



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Simulación de la Isoterma de Adsorción de
Metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$**

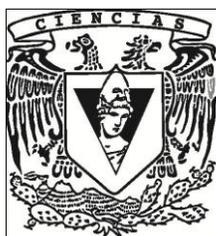
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

P R E S E N T A:

Marco Antonio Reyes García



DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Jorge Balmaseda Era
2012**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Reyes García Marco Antonio
57 00 55 93
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
404092012

2. Datos del tutor

Dr. Jorge Balmaseda Era

3. Datos del sinodal 1

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

4. Datos del sinodal 2

Dra. Patricia Guadarrama Acosta

5. Datos del sinodal 3

Fís. Andrés Valentín Porta Contreras

6. Datos del sinodal 4

Dra. Vicenta Sánchez Morales

7. Datos del trabajo escrito.

Simulación de la Isoterma de Adsorción de Metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$
65 páginas.
2012

AGRADECIMIENTOS

A toda mi familia, por darme la oportunidad de continuar por el camino del aprendizaje, guiándome y ayudándome en lo necesario para llegar hasta aquí. A mi hermosa prometida, Osbeilis, por ser mi fuente de inspiración para continuar todo lo que emprendo, por compartir conmigo su tiempo, motivándome y apoyándome para lograr el éxito, no tengo palabras para decirte lo mucho que te amo, gracias por creer en mí.

A todas las personas que participaron he hicieron posible este proyecto, muchas gracias por su apoyo y enseñanza.

En especial al Dr. Balmaseda, el tutor de esta tesis, por su enseñanza, paciencia, apoyo y confianza durante la realización de este trabajo.

Al Fis. Ángel B. Santiago, por su apoyo técnico computacional, sin el cual este trabajo habría sido imposible.

Finalmente hago el más amplio reconocimiento por su orientación y asesoría para terminar este trabajo a los miembros del jurado:

- Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa.
- Dra. Patricia Guadarrama Acosta.
- Dr. Jorge Balmaseda Era.
- Fís. Andrés Valentín Porta Contreras.
- Dra. Vicenta Sánchez Morales.

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	4
2.1 LA TEXTURA POROSA DE LOS SÓLIDOS	4
2.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $Zn_3[Co(CN)_6]_2$	5
2.2 ADSORCIÓN	6
2.2.1 ADSORCIÓN FISICA	7
2.2.1.1 Adsorción no localizada.	8
2.2.1.2 Adsorción localizada.	8
2.2.1.3 “Llenado” de poros.	8
2.2.1.4 Isotermas de adsorción.	8
2.2.1.4.1 Ley de Henry	10
2.2.1.4.2 Isoterma de Langmuir.	10
2.2.1.4.3 Isoterma de Fowler-Guggenheim.	13
2.2.1.5 Teoría de Polanyi	13
2.3 METODOS COMPUTACIONALES.	15
2.3.1 POTENCIAL DE INTERACCIÓN.	16
2.3.1.1 Fuerzas intramoleculares.	16
2.3.1.2 Fuerzas intermoleculares.	17
2.3.1.2.1 Potencial intermolecular de Van der Waals.	17
2.3.1.2.2 Potencial Lennard-Jones.	19
2.3.1.2 Simulación Molecular.	22
2.4 EL METODO MONTE CARLO.	23
2.4.1 CADENA DE MARKOV (MARKOV CHAIN).	26
2.4.2 BALANCE DETALLADO.	26
2.4.3 CONDICIONES DE FRONTERA.	26
2.4.4 MOVIMIENTOS PRUEBA.	28
2.4.5 MOVIMIENTOS PRUEBA DE TRASLACIÓN.	28
2.4.6 METODO MONTECARLO EN ENSAMBLE GRAN CANONICO.	29
2.4.6.1 “MUSIC”	30
2.4.6.3 Gases reales: Fugacidad	31
2.4.6.2 Gases reales: Ecuaciones de estado	32
2.4.6.2.1 Ecuación de Van der Waals	32
2.4.6.2.2 Ecuación de Peng Robinson	33

2.5 COMPARACIÓN CON EL EXPERIMENTO	33
3. OBJETIVOS	35
4. MATERIALES Y MÉTODOS.	36
4.1 REGISTRO DE LA ISOTERMA DE ADSORCION DE METANO.	36
4.2 AJUSTES TEÓRICOS Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.	37
4.3 MÉTODO DE SIMULACION MONTE CARLO	37
4.3.1 SOFTWARE	38
5. RESULTADOS Y DISCUSION.	39
5.1 JUSTIFICACIÓN DE APROXIMACIÓN CLÁSICA.	39
5.2 AJUSTE DE MODELOS Y ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ACCESIBLES	42
5.2.1 PROFUNDIDAD PROMEDIO DEL POZO DE POTENCIAL	45
5.2.2 POTENCIAL DE INTERACCION LATERAL	56
5.3 SIMULACIÓN COMPUTACIONAL	57
6. CONCLUSIONES.	61
REFERENCIAS	62
BIBLIOGRAFÍA	65
LISTA DE SÍMBOLOS.	66
APÉNDICE A	I
APÉNDICE B	I

RESUMEN

Se hace una revisión somera de los aspectos teóricos para entender la adsorción en materiales microporosos, así como para entender la estructura de un programa de simulación molecular por el método Monte Carlo. Se realiza un análisis de la isoterma de metano en $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ a 192 K, además de una simulación computacional de ésta isoterma (tomando en cuenta solo fuerzas de dispersión) con el fin de corroborar que las fuerzas de dispersión no son suficientes para explicar la isoterma experimental antes mencionada, además de identificar la importancia de: el volumen del adsorbato, la simetría de éste y la interacción adsorbato-adsorbato, en el fenómeno de adsorción, cuando se toman en cuenta solo las fuerzas de dispersión. Mediante este estudio, se corroboró la influencia despreciable de las interacciones adsorbato-adsorbato en el fenómeno de adsorción de metano en $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Se encontró que las interacciones vía fuerzas de dispersión, no son suficientes para modelar las interacciones en el fenómeno de adsorción del metano en $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ romboédrico. Se encuentra también que para presiones de hasta 4500 KPa, y tratándose solamente con interacciones vía fuerzas de dispersión, el volumen del metano, la interacción adsorbato-adsorbato y la simetría de las moléculas de metano, no juegan un papel importante en la adsorción de metano en el cristal. Se propone un método para estimar la frecuencia de oscilación de los adsorbatos en el adsorbente.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de adsorción ha encontrado interés entre la comunidad científica por sus diversas aplicaciones tales como la separación de componentes de una mezcla o el almacenamiento de gases; la gran variedad y disponibilidad de materiales microporosos (zeolitas, carbones activados, adsorbentes poliméricos, etc.) han motivado un rápido avance en dichos estudios.^[1-15] El estudio, la obtención experimental y la simulación de las isothermas de adsorción son de gran importancia, ya que éstas ayudan a la optimización de las aplicaciones antes mencionadas.

En particular, la adsorción de gas natural en materiales porosos es un tema que resulta de gran importancia desde el punto de vista energético y ecológico. Debido al impacto ambiental adverso de los combustibles fósiles, además de la inminente disminución de éstos, que en el futuro llevará a su desaparición, el metano surge como una opción viable durante el proceso de transición y como alternativa sustentable si se obtiene como derivado de los biocombustibles; su baja temperatura crítica (192.5 K) obliga a la búsqueda de un sistema de acumulación que reduzca el alto costo de sistemas de enfriamiento necesarios para minimizar el volumen de almacenamiento. Por lo tanto, solucionar el reto que implica su almacenamiento eficiente y seguro es vital para utilizarlo.

Dicho todo esto, la gran abundancia del gas natural, cuyo principal componente es el metano (alrededor del 97%) y por lo tanto un combustible más limpio que los usados hoy en día¹, perfila a éste como el sucesor lógico de los combustibles, a pesar de las desventajas que presentan su ya mencionada temperatura crítica baja así como la diferencia en potencia con respecto a las gasolinas. La baja temperatura crítica del metano (y por lo tanto gas natural) con respecto a la temperatura ambiente trae como consecuencia un almacenamiento a presiones de aproximadamente 20.7 MPa para optimizar el volumen en el cual se almacena así como la autonomía de los vehículos. Así la adsorción en materiales porosos ofrece una opción de almacenamiento con presiones y temperaturas viables desde el punto de vista práctico.^[2, 3, 5, 7-11, 14, 16]

En el presente trabajo se estudia la isoterma de adsorción de metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ romboédrico. Se analiza la influencia de diversos factores como: el volumen de las partículas del fluido, la existencia de la atracción entre éstas y la simetría de la molécula de metano en la isoterma de adsorción de éste en hexacianocobaltato de zinc romboédrico. También resulta objeto de estudio la validez de sencillos métodos para obtener parámetros importantes como el número de sitios accesibles y un promedio de la energía con la que se encuentran atrapados las moléculas de metano en el $Zn_3[Co(CN)_6]_2$.

¹ El metano tiene la mayor relación H / C para un hidrocarburo y, en consecuencia, la producción mínima de CO₂ durante la reacción de combustión.¹⁵ Zamora, B., et al., *Methane Storage in Prussian Blue Analogues and Related Porous Solids: Nature of the Involved Adsorption Forces*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. **636**(15): p. 2574-2578.

En esta tesis se busca comprobar la hipótesis de que las fuerzas de dispersión no bastan para explicar la adsorción del metano en el cristal antes mencionado, así como la que asevera la naturaleza despreciable en el fenómeno de adsorción del volumen de los adsorbatos, la simetría de estos e interacciones entre los mismos cuando solo se toman en cuenta las interacciones debidas a las fuerzas de dispersión. Así mismo se busca confirmar la conjetura de la independencia del número de sitios accesibles y la energía promedio con la que se encuentran atrapados los adsorbatos con respecto a las interacciones adsorbato-adsorbato.

Además, se pretende proveer las bases para desarrollar trabajos donde se busque predecir isothermas de adsorción de metano utilizando simulación computacional, así mismo, intenta determinar el peso de diversos factores cuando se trata de interacciones de fuerzas de dispersión, lo que puede simplificar los análisis para extender y profundizar el conocimiento en esta materia de manera más rápida y sencilla.

Mediante el ajuste de modelos teóricos (Fowler y Langmuir) se estiman distintos parámetros como, la profundidad promedio del pozo de potencial donde se encuentran los adsorbatos y el potencial de interacción entre éstos. Por otro lado, utilizando "MUSIC", un código de simulación molecular multiuso que se ha probado extensamente y se ha utilizado en un gran número de publicaciones a nivel internacional ^[2, 5, 7, 9, 17-19], se comprueba que las fuerzas de dispersión no bastan para explicar la isoterma de metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ a 192 K y se determina la relevancia en el fenómeno de adsorción de: el volumen de las partículas del fluido, la existencia de la atracción entre estas y la simetría de la molécula de metano. En el camino hacia cumplir dichos objetivos se propone un método para estimar la frecuencia de oscilación de los adsorbatos en el adsorbente.

2. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

Primeramente se da una breve descripción de algunas características de los sólidos porosos y en particular del microporoso utilizado en esta tesis, el $Zn_3[Co(CN)_6]_2$. Más adelante se presentan algunas definiciones generales para sólidos porosos, además de modelos aplicables a sólidos microporosos (Langmuir y Fowler) y de parámetros importantes en el fenómeno de adsorción, pues éstos se utilizan para la estimación de: el número de sitios accesibles, la profundidad promedio del pozo de potencial y el potencial de interacción adsorbato-adsorbato, cantidades que son esenciales para el cumplimiento de los propósitos de esta tesis. Para finalizar la presentación del fenómeno de adsorción y de los aspectos importantes en el desarrollo de esta tesis, se da una revisión de la teoría de Polanyi enfocada hacia la relación entre el número de sitios accesibles y el volumen accesible en el adsorbente.

Posteriormente se introduce la idea del método computacional, mencionando, entre otras cosas, aspectos necesarios para la aplicación de los métodos, poniendo especial atención al modelado de posibles interacciones en el sistema. Así mismo, se da una pequeña presentación de los métodos de simulación molecular más comunes, uno de ellos, Monte Carlo, el utilizado en el presente trabajo. En el siguiente epígrafe se presentan las bases sobre las cuales se fundamenta el funcionamiento de una simulación molecular por el método Monte Carlo y en particular al aplicado en un ensamble Gran Canónico, incluyendo además una breve descripción del uso del software ("MUSIC") así como la presentación de un concepto íntimamente ligado al potencial químico y, por lo tanto, a las reglas de aceptación utilizadas en la simulación molecular de Monte Carlo en un ensamble Gran Canónico de "MUSIC" (GCMC), *la fugacidad*. Por último se exhibe cuidadosamente el razonamiento por el cual se llega a la expresión que permite la comparación de la simulación con el experimento, esto es, la ecuación que da la relación entre la cantidad adsorbida y el exceso.

2.1 LA TEXTURA POROSA DE LOS SÓLIDOS

El estudio de la textura de adsorbentes puede abordarse mediante varias técnicas, entre ellas están: la porosimetría de mercurio, medidas de permeabilidad, difracción de rayos X, técnicas cromatográficas, técnicas calorimétricas, microscopía electrónica y la adsorción física de gases y vapores.^[20] Sin embargo, ninguna es tan utilizada como ésta última ya que tiene un costo menor que el resto.^[20, 21]

La porosidad (η), está definida como la fracción de espacio vacío que presenta un material sólido y puede obtenerse mediante la ecuación:

$$\eta = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad \text{ec. (2. 1)}$$

Donde ρ_{ap} representa la densidad aparente y ρ_r la densidad real. La densidad aparente, considera el volumen aparente del sólido, esto es el volumen geométrico, sin considerar la existencia de porosidad. Su determinación se realiza mediante picnometría de mercurio, puesto que a presión atmosférica, el mercurio, no penetra en los poros que pudiera tener el sólido debido a su gran tensión superficial. La densidad real del sólido, considera el volumen real de éste, esto es, considera la existencia de porosidad. Su determinación debe realizarse por picnometría de gases, siendo el gas más adecuado para ello el Helio, por su naturaleza inerte y pequeño tamaño. Como resultado de estas definiciones, la densidad real debe ser siempre mayor que la aparente (cuando el sólido presente alguna porosidad).^[21]

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

- Microporos: poros con diámetros medios inferiores a 2 *nm* Donde ocurre llenado volumétrico.
- Mesoporos: poros con diámetros medios comprendidos entre 2 a 50 *nm* Donde ocurre condensación capilar.
- Macroporos: poros con diámetros medios superiores a 50 *nm* Donde ocurre adsorción en multicapas.

En muchos casos es útil conocer la contribución volumétrica y la distribución de tamaño de los distintos poros que pueden estar presentes en el sólido; los principales métodos que permiten obtener esta información se basan en las ya mencionadas: adsorción de gases, Porosimetría de mercurio y microscopía electrónica de transmisión o barrido (TEM y SEM).^[20] Mas adelante se realiza una pequeña discusión de la importancia de estos aspectos en la aplicaciones de materiales porosos para separaciones de mezclas y almacenamiento de gases.

2.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $Zn_3[Co(CN)_6]_2$

Esta estructura romboédrica con dos formulas moleculares por celda, se encuentra libre de vacancias y en ella, el zinc completa su esfera de coordinación con cuatro átomos de nitrógeno mientras que el cobalto completa la suya con seis de carbono.

El enrejado romboédrico tiene una densidad de 1.408 g/cm³ y una porosidad de 0.734, posee grandes cavidades elipsoidales unidas por ventanas, elipsoidales también, de dimensiones más pequeñas. Las dimensiones de los poros en forma de elipsoides de revolución son aproximadamente de 5.1×8.3×12.7 Å con ventanas también elipsoidales de unos 3.9×5.2 Å. Este sólido anhidro aunque no presenta centros de carga, exhibe una cierta acumulación de carga cerca de los nitrógenos ocasionando una ligera ionización del zinc con el cual se encuentra coordinado, debido a esto existe un pequeño momento dipolar eléctrico en la región de las ventanas elipsoidales aunque el enrejado puede considerarse como no polar.^[13, 15, 22, 23]

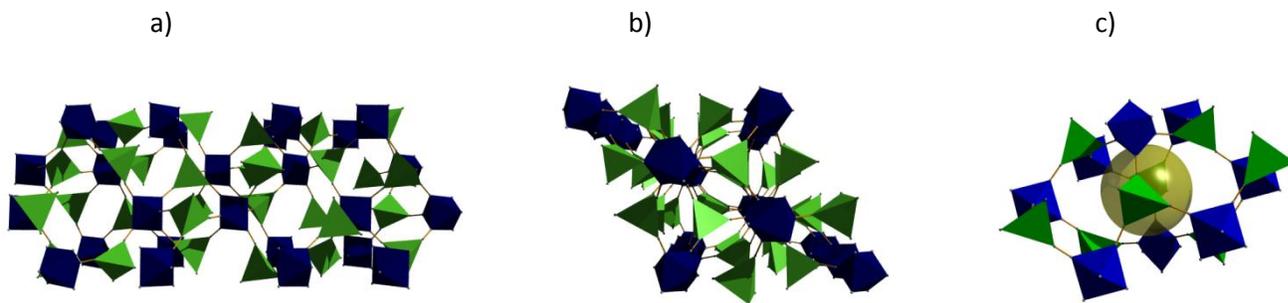


Figura 1. Arreglo espacial del hexacianocobaltato de zinc representado con los tetraedros ZnN_4 en verde y los octaedros CoC_6 en azul. a) Celda unitaria vista en dirección a. b) celda unitaria vista en dirección c. c) Poro elipsoidal en el enrejado (la esfera transparente se ha colocado para facilitar la visualización del espacio disponible en el poro).

2.2 ADSORCIÓN

En el caso de sólidos porosos, la adsorción se define como el proceso mediante el cual, la concentración de un gas (o líquido) en el sólido poroso aumenta en comparación a la concentración de la fase gaseosa (o líquida), en las mismas condiciones termodinámicas, pero en ausencia del sólido.^[24, 25]

El fenómeno de adsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas del microporo del sólido (adsorbente) y las del fluido (adsorbato); el volumen del microporo en el adsorbente suele modelarse de forma tal que posee centros activos (o sitios de adsorción) que pueden retener moléculas de una fase gaseosa o líquida.^[26, 27]

La aparición de este fenómeno obedece al hecho de que la energía potencial de una molécula de adsorbato disminuye en las cercanías de una superficie; en el caso de microporos las dimensiones de estos provocan una profundidad del pozo de potencial mucho mayor en el interior del microporo, implicando que la concentración será mayor dentro de él que en el propio gas, esto es, que se habrá adsorbido.

La adsorción es un proceso espontáneo, lo que implica que la energía libre de Gibbs del sistema disminuye ($\Delta G < 0$), y dado que se forma un sistema más ordenado con una disminución en el número de grados de libertad, se tiene un cambio negativo en la entropía ($\Delta S < 0$), entonces examinando la relación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{ec. (2. 2)}$$

Donde T representa la temperatura del sistema y ΔH el cambio en la entalpía. Se deduce que el proceso de adsorción debe ser exotérmico ($\Delta H < 0$).^[28]

La cantidad adsorbida depende de las condiciones de concentración y temperatura, y puede explicarse mediante los fenómenos básicos de adsorción y desorción; alcanzándose el “equilibrio de adsorción” cuando en las condiciones dadas de temperatura y presión, las velocidades de dichos fenómenos básicos son iguales, ocasionando que un porcentaje definido de los sitios de

adsorción disponibles permanezca ocupado por el adsorbato, esto es, cuando existe un equilibrio dinámico entre la fase gaseosa del adsorbato y el sistema adsorbato-adsorbente se ha alcanzado el “equilibrio de adsorción”.^[28]

Se distinguen 2 principales tipos de adsorción: la adsorción física y la adsorción química.

En la adsorción física, el aumento en la concentración de un fluido (adsorbato) en un sólido (adsorbente), se produce por las interacciones moleculares de tipo Van der Waals que se dan entre el fluido y el sólido; mientras que en la adsorción química, las mismas fuerzas de valencia que operan en la formación de los enlaces de compuestos químicos son las responsables de este fenómeno (requiere intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato), su aparición implica inmediatamente la formación de enlaces químicos, normalmente covalentes, de forma tal que sus posiciones maximicen su número de coordinación con el adsorbente.^[26-30]

Una gran microporosidad en un material no implica de forma inmediata una gran adsorción del adsorbato, pues el tamaño de los poros, puede impedir el acceso a éstos. Otro punto importante a considerar es la razón de adsorción. Para que el proceso de adsorción sea rápido, se requiere de la presencia de poros grandes o “poros de transporte” (la presencia de macro y mesoporos facilitan los procesos difusivos hacia la microporosidad del sólido).^[20] De esta manera, es evidente que la distribución de tamaño de los poros condiciona, de manera muy importante, el acceso de las moléculas hacia la superficie interna o sitios del sólido condicionando así el fenómeno de adsorción. De igual manera, la contribución volumétrica de los poros en el material, que esta íntimamente ligada a la porosidad y a la distribución de tamaños de poros, ofrece información correspondiente a la capacidad máxima de adsorción, mientras que la distribución de entalpías de adsorción, es muy importante, ya que define junto a otros factores, la energía promedio que debe suministrarse para extraer la fase adsorbida del adsorbente. Como se mencionó anteriormente, estos parámetros pueden estimarse utilizando técnicas de adsorción de gases. Puesto de esta manera, es evidente que en aplicaciones como el almacenamiento de metano con fines de locomoción y la separación de mezclas vía el fenómeno de adsorción, las propiedades antes señaladas son de gran importancia pues condicionan de manera importante la razón de adsorción o la extracción del adsorbato, que coinciden con la razón de llenado o vaciado en caso de almacenamiento, la cantidad de adsorbato en el adsorbente, asociada a la densidad de almacenamiento y la energía necesaria para extraer la fase adsorbida pues se busca optimizar la energía requerida para lograrlo.

2.2.1 ADSORCIÓN FÍSICA

En la adsorción física, el adsorbato se retiene dentro del microporo solo por fuerzas de dispersión y polarización. Esto provoca el llenado gradual del material poroso conforme la presión relativa del adsorbato en contacto con el adsorbente se incrementa; a bajas presiones, en los sólidos microporosos, se observa el llenado volumétrico de los microporos.^[20, 26, 31]

2.2.1.1 Adsorción no localizada.

En la adsorción no localizada las moléculas de adsorbato tienen libertad de migrar a posiciones contiguas (además de la libertad de vibración); se presenta cuando el producto $k_b T$ es grande comparado con la barrera de energía que separa dos posiciones adyacentes. Las partículas del fluido permanecen durante gran parte del tiempo en puntos de transición entre los puntos de mínima energía del poro, puede considerarse que solo una fracción del fluido adsorbido está en los sitios de adsorción.^[27, 31]

2.2.1.2 Adsorción localizada.

En la adsorción localizada el adsorbato tiene pocas posibilidades de migrar de modo que está casi todo el tiempo en una posición dada de adsorción, pero puede ser desorbido o readsorbido en otra posición. Se presenta cuando $k_b T$ es pequeño frente a la barrera de energía que separa dos sitios contiguos.^[27, 31]

2.2.1.3 “Llenado” de poros.

Dado que existen varios factores que intervienen de manera importante en la adsorción física, el tamaño de los poros por ejemplo, el adsorbato puede depositarse de varias maneras en el sólido. En la adsorción a bajas presiones en sólidos microporosos, las moléculas adsorbidas son afectadas enormemente por las paredes del poro mediante las fuerzas de van der Waals que se ejercen sobre ellas, provocando que el llenado de los poros ocurra de forma volumétrica.^[31]

2.2.1.4 Isotermas de adsorción.

El gas libre y el sistema adsorbato-adsorbente se encuentran en equilibrio dinámico entre sí, cuando esto ocurre (en el caso de un componente en la fase gaseosa):

$$\mu_s = \mu_g \quad \text{ec. (2. 3)}$$

Donde μ_s representa el potencial químico de la fase adsorbida y μ_g el de la fase gaseosa con la cual esta en equilibrio. Si se supone que la fase gaseosa se comporta como un gas ideal, la diferencial del potencial químico puede escribirse de la forma:

$$d\mu_s = d\mu_g = RT \frac{dp}{p} \quad \text{ec. (2. 4)}$$

Donde R coincide con la constante universal de los gases. Por otro lado, la energía interna de la fase adsorbida, si se consideran los n_a moles de adsorbente termodinámicamente inertes, esta representada por:

$$dU_s = TdS_s - pdV_s + \mu_s dn_s - \Phi dn_a \quad \text{ec. (2. 5)}$$

Donde Φ representa el cambio en la energía interna debido al llenado volumétrico de los microporos del adsorbente, y esta definido como:

$$-\Phi \equiv \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_a} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad \text{ec. (2. 6)}$$

Para adsorción en adsorbentes microporosos, el volumen de los microporos (\mathcal{V}) es proporcional a n_a . Entonces:

$$\Phi dn_a = \Psi d\mathcal{V} \quad \text{ec. (2. 7)}$$

Donde Ψ es la “presión de cobertura” y esta definida como:

$$\Psi = \left(\frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{V}} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad \text{ec. (2. 8)}$$

La ecuación de Gibbs-Duhem correspondiente a la energía libre de Helmholtz de la fase adsorbida puede escribirse como:

$$n_a d\Phi = n_s d\mu_s \quad \text{ec. (2. 9)}$$

O, haciendo uso de la ec. (2. 7):

$$\mathcal{V} d\Psi = n_s d\mu_s \quad \text{ec. (2. 10)}$$

Ahora, considerando la ec. (2. 4) puede describirse como:

$$n_a d\Phi = \mathcal{V} d\Psi = n_s R T \frac{dp}{p} \quad \text{ec. (2. 11)}$$

$$\Rightarrow n_a \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = \mathcal{V} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial p} \right)_T = \frac{n_s R T}{p} \quad \text{ec. (2. 12)}$$

Que es justamente la **isoterma de adsorción de Gibbs**. Ésta es una definición muy rigurosa y general, al proporcionar una ecuación de estado para la fase adsorbida es posible transformar la ec. (2. 12) en términos de la fracción de recubrimiento ($\theta = \text{volumen adsorbido} / \text{volumen accesible}$).^[32, 33]

En resumen, cuando la fase adsorbida está en equilibrio con la fase gaseosa que lo rodea, la fracción de recubrimiento (θ) y el gas adsorbido exhiben una dependencia entre ellos; a temperatura constante la cantidad adsorbida aumenta con la presión y a la representación gráfica de la relación fundamental entre éstas se le conoce como **isoterma de adsorción**.

A muy bajas concentraciones la ya mencionada relación entre el recubrimiento y la concentración es lineal^[24, 34, 35]. Sin embargo, por regla general, la cantidad adsorbida se incrementa menos de lo que indicaría la proporcionalidad entre ambas, lo que se debe a la gradual saturación del volumen de los microporos.^[20, 26, 28]

Brunauer, Deming, Deming y Teller, propusieron una clasificación de los distintos tipos de isothermas que pueden aparecer (clasificación BDDT) realizando una sistematización basada en datos empíricos obtenidos con diferentes tipos de sólidos porosos y no porosos; consiste en 5 tipos de isothermas bajo las cuales es posible clasificar la gran mayoría de los sólidos, de acuerdo a sus propiedades de adsorción.^[20, 36-38] Un tipo de isoterma adicional se introdujo más tarde (en 1985) por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), completando así la clasificación avalada hasta estos días por dicho organismo.^[36-38]

La isoterma tipo 1 es característica de procesos en los que se produce llenado de microporos. Esta isoterma es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida en el de las ordenadas. Se observa que el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores p/p^* (donde p^* es la presión de saturación), mientras $p/p^* \rightarrow 1$ la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite, cuando se han llenado los microporos con el adsorbato, la cantidad adsorbida es constante. Este tipo de isoterma la presentan aquellos sólidos microporosos que tienen una superficie externa relativamente pequeña, tales como las zeolitas, los carbones activados y ciertos óxidos porosos. Su interpretación se considera fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin, pues el llenado de los microporos es volumétrico.

