemError
REAL    :: minimo, distancia, dmin
REAL, DIMENSION(3) :: Uij, AleArray, Lv
REAL, ALLOCATABLE, DIMENSION(:) :: aux    ! Para comparar distancias

CALL RANDOM_NUMBER(AleArray)
R(1,:) = (2. * AleArray - 1.) * Lv
DO k = 1, cadenas - 1
  ! Etiqueta "j" en el inicio de cadena tipo I
  j = k*atomosUNO + 1
  FinTipoUno = k > cadenasUNO
  IF ( FinTipoUno ) THEN
    ! Etiqueta en R para el inicio de cadena tipo II
    j = Np_UNO + (k - cadenasUNO)*atomosDOS + 1
  END IF
  CALL RANDOM_NUMBER(AleArray)
  R(j,:) = (2.*AleArray - 1.)*Lv
  ! Comparar la distancia de las partículas que vienen "atras" de j
  ALLOCATE (aux(k), STAT = MemError)
  DO
    DO s = 1, k
      ! Partícula i de "atras" de las cadenas tipo I.
      i = (s - 1)*atomosUNO + 1
      IF ( s > cadenasUNO ) THEN
        ! Partícula i de tipo II.
        i = Np_UNO + (s - cadenasUNO - 1)*atomosDOS + 1
      END IF
      CALL Dvec(R(i,:), R(j,:), distancia, Uij, Lv)
      ! Guarda la distancia de la cadena i a la cadena j.
      aux(s) = distancia
    END DO
  END DO
  minimo = MINVAL(aux)

```

```

! El minimo es mayor que la distancia minima permitida?
IF (minimo > dmin) EXIT
! Si no, asigna otra posicion a la particula j
CALL RANDOM_NUMBER(AleArray)
R(j,:) = (2.*AleArray - 1.)*Lv
END DO
DEALLOCATE (aux)
END DO

```

Una vez que las partículas iniciales de las cadenas están posicionadas, se asignan posiciones a los átomos que las componen. Por ejemplo, para las cadenas de tipo I:

```

INTEGER :: i, j, inicio
REAL    :: norma
REAL, DIMENSION(3) :: Enlace

DO j = 1, cadenasUNO
  inicio = (j - 1)*atomosUNO
  CALL RANDOM_NUMBER(AleArray)
  Enlace = 2.d0*AleArray - 1.d0
  norma = SQRT( DOT_PRODUCT(Enlace,Enlace) )
  Enlace = (Enlace / norma) * LongEnlace
  DO i = inicio + 1, inicio + atomosUNO - 1
    R(i + 1,:) = R(i,:) + Enlace !Suma de vectores
    ! CFP
    R(i + 1,:) = R(i + 1,:) - 2.d0*Lv*DBLE(INT( R(i + 1,:)/Lv ))
  END DO
END DO

```

Las velocidades iniciales también se asignan aleatoriamente, pero se escalan para obtener la temperatura deseada en la simulación [8]. Como la temperatura instantánea se calcula con la ecuación (3.11) (o con la ecuación (3.13) en unidades reducidas), la matriz de velocidades, V , se multiplica por un factor de escala para ajustar la temperatura. El factor de escala, f_s está dado por

$$f_s = \sqrt{T_{\text{simulacion}}/T_{\text{instantánea}}} \quad (3.25)$$

y la velocidad corregida por

$$V_{\text{corregida}} = f_s V \quad (3.26)$$

Esta especie de “termostato” se utilizó en todas la simulaciones de este trabajo para mantener la temperatura constante que requiere el colectivo NVT .

3.3.2. Cálculo de interacciones e integración

La lista de vecinos ayuda a disminuir el tiempo de cómputo en las interacciones. Pero la lista sólo toma en cuenta las interacciones de LJ (al menos como se implementó aquí); además de las interacciones de corto alcance también están las de enlace. Sin embargo, estas últimas no son tan costosas computacionalmente. De hecho, para un sistema de N partículas y C cadenas totales, el número de interacciones de enlace está dado por $N - C$, que escala linealmente. Entonces, para las fuerzas de enlace no es tan necesario usar trucos para ahorrar tiempo de cómputo. La forma de calcularlas es directa:

```

INTEGER :: i, j, k, inicio
REAL    :: Fenlace, Fij, distancia
REAL, DIMENSION(3) :: Uij, Lv
F = 0.0
!Fuerzas de enlace entre las cadenas de tipo uno.
DO j = 1, cadenasUNO
  inicio = (j - 1)*atomosUNO
  DO i = inicio + 1, inicio + atomosUNO - 1
    CALL Dvec(R(i,:), R(i + 1,:), distancia, Uij, Lv)
    Fenlace = -Kr*(distancia - LongEnlace)
    F(i,:) = F(i,:) + Fenlace * Uij
    F(i + 1,:) = F(i + 1,:) - Fenlace * Uij
  END DO
END DO

!Fuerzas de enlace entre las cadenas de tipo dos.
DO j = 1, cadenasDOS
  inicio = Np_UNO + (j - 1)*atomosDOS
  DO i = inicio + 1, inicio + atomosDOS - 1
    CALL Dvec(R(i,:), R(i + 1,:), distancia, Uij, Lv)
    Fenlace = -Kr*(distancia - LongEnlace)
    F(i,:) = F(i,:) + Fenlace * Uij
    F(i + 1,:) = F(i + 1,:) - Fenlace * Uij
  END DO
END DO

!Fuerzas de Lennard-Jones
DO k = 1, NVecinos
  i = Vecinoi(k)
  j = Vecinoj(k)
  CALL Dvec(R(i,:), R(j,:), distancia, Uij, Lv)
  Fij = FuerzaLJ(distancia, Roff) ! Fuerza LJ entre i y j.
  F(i,:) = F(i,:) + Fij * Uij
  F(j,:) = F(j,:) - Fij * Uij
END DO

```

En lo que respecta al método de integración, debe poder lidiar con las características de las ecuaciones movimiento y las necesidades del sistema: ecuaciones de tipo *stiff*, inestabilidad, calcular las fuerzas lo menos posible, manejar amplios rangos de tamaño de paso, mantener precisión razonable en simulaciones largas, etc. Todas estas necesidades tienden a favorecer a los métodos de segundo o primer orden que, aunque no son tan precisos como los métodos de mayor orden (Runge-Kutta, por ejemplo), son más estables y además pueden manejar un mayor tamaño de paso sin comprometer la conservación de la energía.

Las dos clases de métodos más ampliamente utilizados son los de tipo *leap-frog* y los de tipo predictor-corrector [71]. Dentro de la clase de métodos *leap-frog* se encuentra el método de Verlet propuesto en 1967 [7] que es el que se utilizó en las simulaciones de este trabajo. En su forma más simple el método tiene una precisión de tercer orden en Δt , y tiende a ser considerablemente mejor que los métodos de mayor orden cuando se trata de la conservación de la energía en el sistema.

Aunque existen variaciones del método de Verlet todas son equivalentes algebraicamente, y están basadas en una expansión en series de Taylor de la posición en un tiempo $t + \Delta t$,

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \Delta t \mathbf{x}'(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{x}''(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.27)$$

donde $\mathbf{x}'(t)$ es la velocidad, $\mathbf{v}(t)$, y $\mathbf{x}''(t)$ es la aceleración $\mathbf{a}(t)$. La forma de calcular la velocidad en la ecuación (3.28) define la variante utilizada aquí, conocida como *velocity Verlet* [72].

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)}{2} \Delta t \quad (3.28)$$

El siguiente cuadro muestra el método de Verlet en Fortran.

```

REAL, DIMENSION(Np,3) :: R, V, F, F0, LLg

DO c = 1, Np
  LLg(c,:) = Lv
END DO
F0 = F
R = R + dt*V + 0.5*F0*dt**2
R = R - 2.0*LLg*DBLE(INT( R/LLg ))
CALL CalculoFuerzas(NVecinos, Roff, R, F, Lv, Vecinoi, Vecinoj)
V = V + 0.5*dt*( F + F0 )

```

3.4. Equilibrio

Antes de tomar cualquier muestreo es necesario permitir que el sistema llegue al equilibrio. Saber cuándo ha llegado al equilibrio el sistema no es una tarea sencilla, sobre todo porque las propiedades tienen tiempos de relajación distintos. Por ejemplo, la presión llega al equilibrio en unas cuantas decenas de miles de pasos, pero a la tensión interfacial le toma varias centenas de miles, y a bajas temperaturas puede pasar el millón de pasos. Con el fin de asistir al sistema a llegar al equilibrio más rápidamente, se le hizo pasar por tres procesos: el primero, un proceso de compresión isotérmica, seguido de una adición de una *fuerza de film* en la coordenada x , y por último una estabilización del centro de masa también en x .

Algo que no se dijo en la Sección 3.3.1 es que las posiciones iniciales se asignan en una caja de volumen mucho mayor al de la caja final donde se realiza la simulación para facilitar su acomodo. Así, para llegar al volumen final, el sistema debe pasar por n_c pasos de compresión integrando las ecuaciones un pequeño número de veces por paso. Si el volumen inicial, V_0 , del sistema se escribe como

$$V_0 = (2R_x L_0)(2R_x L_0)(2R_x L_0) = 8R_x R_y R_z L_0^3 \quad (3.29)$$

y el volumen final, V_f , como

$$V_0 = (2R_x L_f)(2R_x L_f)(2R_x L_f) = 8R_x R_y R_z L_f^3 \quad (3.30)$$

el factor de compresión para pasar de V_0 a V_f en n_c pasos es

$$f_c = \left(\frac{L_f}{L_0} \right)^{\frac{1}{n_c}}. \quad (3.31)$$

En las ecuaciones anteriores L_0 y L_f son la longitud inicial y final; R_x , R_y , y R_z son la proporción de la caja en x , y , y z , respectivamente. Para los sistemas estudiados se utilizó una caja alargada en x , $R_x > R_y = R_z$. Hay que recordar el intervalo de coordenadas definido en las expresiones (3.14) a (3.16).

Entonces, las posiciones y la longitud de la caja se escala en cada paso de compresión,

$$R^k = f_c R^{k-1}, \quad L^k = f_c L^{k-1}, \quad k = 1, 2, \dots, n_c \quad (3.32)$$

donde el superíndice es el k -ésimo paso de compresión; R^0 es la matriz de posiciones inicial, y L^0 la longitud inicial. Es importante dar un n_c suficientemente grande para evitar que la tasa de compresión sea muy elevada. De otra forma se corre el riesgo de que en el proceso las partículas se acerquen demasiado incluso que se traslapen provocando que el sistema “estalle”. La lista de vecinos también debe actualizarse en cada compresión. En las simulaciones se utilizó un $n_c = 35$ con 100 verltets por paso.

```

INTEGER, PARAMETER :: nc = 35, VltC = 100
REAL :: Vav, fc, fs, Temp0, L

DO k = 1, nc ! pasos de compresion
CALL ListaVecinos(Rverlet, R, Lv, NVecinos, Vecinoi, Vecinoj)
DO i = 1, VltC ! Verlets por compresion
CALL VerletIntegracion(NVecinos, Roff, R, V, F, Lv, Vecinoi, Vecinoj)
Vav = SUM(V**2)/DBLE(Np)
Temp0 = masa * Vav / 3.0
fs = Temperatura / Temp0
V = SQRT(fs) * V ! Escalamiento de T
END DO
R = R*fc !Compresion.
L = L*fc
Lv = L*(/RatioX, RatioY, RatioZ/)
END DO
    
