



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Tesis de Licenciatura

**EFFECTOS ENTRÓPICOS SOBRE EL
FENÓMENO DE LA ADSORCIÓN FÍSICA
EN MEZCLAS TERNARIAS**

Para obtener el título
de Licenciado en Física

Tesis que presenta:
Octavio García Castillo

Bajo la dirección de:
Dr. Jorge López Lemus
Dr. Benjamín Ibarra Tandi

EFECTOS ENTRÓPICOS
SOBRE EL FENÓMENO DE
LA ADSORCIÓN FÍSICA EN
MEZCLAS TERNARIAS

Agradecimientos

A mi asesor de tesis, Dr. Benjamín Ibarra Tandi por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, por asesorarme, guiarme y auxiliarme para llevar a feliz término esta investigación, de igual forma agradezco al Dr. Jorge López Lemus por sus importantes aportaciones a este trabajo de tesis, así como también a los diferentes docentes que brindaron sus conocimientos y su apoyo durante mi formación.

A mis padres por su apoyo moral, económico, por toda su paciencia, por motivarme constantemente para alcanzar diferentes metas, por sus consejos, y por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, a mi hermana que me ha alentado en todo momento.

A todos los que fueron mis compañeros de clase, en especial a Manuel, Sandy, Alejandro y Carlos ya que gracias a su compañerismo, amistad y apoyo han aportado en un alto porcentaje a mis ganas de seguir adelante en mi carrera profesional.

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó un análisis donde se modelaron 2500 partículas para una mezcla ternaria en una Dinámica Molecular, esto con el fin de estudiar los efectos que tiene la adsorción física sobre los fenómenos de la tensión superficial y la presión de vapor al variar el diámetro molecular y la energía de atracción entre las moléculas de la misma especie, para ello se consideró un potencial de Morse Modificado más un término repulsivo como interacción, lo cual permitió modelar moléculas duras y suaves.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	II
Lista de figuras	V
Introducción	1
Objetivos	4
1. Generalidades de la adsorción	5
1.1. Definición de la adsorción	5
1.2. Adsorción química	8
1.3. Adsorción física	10
1.4. Relevancia del fenómeno de la adsorción física	11
2. Propiedades interfaciales y modelos de interacción intermolecular	18
2.1. Adsorción relativa y tensión superficial	18
2.2. Presión de vapor	22
2.3. Fuerzas intermoleculares	24
2.4. Potenciales moleculares y el potencial de Morse	27
3. Metodología y detalles de la simulación	34
3.1. Simulación de Dinámica Molecular	34
3.2. Condiciones de frontera y de mínima imagen	36
3.3. Algoritmos de integración y unidades reducidas	40
3.4. Detalles de la simulación	44
4. Efectos entrópicos y de dureza/suavidad molecular sobre la adsorción física	47
4.1. Efectos de dureza/suavidad sobre la adsorción relativa	48

4.2. Efectos de dureza/suavidad sobre la presión de vapor	55
4.3. Efectos de dureza/suavidad sobre la tensión superficial	57
4.4. Efectos entrópicos sobre la adsorción relativa	60
4.5. Efectos entrópicos sobre la presión de vapor	65
4.6. Efectos entrópicos sobre la tensión superficial	67
Conclusiones y perspectivas	71
Bibliografía	73

Índice de figuras

1.1. Superficie divisora de Gibbs paralela a la superficie de la especie adsorbente.	6
1.2. Comportamiento de monocapas adsorbidas en la interfase líquido-vapor	7
1.3. Esquema de los fenómenos de a) adsorción, b) absorción y c) sorción.	8
1.4. Esquema del fenómeno de adsorción química o llamado también quimisorción.	9
1.5. Esquema del fenómeno de adsorción física o llamado también fisorción.	11
1.6. Adsorción física con multicapas en una superficie porosa. . . .	11
1.7. Esquema industrial del fenómeno de adsorción en columnas a) de lecho fijo, b) de sistema de carrusel.	13
1.8. Esquema de a) adsorción por lecho fluidizado y b) adsorción continua con recirculación del fluido adsorbente.	13
1.9. Sistema conocido como cambio de presión por vaivén, ocupado para la extracción de humedad de gases comprimidos.	14
1.10. Esquemas de los diferentes tipos de adsorción en caldos biológicos [8].	15
1.11. Esquema de la concentración de solutos en caldos biológicos mediante una operación de adsorción física [8].	16
2.1. Fuerzas que actúan sobre moléculas en la superficie y en el interior del líquido.	19
2.2. Equilibrio dinámico entre las fases del vapor y el líquido que definen a la presión de vapor.	23
2.3. Esquema de los dos tipos de enlace: iónico y covalente.	24
2.4. Distorsión de una distribución electrónica que produce un momento dipolar, lo cual da origen a las fuerzas de tipo Van der Waals.	26

2.5.	Representación gráfica y parámetros moleculares para un potencial intermolecular típico [9].	28
2.6.	Representación gráfica de diferentes potenciales intermoleculares que usualmente son usados en la literatura.	31
2.7.	Comparación entre los potenciales intermoleculares de Morse y Morse Modificado.	33
3.1.	Representación esquemática para las condiciones de frontera periódicas en una simulación molecular.	38
3.2.	Representación esquemática para el radio de corte y la convención de mínima imagen en una simulación molecular.	39
3.3.	Representación esquemática para el radio de corte y de lista de vecinos en una simulación molecular.	40
4.1.	Perfiles de la densidad para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD para las concentraciones a) $N_A = 2400$, $N_B = N_C = 50$, b) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, c) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$	48
4.2.	Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD.	50
4.3.	Perfiles de la densidad para la mezcla III y la combinación de moléculas SSS para las concentraciones a) $N_A = 2400$, $N_B = N_C = 50$, b) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, c) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$	51
4.4.	Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas SSS.	53
4.5.	Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.	54
4.6.	Presión de vapor vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.	56
4.7.	Tensión superficial vs concentración de la especie B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.	58
4.8.	Presión de vapor vs tensión superficial para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.	59

4.9. Perfiles de la densidad para las mezclas IV y V y la combinación de mezclas DDD para las concentraciones a) (i) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, a) (ii) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$, b) (i) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, b) (ii) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$	60
4.10. Adsorción relativa vs concentración del la especie B y C en el líquido para las mezclas IV y V.	61
4.11. Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla IV y V y la combinación de moléculas DDD.	63
4.12. Presión de vapor vs concentración de las especies B y C en el líquido para las mezclas IV y V.	66
4.13. Tensión superficial vs concentración de B y C en el líquido para las mezclas IV y V y la combinación de moléculas DDD.	68
4.14. Presión de vapor vs tensión superficial para las mezclas IV y V y la combinación de moléculas DDD.	69

Introducción

El fenómeno fisicoquímico de la adsorción es de gran relevancia, debido a las múltiples aplicaciones tanto en la industria como en ciencia básica, este fenómeno consiste en la acumulación de material en la interfase entre dos compuestos, a los cuales se les denomina adsorbato y adsorbente, es decir, es la transferencia del soluto en un gas o líquido (adsorbato) hacia la superficie de un sólido o líquido (adsorbente), en donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares. Como regla general, los solutos más fáciles para adherirse son los compuestos más complejos molecularmente hablando, y los sólidos más usados son el carbón activado, alúmina activada, gel de sílice, algunas tierras o arcillas especialmente activadas, entre otras.

El fenómeno de adsorción es muy semejante al de absorción, la diferencia está en el hecho que las moléculas adsorbidas no penetran a la sustancia adsorbente, es decir, estas no se mezclan homogéneamente con el adsorbente, simplemente se adhieren a la superficie de éste. Debido a que la adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes, los distintos sistemas heterogéneos en los que puede tener lugar este fenómeno son: sólido-líquido, sólido-gas, y líquido-gas.

Las fuerzas que están involucradas en la adsorción son de dos tipos, físicas y químicas, dando lugar a la fisisorción y a la quimisorción, la primera depende de las interacciones denominadas fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión de London, que son fuerzas de atracción débil entre el adsorbato y el adsorbente, por lo cual, tanto las moléculas del adsorbato como del adsorbente mantienen su individualidad, por otro lado, la quimisorción es gobernada por la formación de enlaces químicos que son fuerzas de interacción mayores, ya que es un proceso en el cual se transfieren o comparten electrones.

Entre las aplicaciones del fenómeno de adsorción se pueden mencionar los siguientes ejemplos: en la ciencia forense (revelado de huellas dactilares), purificación de aguas residuales, descontaminación de gases, eliminación de

sabores, deshumidificación de gasolinas, obtención de productos biotecnológicos, remoción de partículas para secar corrientes de gas por adsorción de humedad con gel de sílice, eliminación de olores de una corriente por adsorción sobre el carbón activo, la decoloración de líquidos, la recuperación de disolventes del aire evitando la contaminación por vapores orgánicos, entre otros, donde el componente eliminado por adsorción de una mezcla gaseosa o líquida puede ser un producto útil, pero también una impureza.

La presente investigación es centrada en el cálculo de la adsorción física para mezclas ternarias, utilizando para ello el potencial molecular de Morse Modificado, la idea básica es estudiar el efecto del tamaño molecular o también llamado efecto entrópico, así como el efecto de la dureza/suavidad de las moléculas presentes en la mezcla sobre dicha propiedad interfacial. Para ello se hicieron simulaciones numéricas de Dinámica Molecular en el ensamble NVT utilizando 2500 moléculas totales en la mezcla.

La presente tesis es organizada como sigue; en el primer capítulo se define el concepto de adsorción física, así como los antecedentes de este fenómeno, también se abordan las diferencias que existen entre la adsorción física y la adsorción química, de la misma forma se hace notar las diferencias que existen entre la absorción, adsorción y sorción, aunado a ello, se muestra la relevancia y las aplicaciones que tiene este fenómeno dentro de la industria y la ciencia básica.

En el segundo capítulo, se definen las propiedades interfaciales de interés para este trabajo de investigación, donde se señala la relevancia de la tensión superficial, la presión de vapor y el papel que estos juegan sobre el fenómeno de la adsorción física, también se aborda el tema de las fuerzas intermoleculares que son centrales para dichos cálculos, adicionalmente presentamos otros modelos de interacción que son utilizados a menudo en la literatura.

El tercer capítulo muestra la metodología utilizada en esta investigación, así como la implementación de las simulaciones de Dinámica Molecular y, donde se muestran los detalles de cada simulación y los parámetros moleculares que variamos para conseguir los objetivos deseados.

En el cuarto capítulo mostramos los resultados y estadísticos derivados de la presente investigación para los diferentes estados termodinámicos explorados.

Finalmente las conclusiones y perspectivas de esta tesis son presentadas, en donde básicamente mencionamos algunos tópicos que pueden abordarse en un futuro y que terminarían por redondear este trabajo de tesis.

Objetivos

Objetivos Generales

Analizar propiedades termofísicas en una interfase líquido-vapor para una mezcla ternaria constituida por moléculas modelo, mediante el desarrollo de simulaciones numéricas de Dinámica Molecular.