2.2.1.4.1 Ley de Henry

Para concentraciones muy bajas de adsorbato, las moléculas de éste son independientes unas de otras, esto es, se puede asumir que la fase adsorbida se comporta como un gas ideal, pudiendo aplicarle la ley de los gases ideales. En este caso, se puede establecer la dependencia lineal entre el recubrimiento y la concentración o la presión parcial del adsorbato en el límite de llenado cero. A esto, que es la forma más sencilla de representar el equilibrio de adsorción a presiones muy bajas, se le conoce como ley de Henry.^[1, 20, 24, 26, 34, 35]

2.2.1.4.2 Isoterma de Langmuir.

Es el primer y más sencillo modelo teórico para la adsorción de gases sobre sólidos, puede extenderse a la adsorción en materiales microporosos ya que estos exhiben una isoterma tipo 1. Sus fundamentos se basan en la teoría cinética de los gases y se apoya en 3 supuestos:

1. La adsorción no puede tener lugar más allá del llenado volumétrico de los microporos. Cuando el adsorbente se ha saturado de adsorbato, la cantidad adsorbida coincide con el volumen accesible de los microporos.
2. Todos los centros activos de adsorción son equivalentes entre sí.
3. La capacidad de una molécula para adsorberse en un centro determinado es independiente de los sitios vecinos (por tanto, puede establecerse el valor de la energía del proceso, de forma independiente al grado de llenado del adsorbente).^[26, 28]

La aplicación de la isoterma de adsorción de Langmuir es limitada pues en condiciones reales la energía no es la misma para todos los sitios de adsorción y las interacciones entre las moléculas adsorbidas no se pueden pasar por alto. La ecuación es:

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad \text{ec. (2. 13)}$$

Donde K es una constante.^[1, 20, 26] Si ahora sustituimos la fracción de recubrimiento (θ) por el producto entre el promedio de moléculas adsorbidas ($\langle N \rangle$) y el inverso del total de sitios en el sólido (M) se obtiene:

$$\langle N \rangle = \frac{M K p}{1 + K p} \quad \text{ec. (2. 14)}$$

^[20] En muchas ocasiones, resulta más práctico escribir la ecuación de Langmuir en forma lineal (aunque esto puede introducir un error adicional), una manera de hacerlo es escribir esta ecuación de la forma:

$$\frac{p}{\langle N \rangle} = \frac{p}{M} + \frac{1}{K M} \quad \text{ec. (2. 15)}$$

Que es identificable con la forma general de una recta; si se define a la relación entre la presión y el número promedio de partículas adsorbidas como una variable (la dependiente), entonces la variable independiente resulta ser la presión, mientras que el inverso del número de sitios accesibles (M) es la pendiente de la recta y el inverso del producto entre el número de sitios accesibles y la constante de Langmuir (K) coincide con la ordenada al origen.^[20, 25]

Desde un punto de vista mecánico estadístico, es posible llegar a la isoterma de Langmuir partiendo de la suposición de que la fase adsorbida se comporta como un gas reticular (gas de N partículas no interactuantes entre si, enlazadas uno a uno con M sitios de adsorción equivalentes, distinguibles e independientes), donde, se supone que las fuerzas de interacción entre las partículas del adsorbente son mucho mayores que las de adsorción, razón por la cual la presencia de los adsorbatos es irrelevante desde el punto de vista del sólido y este solo provee un mapa de potencial fijo para los adsorbatos; entonces, haciendo uso de la aproximación de osciladores independientes, la función de partición correspondiente a una molécula esta dada por:

$$Z_1 = Z_x Z_y Z_z e^{-U_{00}/k_b T} \quad \text{ec. (2. 16)}$$

Donde Z_x , Z_y y Z_z son las funciones de partición unidimensional de un sistema de osciladores independientes y U_{00} es la magnitud de la barrera de energía potencial desde el mínimo del campo del cristal (en este caso adsorbente).

$$Z_i = \frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \quad i = x, y, z \quad \text{ec. (2. 17)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_b T} \quad \text{ec. (2. 18)}$$

Dado que el sistema en estudio puede considerarse como un sistema de poros que intercambian partículas con el gas en equilibrio, conviene trabajar con el ensamble gran canónico. Utilizando la ec. (2. 17); la función de partición de N partículas esta dada por:

$$Z_N = \frac{M!}{N! (M - N)!} Z_1^N \quad \text{ec. (2. 19)}$$

Y por lo tanto la gran función de partición toma la forma:

$$Z = \sum_{N=0}^M \frac{M!}{N! (M - N)!} Z_1^N e^{\beta\mu N} = (1 + e^{\beta\mu} Z_1)^M \quad \text{ec. (2. 20)}$$

Por otro lado, para encontrar la isoterma se necesita encontrar el número promedio de partículas adsorbidas ($\langle N \rangle$), el cual está definido como

$$\langle N \rangle = -k_b \left[\frac{\partial \ln(Z)}{\partial (-\mu/T)} \right]_{A,T} = k_b T \left[\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \mu} \right]_{A,T} \quad \text{ec. (2. 21)}$$

Donde A es el área sobre la cual se realiza el proceso de adsorción. Utilizando estas últimas ecuaciones se obtiene:

$$\langle N \rangle = \frac{M e^{\beta\mu} Z_1}{1 + e^{\beta\mu} Z_1} \quad \text{ec. (2. 22)}$$

Ahora, en el equilibrio el potencial químico es el mismo para ambas fases (adsorbida y gas en equilibrio), esto es,

$$\mu = \mu_g = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{ec. (2. 23)}$$

Donde $p_0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{2\pi e^{2/3} m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$. Entonces

$$\langle N \rangle = \frac{M e^{\beta\mu} Z_1}{1 + e^{\beta\mu} Z_1} = \frac{M p (Z_1/p_0)}{1 + p(Z_1/p_0)} \quad \text{ec. (2. 24)}$$

^[39]. Si se compara esta última expresión con la ec. (2. 14) es notorio que

$$K = Z_1/p_0 \quad \text{c. (2. 25)}$$

$$\Rightarrow K p_0 = Z_1 = \left(\frac{e^{-h\nu/2k_b T}}{1 - e^{-h\nu/k_b T}} \right)^3 e^{-U_{00}/k_b T} = \frac{e^{-3h\omega/(4\pi k_b T)}}{(1 - e^{-h\omega/(2\pi k_b T)})^3} e^{-U_{00}/k_b T} \quad \text{ec. (2. 26)}$$

De donde puede obtenerse una expresión para la profundidad promedio del potencial en cada sitio de adsorción.

$$\begin{aligned}
U_{00} &= -k_b T \ln \left(K p_0 e^{3h\omega/(4\pi k_b T)} (1 - e^{-h\omega/(2\pi k_b T)})^3 \right) \\
&= -k_b T \ln \left(K k_b T \left(\frac{2k_b T \pi m e^{2/3}}{h^2} \right)^{3/2} e^{3h\omega/(4\pi k_b T)} (1 - e^{-h\omega/(2\pi k_b T)})^3 \right) \\
&= -k_b T \left(\ln \left(K k_b T \left(\frac{2k_b T \pi m e^{2/3}}{h^2} \right)^{3/2} \right) + 3h\omega/(4\pi k_b T) + 3 \ln(1 - e^{-h\omega/(2\pi k_b T)}) \right)
\end{aligned}$$

ec. (2. 27)

Debe notarse que si $\omega \gg \frac{2\pi k_b T}{h}$, el último término puede despreciarse, y si $\omega \approx 0$, el término del medio resulta despreciable.

2.2.1.4.3 Isoterma de Fowler-Guggenheim.

Basándose en criterios termodinámicos, Fowler y Guggenheim, modificaron la ecuación de Langmuir utilizando los mismos supuestos que dan origen a dicha isoterma e incluyendo interacciones entre moléculas “cercanas” de adsorbato presentes en el adsorbente, esto último mediante la aproximación de Bragg-Williams. En esta aproximación, las interacciones adsorbato-adsorbato se toman en cuenta suponiendo que la energía de interacción total es la misma para todas las posibles configuraciones de N moléculas sobre M sitios (la densidad de ocupación de sitios es constante). Con estas suposiciones la ecuación queda:

$$\mathbf{p} = \frac{\theta}{K(1 - \theta)} e^{\frac{2\theta w}{k_b T}} \quad \text{ec. (2. 28)}$$

Donde w da idea de la interacción entre cada par de moléculas de adsorbato y puede interpretarse como un potencial de interacción entre adsorbatos (en sus sitios de adsorción). Si w fuese cero, la ecuación anterior se reduce a la de Langmuir.^[1, 20, 31] Partiendo de la ec. (2. 28) y teniendo en cuenta la definición de la fracción de recubrimiento se obtiene la expresión de la isoterma de Fowler en términos físico-estadísticos.

$$\mathbf{p} = \frac{\langle N \rangle}{(Z_1/p_0)(M - \langle N \rangle)} e^{\frac{2w \langle N \rangle}{M k_b T}} \quad \text{ec. (2. 29)}$$

Donde los términos que en ésta aparecen, coinciden con el significado definido en la isoterma de Langmuir.

2.2.1.5 Teoría de Polanyi

De las analogías entre el proceso de adsorción y el de condensación, esta teoría infiere la relación entre el potencial de adsorción y la presión relativa a través de la energía libre de Gibbs. Esta relación se basa en considerar el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida idéntico al de una fase condensada, por lo que se conoce también como aproximación de condensación:

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{f}{f^*}\right) = -RT \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \Phi \quad \text{ec. (2. 30)}$$

Donde ΔG es el incremento en la energía de Gibbs, f la fugacidad, f^* el valor de la fugacidad en el equilibrio y Φ el potencial de adsorción, parámetro característico del campo de fuerzas de atracción del adsorbente, que cuando la adsorción ocurre a presión p y temperatura T , se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde el sitio de adsorción hasta una distancia dada de él; a la relación entre este potencial y la cantidad adsorbida (V_s) se denomina curva característica.

La teoría considera una densidad de adsorbato dependiente de la distancia a la “superficie virtual” del microporo² y que aumenta progresivamente mientras se acerca al centro de este; este hecho implica dos suposiciones:

- I. El potencial de adsorción es independiente de la cantidad de adsorbato presente en el espacio de adsorción.
- II. En iguales condiciones, la interacción entre moléculas adsorbidas es idéntica a la existente entre moléculas no adsorbidas.

Polanyi apunta como postulado fundamental de su teoría de potencial: la invariancia de la curva característica con la temperatura, esto es:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{V_s} = 0 \quad \text{ec. (2. 31)}$$

Este postulado fundamental, junto con los dos mencionados anteriormente son propiedades características de las fuerzas de dispersión de van der Waals, por lo que esta teoría resulta aplicable a sistemas en los que existen predominantemente este tipo de fuerzas.

El estado de agregación del adsorbato comprimido en el espacio de adsorción es función de la temperatura. La teoría de potencial considera tres casos:

- 1) Cuando la temperatura de adsorción está por debajo de la temperatura crítica (incluso por debajo de la temperatura de ebullición del adsorbato) se puede suponer que la densidad del vapor adsorbido es igual a la del líquido (el adsorbato estará como líquido). El volumen del espacio de adsorción (V_s) se expresará como:

$$V_s = \frac{X}{\rho_{liq}} = \frac{n_s M}{\rho_{liq}} = n_s V_{liq} \quad \text{ec. (2. 32)}$$

Donde X es la cantidad adsorbida en gramos a una presión p , ρ_{liq} es la densidad del adsorbato líquido a la temperatura de adsorción, n_s es la cantidad adsorbida en moles, M

² Superficie suave, cerrada e imaginaria que define el microporo y esta delimitada por los átomos que conforman el poro.

es el peso molecular del adsorbato y V_{liq} es el volumen molar de dicho adsorbato. Este caso resulta ser el más usual.

- 2) Cuando la temperatura de adsorción está muy cercana a la crítica pero por debajo de ella, la parte de adsorbato más cercana al centro del microporo se considerará como líquido y la menos comprimida, como vapor. El volumen adsorbido (V_s) será:

$$V_s = n_s V_{L,b} \quad \text{ec. (2. 33)}$$

Donde $V_{L,b}$ es un valor comprendido entre el volumen molar del líquido y la constante b de la ecuación de estado de van der Waals.

- 3) Cuando la temperatura de adsorción está por encima de la crítica, el adsorbato se considera como gas, y el volumen adsorbido (V_s) será:

$$V_s = n_s b \quad \text{ec. (2. 34)}$$

Donde b es una constante de la ecuación de estado de Van der Waals.

Esta teoría tiene una gran ventaja, pues es la única que describe cuantitativamente las superficies heterogéneas a la vez que representa muy bien la relación entre el volumen adsorbido y la temperatura. Sin embargo tiene una falla muy importante, no da una expresión analítica que defina las isothermas de adsorción, situación que ocupó de manera constante a Dubinin y colaboradores.^[20]

2.3 METODOS COMPUTACIONALES.

Los métodos computacionales han permitido, en las últimas décadas, el estudio y la simulación de prácticamente cualquier fenómeno de la naturaleza. No obstante es imprescindible hacer hincapié en que la aparición de esta “nueva física de simulación” difiere de manera sustancial de la experimentación y la formulación de modelos teóricos por lo cual es capaz de complementar y mejorar estas últimas pero de ninguna manera sustituirlas.^[40]

Los métodos de simulación molecular y teorías moleculares, como la Teoría Cinética de los Gases, están basados en la mecánica estadística, siendo así necesaria la entera descripción de un sistema dado (estructuras moleculares, fuerzas inter- e intra-moleculares, etc.) para obtener las variables macroscópicas que definen al sistema haciendo uso de las ecuaciones correspondientes de la mecánica estadística.

En simulación molecular, los resultados deben servir de orientación, comprobación y planificación de experimentos, pues mediante estos métodos se accede a la descripción microscópica del sistema. En particular, los métodos de simulación basados en la mecánica estadística pueden utilizarse para la predicción del equilibrio de la adsorción y el entendimiento del mecanismo de llenado de los poros por moléculas más o menos complejas.

2.3.1 POTENCIAL DE INTERACCIÓN.

Para aplicar estos métodos en el estudio del equilibrio de adsorción es necesario, además de describir las características del adsorbente y del adsorbato, proponer modelos para las interacciones entre los actores del fenómeno (interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente), así como para las interacciones dentro de ellos (la interacción entre las partículas que constituyen a cada uno de los dos) pues la flexibilidad de las estructuras puede ser de gran importancia, principalmente en el caso del adsorbato. Así, las distintas fuerzas de interacción que intervienen en la adsorción se toman en cuenta de forma parcial, total o se pasan por alto en la simulación molecular.

La expresión de la energía de interacción, adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, en el fenómeno de adsorción física está integrada fundamentalmente por tres términos: energía de interacciones de enlace, de no enlace y el término cruzado (este último hace referencia la distorsión de enlace, o ángulo de enlace, causada por átomos vecinos a los enlazados). La relevancia de cada uno de estos términos depende del tipo de sistema que se va a simular. Para el caso de la adsorción, es mucho más importante el término de energía de no enlace, por lo cual se suelen realizar varias simplificaciones pues el modelo usado para el adsorbato tiende a considerarlo rígido y toma en cuenta ya, la energía de enlace. La buena elección del potencial de interacción y los valores de sus distintos parámetros constituyen los cimientos de la simulación molecular, por lo tanto, en dicha elección recae, en gran parte, la validez de la aplicación del método computacional.^[1, 40]

2.3.1.1 Fuerzas intramoleculares.

Estas fuerzas son las que están presentes dentro de la molécula y caen dentro de los términos de energía de interacciones de enlace y de término cruzado. De forma casi convencional, las interacciones internas en el adsorbente no se toman en cuenta, cuando se trata de simulación molecular, pues la magnitud de éstas es mucho mayor que la de las interacciones intermoleculares, esto es, se considera que el adsorbente solo provee un campo de energía potencial en el cual estarán inmersos las partículas de los fluidos presentes dentro del adsorbente; por otro lado, las interacciones intramoleculares correspondientes a los constituyentes del fluido suelen ser también pasadas por alto parcial o totalmente, una forma de hacerlo, bastante frecuente y muy útil es el representar una molécula (o conjunto de átomos) como un solo cuerpo (united atom approximation³), despreciando así las interacciones internas del adsorbato; este modelo es una buena aproximación para simular sistemas moleculares en los cuales el movimiento intermolecular es mucho más importante que el movimiento intramolecular. Sin embargo, en la realidad cada uno de los elementos de una molécula experimenta interacciones debido a la existencia de otros componentes dentro de esta, sintiendo así entre otras interacciones: vibración de la distancia de enlace, vibración del ángulo de enlace, torsión, etc. Como ya se mencionó, regularmente, las moléculas se consideran rígidas, así, las interacciones de

³ Aproximación mediante la cual se representa a un grupo de átomos por una partícula que puede representar las propiedades mecánicas moleculares del grupo en una escala de tamaño que es mayor que la escala atómica (pseudo-atomo). Es común observarla en casos donde el movimiento intermolecular es mucho más relevante que el movimiento intramolecular; en particular, el metilo, el metileno y el metano suelen representarse de esta manera, especialmente cuando se trata con sistemas biológicos grandes.

no enlace (o interacciones moleculares) que son mucho menores que la energía de un enlace, hacen que la posición relativa de las moléculas no influya sobre las vibraciones de enlace o los estados electrónicos de las mismas. En general, la aproximación armónica representa bien estas vibraciones, por lo cual solo es necesario para tomarlas en cuenta, una distancia (o ángulo) de equilibrio y la constante típica en esta aproximación para cada caso.^[1, 40]

2.3.1.2 Fuerzas intermoleculares.

Estas fuerzas son las que experimentan las moléculas entre si y caen dentro de las interacciones de no enlace, el cual considera interacciones de tipo van der Waals, interacciones electrostáticas y en algunos casos, de enlace de hidrógeno. Se debe proponer un modelo para describir tal interacción cuidando un equilibrio entre la descripción estricta (lo más apegada a la realidad) y el tiempo de computo (minimizarlo en lo posible).^[1, 40]

2.3.1.2.1 Potencial intermolecular de Van der Waals.

El primer paso en la evaluación de las fuerzas de van der Waals en un proceso de adsorción física es determinar la energía potencial de cada sistema adsorbato-adsorbente.

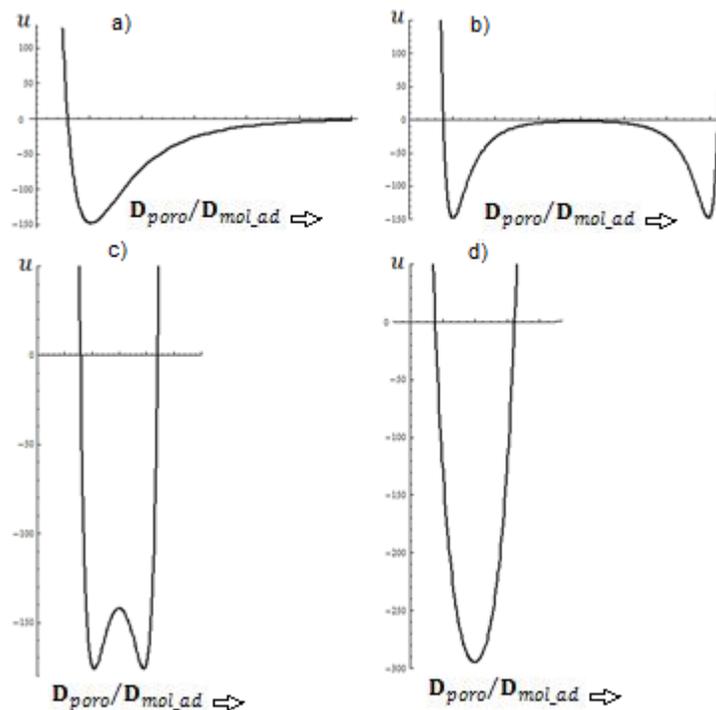


Figura 2. Variación de las curvas de potencial al disminuir el tamaño del poro: a) Superficie libre. b) y c) Poros de tamaño intermedio. d) Microporos. El tamaño del poro se suele expresar mediante la relación entre el diámetro del poro (D_{poro}) y el de la molécula a adsorber ($D_{mol_{ad}}$).

La presencia de poros en el sólido afecta a los valores de la energía potencial, ya que la presencia de dos “paredes virtuales” opuestas produce un solapamiento de fuerzas potenciales, tanto más fuerte cuando más cercanas se encuentren. No obstante, una buena aproximación es suponer que el potencial con el cual está sometida una molécula dentro de un poro es la suma de las

interacciones con cada una de las “paredes virtuales” de este, o de manera mas específica, con las partículas que delimitan dicha superficie. Entonces, como el hecho de que la energía potencial de una molécula de adsorbato disminuye conforme se acerca al centro del microporo, implica que la concentración será mayor en las cercanías de este (cuando se compara con la fase gaseosa), se obtiene una relación directa entre el tamaño del poro y la forma del potencial dentro de este. La Figura 2 muestra las distintas formas del potencial dependiendo de la relación entre el diámetro del poro y el de la molécula dentro de este.^[20]

Por otro lado, en la actualidad se ha llegado a establecer que pueden contribuir hasta cinco términos en la evaluación de la energía potencial (de Van der Waals) de cualquier sistema.

Las características de cada término atractivo pueden resumirse como sigue:

- I. La interacción dipolo-dipolo (u_{DD}), dado que existe en todo proceso de adsorción física y es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia de la molécula de adsorbato a los átomos que constituyen el microporo, es el término más importante de todos. Su evaluación puede realizarse mediante las ecuaciones de Kirwood-Müller^[41, 42] o las de Kiselev-Poskus^[42, 43], entre otras (También llamadas fuerzas de dispersión de London).
- II. La interacción dipolo permanente-dipolo inducido (u_{PI}), también es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia de la molécula de adsorbato a los átomos que delimitan el microporo, siendo de igual importancia cuantitativa que el término u_{DD} . Sin embargo, únicamente se presenta en el caso en que el adsorbato posea un momento dipolar permanente. El cálculo del momento dipolar y la polarizabilidad del adsorbente son algunas propiedades que pueden encontrarse poniendo atención a este término.
- III. La interacción dipolo-cuadrupolo (u_{DQ}) contribuye débilmente (alrededor del 10% de la energía potencial de interacción total^[42]) a la energía potencial u_T pues es inversamente proporcional a la octava potencia de la distancia de la molécula de adsorbato a los componentes del microporo. Esta es la razón por la que su contribución a la energía potencial total es muy pequeña, tanto que suele despreciarse. La presentan el nitrógeno y el dióxido de carbono, por ejemplo. Tal como en el término dipolo-dipolo su evaluación se puede realizar mediante las ecuaciones de Kiselev-Poskus^[42].
- IV. La interacción cuadrupolo-cuadrupolo (u_{QQ}) resulta un tanto más que despreciable (aproximadamente el 1% de la energía potencial de interacción total^[42]) ya que es inversamente proporcional a la décima potencia de la distancia a los átomos del microporo. Sin embargo, si es necesario, se puede evaluar a partir de las ecuaciones mencionadas antes (Kiselev-Poskus)^[42].

La interacción repulsiva (u_R), por otro lado, no puede generalizarse como los términos atractivos; se sabe que es inversamente proporcional a potencias de la distancia de la molécula de adsorbato

a los átomos del microporo, pero depende de cada sistema en particular el exponente de esta, aunque el más utilizado generalmente es 12. Se calcula por aplicación de la condición de mínimo a la expresión de la energía potencial total.^[20]

De esta forma, la energía potencial de Van der Waals puede escribirse:

$$u_T = u_{DD} + u_{PI} + u_{DQ} + u_{QQ} + u_R \quad \text{ec. (2. 35)}$$

En dicha expresión u_T es la energía potencial total del sistema para las moléculas a cierta una distancia de una superficie.

En el ámbito de la simulación molecular, el potencial de pozo cuadrado (La forma más sencilla de representar un potencial de interacción con un mínimo donde se puede situar una partícula) se utiliza de forma recurrente, por ejemplo, para representar enlaces de hidrógeno en modelos para el agua.^[44] Para representar las interacciones de tipo Van der Waals, el potencial de Lennard-Jones resulta el más utilizado.^[1]

2.3.1.2.2 Potencial Lennard-Jones.

En general, se considera que los átomos poseen una densidad electrónica simétrica, lo que sugiere que las fuerzas eléctricas no pueden explicar la interacción entre dos átomos (o moléculas neutras), ya que las fuerzas magnéticas tienen tan solo un débil efecto sobre la fuerza entre estos y las fuerzas gravitacionales son despreciables podría pensarse que, bajo estas premisas, no debiera existir interacción entre átomos (y/o moléculas) neutros. Sin embargo, dicha interacción se observa; la aparición instantánea de una deformación en la distribución de carga dentro del átomo (o molécula) resulta ser la responsable de la interacción dipolo-dipolo.

Si la distribución de carga de los átomos fuera rígida, la interacción entre ellos (a una distancia r) sería nula ya que el potencial electrostático de una distribución esférica se anula debido al potencial de la carga del núcleo, esto es, el átomo es neutro. Estos átomos por tanto no podrían exhibir atracción alguna, lo que va en contra de las observaciones. Sin embargo, son los valores medios de los momentos eléctricos los que se anulan, los electrones en el átomo permanecen en movimiento dentro de este, aun en el estado electrónico más bajo, y por lo tanto, es posible que en cualquier instante exista un momento de dipolo eléctrico distinto de cero. Además, no se debe olvidar la presencia, en cada partícula de la molécula y/o átomo, de ese dipolo magnético llamado espín y su distribución asimétrica dentro del adsorbente, lo que también puede contribuir a la interacción.

En forma más detallada, un momento dipolar instantáneo de magnitud p_{dip1} en un átomo da lugar a un campo eléctrico de magnitud $\frac{2p_{dip1}}{r^3}$ en el centro del segundo átomo, el cual se halla a una distancia r del primer átomo. Este campo induce un momento dipolar instantáneo, $p_{dip2} = 2\varphi \frac{p_{dip1}}{r^3}$ en el segundo átomo (φ es la polarizabilidad electrónica, definida como el momento dipolar por unidad de campo eléctrico).

La energía potencial de un dipolo en un campo eléctrico (\vec{E}) está definida como:

$$\mathbf{u}_{dip_E} = -\bar{\mathbf{p}}_{dip} \cdot \bar{\mathbf{E}} \quad \text{ec. (2. 36)}$$

El campo eléctrico producido por el momento dipolar $\bar{\mathbf{p}}_{D1}$ esta dado por:

$$\bar{\mathbf{E}}_{dip}(\bar{\mathbf{r}}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} (3(\bar{\mathbf{p}}_{dip1} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{p}}_{dip1}) \quad \text{ec. (2. 37)}$$

Entonces la energía potencial entre los dipolos antes mencionados resulta:

$$\mathbf{u}_{dip_dip}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} (\bar{\mathbf{p}}_{dip2} \cdot \bar{\mathbf{p}}_{dip1} - 3(\bar{\mathbf{p}}_{dip1} \cdot \hat{\mathbf{r}})(\bar{\mathbf{p}}_{dip2} \cdot \hat{\mathbf{r}})) \quad \text{ec. (2. 38)}$$

Puesto que los momentos dipolares en la interacción de van der Waals son paralelos, la expresión anterior puede reescribirse como:

$$\mathbf{u}_{DD} \equiv \mathbf{u}_{dip_dip}(\mathbf{r}) \approx -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_{dip2}p_{dip1}}{r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\varphi p_{dip1}^2}{r^6} = -\frac{Cte_1}{r^6} \quad \text{ec. (2. 39)}$$

La interacción es atractiva y la constante es una constante que depende de los átomos involucrados en tal interacción. Se le conoce indistintamente como interacción de Van der Waals, interacción de London o interacción dipolo-dipolo.

En este modelo falta un término repulsivo en el potencial, pues es sabido que dos partículas en las condiciones antes descritas no colapsan en una sola, como sucedería si solo existiera el término atractivo.

A medida que dos átomos se acercan, sus distribuciones de carga se traslapan gradualmente, cambiando de este modo la energía electrostática del sistema. Cuando la separación es suficientemente pequeña la energía de traslape es repulsiva debido en gran parte al principio de exclusión de Pauli. Cuando las distribuciones de carga de dos átomos se traslapan, hay una tendencia de los electrones de cada uno de los dos a ocupar estados del otro átomo, que ya se encuentran ocupados por sus propios electrones, como el principio de exclusión de Pauli impide que dos electrones ocupen el mismo estado cuántico, las distribuciones de átomos con capas completas solo pueden traslaparse si hay un ascenso parcial de electrones a estados excitados. Así, el traslape electrónico aumenta la energía total del sistema y proporciona una contribución repulsiva a la interacción.

Los datos experimentales sobre muchos átomos y moléculas tales como gases inertes y el metano pueden ajustarse bien mediante un potencial repulsivo empírico de la forma:

$$\mathbf{u}_R = \frac{Cte_2}{r^{12}} \quad \text{ec. (2. 40)}$$

Donde Cte_2 es una constante positiva. Las constantes en ambos, el potencial de London y el de repulsión, son parámetros empíricos determinados a partir de medidas independientes realizadas en la fase gaseosa; los datos utilizados incluyen los coeficientes del virial y la viscosidad.

Con estos potenciales la energía potencial total de dos átomos a una distancia r se suele escribir como:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad \text{ec. (2. 41)}$$

Donde se han introducido nuevos parámetros tales que:

$$4 \epsilon \sigma^6 \equiv Cte_1 \quad \text{ec. (2. 42)}$$

$$4 \epsilon \sigma^{12} \equiv Cte_2 \quad \text{ec. (2. 43)}$$

Tal potencial se conoce como potencial Lennard-Jones, cuya representación gráfica se encuentra en la Figura 3. Este potencial se utiliza para modelar, entre otras cosas, las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente, además de las interacciones dentro de un sólido cristalino. Las fuerzas de London son responsables de la principal interacción en los cristales de elementos químicos que pueden conformar gases inertes y también en cristales de muchas moléculas orgánicas.

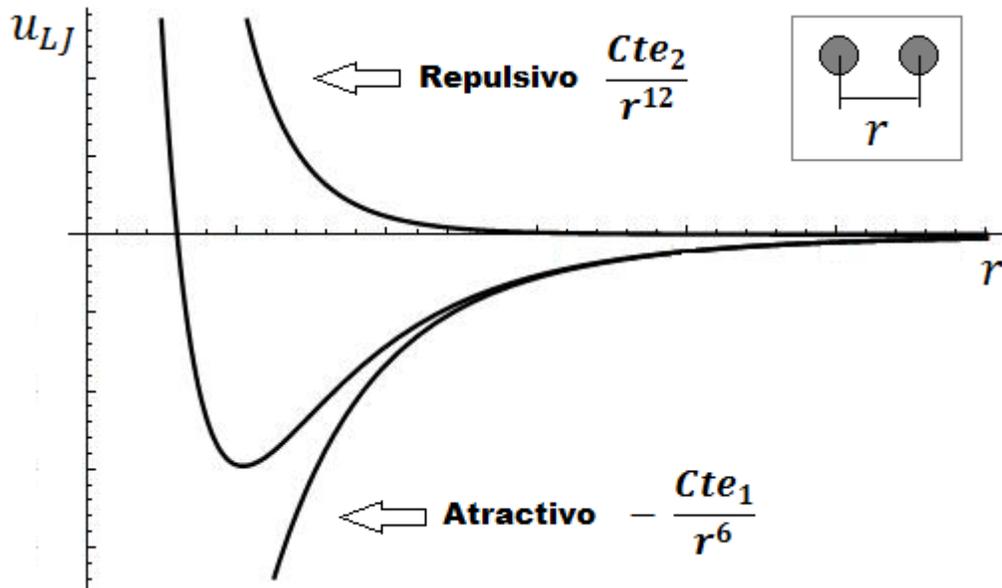


Figura 3. Potencial de Lennard-Jones y sus constituyentes: el potencial repulsivo y atractivo.