```

El segundo proceso consiste en aplicar a las partículas una fuerza extra, \mathbf{G} , normal al plano yz . El propósito es juntar a las partículas en el centro de la caja para formar una interfase perpendicular a la dirección x . La única componente no nula de la fuerza de film está en x con una magnitud $g > 0$, y el signo de \mathbf{G} sobre una partícula i se determina con la función signo de su coordenada r_x :

$$\mathbf{G} = \begin{cases} -(g, 0, 0) & r_x > 0 \\ \mathbf{0} & r_x = 0 \\ (g, 0, 0) & r_x < 0 \end{cases} \quad (3.33)$$

Al agregar la fuerza de film a las interacciones totales sobre cada partícula ($\mathbf{F}_i^{\text{tot}} = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i$) durante un tiempo suficiente se construye la interfase de la Figura 3.6. Se utilizaron 300 000 pasos de integracion con $g^* = 5$ para formar la interfase.

Se debe tomar en cuenta que durante la fase de formación del film la velocidad en x se altera, de forma que en la temperatura instantánea sólo se tienen que tomar en

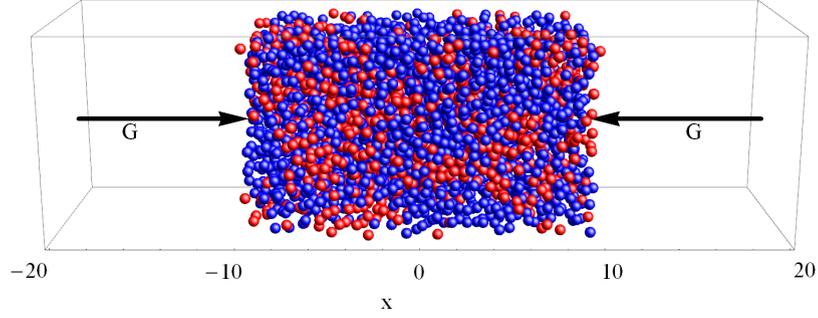


Figura 3.6: Proceso de formación de la interfase de un sistema de 250 C_8 (azul) y 250 C_4 (rojo). La fuerza de *film*, \mathbf{G} , lleva a las partículas hacia el centro de la caja y además ayuda a estabilizar la interfase.

cuenta las componentes y y z de la velocidad, y $D = 2$ en la ecuación (3.11), es decir

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2 \quad (3.34)$$

Una vez que se ha formado el film el siguiente proceso es retirar la fuerza \mathbf{G} , corregir la velocidad en x , y estabilizar el centro de masa de la interfase. La velocidad se corrige usando las ecuaciones 3.25 y 3.26 sólo con la componente en x de \mathbf{v} ($D = 1$).

Al igual que la formación del film, la estabilización del centro de masa se hace durante la integración de las ecuaciones de movimiento. En cada paso se calcula el promedio de la posición y velocidad en x de todas partículas,

$$r_x^{av} = \frac{1}{N} \sum_i r_{x_i} \quad (3.35)$$

$$v_x^{av} = \frac{1}{N} \sum_i v_{x_i} \quad (3.36)$$

y se resta a cada partícula i .

$$\mathbf{r}_{cor,i} = \mathbf{r}_i - (r_x^{av}, 0, 0) \quad (3.37)$$

$$\mathbf{v}_{cor,i} = \mathbf{v}_i - (v_x^{av}, 0, 0) \quad (3.38)$$

Al retirar la fuerza *film* la interfase podría ensancharse dependiendo de la temperatura.

3.5. Mediciones

La conexión entre una cantidad física medible y estados microscópicos de átomos y moléculas está en la mecánica estadística. Las propiedades macroscópicas son el resultado del comportamiento de un conjunto de moléculas individuales. Una propiedad A puede ser interpretada en términos de una función $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{v}^N)$ que depende de las posiciones y velocidades de un conjunto de N moléculas o átomos en un instante. Así, una medición A_m es el promedio de los valores de $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{v}^N)$ en un intervalo de tiempo t ,

$$A_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{v}^N(\tau)) d\tau \quad (3.39)$$

Pero de la definición de los estados de equilibrio termodinámico, la propiedad debe ser independiente del tiempo de inicio t_0 , y además, si se plantea la hipótesis de que para tiempos infinitamente largos la cantidad A_m es igual al promedio $\langle A \rangle$ de todos los estados posibles, se tiene que

$$A_m = \langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{v}^N(\tau)) d\tau \quad (3.40)$$

Entonces, las mediciones en MD se realizan discretizando la ecuación (3.40) y promediando sobre M muestras:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M A(\mathbf{r}^N(t_k), \mathbf{v}^N(t_k)) \quad (3.41)$$

La presión instantánea se calcula en términos de la expresión virial [73]

$$P = \frac{Nk_bT}{V} + \frac{1}{3V} \left(\sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right) \quad (3.42)$$

donde N es el número de partículas, V el volumen, y k_b la constante de Boltzmann; \mathbf{r}_{ij} y \mathbf{F}_{ij} son la distancia y la fuerza vectorial de i a j , respectivamente.

La tensión superficial puede interpretarse como una medida de las fuerzas cohesivas resultantes del desequilibrio de fuerzas entre moléculas de dos fases distintas. En DM

puede calcularse de acuerdo a la definición mecánica de Kirkwood y Buff [59]

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \left(P_N(z) - P_T(z) \right) dz = \frac{1}{A_{xy}} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} -\frac{r_{ij}^2 - 3r_{z,ij}^2}{r_{ij}} F_{ij} \right\rangle \quad (3.43)$$

donde los escalares $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$, $r_{z,ij}$ y F_{ij} , son la distancia de i a j , la componente z de la distancia vectorial de i a j , y la fuerza entre i y j , respectivamente. A_{xy} es el área de la interfase. La ecuación anterior se escribió en su forma original, pero en este trabajo se construyó la interfase con sus caras normales a la coordenada x (ver la Figura 3.6), así que en la ecuación (3.43) z se reemplaza por x , y viceversa.

El equilibrio vapor-líquido se estudió en la interfase construyendo un perfil de densidad. Para esto, la caja se divide, por cada lado de la coordenada x , en c celdas de igual volumen y dimensiones (ver la Figura 3.7). En cada instante, o sea, en cada paso de integración, se hace un conteo del número de partículas en cada celda, por lo que la densidad de una celda m en un tiempo t_k está dada por

$$\rho^m(t_k) = \frac{\# \text{ partículas en la celda } m}{\text{Volumen de la celda}} \quad (3.44)$$

Con cada celda teniendo un volumen $V_c = \Delta x A_{yz}$, la ecuación anterior se aplica a las partículas de tipo I (R^I) y de tipo II (R^{II})

$$\rho_1^m(t_k) = \frac{n(A)}{V_c}, \quad m = -c + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, c - 1 \quad (3.45)$$

$$\rho_2^m(t_k) = \frac{n(B)}{V_c}, \quad m = -c + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, c - 1 \quad (3.46)$$

donde A y B son el conjunto de partículas de tipo I y II, respectivamente, que están en la celda m , es decir,

$$A = \left\{ \mathbf{r} \in R^I \mid \left\lfloor \frac{r_x}{\Delta x} \right\rfloor = m \right\} \quad (3.47)$$

$$B = \left\{ \mathbf{r} \in R^{II} \mid \left\lfloor \frac{r_x}{\Delta x} \right\rfloor = m \right\} \quad (3.48)$$

y $n(\mathcal{O})$ es el operador de cardinalidad, o sea, el número de elementos en un conjunto. Por último, $\lfloor \mathcal{O} \rfloor$ es la función *parte entera* a veces también llamada función suelo.

Hay que tener en cuenta que por la forma en que se definieron las ecuaciones (3.45) y (3.46), las dos celdas del centro de la caja se tratan *como si fuesen una sola* por lo que el número total de celdas sería $2c - 1$. Esto pasa porque si la coordenada en x de una partícula es tal que $-\Delta x < r_x < \Delta x$, la parte entera será cero en todo el rango $2\Delta x$. Esto se tiene que tomar en cuenta dentro o al final de la simulación. El siguiente cuadro muestra cómo se escribió en Fortran.

```

INTEGER, PARAMETER :: celdas = 100
INTEGER, PARAMETER :: celdasTotal = 2*celdas - 1
REAL    , PARAMETER :: DeltaL = RatioX*Lf/DBLE(celdas)
REAL, DIMENSION(celdasTotal) :: Perfil_UNO, Perfil_DOS