Objetivos Particulares

Para sistemas formados por mezclas ternarias estudiar el efecto de la dureza/suavidad de las moléculas y su tamaño molecular sobre los perfiles de la densidad, la adsorción física, la tensión superficial y la presión de vapor. Los casos a considerar son los siguientes:

	Especie A	Especie B	Especie C	Especie A	Especie B	Especie C
Mezcla	ϵ_{AA}	ϵ_{BB}	ϵ_{CC}	σ_{AA}	σ_{BB}	σ_{CC}
I	1	0.5	0.3	1	0.5	1.5
II	1	0.5	0.7	1	1.5	0.5
III	1	0.5	0.3	1	1.5	1.5
IV	1	0.3	0.3	1	1	0.5
V	1	0.3	0.3	1	1	1.5

donde ϵ es la energía atractiva y σ el tamaño molecular de la correspondiente especie en la mezcla.

Las simulaciones fueron desarrolladas para una sola temperaturas en unidades reducidas: $T^* = 0.6$.

Capítulo 1

Generalidades de la adsorción

1.1. Definición de la adsorción

El fenómeno de adsorción tiene sus orígenes en el concepto de equilibrio y el modelo de la superficie divisora de Gibbs, la cual hace referencia a la cantidad de cada componente que está presente en dicha superficie.

Para describir cuantitativamente el fenómeno de adsorción en 1877 G. W. Gibbs introdujo el concepto de exceso de superficie, el cual hace referencia a la cantidad de cada componente concentrado en dicha superficie, es decir, la cantidad adsorbida de cada sustancia en la interfase. [1].

Para formalizar esta cantidad, Gibbs planteó estudiar el proceso de adsorción en un sistema de referencia dividido en dos zonas por una superficie imaginaria, la superficie divisoria de Gibbs o GDS, de volumen cero, la cual es paralela a la superficie del adsorbente, como se puede observar en la Figura 1.1

La adsorción es el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o agotamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase o capa interfacial. En este proceso la especie que se va a adsorber es el adsorbato, que en el estado adsorbido recibe el nombre de adsorbato. Cuando una de las fases involucradas en la adsorción es sólida, a esta se le llama adsorbente.

De este modo, se entiende por adsorción aquellos casos en los que la sustancia disuelta se acumula en la superficie de la fase condensada que para este caso es el adsorbente y donde esta sustancia no puede penetrar al interior

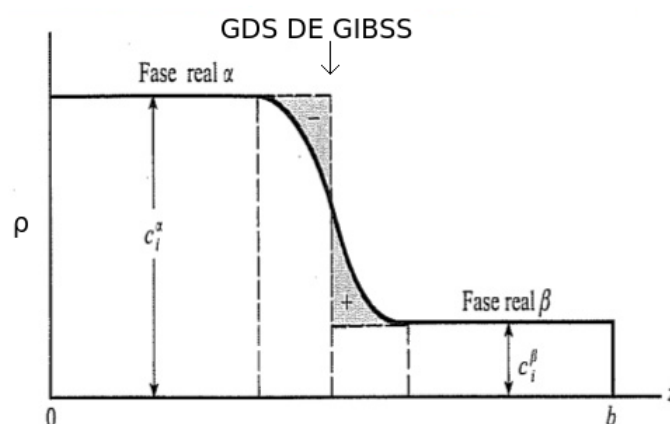


Figura 1.1: Superficie divisora de Gibbs paralela a la superficie de la especie adsorbente.

de su volumen. La película de adsorción que se forma en la interfase puede caracterizarse por la concentración superficial y está definida como el número de partículas de la sustancia adsorbida por unidad de área de la superficie de la sustancia adsorbente [2].

En base a las consideraciones anteriores se puede resumir que la adsorción es básicamente un fenómeno de superficie que consiste en la acumulación de sustancias ajenas en las superficies de líquidos y sólidos, denominados adsorbentes como ya se ha mencionado antes y donde se pueden adsorber gases, líquidos y sustancias disueltas en soluciones. El fenómeno de la adsorción tiene lugar en distintos sistemas, los cuales siempre están compuestos por dos fases, es decir, la adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase, que pueden ser líquido-gas, sólido-líquido y sólido-gas, sin embargo, las diferentes características de las interfases sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso.

El grado de adsorción lo caracteriza la concentración superficial, que es la cantidad de sustancia ajena que se ha acumulado en la superficie de la sustancia adsorbente.

Una importante propiedad de la adsorción es la variación de la tensión superficial que se produce en la superficie divisora de los cuerpos en contacto, que generalmente se trata de la superficie de un líquido. La adsorción siempre disminuye el valor de la tensión superficial, de lo contrario no habría adsorción,

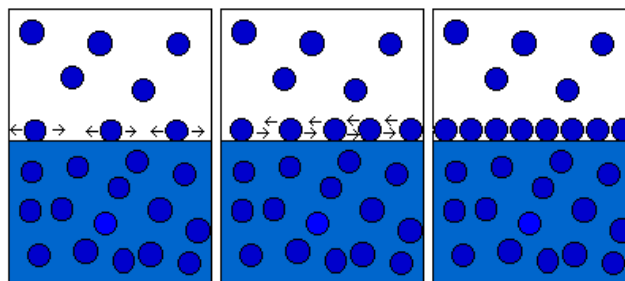


Figura 1.2: Comportamiento de monocapas adsorbidas en la interfase líquido-vapor .

esto se debe a que al entrar en contacto dos sustancias con diferentes valores en su tensión superficial, la sustancia cuyo valor sea mayor adsorberá a la sustancia de menor tensión superficial, con lo que al acumularse partículas del adsorbato en la superficie de la sustancia de mayor tensión superficial, dicha superficie disminuirá el valor de su tensión superficial [2].

Las sustancias capaces de adsorberse en la superficie del líquido, debido a la influencia ejercida sobre la tensión superficial, se denominan agentes con actividad superficial, sustancias tensoactivas o surfactantes. Para el agua estas sustancias son, por ejemplo, los jabones [3] .

En el fenómeno de la adsorción se forman capas monomoleculares en la superficie de un líquido o un sólido, en el cual dichas moléculas no están distribuidas según el volumen donde estén contenidos, sino más bien están distribuidos de acuerdo al tamaño de la superficie [2].

En la interfase, las moléculas adsorbidas se distribuyen por la superficie del líquido relativamente espaciadas unas con otras y pueden desplazarse libremente por las misma, en otros casos, las moléculas están espesamente distribuidas conservando, en unos casos, cierta libertad de desplazamiento mutuo [2], como se puede observar en la Figura 1.2.

También hay que tomar en cuenta que existe una amplia diferencia entre los fenómenos de adsorción, absorción y lo que implican ambos fenómenos en la sorción. Como lo mencionamos anteriormente la adsorción es la acumulación de moléculas de una sustancia sobre otra y esta acumulación se da solo sobre la interfase, es decir, dichas moléculas no penetran a la sustancia adsorbente,

mientras que en el fenómeno de la absorción existe una penetración física de una fase en la otra. Ambos fenómenos pueden suceder simultáneamente, por lo que en esos casos puede ser muy difícil separar los efectos de ambos fenómenos, inclusive un fenómeno puede afectar al otro, ambos fenómenos descritos conforman lo que McBain en 1909 denominó el proceso de sorción [4], como se muestra en la Figura 1.3.

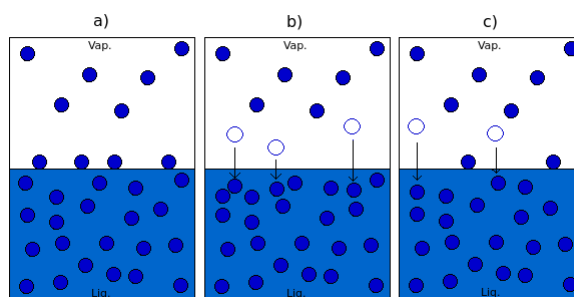


Figura 1.3: Esquema de los fenómenos de a) adsorción, b) absorción y c) sorción.

Las fuerzas que están involucradas en la adsorción son de dos tipos, físico y químico, dando lugar a la adsorción física o fisisorción y a la adsorción química llamada también quimisorción. La fisisorción depende de las fuerzas atractivas y repulsivas, mientras que la quimisorción es gobernada por la formación de enlaces químicos.

1.2. Adsorción química

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se conoce como adsorción química, o quimisorción, este fenómeno se caracteriza principalmente por la acumulación del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, donde estos dos compuestos tienen una interacción de tipo químico a través de sus respectivos enlaces. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, este tipo de adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada [1].

La quimisorción la cual es debida como se ha mencionado ya a una interacción de tipo químico, encuentra su origen en el hecho de que los electrones de enlace que se encuentran en la interfase, experimentan un reordenamiento

y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química.

De manera que la adsorción química se caracteriza por la formación de capas monomoleculares en la interfase, donde dicha capa es formada por fuerzas de enlace, debido a los enlaces químicos entre moléculas que se encuentran concentradas en la interfase, donde además, éstas no se pueden desplazar libremente sobre la interfase misma y las cuales solo ocupan un cierto lugar sobre la misma lo que impide que sean desplazadas, dando lugar como ya se mencionó a monocapas. Ver Figura 1.4. Entre las fuerzas de interacción que tienen cabida dentro de la quimisorción existen las llamadas fuerzas de enlace, aquellas fuerzas que mantienen a los átomos juntos en la molécula. En lo fundamental existen dos tipos de fuerzas de enlace: el iónico y el covalente. El enlace iónico se caracteriza por el intercambio completo de carga, es decir, es el intercambio de electrones entre iones, donde un ion es una partícula cargada eléctricamente constituida por un átomo o molécula que no es eléctricamente neutro, por lo que, el enlace iónico, es la unión de átomos por medio de la atracción electrostática entre iones de distinto signo, mientras que en el enlace covalente se comparten o intercambian electrones [5].

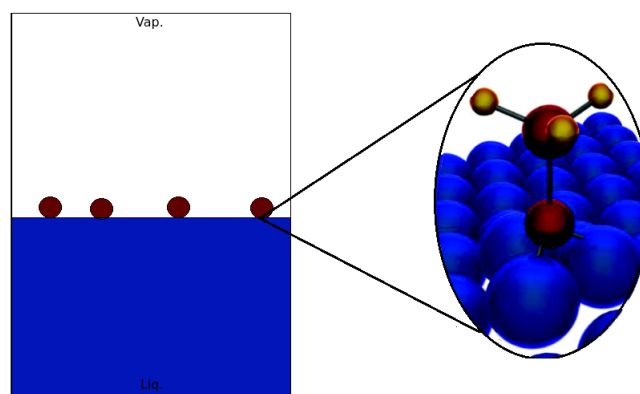


Figura 1.4: Esquema del fenómeno de adsorción química o llamado también quimisorción.

Vemos de este modo que la quimisorción se caracteriza por el hecho de que el adsorbato puede cambiar su naturaleza debido al tipo de enlace que se forma, es decir, al haber enlaces entre los átomos en la interfase, éstos llegan a formar compuestos de diferente naturaleza respecto al adsorbato.