La interacción electrostática atractiva entre las cargas negativas de los electrones y las cargas positivas de los núcleos es enteramente responsable de la cohesión de los sólidos. Sin embargo, muchos de estos están conformados por partículas neutras por lo que las fuerzas de London deben ser enteramente responsables de la cohesión del sólido. Un cristal tan solo puede ser estable si su energía de cohesión es positiva:

$$(energía \text{ de átomos libres}) - (energía \text{ cristalina}) > 0$$

La distribución electrónica en un cristal no puede estar distorsionada considerablemente en comparación con la distribución electrónica alrededor de átomos libres ya que la energía de cohesión de un átomo en el cristal es tan solo el uno por ciento o menos de la energía de ionización de un átomo. Así no se dispone de suficiente energía para deformar las distribuciones de carga de los átomos libres. No obstante tal deformación aparece, en el caso de dos átomos interactuantes, de forma instantánea y mediante la interacción de dipolo-dipolo, es responsable de la cohesión del adsorbente.

Si se desprecia la energía cinética de los átomos del gas inerte, la energía de cohesión de su cristal se obtiene sumando el potencial de Lennard-Jones sobre todos los pares de átomos en el cristal. Si en el cristal hay N átomos, la energía potencial total es:

$$u_{cohesión} = \frac{1}{2} N (4\epsilon) \left[\sum_{\substack{g \\ i \neq j}} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \sum_{\substack{g \\ i \neq j}} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{ec. (2. 44)}$$

El factor $\frac{1}{2}$ aparece para evitar contar dos veces cada par de átomos.^[45]

Los parámetros definidos en la ec. (2. 41) normalmente se encuentran tabulados para compuestos puros y sus valores se han contrastado con datos experimentales de diversas propiedades macroscópicas para diferentes compuestos. En específico para este trabajo fueron tomados de las referencias [46] y [6].

2.3.1.2 Simulación Molecular.

En la actualidad existen dos métodos de simulación molecular: el método de Monte Carlo (MC) y el método de dinámica molecular (MD); ambos métodos son muy usados y permiten la obtención de propiedades de un sistema macroscópico a partir de estudiar el comportamiento de unas cuantas moléculas de este.

El método de dinámica molecular (MD) consiste en la resolución de las ecuaciones de dinámica clásica de un sistema de partículas que describa al sistema de interés (arroja una película del movimiento). Para ello, las moléculas se sitúan en una celda de simulación asignándoles a cada una cierta posición, orientación y momento (este último que en conjunto sea acorde con la temperatura). Y después de establecer un modelo para el potencial intermolecular (generalmente se toma como la suma entre “pares”), efectuando un promedio temporal sobre los movimientos calculados se pueden obtener los valores de las propiedades termodinámicas. Cabe mencionar que el método no está restringido a las propiedades de equilibrio por lo que se puede utilizar para calcular propiedades de transporte (coeficientes de difusión, viscosidad, etc.). Aunque se pueden obtener propiedades de equilibrio mediante MD el método más usado para obtenerlas es el método Monte Carlo (MC). Este último consiste en la generación de configuraciones de partículas acorde con la densidad probabilística del conjunto. Se asume el cumplimiento de la hipótesis de ergodicidad, por lo cual, mediante promedios sobre todas las configuraciones aceptadas es posible obtener las propiedades de equilibrio. De igual forma que en MD en MC se deben definir

posiciones, orientación y modelo de interacción molecular. En general el ensamble más utilizado para la aplicación de este método en el estudio del equilibrio de adsorción es el gran canónico, elección que resulta muy adecuada ya que el equilibrio entre la parte adsorbida y la fluida está representado por la no variabilidad del potencial químico.^[1, 40]

2.4 EL METODO MONTE CARLO.

El método de Monte Carlo es un procedimiento mediante el cual se pueden aproximar integrales numéricamente, su forma más simple consiste en sumas de “suficientes” puntos de la función a integrar, dividir el resultado entre número de puntos elegidos y multiplicar este valor por la longitud del intervalo de integración, obteniendo así una aproximación a la integral antes mencionada. Sin embargo, este método puede optimizarse fácilmente introduciendo una “densidad de puntos” de manera que el número de éstos aumente donde la función tiene un valor significativamente grande.^[40] Más aun, el método puede hacerse más eficiente para un cierto tipo de integrales, que resultan ser las que competen a este trabajo de tesis.

A pesar de que a partir de los conocimientos de las leyes de la física microscópica, debe ser posible deducir las propiedades de cualquier sistema macroscópico si se conocen sus constituyentes microscópicos, es prácticamente imposible hacerlo, ya que un sistema macroscópico típico contiene alrededor de 10^{25} átomos; por esta razón, en muchos casos el resultado de un experimento no puede predecirse con certidumbre. Sin embargo, aunque no se puede afirmar nada a partir un experimento aislado, es posible hacer algunas indicaciones significativas sobre los resultados de un gran número de experimentos análogos. Así, se llega a la necesidad de una descripción estadística del sistema, esto es a una descripción expresada en probabilidades, la teoría resultante se llama “mecánica estadística”. En la mecánica estadística, el postulado fundamental de igualdad de probabilidades a priori⁴ permite el cálculo estadístico de todas las propiedades independientes del tiempo de cualquier sistema aislado en equilibrio.

Dadas las dimensiones de los sistemas comparadas con las de los alrededores, es posible describir la relación como un sistema (relativamente pequeño) en contacto con un foco térmico (los alrededores). Entonces considerando un sistema (aislado) conformado por el sistema en cuestión y sus alrededores se encuentra que la probabilidad de encontrar al sistema en el estado “ γ ” esta dada por:

$$P_{\gamma} = Cte e^{-\frac{E_{\gamma}}{k_b T}} = \frac{e^{-\frac{E_{\gamma}}{k_b T}}}{\sum_{\gamma} e^{-\frac{E_{\gamma}}{k_b T}}} \quad \text{ec. (2. 45)}$$

Donde $e^{-\frac{E_{\gamma}}{k_b T}}$ es el llamado “factor de Boltzmann”. El término de la derecha en la ec. (2. 45) es la llamada “distribución canónica”.

⁴ Si un sistema está en equilibrio, se encuentra con igual probabilidad en cualquiera de sus estados accesibles.

Sea A un cierto parámetro del sistema, entonces este último puede caracterizarse por un valor específico del parámetro A ; así, se define el valor medio de tal parámetro como:

$$\bar{A} = \sum_i P_i A_i = \sum_i \frac{A_i e^{-\frac{E_i}{k_b T}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{k_b T}}} \quad \text{ec. (2. 46)}$$

Si la energía térmica del sistema es mucho mayor que el espacio medio entre los niveles energéticos del sistema ($k_b T \gg \Delta E$), las probabilidades varían muy poco de un estado a otro, entonces es posible considerar el espectro de energías del sistema como un continuo y así utilizar una descripción clásica del sistema. En esta descripción, las sumas discretas utilizadas en el cálculo de propiedades del sistema se remplazan por integrales. Por lo tanto el valor medio del parámetro " A " del sistema se expresa como:

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \frac{\int A_{\gamma} e^{-\frac{E_{\gamma}}{k_b T}} dq_1, \dots, dq_g, dp_1, \dots, dp_g}{\int e^{-\frac{E_{\gamma}}{k_b T}} dq_1, \dots, dq_g, dp_1, \dots, dp_g} \quad \text{ec. (2. 47)}$$

Donde g es el número de grados de libertad del sistema. En particular para el sistema de coordenadas cartesiano y para casos donde el parámetro depende solo de las distintas posiciones de las partículas ($A_{\gamma} = A(\bar{r}^N)$, donde $N = g/3$ es el número de partículas en el sistema):

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \frac{\int A(\bar{r}^N) e^{-\beta u(\bar{r}^N)} d\bar{r}^N}{\int e^{-\beta u(\bar{r}^N)} d\bar{r}^N} \quad \text{ec. (2. 48)}$$

Donde $u(\bar{r}^N)$ es la energía potencial correspondiente a la configuración de las N partículas del sistema.^[47]

Entonces, el método de interés es el desarrollado en 1953 por Metrópolis et al.^[48], el cual se especializa en razones como la mostrada en la ec. (2. 48). La densidad de probabilidad de encontrar al sistema en una configuración alrededor de \bar{r}^N esta dada entonces por:

$$\rho(\bar{r}^N) = \frac{e^{-\beta u(\bar{r}^N)}}{Z} \quad \text{ec. (2. 49)}$$

Al generar puntos aleatorios acordes con esta densidad se puede describir el promedio del parámetro A como:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(\bar{r}_i^N) \quad \text{ec. (2. 50)}$$

Donde L es el número total de puntos generados, mientras que n_i es el número de puntos generados por unidad de volumen alrededor de una cierta configuración $\bar{\mathbf{r}}_i^N$, esto es, en promedio $n_i = L \rho(\bar{\mathbf{r}}_i^N)$.

Para generar estos puntos en el espacio de configuración, el procedimiento general es poner al sistema en una configuración inicial $\bar{\mathbf{r}}^N$ que tenga un factor de Boltzman distinto de cero ($e^{-\beta u(\bar{\mathbf{r}}^N)} \neq 0$).

Después se genera una nueva configuración sumando un pequeño desplazamiento (Δ) a la inicial (\mathbf{o}). Sin embargo, este movimiento debe “evaluarse” para decidir si formará parte de los puntos en el espacio de configuración.

Suponiendo Γ simulaciones MC realizadas en paralelo (Γ es mucho más grande que el número de configuraciones accesibles). Entonces la probabilidad de transición del estado “ \mathbf{o} ” al estado “ \mathbf{f} ” está dada por una matriz definida como:

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) \times \text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) \quad \text{ec. (2. 51)}$$

Donde $\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f})$ es la matriz de transición que determina la probabilidad de realizar el movimiento prueba $\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}$ (Usualmente la matriz fundamental de cadena de Markov). Y $\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f})$ es la probabilidad de aceptar el movimiento prueba de “ \mathbf{o} ” a “ \mathbf{f} ”. Ahora, imponiendo la condición de “balance detallado” una definición válida de esta última matriz resulta:

$$\text{acc}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) = \begin{cases} \rho(\mathbf{f})/\rho(\mathbf{o}) & \rho(\mathbf{f}) < \rho(\mathbf{o}) \\ \mathbf{1} & \rho(\mathbf{f}) \geq \rho(\mathbf{o}) \end{cases} \quad \text{ec. (2. 52)}$$

Definiendo así

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) = \begin{cases} \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) & \rho(\mathbf{f}) \geq \rho(\mathbf{o}) \\ \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) \left[\rho(\mathbf{f})/\rho(\mathbf{o}) \right] & \rho(\mathbf{f}) < \rho(\mathbf{o}) \end{cases} \quad \text{ec. (2. 53)}$$

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{o}) = \mathbf{1} - \sum_{\mathbf{f} \neq \mathbf{o}} \boldsymbol{\pi}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}) \quad \text{ec. (2. 54)}$$

Es importante notar que para llegar a este resultado se han impuesto algunas condiciones fuertes:

1. En el equilibrio, el número promedio de movimientos prueba aceptados de $\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f}$ debe ser exactamente igual al número promedio de movimientos aceptados de $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{o}$.
2. La matriz de transición $\boldsymbol{\alpha}$ debe ser simétrica.

Además, otra condición que se desea en $\boldsymbol{\pi}(\mathbf{o} \rightarrow \mathbf{f})$ es la ergodicidad, esto es, cada punto accesible en el espacio de configuración puede alcanzarse desde cualquier otro punto haciendo un número finito de movimientos prueba.

La mayoría de los MC simples son ergódicos, pero no son los más eficientes, y al revés, muchos que son eficientes, se ha probado su no ergodicidad o aún se encuentra en duda. La solución usual es mezclarlos, se usa uno de alta eficiencia no ergódica con un movimientos prueba ocasional de menor eficiencia pero ergódico, así el método completo, en principio, resulta ergódico.^[40]

2.4.1 CADENA DE MARKOV (MARKOV CHAIN).

Una cadena de Markov consiste en una secuencia de sucesos que satisface la propiedad de Markov, esto es, el valor de un determinado suceso depende solo del inmediato anterior y no del resto del histórico de procesos precedentes de la cadena. En el ámbito de la simulación molecular, sería la sucesión de configuraciones del sistema, generadas mediante movimientos de las moléculas que lo conforman, sin importar el proceso de configuraciones anteriores.^[1]

2.4.2 BALANCE DETALLADO.

La matriz de elementos $\pi(o \rightarrow f)$ debe satisfacer la condición de ser incapaz de destruir el equilibrio en una distribución una vez que este se alcanza; esto quiere decir que, en el equilibrio, el número promedio de movimientos prueba aceptados tales que mantienen al sistema en estado “o” debe ser exactamente igual al número de movimientos prueba aceptados de todos los estados “f” al estado “o”. Más aún, resulta útil imponer una condición mucho más fuerte, en el equilibrio el número promedio de movimientos prueba aceptados de “o” a cualquier otro estado “f” es exactamente cancelado por el número de movimientos prueba “reversa”. Esta fuertísima condición se conoce como “balance detallado” e implica:

$$\rho(o) \pi(o \rightarrow f) = \rho(f) \pi(f \rightarrow o) \quad \text{ec. (2. 55)}$$

2.4.3 CONDICIONES DE FRONTERA.

Otro aspecto importante a considerar cuidadosamente es el manejo de elección de las condiciones de frontera. Dado que el número de partículas, o grados de libertad en general, que pueden manejarse hoy en día, aunque considerables, distan mucho aún del límite termodinámico; las condiciones de frontera más adecuadas para simular un sistema macroscópico son las condiciones periódicas. Sin embargo, se debe ser cuidadoso pues éstas pueden provocar resultados sin sentido físico. En esencia, estas condiciones tratan el volumen donde se encuentran las N partículas como una celda primitiva en un cristal infinito y periódico de celdas idénticas, entonces cualquier partícula en la celda interactúa con cada una de las restantes en dicha celda y además, con cada una de las que se encuentran fuera de ésta en el cristal infinito.

La energía potencial de cada celda primitiva, suponiendo las interacciones intermoleculares por pares, está dada por:

$$\mathbf{u}_{celda} = 1/2 \sum'_{i,j,n} \mathbf{u}(|\bar{\mathbf{r}}_{ij} + \ell \bar{\mathbf{L}}|) \quad \text{ec. (2. 56)}$$

Donde, el apóstrofe refiere que si $\ell = 0$ se debe omitir $i = j$, y $\bar{\mathbf{L}}$ es un vector cuya magnitud esta dada por la arista de la celda primitiva (que se ha asumido cúbica por conveniencia algebraica) y con dirección coincidente con la del correspondiente vector unitario $\bar{\mathbf{r}}_{ij}$.

Sin embargo, en el caso de interacciones de corto alcance, es viable truncar las interacciones con partículas que se encuentren más allá de un radio de corte r_c . Existen varias formas de truncar el potencial en una simulación, los más comunes son:

- Truncamiento simple

$$\mathbf{u}^{trunc} = \begin{cases} \mathbf{u} & r \leq r_c \\ \mathbf{0} & r > r_c \end{cases} \quad \text{ec. (2. 57)}$$

- Truncamiento sesgado

$$\mathbf{u}^{trunc-sh} = \begin{cases} \mathbf{u}(r) - \mathbf{u}(r_c) & r \leq r_c \\ \mathbf{0} & r > r_c \end{cases} \quad \text{ec. (2. 58)}$$

- Convención de imagen mínima

En este caso el truncamiento no es de forma esférica en su lugar se calculan todas las interacciones de todas las partículas en la caja de simulación.

En MC lo más usual es usar el truncamiento simple. Si el potencial no es exactamente cero para una distribución $r \geq r_c$, este tratamiento provocará un error en el potencial. Tal error no puede despreciarse a priori, pues la dimensión de este depende de muchos factores, y aunque una buena elección del radio de corte puede minimizar el error, es importante hacer un ajuste si es, o se cree necesario. Para corregirlo se le suma una contribución “de cola” a la obtenida con el potencial truncado, usando el promedio de la energía potencial (en tres dimensiones) de cualquier átomo i :

$$\mathbf{u}_i = 1/2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \mathbf{u}(r) \rho(r) dr \quad \text{ec. (2. 59)}$$

Donde $\rho(r)$ es la densidad promedio a la distancia r del átomo i ; tomando solo la fracción donde $r \geq r_c$. Entonces, la corrección se calcula desde r_c y aproximando $\rho(r)$ como la densidad promedio ρ .

$$\mathbf{u}^{tail} = 1/2 \int_{r_c}^\infty 4\pi r^2 \mathbf{u}(r) \rho dr \quad \text{ec. (2. 60)}$$

Aun así se debe proceder con cautela pues, por ejemplo, la presión calculada usando un potencial con truncamiento simple y su correspondiente corrección “de cola” arroja solamente una estimación; pues la discontinuidad del potencial en r_c exige la sustitución de la corrección “de

cola” por una contribución impulsiva calculada de otra manera para obtener valores de presión “verdadera”.

2.4.4 MOVIMIENTOS PRUEBA.

Para iniciar una simulación se deben asignar posiciones iniciales para todas partículas del sistema, en principio toda configuración inicial es válida para encontrar las propiedades de equilibrio. Si se observa una dependencia de la configuración inicial, existen 2 posibilidades: se está reflejando el hecho de que el sistema se comporta no ergodicamente o el sistema es ergódico y el muestreo en el espacio de configuración es inadecuado, esto es, todavía no se ha alcanzado el equilibrio.

Cuando ya se tiene una configuración inicial que se considera válida se debe determinar α , esto es, se va a decidir cómo generar los movimientos prueba.

Dado que, en esta tesis, se usa metano representado por el modelo del átomo unido⁵, los movimientos que modifican la orientación de la molécula pierden sentido y solo se debe poner atención a los que hacen referencia a la traslación de ésta dentro del adsorbente.

2.4.5 MOVIMIENTOS PRUEBA DE TRASLACIÓN.

Dada una configuración inicial, para representar un movimiento de traslación es necesario modificar las coordenadas de las partículas en el espacio accesible. Es relativamente sencillo implementar estos movimientos de prueba, por ejemplo, basta con sumar un número aleatorio entre $-\Delta/2$ y $\Delta/2$ a las coordenadas del centro de masa molecular. Claramente de esta forma el movimiento “de reversa” es igualmente probable. En este punto surgen dos detalles a considerar:

1. Movimientos unitarios o colectivos de las partículas.
2. La magnitud de Δ .

En general se usa el movimiento de una partícula a la vez pues se estima que la eficiencia del método será más pequeña por un factor de $1/N$ si se usan movimientos colectivos (de N partículas). No obstante, estos movimientos pueden hacerse eficientes si los desplazamientos prueba de las partículas individuales no se eligen independientemente.

Si a simple vista la encrucijada anterior no era notoria; para la elección de Δ lo es aun menos. Resulta obvio que para una Δ grande es probable que el movimiento sea rechazado y que, por el otro lado, si es muy pequeño muchos movimientos serán aceptados. Sin embargo se debe analizar desde otro punto de vista, ¿qué porcentaje de aceptación ofrece una mejor eficiencia al método? Es común encontrarse con la afirmación de que una aceptación del 50% es óptima. Sin embargo, se ha demostrado (Mountain y Thirumalai) que en muchos casos un porcentaje de aceptación del

⁵ Aproximación mediante la cual se representa a un grupo de átomos por una partícula que puede representar las propiedades mecánicas moleculares del grupo en una escala de tamaño que es mayor que la escala atómica (pseudo-átomo). Es común observarla en casos donde el movimiento intermolecular es mucho más relevante que el movimiento intramolecular; en particular, el metilo, el metileno y el metano suelen representarse de esta manera, especialmente cuando se trata con sistemas biológicos grandes.

20% resulta en un muestreo más eficiente que el 50%, siendo de hecho doblemente eficiente en el caso de un sistema Lennard-Jones.

2.4.6 METODO MONTECARLO EN ENSAMBLE GRAN CANONICO.

Hasta este punto, en el método Monte Carlo, no se ha particularizado ningún punto con respecto al ensamble estadístico elegido para representar al sistema; dado que se quiere estudiar el fenómeno de adsorción, el ensamble más adecuado de forma natural es el Gran Canónico^[4-6, 19, 40, 49-51] (aunque existen técnicas para abordar el problema con otros ensambles^[40, 49, 51-53]).

En el ensamble Gran Canónico la temperatura (T), el volumen (V) y el potencial químico (μ) están fijos. Se supone un adsorbente en contacto y "rodeado" por un gas, el cual se encuentra a una cierta temperatura T y con un cierto potencial químico μ ; el gas que no es adsorbido es considerado como un reservorio que impone las condiciones en T y μ al gas adsorbido, entonces el número de partículas puede fluctuar durante la simulación.

Si se supone un sistema conformado por dos subsistemas de volumen y número de partículas fijos (N partículas interactuantes en un volumen V y $N_{Total} - N$ partículas de gas ideal en el volumen restante $V_{total} - V$) en contacto pero sin la libertad de intercambiar partículas, la función de partición canónica de este sistema, es simplemente el producto de las funciones de partición de los subsistemas en contacto:

$$Z(N_{Total}, N, V, V_{total} - V, T) = \frac{V^N (V_{total} - V)^{N_{Total} - N} \int d\bar{s}^{N_{Total} - N} \int e^{-\beta u(\bar{s}^N)} d\bar{s}^N}{\Lambda^{3N_{Total}} N! (N_{Total} - N)!} \quad \text{ec. (2. 61)}$$

Donde, sin pérdida de generalidad, se introduce una serie de suposiciones por simplicidad algebraica:

1. El sistema se encuentra en un reservorio cúbico de arista L .
2. Se introduce la definición de coordenadas escaladas (\bar{s}^N):

$$\bar{r}_i = L\bar{s}_i; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Además, es importante mencionar que la energía ($u(\bar{s}^N)$) depende de las distancias reales (\bar{r}^N), no las escaladas (\bar{s}^N); y $\Lambda = \left(\frac{2\pi mk_b T}{h^2}\right)^{3/2}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie.

Ahora, si en este sistema se acepta la posibilidad de intercambio de partículas entre los subsistemas que lo conforman, la expresión para la función de partición total del sistema, incluyendo todas las posibles distribuciones de las N_{Total} partículas sobre los dos subsistemas, es:

$$Z(N_{Total}, V, V_{total} - V, T) = \sum_{N=0}^{N_{Total}} \frac{V^N (V_{total} - V)^{N_{Total} - N} \int d\bar{s}^{N_{Total} - N} \int e^{-\beta u(\bar{s}^N)} d\bar{s}^N}{\Lambda^{3N_{Total}} N! (N_{Total} - N)!} \quad \text{ec. (2. 62)}$$

Y la densidad de probabilidad de encontrar $N_{Total} - N$ partículas a coordenadas reducidas $\bar{S}^{N_{Total} - N}$ en el volumen $V_{total} - V$ y N partículas a coordenadas reducidas \bar{S}^N en el volumen V :

$$\rho(\bar{s}^{N_{Total}}; N) = \frac{V^N (V_{total} - V)^{N_{Total}-N} e^{-\beta u(\bar{s}^N)}}{Z(N_{Total}, V, V_{total} - V, T) \Lambda^{3N_{Total}} N! (N_{Total} - N)!} \quad \text{ec. (2. 63)}$$

Donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie y $Z(N_{Total}, V, V_{total} - V, T)$ es la función de partición total del sistema definida por la ec. (2. 62).

Entonces la probabilidad de aceptación de un movimiento prueba en el cual se mueve una partícula a (o) del volumen V está determinada por la relación entre las densidades de probabilidad correspondientes; por ejemplo:

$$acc(N \rightarrow N + 1) = \frac{\rho(\bar{s}^{N_{Total}}; N + 1)}{\rho(\bar{s}^{N_{Total}}; N)} = \frac{V(N_{Total} - N) e^{-\beta [u(\bar{s}^{N+1}) - u(\bar{s}^N)]}}{(V_{total} - V)(N + 1)} \quad \text{ec. (2. 64)}$$

Ahora, cuando suponemos que el sistema de gas ideal tiende a infinito, esto es, $\lim \left(\frac{N_{Total}}{N} \right) \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow Z_G(\mu, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N e^{\beta \mu N} \int e^{-\beta u(\bar{s}^N)} d\bar{s}^N}{\Lambda^{3N_{Total}} N!} \quad \text{ec. (2. 65)}$$

Y

$$\rho_{\mu VT}(\bar{s}^{N_{Total}}; N) \propto \frac{V^N e^{\beta \mu N} e^{-\beta u(\bar{s}^N)}}{\Lambda^{3N_{Total}} N!} \quad \text{ec. (2. 66)}$$

Estas ecuaciones son las ecuaciones básicas para simulaciones MC en ensamble gran canónico.

Existen diferentes formas de generar transiciones que constituyan una cadena de Markov en este ensamble. La más aceptada es la propuesta por Norman y Filinov, donde se establecen dos tipos de movimientos extra, creación y aniquilación, que se adicionan a los de traslación y rotación de la molécula. La aparición de estos obedece a la necesidad de una fluctuación del número de moléculas en el sistema. Entonces se debe muestrear la distribución de la ec. (2. 66); desplazando, insertando y eliminando partículas con una probabilidad de aceptación:

$$\begin{aligned} acc(\bar{s} \rightarrow \dot{\bar{s}}) &= \min (1, e^{-\beta [u(\dot{\bar{s}}) - u(\bar{s})]}) \\ acc(N \rightarrow N + 1) &= \min (1, \frac{V}{\Lambda^3 (N + 1)} e^{\beta [\mu - u(N+1) + u(N)]}) \\ acc(N \rightarrow N - 1) &= \min (1, \frac{\Lambda^3 N}{V} e^{-\beta [\mu + u(N-1) - u(N)]}) \end{aligned} \quad \text{ecs. (2. 67)}$$

Respectivamente ^[40].

2.4.6.1 "MUSIC"

En Music, el software utilizado para este trabajo, se realiza una simulación Monte Carlo en un ensamble Gran Canónico. Debe suministrarse la información antes mencionada, como: interacción adsorbato-adsorbente y sus parámetros, interacción adsorbato-adsorbato y sus parámetros,

definición de la molécula de adsorbato, definición de átomos en el adsorbente, posiciones de los átomos del adsorbente, temperatura del gas en equilibrio, fugacidades de los puntos de equilibrio de interés, etc.

Las reglas de aceptación para los movimientos de inserción y de remoción en la simulación Monte Carlo del software “MUSIC”, se realizan atendiendo a la densidad de probabilidad del ensamble Gran Canónico y están en función del potencial químico, el cual, esta directamente relacionado con la fugacidad, la cual se utiliza en un intento de tomar en cuenta las características microscópicas del gas, esto es, se introduce la fugacidad en lugar de la presión. Uno de los archivos que arroja la simulación, contiene la isoterma de adsorción en términos de números de partículas promedio con su correspondiente fugacidad.

2.4.6.3 Gases reales: Fugacidad

La fugacidad pretende trasladar resultados deducidos a partir del gas ideal y validarlos en el caso de gases reales; lo hace definiéndose como una presión alternativa que se toma como una corrección a la presión que encaja en el comportamiento ideal. Su deducción es muy simple y se presenta a continuación.

La diferencial de la energía libre de Gibbs está definida por:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \text{ec. (2. 68)}$$

Como en el caso de una sustancia pura

$$\frac{G}{N} = G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \equiv \mu \quad \text{ec. (2. 69)}$$

puede escribirse como:

$$dG_m = -s_m dT + v_m dp \quad \text{ec. (2. 70)}$$

Donde el subíndice “m” hace referencia a cantidades molares. Suponiendo un proceso a temperatura constante e integrando se obtiene:

$$\mu_2 - \mu_1 = G_m^2 - G_m^1 = \int_{P_0}^P v_m dp \quad \text{ec. (2. 71)}$$

Ahora, para un gas ideal la integral de la derecha es fácilmente realizable obteniendo

$$\int_{P_0}^P v_{m_{ideal}} dp = \mu_{2_{ideal}} - \mu_{1_{ideal}} = RT \left(\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right) \quad \text{ec. (2. 72)}$$

Mientras que para un gas real tal integral no puede evaluarse de la misma manera, es aquí donde hace su aparición la fugacidad. Se propone que para una sustancia real el resultado de la integral esta dado por:

$$\int_{p_0}^P v_{m_{real}} dp = \mu_{2_{real}} - \mu_{1_{real}} = RT \left(\ln \left(\frac{f}{f_0} \right) \right) \quad \text{ec. (2. 73)}$$

Donde f representa la fugacidad y f_0 la fugacidad en el estado de referencia. Tomando la diferencia entre estas dos últimas ecuaciones

$$\int_{p_0}^P v_{m_{real}} - v_{m_{ideal}} dp = \mu_{2_{real}} - \mu_{2_{ideal}} + \mu_{1_{ideal}} - \mu_{1_{real}} = RT \left(\ln \left(\frac{f}{p} \right) + \ln \left(\frac{f_0}{p_0} \right) \right) \quad \text{ec. (2. 74)}$$

Cuando $p_0 \rightarrow 0 \Rightarrow f_0 \rightarrow p_0$ pues con presiones suficientemente bajas todos los gases tienden al comportamiento de un gas ideal. Además, sustituyendo el valor del volumen molar ideal se obtiene finalmente:

$$\ln(\lambda) = \frac{1}{RT} \int_0^P v_{m_{real}} - v_{m_{ideal}} dp \quad \text{ec. (2. 75)}$$

Donde se ha introducido el término $\lambda = \frac{f}{p}$, llamado coeficiente de fugacidad.^[54, 55] Es claro entonces que la expresión para la fugacidad depende de la ecuación de estado con la cual se representa al gas, además de que la fugacidad del gas ideal, coincide, por definición, con la presión representada en su ecuación de estado.