!Perfil de densidad de las cadenas de tipo I.
DO i = 1, Np_UNO
  s = INT( R(i,1)/DeltaL )
  Perfil_UNO(celdas + s) = Perfil_UNO(celdas + s) + 1.0d0
END DO
!Perfil de densidad de las cadenas de tipo II.
DO i = Np_UNO + 1, Np
  s = INT( R(i,1)/DeltaL )
  Perfil_DOS(celdas + s) = Perfil_DOS(celdas + s) + 1.0d0
END DO

```

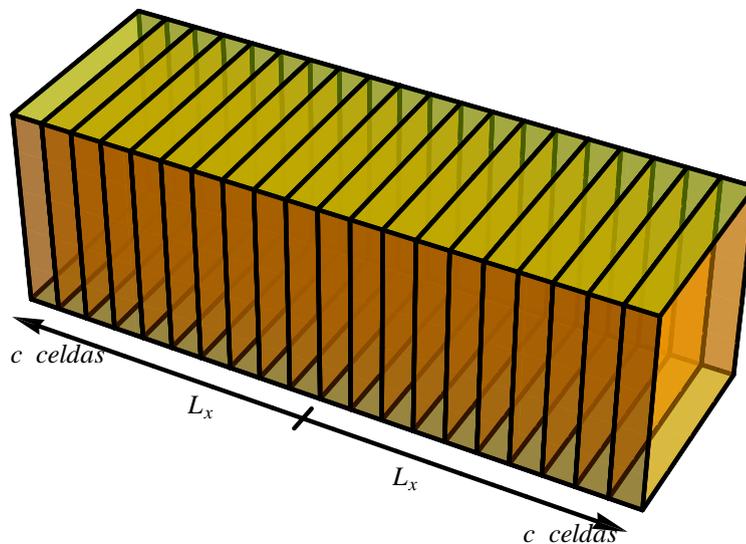


Figura 3.7: Celdas de longitud $\Delta x = L_x/c$. La densidad local $\rho(x)$ está dada por el número de partículas en cada celda.

CAPÍTULO 4

Resultados de las simulaciones

Se estudió la tensión superficial y el equilibrio vapor-líquido en tres sistemas de cadenas lineales y flexibles de Lennard-Jones (*linear tangent chains*). En las interacciones de las cadenas se utilizó una potencial intermolecular de Lennard-Jones truncado con un radio de corte de 2.5σ , y un potencial armónico en las interacciones intramoleculares dado por las ecuaciones (3.7) y (3.8).

Los sistemas estudiados fueron mezclas de C_4/C_2 , C_8/C_2 , y C_8/C_4 a cuatro temperaturas subcríticas y tres composiciones cada uno. Tanto el equilibrio vapor-líquido como la tensión superficial se investigaron en el perfil de densidades en el colectivo canónico (*NVT*) usando el método descrito en la Sección 3.5, y la definición mecánica de tensión superficial revisada en la Sección 2.6.1.

4.1. Validación del código

Antes de comenzar a calcular los perfiles de densidad primero se probó la capacidad del código para obtener resultados confiables comparándolos con un trabajo anterior reportado en la literatura. Johnson *et al.* [66] realizaron simulaciones de DM en fluidos puros de cadenas de Lennard-Jones con el mismo modelo molecular, por lo que se intentó reproducir algunos de sus resultados de presión contra densidad. Se eligió la presión como variable de prueba ya que, además de tener tiempos de relajación cortos, es la propiedad más fácil de calcular.

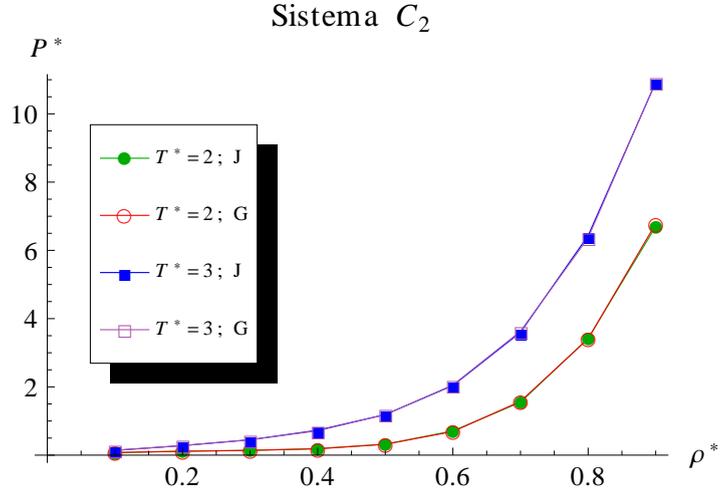


Figura 4.1: La “J” indican las isotermas de Johnson, y la “G” las de este trabajo.

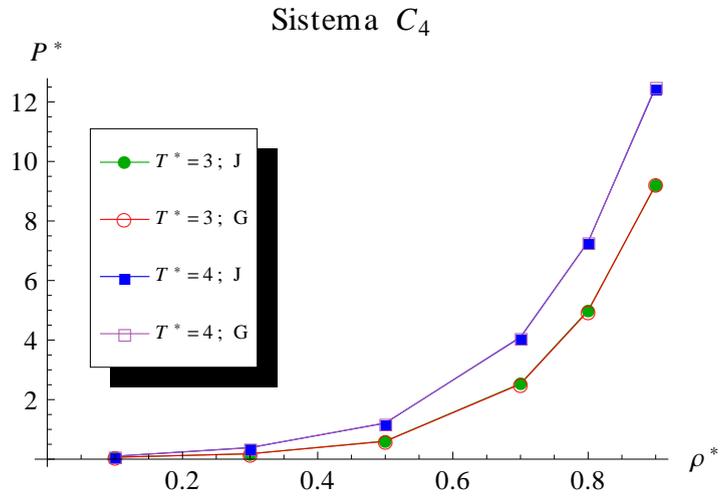


Figura 4.2: La “J” indican las isotermas de Johnson, y la “G” las de este trabajo.

Los sistemas seleccionados fueron C_2 , C_4 , y C_8 con dos isotermas cada uno. Se utilizó un radio de corte de 3σ con un $\Delta t^* = 0.0035$; la presión se calculó con la ecuación (3.42) y se agregaron las correcciones por interacciones de largo alcance; se simularon 500, 250, y 125 cadenas para C_2 , C_4 , y C_8 , respectivamente.

En las figuras 4.1 a 4.3 se ve la comparación de las isotermas obtenidas. Prácticamente todos los resultados caen dentro del error estadístico reportado por Johnson *et al.* como se puede verificar en las Tablas A.1 a A.3 en el apéndice A.

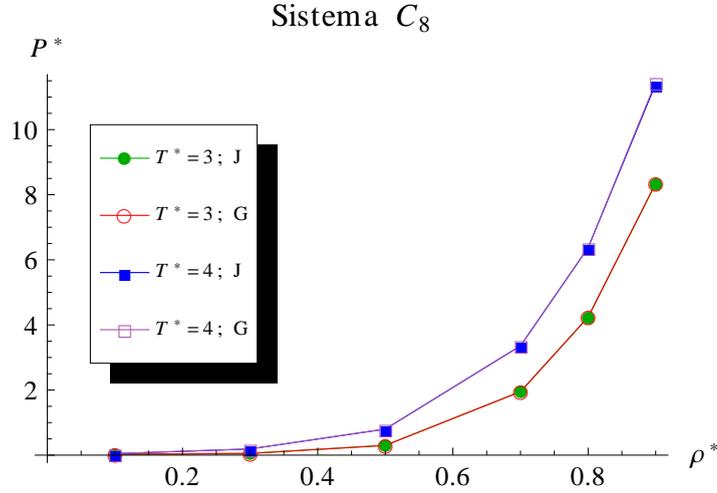


Figura 4.3: La “J” indican las isotermas de Johnson, y la “G” las de este trabajo.

4.2. Perfiles de densidad

En los perfiles de densidad de esta sección se reporta la densidad molecular en las figuras principales, y la densidad atómica en los recuadros pequeños. La densidad atómica se obtuvo con las ecuaciones (3.45) y (3.46) en la Sección 3.5, y la densidad molecular de un componente es la densidad atómica dividida por el número de átomos en una cadena, a_c :

$$\rho_{\text{molecular}} = \frac{\rho_{\text{atómica}}}{a_c}. \quad (4.1)$$

Se pone especial interés en las gráficas de equilibrio en un espacio $\rho_1 - \rho_2$ análogos a los de las figuras 2.12 y 2.13 en la Sección 2.5, y en el perfil de densidades en la transición de líquido a vapor. Las tablas de resultados con las densidades de equilibrio obtenidas en las simulaciones para las composiciones y temperaturas estudiadas se reportan en el apéndice A.

La tensión superficial se grafica en un espacio $\gamma - x_1$ para comparar la variación con la temperatura, y en un espacio $\gamma - T$ para apreciar la variación con la composición. Aunque ya se ha mencionado antes, es importante enfatizar que en todas las simulaciones no se agregaron correcciones por las interacciones de largo alcance; el trabajo estuvo enfocado a estudiar sistemas binarios con fuerzas de Lennard-Jones con truncamiento simple, TS.

Chapela *et al.* [19] señalaron fuertes dependencias de los resultados con el número de partículas y el tamaño de la celda en sistemas heterogéneos. Basados en ese trabajo,

Trokhymchuk y Alejandre [22] recomendaron usar al menos 1000 partículas en fluidos de Lennard–Jones para eliminar la dependencia de los resultados con el tamaño del sistema; aquí se utilizaron 1500, 2100, y 2800 para los sistemas C_4/C_2 , C_8/C_2 , y C_8/C_4 , respectivamente. El tamaño de la celda y el tiempo de la simulación variaron en cada sistema, así que se especifican en cada caso.

4.2.1. Sistema C_4/C_2

En la Figura 4.4 se muestran los perfiles de densidad molecular para una composición global $x_1 = 0.25$ a cuatro temperaturas. Los resultados se obtuvieron con 12 millones de pasos, $\Delta t^* = 0.00301934$, y $L_x^* = 18$, para $T^* = 0.8$; 10 millones de pasos, $\Delta t^* = 0.00301934$, y $L_x^* = 18$, para $T^* = 1.0$; 10 millones de pasos, $\Delta t^* = 0.00278709$, y $L_x^* = 25$, para $T^* = 1.2$; 8 millones de pasos, $\Delta t^* = 0.00278709$, y $L_x^* = 25$, para $T^* = 1.4$. En las simulaciones con temperaturas que aquí se consideraron altas (mayores a 1.2) se alargó la celda en la dimensión x para permitir la formación de vapor ya que el perfil tiende a hacerse más ancho con el aumento de la temperatura.

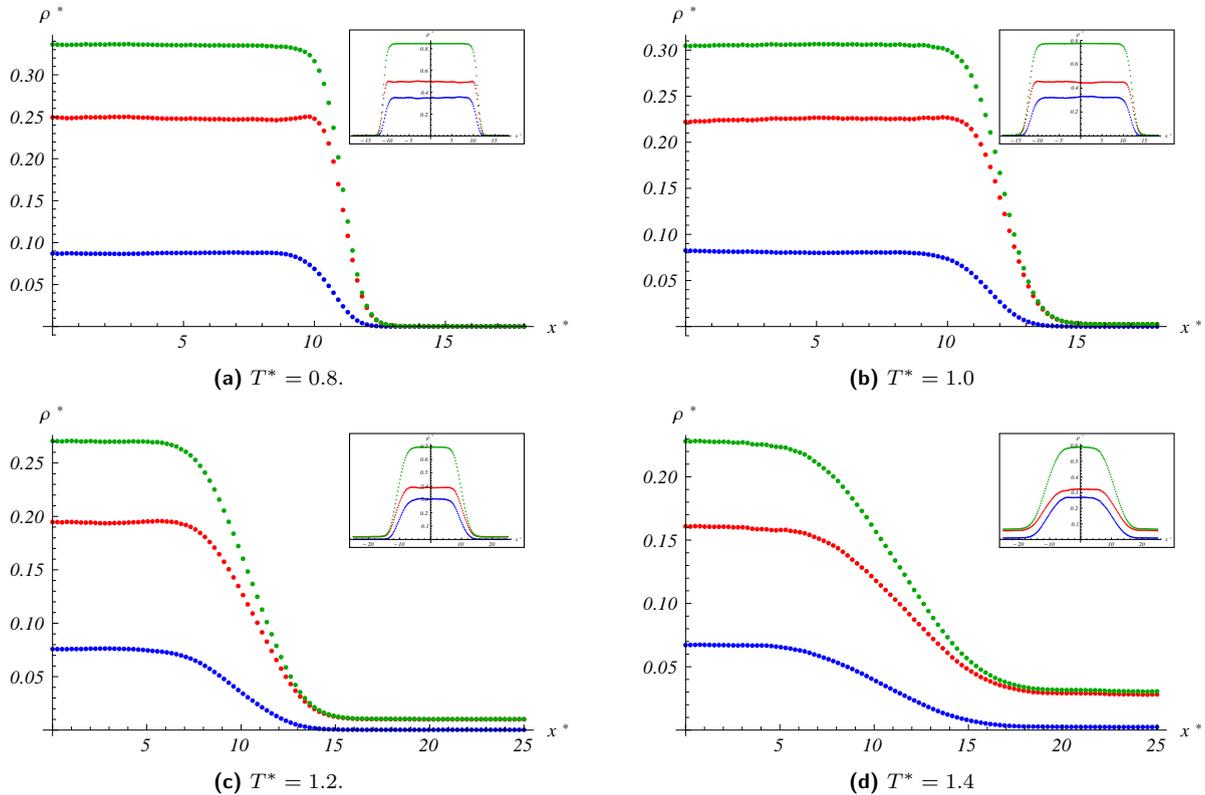


Figura 4.4: Densidad molecular del C_4 (azul), C_2 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.25$.

Es interesante notar en la Figura 4.4 que la densidad de líquido del componente ligero es dos o tres veces mayor que la del componente pesado aún en las dos temperaturas altas. Todos los perfiles muestran el típico comportamiento tangente hiperbólico en donde la densidad de líquido cae monótonamente a través de la interfase hasta la densidad de vapor.

La Figura 4.5 muestra los perfiles de densidad para una composición global $x_1 = 0.5$. Los resultados se obtuvieron con 12, 10, 10, y 8 millones de pasos para las temperaturas 0.8, 1.0, 1.2, y 1.4, respectivamente. Se utilizó un $\Delta t^* = 0.00301934$, y $L_x^* = 18$, excepto para $T^* = 1.4$ donde se usó $\Delta t^* = 0.00278709$, y $L_x^* = 25$.

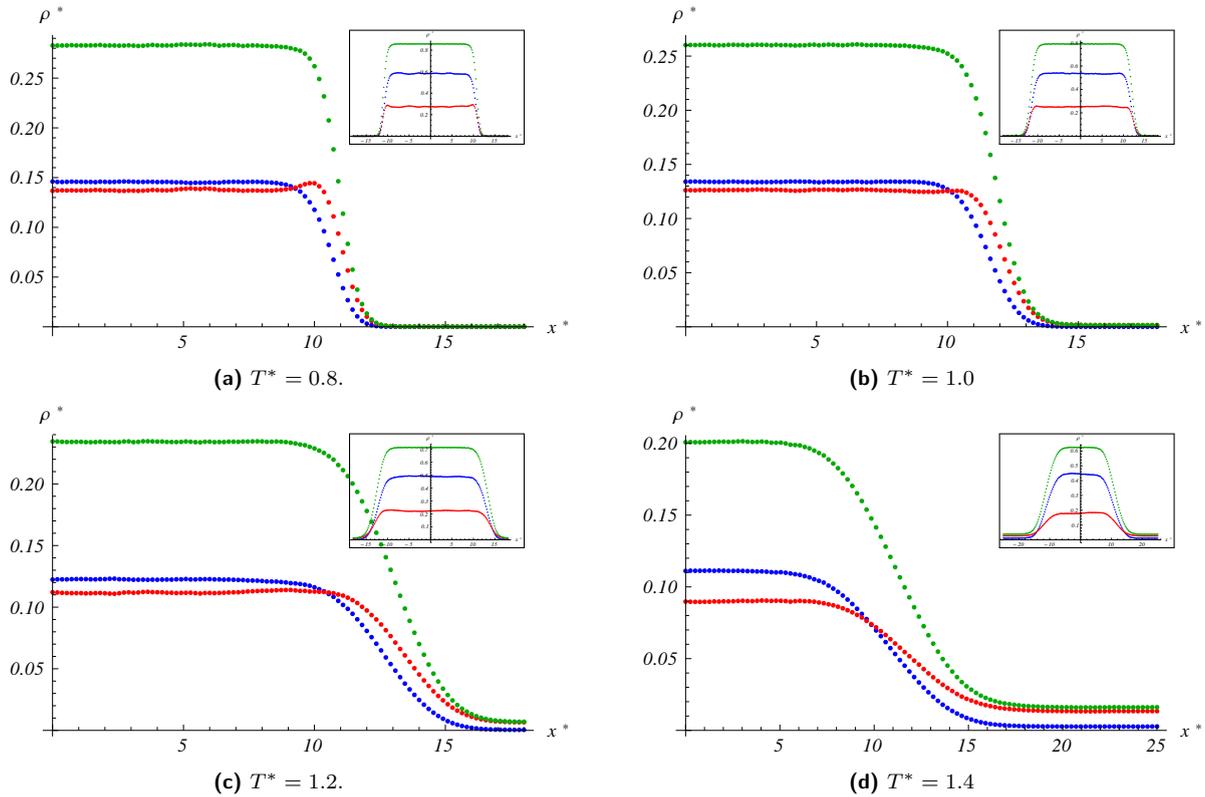


Figura 4.5: Densidad molecular del C_4 (azul), C_2 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.50$. Los perfiles de densidad muestran una acumulación de moléculas C_2 en la cara de la interfase del C_4 sobre todo a bajas temperaturas.

En la Figura 4.5 se puede ver que la densidad molecular de líquido del componente “pesado” ya es mayor que la del componente ligero, pero apenas por poco; sólo en la temperatura más alta ya hay una diferencia importante. Para esta composición hay dos aspectos que vale la pena notar. El primero es la segregación del C_2 , el componente ligero, en la cara de la interfase del C_4 sobre todo en las dos temperaturas más bajas. El segundo es el pico de densidad del C_2 en la cara de la interfase. Este

mismo comportamiento cualitativo en los perfiles de densidad lo observaron Miqueu *et al.* [36] en una mezcla multicomponente de $\text{CH}_4/4$ hidrocarburos utilizando la teoría del gradiente combinada con la ecuación de estado de Peng–Robinson. Según lo que se observó en este trabajo, el enriquecimiento o pico de densidad del componente más ligero en la cara de la interfase tiene una dependencia con la temperatura y con la diferencia de la composición atómica de las cadenas de la mezcla.