1.3. Adsorción física

Si el adsorbato tiene una interacción con el adsorbente debido a las fuerzas intermoleculares, que básicamente son del tipo Van der Waals, el fenómeno se conoce como adsorción física o fisorción, este fenómeno se caracteriza principalmente por la acumulación del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Como ya se ha mencionado, la molécula adsorbida no está fija en un solo lugar específico de la superficie, sino que está libre de trasladarse sobre la interfase, esto es debido a que las moléculas no están ligadas unas con otras por medio de enlaces químicos como en la quimisorción. La adsorción física, en general, predomina a temperaturas bajas como se ha observado en investigaciones previas a este trabajo, y esto es debido a que hay una estrecha relación entre la adsorción y la tensión superficial [6].

Se han clasificado las fuerzas responsables para la adsorción en función de la energía potencial del sistema, cuantificando en términos generales cinco tipos de fuerzas diferentes que están ligadas a ésta, la interacción dipolo-dipolo, dipolo permanente-dipolo inducido, dipolo-cuadripolo, cuadripolo-cuadripolo y la interacción entre las nubes electrónicas de las moléculas, donde las cuatro primeras interacciones tienen un carácter atractivo, mientras que la quinta es de naturaleza repulsiva. Los resultados indican que principalmente son las fuerzas de cohesión de Van der Waals las que más influyen en el fenómeno [10] [7].

Para las moléculas adsorbidas que están ligadas débilmente a la superficie, sus calores de adsorción son bajos, apenas unas cuantas kilocalorías, comparables al calor de vaporización del adsorbato de modo que el aumento de la temperatura disminuye considerablemente la adsorción. Como las fuerzas de Van der Waals son las que producen la licuación, no se produce adsorción a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso, si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio, para el adsorbato que se encuentra en la fase líquida, se producirá una adsorción más extensa en capas múltiples [7] [2]. Ver Figura 1.5.

Entre las características a destacar en la adsorción física se encuentra el hecho que este fenómeno es un proceso reversible lo cual se conoce como desorción. Cabe mencionar que en este tipo de adsorción el adsorbato conserva su naturaleza química; otra característica de la adsorción física es que puede ser monomolecular, es decir, que se puede formar una sola capa, sin embargo, y dependiendo de las fuerzas intermoleculares que estén presentes y de los compuestos del adsorbente y el adsorbato puede también llegar a formar mul-

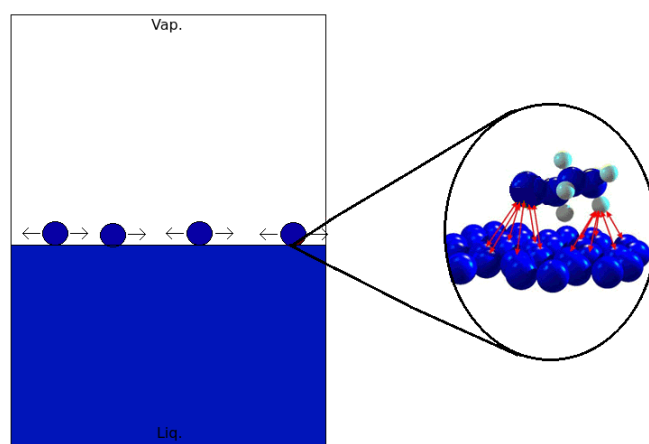


Figura 1.5: Esquema del fenómeno de adsorción física o llamado también fisisorción.

ticapas, como se puede observar en la Figura 1.6.

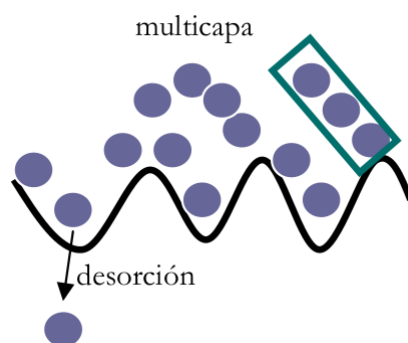


Figura 1.6: Adsorción física con multicapas en una superficie porosa.

1.4. Relevancia del fenómeno de la adsorción física

El fenómeno de adsorción permite procesar soluciones diluidas para concentrar solutos mediante su inmovilización reversible en sólidos o líquidos especializados, los adsorbentes, es por ello que existen distintos procesos en los cuales la adsorción juega un papel importante, ya que este fenómeno es utilizado para eliminar de forma individual los componentes de una mezcla

gaseosa o líquida, donde el componente a separar se une de forma física o química a una superficie sólida, líquida, según sea el caso. Como ya se ha mencionado antes la adsorción se favorece a temperaturas bajas y presiones altas, en contraparte para la regeneración, es decir, la desorción, se emplean temperaturas altas y presiones bajas, generalmente para la regeneración del adsorbente se utiliza vapor de agua o un gas inerte caliente. Este fenómeno tiene su relevancia en usos prácticos que se le da en la industria, ya que los procesos de adsorción física son empleados para purificar y separar sustancias sin alterar la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente [6] [8].

El componente eliminado por adsorción de una mezcla gaseosa o líquida puede ser un producto útil, pero también una impureza. Las operaciones donde se involucra el fenómeno de adsorción son utilizadas en muchas aplicaciones, entre las que se pueden mencionar destacan la obtención de productos biotecnológicos, la remoción de partículas para secar corrientes de gas por adsorción de humedad con gel de sílice, la eliminación de olores de una corriente por adsorción sobre el carbón activo, la decoloración de líquidos, la recuperación de disolventes del aire evitando la contaminación por vapores orgánicos, entre otros.

Los equipos industriales de adsorción más empleados son los de tipo columna de lecho fijo. Estas columnas pueden ser operadas simulando un sistema a contracorriente mediante el sistema de carrusel. Este tipo de arreglo cuenta con varias columnas operando en serie, cuando se agota la columna que está siendo alimentada, se avanza la posición de la alimentación a la siguiente columna, simulándose una operación a contracorriente. La columna agotada se descarga y posteriormente se convierte en la columna final de la serie como se puede observar en la Figura 1.7 [8].

En los equipos de lecho fluidizado las partículas del adsorbente se suspenden mediante un flujo ascendente de la solución de interés, el cual está constituido por una columna adsorbente, de equilibrio, de alimentación, de lavado, de elución y de regeneración, las cuales están enumeradas del 1 al 6 en la Figura 1.8(a). Este tipo de arreglos se considera útil para el tratamiento directo de soluciones con sólidos en suspensión, suprimiendo la operación sólido-líquido previa a la adsorción. Con esta misma intención existen desarrollos donde se emplea una combinación de un tanque adsorbedor y uno desorbedor operando en forma continua, el cual se puede observar en la Figura 1.8(b).

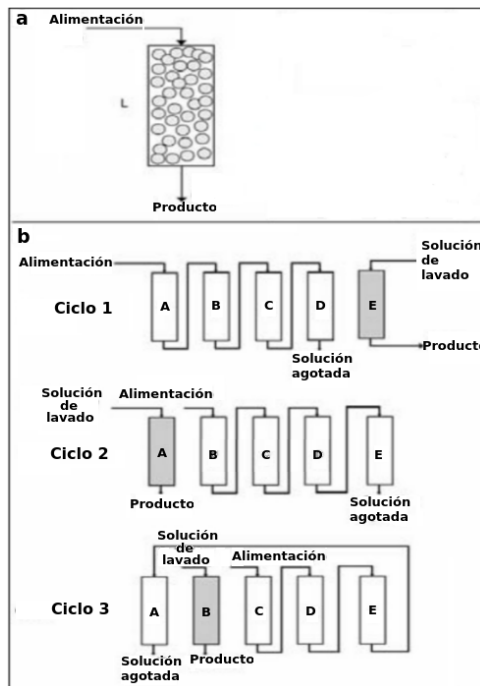


Figura 1.7: Esquema industrial del fenómeno de adsorción en columnas a) de lecho fijo, b) de sistema de carrusel.

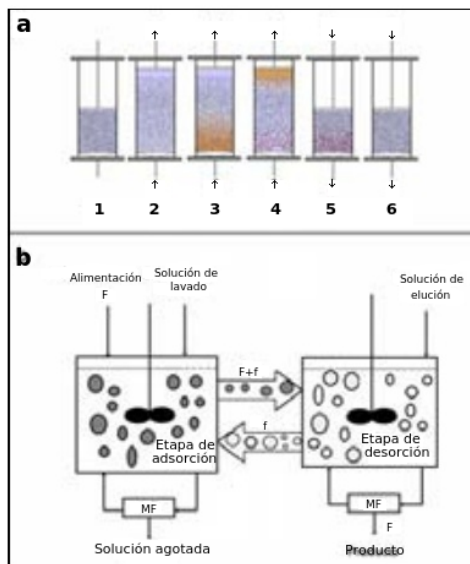


Figura 1.8: Esquema de a) adsorción por lecho fluidizado y b) adsorción continua con recirculación del fluido adsorbente.

Una de las aplicaciones más conocidas de la adsorción en el mundo industrial, es la extracción de humedad del aire comprimido, dicho proceso se consigue haciendo pasar el aire comprimido a través de un lecho de alúmina activa, zeolita u otros materiales con efecto de adsorción a la molécula de agua. La saturación del lecho se consigue sometiendo a presión el gas o aire, así la molécula de agua es adsorbida por la molécula del lecho hasta su saturación. La regeneración del lecho, se consigue soltando al exterior este aire comprimido y haciendo pasar una corriente de aire presecado a través del lecho. Lo habitual es encontrar secadores de adsorción en forma de dos columnas y mientras una adsorbe, la otra es regenerada por el mismo aire seco de la columna anterior. Este sistema se conoce como "pressure swing adsorption" (PSA), conocido también como cambio de presión por vaivén, como se muestra en la Figura 1.9.

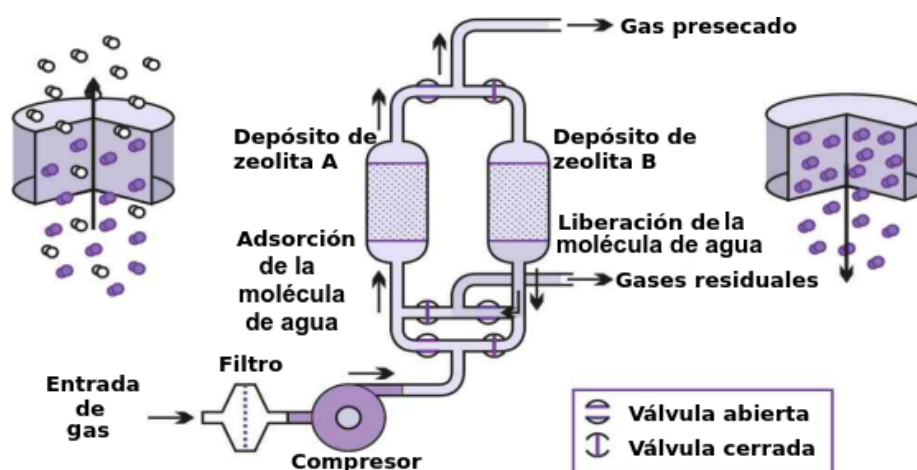
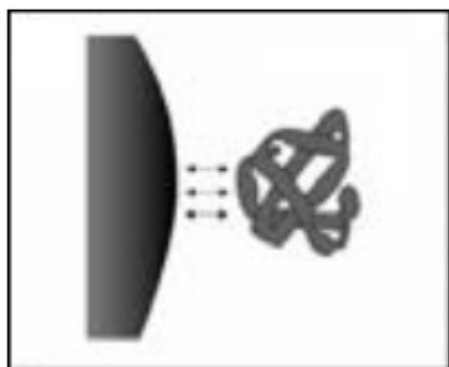
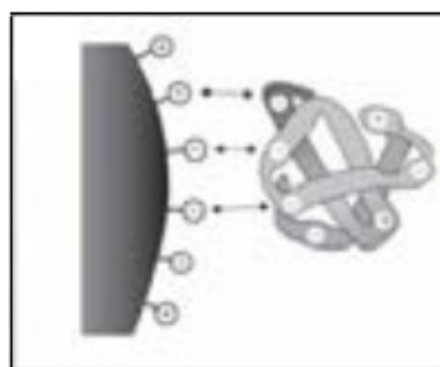


Figura 1.9: Sistema conocido como cambio de presión por vaivén, ocupado para la extracción de humedad de gases comprimidos.