2.4.6.2 Gases reales: Ecuaciones de estado

Para todo sistema existe una ecuación fundamental que contiene toda la información termodinámica de este. En la representación entrópica, para un sistema abierto con una sola componente química se tiene que:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Donde las variables coinciden con la representación termodinámica usual en la literatura. La ecuación de estado térmica queda determinada entonces al comparar esta expresión con la expresión diferencial general de la entropía, esto es:

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$$

Se han propuesto muchas ecuaciones de estado para describir las propiedades (p, V, T) de las sustancias reales, justamente para aquellas regiones en donde la ecuación de estado de gas ideal falla por completo. Algunas de estas son totalmente empíricas, con muchos parámetros de ajuste, en tanto que otras se han deducido de suposiciones a nivel microscópico.^[56, 57]

2.4.6.2.1 Ecuación de Van der Waals

La ecuación de Van der Waals surge como una corrección a la ecuación de Clausius, que a su vez es una corrección a la del gas ideal. Clausius tomo en cuenta el volumen no nulo de partículas del

fluido introduciendo un parámetro (**b**) que está relacionado con el volumen molecular, más tarde el físico holandés Van der Waals en 1873 propone una segunda corrección, suponiendo la existencia de fuerzas intermoleculares atractivas cuyo primer efecto termodinámico debería apreciarse en la reducción de la presión; introduce el parámetro a_{V_W} que tiene que ver con las interacciones antes mencionadas. Así la ecuación de Van der Waals está definida como:

$$p = \frac{RT}{\vartheta - b} - \frac{a_{V_W}}{\vartheta^2}$$

Donde ϑ es el volumen molar del fluido.^[56, 57]

2.4.6.2.2 Ecuación de Peng Robinson

En 1949 Redlich y Kwong propusieron una modificación empírica al término de interacción de la ecuación de Van der Waals, introdujeron una dependencia de la temperatura en dicho término con la finalidad de representar mejor las propiedades volumétricas de los fluidos. Dicha ecuación tiene la forma:

$$p = \frac{RT}{\vartheta - b_{R_K}} - \frac{a_{R_K}}{\sqrt{T} \vartheta (\vartheta - b_{R_K})}$$

En 1979 Peng Robinson modifica nuevamente este término (el de fuerza intermolecular), con la finalidad de mejorar su capacidad para predecir el comportamiento de la fase líquida, modifica la dependencia del término de atracción con la temperatura, introduciendo además, un parámetro que tiene que ver con la simetría de la molécula (factor acéntrico ω), el cual, entre más cercano se encuentre de cero corresponde a una molécula más esférica. El factor acéntrico es una propiedad fácilmente medible para cada sustancia, está relacionado con la presión reducida de saturación ($p_{r,sat} = \frac{p_{sat}}{p_c}$) a la temperatura reducida $T_r = \frac{T}{T_c} = 0.7$ de la forma:

$$\omega = -1 - \log_{10} p_{r,sat} ; \quad T_r = 0.7$$

Finalmente la ecuación de estado queda en la forma:

$$p = \frac{RT}{\vartheta - b_{P_R}} - \frac{a_{P_R} \alpha_{PR}}{(\vartheta - b_{P_R})^2}$$

Donde $\alpha_{PR} = [1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2$.^[58, 59]

2.5 COMPARACIÓN CON EL EXPERIMENTO

La simulación mediante el método Monte Carlo arroja una isoterma donde la cantidad adsorbida coincide con las moléculas presentes en los poros. Por otro lado experimentalmente lo que se mide es el exceso del gas en cuestión pues éste se realiza en presencia de una cantidad extra de gas. Entonces, es evidente que para poder comparar con resultados experimentales se deben obtener las cantidades adsorbidas en exceso a partir de las obtenidas en la simulación.

La concentración local de un gas puede expresarse como:

$$c = \frac{dn}{dV}$$

Donde n es el número de moles presentes en el volumen V . Entonces la “cantidad adsorbida absoluta” puede expresarse de la forma:

$$n_{ad} = \int_0^{V_{ad}} c dV$$

Donde V_{ad} es el volumen de la fase adsorbida. Por otro lado la cantidad de sustancia presente en el sistema puede dividirse en: la fase adsorbida y la fase gaseosa, esto es:

$$n = \int_0^{V_{ad}} c dV + c_g V_g = n_{ad} + c_g V_g \quad \text{ec. (2. 76)}$$

Donde V_g es el volumen ocupado por el gas a una concentración c_g .

En 1877 Gibbs propone una aproximación al problema introduciendo el concepto de “cantidad adsorbida en exceso” para cuantificar la cantidad adsorbida. Define un sistema de referencia formado por dos volúmenes, uno de ellos coincide con el volumen de adsorbato a una concentración constante $V_{g,0}$ (= fracción de volumen adsorbido a concentración constante de la fase gaseosa, V_{ac} , + volumen de adsorbato en fase gaseosa, V_g) y la fracción de volumen adsorbido que es responsable de que la concentración de esta fase no sea constante. $V_{s,0}$, esto es:

$$V = V_{g,0} + V_{s,0} = V_{ac} + V_s + V_g$$

Donde V es el volumen del sistema. En este modelo, la cantidad adsorbida en exceso, se define como la diferencia entre la cantidad total de adsorbato presente en el sistema y la cantidad que estaría presente en el volumen de referencia ($V_{g,0} = V_{ac} + V_g$) si la concentración de equilibrio fuera constante (c_g).

$$n_{ex} = n - c_g V_{g,0} = n - c_g V_{ac} - c_g V_g$$

Al comparar con la ec. (2. 76) y definir σ_g como el inverso del volumen molar ($\sigma_g \equiv c_g = 1/\vartheta$) se obtiene:

$$n_{ex} = n_{ad} - V_{ac} \sigma_g \quad \text{ec. (2. 77)}$$

Donde n_{ad} es la cantidad absoluta adsorbida, n_{ex} es la cantidad adsorbida en exceso, V_{ac} es el volumen accesible y σ_g es la densidad molar del gas.^[3, 4, 7, 25, 60]

3. OBJETIVOS

- I. Proveer las bases para desarrollar trabajos donde se busque predecir isothermas de adsorción de metano utilizando simulación computacional.
- II. Confirmar la conjetura de la independencia del número de sitios accesibles y la energía promedio con la que se encuentran atrapados los adsorbatos con respecto a las interacciones adsorbato-adsorbato.
- III. Corroborar la naturaleza despreciable de diversos factores cuando se trata de interacciones de fuerzas de dispersión (volumen de los adsorbatos, la simetría de estos e interacciones entre los mismos), lo que puede simplificar los análisis para extender y profundizar el conocimiento en esta materia de manera más rápida y sencilla.
- IV. Comprobar la hipótesis de que las fuerzas de dispersión no bastan para explicar la adsorción del metano en el $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

4. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este Capítulo se presentan los detalles técnicos, tanto de la obtención de la isoterma experimental como de la simulación, ajustes teóricos y procedimientos estadísticos utilizados con la finalidad de cumplir los objetivos de la tesis.

4.1 REGISTRO DE LA ISOTERMA DE ADSORCION DE METANO.

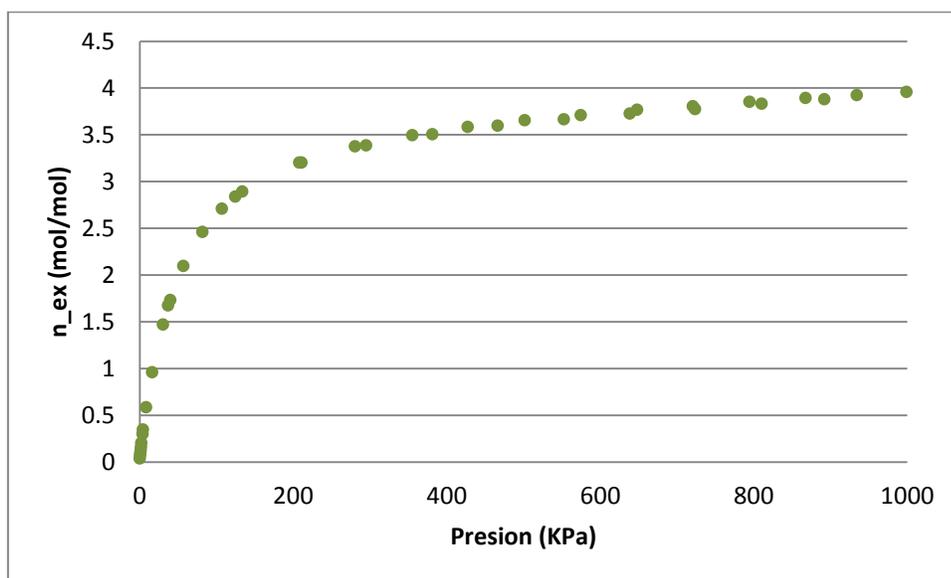


Figura 4. Isotherma de metano en hexacianocobaltato de zinc ($Zn_3(Co(CN)_6)_2$), en un baño de etanol/hielo seco de aproximadamente 192 K.

La Figura 4 muestra la isoterma de metano en la fase romboédrica del hexacianocobaltato de zinc a 192 K. El hexacianocobaltato de zinc se preparó, mezclando soluciones acuosas 0.01 M a 363 K de sulfato de zinc y hexacianocobaltato de potasio bajo agitación mecánica. Al terminar la mezcla, el precipitado resultante se dejó en el licor madre durante 48 horas a 363 K. La fase sólida se separó por centrifugación y se lavó en cinco ocasiones combinando dispersiones en agua destilada utilizando ultrasonido y centrifugación para separar el precipitado. Al terminar los lavados, la muestra se secó al aire en una estufa a 333 K. Todos los reactivos empleados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich con grado analítico. La isoterma se registró en el sistema para realizar análisis acelerado de área superficial y porosimetría a altas presiones, ASAP 2050 de Micromeritics. El baño criogénico utilizado fue una mezcla de etanol y hielo seco que proporcionó una temperatura de 192 K. Antes de realizar el experimento de adsorción, se colocaron en un portamuestras 183 mg de hexacianocobaltato de zinc romboédrico, y éste en el puerto de desgasificación. El portamuestras se calentó a razón de 0.5 K/min desde temperatura ambiente hasta 343.15 K a vacío mecánico (0.1333 Pa). Al alcanzarse los 343.15 K, la muestra se enfrió en la manta de

calentamiento hasta 323.15 K y se conservó a esa temperatura durante cuatro horas manteniendo el vacío. Al concluir el proceso de desgasificación, el portamuestra se rellenó con nitrógeno de ultra-alta pureza a 151987.5 Pa, se selló con Seal Frit⁶ y se trasladó al puerto de análisis. El equilibrio de adsorción se verificó cada 65 s de cero a 99975 Pa y cada 75 s hasta 999750 Pa. Como adsorbato se utilizó metano de ultra-alta pureza. Todos los gases empleados en el experimento de adsorción los suministró la firma PRAXAIR.

4.2 AJUSTES TEÓRICOS Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS.

Una estimación razonable del número de sitios accesibles se obtiene vía una prueba T-Student en la meseta de la isoterma experimental, encontrando un intervalo de confianza del 99% para la media de la cantidad adsorbida definido como [3.77-0.09, 3.77+0.09]. Dado que la longitud del intervalo representa un 48.11% de la longitud del intervalo en el cual se encuentran los datos experimentales que se tomaron en cuenta, el valor más alto encontrado experimentalmente ($M = 3.95590355 \text{ mol}_{\text{CH}_4}/\text{mol}_{\text{ad}}$) se tomo como una primera aproximación.

Se realizaron además, ajustes a dos modelos teóricos utilizando el software “Origin Pro 8”, él de Langmuir (ec. (2. 14)) y el de Fowler (ec. (2. 29)), encontrando, al realizar ajustes no lineales, los parámetros reportados en la Tabla 2. Además, ya que el modelo de Langmuir tiene la capacidad de expresarse de forma lineal, se realiza un ajuste lineal de la ec. (2. 15) con la finalidad de cuantificar la diferencia que introduce, en los resultados, la transformación de la expresión original del modelo de Langmuir.

4.3 MÉTODO DE SIMULACION MONTE CARLO

Se usa una simulación Monte Carlo para obtener isothermas de adsorción de metano en hexacianocobaltato de zinc (192.0 K). Solo se toman en cuenta las interacciones correspondientes a las fuerzas de dispersión de London (Van der Waals de multipolos instantáneos) y las de repulsión mediante la aplicación del modelo de potencial Lennard –Jones. El metano se considera como una esfera simple, tal y como lo describe Goodbody et al. ^[6]; los parámetros L-J correspondientes a los constituyentes del adsorbente se toman de la referencia [46] y se utilizan las reglas de mezcla Lorentz-Berthelot^[9, 17, 19, 61-63] para calcular los parámetros correspondientes a la interacción metano-adsorbente. La fugacidad, en el caso de la ecuación Peng Robinson, se calcula con el software “fuga” recomendado en el “tutorial de MUSIC”^[64], mientras que, en el caso de la ecuación de Van der Waals, se calcula utilizando un pequeño software, de autoría propia, creado específicamente para hacerlo. Por último, para terminar la descripción de las condiciones en las cuales se realizan las simulaciones, debe mencionarse que las interacciones con partículas a una distancia mayor de 12.4847 Å se desprecian. Los archivos de entrada utilizados en la simulación se encuentran en el APÉNDICE A.

⁶ El Seal Frit es un aditamento patentado por Micromeritics que permite transportar las muestras del puerto de desgasificación al de análisis sin exponerlas al ambiente.

Para calcular las correcciones mostradas en la ec. (2. 77), se utiliza el valor de números de sitios accesibles correspondiente al ajuste al modelo Lanmguir (no lineal) y se calcula la densidad molar a 192 K para cada presión, utilizando la ecuación del gas ideal, la de Van der Waals y la de Peng Robinson. Para el gas ideal basta con un despeje para encontrar la densidad molar, mientras que para las otras dos ecuaciones de estado, el cálculo de la densidad molar se hace numéricamente utilizando un sencillo software creado específicamente para cada caso.

4.3.1 SOFTWARE

Music es el nombre de un código de simulación molecular multiuso, el cual está disponible tanto para usuarios como para desarrolladores^[64-66]. Está escrito en Fortran 90 y de forma tal que la inclusión de nuevas características en el código exige un esfuerzo mínimo. Para el manejo de fuerzas no coulombianas incluye potenciales de interacción como Lennard-Jones (12-6) y Buckingham, mientras que las interacciones coulombianas se calculan con sumas de ewald y radios de corte con truncamiento sesgado. Las moléculas en music pueden ser totalmente flexibles, incluyendo vibración de enlaces, ángulos de enlaces, torsión de enlaces, y repulsión intramolecular. Este software se ha probado extensamente y se ha utilizado en un gran número de publicaciones a nivel internacional^[2, 5, 7, 9, 17-19].

5. RESULTADOS Y DISCUSION.

En esta sección se muestran y discuten las aproximaciones y resultados obtenidos. En primer lugar se corrobora el uso correcto del software, demostrando que el objeto de estudio se encuentra dentro de las condiciones para tratarlo de manera clásica. El análisis continúa a través de ajustes teóricos para la obtención del número de sitios accesibles, del potencial de interacción entre adsorbatos y de la profundidad promedio del pozo de potencial, donde fue necesario proponer un método para la obtención de la frecuencia de oscilación de los adsorbatos en su sitio de adsorción. Así mismo, se presenta de manera breve un método computacional (no utilizado en este trabajo) para la obtención del número de sitios accesibles. Por último, se muestran las isothermas encontradas en la simulación GCMC en términos de cantidad adsorbida y cantidad adsorbida en exceso, además comparando esta última, con la isoterma experimental.

5.1 JUSTIFICACIÓN DE APROXIMACIÓN CLÁSICA.

Debido a que el software utilizado en la simulación molecular trata de forma clásica la obtención de los promedios de los parámetros del sistema, es imperativo asegurarse de que el problema que se pretende abordar con dicho software cumple los requisitos para abordarse de forma clásica.

En la física abundan las aproximaciones, cada una de las cuales está fundamentada en bases teóricas o experimentales; así el sistema en estudio debe cumplir las condiciones impuestas por tales bases o resultados para la aplicación válida de la aproximación respectiva. En el caso del estudio termodinámico de sistemas cuánticos de muchas partículas, la condición para abordar el problema de forma clásica consiste en la condición $\Delta E \ll k_b T$ ^[47], donde ΔE es la separación entre niveles de energía de una partícula en el sistema y $k_b T$ es el promedio clásico de energía.

El primer paso es suponer una partícula puntual en una caja de potencial elipsoidal ($U = \infty$ en la frontera del elipsoide) y encontrar la diferencia entre el estado base y su primer estado excitado; ahora, es bien sabido que el valor de ΔE_0 (diferencia de energías entre el primer estado excitado y el estado base) es mayor que el espaciado consecutivo entre las energías restantes; bajo este razonamiento si se logra demostrar que $\Delta E_0 \ll k_b T$, será válida la aproximación clásica. Sin embargo, tal ejercicio no tiene solución analítica y abordarlo numéricamente es en si mismo un problema digno de una tesis. Por otro lado, la razón por la cual se busca la separación entre niveles de energía, es que se quiere comparar con el valor de $k_b T$; de hecho se presupone que es menor que dicha cantidad y por lo tanto, en esta tesis se intenta “acotar por encima” ΔE_0 .

Se puede pensar en una partícula cuántica en una caja de dimensiones cuánticas también, y compararla con una partícula idéntica en una caja de dimensiones mucho mayores, “casi clásicas”, entonces resulta evidente que independientemente de la forma de dichas cajas, los niveles energéticos estarán mucho más cercanos en la caja de “dimensiones clásicas”; esto es, en términos de distancia entre niveles, “cualquier caja puede acotarse superiormente por una cuyas dimensiones sean *suficientemente menores*”.

Se propone entonces acotar el problema de la caja elipsoidal con una esférica. Las funciones de onda que son solución a la parte radial de una partícula en una caja esférica de potencial, están dadas por:

$$\Psi_{nl}(kr) = J_{nl}(kr) + N_{nl}(kr)$$

Sin embargo, las funciones de Neumann ($N_{nl}(kr)$) divergen en el origen por lo cual se descarta y solo se conservan las llamadas funciones esféricas de Bessel ($J_{nl}(kr)$) definidas como:

$$\Psi_{nl}(kr) = J_{nl}(kr) = (-1)^l \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{\text{sen}(kr)}{kr}$$

Tomando $l = 0$, esto es, un momento angular nulo se obtiene un espectro de energías dado por:

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mR^2} = \frac{n^2 h^2}{8mR^2} \dots\dots\dots n = 1, 2, \dots \quad \text{ec (4. 1)}$$

$$\Rightarrow \Delta E_0 = \frac{3h^2}{8mR^2} \quad \text{ec (4. 2)}$$

Donde R es el radio de la caja. En si, al decir que se quiere acotar el problema del elipsoide por el de la esfera hay que asumir que:

$$\Delta E_{\text{elipsoide}_0} \leq \Delta E_{\text{esfera}_0} = \frac{3h^2}{8mR^2} \quad \text{ec (4. 3)}$$

Sin embargo, esto es una suposición aventurada, para darle más credibilidad se mostrará como tal proceso puede realizarse para una caja cilíndrica y una en forma de paralelepípedo rectangular.

En una partícula libre en una caja cilíndrica de potencial, el problema de eigenvalores es separable, obteniendo así dos problemas, el de una caja circular y el de una partícula en una dimensión.

Para este último se obtiene el espectro representado por la ecuación

$$E_z = \frac{n_z^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n_z^2 h^2}{8mL^2} \dots\dots\dots n_z = 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow \Delta E_{z_0} = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

Y para la caja circular

$$E_{\text{circular}} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \dots\dots\dots n = 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{circular}_0} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Donde a es el radio del círculo que define la frontera del potencial.

Entonces el espectro de la partícula en la caja de potencial cilíndrica está dado por la ecuación:

$$\mathbf{E}_{cilindrica} = \mathbf{E}_{circular} + \mathbf{E}_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{n_z^2}{L^2} \right)$$

El estado base se presenta cuando n y n_z toman el menor valor permitido. El siguiente nivel depende de la relación entre las constantes características de cada una de las cajas (a y L).

Entonces, si $L \geq a \Rightarrow \frac{h^2}{8m} \left(\frac{4}{a^2} + \frac{1}{L^2} \right) > \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{L^2} \right)$.

$$\Rightarrow \Delta \mathbf{E}_{cilindrica_0} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{L^2} \right) - \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{L^2} \right) = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

Y si $L \leq a \Rightarrow \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{L^2} \right) > \frac{h^2}{8m} \left(\frac{4}{a^2} + \frac{1}{L^2} \right)$

$$\Rightarrow \Delta \mathbf{E}_{cilindrica_0} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{4}{a^2} + \frac{1}{L^2} \right) - \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{L^2} \right) = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Ahora, se intenta acotar por una esfera que entre justa en la caja cilíndrica entre justa. Así, surgen dos casos a tratar. Caso 1

$$L \geq 2a \Rightarrow R \leq a$$

Caso 2

$$L \leq 2a \Rightarrow R \geq \frac{L}{2}$$

En el Caso 1

$$\Delta \mathbf{E}_{esfera_0} = \frac{3h^2}{8mR^2} \geq \frac{3h^2}{8ma^2} > \frac{3h^2}{8m(2a)^2} \geq \frac{3h^2}{8mL^2} = \Delta \mathbf{E}_{cilindrica_0}$$

En el Caso 2, si $2a \geq L \geq a$

$$\Delta \mathbf{E}_{esfera_0} = \frac{3h^2}{8mR^2} \geq \frac{3h^2}{8m \left(\frac{L}{2} \right)^2} = 4 \frac{3h^2}{8mL^2} > \frac{3h^2}{8mL^2} = \Delta \mathbf{E}_{cilindrica_0}$$

Si $a \geq L$

$$\Delta \mathbf{E}_{esfera_0} = \frac{3h^2}{8mR^2} \geq 4 \frac{3h^2}{8mL^2} > \frac{3h^2}{8mL^2} \geq \frac{3h^2}{8ma^2} = \Delta \mathbf{E}_{cilindrica_0}$$

La hipótesis resulta cierta, el problema cilíndrico se ha acotado por uno esférico cuya caja entra en el cilindro.

En una partícula en una caja en forma de paralelepípedo rectangular el problema es separable nuevamente y se obtiene un espectro de energías dado por:

$$E_{\text{paralelepipedo}} = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Sin pérdida de generalidad se puede suponer que $L_z \geq L_y \geq L_x$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{paralelepipedo}_0} = \frac{3h^2}{8mL_z^2}$$

Tomando ahora una esfera dentro de esta caja, esto es, una esfera con $R \leq \frac{L_x}{2}$

$$\Delta E_{\text{esfera}_0} = \frac{3h^2}{8mR^2} = \frac{3h^2}{8m \left(\frac{L_x}{2}\right)^2} = 4 \frac{3h^2}{8mL_x^2} > \frac{3h^2}{8mL_x^2} \geq \frac{3h^2}{8mL_z^2} = \Delta E_{\text{paralelepipedo}_0}$$

Nuevamente se ha acotado con éxito la caja de potencial original.

Entonces, suponiendo válida tal hipótesis, y tomando R como el semieje menor del elipsoide, se puede suponer:

$$\Delta E_{\text{elipsoide}_0} \leq \Delta E_{\text{esfera}_0} = 2.37627 \times 10^{-23} \text{ Joules}$$

Donde se ha usado la ec (4. 2) para el cálculo de $\Delta E_{\text{esfera}_0}$, y se ha tomado la masa de una partícula de metano (CH_4) como $2.66383632 \times 10^{-23}$ g. Por otro lado, el producto entre la constante de Boltzmann y la temperatura (192.0 K) en este caso tiene una magnitud

$$k_b T = 2.650846 \times 10^{-21} \text{ Joules}$$

Se puede ver una diferencia de 2 órdenes de magnitud.

Tal diferencia da la oportunidad de tomar R como un décimo del semieje menor, garantizando así, con más seguridad que $\Delta E_{\text{elipsoide}_0} \leq \Delta E_{\text{esfera}_0}$. Por lo tanto, se concluye que es válida la aproximación clásica.

5.2 AJUSTE DE MODELOS Y ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ACCESIBLES

Una cantidad que resulta muy importante en el análisis y manejo del fenómeno de adsorción es el llamado volumen accesible (V_{ac}) o número de sitios totales en el adsorbente (M). Se establece como primera aproximación para el total de sitios accesibles el valor más alto encontrado experimentalmente ($M = 3.95590355 \text{ mol}_{\text{CH}_4} / \text{mol}_{\text{hexacianocobaltato de zinc}}$).

Existen diversas opciones para estimar el número total de sitios accesibles y aunque es factible trabajar con el valor encontrado ya que su determinación está suficientemente fundamentada, resulta interesante explorar otros procedimientos. Uno de ellos consiste en el ajuste de modelos teóricos a la isoterma de adsorción, así al determinar los parámetros de ajuste para cada modelo queda determinado el valor que motiva, en este caso, su implementación.

Se utilizaron 2 modelos teóricos, el de Langmuir y el de Fowler. La Tabla 1 muestra las estimaciones realizadas para el número de sitios accesibles, ajustando al modelo de Fowler, y Langmuir en su forma lineal y no lineal.

Tabla 1. Número de sitios accesibles con sus respectivos procedimientos con el cual fueron obtenidos (mol de metano por mol de adsorbente).

	M (mol/mol)	δM
Student	3.96	0.09
Langmuir	4.27	0.02
Lang_lineal	4.10	0.01
Fowler	4.7	0.2

Otra forma de calcular el número total de sitios accesibles se deriva de la ec. (2. 77); cuando es posible despreciar la cantidad adsorbida en exceso,

$$V_{ac} = \frac{n_{ad}}{\sigma_g}$$

El helio se considera un gas que no se adsorbe, y aunque ahora es bien conocido que en ciertas condiciones, pequeñas cantidades de este gas se adsorben en muchos materiales porosos, en las circunstancias adecuadas es posible despreciar por completo la pequeña cantidad adsorbida, lo cual se hace en este procedimiento.

En el límite de bajas presiones, el exceso adsorbido esta dado por:

$$n_{ex} = \frac{\tau p}{RT}$$

Donde τ es el segundo coeficiente del virial o el coeficiente de la ley de Henry, que para adsorbentes porosos está dado por:

$$\tau = \frac{1}{m_{ad}} \int e^{-u(r)/k_b T} dr - V_{ac}$$

$u(r)$ es el potencial adsorbato-adsorbente de una "partícula adsorbato" y m_{ad} es la masa de la muestra del adsorbente usada en la integración.

Ya que se supone al helio como un gas que no puede adsorberse, para este n_{ex} y τ deben ser cero.

$$\Rightarrow V_{ac} = \frac{1}{m_{ad}} \int e^{-u(r)/k_b T} dr$$

En esta ecuación resulta evidente la dependencia de V_{ac} con respecto a la temperatura (T); dependencia que es explícita pero no única, también depende de la presión (p) pues la simulación se realiza a presión fija (cierto valor tomado como referencia) y del tamaño del átomo de helio, pues si se considera como una esfera de el radio de ésta depende que tan eficientemente se puede llenar el volumen accesible. Esto es, el valor encontrado de esta manera para V_{ac} no puede considerarse como el real, solo puede entenderse como una estimación que además, funciona como un estado de referencia.

Cabe resaltar que V_{ac} no es una estimación del volumen accesible total pues en la simulación se aplican condiciones de frontera periódicas, lo cual equivale a un adsorbente infinito, esto es, la superficie externa no se toma en cuenta. Así, en este método, V_{ac} coincide con el volumen de los poros presentes en la muestra elegida.

El hecho de que el helio prácticamente no se adsorbe a 298 K, define tal temperatura como la de referencia, así como el hecho de que $u(r)$ es distinto de cero para el helio dentro de los poros enfatiza la elección de éste como gas de referencia para medir el exceso de cualquier otro gas. Por último, la obtención del número de sitios accesibles se logra despejando de la relación correspondiente expuesta por la teoría de Polanyi ([Ver epígrafe 2.2.1.5.](#)).