La Figura 4.6 muestra los perfiles de densidad molecular para una composición global de $x_1 = 0.75$. Para obtenerlos se utilizaron los mismos parámetros que los de la composición $x_1 = 0.5$. En este caso la densidad de líquido del componente pesado ya es bastante mayor que la del componente ligero. Además, el pico de densidad del componente ligero (rojo) sigue presente en la cara de la interfase pero esta vez es menos pronunciado debido a su baja composición molar, $x_2 = 0.25$.

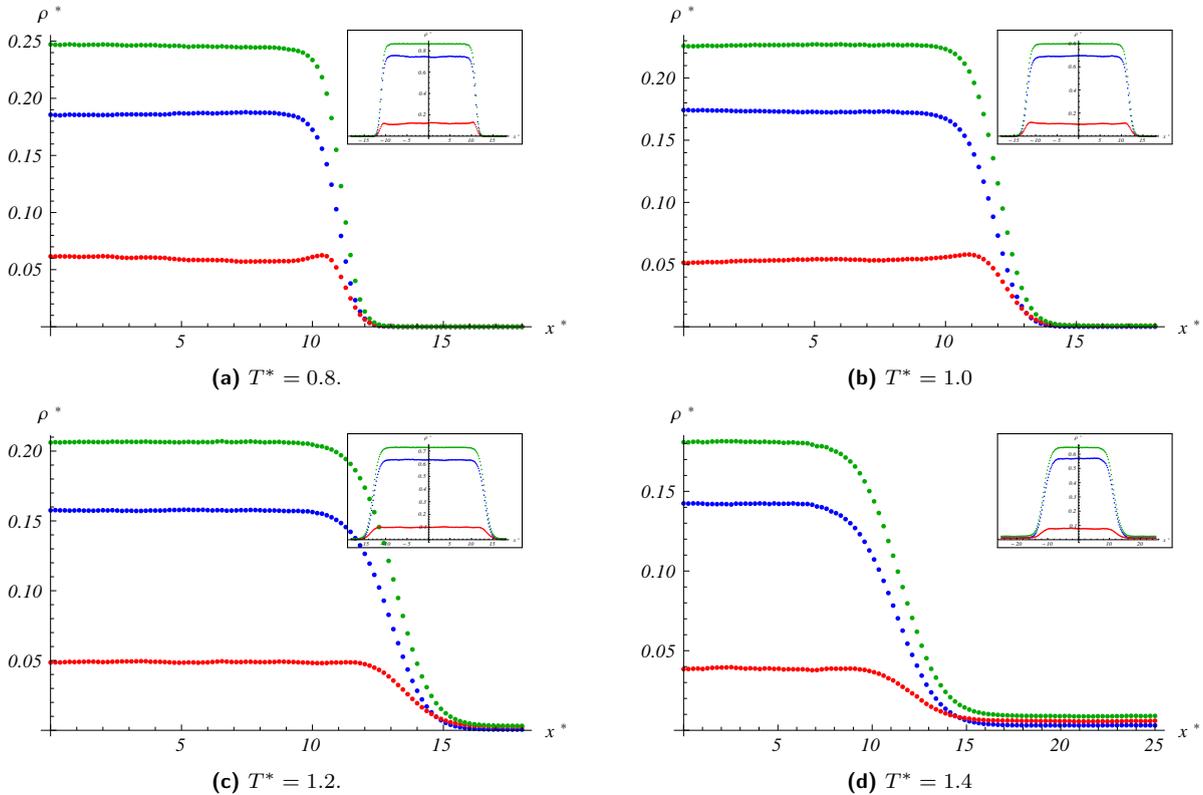


Figura 4.6: Densidad molecular del C_4 (azul), C_2 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.75$. El pico de densidad del C_2 esá presente a $T^* = 0.8$ y ligeramente a $T^* = 1.0$. A temperaturas mayores el fenómeno desaparece casi por completo.

Antes de pasar a los siguientes sistemas, es interesante comparar las *tie-lines* de las composiciones estudiadas en diagramas a temperatura constante, similares a los diagramas de la Sección 2.5 de sistemas binarios en un espacio ρ_1 – ρ_2 . En este caso,

para obtener la densidad de líquido de equilibrio, se hizo un promedio de las densidades locales $\rho(z)$ con $0 \leq z \leq 2R_c$ donde R_c es el radio de corte y z la coordenada normal a la cara de la interfase. La densidad de vapor de equilibrio también se obtiene con un promedio de las densidades locales $\rho(z)$ con $L_x - 2R_c \leq z \leq L_x$. O sea que las densidades de líquido y vapor se obtienen promediando las densidades locales en sus respectivas regiones en una longitud de dos radios de corte. Los diagramas de equilibrio vapor-líquido con dinámica molecular se muestran en la Figura 4.7. Se puede apreciar que la forma cualitativa es consistente con aquellos obtenidos minimizando la energía libre de Helmholtz a temperaturas subcríticas (figuras 2.12a y 2.13a).

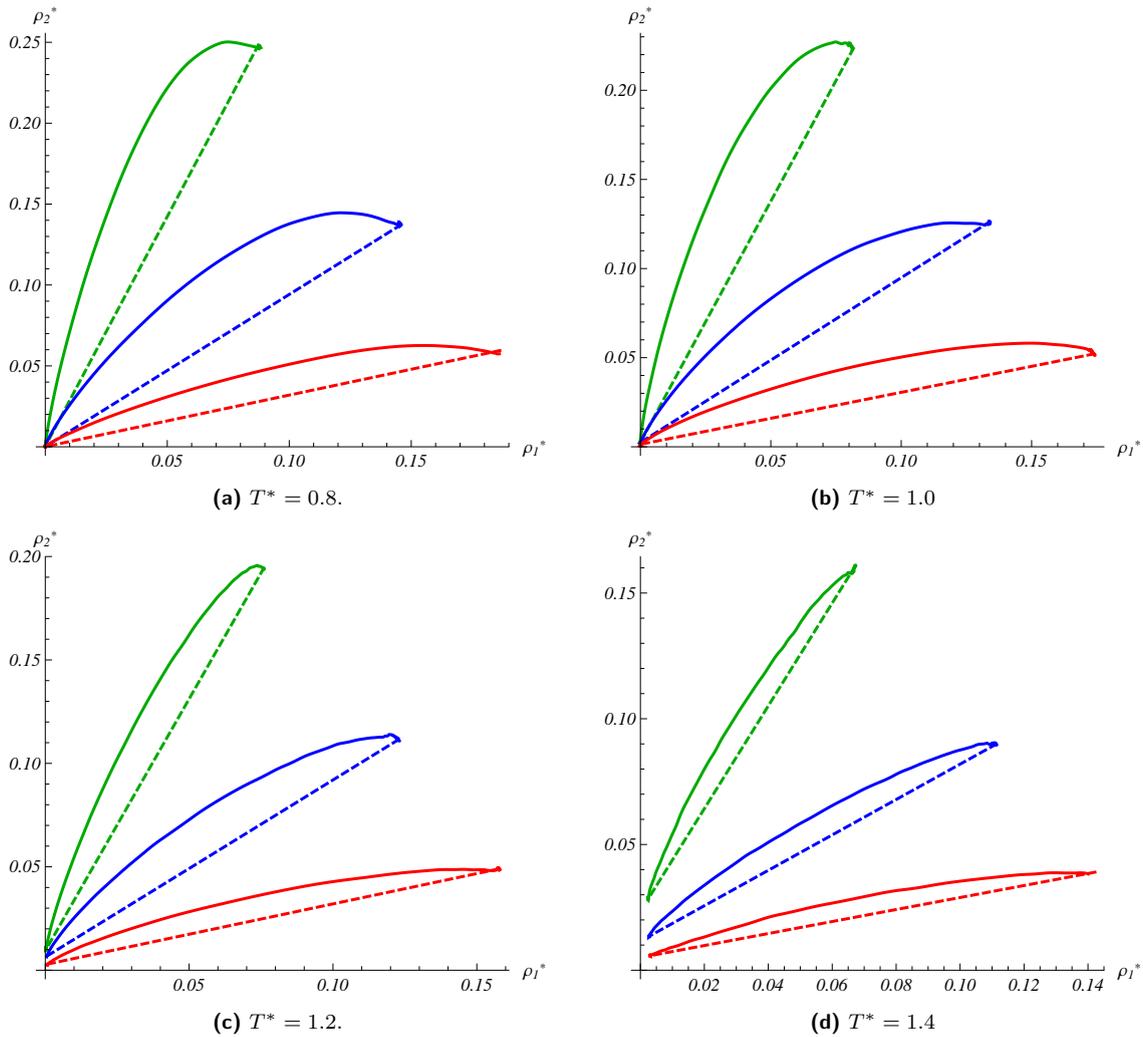


Figura 4.7: Diagramas de EVL a temperatura constante de la mezcla C_4/C_2 . Líneas verdes, $x_1 = 0.25$; líneas azules, $x_1 = 0.5$; líneas rojas $x_1 = 0.75$. Las líneas sólidas representan las densidades de transición de vapor a líquido de las figuras 4.4 a 4.6, mientras que las líneas segmentadas son las *tie-line* que unen a los puntos de equilibrio vapor-líquido. Nótese la desviación sistemática de las densidades de transición de la *tie-line* a medida que disminuye la temperatura.

Si bien el equilibrio termodinámico está determinado por los puntos de vapor y líquido unidos por la *tie-line*, la hipótesis es que en la transición de vapor a líquido, cuando las moléculas van de un estado a otro debido a fluctuaciones de energía, el conjunto de estados por los que pasan son aquellos que minimizan la energía, o sea, las moléculas siguen una especie de “ruta” de menor energía en su paso de vapor a líquido, y viceversa. Entonces, para los resultados de este trabajo se plantea que los estados de transición son precisamente los que se obtienen con el perfil de densidades (Figura 4.4) y las rutas de menor energía se obtienen al graficar las densidades locales de los perfiles en un espacio $\rho_1 - \rho_2$ que son las líneas sólidas de la Figura 4.4. Esta hipótesis se trata con más detalle en el Capítulo 5 de Discusión y conclusiones.

4.2.2. Sistema C_8/C_2

Para estos resultados se manejaron las mismas temperaturas y composiciones que en el sistema anterior. En las temperaturas $T^* = 0.8$ y $T^* = 1.0$ se usaron 12 y 10 millones de pasos, respectivamente, mientras que para $T^* = 1.2$ y $T^* = 1.4$ se corrieron 10 y 9 millones. En todas las temperaturas se usó un tamaño de paso $\Delta t^* = 0.00232257$ y $L_x^* = 20$, excepto para la temperatura de 1.4 donde el tamaño de paso fue de 0.00278709 y la longitud adimensional en x de 25 unidades.

En las figuras 4.8, 4.9, y 4.10 se pueden ver los perfiles de densidad molecular para las composiciones globales $x_1 = 0.25$, $x_1 = 0.50$, y $x_1 = 0.75$, respectivamente. De nuevo llama la atención la acumulación del componente ligero, C_2 (rojo), en la cara de la interfase del componente pesado, C_8 (azul), en todos los perfiles de esta mezcla. Además de la típica forma del pico de densidad, el componente ligero tiene la característica de ser siempre el que se acumula en la cara de la interfase después de cruzar el perfil del componente pesado en la transición líquido-vapor como se observa en la Figura 4.9. La segregación del componente ligero está presente aún a bajas composiciones, y disminuye a medida que aumenta la temperatura.

En un estudio de la mezcla metano/agua aplicando simultáneamente la teoría del gradiente y simulación de Monte Carlo, Miqueu *et al.* [32] observaron el mismo comportamiento de acumulación de moléculas de metano (el componente ligero en ese caso) en la cara de la interfase del agua. Además concluyen que la energía libre de Helmholtz del sistema se minimiza mediante la adsorción de las moléculas de metano en la cara de la interfase del agua. En ese mismo estudio atribuyen el pico de densidad del metano (similar a los que se observan en la Figura 4.9) a la baja solubilidad del

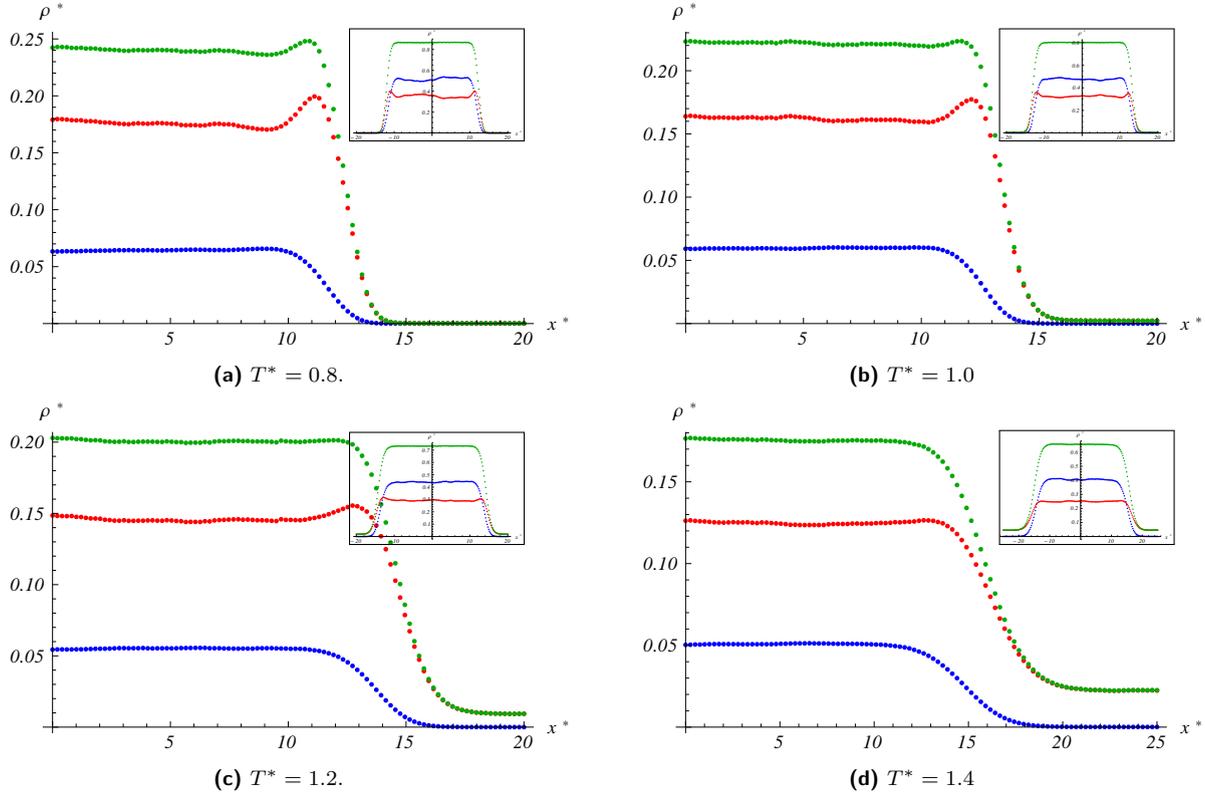


Figura 4.8: Densidad molecular del C_8 (azul), C_2 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.25$. Llama la atención el pico de densidad del C_2 en la cara de la interfase en todas la temperaturas. El fenómeno es más pronunciado en este caso en comparación con la mezcla C_4/C_2 de la Figura 4.4. Según lo observado en este trabajo, el efecto se atribuye a la proporción de composición atómica de las cadenas que forman la mezcla: proporción 2:1 en la mezcla C_4/C_2 , y 4:1 en el sistema C_8/C_2 .

metano en la fase rica en agua. En analogía con las observaciones de Miqueu, con los resultados de este trabajo se infiere que las cadenas cortas como las de C_2 son menos solubles a medida que se mezclan con cadenas más largas como las de C_4 o C_8 . De ahí que el pico de densidad y la segregación del C_2 sea más pronunciada en la mezcla C_8/C_2 que en el sistema C_4/C_2 .

Para finalizar esta sección, la Figura 4.11 muestra el equilibrio vapor-líquido en diagramas a temperatura constante. Se puede apreciar que la ruta de menor energía en la transición es aún más pronunciada que en el sistema C_4/C_2 sobre todo a bajas temperaturas y con menor composición de C_8 . Merecen atención especial las líneas de equilibrio verdes (líneas segmentadas) y sus rutas de transición vapor-líquido (líneas sólidas) que corresponden a la composición global de $x_1 = 0.25$. A esa composición las densidades de vapor a líquido del C_2 tienen una brusca caída en la región cercana a la de líquido, esto se debe a los picos de densidad del C_2 en la cara de la interfase de

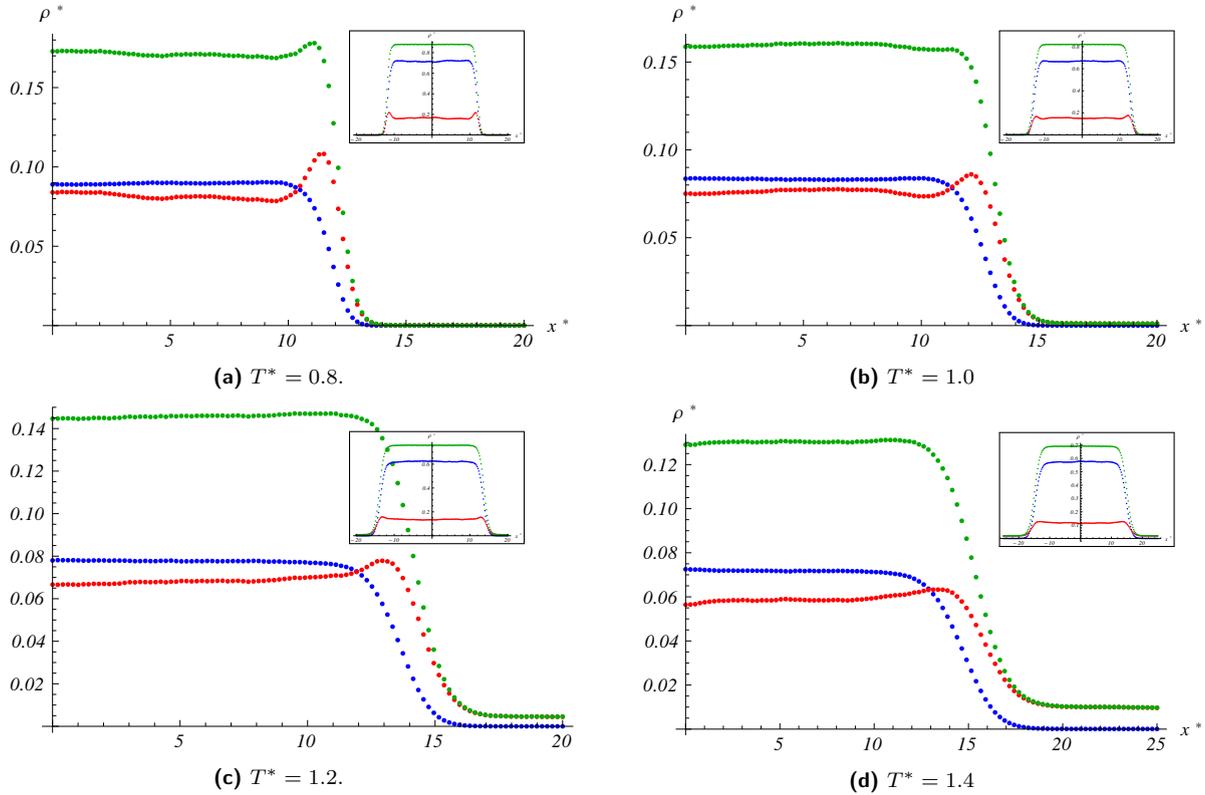


Figura 4.9: Densidad molecular del C_8 (azul), C_2 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.50$. La acumulación de C_2 en la cara de la interfase minimiza la energía libre ya que el componente ligero es decir, el de cadenas más cortas, es menos soluble en la interfase rica en cadenas más largas a las temperaturas y composiciones estudiadas.

los perfiles y a la baja densidad la fase líquida del C_8 en comparación con la del C_2 también en fase líquida (Figura 4.8). La rápida disminución de la densidad del C_2 en la transición vapor-líquido se suaviza (líneas sólidas azules y rojas en la Figura 4.11) a medida que la densidad de líquido del C_8 aumenta en los perfiles de densidad como en las figuras 4.9 y 4.10.

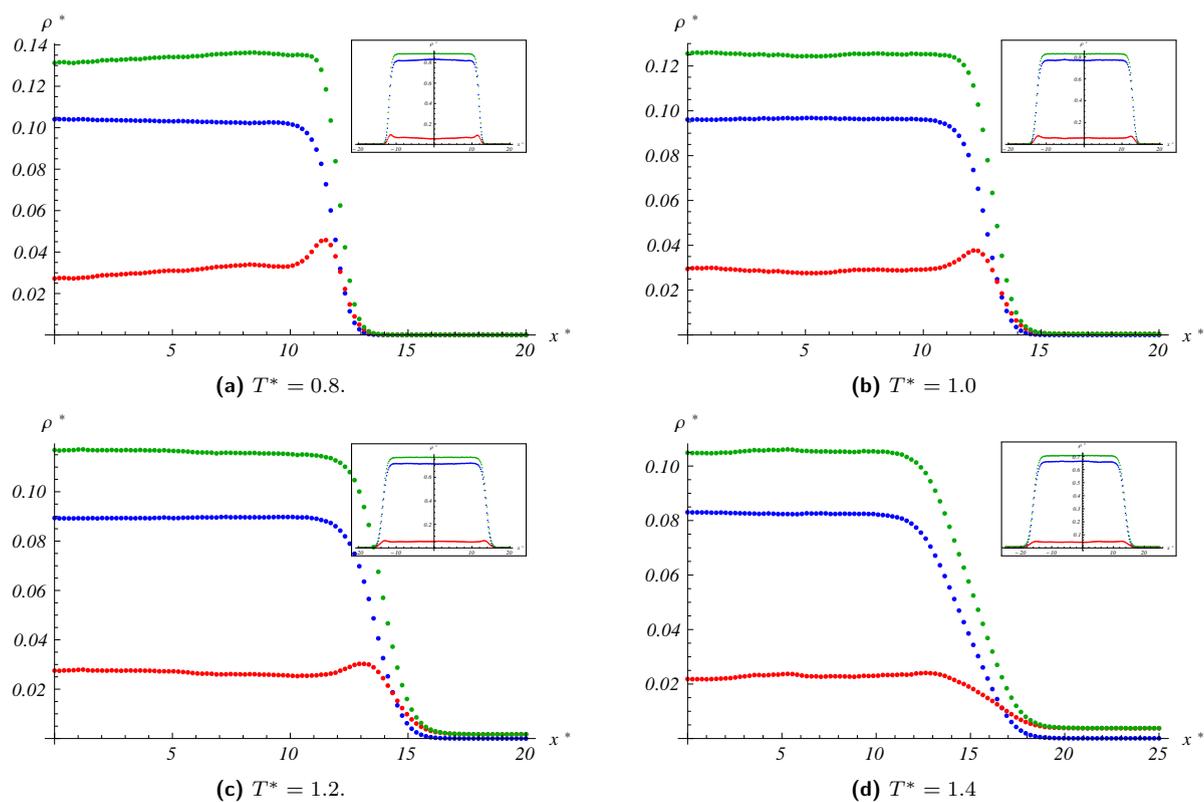


Figura 4.10: Densidad molecular del C_8 (azul), C_2 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.75$. La acumulación de C_2 y su consecuente pico de densidad sigue presente en estos perfiles aún cuando la fracción molar de C_8 es mayor.

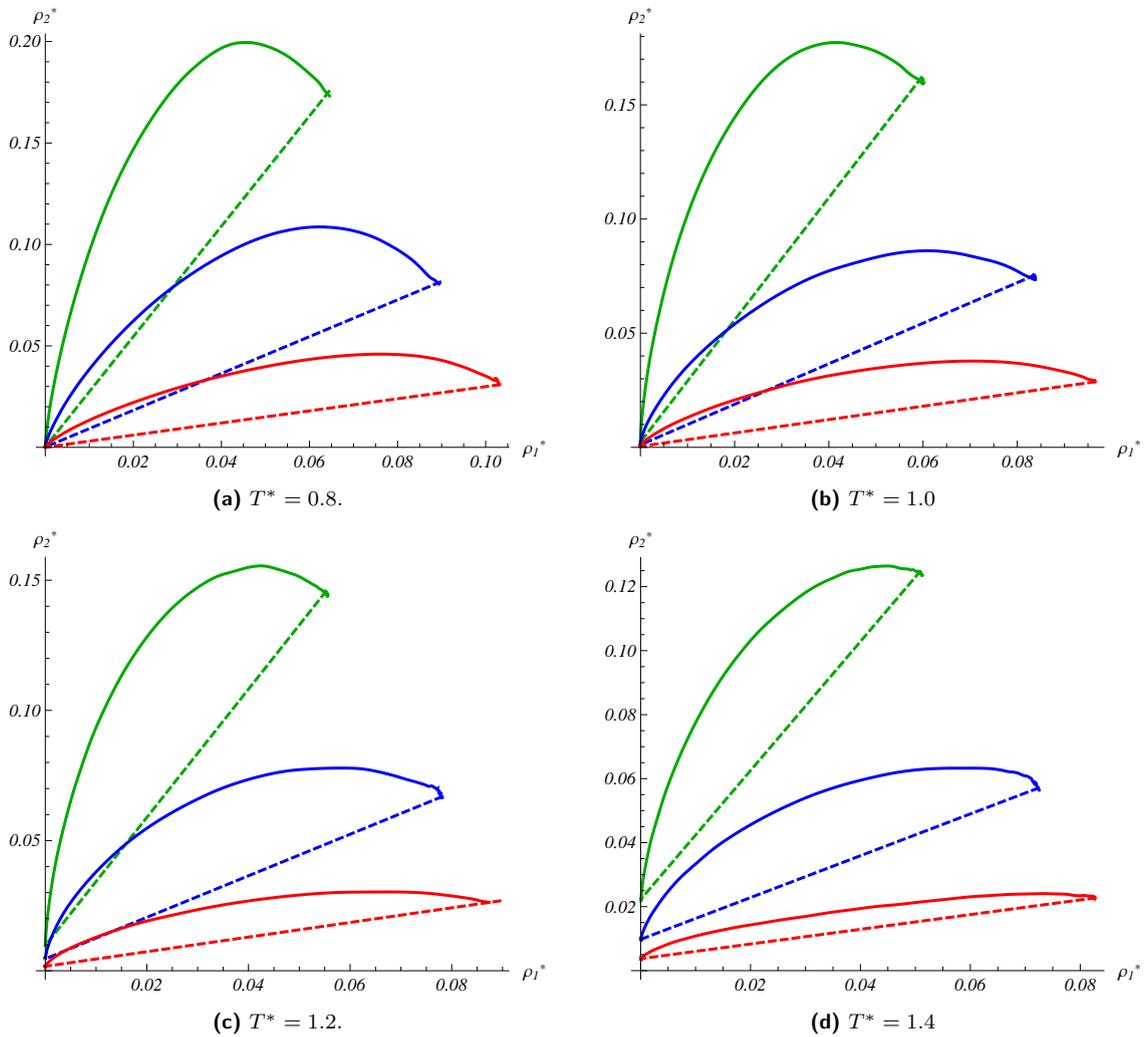