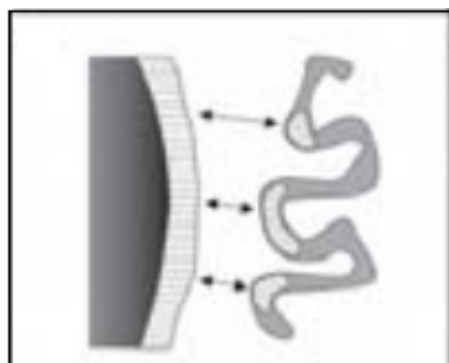
Las operaciones de adsorción son utilizadas también en la obtención de varios tipos de productos, entre los que se destacan la obtención de productos biotecnológicos como aminoácidos, antibióticos, vitaminas, proteínas y DNA. También son muy empleados con otros propósitos como la remoción de partículas virales en procesos de obtención de farmacéuticos como anticuerpos monoclonales, donde la mayoría de estos productos vienen del procesamiento de caldos biológicos [8]. Ver la Figura 1.10.



(a) Adsorción física: las fuerzas de atracción entre el soluto y el adsorbente son de tipo London-Van der Waals.



(b) Adsorción iónica: la diferencia de cargas entre el adsorbente y el soluto generan atracciones electrostáticas más fuertes y selectivas.



(c) Adsorción hidrofóbica: se produce por interacciones entre regiones hidrofóbicas del soluto y el adsorbente.



(d) Adsorción por afinidad, está basada en interacciones altamente específicas entre el adsorbente y el soluto, lo que caracteriza a este tipo de adsorción como altamente selectiva.

Figura 1.10: Esquemas de los diferentes tipos de adsorción en caldos biológicos [8].

En el caso de la adsorción física, entre los adsorbentes más utilizados en bio-separaciones es el carbón activado, la sílica gel, así como el borosilicato poroso y los aerogeles.

En los procesos más utilizados para las bioseparaciones se encuentra la adsorción física en caldos acuosos diluidos, el cual consiste en la adsorción de las moléculas del soluto que se encuentran en la superficie del adsorbente mediante la acción de las fuerzas intermoleculares. Debido a la naturaleza de estas fuerzas el fenómeno es fácilmente reversible y no altera la composición

inicial de la muestra a separar.

La concentración de uno o varios solutos de un caldo mediante una operación de adsorción física requiere de los siguientes cuatro pasos (ver Figura 1.11):

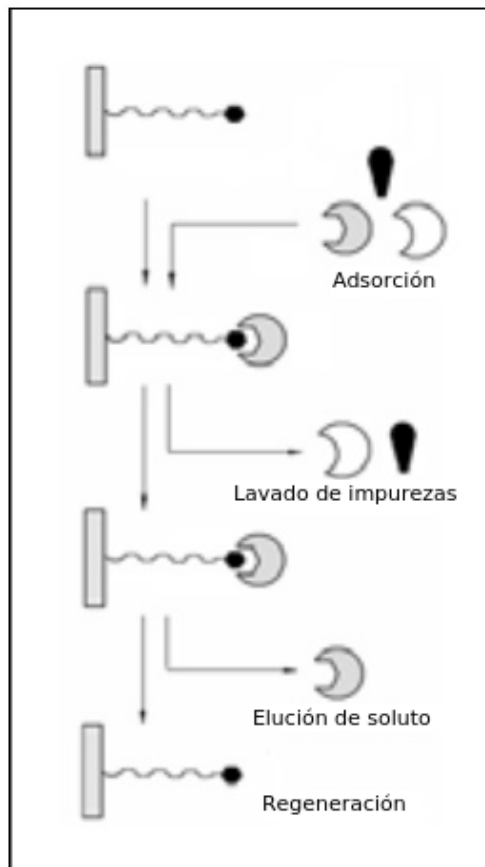


Figura 1.11: Esquema de la concentración de solutos en caldos biológicos mediante una operación de adsorción física [8].

- ◇ El adsorbente y la solución se ponen en contacto.
- ◇ Al efectuarse la adsorción el soluto se une preferentemente a la superficie del adsorbente respecto de otros solutos.
- ◇ Una vez concluida la adsorción es necesario lavar la columna con una solución que no provoque la desorción del soluto de interés. Al terminar el lavado se efectúa la recuperación del soluto utilizando un fluido que favorezca la desorción, operación conocida como elución.

- ◇ Finalmente, se trata la columna para restablecer su condición inicial mediante una regeneración. Esta operación puede incluir un tratamiento de limpieza con una solución alcalina.

Otro proceso a destacar es la Cromatografía por adsorción, el cual está basado en la adsorción simple de solutos en un adsorbente sólido poroso, utiliza adsorbentes como alúmina y sílica de gel. Como se ha mencionando este tipo de adsorbentes son poco selectivos, pero debido a su bajo costo este tipo de cromatografías se aplica en las separaciones en procesos industriales [7].

La cromatografía por elución es un método para separar en sus componentes una mezcla de solutos y es empleada con el propósito de purificar productos de interés. La operación de una columna de cromatografía por elución es similar a la de una columna de adsorción. Sin embargo, en la cromatografía por elución la columna no se satura completamente con soluto.

En conclusión la importancia de la adsorción física radica en los usos que se le puedan dar a este fenómeno, de ahí la trascendencia de seguir estudiando este fenómeno para lograr mejores beneficios en la aplicación de este mismo.

Capítulo 2

Propiedades interfaciales y modelos de interacción intermolecular

En este capítulo definimos las diferentes propiedades interfaciales que son de interés en la presente tesis.

2.1. Adsorción relativa y tensión superficial

Como se sabe, todo sistema tiende a alcanzar su estado de mínima energía, ya que es en este estado donde el sistema es más estable, de modo que cuando tenemos un sistema en condiciones por ejemplo isotérmicas, este tiende a llegar a su estado más estable con la mínima energía libre ¹, es por esta razón que la superficie de un líquido tiende a reducirse. A lo largo de la superficie del líquido actúan fuerzas, denominadas de tensión superficial, que dan lugar a que la superficie del líquido tenga un comportamiento parecido a una membrana elástica que cubre de modo isótropo todas las direcciones de la superficie del líquido, es decir, esta capa superficial del líquido posee una tensión superficial constante independientemente de como varia la superficie o forma que pueda tener el líquido. También es importante tener en cuenta que el valor de la tensión superficial siempre se va a ver disminuido con el aumento en la temperatura y se reduce a cero en el punto crítico, debido a

¹La energía libre se define como la suma de todas las fuerzas intermoleculares que se encuentran en la superficie de un material, es decir el grado de atracción o repulsión que la superficie de un material ejerce sobre otro. Para el caso de los líquidos esta misma definición es la que se aplica para la tensión superficial, y como resultado de esta tensión superficial los líquidos con poca superficie tienden a contraerse [3].

que en este punto desaparece la diferencia entre el líquido y el vapor [3] [1].

Las partículas que se encuentran cerca de la superficie del líquido experimentan fuerzas por parte de otras moléculas del mismo líquido, cuya resultante está dirigida hacia dentro del mismo, es decir, normal a la superficie, como se puede ver en la Figura 2.1(a), donde se pueden apreciar las resultantes de las fuerzas que actúan sobre las moléculas en la proximidad de la superficie.

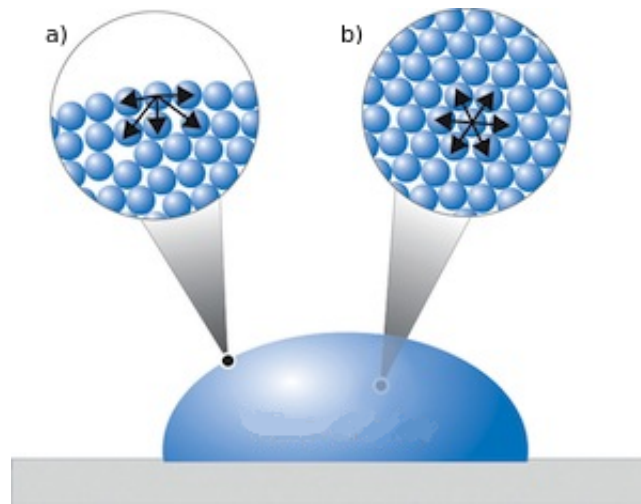


Figura 2.1: Fuerzas que actúan sobre moléculas en la superficie y en el interior del líquido.

Las moléculas que se localizan en la capa superficial, se encuentran en condiciones diferentes que las del interior del líquido, es decir, en el interior del líquido las moléculas están rodeadas por otras que son vecinas, como se puede observar en la Figura 2.1(b), en donde se esquematizan las fuerzas que actúan sobre las moléculas en el interior del líquido, por su parte las que se encuentran cerca de la superficie sólo experimentan la interacción de sus vecinas más próximas lo cual implica que la energía de las moléculas de la capa superficial sea distinta que las del interior del líquido.

Para entender como surgen las fuerzas de tensión superficial que actúan a lo largo de la superficie de los líquidos, tenemos que tomar en cuenta que además de las fuerzas de atracción sobre las moléculas de la capa superficial actúan también otras fuerzas que no permiten a estas moléculas trasladarse al interior del líquido, por lo que la resultante de estas fuerzas son las que aseguran la aparición de la tensión superficial.

Para el cálculo de la tensión superficial en este trabajo de tesis utilizamos la siguiente expresión [11]:

$$\gamma = \int [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (2.1.1)$$

La región en donde se localiza la tensión superficial es en la interfase líquido-vapor, por lo que para su cálculo es necesario añadir el término de $1/2$ debido a la presencia de dos interfaces como consecuencia de las condiciones periódicas aplicadas al sistema durante la simulación, de modo que, la expresión para la tensión superficial queda de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (2.1.2)$$

donde la integral calculada es sobre todo el espacio de configuraciones. Por su parte $P_N(z)$ y $P_T(z)$ pueden ser escritas como:

$$P_T(z) = \frac{1}{2} [P_{xx}(z) + P_{yy}(z)] \quad (2.1.3)$$

$$P_N(z) = [P_{zz}(z)] \quad (2.1.4)$$

De modo que la expresión final para la tensión superficial puede ser escrita como la diferencia entre las presiones normales (P_N) y tangenciales (P_T) a la interfase de la siguiente manera [11]:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} [\langle P_{zz}(z) \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx}(z) + P_{yy}(z) \rangle] \quad (2.1.5)$$

donde:

- ◇ γ es la tensión superficial.
- ◇ L_z es la longitud de la caja de simulación perpendicular al área interfacial (es decir en la dirección de z).
- ◇ $P_{xx}(z), P_{yy}(z)$ son las componentes de las presiones tangenciales a la interfase.
- ◇ $P_{zz}(z)$ es la componente de la presión normal a la interfase.