Es evidente que con este procedimiento, la comparación correcta de los resultados experimentales con los teóricos depende del cuidado en el tratamiento del manejo teórico de la simulación con el helio y además de la simulación con el gas en estudio, ambos de igual importancia.^[60]

Ahora, no obstante la elegancia, lo amplio de su intervalo de aplicación y la rigurosidad del procedimiento descrito, debe exaltarse la sencillez de los métodos utilizados en este trabajo, sencillez que al final reditúa en un ahorro de tiempo, el cual resulta muy valioso cuando se trata de simulaciones computacionales. Además, no debe perderse de vista que tan riguroso como lo es este método, arroja un valor del volumen accesible que al igual que los utilizados en este trabajo dependen del gas utilizado y la temperatura por lo que al igual que los valores reportados de la Tabla 1 se considera como una estimación de referencia.

Por otro lado, como ya se mencionó, el volumen, y por lo tanto el radio, de las “partículas adsorbatos” influye en la determinación del volumen accesible (y el número de sitios accesibles) sea cual sea el procedimiento para la obtención de éste. El helio tiene un radio aproximado de 2.11 Å y el metano de 2.58 Å, tienen una diferencia de 0.47 Å, la cual es significativa cuando de adsorción se trata; por esta razón, aunque el metano presenta una simetría esférica suficientemente rigurosa, se presume que una obtención del volumen accesible con los métodos utilizados en este trabajo, usando datos experimentales de helio como adsorbato en lugar de metano, deben arrojar una mejor estimación; es ahí donde radica la eficiencia del método descrito anteriormente, pues solo es necesario el equipo de computo y el desarrollador del procedimiento para encontrar estimaciones a tantos adsorbentes como se quiera. Por otro lado si se quisiera hacer lo mismo con los métodos utilizados en este trabajo, para cada uno de ellos es necesaria una

cantidad de recursos superior pues se necesita la obtención de la isoterma experimental de cada adsorbente para llevarlos a cabo.

Cambiando de tema, los modelos de Langmuir y Fowler comparten 2 parámetros (al igual que el Langmuir lineal evidentemente), en la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos al realizar cada uno de los ajustes.

Tabla 2. Parámetros estimados de los modelos utilizados para ajustar la isoterma de adsorción de metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ a 192 K con su correspondientes incertidumbres.

Modelo ajustado	M (mol/mol)	δM	δM (%)	K	δK	δK (%)
Langmuir	4.27	0.02	0.47	1.16E-05	5.00E-07	4.31
Lang_lineal	4.1	0.01	0.24	1.83E-05	5.00E-07	2.73
Fowler	4.7	0.2	4.26	1.40E-04	5.00E-05	35.71

Las incertidumbres porcentuales (Tabla 2) muestran que los 3 modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales; dichas incertidumbres revelan que el mejor ajuste es el Langmuir lineal. Sin embargo, más adelante se exhibe la razón por la cual, el valor elegido para M resulta el obtenido en el modelo de Langmuir no lineal, a pesar de que, hasta este punto, según los valores de las incertidumbres porcentuales, arroja un ajuste más pobre que el modelo en forma lineal.

5.2.1 PROFUNDIDAD PROMEDIO DEL POZO DE POTENCIAL

El ajuste de modelos teóricos a los datos experimentales permite, además de la estimación del número total de sitios accesibles, la obtención de una “profundidad promedio” del potencial en cada sitio de adsorción. Refiriéndose al modelo microscópico desarrollado en el desarrollo teórico de este trabajo, como lo muestra la ec. (2. 27) es necesario obtener la frecuencia natural de oscilación de los adsorbatos en sus sitios de adsorción. Para hacerlo es imperativo aceptar varias suposiciones:

- 1) Se considera a las moléculas de metano (adsorbatos) como un cristal, o sea, fijas en su sitio de adsorción pero con libertad para vibrar en tres dimensiones, esto es, se supone una adsorción localizada donde los tiempos de estancia en cada sitio son mucho mayores que los del tiempo necesario para establecer una frecuencia de vibración del adsorbato.
- 2) Se utiliza la aproximación armónica en cada sitio de adsorción. Por lo cual, al conocer el valor de la segunda derivada del potencial queda definida la frecuencia asociada.
- 3) Se desprecia la contribución del adsorbente. Esto es, se supone que la interacción adsorbente-adsorbato contribuye y es dominante en el fenómeno de adsorción, pero es despreciable su contribución con respecto a la vibración de los adsorbatos en sus sitios y por lo tanto a la curvatura del pozo de potencial, la cual está definida por la interacción adsorbato-adsorbato.

- 4) Se toma el potencial Lennard-Jones como modelo de la interacción. Suponiendo la distribución de los sitios dentro del cristal se puede calcular el valor de la segunda derivada de este potencial en cada sitio, sumando las contribuciones de cada adsorbato sobre los sitios en el cristal.

La segunda derivada del potencial de un cristal en la aproximación armónica, considerando a los adsorbatos en un estado que cumple con el modelo de Einstein, está dada por:

$$\frac{d^2 U_{armonica}}{dx^2} = 3Nm\omega^2 \quad \text{ec (4. 4)}$$

La segunda derivada del modelo Lennard-Jones es:

$$\frac{d^2 U_{LJ}}{dx^2} = 4\epsilon \left[12\sigma^{12} \left(\frac{14x^2}{r^{16}} - \frac{1}{r^{14}} \right) + 6\sigma^6 \left(\frac{1}{r^8} - \frac{8x^2}{r^{10}} \right) \right] \quad \text{ec (4. 5)}$$

Tomando la suma de este valor sobre los componentes de un “cristal de adsorbatos” se obtiene la segunda derivada correspondiente a un sitio. Dado que se desprecia la presencia del adsorbente y que las distribuciones usadas lo permiten⁷ las distintas direcciones son totalmente equivalentes. Por otro lado, al suponer condiciones periódicas en las fronteras la suma obtenida se asocia a cada sitio en el arreglo. Entonces

$$m\omega^2 = \sum 4\epsilon \left[12\sigma^{12} \left(\frac{14x^2}{r^{16}} - \frac{1}{r^{14}} \right) + 6\sigma^6 \left(\frac{1}{r^8} - \frac{8x^2}{r^{10}} \right) \right]$$

$$\omega = \sqrt{\frac{\sum 4\epsilon \left[12\sigma^{12} \left(\frac{14x^2}{r^{16}} - \frac{1}{r^{14}} \right) + 6\sigma^6 \left(\frac{1}{r^8} - \frac{8x^2}{r^{10}} \right) \right]}{m}} \quad \text{ec (4. 6)}$$

⁷ Las estructuras cs y fcc poseen una gran simetría.

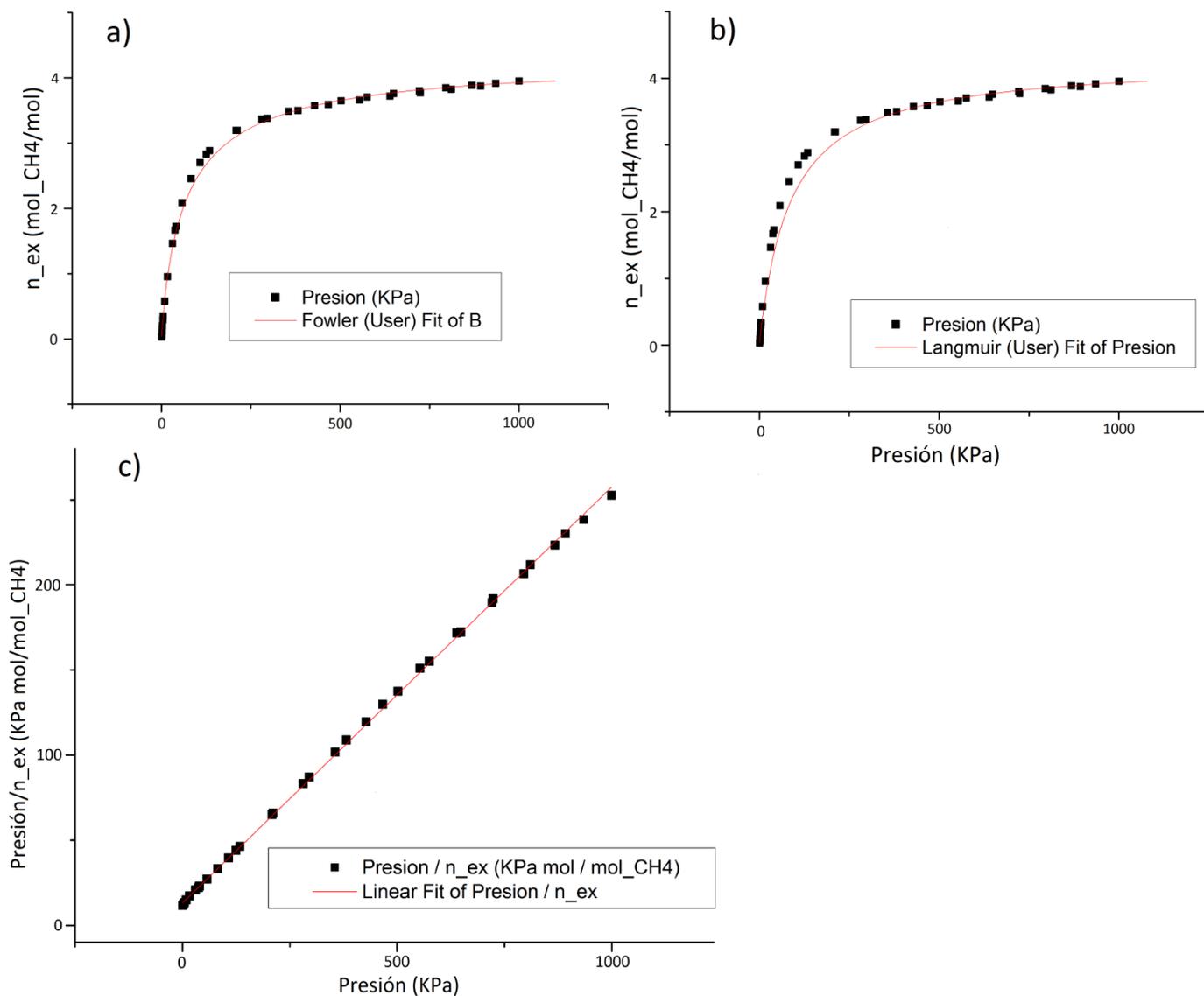


Figura 5. Datos experimentales y su respectivo ajuste; a) Ajuste al modelo de Fowler, b) Ajuste a Langmuir (no lineal) y c) Ajuste al modelo Langmuir lineal.

Tabla 3. Se muestran el número de moléculas adsorbidas por mol de Zn₃(Co(CN)₆)₂ y los correspondientes parámetros de red obtenidos en cada una de las estructuras supuestas.

M (mol _m /mol _c)	M (moléculas/uc)	parámetro de red cs (Å)	parámetro de red fcc (Å)
4.7	56.3	5.617141	8.342730
4.27	51.25	5.681330	8.416492
4.10	49.14	5.711040	8.450572
3.96	47.47	5.736025	8.479205

Ahora, para calcular la suma se necesita una distribución de sitios totalmente definida. Una forma de tomar una distribución uniforme es suponer una estructura cúbica simple (cs) e inspirándose en

el metano sólido, en las condiciones termodinámicas más cercanas a las de este estudio; también se toma en cuenta una estructura cúbica centrada en las caras (fcc)^[16]. Sin embargo, hasta este punto no se ha dicho nada del parámetro de red. Ordenando en un cubo, cuyo volumen coincide con el volumen accesible correspondiente a los a los valores de M obtenidos antes, el número de partículas correspondientes, se obtienen los distintos parámetros de red reportados en la Tabla 3.

Al realizar la suma con tales parámetros de red la frecuencia se indetermina pues el resultado de la suma es negativo indicando que si es tal la distribución de los adsorbatos, los sitios no corresponderían a mínimos del potencial, lo cual encuentra varias explicaciones posibles:

- 1) Es un error despreciar la presencia del adsorbente para el cálculo de la frecuencia.
- 2) La estructura supuesta es errónea.
- 3) No es correcto suponer que la forma del volumen accesible no es determinante en el cálculo del parámetro de red, independientemente del número de partículas en él.

Si a partir de cierto valor para el parámetro de red la frecuencia se indetermina, es claro que existe un valor máximo permitido para dicho parámetro, en tal valor la frecuencia será cero lo cual va en contra de lo observado experimentalmente y por lo tanto esta prohibido físicamente hablando. Entonces, resulta interesante verificar (en cada estructura, cs o fcc) el comportamiento de la frecuencia con respecto al parámetro de red, pues aunque ya se sabe que la frecuencia se acerca a cero cuando el parámetro crece dentro de su intervalo de validez, no se sabe cómo y qué tan rápido lo hace.

El comportamiento para ambas estructuras es muy parecido, cualitativamente hablando, con diferencia en el valor para el cual la frecuencia comienza a caer rápidamente hacia cero (Figura 6). Es notorio que, para valores del parámetro de red mayores a 6.58013073 \AA para la estructura fcc y de 4.55797534 \AA para la cúbica simple la frecuencia está indeterminada, por lo cual no se permiten. Se encuentra una caída en la frecuencia debido al aumento en la separación entre adsorbatos indicando que tal posición deja de ser un mínimo justo en el valor donde la frecuencia tiende a cero.

El punto 3, en el listado inmediato anterior, exhibe la aplicación de una suposición “demasiado fuerte”; una conjetura donde la forma del “recipiente de adsorbatos” puede pasarse por alto si el tamaño de las partículas es pequeño comparado con el del “recipiente” (el poro) resulta mas adecuada. Dado que el volumen del poro es 2251.8559 \AA^3 y el del metano 71.5692 \AA^3 , tomado de la constante de Van der Waals, se puede despreciar la forma del “recipiente” tomando el número de partículas tendiendo a infinito en la expresión para la densidad (moleculas por angstrom cúbico) correspondiente a cada una de las estructuras (fcc y cúbica simple) e igualando a la densidad correspondiente al número de partículas adsorbidas en el volumen accesible. Esto es, la densidad de metano en los poros está dada por

$$\rho_{adsorbato_poro} = \frac{M}{M b} = \frac{1}{b} \quad \text{ec (4. 7)}$$

Donde M es el número de sitios accesibles y b es la constante de Van der Waals que convencionalmente se representa de esa manera. Ahora, en el caso de fcc, y considerando una celda cúbica de $n - 1$ celdas unitarias por dirección.

$$\rho_{fcc} = \frac{\text{número de partículas}}{\text{volumen}} = \frac{4n^3 - 6n^2 + 3n}{(n - 1)^3 a^3} = \frac{4n^3 - 6n^2 + 3n}{(n^3 - 3n^2 + 3n - 1)a^3}$$

Donde a es el parámetro de red de la estructura cristalina. Entonces tomando el límite cuando $n \rightarrow \infty$ e igualando a la densidad del metano en el adsorbente se encuentra que

$$a = \sqrt[3]{4 b} \quad \text{ec (4. 8)}$$

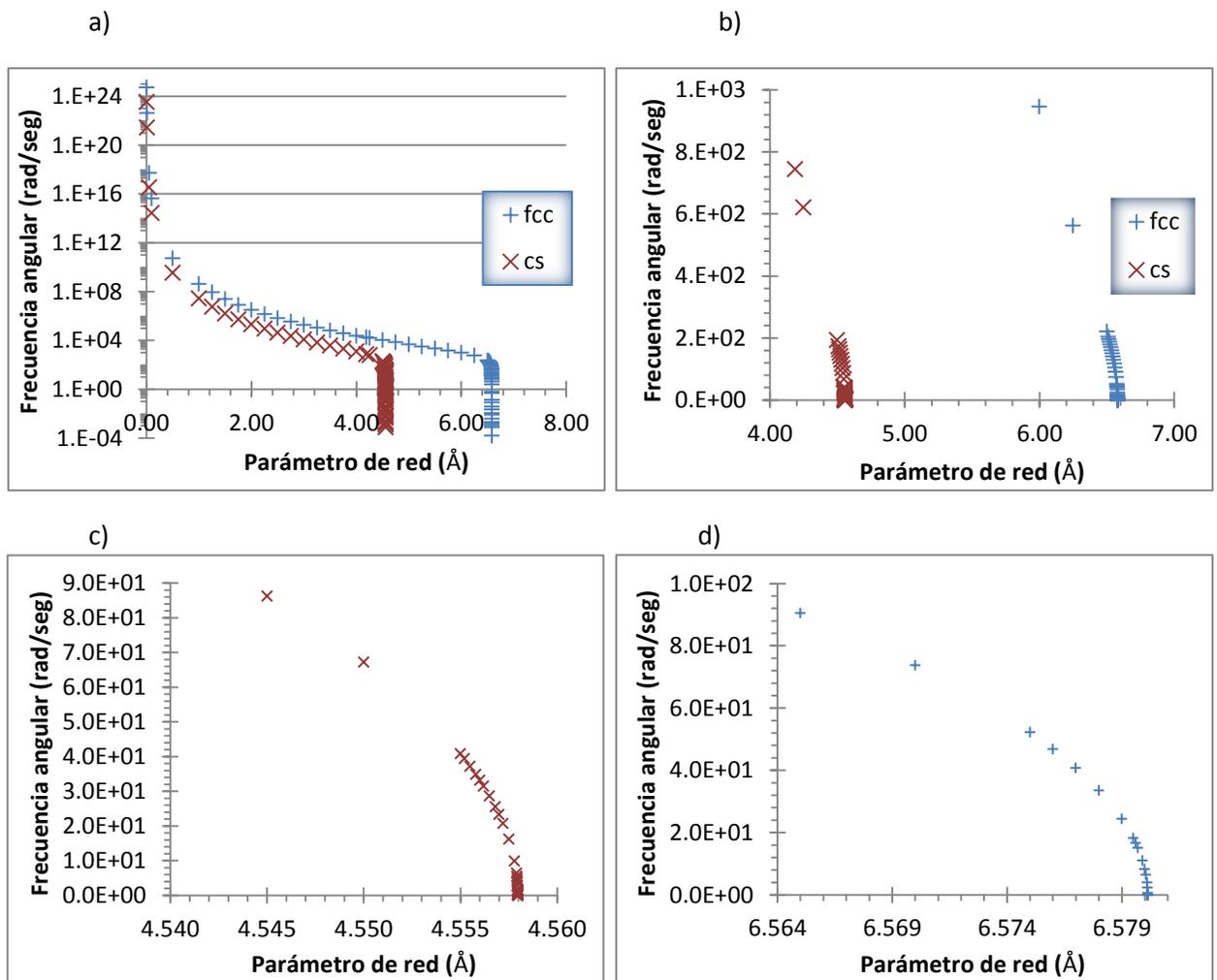


Figura 6. Comportamiento de la frecuencia angular calculada con respecto al parámetro de red supuesto. a) Las series antes descritas para 2 estructuras, fcc y cs; el eje de las ordenadas se representa en escala logarítmica. b) Comportamiento para frecuencias bajas. c) y d) Frecuencia angular vs parámetro de red a frecuencias muy bajas, estructura cúbica simple y cúbica centrada en las caras respectivamente.

Para la estructura cúbica simple el análisis es totalmente análogo; si nuevamente se piensa en una estructura con $n - 1$ celdas unitarias por dirección se tiene:

$$\rho_{cs} = \frac{\text{número de partículas}}{\text{volumen}} = \frac{n^3}{(n - 1)^3 a^3}$$

$$\Rightarrow a = \sqrt[3]{b} \quad \text{ec(4.9)}$$

Tal procedimiento arroja un parámetro de red de 6.590658 Å en el caso de la estructura fcc y de 4.151854 Å para la estructura cúbica simple, esto es, la suposición de un arreglo homogéneo. Claramente los resultados anteriores descartan el uso de la estructura fcc en este trabajo, esto es, dadas las numerosas aproximaciones tomadas para la obtención del parámetro de red y la cercanía entre el valor obtenido y el valor límite (donde se hace cero la frecuencia) es posible que un estudio más riguroso arroje un valor que sea permitido, por tal motivo es incorrecto el suponer que es imposible que los adsorbatos se encuentren en una estructura cercana a la fcc. Es importante recordar que, aunque el valor para la estructura cúbica simple sea válido, esto no significa que los adsorbatos estén acomodados de esa manera en el adsorbente, no obstante, dicha estructura representa un cierto acomodo homogéneo dentro del volumen accesible, suposición que resulta bastante general y con una menor imposición de restricciones que una estructura fcc, razón por la cual, con el fin de estimar la profundidad promedio del pozo, en adelante se pensará solo en la estructura cúbica simple y su correspondiente parámetro de red mencionado líneas arriba. Usando este parámetro de red se obtiene una frecuencia de: 1.283852×10^3 Hz.

Con la finalidad de tener una idea de la influencia del acomodo de los sitios de adsorción y el parámetro de red en el cálculo del pozo promedio de potencial, se calcula para ambas estructuras en 2 valores distintos del parámetro de red; uno de ellos, y común a ambas estructuras, es la posición del mínimo en el potencial L-J correspondiente a la interacción metano-metano, para fcc además de éste se utiliza el parámetro de red coincidente con el del metano sólido^[16] y para la cúbica simple el valor que se ha encontrado valido en el párrafo anterior.

Usando los valores de M encontrados anteriormente y realizando un ajuste a cada uno de los tres modelos antes mencionados, modelos de Fowler, Langmuir y Langmuir lineal, se obtienen los valores de la Tabla 4 para la profundidad promedio del pozo de potencial.

Si se pone atención al conjunto de resultados de cada ajuste por separado, se puede ver el efecto que ejerce el número total de sitios en el cálculo de la profundidad promedio del pozo. Las graficas de la Figura 7 muestran que, en cada una de ellas, cualitativamente los resultados son idénticos independientemente de la estructura utilizada y el parámetro de red elegido. Basta una prueba de Student para mostrar que las variaciones en cada serie no son significativamente diferentes para un 99% de confiabilidad; por esta razón se concluye que el efecto del número de sitios accesibles puede despreciarse, de la misma manera este resultado valida la elección de cualquiera de los valores del número de sitios accesibles calculados.

Tabla 4. Profundidad promedio del pozo encontrada por cada uno de los ajustes para ambas estructuras supuestas con sus correspondientes parámetros de red que son de interés; se utiliza cada uno de los valores de M reportados en la Tabla 1.

M (mol/mol)	Ajuste Fowler				Ajuste Langmuir		Ajuste Langmuir lineal	
Student 3.96	Fcc							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	1.740046E+04	0.77	0.08	0.773	0.002	0.7903	0.0007
	6.0000	9.459255E+02	0.92	0.08	0.918	0.002	0.9348	0.0007
	cúbica simple							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.93	0.08	0.929	0.002	0.9467	0.0007
4.151854	8.173256E+02	0.92	0.08	0.925	0.002	0.9421	0.0007	
Fowler 4.7	Fcc							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	1.740046E+04	0.761	0.007	0.8123	0.0005	0.806	0.001
	6.0000	9.459255E+02	0.906	0.007	0.9569	0.0005	0.951	0.001
	cúbica simple							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.918	0.007	0.9688	0.0005	0.963	0.001
4.151854	8.173256E+02	0.913	0.007	0.9641	0.0005	0.958	0.001	
Langmuir 4.27	Fcc							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	1.740046E+04	0.794	0.004	0.8019	0.0008	0.7988	0.0006
	6.0000	9.459255E+02	0.939	0.004	0.9464	0.0008	0.9433	0.0006
	cúbica simple							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.951	0.004	0.9584	0.0008	0.9553	0.0006
4.151854	8.173256E+02	0.946	0.004	0.9537	0.0008	0.9506	0.0006	
Langmuir (lineal) 4.10	Fcc							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	1.740046E+04	0.79	0.01	0.7924	0.0006	0.7944	0.0005
	6.0000	9.459255E+02	0.94	0.01	0.9369	0.0006	0.9389	0.0005
	cúbica simple							
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.95	0.01	0.9489	0.0006	0.9509	0.0005
4.151854	8.173256E+02	0.94	0.01	0.9442	0.0006	0.9462	0.0005	

Es importante señalar que, tomando en cuenta solo un modelo ajustado, la diferencia entre cualesquiera 2 puntos correspondientes a un mismo número de sitios accesibles resulta la misma independientemente del número de sitios accesibles que se elija. Además, dicha diferencia

aplicada a los valores correspondientes en datos de otro ajuste (Fowler, Langmuir o Langmuir lineal), arrojan exactamente el mismo número, esto es la diferencia antes descrita parece no depender del número de sitios accesibles ni del modelo ajustado con el cual se calcula la profundidad del pozo. Este hecho sugiere la posibilidad de la definición de una constante de proporcionalidad entre datos correspondientes a distintas estructuras cristalinas y un mismo parámetro de red o viceversa.

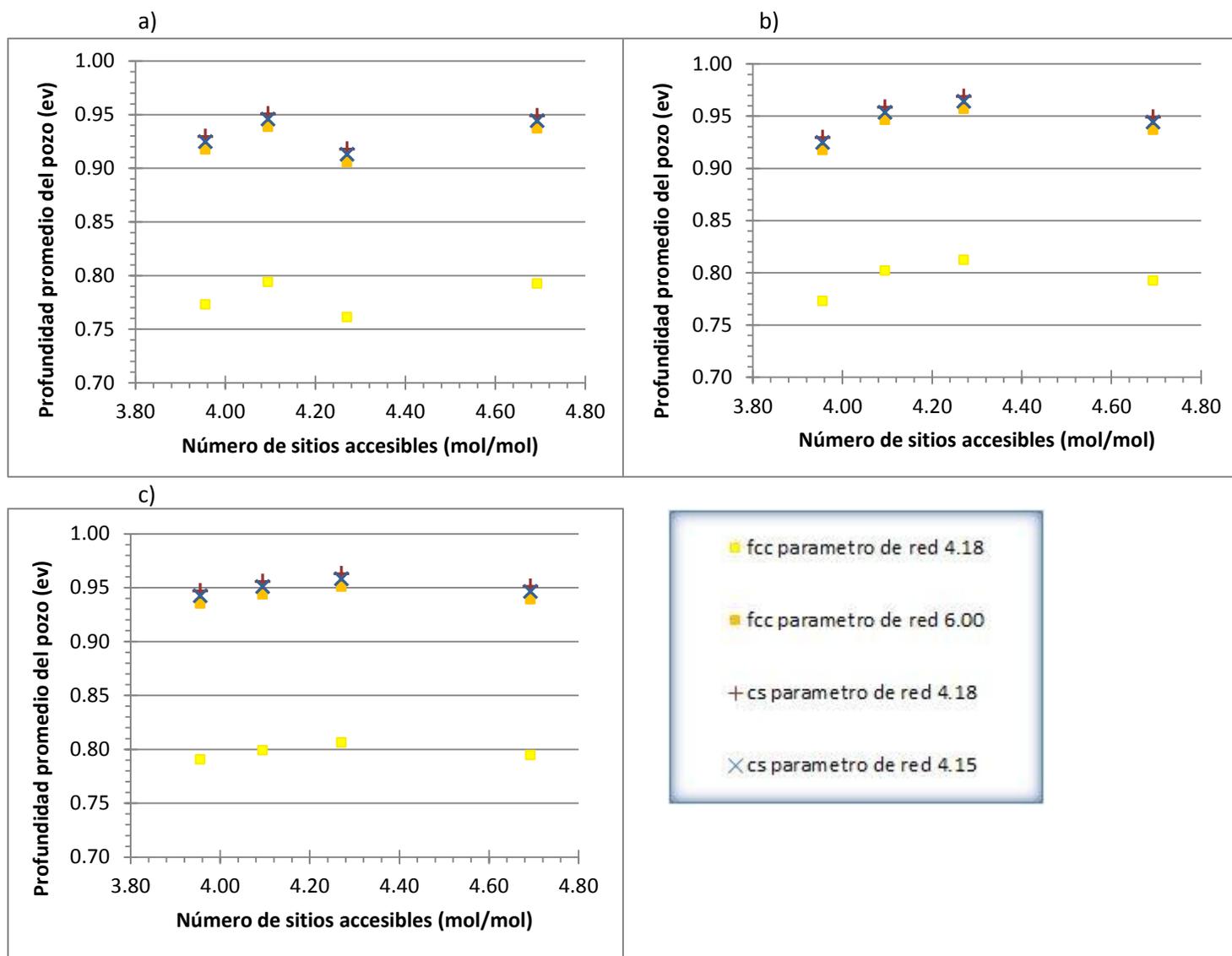


Figura 7. Graficas de la profundidad del pozo calculado contra el número de sitios accesibles que se supone posee el adsorbente. a) Ajuste Fowler, b) Ajuste Langmuir y c) Ajuste Langmuir lineal.

Tabla 5. Profundidad promedio del pozo para ambas estructuras (cs y fcc) utilizando 2 valores distintos del parámetro de red para cada una de ellas, se presentan los valores encontrados por cada ajuste teórico realizado tomando el número de sitios accesibles encontrado en el ajuste langmuir como fijo (Tabla 1).