Figura 4.11: Diagramas de EVL a temperatura constante de la mezcla C_8/C_2 . Líneas verdes, $x_1 = 0.25$; líneas azules, $x_1 = 0.5$; líneas rojas $x_1 = 0.75$. Las líneas sólidas representan las densidades de transición de vapor a líquido de las figuras 4.8 a 4.10, mientras que las líneas segmentadas son las *tie-line* que unen a los puntos de equilibrio vapor-líquido. La rápida caída de la densidad del C_2 en la transición se debe a los picos de densidad en sus correspondientes perfiles. La caída se suaviza a medida que la densidad líquida del C_8 aumenta y conforme se atenúa la segregación de C_2 en la cara de la interfase.

4.2.3. Sistema C_8/C_4

De los sistemas estudiados este fue el más grande: se utilizaron 2800 partículas, incremento de tiempo $\Delta t^* = 0.00278709$, y 9 millones de pasos en todas las simulaciones. La longitud de la celda en x fue de $L_x^* = 21.4$ para las temperaturas 0.8, 1.0, y 1.2; para $T^* = 1.4$ se usó $L_x = 32.5$. Las figuras 4.12, 4.13, y 4.14 muestran los perfiles de densidad para las mismas composiciones globales de los sistemas anteriores: $x_1 = 0.25$, $x_1 = 0.50$, y $x_1 = 0.75$.

Para este caso las rutas de mínima energía de la Figura 4.15 no son tan pronunciadas como en el sistema anterior. De hecho, aunque más marcadas en este caso, se parecen más a las del sistema C_4/C_2 donde la relación de la composición atómica de las especies es también 2:1. Hay que mencionar que F. Llovel *et al.* [42] en un trabajo teórico utilizando la teoría del funcional de la densidad junto con un modelo SAFT también atribuyen a la diferencia de composición atómica la adsorción de un componente sobre la interfase del otro. Esto ayuda a sustentar la hipótesis de que la desviación de la transición vapor-líquido de la *tie-line* es más marcada cuanto mayor sea la proporción de átomos por cadena en los componentes, como en el sistema C_8/C_2 (proporción 4:1).

La Figura 4.13 muestra los perfiles de densidad del C_8/C_4 con una fracción molar global de $x_1 = 0.5$. Los perfiles de densidad muestran la misma tendencia que los sistemas C_4/C_2 y C_8/C_2 de tener mayor adsorción del componente ligero a la composición global $x_1 = 0.5$, pero la variable que define la cantidad de moléculas acumuladas en la cara de la interfase es la diferencia de átomos por cadena en los componentes del sistema. El pico de densidad y la cantidad de moléculas causan el giro brusco de la densidades de transición en la región cercana al líquido (Figura 4.15). Obviamente esto también depende de la temperatura, pero en ese caso la tendencia es que a mayor temperatura la densidades de transición se apegan más a la *tie-line*.

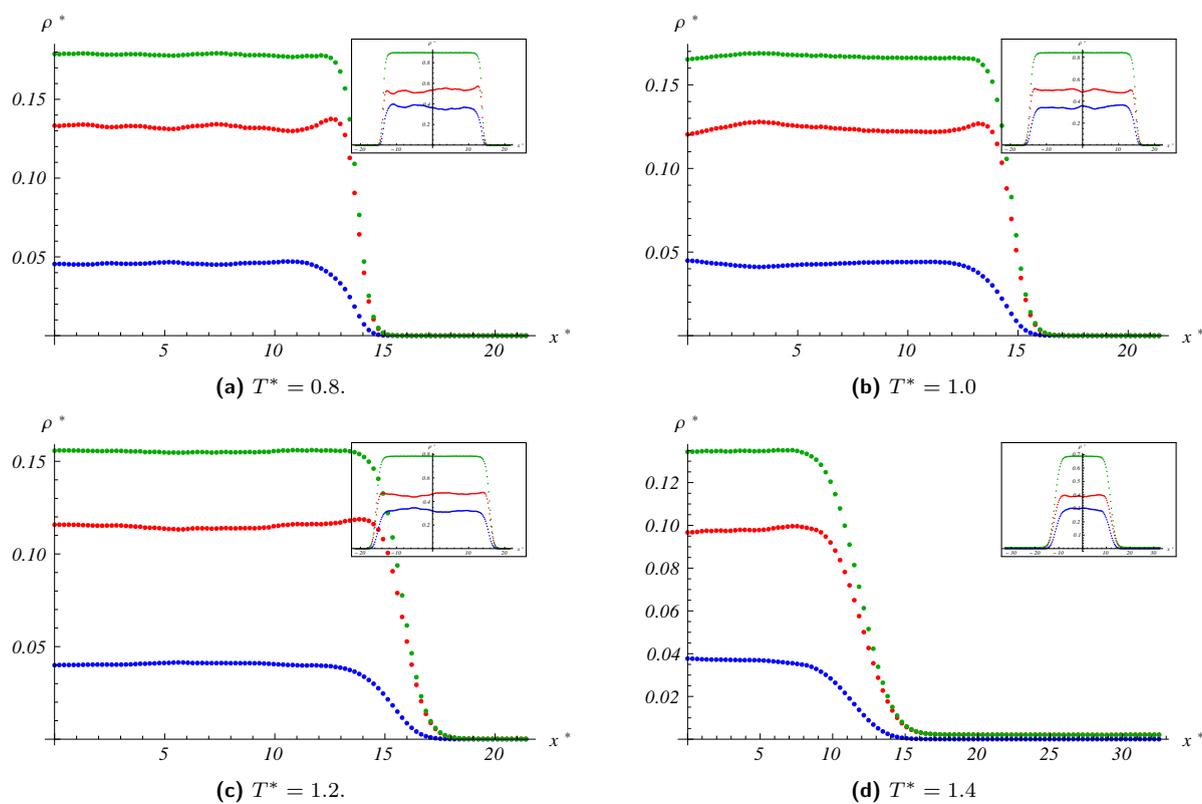


Figura 4.12: Densidad molecular del C_8 (azul), C_4 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.25$. Cuando la fracción molar del componente ligero es mucho mayor que la del componente pesado, los perfiles de densidad presentan el típico comportamiento tangente hiperbólico sin exhibir el pico de densidad por la especie ligera, además de que su densidad en la región de líquido es bastante mayor que la del componente pesado. El mismo comportamiento dependiente de la composición global del sistema (x_1) lo observaron Llovell *et al.* [42].

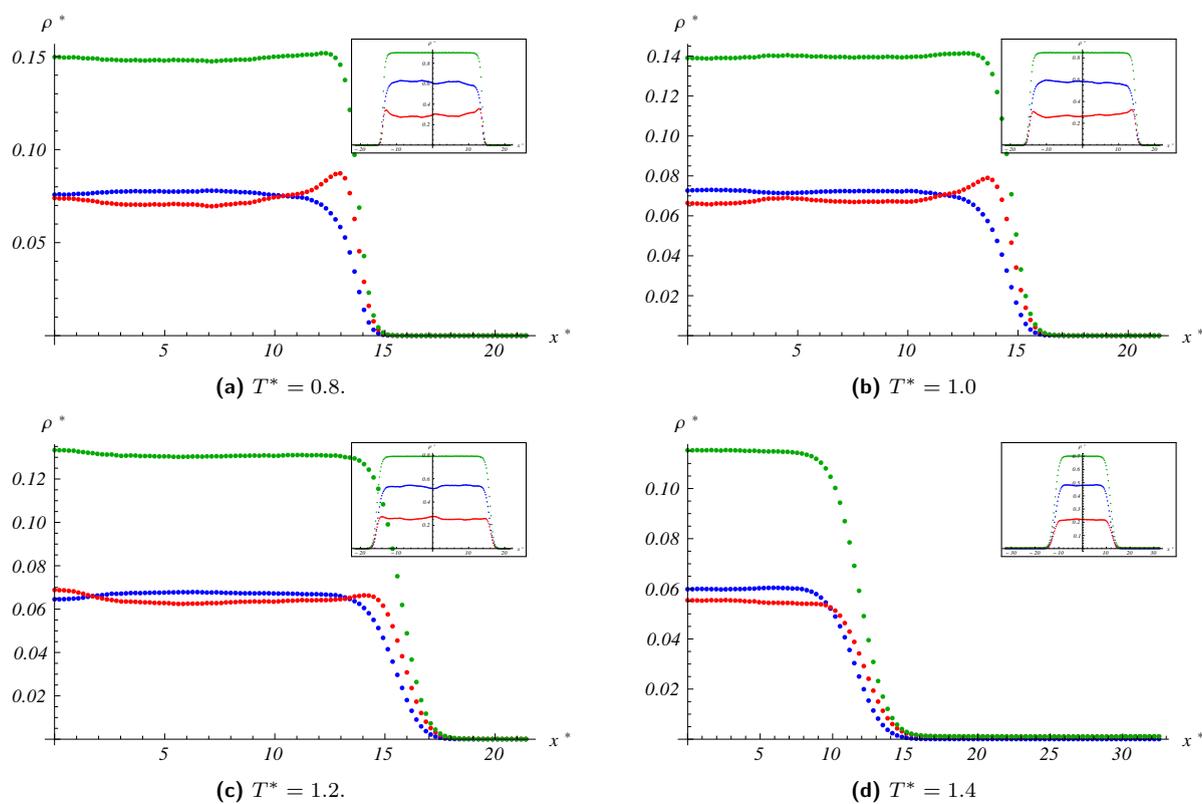


Figura 4.13: Densidad molecular del C_8 (azul), C_4 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.50$. La adsorción (siempre es el componente más ligero el que se adsorbe) es fuertemente dependiente de la composición global del sistema, pero sobre todo de la diferencia en la composición atómica de los componentes del sistema. Si se comparan estos perfiles con los del C_8/C_2 (Figura 4.9) se verá que la adsorción en aquellos es mayor. Lovell *et al.* [42] observaron lo mismo en mezclas de C_3/C_1 y C_2/C_1 utilizando la teoría del funcional de la densidad.

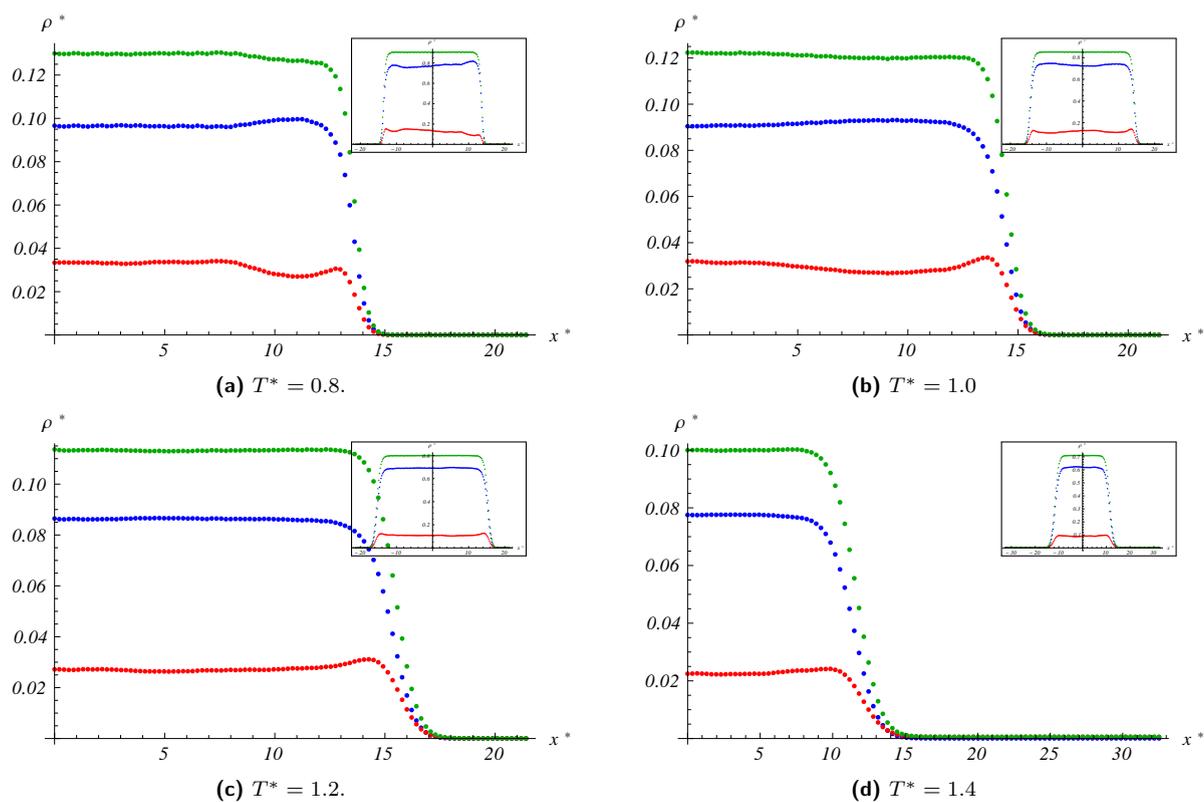


Figura 4.14: Densidad molecular del C_8 (azul), C_4 (rojo), y densidad total (verde). Los recuadros muestran la densidad atómica. Composición global $x_1 = 0.75$. La acumulación del componente ligero en la cara de la interfase disminuye conforme aumenta la fracción molar del componente pesado.

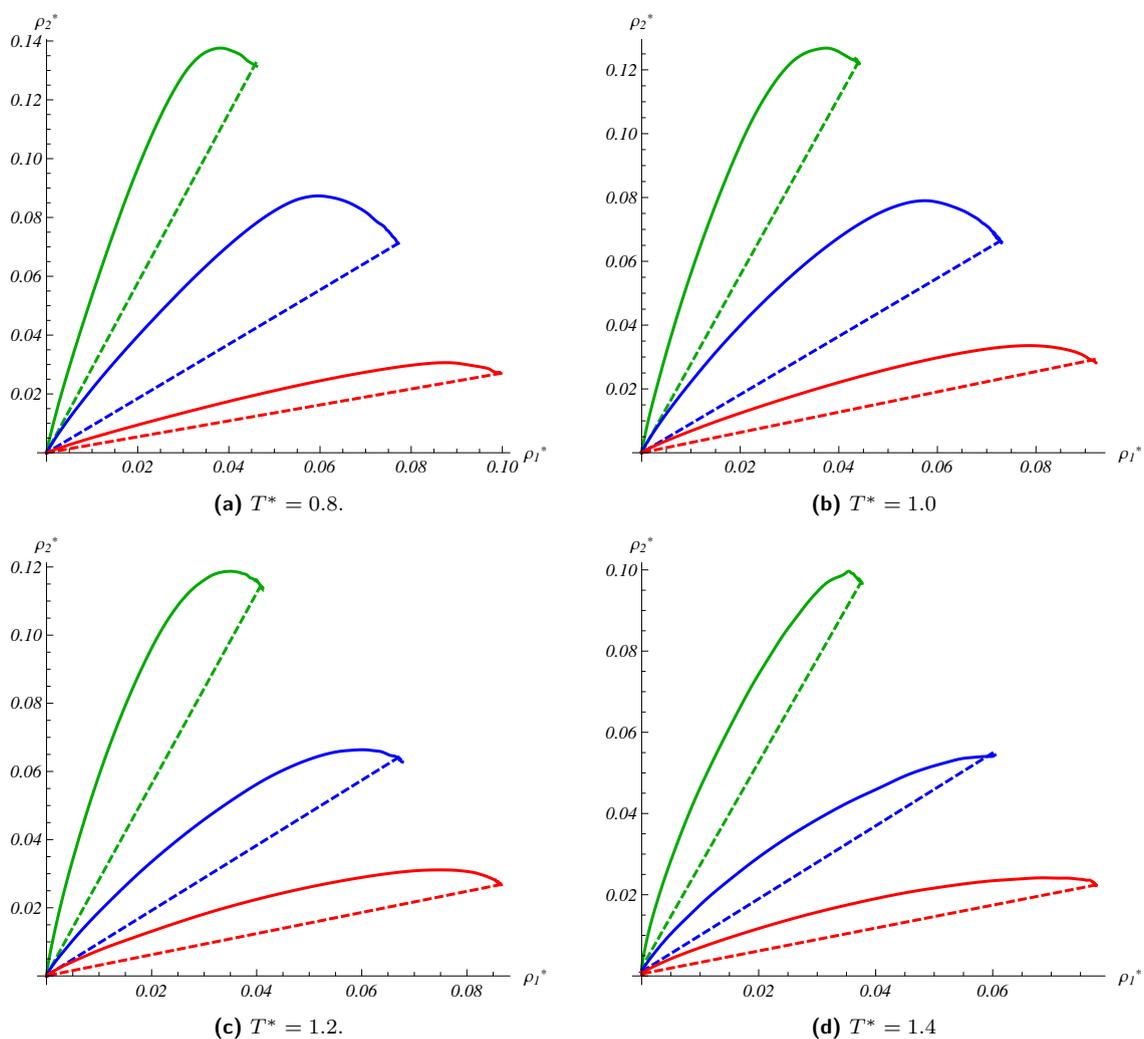


Figura 4.15: Diagramas de equilibrio a temperatura constante de la mezcla C_8/C_4 . Líneas verdes, $x_1 = 0.25$; líneas azules, $x_1 = 0.5$; líneas rojas $x_1 = 0.75$. Como era de esperarse de acuerdo a los perfiles de densidad observados en este sistema, las densidades de transición líquido no son tan marcadas como en el C_8/C_2 debido a que en este caso hay una mayor simetría en la longitud de las moléculas del sistema. Se puede decir entonces, que el giro brusco de la transición de fases cercana a la región de líquido depende de la adsorción del componente ligero (y en consecuencia de la fracción molar, x_1), pero principalmente de la simetría de las moléculas de la mezcla.

4.3. Tensión superficial

La tensión superficial se estudió dentro de las mismas simulaciones con las que se obtuvieron los perfiles por lo que los parámetros como incremento de tiempo o longitud de celda son los ya mencionados.

Lo que se puede observar es que la tensión superficial disminuye con la temperatura cuando la composición se mantiene constante, y cuando es la temperatura la que se mantiene constante, la tensión aumenta con la composición de la especie pesada. La tensión también crece cuando hay componentes más pesados en el sistema.

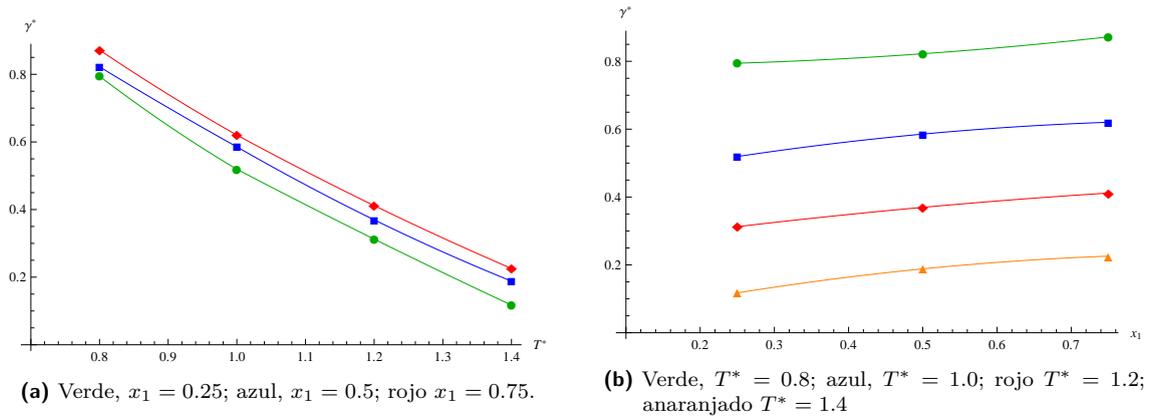


Figura 4.16: Tensión superficial de la mezcla C_4/C_2 .

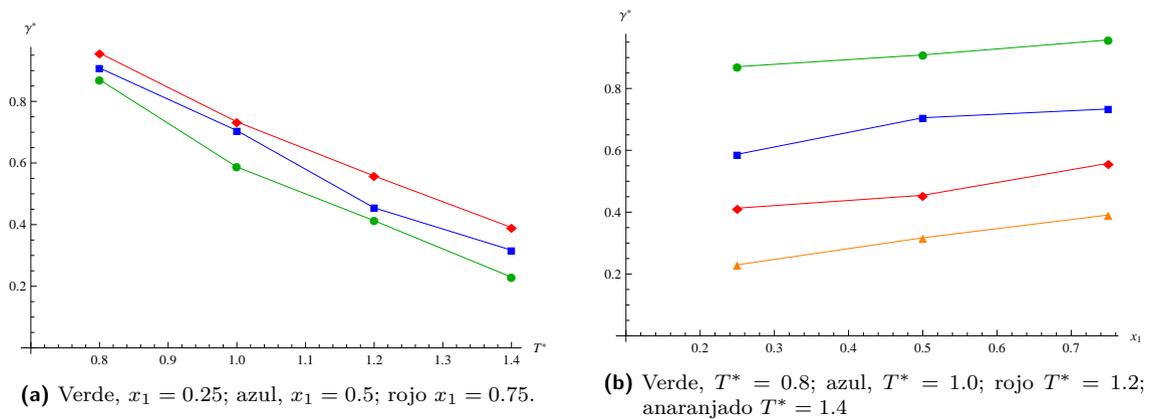
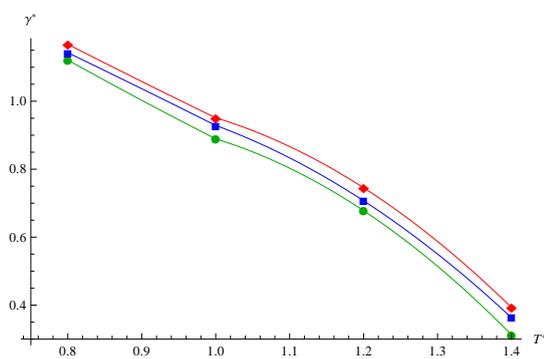
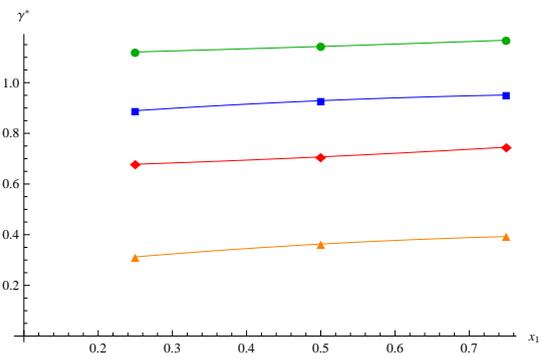


Figura 4.17: Tensión superficial de la mezcla C_8/C_2 .



(a) Verde, $x_1 = 0.25$; azul, $x_1 = 0.5$; rojo $x_1 = 0.75$.



(b) Verde, $T^* = 0.8$; azul, $T^* = 1.0$; rojo $T^* = 1.2$; anaranjado $T^* = 1.4$

Figura 4.18: Tensión superficial de la mezcla C_8/C_4 .

CAPÍTULO 5

Discusión y conclusiones

Se simuló satisfactoriamente la coexistencia de fases de un sistema de binario de fluidos de Lennard–Jones compuestos por cadenas flexibles y lineales. En el proceso, se observó que el perfil de densidades del sistema global alcanza una buena estadística con pocos números de pasos (al rededor de un millón) mientras que los perfiles de los componentes individuales requieren mucho más tiempo de simulación para disminuir el ruido en las mediciones de la fase líquida, sobre todo a bajas temperaturas. Las temperaturas $T^* = 0.8$ necesitaron al menos 10 millones de pasos, por ejemplo. Corridas preliminares con un menor número de partículas que las reportadas en este trabajo, mostraron que el perfil de densidades converge hacia los mismos valores cuando se ejecuta la simulación el tiempo suficiente. Esto llevo a la conclusión de que más importante que el tamaño del sistema, es el tiempo de simulación.

Los resultados más interesantes resultaron ser los de la transición líquido–vapor del perfil de densidades graficados en un espacio ρ_1 – ρ_2 . Se comprobó que en la transición vapor–líquido los perfiles de densidad siguen con conjunto de estados que se desvían de la *tie-line* sobre todo a bajas temperaturas. Tal como se plateo en la hipótesis desde un punto de vista microscópico, este comportamiento se atribuye a que en la transición de una fase a otra las moléculas siguen una ruta o estados que minimizan la energía; esto complementa el trabajo con ecuaciones de estado que se mencionó en la Sección 1.3. Todos los perfiles de densidad de los sistemas estudiados mostraron una tendencia a disminuir su desviación de la *tie-line* conforme se aumentaba la

temperatura. Probablemente el perfil de transición se apegue casi por completo a la *tie-line* a temperaturas cercanas a la tempera crítica.