Otro punto a tomar en cuenta es que la tensión superficial depende de las propiedades de la sustancia con la que la superficie del líquido está en contacto. Esto se ve reflejado gracias a la densidad de la energía libre, ya que la sustancia que está cerca de la superficie del líquido actúa también sobre las moléculas de la capa superficial del mismo, y por lo tanto, cambian las fuerzas que las arrastran al interior del líquido lo cual provoca que la tensión superficial cambie, esto ocurre con sustancias denominadas tensoactivas² [3], dicho de otro modo si añadimos un líquido de menor tensión superficial a otro líquido con una tensión superficial más alta, el primero se adsorberá en la capa superficial del segundo por lo que la tensión superficial del segundo líquido disminuirá.

El cálculo de la adsorción relativa en este trabajo de tesis se desarrollo a través de la siguiente expresión [12] [10]:

$$\Gamma_A^B = \int_{-\infty}^{z_a} [\rho(z) - \rho_{vap}] dz + \int_{z_a}^{\infty} [\rho(z) - \rho_{liq}] dz \quad (2.1.6)$$

donde:

- ◇ Γ_A^B es la adsorción de la especie B sobre la especie A
- ◇ $-\infty$ es el punto donde la fase de vapor se encuentra en equilibrio antes de la interfase
- ◇ z_A es el punto donde se halla la interfase de la especie A
- ◇ $\rho(z)$ es la densidad a lo largo del eje z
- ◇ ρ_{vap} es el valor numérico de la densidad promedio en el vapor
- ◇ ∞ es el punto donde la fase líquida se encuentra en equilibrio después de la interfase
- ◇ ρ_{liq} es el valor numérico de la densidad promedio en el líquido.

²Sustancia tensoactiva es aquella sustancia que disminuye la tensión superficial de otra sustancia [3].

2.2. Presión de vapor

Cuando las fases líquida y gaseosa coexisten en estado de equilibrio, las presiones del vapor y del líquido son iguales, a este valor de las presiones se conoce como presión de vapor. Si la superficie de separación entre fases es curvada, ello indica que existen fuerzas adicionales y, como resultado, las presiones de ambas fases no serían ya las mismas, esta diferencia de presiones se le conoce como presión superficial [2].

Cuando un líquido se encuentra en equilibrio con su vapor a cierta temperatura, a ésta se le conoce como temperatura de ebullición, esto ocurre cuando el líquido se calienta a presión atmosférica, si se mantiene calentándose entonces el sistema líquido-vapor aumenta de volumen, a este fenómeno se le conoce como ebullición, razón por la cual a la curva de la presión de vapor también se le conoce como curva del punto de ebullición [13].

En el fenómeno de la evaporación, en la capa superficial y en las inmediaciones de la superficie líquida actúan fuerzas que aseguran la existencia de la superficie y no permiten que las moléculas abandonen el volumen del líquido, sin embargo, cuando las moléculas poseen velocidades suficientemente grande como para superar las fuerzas que las sostienen en el líquido aparece el fenómeno de evaporación, este fenómeno aumenta si se eleva la temperatura del sistema, cuando este se encuentra en equilibrio dinámico entre el vapor y el líquido, es decir, cuando las moléculas que abandonan el líquido no se alejan y se mantienen en un volumen cerrado cerca de la superficie del líquido, estas quedan aisladas formando vapor, y caen a la zona inmediata del líquido, de modo que son atraídas hacia adentro de la superficie del líquido debido a las fuerzas de atracción intermoleculares, por lo que la velocidad de evaporación disminuye, es por esto que para tener un equilibrio dinámico en un sistema líquido-vapor se tiene que llegar a la situación donde el número de moléculas que abandonan el líquido en el transcurso de cierto tiempo, tiene que ser igual al número de moléculas que regresan al líquido en ese mismo lapso de tiempo.

El vapor que se encuentra en este estado de equilibrio con el líquido, se le denomina vapor saturado, entonces partiendo de lo anterior podemos decir que al elevar la temperatura, la densidad y la presión del vapor saturado aumentan, disminuyendo de este modo la tensión superficial del líquido, ya que las fuerzas dirigidas hacia adentro del líquido se reducen a causa del incremento de las fuerzas con dirección contraria por parte del vapor saturado. Si se llega a la temperatura crítica, la densidad del vapor saturado se hace igual a la densidad del líquido y la diferencia entre el líquido-vapor desaparece, lo

cual implica que la superficie y por lo tanto la tensión superficial también desaparecen.

En base a estas consideraciones podemos entender a la presión de vapor como, la presión que ejerce la fase gaseosa sobre la fase líquida a una temperatura constante, en la que la fase del líquido y el vapor se encuentran en equilibrio dinámico, para la presión este valor es independiente de las cantidades de líquido o vapor presentes mientras existan ambas fases [1] [2]. La condición de igualdad de las presiones de dos fases en contacto se estableció basándose en la igualdad de las fuerzas que actúan sobre la superficie de separación, viéndola desde la perspectiva del líquido como del vapor [3].

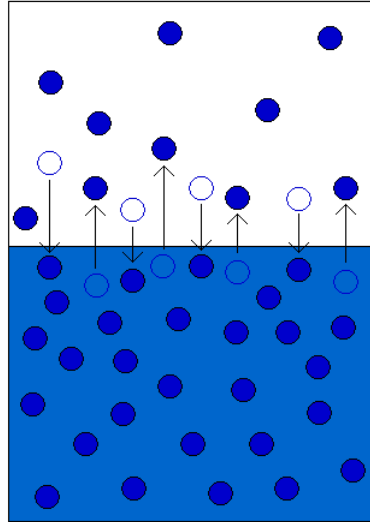


Figura 2.2: Equilibrio dinámico entre las fases del vapor y el líquido que definen a la presión de vapor.

La presión se calcula a través del tensor de presiones, donde las componentes α, β son escritas en términos de la expresión del virial [11]:

$$P_{\alpha\beta}V = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (r_{ij})_{\alpha} (f_{ij})_{\beta} \quad (2.2.1)$$

donde:

$$\diamond r_{ij} = r_i - r_j.$$

- ◇ m_i es la masa de la partícula i .
- ◇ r_i es la posición de la partícula i .
- ◇ f_{ij} es la fuerza entre dos partículas i, j .
- ◇ v_i es la velocidad de la partícula i en las componentes α, β .

2.3. Fuerzas intermoleculares

En las moléculas, los átomos están unidos mediante fuerzas intramoleculares, las cuales son principalmente los enlaces iónicos y enlaces covalentes, este tipo de fuerzas son las que determinan las propiedades químicas de una sustancia. Dentro de las fuerzas de interacción que tienen las moléculas, las llamadas fuerzas de enlace, son aquellas que mantienen a los átomos juntos en la molécula, cuyo origen se encuentra en las fuerzas de Coulomb, que para este caso son atractivas. Existen dos tipos de fuerzas de enlace, iónico y covalente. El enlace iónico se caracteriza por la transferencia de electrones entre iones, dicho de otro modo es la unión de átomos por medio de la atracción electrostática entre los iones de distinto signo, mientras que el enlace covalente son los enlaces con los que se unen dos átomos, y ambos comparten o intercambian electrones [1] [3] [5].

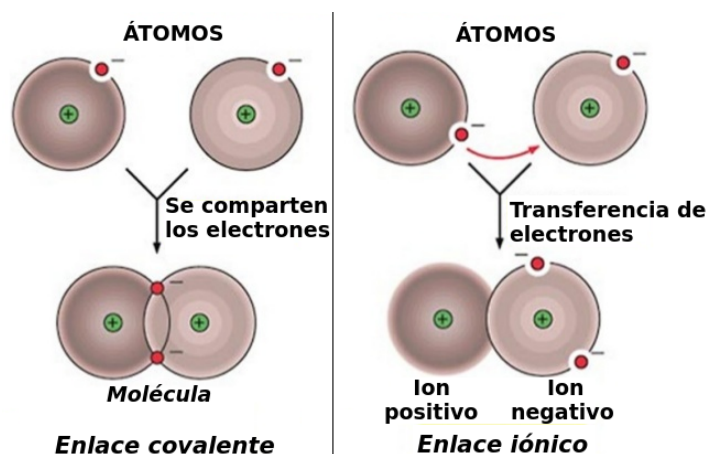


Figura 2.3: Esquema de los dos tipos de enlace: iónico y covalente.

Por otro lado, las fuerzas que determinan las propiedades físicas de una sustancia, son las fuerzas intermoleculares que actúan sobre las moléculas y que son las responsables de la atracción o repulsión entre ellas, las fuerzas atractivas actúan a grandes distancias mientras que las fuerzas de repulsión

a distancias pequeñas, por lo que, cuando una molécula se encuentra cerca de otra su comportamiento está muy influido por las fuerzas de atracción y repulsión, si no existiesen las fuerzas atractivas los gases no condensarían para formar líquidos y en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse, es por ello que estas fuerzas son las que contribuyen a la formación de distintos fenómenos, tales como la evaporación, la ebullición, la tensión superficial, la densidad, la presión, entre otras [14].

Existen distintos tipos de fuerzas intermoleculares, entre las que se encuentran las siguientes:

- ◇ Fuerzas electrostáticas, las cuales son el resultado de la interacción entre partículas cargadas y entre dipolos permanentes, cuadrupolos y multipolos de orden superior.
- ◇ Fuerzas de inducción, las cuales son el resultado de la interacción entre un dipolo permanente (o cuadrupolo) y un dipolo inducido, es decir, un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables.
- ◇ Fuerzas de atracción, fuerzas de dispersión y de repulsión entre moléculas no polares, las cuales son originadas por las fuerzas de Van der Waals.
- ◇ Fuerzas específicas (químicas), las cuales son responsables de la formación de enlaces químicos muy débiles, como por ejemplo los enlaces de hidrógeno.

Las fuerzas que actúan a distancias relativamente grandes entre las moléculas son llamadas fuerzas de Van der Waals, estas surgen debido a sus cargas tanto positivas como negativas, lo que da como resultado cuando las nubes electrónicas se deforman durante tiempos muy cortos a la formación de dipolos instantáneos que se caracterizan por tener un momento eléctrico, y que es definido por el producto de la carga y la distancia entre ellas.