Ajuste al modelo	Fcc			
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
Fowler	4.18678344	1.740046E+04	0.794	0.004
	6.0000	9.459255E+02	0.939	0.004
	cúbica simple			
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.951	0.004
	4.151854	8.173256E+02	0.946	0.004
Langmuir	Fcc			
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	1.740046E+04	0.8019	0.0008
	6.0000	9.459255E+02	0.9464	0.0008
	cúbica simple			
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.9584	0.0008
	4.151854	8.173256E+02	0.9537	0.0008
Langmuir (lineal)	Fcc			
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	1.740046E+04	0.7988	0.0006
	6.0000	9.459255E+02	0.9433	0.0006
	cúbica simple			
	parámetro de red(Å)	ω (rad/seg)	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
	4.18678344	7.438334E+02	0.9553	0.0006
	4.151854	8.173256E+02	0.9506	0.0006

Sin embargo, para analizar la dependencia de U_{00} con respecto a las suposiciones hechas (estructura y parámetro de red) se necesita comparar los valores obtenidos por los distintos modelos pero con un volumen accesible definido (fijo); se realizan 3 ajustes (Fowler, Langmuir y Langmuir lineal) por cada valor de M reportado en la Tabla 1, si se toma al promedio (“sobre los modelos”) de los coeficientes de determinación correspondientes a cada valor de M como la cantidad representativa de la bondad de ajuste correspondiente a cada M , el valor encontrado en el ajuste Langmuir resulta mayor que los encontrados para “el Fowler”, “el Langmuir lineal” y para “el Student”, así, se entiende que es el más cercano al valor real; por lo tanto con esta cantidad fija ($M = 4.27 \text{ mol}_{\text{CH}_4} / \text{mol}_{\text{hexacianocobaltato de zinc}}$) se realizan ajustes a los modelos teóricos utilizados y se calcula la “profundidad promedio del pozo” presentadas en la Tabla 5.

A primera vista los valores se encuentran “muy cercanos” independientemente de la estructura, parámetro de red y modelo teórico. Para notar el efecto de cada uno de estos se debe variar cada uno de ellos mientras los demás permanecen fijos.

En la figura Figura 8a) se muestran los valores obtenidos para una estructura centrada en las caras, si el parámetro de red aumenta también lo hace la profundidad promedio del pozo; la Figura 8b) exhibe los resultados para la estructura cúbica simple, al igual que en la fcc la profundidad promedio del pozo aumenta si lo hace el parámetro de red.

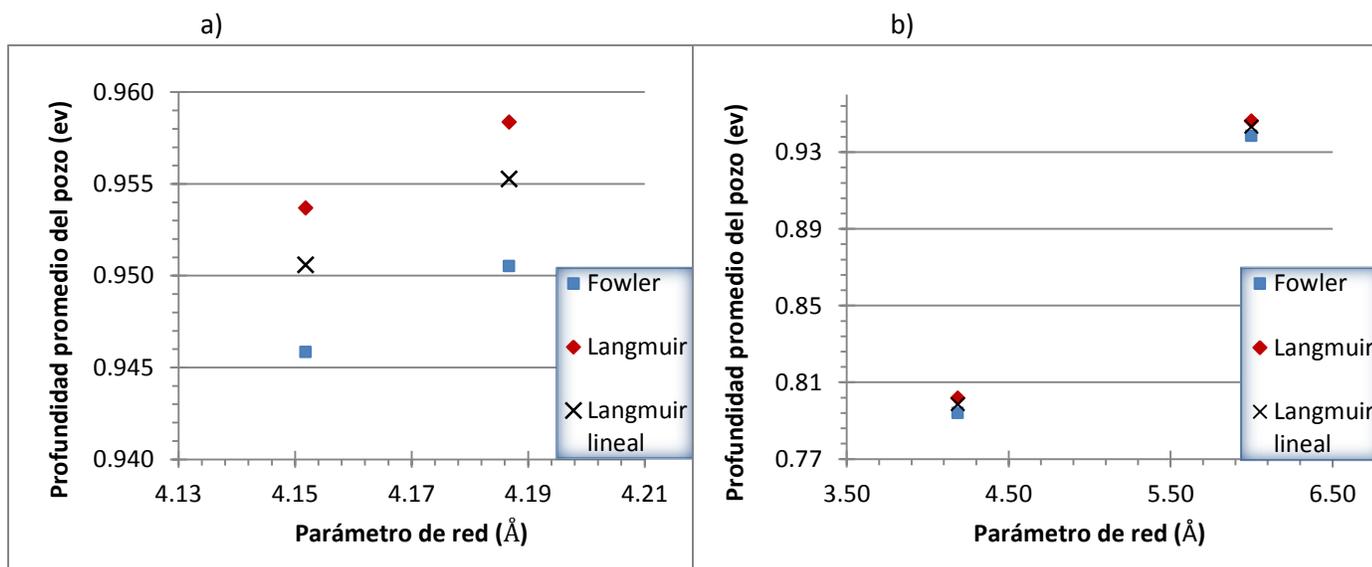


Figura 8. Profundidad promedio del pozo calculada por medio del ajuste de los 3 modelos teóricos (fowler, Langmuir y Langmuir lineal). a) Resultados para la estructura fcc, b) resultados para la cúbica simple.

Puesto que solo hay 2 parámetros tomados en cuenta para cada estructura, hasta ahora las graficas de la Figura 8 no son plataforma confiable de conclusiones respecto al efecto del parámetro de red en el cálculo de la “profundidad promedio”. Por tal motivo, este último se calcula para cada uno de los valores utilizados en la gráfica (frecuencia vs parámetro de red). También resulta interesante comparar los resultados obtenidos para una y otra configuración de las posiciones de los sitios de adsorción cuando se utiliza el mismo valor del parámetro de red (4.18678344 Å).

Se encuentra que los valores de U_{00} calculados con las estructuras fcc y cs, correspondientes al mismo modelo ajustado, difieren por una constante ($1.564736 \times 10^{-1} \text{ eV}$).

Por último, y utilizando el parámetro de red calculado para la estructura cúbica simple, se da una estimación definitiva al tamaño promedio del pozo, los resultados se muestran en la Figura 11.

Ya que Langmuir y Langmuir lineal hacen referencia al mismo modelo, se toma el promedio del cálculo obtenido, reportando así dos profundidades promedio distintas. Utilizando el modelo Langmuir:

$$U_{00} = 0.9521 \pm 0.0007 \text{ eV}$$

Y utilizando el modelo de Fowler

$$U_{00} = 0.946 \pm 0.004 \text{ ev}$$

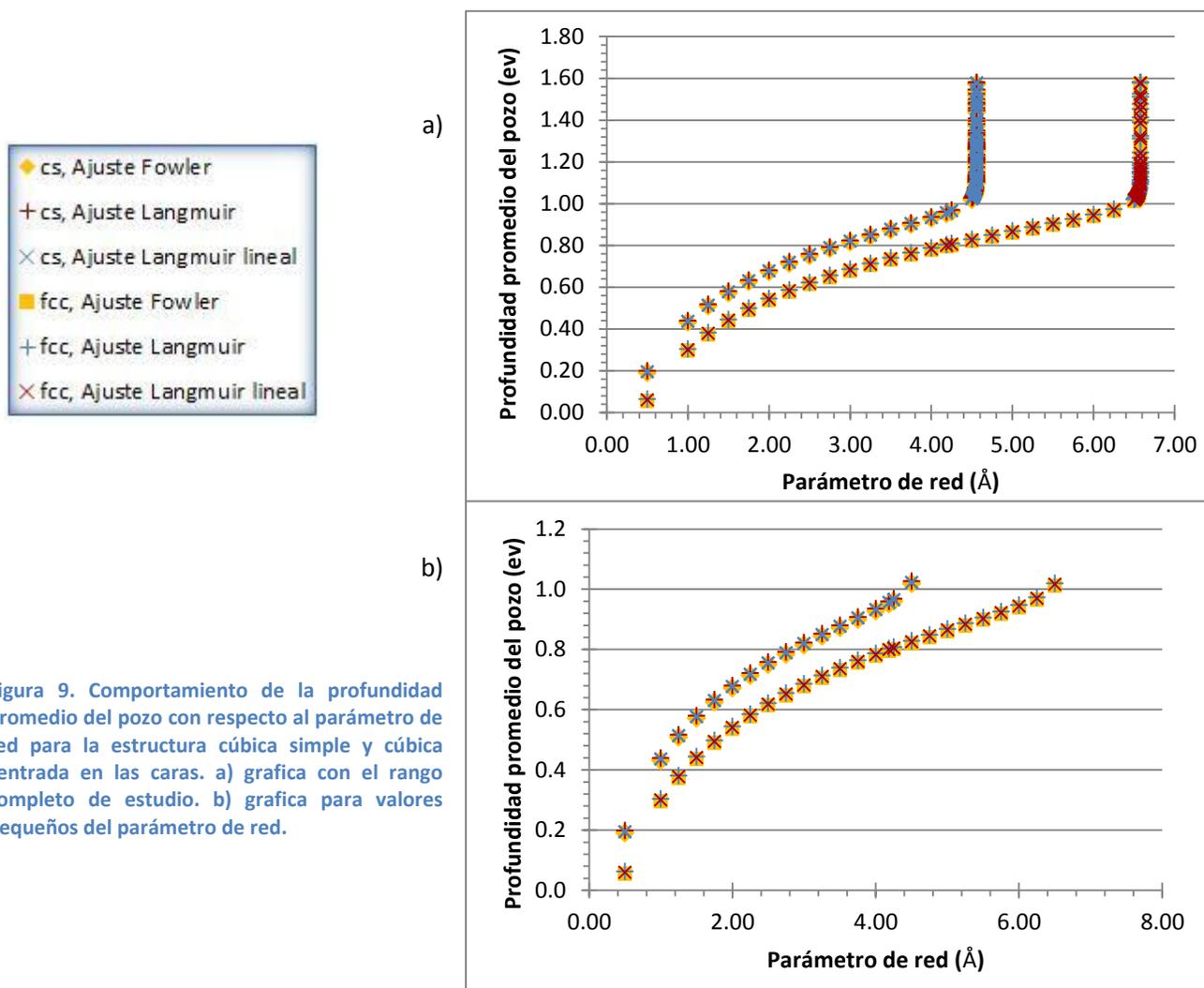


Figura 9. Comportamiento de la profundidad promedio del pozo con respecto al parámetro de red para la estructura cúbica simple y cúbica centrada en las caras. a) grafica con el rango completo de estudio. b) grafica para valores pequeños del parámetro de red.

Los cuales no son significativamente diferentes, lo que sugiere que las interacciones adsorbato-adsorbato son despreciables con respecto a la profundidad del pozo, esto es, a la energía promedio necesaria para extraer un adsorbato. Dado que la energía de sublimación del metano es de 0.0954 ev (2.2 kcal/mol ^[67]) se considera que la estimación es verosímil, pues el campo en el que se encuentra el metano dentro del adsorbente es mayor que el que se encuentra en el metano sólido, debido precisamente a la presencia del adsorbente.

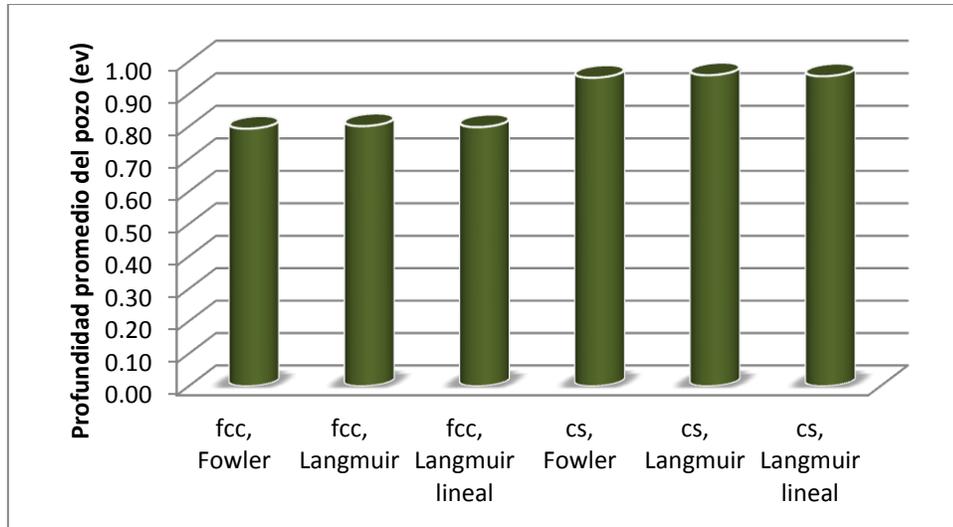
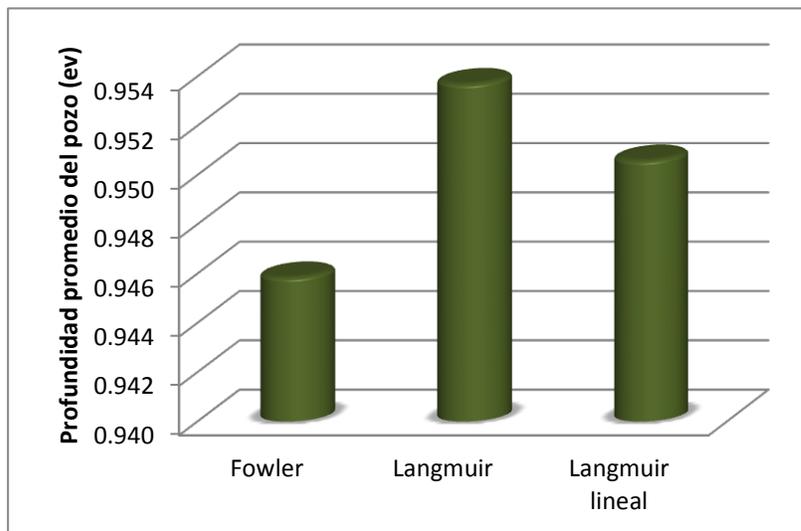


Figura 10. Valores del potencial promedio con el parámetro de red fijo (4.18678344 \AA) para cada estructura y ajuste.

a)



b)

Modelo ajustado	U_{00} (ev)	δU_{00} (ev)
Fowler	0.946	0.004
Langmuir	0.9537	0.0008
Langmuir lineal	0.9506	0.0006

Figura 11. a) Profundidad promedio del pozo dependiendo del modelo utilizado para su cálculo. b) Datos del grafico con su incertidumbre.

5.2.2 POTENCIAL DE INTERACCION LATERAL

En el modelo de Fowler se introduce además otro parámetro (w) que toma en cuenta la interacción entre adsorbatos y puede interpretarse como el potencial de interacción adsorbato-adsorbato. Tal parámetro se calcula para cada uno de los valores de cantidad de sitios accesibles y se obtienen los resultados de la Tabla 6.

Tabla 6. "Potencial de interacción lateral" para cada uno de los valores de la Tabla 1.

	M (mol/mol)	w (ev)	δw (ev)
Student	3.96	0.00	0.04
Fowler	4.7	0.032	0.006
Langmuir	4.27	0.004	0.002
Langmuir lineal	4.10	0.000	0.007

Acorde con la conclusión al final de la sección 4.2, se adopta como estimación para el potencial de interacción entre adsorbatos: $w = 0.004 \pm 0.002 \text{ ev}$, cantidad que resulta del mismo orden que el error en las estimaciones de la profundidad del pozo de potencial, hecho que refuerza la conclusión de la sección anterior, donde se desprecia la influencia de la interacción entre adsorbatos, en el cálculo de la profundidad promedio del pozo de potencial.

5.3 SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

La segunda parte de este trabajo investiga el papel de las fuerzas de dispersión en el fenómeno de adsorción, para ello se realizan simulaciones computacionales; tomando en cuenta solo las interacciones debidas a las fuerzas de dispersión adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente. Usando una simulación Montecarlo se obtienen las isothermas mostradas en la Figura 12, en una de ellas se calcula la fugacidad usando la ecuación de estado de Van der Waals, otra usando la de Peng Robinson y en otra se utiliza el gas ideal. La simulación computacional proporciona valores de cantidad de adsorbato absolutas y ya que experimentalmente se miden los excesos, es necesario calcular el volumen accesible para realizar la corrección pertinente ([Ver epígrafe 2.5.](#)) y hacer una comparación correcta. Es importante mencionar que mediante una prueba de χ^2 se encuentra que las diferencias entre las isothermas de gas ideal, Van der Waals y Peng Robinson (Figura 12) no son significativas.

El volumen accesible es obtenido tal y como lo define la teoría de Polanyi para temperaturas por encima de la crítica ([Ver epígrafe 2.2.1.5.](#)), encontrando un volumen accesible para cada valor de números totales de sitios accesibles con los que se trabajo anteriormente.

Para cada uno de estos valores de M existe una corrección distinta, y aunque el comportamiento es apreciablemente diferente a presiones extremadamente altas como lo muestra la Figura 13 a), la Figura 13 b) muestra que la diferencia entre las isothermas es totalmente despreciable en los rangos donde interesa a este estudio, lo cual coincide también con la conclusión encontrada anteriormente: para este trabajo resulta irrelevante la elección entre los valores encontrados para el número total de sitios, y por lo tanto, para el volumen accesible.

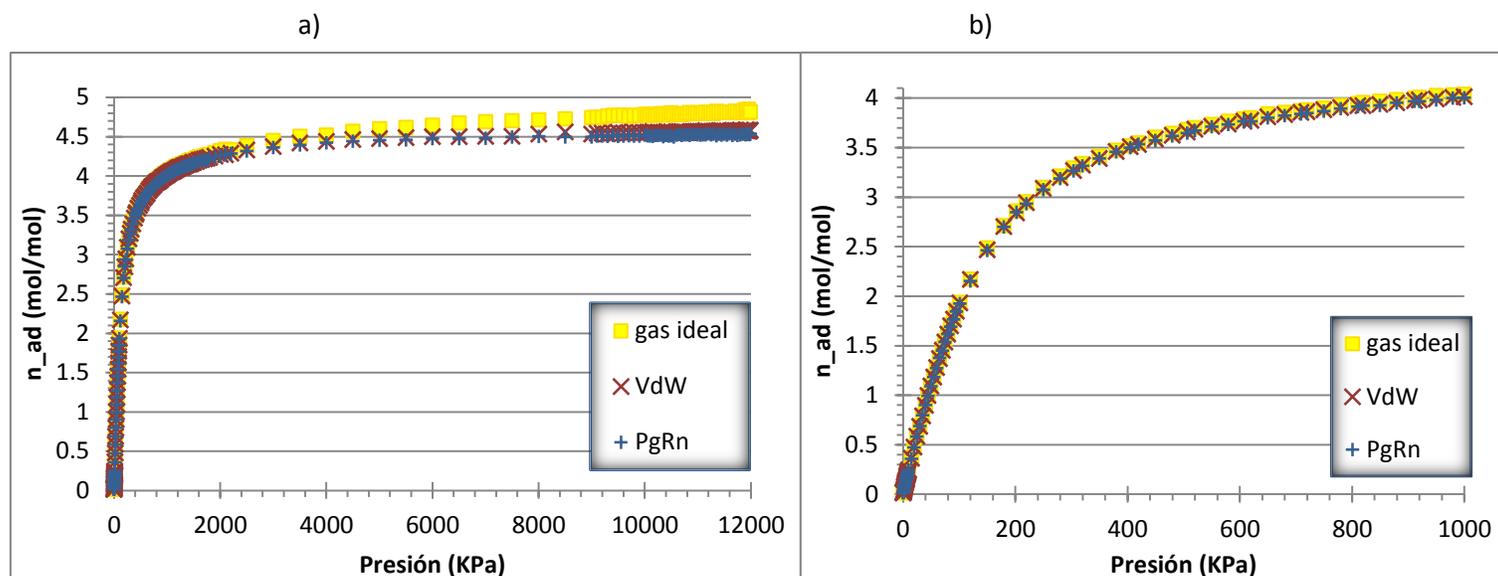


Figura 12. Isothermas de adsorción, cantidad neta adsorbida en función de la presión del gas en equilibrio; a) a presiones altas, b) en el rango de presiones utilizadas experimentalmente.

Tabla 7. Volumen accesible correspondiente a cada valor de sitios accesibles reportados en la Tabla 1.

	M (mol/mol)	δM	V_{ac} (m ³ /mol)	δV_{ac}
Student	3.96	0.09	1.70E-04	4E-06
Langmuir	4.27	0.02	1.841E-04	9E-07
Lang_lineal	4.10	0.01	1.765E-04	6E-07
Fowler	4.7	0.2	2.02E-04	7E-06

Es notorio que la isoterma correspondiente al número de sitios estimado por la prueba de Student se encuentra por encima de las otras 3 (independientemente de la ecuación de estado con la que se representa al gas) y que la que corresponde al número de sitios accesibles obtenido con el ajuste al modelo Fowler se encuentra por debajo de las demás en todo el rango; hecho que resulta lógico ya que la corrección es una resta a la isoterma simulada y depende proporcionalmente de el número de sitios accesibles. Ahora, para cada presión, la diferencia entre los valores de n_{ex} correspondientes a una u otra isoterma (distintas M 's) está dada por la cantidad: $b \sigma_g (M_i - M_j)$, donde j e i corren sobre los distintos valores de M de la Tabla 1, tal diferencia resulta ser mayor en el "gas Peng Robinson" que en los otros 2; aproximadamente $6.4 \times 10^{-2} \text{ mol/mol}$ en donde la simulación muestra el comienzo de la caída en n_{ex} y 2.2×10^{-2} en los puntos correspondientes a los datos más altos de la isoterma experimental. Estos hechos justifican y validan en este trabajo cualquier método (de los aquí utilizados) para la obtención de M con el fin de generar isothermas donde en las ordenadas se encuentre el exceso de adsorbato.

Elijiendo el número de sitios accesibles definido por el ajuste Langmuir (no lineal) se encontraron las distintas isothermas mostradas en la Figura 14. Es importante notar que la diferencia entre la isoterma "Peng Robinson", la "Van der Waals" y la "Gas Ideal" es tan pequeña que, de hecho, una

prueba de χ^2 muestra que con un 100% de confiabilidad se pueden despreciar las diferencias. Este hecho puede simplificar los análisis en esta materia, ya que la ecuación del gas ideal es más fácil de implementar, pues es la ecuación de estado más sencilla.

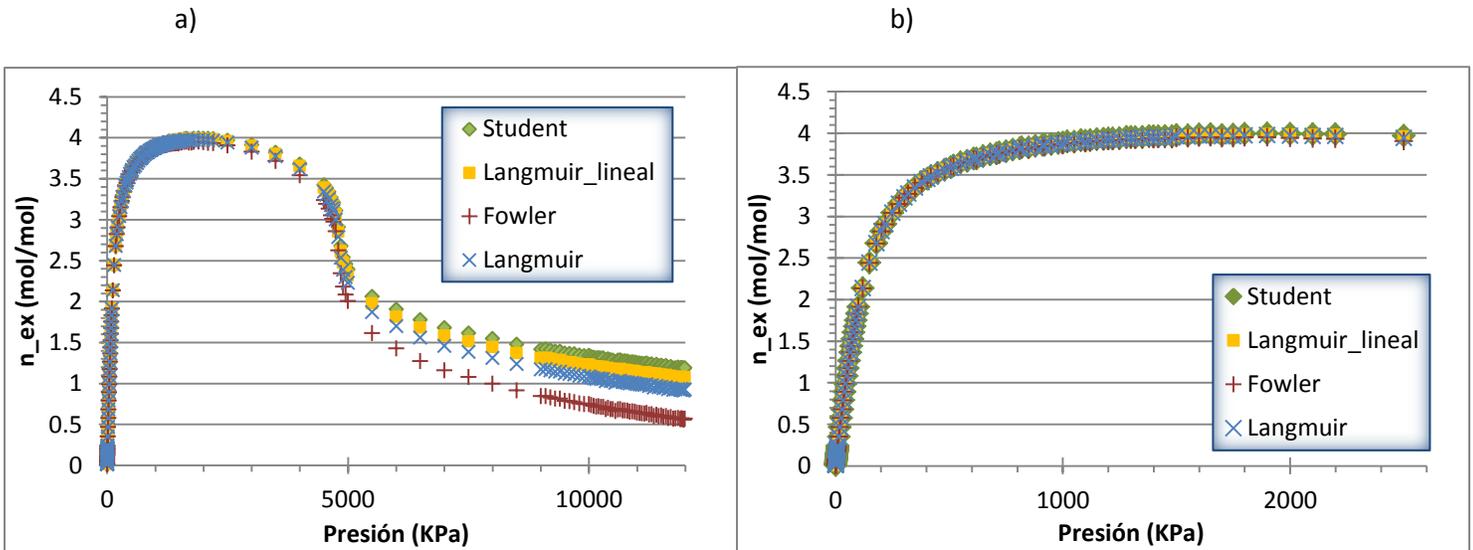


Figura 13. Isothermas de adsorción, cantidad adsorbida en exceso vs presión del gas en equilibrio. a) Grafico a presiones muy altas. b) Grafico con un rango de presión limitado al punto donde comienza a caer la isoterma.

Para finalizar el análisis de las simulaciones realizadas, se debe mencionar que a presiones altas, la isoterma está bien descrita por el potencial utilizado y que a bajas presiones, constituye una parte importante en el fenómeno. Sin embargo, se sugiere que la diferencia entre las pendientes de las gráficas de las isothermas calculadas con respecto a la experimental, para presiones de hasta 400KPa aproximadamente, se debe a que están presentes otro tipo de interacciones en el fenómeno a bajas presiones, por lo que es necesario incluirlas en el potencial utilizado en la simulación computacional; de manera más específica, se piensa que la interacción entre el dipolo en el adsorbente y la molécula de metano (polarizada precisamente por la presencia de este) completa enteramente las interacciones determinantes en el fenómeno a dichas presiones, esto es, se sugiere que la inclusión de esta interacción basta para corregir la diferencia antes descrita; ya que en la obtención de las isothermas computacionales solo se tomó en cuenta un potencial Lennard-Jones se supone que el resto de interacciones, adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente, son la responsables de que la cantidad de adsorbato medida experimentalmente a bajas presiones sea mayor que la obtenida en la simulación realizada. Claramente la implementación de tales interacciones se proyecta como el siguiente paso en un trabajo posterior.

Recapitulando, se obtienen isothermas de metano en hexacianocobaltato de zinc ($Zn_3[Co(CN)_6]_2$) a 192K; utilizando una simulación computacional donde la interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato se obtiene, con el correspondiente potencial de Lennard Jones, la isoterma de adsorción con cantidad adsorbida absoluta. Además se calcula el volumen accesible y la densidad molar correspondiente a cada punto de la isoterma (se hace para tres ecuaciones de estado, gas ideal, Van der Waals y Peng Robinson) para calcular el factor de corrección que

aparece en la ec. (2. 77); así se obtiene la isoterma con la cantidad adsorbida en exceso y se encuentra que, a bajas presiones las interacciones vía fuerzas de dispersión no tienen un peso que permita despreciar el resto de las interacciones presentes en el fenómeno de adsorción, así mismo se propone la interacción entre el dipolo presente en el adsorbente y la molécula de el metano, polarizada por este mismo, como la interacción responsable de la discrepancia encontrada. Caso contrario ocurre en la región de altas presiones, donde la simulación ajusta bastante bien a los datos experimentales, mostrando así la importancia de las fuerzas de dispersión en la adsorción de metano en hexacianocobaltato de zinc y al mismo tiempo sugiriendo la naturaleza despreciable de otras interacciones para altas presiones. Se encuentra también, que para presiones de hasta 4500 KPa, las diferencias entre las simulaciones suponiendo un gas ideal, un “gas Van der Waals” y un “gas Peng Robinson” son totalmente despreciables para ambas cantidades (cantidad adsorbida absoluta y en exceso), demostrando que, en este caso, es suficiente la representación más sencilla (gas ideal) para la obtención de isothermas donde solo se han tomado en cuenta las fuerzas de dispersión, sugiriendo poco peso de: el volumen, interacción mutua y simetría de las moléculas de metano en el calculo de su fugacidad y volumen molar a 192 K, que es como dichos aspectos se forman en cuenta dentro de la simulación y en la obtención de la cantidad adsorbida en exceso.

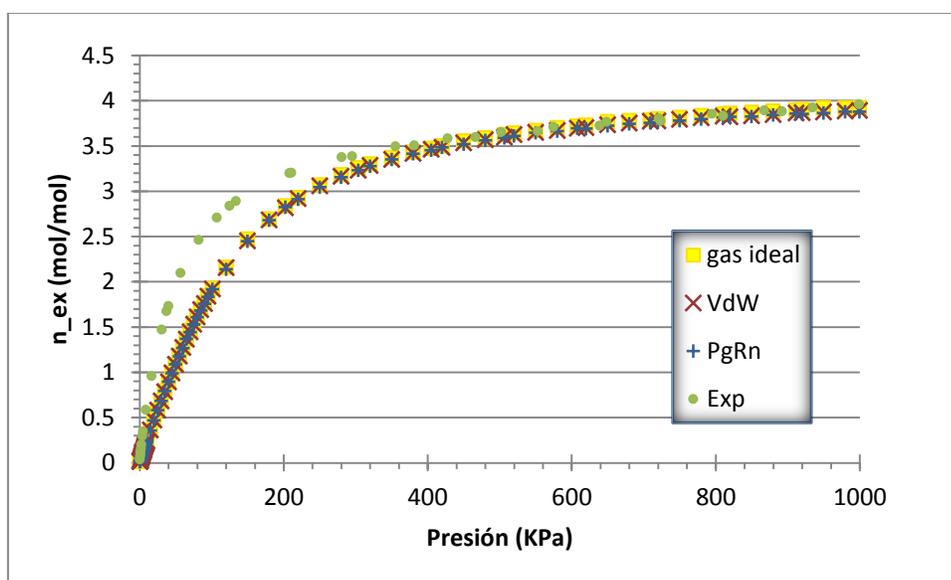


Figura 14. Isothermas simuladas e isoterma experimental. En una simulación se supuso que el adsorbato obedecía la ecuación de gas ideal, en otra la de Van der Waals y otra la de Peng Robinson.

6. CONCLUSIONES.

Se concluyó que el número de sitios accesibles (M), no depende de las interacciones entre adsorbatos pues las cantidades encontradas no son significativamente diferentes.