Al contrario de lo que se esperaba, el perfil de transición vapor-líquido más alejado de la *tie-line* no fue el del sistema más grande C_8/C_4 sino el del C_8/C_2 . De hecho, la forma cualitativa del C_8/C_4 es similar a la del C_4/C_2 . De acuerdo a lo que se observó, esto se debe a la diferencia de la composición atómica de las cadenas que forman el sistema: tanto en el C_8/C_4 y el C_4/C_2 la relación de átomos por cadena es 2:1, mientras que en el C_8/C_2 es 4:1. Otro fenómeno que según este estudio se asocia a la diferencia de composición atómica en las cadenas, es la adsorción de un componente ligero en la cara de la interfase del componente pesado: esto provoca un pico de densidad en el componente ligero en el límite de la interfase.

La dependencia de la adsorción y del pico de densidad con la diferencia de composición atómica de las moléculas del sistema concuerda con lo visto por Llovell *et al.* [42] en moléculas lineales utilizando la teoría del funcional de la densidad. Los resultados de este trabajo también concuerdan cualitativamente con la adsorción de metano en la cara de la interfase del agua, sistema estudiado por Miqueu *et al.* [32] utilizando simultáneamente la teoría del gradiente de densidad y simulaciones de Monte Carlo. Trabajo futuro podría incluir el estudio de los sistemas C_{12}/C_2 y C_{16}/C_2 u otras combinaciones que aumenten la relación de átomos por cadena. También sería interesante hacer el conteo de densidades en las celdas esta vez por centro de masa de las cadenas, para esto se necesitaría manejar sistemas más grandes donde el número de cadenas totales sea al menos de 1000.

En todos los casos siempre fue el componente ligero el que se acumula en la interfase del componente pesado, además en todos los sistemas estudiados la máxima adsorción se tiene cuando la fracción molar de los componentes es equilibrada, o sea en $x_1 = 0.5$. Sin embargo la variable que define la cantidad de moléculas acumuladas en la cara de la interfase es la diferencia en la longitud de las moléculas del sistema. Una mayor asimetría en la longitud provoca un pico de densidad en la zona de adsorción. El efecto que tiene la adsorción y su pico de densidad sobre las densidades de transición de vapor a líquido en los diagramas $\rho_1-\rho_2$ es provocar un giro brusco en la región cercana al líquido.

A temperatura constante, las densidades de vapor y líquido mostraron una tendencia a disminuir y a aumentar, respectivamente, conforme se incluían componentes más pesados en la simulación. Esto sugiere que la temperatura crítica aumenta con el

número de componentes pesados presentes en el sistema. Por otra parte la tensión superficial mostró una tendencia a aumentar con la composición de la especie pesada a T^* constante, y también a disminuir con la temperatura cuando se mantiene constante la composición. Un trabajo posterior debería incluir las correcciones por el truncamiento de las interacciones de largo alcance propuestas por Janeček [68] o las mejoradas por MacDowell y Blas [74] —que han demostrado ser más eficientes y fáciles de implementar— para comparar la diferencia de los resultados cuando se utiliza un potencial de Lennard–Jones truncado.

Tablas de resultados

A.1. Sistemas puros: validación del código

Tabla A.1: Isotermas del sistema C_4 . Los números entre paréntesis son la desviación estándar; 0.075(2) significa 0.075 ± 0.002 .

T^*	ρ^*	P^* ; este trabajo	P^* ; Johnson <i>et al</i> [66].
3.0	0.1	0.02517	0.024(1)
	0.3	0.05143	0.055(7)
	0.5	0.29964	0.30(2)
	0.7	1.95019	1.95(4)
	0.8	4.24136	4.24(3)
	0.9	8.35480	8.34(7)
4.0	0.1	0.04623	0.044(2)
	0.3	0.19021	0.19(1)
	0.5	0.79943	0.80(2)
	0.7	3.35483	3.36(5)
	0.8	6.37817	6.37(7)
	0.9	11.4638	11.40(5)

Tabla A.2: Isotermas del sistema C_4 . Los números entre paréntesis son la desviación estándar; 0.075(2) significa 0.075 ± 0.002 .

T^*	ρ^*	P^* ; este trabajo	P^* ; Johnson <i>et al</i> [66].
3.0	0.1	0.06372	0.066(3)
	0.3	0.18267	0.18(2)
	0.5	0.59766	0.61(2)
	0.7	2.52082	2.54(5)
	0.8	4.97124	5.00(7)
	0.9	9.22956	9.20(5)
4.0	0.1	0.09979	0.098(3)
	0.3	0.38118	0.39(2)
	0.5	1.22055	1.21(4)
	0.7	4.08279	4.10(8)
	0.8	7.29161	7.3(1)
	0.9	12.5348	12.49(7)

Tabla A.3: Isotermas del sistema C_2 . Los números entre paréntesis son la desviación estándar; 0.075(2) significa 0.075 ± 0.002 .

T^*	ρ^*	P^* ; este trabajo	P^* ; Johnson <i>et al</i> [66].
2.0	0.1	0.07486	0.075(2)
	0.2	0.11402	0.115(3)
	0.3	0.13921	0.14(1)
	0.4	0.18640	0.19(1)
	0.5	0.31922	0.32(2)
	0.6	0.69093	0.71(3)
	0.7	1.57625	1.55(5)
	0.8	3.40888	3.42(7)
	0.9	6.78431	6.7(1)
3.0	0.1	0.141204	0.141(3)
	0.2	0.27966	0.280(5)
	0.3	0.45091	0.45(1)
	0.4	0.71435	0.73(2)
	0.5	1.18745	1.19(3)
	0.6	2.05436	2.04(5)
	0.7	3.63061	3.60(5)
	0.8	6.36506	6.43(3)
	0.9	10.9342	10.92(5)

A.2. Sistemas binarios: equilibrio vapor–líquido

Tabla A.4: Resultados de densidad molecular de equilibrio vapor–líquido del sistema C_4/C_2 .

x_1		Líquido		Vapor	
		ρ_1^*	ρ_2^*	ρ_1^*	ρ_2^*
0.25	$T^* = 0.8$	0.0873306	0.248328	0.0000168567	0.000532097
	$T^* = 1.0$	0.0816358	0.223422	0.0000257215	0.0028149
	$T^* = 1.2$	0.0759432	0.194377	0.000271374	0.0100364
	$T^* = 1.4$	0.0671533	0.160625	0.00241327	0.0285878
0.50	$T^* = 0.8$	0.145731	0.137143	9.15786×10^{-6}	0.000212447
	$T^* = 1.0$	0.133968	0.126258	0.000037846	0.00148309
	$T^* = 1.2$	0.122698	0.111415	0.0004747	0.00675614
	$T^* = 1.4$	0.111241	0.0897405	0.00267386	0.0133978
0.75	$T^* = 0.8$	0.186317	0.0594808	2.05444×10^{-6}	0.0000708834
	$T^* = 1.0$	0.173842	0.0520888	0.0000622416	0.00084061
	$T^* = 1.2$	0.157516	0.0489352	0.000798932	0.00296578
	$T^* = 1.4$	0.142158	0.0389746	0.00313582	0.00574838

Tabla A.5: Resultados de densidad molecular de equilibrio vapor-líquido del sistema C_8/C_2 .

x_1		Líquido		Vapor	
		ρ_1^*	ρ_2^*	ρ_1^*	ρ_2^*
0.25	$T^* = 0.8$	0.0644136	0.17536	2.26875×10^{-8}	0.000218687
	$T^* = 1.0$	0.0596594	0.161989	4.4809×10^{-8}	0.00227961
	$T^* = 1.2$	0.0551684	0.145534	4.67121×10^{-6}	0.00967117
	$T^* = 1.4$	0.0508356	0.124693	0.0000941503	0.0224483
0.50	$T^* = 0.8$	0.0896016	0.0814095	3.09059×10^{-8}	0.000144668
	$T^* = 1.0$	0.0836211	0.0753432	5.75521×10^{-8}	0.001117
	$T^* = 1.2$	0.0780146	0.0667916	2.79909×10^{-6}	0.00457467
	$T^* = 1.4$	0.0723166	0.0570279	0.000068884	0.00992349
0.75	$T^* = 0.8$	0.103107	0.0308505	1.38889×10^{-8}	0.0000645152
	$T^* = 1.0$	0.096423	0.0286851	8.41443×10^{-7}	0.000436372
	$T^* = 1.2$	0.0894686	0.0268263	8.87113×10^{-6}	0.0017242
	$T^* = 1.4$	0.0826614	0.0227139	0.0000741469	0.00376644

Tabla A.6: Resultados de densidad molecular de equilibrio vapor-líquido del sistema C_8/C_4 .

x_1		Líquido		Vapor	
		ρ_1^*	ρ_2^*	ρ_1^*	ρ_2^*
0.25	$T^* = 0.8$	0.0458752	0.132422	9.14484×10^{-7}	9.40932×10^{-6}
	$T^* = 1.0$	0.043932	0.122338	1.92062×10^{-6}	0.0000348121
	$T^* = 1.2$	0.0407357	0.114484	0.0000103368	0.000287898
	$T^* = 1.4$	0.0375202	0.0970432	0.000017439	0.00204116
0.50	$T^* = 0.8$	0.0771571	0.0712048	6.26507×10^{-7}	2.18279×10^{-6}
	$T^* = 1.0$	0.0727362	0.0663388	1.34969×10^{-6}	0.0000151823
	$T^* = 1.2$	0.0669663	0.0640858	0.0000120225	0.000130647
	$T^* = 1.4$	0.059898	0.0548354	0.0000524418	0.00104881
0.75	$T^* = 0.8$	0.0948383	0.0314874	4.7176×10^{-7}	3.59013×10^{-7}
	$T^* = 1.0$	0.0918129	0.0291982	2.39351×10^{-6}	8.50367×10^{-6}
	$T^* = 1.2$	0.0863924	0.0268025	6.0608×10^{-6}	0.0000473921
	$T^* = 1.4$	0.0775628	0.0223919	0.000059064	0.000543521

A.3. Sistemas binarios: tensión superficial

Tabla A.7: Resultados de tensión superficial del sistema C_4/C_2 .

x_1	Temperatura	γ^*		
		C_4/C_2	C_8/C_2	C_8/C_4
0.25	0.8	0.794364	0.870438	1.121090
	1.0	0.519340	0.587098	0.889345
	1.2	0.312624	0.412877	0.677945
	1.4	0.117371	0.229709	0.312373
0.50	0.8	0.822236	0.908428	1.142750
	1.0	0.585489	0.705262	0.928785
	1.2	0.369611	0.454551	0.707051
	1.4	0.188255	0.317012	0.362931
0.75	0.8	0.871941	0.956823	1.167540
	1.0	0.620364	0.733692	0.951140
	1.2	0.411734	0.557927	0.745363
	1.4	0.225753	0.390805	0.392724

A.4. Parámetros de interacción binaria

Tabla A.8: Parámetros de interacción binaria de utilizados en la EdEPR en la Sección 2.5 para calcular el equilibrio vapor-líquido.