Una molécula no polar, es aquella que no posee un momento dipolar permanente, al someterse esta a un campo eléctrico, los electrones se desplazan de sus posiciones habituales y aparece un momento dipolar inducido, para campos no muy intensos, el momento dipolar inducido (μ'), es proporcional a la intensidad del campo (E), entonces $\mu' = \alpha E$, donde el factor de proporcionalidad α es una propiedad fundamental de la sustancia, denominada

polarizabilidad, la cual indica la facilidad con que se desplazan los electrones de una molécula bajo un campo eléctrico. Tanto las moléculas polares como las no polares pueden tener dipolos inducidos bajo un campo eléctrico [15].

En 1930, Fritz London demostró que las moléculas denominadas no polares solamente eran, de hecho no polares cuando se les examinaba durante un cierto periodo de tiempo, es decir, que en un instante dado, las oscilaciones de los electrones en torno al núcleo habían originado una distorsión de la distribución electrónica suficiente para causar un momento dipolar temporal. Estos dipolos que varían rápidamente producen un campo eléctrico que induce dipolos en las moléculas vecinas, donde el resultado de esta inducción es una fuerza atractiva denominada fuerza dipolo inducido-dipolo inducido [15].

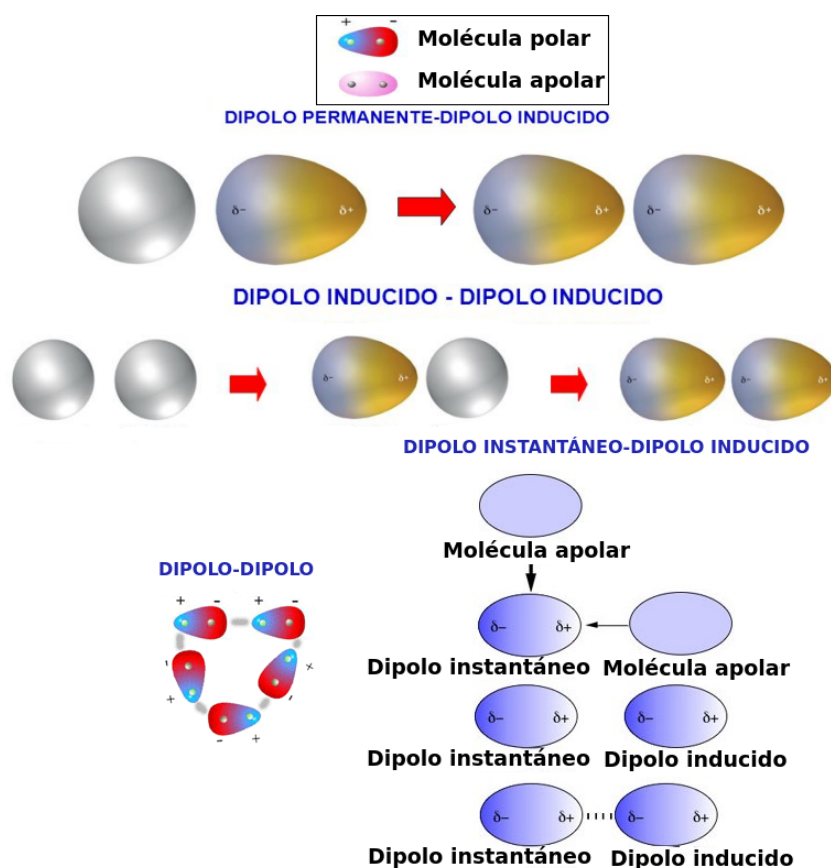


Figura 2.4: Distorsión de una distribución electrónica que produce un momento dipolar, lo cual da origen a las fuerzas de tipo Van der Waals.

La contribución de estas fuerzas juegan un papel central en el desarrollo de

este trabajo de tesis ya que estas son fundamentales en el cálculo y comportamiento de las propiedades interfaciales de interés en esta investigación. En la siguiente sección se mencionan algunos de los principales potenciales de interacción que aparecen a menudo en la literatura.

2.4. Potenciales moleculares y el potencial de Morse

Fritz London presentó el cálculo de las energías potenciales para unas pocas moléculas sencillas de la siguiente manera:

$$\Gamma = \frac{B}{r^6} \quad (2.4.1)$$

en donde en B están contenidas de manera indirecta las contribuciones debidas a los efectos dipolo-dipolo, de inducción y de dispersión, esta expresión no es válida para distancias pequeñas cuando las nubes de carga electrónica se solapan y las fuerzas entre las moléculas son repulsivas en vez de atractivas. Las fuerzas repulsivas entre moléculas no polares a distancias pequeñas no se conocen tan bien como las fuerzas atractivas a distancias grandes, por lo que las consideraciones teóricas indican que el potencial repulsivo debe ser una función de la distancia intermolecular de la siguiente forma:

$$\Gamma = \frac{A}{r^n} \quad (2.4.2)$$

donde A es una constante positiva que depende de la configuración electrónica del par de moléculas.

Para tener en cuenta las fuerzas tanto repulsivas como atractivas entre moléculas no polares, se suele suponer que la energía potencial total es la suma de las contribuciones anteriormente mencionados, es decir [15]:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{repulsiva} + \Gamma_{atractiva} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (2.4.3)$$

La ecuación (2.4.3) expresa la energía potencial de dos moléculas en función de su separación, cuando las moléculas se encuentran a una distancia r_{min} , Γ alcanzará un mínimo el cual se representará por Γ_{min} , por lo que esta ecuación alcanza un mínimo a una distancia σ , de manera que reescribir los valores A y B de la ecuación(2.4.3) fue propuesta por Mie [15] a través de la

expresión

$$\Gamma = \frac{\varepsilon(n^n/m^m)^{1/n-m}}{n-m} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (2.4.4)$$

donde $\varepsilon = -\Gamma_{min}$ y σ es la distancia intermolecular cuando $\Gamma = 0$

London ha demostrado a partir de la teoría de las fuerzas de dispersión que $m = 6$, pero no se dispone de un valor teórico para n , aunque en los cálculos suele ser conveniente hacer $n = 12$, de modo que se puede escribir el potencial de Mie de la siguiente manera [15]:

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.4.5)$$

La ecuación (2.4.5) es el potencial conocido de Lennard-Jones, donde la energía potencial de las dos moléculas se expresa en función de la distancia entre ambas utilizando dos parámetros, uno energético, ε , que multiplicado por -1 proporciona la energía mínima correspondiente a la distancia de equilibrio, y un parámetro de distancia, σ , que es igual a la separación intermolecular cuando la energía potencial es nula.

En la siguiente figura se muestra la forma que tiene un potencial de interacción a través del cual interaccionan partículas y con el cual se puede modelar algún sistema de interés.

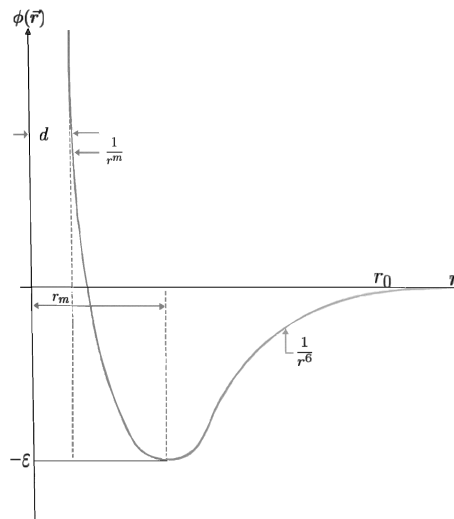


Figura 2.5: Representación gráfica y parámetros moleculares para un potencial intermolecular típico [9].

En la parte repulsiva r^{-m} usualmente el exponente toma los valores entre 9 y 40. Cuando $m=12$ el potencial se reduce al conocido potencial de Lennard-Jones 12-6 [3], como ya se mencionó antes.

En un potencial de interacción intermolecular, a pequeñas distancias las fuerzas que actúan son las de repulsión. La variación de la energía potencial de interacción con la distancia r entre las moléculas, varía dependiendo del valor asignado, por ejemplo en la Figura 2.5 si $r > r_m$ entre las moléculas actúan fuerzas de atracción, si $r < r_m$, actúan fuerzas de repulsión.

Este tipo de potenciales están sustentados en las fuerzas de Van der Waals, en donde las fuerzas de dispersión de London representan la parte repulsiva y de corto alcance del potencial, mientras que las fuerzas dipolo-dipolo son las responsables de la contribución a la parte atractiva y de largo alcance del potencial. Las fuerzas de London tienen su fundamento en la mecánica cuántica, mientras que las interacciones dipolo-dipolo son originadas debido a dipolos instantáneos, esto tiene un efecto sobre la validez del potencial al representar cierto tipo de moléculas, por ejemplo, los dipolos permanentes afectan notoriamente la parte atractiva del potencial. Una de las ventajas que tienen los potenciales efectivos, es que pueden representar propiedades termofísicas para una gran cantidad de sustancias sin necesidad de cambiar la forma analítica de la función del potencial. [9].

Entre los potenciales más usados para modelar las fuerzas de Van der Waals se encuentra el potencial Lennard-Jones, esto se debe en parte a la enorme cantidad de datos experimentales que se puede ajustar con tan sólo los dos parámetros del potencial, sin embargo, no es el único, en la literatura podemos encontrar otro tipo de interacciones [9] [16] [15], por ejemplo:

- ◇ Potencial de esferas duras que aunque no es muy realista, tiene la ventaja de permitir hacer cálculos analíticos exactos, el potencial es definido como:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (2.4.6)$$

- ◇ Centro puntual de repulsión, este potencial tiene dos parámetros, con los cuales se puede tener un mejor ajuste, la dureza de las moléculas es gobernada por el parámetro v , el cual nos indica la representación de una molécula dura o blanda, la peculiaridad de este potencial es que no posee una parte atractiva.

$$\varphi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^v \quad (2.4.7)$$

- ◇ Potencial de pozo cuadrado, el cual representa esferas rígidas de diámetro σ rodeadas por un centro atractivo de intensidad ϵ con una separación de $R\sigma$, este potencial es útil para modelar moléculas complejas, ya que posee tres parámetros ajustables (la distancia intermolecular σ , la altura del pozo ϵ , y la anchura del pozo R), las fuerzas atractivas y repulsivas de este potencial son representadas a través de la función de potencial de la ecuación (2.4.8). Con este potencial se pueden calcular el segundo y tercer coeficiente del virial así como las propiedades de transporte. La función de potencial es representada por:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r \leq R\sigma \\ 0, & r > R\sigma \end{cases} \quad (2.4.8)$$

- ◇ Modelo de Sutherland, este potencial combina a los potenciales de esfera dura y al centro puntual de repulsión, con lo que se puede ajustar razonablemente bien la temperatura que tienen los coeficientes de transporte, pero este potencial a temperaturas muy altas falla pues el centro se comporta como esfera estrictamente dura, lo cual no es muy realista. El potencial se representa de la siguiente forma:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^v, & r > \sigma \end{cases} \quad (2.4.9)$$

- ◇ Potencial modificado de Buckingham, el cual depende de tres parámetros ajustables (mínimo de energía potencial ϵ , la distancia al mínimo del potencial σ , y α que determina la pendiente de la pared repulsiva), este potencial se ajusta bastante bien cuando se modelan moléculas complejas, el potencial tiene la forma:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_{max} \\ \varphi_1(r) = \frac{\epsilon}{1-\frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\}, & r > r_{max} \end{cases} \quad (2.4.10)$$