Se corroboró la influencia despreciable de las interacciones adsorbato-adsorbato con respecto a la determinación de la profundidad promedio del pozo de potencial en el cual se encuentra cada adsorbato (U_{00}). Dichas conclusiones permiten la aseveración de que las fuerzas de dispersión entre adsorbatos son despreciables en el fenómeno de adsorción de metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$.

Se encontró que las interacciones vía fuerzas de dispersión, no son suficientes para modelar las interacciones en el fenómeno de adsorción del metano en $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ romboédrico. Se encuentra también que para presiones de hasta 4500 KPa, y tratándose solamente con interacciones vía fuerzas de dispersión, el volumen del metano, la interacción adsorbato-adsorbato y la simetría de las moléculas de metano, no juegan un papel importante en la adsorción de metano en el cristal.

REFERENCIAS

1. Cas, A.M.M., *Simulación Molecular del equilibrio de adsorción mediante el método de Monte Carlo*, in *Departamento de Tecnología Química y Ambiental* 2006, Universidad Rey Juan Carlos: Madrid, España. Tesis de Doctorado. p. 267.
2. Bae, Y.-S., et al., *Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks*. *Langmuir*, 2008. **24**(16): p. 8592-8598.
3. Babarao, R., S. Dai, and D.-e. Jiang, *Effect of Pore Topology and Accessibility on Gas Adsorption Capacity in Zeolitic Imidazolate Frameworks: Bringing Molecular Simulation Close to Experiment*. *The Journal of Physical Chemistry C*. **115**(16): p. 8126-8135.
4. Duren, T., Y.-S. Bae, and R.Q. Snurr, *Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(5): p. 1237-1247.
5. Düren, T., et al., *Design of New Materials for Methane Storage*. *Langmuir*, 2004. **20**(7): p. 2683-2689.
6. Goodbody, S.J., et al., *Molecular simulation of methane and butane in silicalite*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991. **87**(13): p. 1951-1958.
7. Guo, H.-c., et al., *Molecular Simulation for Adsorption and Separation of CH₄/H₂ in Zeolitic Imidazolate Frameworks*. *The Journal of Physical Chemistry C*. **114**(28): p. 12158-12165.
8. Gupta, A., L.A. Clark, and R.Q. Snurr, *Grand Canonical Monte Carlo Simulations of Nonrigid Molecules: Siting and Segregation in Silicalite Zeolite*. *Langmuir*, 2000. **16**(8): p. 3910-3919.
9. Kaskel, S., et al., *Assessing Generic Force Fields to Describe Adsorption on Metal-Organic Frameworks*, in *Characterisation of Porous Solids VIII: Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids*. 2009, The Royal Society of Chemistry. p. 80-87.
10. Keskin, S., *Atomistic Simulations for Adsorption, Diffusion, and Separation of Gas Mixtures in Zeolite Imidazolate Frameworks*. *The Journal of Physical Chemistry C*. **115**(3): p. 800-807.
11. Keskin, S., et al., *Progress, Opportunities, and Challenges for Applying Atomically Detailed Modeling to Molecular Adsorption and Transport in Metal-Organic Framework Materials*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. **48**(5): p. 2355-2371.
12. Larsen, G., et al., *Methane adsorption in PIM-1*. *Adsorption*. **17**(1): p. 21-26.
13. Roque, et al., *Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties*. Vol. 103. 2007, San Diego, CA, ETATS-UNIS: Elsevier. 15.
14. Sarkisov, L., T. Düren, and R.Q. Snurr, *Molecular modelling of adsorption in novel nanoporous metal-organic materials*. *Molecular Physics*, 2004. **102**(2): p. 211-221.
15. Zamora, B., et al., *Methane Storage in Prussian Blue Analogues and Related Porous Solids: Nature of the Involved Adsorption Forces*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **636**(15): p. 2574-2578.
16. El-Sheikh, S.M., K. Barakat, and N.M. Salem, *Phase transitions of methane using molecular dynamics simulations*. *The Journal of Chemical Physics*, 2006. **124**(12): p. 124517-9.
17. Fairen-Jimenez, D., N.A. Seaton, and T. Düren, *Unusual Adsorption Behavior on Metal-Organic Frameworks*. *Langmuir*. **26**(18): p. 14694-14699.
18. Gupta, A., et al., *Object-oriented Programming Paradigms for Molecular Modeling*. *Molecular Simulation*, 2003. **29**(1): p. 29 - 46.

19. Ramachandran, C.E., et al., *Water adsorption in hydrophobic nanopores: Monte Carlo simulations of water in silicalite*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **90**(1-3): p. 293-298.
20. Martínez, J.M.M., *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. 1990, Alicante, España. Editorial: Universidad de Alicante.
21. García Lovera, R., *Caracterización textural de adsorbentes*, Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción: Concepción, Chile.
22. Balmaseda Era, J., *Evaluación de la Estructura Superficial y los Potenciales de Adsorción en Materiales Formados a partir del Ensamblaje de los Bloques Moleculares: [Fe(CN)6] y [Fe(CN)5NO]*, in *Instituto de Materiales y Rectivos 2003*, Universidad de la Habana: La Habana. Tesis de Doctorado. p. 113.
23. Gravereau, P., E. Garnier, and A. Hardy, *Les hexacyanoferrates zeolithiques: structure cristalline de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$* . *Acta Crystallographica Section B*, 1979. **35**(12): p. 2843-2848.
24. Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. 2005, United States of America: Taylor & Francis Group.
25. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by Powders: Principles, Methodology and Applications*. 1999, Great Britain: Academic Press.
26. Levitt, B.P., *Química Física practica de Findlay*. 1979, Barcelona, España: Reverté.
27. Costa, J.M., *Diccionario de Química Física*. 2005, Barcelona, España: Díaz de Santos.
28. Atkins, P. and J. De Paula, *Química Física*. 2008, Buenos Aires, Argentina: Medica Panamericana.
29. Atkins, P.W., *Química Física*. 1999, Barcelona, España: Omega S. A.
30. Izquierdo, J.F., et al., *Cinética de las reacciones químicas*. 2004: Universidad de Barcelona.
31. Mendoza, C.F., *Descripción analítica de los fenómenos de sorción en el ciclo de histéresis*, in *Departamento de Química 1999*, Universidad Autónoma Metropolitana: México, D.F. Tesis de Maestría. p. 88.
32. Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. 1998, Singapore: Imperial College Press.
33. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. 1984, United States of America: John Wiley & Sons.
34. *ADSORPTION Theory, Modeling, and Analysis*, ed. J. Tóth. Vol. 107. 2002, UNITED STATES OF AMERICA: Marcel Dekker, Inc.
35. Sing, K.S.W. and S.J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 1982, Great Britain: Academic Press Inc.
36. Donohue, M., *A new classification of Adsorption Isotherms*, D.R. Group, Editor, Johns Hopkins University: <http://www.nigelworks.com/mdd/>.
37. Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. *Pure and Applied Chemistry*. **57**(4): p. 603-619.
38. Balbuena, P.B. and K.E. Gubbins, *Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores*. *Langmuir*, 1993. **9**(7): p. 1801-1814.
39. Balmaseda Era, J., *Fundamentos de Mecánica Estadística*, 2011, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM: México, D. F.
40. Frenkel, D. and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation, from algorithms to applications*. 2002, Gran Bretaña: Academic Press.
41. Baksh, M.S.A. and R.T. Yang, *Unique adsorption properties and potential energy profiles of microporous pillared clays*. *AIChE Journal*, 1992. **38**(9): p. 1357-1368.

42. Everett, D.H., *Specialis Periodical Reports Colloid Science Volume 1*. 1973, Great Britain: The Chemical Society.
43. Pellenq, R.J.M. and D. Nicholson, *A simple method for calculating dispersion coefficients for isolated and condensed-phase species*. *Molecular Physics*, 1998. **95**(3): p. 549-570.
44. Müller, E.A., et al., *Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(4): p. 1189-1196.
45. Kittel, C., *Introducción a la física del estado sólido*. 1975, Barcelona, Barcelona, España: Reverté.
46. Rappe, A.K., et al., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(25): p. 10024-10035.
47. Reif, F., *Fundamentals of statistical and thermal Physics*. 1965, Boston, Massachusetts, EEUU: McGraw Hill.
48. Metropolis, N., et al., *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. *The Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**(6): p. 1087-1092.
49. Snurr, R.Q., A.T. Bell, and D.N. Theodorou, *Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(51): p. 13742-13752.
50. Soto, J.L. and A.L. Myers, *Monte Carlo studies of adsorption in molecular sieves*. *Molecular Physics*, 1981. **42**(4): p. 971-983.
51. Snurr, R.Q., et al., *Molecular Simulations of Methane Adsorption in Silicalite*. *Molecular Simulation*, 1991. **8**(1-2): p. 73-92.
52. Kono, H. and A. Takasaka, *Statistical mechanics calculation of the sorption characteristics of argon and nitrogen in dehydrated zeolite 4A by a Monte Carlo method for determining configuration integrals*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987. **91**(15): p. 4044-4055.
53. Stroud, H.J.F., et al., *Thermodynamic study of the linde sieve 5A + methane system*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1976. **72**: p. 942-954.
54. Adamson, A.W., *A textbook of Physical Chemistry*. 1979, Barcelona, España: Reverté S. A.
55. Atkins, P., *Química Física*. 1999, Barcelona, España: Omega S. A.
56. García-Colín Sherer, L., *Introducción a la termodinámica clásica*. 2002, México: Editorial Trillas.
57. Carmona, G., *Termodinámica clásica*. 2007, México: Las prensas de ciencias.
58. Klein, S. and G. Nellis, *Thermodynamics*. 2012, Estados Unidos de Norteamérica: Cambridge University Press.
59. Vidal, J., *Thermodynamique Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. 2003, París: Ediciones TECHNIP.
60. Myers, A.L. and P.A. Monson, *Adsorption in Porous Materials at High Pressure: Theory and Experiment*. *Langmuir*, 2002. **18**(26): p. 10261-10273.
61. Leszczynski, J., *Handbook of Computational Chemistry*. 2012: Springer Reference.
62. Fan, J., *Multiscale Analysis of Deformation and Failure of Materials*. 2011, Reino Unido: John Wiley & Sons.
63. Kontogeorgis, G.M. and G.K. Folas, *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories*. 2010, Gran Bretaña: John Wiley & Sons.
64. Ritchie, R. *MUSIC Tutorial*. Tutorial del funcionamiento y uso del software de simulacion molecular "MUSIC"]. Available from: <http://www.see.ed.ac.uk/~tduren/research/music/Tutorial/>.

65. Chempath, S.C., Louis A.; Düren, Tina; Gupta, Amit; Sanborn, Martin J.; Sarkisov, Lev *Music Documentation*. 2003; Available from: <http://zeolites.cqe.northwestern.edu/Music/Documentation/index.html>.
66. Home, S.R.G., *Music - Multipurpose Simulation Code*.
67. Dressler, K. and O. Schnepf, *Absorption Spectra of Solid Methane, Ammonia, and Ice in the Vacuum Ultraviolet*. *The Journal of Chemical Physics*, 1960. **33**(1): p. 270-274.

BIBLIOGRAFÍA

Burden, R. L., & Douglas Faires, J. (2004). *Análisis Numérico* (7 ed.). (O. Palmas, Trad.) Distrito Federal, México: Thompson Learning.

De La Horra Navarro, J. (2003). *Estadística aplicada*. Madrid, Madrid, España: Díaz de Santos.

Webster, A. L. (2001). *Estadística aplicada a los negocios y a la economía*. (Y. M. García, Trad.) Bogotá, Bogotá, Colombia: McGraw Hill.

Goodwin, A.L., K.W. Chapman, and C.J. Kepert, *Guest-Dependent Negative Thermal Expansion in Nanoporous Prussian Blue Analogues $MIIIPtIV(CN)_6 \cdot x\{H_2O\}$ ($0 \leq x \leq 2$; $M = Zn, Cd$)*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(51): p. 17980-17981.

Larsen, G., et al., *Methane adsorption in P1M-1*. *Adsorption*. **17**(1): p. 21-26.

Snurr, R.Q., A.T. Bell, and D.N. Theodorou, *Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993. **97**(51): p. 13742-13752.

LISTA DE SÍMBOLOS.

η	Porosidad.	Φ	Cambio en la energía interna debido al llenado volumétrico de los microporos del adsorbente.	sistema de osciladores independientes en la dirección y.	
ρ_{ap}	Densidad aparente.	n_s	Moles de la fase adsorbida.	Z_z	Función de partición unidimensional de un sistema de osciladores independientes en la dirección z.
ρ_r	Densidad real.	\mathcal{V}	Volumen de los microporos.	U_{00}	Profundidad promedio del pozo de potencial en cada sitio de adsorción.
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs.	Ψ	Presión de cobertura.	k_b	Constante de Boltzmann.
ΔH	Cambio en la entalpía.	p^*	Presión de saturación.	$\beta = \frac{1}{k_b T}$.	
T	Temperatura.	θ	Fracción de recubrimiento.	ν	Frecuencia de oscilación del adsorbato.
ΔS	Cambio en la entropía.	K	Constante en la isoterma de Langmuir.	Z	Función de partición.
μ_s	Potencial químico de la fase adsorbida.	$\langle N \rangle$	Promedio de moléculas adsorbidas.	ω	Frecuencia angular de oscilación del adsorbato.
μ_g	Potencial químico de la fase gaseosa.	M	Número de sitios en el sólido.	A	Área de adsorción.
R	Constante universal de los gases.	Z_1	Función de partición correspondiente a una molécula.	h	Constante de Planck.
p	Presión.	Z_x	Función de partición unidimensional de un sistema de osciladores independientes en la dirección x.	w	Potencial de interacción entre adsorbatos.
n_a	Moles de adsorbente.	Z_y	Función de partición unidimensional de un	f	Fugacidad.
U_s	Energía interna de la fase adsorbida.			f^*	Fugacidad en el equilibrio.
S_s	Entropía de la fase adsorbida.				
V_s	Volumen de la fase adsorbida.				

f_0 Fugacidad en el estado de referencia.

Φ Potencial de adsorción.

X Cantidad adsorbida en gramos.

ρ_{liq} Densidad del adsorbato líquido.

M Peso molecular del adsorbato.

V_{liq} Volumen molar del adsorbato.

b Constante "volumétrica" de la ecuación de estado de Van der Waals.

V_{Lb} Valor comprendido entre el volumen molar del líquido y la constante b de la ecuación de estado de van der Waals.

D_{poro} Diámetro del poro.

$D_{mol_{ad}}$ Diámetro de la molécula adsorbida.

u_{DD} Energía potencial correspondiente a la interacción dipolo-dipolo.

u_{PI} Energía potencial correspondiente a la interacción dipolo permanente-dipolo inducido.

u_{DQ} Energía potencial correspondiente a la

interacción dipolo-cuadrupolo.

u_{QQ} Energía potencial correspondiente a la interacción cuadrupolo-cuadrupolo.

u_R Energía potencial correspondiente a la interacción repulsiva.

u_T Energía potencial total del sistema.

p_{dip} Momento dipolar.

r Distancia entre partículas o posición radial (coordenadas esféricas o cilíndricas).

\hat{r} Vector unitario de posición.

\bar{r} Vector de posición.

φ Polarizabilidad electrónica.

\bar{E} Campo eléctrico.

u_{dip_E} Energía potencial de un dipolo en un campo eléctrico (\bar{E}).

ϵ_0 Permitividad eléctrica del vacío.

\bar{E}_{dip} Campo eléctrico producido por un dipolo.

u_{dip_dip} Energía potencial entre dipolos.

σ Constante del potencial Lennard-Jones.

ϵ Constante del potencial Lennard-Jones.

r_{ij} Distancia entre "partícula i " y la "partícula j ".

E Energía.

γ Un estado del sistema.

P_γ Probabilidad de encontrar al sistema en el estado " γ ".

E_γ Energía del estado " γ ".

A Parámetro del sistema.

\bar{A} Valor promedio del parámetro del sistema " A ".

$\langle A \rangle$ Valor promedio del parámetro del sistema " A ".

A_γ Valor del parámetro del sistema " A " en el estado " γ ".

q Coordenada generalizada.

p Momento generalizado.

$u_{cohesión}$ Energía de cohesión de un cristal.

g Número de grados de libertad del sistema.

N Número de partículas.

\vec{r}^N Vectores posición de las N partículas.

$\rho(\vec{r}^N)$ Densidad de probabilidad de encontrar al sistema en una configuración alrededor de \vec{r}^N .

Δ Desplazamiento para obtener nueva configuración.

L Número total de "puntos" generados en el método Monte Carlo.

" o " Configuración inicial del conjunto de partículas en la simulación computacional.

" f " Configuración final del conjunto de partículas en la simulación computacional.

Γ Número de simulaciones MC realizadas en paralelo.

$\pi(o \rightarrow f)$ Probabilidad de transición del estado " o " al estado " f ".

$\alpha(o \rightarrow f)$ Matriz de transición que determina la probabilidad de realizar el movimiento prueba $o \rightarrow f$.

$acc(o \rightarrow f)$ Probabilidad de aceptar el movimiento prueba de " o " a " f ".

u_{celda} Energía potencial de cada celda primitiva.

\bar{L} Vector cuya magnitud esta dada por la arista de la celda primitiva

r_c Radio de corte.

u^{tail} Corrección "de cola" al potencial truncado.

$\rho(r)$ Densidad promedio de un cristal a la distancia r del átomo i .

ρ Densidad promedio de un cristal.

s^N Coordenadas escaladas.

Λ Longitud de onda térmica de De Broglie.

N_{Total} Partículas en el sistema más los alrededores.

V_{total} Volumen compuesto por el sistema y sus alrededores.

L Arista del cubo de simulación.

$Z_G(\mu, V, T)$ Gran función de partición.

$\rho_{\mu VT}(\vec{s}^{N_{Total}}; N)$ Densidad de probabilidad correspondiente a la gran función de partición.

G_m Energía libre de Gibbs molar.

s_m Entropía molar.

v_m Volumen molar.

λ Coeficiente de fugacidad.

ϑ Volumen molar del fluido.

a_{V_W} Constante de la ecuación de Van der Waals.

a_{R_K} Constante de la ecuación de Redlich-Kwong.

a_{P_R} Constante de la ecuación Peng-Robinson.

b_{R_K} Constante de la ecuación Redlich-Kwong.

b_{P_R} Constante de la ecuación Peng-Robinson.

T_r Temperatura reducida.

T_c Temperatura crítica.

ω Factor acéntrico.

$$p_{r,sat} = \frac{p_{sat}}{p_c}$$

p_c Presión crítica.

p_{sat} Presión de saturación.

α_{PR} Constante que tiene que ver con el factor acéntrico.

c Concentración local de un gas.

n Número de moles presentes en el volumen V .

n_{ad} Cantidad adsorbida absoluta.

V_{ad} Volumen de la fase adsorbida.

$V_{g,0}$ Fracción de volumen adsorbido a concentración constante de la fase gaseosa, (V_{ac}), + volumen de adsorbato en fase gaseosa, (V_g).

$V_{s,0}$ Fracción de volumen adsorbido que es responsable de que la concentración de esta fase no sea constante.

n_{ex} Cantidad adsorbida en exceso.

V_{ac} Volumen accesible.

c_g Concentración de la fase gaseosa definida representación de Gibbs.

σ_g Inverso del volumen molar ($\sigma_g \equiv c_g = 1/\vartheta$)

ΔE Separación entre niveles de energía de una partícula en el sistema

U Energía potencial.

ΔE_0 Diferencia de energías entre el primer estado excitado y el estado base

k Constante auxiliar para la solución de la ecuación de Schrödinger.

$\Psi_{nl}(kr)$ Funciones de onda que son solución a la parte radial de una partícula en una caja esférica de potencial.

$N_{nl}(kr)$ Funciones de Neumann.

$J_{nl}(kr)$ Funciones esféricas de Bessel.

m Masa del adsorbato.

k Constante definida en el problema de la partícula en una caja de potencial.

a Radio del círculo que define la frontera del potencial en la caja cilíndrica.

R Radio de la caja de potencial esférica.

L Longitud que define la frontera del potencial en la caja cilíndrica.

L_x Longitud que define la frontera del potencial en la caja en forma de paralelepípedo en la dirección x .

L_y Longitud que define la frontera del potencial en la caja en forma de paralelepípedo en la dirección y .

L_z Longitud que define la frontera del potencial en la caja en forma de paralelepípedo en la dirección z .

τ Segundo coeficiente del virial.

m_{ad} Masa de la muestra del adsorbente.

ω Frecuencia angular de oscilación del adsorbato en su sitio de adsorción.

$\rho_{adsorbato_poro}$ Densidad de metano en los poros.

ρ_{fcc} Densidad de partículas característica de la estructura fcc.

ρ_{cs} Densidad de partículas característica de la estructura cs.

APÉNDICE A

Archivos de Entrada para la Simulación Computacional

Basic Atom Information

Atom_Name: zinc
Atom_Symbol: Zn
Atom_SS_Charge: 0.0
Atom_SZ_Charge: 0.0
Atom_Mass: 65.4
Atom_Valency: 2

Basic Atom Information

Atom_Name: cobalto
Atom_Symbol: Co
Atom_SS_Charge: 0.0
Atom_SZ_Charge: 0.0
Atom_Mass: 58.9
Atom_Valency: 3

Basic Atom Information

Atom_Name: carbono
Atom_Symbol: C
Atom_SS_Charge: 0.0
Atom_SZ_Charge: 0.0
Atom_Mass: 12.0
Atom_Valency: 4

Basic Atom Information

Atom_Name: nitrogeno
Atom_Symbol: N
Atom_SS_Charge: 0.0
Atom_SZ_Charge: 0.0
Atom_Mass: 14.0
Atom_Valency: 3

Basic Atom Information

Atom_Name: metano
Atom_Symbol: CH4
Atom_SS_Charge: 0.0
Atom_SZ_Charge: 0.0
Atom_Mass: 16.0
Atom_Valency: 0

Methane Molecule File

Molecule_Name: metano

Coord_Info: Listed Cartesian Rigid

1 # number of atoms in molecule

1 0.000000 0.000000 0.000000 metano 0.0 0 0 #x,y,z,name,set,type

Molecule file of Zn3Co_rmb

Molecule_name: Co3Zn_rmb

Coord_Info: Listed Cartesian None

348

1	-2.61901	32.43620	8.18900	zinc	0.0	0	0
2	-8.86136	43.24827	8.18900	zinc	0.0	0	0
3	-2.61939	25.22794	19.10767	zinc	0.0	0	0
4	-8.86174	36.04000	19.10767	zinc	0.0	0	0
5	-8.86174	28.83240	30.02633	zinc	0.0	0	0
6	-2.61939	39.64447	30.02633	zinc	0.0	0	0
7	-1.81167	24.76204	8.18900	zinc	0.0	0	0
8	-8.05402	35.57410	8.18900	zinc	0.0	0	0
9	-8.05364	28.36584	19.10767	zinc	0.0	0	0
10	-1.81129	39.17791	19.10767	zinc	0.0	0	0
11	-1.81167	31.96964	30.02633	zinc	0.0	0	0
12	-8.05402	42.78171	30.02633	zinc	0.0	0	0
13	-8.05402	29.29830	8.18900	zinc	0.0	0	0
14	-1.81167	40.11037	8.18900	zinc	0.0	0	0
15	-8.05402	22.09069	19.10767	zinc	0.0	0	0
16	-1.81167	32.90276	19.10767	zinc	0.0	0	0
17	-1.81129	25.69450	30.02633	zinc	0.0	0	0
18	-8.05364	36.50657	30.02633	zinc	0.0	0	0
19	-9.86569	32.43620	24.56700	zinc	0.0	0	0
20	-3.62334	43.24827	24.56700	zinc	0.0	0	0
21	-9.86531	25.22794	2.72967	zinc	0.0	0	0
22	-3.62296	36.04000	2.72967	zinc	0.0	0	0
23	-3.62296	28.83240	13.64833	zinc	0.0	0	0
24	-9.86531	39.64447	13.64833	zinc	0.0	0	0
25	-4.43068	29.29830	24.56700	zinc	0.0	0	0
26	-10.67303	40.11037	24.56700	zinc	0.0	0	0
27	-4.43068	22.09069	2.72967	zinc	0.0	0	0
28	-10.67303	32.90276	2.72967	zinc	0.0	0	0
29	-10.67341	25.69450	13.64833	zinc	0.0	0	0
30	-4.43106	36.50657	13.64833	zinc	0.0	0	0
31	-10.67303	24.76204	24.56700	zinc	0.0	0	0
32	-4.43068	35.57410	24.56700	zinc	0.0	0	0
33	-4.43106	28.36584	2.72967	zinc	0.0	0	0
34	-10.67341	39.17791	2.72967	zinc	0.0	0	0
35	-10.67303	31.96964	13.64833	zinc	0.0	0	0
36	-4.43068	42.78171	13.64833	zinc	0.0	0	0
37	-6.24235	32.43620	4.82496	cobalto	0.0	0	0
38	0.00000	43.24827	4.82496	cobalto	0.0	0	0
39	-6.24197	25.22794	15.74363	cobalto	0.0	0	0
40	0.00038	36.04000	15.74363	cobalto	0.0	0	0
41	-0.00038	28.83240	26.66229	cobalto	0.0	0	0
42	-6.24273	39.64447	26.66229	cobalto	0.0	0	0
43	-6.24235	32.43620	11.55304	cobalto	0.0	0	0
44	0.00000	43.24827	11.55304	cobalto	0.0	0	0
45	-6.24197	25.22794	22.47171	cobalto	0.0	0	0
46	0.00038	36.04000	22.47171	cobalto	0.0	0	0
47	-0.00038	28.83240	0.63438	cobalto	0.0	0	0

48	-6.24273	39.64447	0.63438	cobalto	0.0	0	0
49	-6.24235	32.43620	27.93104	cobalto	0.0	0	0
50	0.00000	43.24827	27.93104	cobalto	0.0	0	0
51	-6.24197	25.22794	6.09371	cobalto	0.0	0	0
52	0.00038	36.04000	6.09371	cobalto	0.0	0	0
53	-0.00038	28.83240	17.01237	cobalto	0.0	0	0
54	-6.24273	39.64447	17.01237	cobalto	0.0	0	0
55	-6.24235	32.43620	21.20296	cobalto	0.0	0	0
56	0.00000	43.24827	21.20296	cobalto	0.0	0	0
57	-6.24197	25.22794	32.12163	cobalto	0.0	0	0
58	0.00038	36.04000	32.12163	cobalto	0.0	0	0
59	-0.00038	28.83240	10.28430	cobalto	0.0	0	0
60	-6.24273	39.64447	10.28430	cobalto	0.0	0	0
61	-4.67567	32.26330	5.88953	carbono	0.0	0	0
62	-10.91802	43.07537	5.88953	carbono	0.0	0	0
63	-4.67529	25.05504	16.80820	carbono	0.0	0	0
64	-10.91764	35.86710	16.80820	carbono	0.0	0	0
65	-10.91840	28.65950	27.72686	carbono	0.0	0	0
66	-4.67605	39.47157	27.72686	carbono	0.0	0	0
67	-0.63361	23.06737	5.88953	carbono	0.0	0	0
68	-6.87596	33.87944	5.88953	carbono	0.0	0	0
69	-6.87596	26.67183	16.80820	carbono	0.0	0	0
70	-0.63361	37.48390	16.80820	carbono	0.0	0	0
71	-0.63399	30.27563	27.72686	carbono	0.0	0	0
72	-6.87634	41.08770	27.72686	carbono	0.0	0	0
73	-7.17543	31.16586	5.88953	carbono	0.0	0	0
74	-0.93308	41.97793	5.88953	carbono	0.0	0	0
75	-7.17581	23.95760	16.80820	carbono	0.0	0	0
76	-0.93346	34.76966	16.80820	carbono	0.0	0	0
77	-0.93346	27.56206	27.72686	carbono	0.0	0	0
78	-7.17581	38.37413	27.72686	carbono	0.0	0	0
79	-10.91802	21.79703	10.48847	carbono	0.0	0	0
80	-4.67567	32.60910	10.48847	carbono	0.0	0	0
81	-4.67529	25.40084	21.40714	carbono	0.0	0	0
82	-10.91764	36.21290	21.40714	carbono	0.0	0	0
83	-10.91764	29.00530	32.32581	carbono	0.0	0	0
84	-4.67529	39.81736	32.32581	carbono	0.0	0	0
85	-6.87596	30.99296	10.48847	carbono	0.0	0	0
86	-0.63361	41.80503	10.48847	carbono	0.0	0	0
87	-6.87558	23.78470	21.40714	carbono	0.0	0	0
88	-0.63323	34.59677	21.40714	carbono	0.0	0	0
89	-0.63361	27.38850	32.32581	carbono	0.0	0	0
90	-6.87596	38.20057	32.32581	carbono	0.0	0	0
91	-0.93308	22.89447	10.48847	carbono	0.0	0	0
92	-7.17543	33.70654	10.48847	carbono	0.0	0	0
93	-7.17505	26.49828	21.40714	carbono	0.0	0	0
94	-0.93269	37.31034	21.40714	carbono	0.0	0	0
95	-0.93346	30.10274	32.32581	carbono	0.0	0	0
96	-7.17581	40.91480	32.32581	carbono	0.0	0	0
97	-1.56668	21.79703	26.86647	carbono	0.0	0	0
98	-7.80903	32.60910	26.86647	carbono	0.0	0	0
99	-7.80865	25.40084	5.02914	carbono	0.0	0	0
100	-1.56630	36.21290	5.02914	carbono	0.0	0	0
101	-1.56706	29.00530	15.94781	carbono	0.0	0	0
102	-7.80941	39.81736	15.94781	carbono	0.0	0	0
103	-5.60874	30.99296	26.86647	carbono	0.0	0	0
104	-11.85109	41.80503	26.86647	carbono	0.0	0	0
105	-5.60836	23.78470	5.02914	carbono	0.0	0	0