Sistema	Temperatura	$k_{1,2}$
CO_2/C_3	273.15 K	0.124
	323.15 K	0.124
CO_2/C_{10}	273.15 K	0.1058
	323.15 K	0.1108

Referencias

- [1] S. E. Quiñones-Cisneros, U. K. Deiters, R. E. Rozas, and T. Kraska. New Model for the Correlation of the Surface Tension Based on Friction Theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(11):3504–3511, 2009. doi: 10.1021/jp8073255.
- [2] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 1957. doi: 10.1063/1.1743957.
- [3] E. J. Maginn and J. R. Elliott. Historical Perspective and Current Outlook for Molecular Dynamics As a Chemical Engineering Tool. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(7):3059–3078, 2010. doi: 10.1021/ie901898k.
- [4] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 1959. doi: 10.1063/1.1730376.
- [5] B. J. Alder, D. M. Gass, and T. E. Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. VIII. The Transport Coefficients for a Hard Sphere Fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 53(10):3813–3826, 1970. doi: 10.1063/1.1673845.
- [6] A. Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.*, 136:A405–A411, Oct 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.A405.
- [7] Loup Verlet. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, July 1967. doi: 10.1103/PhysRev.159.98.
- [8] L. V. Woodcock. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. *Chemical Physics Letters*, 10(3):257–261, August 1971. doi: 10.1016/0009-2614(71)80281-6.

- [9] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980. doi: 10.1063/1.439486.
- [10] D. J. Evans and B. L. Holian. The Nose–Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 83(8):4069–4074, 1985. doi: 10.1063/1.449071.
- [11] D C Rapaport. Molecular dynamics simulation of polymer chains with excluded volume. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 11(8):L213, 1978. doi: 10.1088/0305-4470/11/8/008.
- [12] Ali Berker, Simon Chynoweth, Ulfert C. Klomp, and Yanos Michopoulos. Non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations and the rheological properties of liquid n-hexadecane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88:1719–1725, 1992. doi: 10.1039/FT9928801719.
- [13] D. K. Dysthe, A. H. Fuchs, and B. Rousseau. Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics. I. Methodology at extreme fluid states. *The Journal of Chemical Physics*, 110(8):4047–4059, 1999. doi: 10.1063/1.478286.
- [14] Loukas I. Kioupis and Edward J. Maginn. Impact of Molecular Architecture on the High-Pressure Rheology of Hydrocarbon Fluids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(32):7774–7783, 2000. doi: 10.1021/jp000966x.
- [15] Clare McCabe, Shengting Cui, Peter T. Cummings, Peter A. Gordon, and Roland B. Saeger. Examining the rheology of 9-octylheptadecane to giga-pascal pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 114(4):1887–1891, 2001. doi: 10.1063/1.1334676.
- [16] K. S. Liu. Phase separation of Lennard Jones systems: A film in equilibrium with vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11):4226–4230, 1974. doi: 10.1063/1.1680892.
- [17] Jong K. Lee, J. A. Barker, and G. M. Pound. Surface structure and surface tension: Perturbation theory and Monte Carlo calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 60(5):1976–1980, 1974. doi: 10.1063/1.1681303.
- [18] M. Rao and D. Levesque. Surface structure of a liquid film. *The Journal of Chemical Physics*, 65(8):3233–3236, 1976. doi: 10.1063/1.433495.

- [19] Gustavo A. Chapela, Graham Saville, Stephen M. Thompson, and John S. Rowlinson. Computer simulation of a gas-liquid surface. Part 1. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 73:1133–1144, 1977. doi: 10.1039/F29777301133.
- [20] M. Rao and B.J. Berne. On the location of surface of tension in the planar interface between liquid and vapour. *Molecular Physics*, 37(2):455–461, 1979. doi: 10.1080/00268977900100381.
- [21] M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker, C. Bruin, and J. H. Sikkenk. A molecular dynamics simulation of the Lennard Jones liquid vapor interface. *The Journal of Chemical Physics*, 89(6):3789–3792, 1988. doi: 10.1063/1.454902.
- [22] Andrij Trokhymchuk and José Alejandre. Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers. *The Journal of Chemical Physics*, 111(18):8510–8523, 1999. doi: 10.1063/1.480192.
- [23] M. P. Moody and P. Attard. Curvature dependent surface tension from a simulation of a cavity in a Lennard-Jones liquid close to coexistence. *The Journal of Chemical Physics*, 115(19):8967–8977, 2001. doi: 10.1063/1.1413514.
- [24] Michael P. Moody and Phil Attard. Monte Carlo simulation methodology of the ghost interface theory for the planar surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 120(4):1892–1904, 2004. doi: 10.1063/1.1635801.
- [25] K. Binder. Monte Carlo calculation of the surface tension for two- and three-dimensional lattice-gas models. *Phys. Rev. A*, 25:1699–1709, Mar 1982. doi: 10.1103/PhysRevA.25.1699.
- [26] Jeffrey R. Errington. Evaluating surface tension using grand-canonical transition-matrix Monte Carlo simulation and finite-size scaling. *Phys. Rev. E*, 67:012102, Jan 2003. doi: 10.1103/PhysRevE.67.012102.
- [27] A. Martínez-Valencia, M. González-Melchor, P. Orea, and J. López-Lemus. Liquid–vapour interface varying the softness and range of the interaction potential. *Molecular Simulation*, 39(1):64–71, 2013. doi: 10.1080/08927022.2012.702422.
- [28] J. M. Míguez, M. M. Piñeiro, and Felipe J. Blas. Influence of the long-range corrections on the interfacial properties of molecular models using Monte Carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 138(3):034707, 2013. doi: 10.1063/1.4775739.

- [29] S. E. Quiñones-Cisneros, M. M. Piñeiro, and U. K. Deiters. A Lennard-Jones van der Waals Type Equation of State. April 2005.
- [30] V Bongiorno, L.E Scriven, and H.T Davis. Molecular theory of fluid interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(3):462–475, 1976. ISSN 0021-9797. doi: 10.1016/0021-9797(76)90225-3.
- [31] C Miqueu, B Mendiboure, A Graciaa, and J Lachaise. Modelling of the surface tension of pure components with the gradient theory of fluid interfaces: a simple and accurate expression for the influence parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 207(1–2):225–246, 2003. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/S0378-3812(03)00028-1.
- [32] Christelle Miqueu, José M. Míguez, Manuel M. Piñeiro, Thomas Lafitte, and Bruno Mendiboure. Simultaneous Application of the Gradient Theory and Monte Carlo Molecular Simulation for the Investigation of Methane/Water Interfacial Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(31):9618–9625, 2011. doi: 10.1021/jp202276k.
- [33] H. Kahl and S. Enders. Interfacial properties of binary mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:931–936, 2002. doi: 10.1039/B108535M.
- [34] B. S. Carey. *The gradient theory of fluid interfaces*. PhD thesis, Minnesota Univ., Minneapolis, 1979.
- [35] C. Miqueu, B. Mendiboure, C. Graciaa, and J. Lachaise. Modelling of the surface tension of binary and ternary mixtures with the gradient theory of fluid interfaces. *Fluid Phase Equilibria*, 218(2):189–203, 2004. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2003.12.008.
- [36] Christelle Miqueu, Bruno Mendiboure, Alain Graciaa, and Jean Lachaise. Modeling of the Surface Tension of Multicomponent Mixtures with the Gradient Theory of Fluid Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(9): 3321–3329, 2005. doi: 10.1021/ie049086l.
- [37] Jinlong Li, Jun Ma, Changjun Peng, Honglai Liu, Ying Hu, and Jianwen Jiang. Equation of State Coupled with Scaled Particle Theory for Surface Tensions of Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(22):7267–7274, 2007. doi: 10.1021/ie070341m.