- ◇ Potencial de Kihara, el cual corrige el comportamiento repulsivo del potencial de Lennard-Jones y da mejores resultados tanto para los coeficientes de transporte como para coeficientes viriales. Este potencial tiene la siguiente forma:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-a} \right)^6 \right] \quad (2.4.11)$$

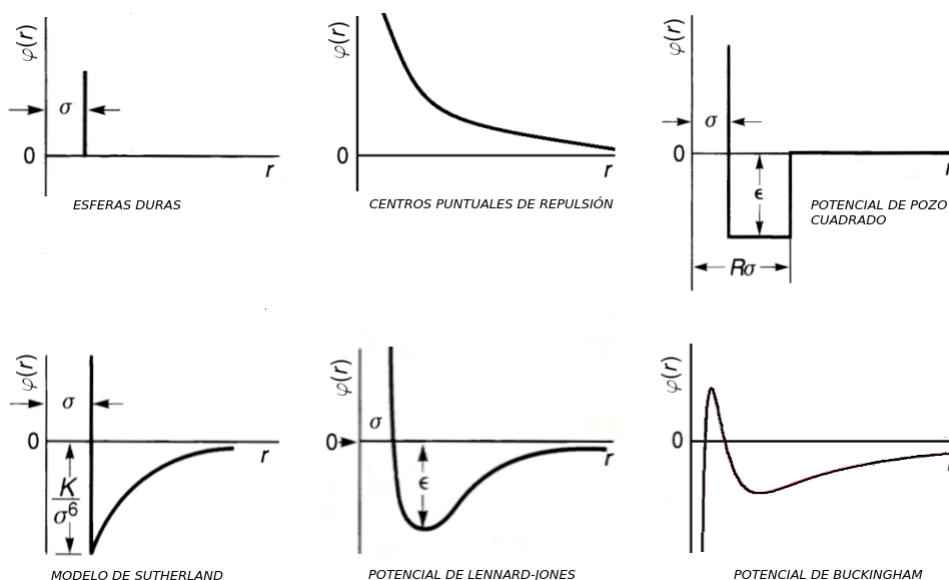


Figura 2.6: Representación gráfica de diferentes potenciales intermoleculares que usualmente son usados en la literatura.

- ◇ El potencial de Morse es utilizado para modelar interacciones entre moléculas diatómicas, en ocasiones ha sido utilizado en lugar del potencial de Lennard-Jones, esto es debido a que este potencial converge más rápidamente, ver Figura 2.7, lo que permite usar un radio de corte más pequeño y por consiguiente disminuye el tiempo de cómputo. Entre las desventajas que tiene el potencial de Morse se encuentra que siendo un potencial biparamétrico, no se puede variar la parte atractiva del potencial sin variar la parte repulsiva, esto tiene repercusiones al estudiar sistemas donde se requiere analizar de forma independiente dichos efectos [17] [11] [18]. Esta interacción es representada a través de la siguiente función:

$$\varphi_M(r) = \epsilon \left[1 - \text{Exp} \left\{ \frac{-\ln(2)}{\sqrt[6]{2}-1} \left(\frac{r}{\sigma} - \sqrt[6]{2} \right) \right\} \right]^2 - \epsilon \quad (2.4.12)$$

El no poder variar la parte atractiva del potencial de Morse sin afectar la parte repulsiva del mismo, puede resolverse añadiendo un término

a dicho potencial [9], el cual es muy parecido al potencial centro puntual repulsivo (ver ecuación 2.4.7), con este cambio se pueden modelar moléculas suaves y duras introduciendo un nuevo parámetro NP que se muestra a continuación y con el cual tenemos un grado más de libertad para estudiar de manera independiente la variación sobre la parte atractiva. El potencial Morse Modificado tiene la siguiente forma:

$$\varphi_{M_t}(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{NP} + \epsilon \left[1 - \text{Exp} \left\{ \frac{-\ln(2)}{\sqrt[6]{2} - 1} \left(\frac{r}{\sigma} - \sqrt[6]{2}\right)\right\}\right]^2 - \epsilon \quad (2.4.13)$$

donde:

- ◇ NP es el parámetro que modula la dureza y suavidad de las moléculas en la parte repulsiva del potencial.
- ◇ r es la distancia entre las moléculas.
- ◇ σ es el diámetro de las moléculas.
- ◇ ε es la profundidad del pozo.

En la Figura 2.7 mostramos una comparación entre los potenciales de interacción de Morse y Morse Modificado.

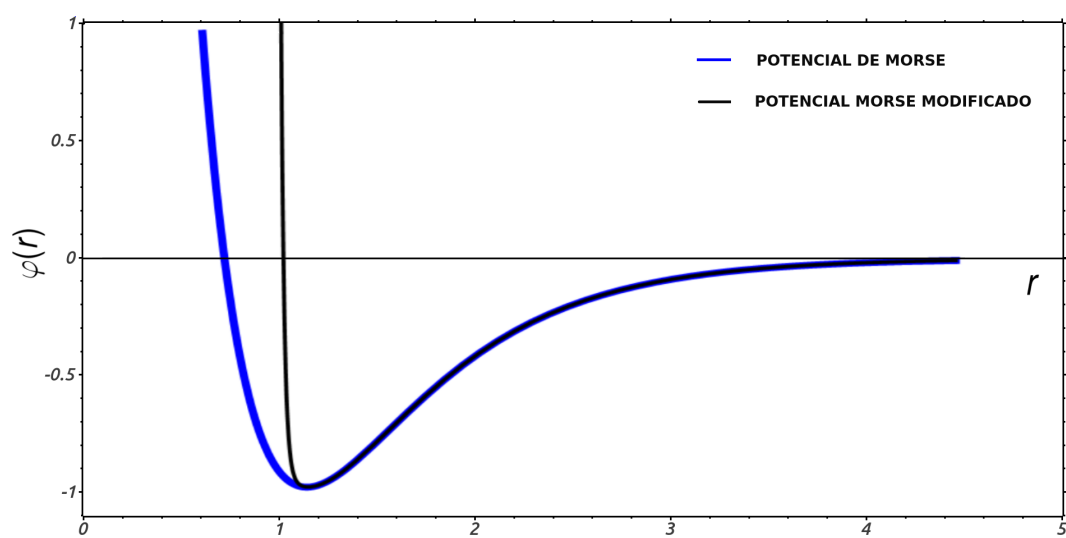


Figura 2.7: Comparación entre los potenciales intermoleculares de Morse y Morse Modificado.

Capítulo 3

Metodología y detalles de la simulación

3.1. Simulación de Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés Molecular Dynamics) es una técnica de simulación computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones de movimiento de Newton [19] [20]. Es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones de movimiento, utilizando como información fundamental un potencial de interacción intermolecular, por ejemplo el de Lennard-Jones o en nuestro caso el potencial de Morse Modificado. Por medio de la MD, se pueden calcular diferentes propiedades fisicoquímicas del sistema como la energía libre, entropía, solubilidad, viscosidad, presión, temperaturas de cambio de fase, entre otras propiedades, es importante recalcar que el objetivo de un programa de MD no es predecir precisamente la trayectoria de las partículas para un sistema determinado, lo que se busca es obtener resultados promedio para alguna propiedad termodinámica que sea de interés [21] [17].

Para estudiar el comportamiento de un sistema de N partículas que evoluciona a través del tiempo, es necesario integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento de un sistema utilizando la segunda ley de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i a \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.1.1)$$

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (3.1.2)$$

donde:

- ◇ \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre cada partícula
- ◇ m_i es la masa de la partícula i .
- ◇ \mathbf{r}_i es la posición de la partícula i a un tiempo t .

Si la fuerza que actúa sobre cada partícula es debida a un potencial por pares $U(r_{ij})$, entonces:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} \quad (3.1.3)$$

donde:

- ◇ \mathbf{F}_{ij} es la fuerza entre las partículas i y j

La fuerza F_{ij} puede ser expresada en términos del potencial, a través de:

$$\sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla U(r_{ij}) \quad (3.1.4)$$

que puede reescribirse a su vez como:

$$\sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.1.5)$$

donde:

- ◇ $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre los núcleos de dos partículas.

A partir del potencial, podemos conocer la fuerza y entonces considerando la ecuación (3.1.2) e integramos podemos obtener las velocidades y las posiciones de las partículas del sistema en estudio.

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Para la elección del algoritmo debemos de tomar en cuenta el grado de precisión requerido y el costo computacional. Los algoritmos más usados son el de Verlet y Velocity Verlet [21], del cual daremos cuenta más adelante.

Las etapas de una simulación de Dinámica Molecular son descritas a continuación:

- ◇ Una configuración inicial, que es donde se elige el número de moléculas a simular y se definen las condiciones de equilibrio, es decir, se leen los parámetros que especifican las condiciones de la corrida tales como la temperatura inicial, el número de partículas, la posición de las partículas (estructura fcc, bcc, etc.) la densidad, el tiempo de paso Δt , el tiempo total de simulación, etc.
- ◇ Mediante diferentes esquemas o ensambles de simulación (microcanónico, canónico, isotérmico-isobárico), se deja que el sistema evolucione al equilibrio donde la energía permanece casi constante. Dependiendo del esquema a utilizar, se pueden definir condiciones constantes de energía, presión y/o temperatura. Se inicializa el sistema, esto es, se asignan las posiciones y las velocidades iniciales.
- ◇ Se define el tiempo de ejecución (L pasos de ejecución) y se corre la Dinámica Molecular. Este es el paso que requiere el mayor tiempo, ya que es aquí donde se realiza el cálculo de fuerzas del sistema y donde se pueden obtener las propiedades fisicoquímicas de interés.
- ◇ Se integran las ecuaciones de movimiento de Newton. Este paso así como el anterior conforman el loop central de la simulación. Ellos son repetidos hasta haber alcanzado la evolución temporal del sistema durante el tiempo total de simulación deseado. Se guardan las posiciones, velocidades, fuerzas, etc, durante cada paso en un archivo para luego ser procesadas.
- ◇ Por último se analizan los resultados y se obtiene la información deseada.

3.2. Condiciones de frontera y de mínima imagen

En una Dinámica Molecular se simulan un número relativamente pequeño de átomos o moléculas (del orden de 10^3), en comparación con el número de Avogadro, el cual tiene un valor aproximado de $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ partículas en un mol, que es el orden de magnitud de constituyentes de una muestra macroscópica [5], el número de partículas que utilizamos en la simulación como se puede observar es relativamente pequeño en comparación al número de Avogadro, esto se debe a que si tratamos de simular un número considerable de moléculas, al momento de calcular las fuerzas el costo de tiempo computacional sería muy grande, por el contrario, para un sistema con pocas moléculas el tiempo de cómputo se reduce como se ha observado

en investigaciones previas, en donde se ha visto que aún con pocas partículas, éstas son suficientes para representar adecuadamente las propiedades termodinámicas de interés de sustancias reales [17] [21]. Por otra parte, si se quiere reproducir lo que ocurre en un fluido, es necesario escoger condiciones de frontera que reproduzcan un entorno infinito de partículas rodeando nuestro sistema de N partículas, minimizando así los efectos de borde de la caja de simulación, donde se tiene que elegir un volumen de la celda de simulación adecuada para que las densidades correspondan con las experimentales. Para lograr este propósito, se utilizan condiciones de frontera periódicas, donde la caja de simulación de tamaño L (generalmente se selecciona una caja cúbica) es considerada la celda primitiva de una red infinita y periódica de celdas idénticas, esto se debe a que una parte de las moléculas se encuentra en la superficie del cubo, las cuales experimentarán fuerzas diferentes a las moléculas que se encuentran en el interior de este cubo debido a las paredes de dicho contenedor, entonces para minimizar este efecto eliminamos las paredes mediante las condiciones de frontera periódicas [22], tal como puede apreciarse en la Figura 3.1.