106	-11.85071	34.59677	5.02914	carbono	0.0	0	0
107	-11.85109	27.38850	15.94781	carbono	0.0	0	0
108	-5.60874	38.20057	15.94781	carbono	0.0	0	0
109	-11.55162	22.89447	26.86647	carbono	0.0	0	0
110	-5.30927	33.70654	26.86647	carbono	0.0	0	0
111	-5.30889	26.49828	5.02914	carbono	0.0	0	0
112	-11.55124	37.31034	5.02914	carbono	0.0	0	0
113	-11.55124	30.10274	15.94781	carbono	0.0	0	0
114	-5.30889	40.91480	15.94781	carbono	0.0	0	0
115	-7.80903	32.26330	22.26753	carbono	0.0	0	0
116	-1.56668	43.07537	22.26753	carbono	0.0	0	0
117	-7.80941	25.05504	0.43020	carbono	0.0	0	0
118	-1.56706	35.86710	0.43020	carbono	0.0	0	0
119	-1.56706	28.65950	11.34887	carbono	0.0	0	0
120	-7.80941	39.47157	11.34887	carbono	0.0	0	0
121	-11.85109	23.06737	22.26753	carbono	0.0	0	0
122	-5.60874	33.87944	22.26753	carbono	0.0	0	0
123	-5.60874	26.67183	0.43020	carbono	0.0	0	0
124	-11.85109	37.48390	0.43020	carbono	0.0	0	0
125	-11.85147	30.27563	11.34887	carbono	0.0	0	0
126	-5.60912	41.08770	11.34887	carbono	0.0	0	0
127	-5.30927	31.16586	22.26753	carbono	0.0	0	0
128	-11.55162	41.97793	22.26753	carbono	0.0	0	0
129	-5.30889	23.95760	0.43020	carbono	0.0	0	0
130	-11.55124	34.76966	0.43020	carbono	0.0	0	0
131	-11.55201	27.56206	11.34887	carbono	0.0	0	0
132	-5.30966	38.37413	11.34887	carbono	0.0	0	0
133	-3.81765	32.14452	6.65274	nitrogeno	0.0	0	0
134	-10.06000	42.95658	6.65274	nitrogeno	0.0	0	0
135	-3.81803	24.93625	17.57141	nitrogeno	0.0	0	0
136	-10.06038	35.74832	17.57141	nitrogeno	0.0	0	0
137	-10.06000	28.54006	28.49008	nitrogeno	0.0	0	0
138	-3.81765	39.35212	28.49008	nitrogeno	0.0	0	0
139	-0.95975	23.86983	6.65274	nitrogeno	0.0	0	0
140	-7.20210	34.68190	6.65274	nitrogeno	0.0	0	0
141	-7.20171	27.47363	17.57141	nitrogeno	0.0	0	0
142	-0.95937	38.28570	17.57141	nitrogeno	0.0	0	0
143	-0.95937	31.07809	28.49008	nitrogeno	0.0	0	0
144	-7.20171	41.89016	28.49008	nitrogeno	0.0	0	0
145	-7.70731	30.48219	6.65274	nitrogeno	0.0	0	0
146	-1.46496	41.29426	6.65274	nitrogeno	0.0	0	0
147	-7.70731	23.27458	17.57141	nitrogeno	0.0	0	0
148	-1.46496	34.08665	17.57141	nitrogeno	0.0	0	0
149	-1.46534	26.87839	28.49008	nitrogeno	0.0	0	0
150	-7.70769	37.69045	28.49008	nitrogeno	0.0	0	0
151	-10.06000	21.91582	9.72526	nitrogeno	0.0	0	0
152	-3.81765	32.72788	9.72526	nitrogeno	0.0	0	0
153	-3.81765	25.52028	20.64392	nitrogeno	0.0	0	0
154	-10.06000	36.33235	20.64392	nitrogeno	0.0	0	0
155	-10.06038	29.12408	31.56259	nitrogeno	0.0	0	0
156	-3.81803	39.93615	31.56259	nitrogeno	0.0	0	0
157	-7.20210	30.19051	9.72526	nitrogeno	0.0	0	0
158	-0.95975	41.00257	9.72526	nitrogeno	0.0	0	0
159	-7.20171	22.98224	20.64392	nitrogeno	0.0	0	0
160	-0.95937	33.79431	20.64392	nitrogeno	0.0	0	0
161	-0.95937	26.58670	31.56259	nitrogeno	0.0	0	0
162	-7.20171	37.39877	31.56259	nitrogeno	0.0	0	0
163	-1.46496	23.57815	9.72526	nitrogeno	0.0	0	0

164	-7.70731	34.39021	9.72526	nitrogeno	0.0	0	0
165	-7.70769	27.18195	20.64392	nitrogeno	0.0	0	0
166	-1.46534	37.99401	20.64392	nitrogeno	0.0	0	0
167	-1.46496	30.78575	31.56259	nitrogeno	0.0	0	0
168	-7.70731	41.59782	31.56259	nitrogeno	0.0	0	0
169	-2.42470	21.91582	26.10326	nitrogeno	0.0	0	0
170	-8.66705	32.72788	26.10326	nitrogeno	0.0	0	0
171	-8.66705	25.52028	4.26592	nitrogeno	0.0	0	0
172	-2.42470	36.33235	4.26592	nitrogeno	0.0	0	0
173	-2.42432	29.12408	15.18459	nitrogeno	0.0	0	0
174	-8.66667	39.93615	15.18459	nitrogeno	0.0	0	0
175	-5.28260	30.19051	26.10326	nitrogeno	0.0	0	0
176	-11.52495	41.00257	26.10326	nitrogeno	0.0	0	0
177	-5.28299	22.98224	4.26592	nitrogeno	0.0	0	0
178	-11.52534	33.79431	4.26592	nitrogeno	0.0	0	0
179	-11.52534	26.58670	15.18459	nitrogeno	0.0	0	0
180	-5.28299	37.39877	15.18459	nitrogeno	0.0	0	0
181	-11.01974	23.57815	26.10326	nitrogeno	0.0	0	0
182	-4.77739	34.39021	26.10326	nitrogeno	0.0	0	0
183	-4.77701	27.18195	4.26592	nitrogeno	0.0	0	0
184	-11.01936	37.99401	4.26592	nitrogeno	0.0	0	0
185	-11.01974	30.78575	15.18459	nitrogeno	0.0	0	0
186	-4.77739	41.59782	15.18459	nitrogeno	0.0	0	0
187	-8.66705	32.14452	23.03074	nitrogeno	0.0	0	0
188	-2.42470	42.95658	23.03074	nitrogeno	0.0	0	0
189	-8.66667	24.93625	1.19341	nitrogeno	0.0	0	0
190	-2.42432	35.74832	1.19341	nitrogeno	0.0	0	0
191	-2.42470	28.54006	12.11208	nitrogeno	0.0	0	0
192	-8.66705	39.35212	12.11208	nitrogeno	0.0	0	0
193	-11.52495	23.86983	23.03074	nitrogeno	0.0	0	0
194	-5.28260	34.68190	23.03074	nitrogeno	0.0	0	0
195	-5.28299	27.47363	1.19341	nitrogeno	0.0	0	0
196	-11.52534	38.28570	1.19341	nitrogeno	0.0	0	0
197	-11.52534	31.07809	12.11208	nitrogeno	0.0	0	0
198	-5.28299	41.89016	12.11208	nitrogeno	0.0	0	0
199	-4.77739	30.48219	23.03074	nitrogeno	0.0	0	0
200	-11.01974	41.29426	23.03074	nitrogeno	0.0	0	0
201	-4.77739	23.27458	1.19341	nitrogeno	0.0	0	0
202	-11.01974	34.08665	1.19341	nitrogeno	0.0	0	0
203	-11.01936	26.87839	12.11208	nitrogeno	0.0	0	0
204	-4.77701	37.69045	12.11208	nitrogeno	0.0	0	0
205	-11.61411	22.86676	3.68505	carbono	0.0	0	0
206	-5.37176	33.67882	3.68505	carbono	0.0	0	0
207	-5.37138	26.47056	14.60372	carbono	0.0	0	0
208	-11.61373	37.28263	14.60372	carbono	0.0	0	0
209	-11.61411	30.07436	25.52238	carbono	0.0	0	0
210	-5.37176	40.88643	25.52238	carbono	0.0	0	0
211	-1.51182	21.75744	3.68505	carbono	0.0	0	0
212	-7.75417	32.56950	3.68505	carbono	0.0	0	0
213	-7.75379	25.36124	14.60372	carbono	0.0	0	0
214	-1.51144	36.17331	14.60372	carbono	0.0	0	0
215	-1.51106	28.96504	25.52238	carbono	0.0	0	0
216	-7.75341	39.77711	25.52238	carbono	0.0	0	0
217	-5.60227	31.06094	3.68505	carbono	0.0	0	0
218	-11.84462	41.87300	3.68505	carbono	0.0	0	0
219	-5.60188	23.85267	14.60372	carbono	0.0	0	0
220	-11.84423	34.66474	14.60372	carbono	0.0	0	0
221	-11.84423	27.45713	25.52238	carbono	0.0	0	0

222	-5.60188	38.26920	25.52238	carbono	0.0	0	0
223	-5.37100	31.19358	12.69295	carbono	0.0	0	0
224	-11.61335	42.00565	12.69295	carbono	0.0	0	0
225	-5.37176	23.98597	23.61162	carbono	0.0	0	0
226	-11.61411	34.79804	23.61162	carbono	0.0	0	0
227	-11.61373	27.58978	1.77428	carbono	0.0	0	0
228	-5.37138	38.40184	1.77428	carbono	0.0	0	0
229	-7.75341	32.30290	12.69295	carbono	0.0	0	0
230	-1.51106	43.11496	12.69295	carbono	0.0	0	0
231	-7.75341	25.09529	23.61162	carbono	0.0	0	0
232	-1.51106	35.90736	23.61162	carbono	0.0	0	0
233	-1.51144	28.69909	1.77428	carbono	0.0	0	0
234	-7.75379	39.51116	1.77428	carbono	0.0	0	0
235	-11.84385	22.99940	12.69295	carbono	0.0	0	0
236	-5.60150	33.81147	12.69295	carbono	0.0	0	0
237	-5.60188	26.60320	23.61162	carbono	0.0	0	0
238	-11.84423	37.41527	23.61162	carbono	0.0	0	0
239	-11.84423	30.20766	1.77428	carbono	0.0	0	0
240	-5.60188	41.01973	1.77428	carbono	0.0	0	0
241	-7.11294	31.19358	29.07095	carbono	0.0	0	0
242	-0.87059	42.00565	29.07095	carbono	0.0	0	0
243	-7.11294	23.98597	7.23362	carbono	0.0	0	0
244	-0.87059	34.79804	7.23362	carbono	0.0	0	0
245	-0.87097	27.58978	18.15228	carbono	0.0	0	0
246	-7.11332	38.40184	18.15228	carbono	0.0	0	0
247	-4.73053	32.30290	29.07095	carbono	0.0	0	0
248	-10.97288	43.11496	29.07095	carbono	0.0	0	0
249	-4.73129	25.09529	7.23362	carbono	0.0	0	0
250	-10.97364	35.90736	7.23362	carbono	0.0	0	0
251	-10.97326	28.69909	18.15228	carbono	0.0	0	0
252	-4.73091	39.51116	18.15228	carbono	0.0	0	0
253	-0.64008	22.99940	29.07095	carbono	0.0	0	0
254	-6.88243	33.81147	29.07095	carbono	0.0	0	0
255	-6.88282	26.60320	7.23362	carbono	0.0	0	0
256	-0.64047	37.41527	7.23362	carbono	0.0	0	0
257	-0.64047	30.20766	18.15228	carbono	0.0	0	0
258	-6.88282	41.01973	18.15228	carbono	0.0	0	0
259	-0.87135	22.86676	20.06305	carbono	0.0	0	0
260	-7.11370	33.67882	20.06305	carbono	0.0	0	0
261	-7.11332	26.47056	30.98172	carbono	0.0	0	0
262	-0.87097	37.28263	30.98172	carbono	0.0	0	0
263	-0.87059	30.07436	9.14438	carbono	0.0	0	0
264	-7.11294	40.88643	9.14438	carbono	0.0	0	0
265	-10.97364	21.75744	20.06305	carbono	0.0	0	0
266	-4.73129	32.56950	20.06305	carbono	0.0	0	0
267	-4.73091	25.36124	30.98172	carbono	0.0	0	0
268	-10.97326	36.17331	30.98172	carbono	0.0	0	0
269	-10.97364	28.96504	9.14438	carbono	0.0	0	0
270	-4.73129	39.77711	9.14438	carbono	0.0	0	0
271	-6.88320	31.06094	20.06305	carbono	0.0	0	0
272	-0.64085	41.87300	20.06305	carbono	0.0	0	0
273	-6.88282	23.85267	30.98172	carbono	0.0	0	0
274	-0.64047	34.66474	30.98172	carbono	0.0	0	0
275	-0.64047	27.45713	9.14438	carbono	0.0	0	0
276	-6.88282	38.26920	9.14438	carbono	0.0	0	0
277	-10.98888	23.66987	3.15440	nitrogeno	0.0	0	0
278	-4.74653	34.48194	3.15440	nitrogeno	0.0	0	0
279	-4.74691	27.27368	14.07307	nitrogeno	0.0	0	0

280	-10.98926	38.08574	14.07307	nitrogeno	0.0	0	0
281	-10.98926	30.87814	24.99174	nitrogeno	0.0	0	0
282	-4.74691	41.69020	24.99174	nitrogeno	0.0	0	0
283	-2.51957	21.89668	3.15440	nitrogeno	0.0	0	0
284	-8.76192	32.70875	3.15440	nitrogeno	0.0	0	0
285	-8.76154	25.50048	14.07307	nitrogeno	0.0	0	0
286	-2.51919	36.31255	14.07307	nitrogeno	0.0	0	0
287	-2.51995	29.10494	24.99174	nitrogeno	0.0	0	0
288	-8.76230	39.91701	24.99174	nitrogeno	0.0	0	0
289	-5.21860	30.11792	3.15440	nitrogeno	0.0	0	0
290	-11.46095	40.92998	3.15440	nitrogeno	0.0	0	0
291	-5.21860	22.91031	14.07307	nitrogeno	0.0	0	0
292	-11.46095	33.72238	14.07307	nitrogeno	0.0	0	0
293	-11.46133	26.51411	24.99174	nitrogeno	0.0	0	0
294	-5.21898	37.32618	24.99174	nitrogeno	0.0	0	0
295	-4.74653	30.39046	13.22360	nitrogeno	0.0	0	0
296	-10.98888	41.20253	13.22360	nitrogeno	0.0	0	0
297	-4.74615	23.18220	24.14227	nitrogeno	0.0	0	0
298	-10.98850	33.99426	24.14227	nitrogeno	0.0	0	0
299	-10.98926	26.78666	2.30493	nitrogeno	0.0	0	0
300	-4.74691	37.59872	2.30493	nitrogeno	0.0	0	0
301	-8.76192	32.16365	13.22360	nitrogeno	0.0	0	0
302	-2.51957	42.97572	13.22360	nitrogeno	0.0	0	0
303	-8.76154	24.95539	24.14227	nitrogeno	0.0	0	0
304	-2.51919	35.76746	24.14227	nitrogeno	0.0	0	0
305	-2.51919	28.55985	2.30493	nitrogeno	0.0	0	0
306	-8.76154	39.37192	2.30493	nitrogeno	0.0	0	0
307	-11.46095	23.94242	13.22360	nitrogeno	0.0	0	0
308	-5.21860	34.75449	13.22360	nitrogeno	0.0	0	0
309	-5.21821	27.54622	24.14227	nitrogeno	0.0	0	0
310	-11.46056	38.35829	24.14227	nitrogeno	0.0	0	0
311	-11.46095	31.15002	2.30493	nitrogeno	0.0	0	0
312	-5.21860	41.96209	2.30493	nitrogeno	0.0	0	0
313	-7.73817	30.39046	29.60160	nitrogeno	0.0	0	0
314	-1.49582	41.20253	29.60160	nitrogeno	0.0	0	0
315	-7.73779	23.18220	7.76426	nitrogeno	0.0	0	0
316	-1.49544	33.99426	7.76426	nitrogeno	0.0	0	0
317	-1.49544	26.78666	18.68293	nitrogeno	0.0	0	0
318	-7.73779	37.59872	18.68293	nitrogeno	0.0	0	0
319	-3.72278	32.16365	29.60160	nitrogeno	0.0	0	0
320	-9.96513	42.97572	29.60160	nitrogeno	0.0	0	0
321	-3.72240	24.95539	7.76426	nitrogeno	0.0	0	0
322	-9.96475	35.76746	7.76426	nitrogeno	0.0	0	0
323	-9.96551	28.55985	18.68293	nitrogeno	0.0	0	0
324	-3.72316	39.37192	18.68293	nitrogeno	0.0	0	0
325	-1.02375	23.94242	29.60160	nitrogeno	0.0	0	0
326	-7.26610	34.75449	29.60160	nitrogeno	0.0	0	0
327	-7.26572	27.54622	7.76426	nitrogeno	0.0	0	0
328	-1.02337	38.35829	7.76426	nitrogeno	0.0	0	0
329	-1.02375	31.15002	18.68293	nitrogeno	0.0	0	0
330	-7.26610	41.96209	18.68293	nitrogeno	0.0	0	0
331	-1.49582	23.66987	19.53240	nitrogeno	0.0	0	0
332	-7.73817	34.48194	19.53240	nitrogeno	0.0	0	0
333	-7.73779	27.27368	30.45107	nitrogeno	0.0	0	0
334	-1.49544	38.08574	30.45107	nitrogeno	0.0	0	0
335	-1.49620	30.87814	8.61374	nitrogeno	0.0	0	0
336	-7.73855	41.69020	8.61374	nitrogeno	0.0	0	0
337	-9.96513	21.89668	19.53240	nitrogeno	0.0	0	0

```
338 -3.72278 32.70875 19.53240 nitrogeno 0.0 0 0
339 -3.72316 25.50048 30.45107 nitrogeno 0.0 0 0
340 -9.96551 36.31255 30.45107 nitrogeno 0.0 0 0
341 -9.96551 29.10494 8.61374 nitrogeno 0.0 0 0
342 -3.72316 39.91701 8.61374 nitrogeno 0.0 0 0
343 -7.26610 30.11792 19.53240 nitrogeno 0.0 0 0
344 -1.02375 40.92998 19.53240 nitrogeno 0.0 0 0
345 -7.26610 22.91031 30.45107 nitrogeno 0.0 0 0
346 -1.02375 33.72238 30.45107 nitrogeno 0.0 0 0
347 -1.02414 26.51411 8.61374 nitrogeno 0.0 0 0
348 -7.26649 37.32618 8.61374 nitrogeno 0.0 0 0
```

Fundcell_Info: Listed

```
12.4847 21.6241 32.7560
90.0000 90.0000 90.0000
0.0000 0.0000 0.0000
12.4847 21.6241 32.7560
```

#intramolecular interaction file

Intra: metano

Intra: Co3Zn_rmb

#This is the Atom-Atom interaction file for methane into Zn3[Co(CN)6]2 simulation.

```
metano zinc LJ SIG@3.096 EPS@96.099 HICUT@12.48
metano carbono LJ SIG@3.580 EPS@88.431 HICUT@12.48
metano cobalto LJ SIG@3.144 EPS@32.290 HICUT@12.48
metano nitrogeno LJ SIG@3.495 EPS@71.686 HICUT@12.48
metano metano LJ SIG@3.730 EPS@148.000 HICUT@12.48
```

```
zinc zinc OFF
carbono carbono OFF
nitrogeno nitrogeno OFF
cobalto cobalto OFF
carbono nitrogeno OFF
carbono cobalto OFF
cobalto nitrogeno OFF
zinc cobalto OFF
zinc carbono OFF
zinc nitrogeno OFF
```

#This is the molecule-molecule interaction file for map of metano in Zn3[Co(CN)6]2 simulation.

```
metano metano COUL OFF
metano metano NCOUL BASIC LJ FAST
```

```
Co3Zn_rmb metano COUL OFF
Co3Zn_rmb metano NCOUL BASIC LJ FAST
```

```
Co3Zn_rmb Co3Zn_rmb COUL OFF
Co3Zn_rmb Co3Zn_rmb NCOUL OFF
```

#This is the mapmaker control file

```
----- General Information -----
metano en Co3Zn_rmb
```

```

1000000
1000
100
500
1
91283
3
metano.res
metano.con
----- Atomic Types -----
5

metano
metano.atm

carbone
carbone.atm

cobalto
cobalto.atm

nitrogeno
nitrogeno.atm

zinc
zinc.atm
----- Molecule Types -----
2

metano
metano.mol

Co3Zn_rmb
Co3Zn_rmb_q.mol
----- Simulation Cell Information -----
Co3Zn_rmb #Zn3[Co(CN)6]2
2, 2, 2
1, 1, 1
----- Forcefield Information -----
BASIC
MOL
aa.interactions
mm_map.interactions
intra.interactions
----- Mapmaker Information -----
1

Co3Zn_rmb
metano
NCOUL LJ
0.2
100.0
AUTO
----- Configuration Initialization -----
metano
Molecule NULL
Co3Zn_rmb
Fixed NULL

```

```
#mol-mol interacción para GCMC
metano metano COUL OFF
metano metano NCOUL BASIC LJ FAST

Co3Zn_rmb metano COUL OFF
Co3Zn_rmb metano NCOUL MAP@Co3Zn_rmb FAST metano@PMAP@Co3Zn_rmb.metano.LJ.mappot100

Co3Zn_rmb Co3Zn_rmb COUL OFF
Co3Zn_rmb Co3Zn_rmb NCOUL OFF
```

```
#This is the GCMC control file
----- General Information -----
metano in CdPt, first simulation
3000000 # No. of iterations
1000 # No. of steps between writes to output/log file
1000 # No. of steps between writes to crash file
2500 # No. of steps between writes to config. file
101 # Start numbering simulations from .
12896402 # lseed
3 # specifies contents of config file,
Co3Zn_rmb_metano.res # Restart File to write to
Co3Zn_rmb_metano.con # Configuration File
----- Atomic Types -----
5 # number of atomic types

metano # atom type
metano.atm # basic atom info file

carbono # atom type
carbono.atm # basic atom info file

cobalto # atom type
cobalto.atm # basic atom info file

nitrogeno # atom type
nitrogeno.atm # basic atom info file

zinc # atom type
zinc.atm # basic atom info file
----- Molecule Types -----
2 # number of sorbate types

metano # sorbate
metano.mol # sorbate coordinates file

Co3Zn_rmb # sorbate
Co3Zn_rmb_q.mol # sorbate coordinates file
----- Simulation Cell Information -----
Co3Zn_rmb # Fundamental cell fill
2, 2, 2 # No. of unit cells in x, y, z direction
1, 1, 1 # (1 = Periodic) in x, y, z
----- Forcefield Information -----
BASIC # forcefield identifier
SPC # storage level
```

```

aa.interactions # atom-atom interaction file
mm_gcmc.interactions # sorbate-sorbate interaction file
intra.interactions # intramolecular interaction file/specification
----- Ideal Parameters -----
Ideal # Equation of State
1 # no. of sorbates
metano # Sorbate Name
----- GCMC Information -----
10 # No. of iterations
192.00 # temperature
Ideal Parameters # Tag for the equation of state (NULL = Ideal Gas)
10 # No. of simulation points
2000 # Block size for statistics
1 # no. of sorbates
-----
metano # Sorbate Name
fugacidad_metano_192.00.dat # Fugacity (kPa)(Range) filename
Null # sitemap filename (Null = no sitemap)
3 # no of gcmc movetypes
1.0, 1.0, 1.0 # move type weights
BINSERT # type of move
Co3Zn_rmb.metano.LJ.mappot100 # bias map
192.0 # bias temperature
BDELETE # type of move
RTRANSLATE # type of move
0.2, 1 # Delta Translate, adjust delta option (0=NO, 1=YES)
----- Configuration Initialization -----
metano # Sorbate_Type
GCMC NULL # source
Co3Zn_rmb # Sorbate_Type
FIXED NULL # Source Filename
----- Main Datafile Information -----
Energy, position, pair_energy # contents of datafile

```

```

#This is the post processing control file
# this section is required for working with any post code
#
#
-----
### Required section #####
-- Post Processor Information -----
GCMC # Type of simulation GCMC, NVTMC, MD ....
Co3Zn_rmb_metano.con # basename for config files
101, 110 # first and last file numbers
new.but # name for new ctrlfile that will regenerated
Co3Zn_rmb.Metano.post # Base name for output files
40, 0 # Percentages of data to skipped at start and end

# The sections below are necessary only if you want the corresponding
# analysis performed
# ----- ALL OF THEM ARE OPTINAL -----
#### This section is reqd for energy averages in your post code output files
#### as of now only total enrgies vs sim. step
----- Post : Energy Average Info -----
20 # Number of blocks into which data should be divided for stats

```

This section is reqd for Loading averages in your post code outputfiles

as of now only species loading vs sim. step (for all species)

----- Post : Loading Average Info -----

20 # Number of blocks into which data should be divided for stats

APÉNDICE B

Clasificación de las Isotermas de Adsorción.

Isoterma tipo I o tipo Langmuir: Esta es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida en el de las ordenadas. Es característica de procesos en los que se produce llenado de microporos. Se observa que el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores p/p^* (donde p^* es la presión de saturación), mientras $p/p^* \rightarrow 1$ la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite, cuando se han llenado los microporos con el adsorbato, la cantidad adsorbida es constante. Este tipo de isoterma la presentan aquellos sólidos microporosos que tienen una superficie externa relativamente pequeña, tales como las zeolitas, los carbones activados y ciertos óxidos porosos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin, pues el llenado de los microporos es volumétrico.^[1, 20, 31, 37, 38]

Isoterma tipo II: Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa y comienza a generarse la multicapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos carbon blacks.^[20, 37, 38]

Isoterma tipo III: Esta es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas (el codo de las isotermas tipo II, ni se puede definir el punto B). El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.^[1, 20, 37, 38]

Isoterma tipo IV: Se presenta generalmente en sólidos mesoporosos y se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis, demostrando que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos. En su etapa inicial esta isoterma es similar a la isoterma II, pero a presiones medias se inicia un nuevo proceso de adsorción correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos del material. Además, las diferentes formas de los ciclos de histéresis también se relacionan con las formas de los poros. Mediante un tratamiento adecuado y utilizando la ecuación de Kelvin es posible obtener información en relación con la distribución de tamaño de poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.^[1, 20, 37, 38]

Isoterma tipo V: Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja (la interacción adsorbente-adsorbato es débil) y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.^[1, 20, 37, 38]

Isoterma tipo VI: Es característica de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Usualmente se presentan cuando la temperatura esta cerca del punto de fusión del gas adsorbido; son poco comunes, entre otras razones, porque la gran mayoría de los adsorbentes utilizados suelen ser heterogéneos; no obstante la adsorción de criptón en superficies homogéneas constituye un ejemplo típico.^[1, 20, 31, 37, 38]

A partir de la clasificación IUPAC de las distintas isothermas y del conocimiento empírico existente, es posible racionalizar el llenado de poros durante el proceso de adsorción. Los microporos son los primeros en ser llenados por el adsorbato, y en general se acepta que a valores de presiones relativas de 0.3 estos microporos (y supermicroporos) han sido completamente llenados. Luego se inicia el llenado de los mesoporos, los cuales se acepta que son llenados a presiones relativas cercanas a la unidad (p/p^* entre 0.95 a 0.97), con la posibilidad de la formación de un menisco y la aparición de la condensación capilar. Mientras que los macroporos no se llenan, por razones cinéticas, mediante condensación capilar.^[20, 21]

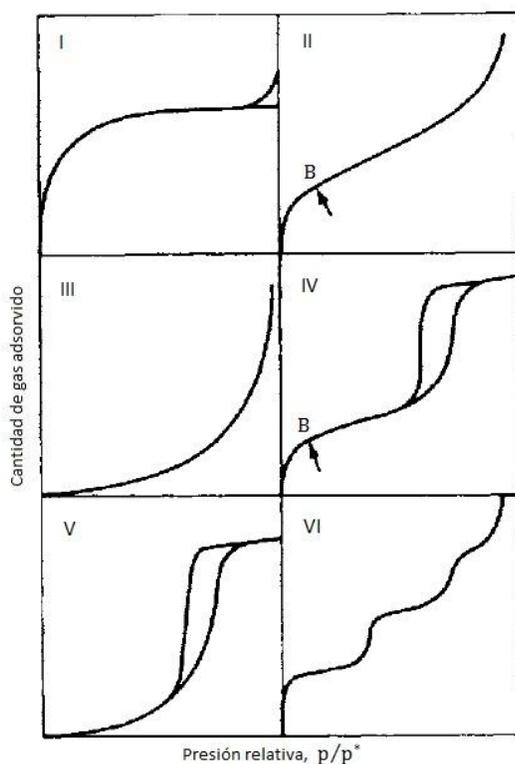


Figura 15. Tipos de isothermas de adsorción, clasificación IUPAC.^[20]