- [38] Apostolos Georgiadis, Felix Llovel, Alexander Bismarck, Felipe J. Blas, Amparo Galindo, Geoffrey C. Maitland, J.P.Martin Trusler, and George Jackson. Interfacial tension measurements and modelling of (carbon dioxide + n-alkane) and (carbon dioxide + water) binary mixtures at elevated pressures and temperatures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(2):743–754, 2010. ISSN 0896-8446. doi: 10.1016/j.supflu.2010.09.028. 100th year Anniversary of van der Waals’ Nobel Lecture.
- [39] Enrique Díaz-Herrera, José Alejandro, Guillermo Ramírez-Santiago, and F. Forstmann. Interfacial tension behavior of binary and ternary mixtures of partially miscible Lennard-Jones fluids: A molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(16):8084–8089, 1999. doi: 10.1063/1.478710.
- [40] Matthias Mecke, Jochen Winkelmann, and Johann Fischer. Molecular dynamics simulation of the liquid–vapor interface: Binary mixtures of Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 110(2):1188–1194, 1999. doi: 10.1063/1.478160.
- [41] Patrice Malfreyt. Calculation of the surface tension of planar interfaces by molecular simulations: from Lennard-Jones fluids to binary mixtures. *Molecular Simulation*, 40(1-3):106–114, 2014. doi: 10.1080/08927022.2013.840891.
- [42] Fèlix Llovel, Amparo Galindo, Felipe J. Blas, and George Jackson. Classical density functional theory for the prediction of the surface tension and interfacial properties of fluids mixtures of chain molecules based on the statistical associating fluid theory for potentials of variable range. *The Journal of Chemical Physics*, 133(2):024704, 2010. doi: 10.1063/1.3449143.
- [43] Erich A. Müller and Keith E. Gubbins. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(10):2193–2211, 2001. doi: 10.1021/ie000773w.
- [44] M. Banaszak and M. Radosz. Molecular dynamics study on homonuclear and heteronuclear chains of Lennard–Jones segments. *Fluid Phase Equilibria*, 193(1–2):179–189, 2002. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00730-0.
- [45] Felipe J. Blas, Luis G. MacDowell, Enrique de Miguel, and George Jackson. Vapor-liquid interfacial properties of fully flexible Lennard-Jones chains. *The Journal of Chemical Physics*, 129(14):144703, 2008. doi: 10.1063/1.2989115.

- [46] Hong Lin, Yuan-Yuan Duan, and Qi Min. Gradient theory modeling of surface tension for pure fluids and binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 254(1–2): 75–90, 2007. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2007.02.013.
- [47] Heike Kahl and Sabine Enders. Calculation of surface properties of pure fluids using density gradient theory and SAFT-EOS. *Fluid Phase Equilibria*, 172(1): 27–42, 2000. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/S0378-3812(00)00361-7.
- [48] Sabine Enders and Heike Kahl. Interfacial properties of water + alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 263(2):160–167, 2008. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2007.10.006.
- [49] S. E. Quiñones-Cisneros, M. B. Blackburn, L. E. Scriven, and H. T. Davis. Phase Behavior of CO_2 /Hydrocarbon Systems: Amendments to Previously Predicted Phase Diagram. *SPE Reservoir Engineering*, 6(01):33–36, 1991. doi: 10.2118/18584-PA.
- [50] Ding-Yu Peng and Donald B. Robinson. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1):59–64, February 1976. doi: 10.1021/i160057a011.
- [51] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley and Sons Ltd, 2 edition, September 1985. ISBN 9780471862567.
- [52] S. E. Quiñones-Cisneros. Fluid Phase Equilibria from Minimization of the Free Energy. Master’s thesis, November 1987.
- [53] José O. Valderrama, S. Obaid-ur Rehman, and Luis A. Cisternas. Generalized interaction parameters in cubic equations of state for CO_2 —n-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 40(3):217–233, December 1988. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/0378-3812(88)87019-5.
- [54] Robert DeHoff. *Thermodynamics in Materials Science, Second Edition*. CRC Press, 2 edition, March 2006. ISBN 9780849340659.
- [55] Sergio E. Quiñones-Cisneros and Ulrich K. Deiters. An efficient algorithm for the calculation of phase envelopes of fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 329(0):22–31, 2012. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/j.fluid.2012.05.023.
- [56] S. E. Quiñones-Cisneros. *Critical Behavior in Fluid Systems*. PhD thesis, June 1992.

- [57] Antonin Marchand, Joost H. Weijs, Jacco H. Snoeijer, and Bruno Andreotti. Why is surface tension a force parallel to the interface? *American Journal of Physics*, 79(10):999–1008, 2011. doi: 10.1119/1.3619866.
- [58] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity (Dover Books on Chemistry)*. Dover Publications, reprint edition, January 2003. ISBN 9780486425443.
- [59] John G. Kirkwood and Frank P. Buff. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3):338–343, 1949. doi: 10.1063/1.1747248.
- [60] Sergio E. Quiñones-Cisneros, Claus K. Zéberg-Mikkelsen, and Erling H. Stenby. The friction theory (f-theory) for viscosity modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 169(2):249–276, 2000. ISSN 0378-3812. doi: 10.1016/S0378-3812(00)00310-1.
- [61] S. M. Thompson, K. E. Gubbins, J. P. R. B. Walton, R. A. R. Chantry, and J. S. Rowlinson. A molecular dynamics study of liquid drops. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):530–542, 1984. doi: 10.1063/1.447358.
- [62] C. A. Leng, J. S. Rowlinson, and S. M. Thompson. The Gas-Liquid Surface of the Penetrable Sphere Model. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 352: 1–23, December 1976. doi: 10.1098/rspa.1976.0160.
- [63] M. P. Allen. Introduction to Molecular Dynamics Simulation. In Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmüller, and Kurt Kremer, editors, *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, volume 23, pages 1–28. John von Neumann Institute for Computing, 2004.
- [64] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation, Second Edition: From Algorithms to Applications (Computational Science)*. Academic Press, 2 edition, November 2001. ISBN 9780122673511.
- [65] Furio Ercolessi. A Molecular Dynamics Primer. Spring College in Computational Physics, ICTP, June 1997.
- [66] J. Karl Johnson, Erich A. Mueller, and Keith E. Gubbins. Equation of State for Lennard-Jones Chains. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(25):6413–6419, 1994. doi: 10.1021/j100076a028.

- [67] E.M. Blokhuis, D. Bedeaux, C.D. Holcomb, and J.A. Zollweg. Tail corrections to the surface tension of a Lennard-Jones liquid-vapour interface. *Molecular Physics*, 85(3):665–669, 1995. doi: 10.1080/00268979500101371.
- [68] Jiří Janeček. Long Range Corrections in Inhomogeneous Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(12):6264–6269, 2006. doi: 10.1021/jp056344z.
- [69] Vincent K. Shen, Raymond D. Mountain, and Jeffrey R. Errington. Comparative Study of the Effect of Tail Corrections on Surface Tension Determined by Molecular Simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(22):6198–6207, 2007.
- [70] A. A. Chialvo and P. G. Debenedetti. On the use of the Verlet neighbor list in molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, 60(2):215–224, September 1990.
- [71] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2 edition, April 2004. ISBN 9780521825689.
- [72] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, January 1982. doi: 10.1063/1.442716.
- [73] Jean-Pierre Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids, Third Edition*. Academic Press, 3 edition, April 2006. ISBN 9780123705358.
- [74] Luis G. MacDowell and Felipe J. Blas. Surface tension of fully flexible Lennard Jones chains: Role of long-range corrections. *The Journal of Chemical Physics*, 131(7):074705, 2009. doi: 10.1063/1.3197009.