En las condiciones de frontera periódica, la teoría dice que si la trayectoria que lleva una partícula la saca de cualquiera de las caras de la caja de simulación, esta misma tiene que ser reintroducida por la cara opuesta de donde salió, para que esto ocurra es necesario hacer un ajuste a las coordenadas de dicha partícula mediante las siguientes ecuaciones [12]:

$$r_{xij} = r_{xij} - L_x * dnint\left(\frac{r_{xij}}{L_x}\right) \quad (3.2.1)$$

$$r_{yij} = r_{yij} - L_y * dnint\left(\frac{r_{yij}}{L_y}\right) \quad (3.2.2)$$

$$r_{zij} = r_{zij} - L_z * dnint\left(\frac{r_{zij}}{L_z}\right) \quad (3.2.3)$$

Donde en la ecuación (3.2.1), L_x es el valor de uno de los lados de la celda principal, r_{xij} es la componente en la dirección x de la distancia de separación entre los átomos i y j , $dnint(x)$ es una función tipo escalón, esta función regresa el valor entero más cercano a x convirtiendo el resultado en un real, por ejemplo, si $x = -0.3$ entonces $dnint(x) = 0.0$ en cambio para $x = 0.7$ tenemos que $dnint(x) = 1.0$.

La evaluación de las fuerzas en una MD como lo mencionamos anteriormente (sección 3.1) es la parte más costosa, en términos de tiempo de computación, ya que en una simulación para un sistema de N partículas, evaluar en forma

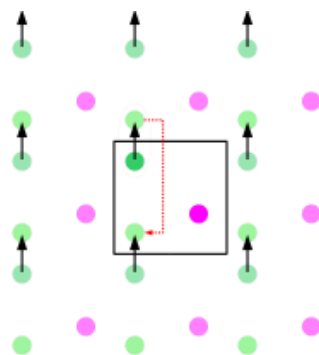


Figura 3.1: Representación esquemática para las condiciones de frontera periódicas en una simulación molecular.

directa la interacción de dos cuerpos, requiere N^2 de operaciones, mientras que evaluar la parte de tres cuerpos, requiere en principio N^3 de operaciones, por ello es importante usar técnicas para reducir los costos de tiempo computacionales, tales como el uso de la convención de mínima imagen, el cual detallaremos más adelante.

Si queremos evaluar la fuerza sobre una cierta partícula i , el problema lo tenemos que trasladar a una supercelda de simulación, la cual consiste en una caja de simulación, que está rodeada por sus imágenes (ver Figura 3.1), donde la fuerza sobre la partícula i corresponde a la suma sobre sus $N - 1$ vecinos de la caja. Pero, debido a las condiciones de frontera periódicas, deberíamos también sumar sobre sus imágenes. Una manera de hacer esto y reducir el tiempo de cómputo es mediante la convención de mínima imagen, este método consiste en que a partir de una partícula i se construye una caja imaginaria de igual dimensión y forma que la caja de simulación, y se suma sólo sobre las partículas dentro de ella. Claro está que para usar la convención de mínima imagen se requiere que el alcance del potencial sea menor que la mitad de la longitud de la caja, es decir, usar un potencial de corto alcance tales como Lennard-Jones o el potencial de Morse, entre otros.

Para saber con que partícula interaccionará la i -ésima partícula, es necesario introducir el radio de corte del potencial, con lo cual se reduce el número de interacciones entre éstas, ya que en esta área circular, es donde se pueden incluir partículas de la celda principal y de las celdas imágenes adyacentes, de este modo, la suma ya no se realiza sobre los $N - 1$ vecinos, sino que queda restringida a las que están dentro de la esfera de influencia del potencial, tomando en cuenta la convención de mínima imagen, como se muestra en la

Figura 3.2.

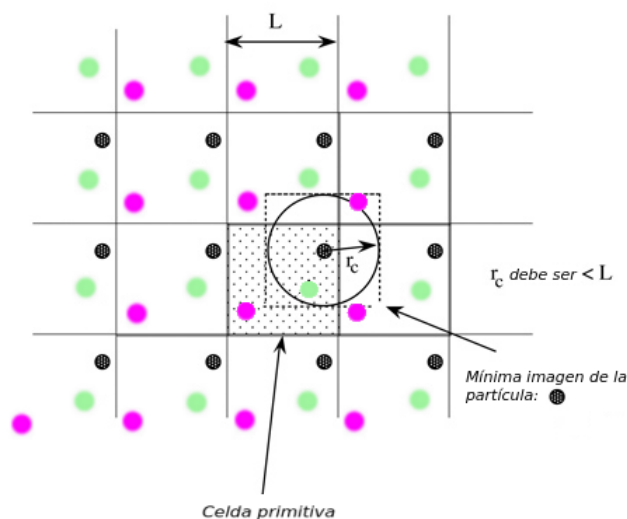


Figura 3.2: Representación esquemática para el radio de corte y la convención de mínima imagen en una simulación molecular.

Para saber cuáles partículas son las que están a una distancia mayor del radio de corte, y que por lo tanto no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza, debemos examinar, en cada paso de computación, la distancia entre todos los pares de partículas, donde el tiempo de esta operación es proporcional a N^2 . Para reducir este tiempo de cómputo, Verlet propuso crear un sistema de lista de vecinos para cada partícula, que se renueva cada cierto número de pasos. El método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula i , es decir, aquellos que están dentro de la esfera de radio r_c (ver Figura 3.2) no varían mucho entre paso y paso de integración. regularmente este número oscila entre 10 y 20 pasos, tiempo en que algunas partículas entran y otras salen, quedando a distancias menores que el radio de lista (r_{list}). En resumen, lo que propuso Verlet fue hacer una lista para cada partícula de todos los vecinos que están dentro de su esfera r_{list} , y así en vez de tomar en cuenta la distancia de la partícula i con todas las $N - 1$ restantes, se examinan esas distancias sólo con partículas de su lista, para así evitar que partículas no incluidas en el radio de lista entren al radio de corte, es decir, esta lista toma en cuenta a las partículas que pueden entrar o salir del radio de corte, como se puede ver en la Figura 3.3.

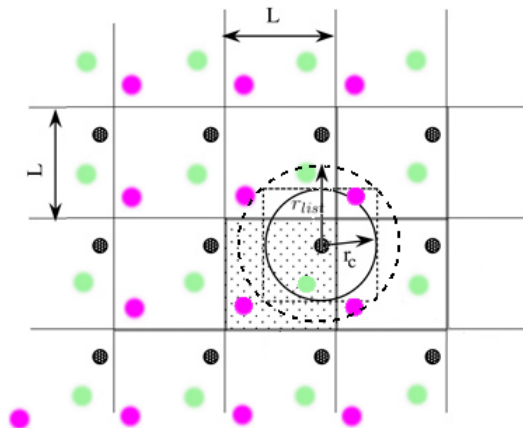


Figura 3.3: Representación esquemática para el radio de corte y de lista de vecinos en una simulación molecular.

3.3. Algoritmos de integración y unidades reducidas

Para estudiar el comportamiento de nuestro sistema, es necesario calcular las velocidades y posiciones de las partículas del sistema, por lo que para conocer estos datos es necesario resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton (ecuación 3.1.5) mediante los denominados métodos de diferencia finita, los cuales tratan un problema de condiciones iniciales, en el cual se conocen las posiciones y velocidades iniciales de las partículas a un tiempo t_0 los cuales se deben obtener a un tiempo $t + dt$, el cual en esencia consiste en sustituir el intervalo de tiempo infinitesimal dt por un intervalo finito Δt , durante el cual se supone que las fuerzas que actúan sobre las partículas son constantes. Algunos algoritmos para resolver estas ecuaciones diferenciales de segundo orden son por ejemplo Verlet, Velocity Verlet y Leap-Frog, entre otros, estos algoritmos son de los más utilizados porque presentan poca variación en la energía mecánica utilizando pequeños tiempos de cómputo. Estos algoritmos de integración están basados en la expresión del vector de posición en los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$ mediante un desarrollo de serie de Taylor de $\mathbf{r}(t)$ [21]. Para deducir el algoritmo de Verlet partimos del desarrollo en serie de Taylor en torno a $\mathbf{r}(t)$ [17] [22].

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}\Delta t^2 + \frac{\mathbf{r}^{(3)}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.3.1)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}\Delta t^2 - \frac{\mathbf{r}^{(3)}(t)}{3!}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3.3.2)$$

Sumando las ecuaciones (3.3.1) y (3.3.2), obtenemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.3.3)$$

Sustituyendo la aceleración por: $a(t) = \frac{\mathbf{F}(t)}{m}$, obtenemos la nueva posición \mathbf{r} en un tiempo $t + \Delta t$ mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (3.3.4)$$

El error estimado por truncamiento que contiene la nueva posición \mathbf{r} es del orden de Δt^4 , ya que este método tiene un alcance de tercer orden, donde Δt es el paso de tiempo ('time step') en la simulación de MD. Como se puede observar para evaluar la nueva posición $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ sólo necesitamos conocer la posición anterior ($t - \Delta t$) y la aceleración en el tiempo t , por lo que no se necesitan conocer las velocidades de las partículas para obtener estos datos, sin embargo, conocer la velocidad nos es muy útil para calcular propiedades del sistema, tales como la energía y la temperatura, entre otras. Para calcular las velocidades, partimos de la resta de las ecuaciones (3.3.1) y (3.3.2), lo que da como resultado:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (3.3.5)$$

Despejando el término de la velocidad, obtenemos:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.3.6)$$

Como se puede observar, el error en la velocidad es del orden Δt^2 . Un algoritmo que supera este hecho es el de Velocity-Verlet, donde la posición y la velocidad se obtiene al mismo tiempo ($t + \Delta t$), pero entre los inconvenientes está el hecho que acarrear un error muy grande en el cálculo de las velocidades, por el contrario se encuentra el algoritmo de Leap-Frog que se deriva a partir del algoritmo de Verlet, este algoritmo resulta ser mejor cuando nos interesa calcular propiedades dinámicas que dependan directamente de la velocidad, ya que evalúa las velocidades cada medio paso de integración, y usa estas nuevas velocidades para calcular las posiciones para nuestro sistema mediante las siguientes ecuaciones [21] [22]:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (3.3.7)$$

$$\mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (3.3.8)$$

Despejando $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ de la ecuación (3.3.7), obtenemos:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (3.3.9)$$

Sustituyendo la ecuación (3.3.4) en (3.3.9), obtenemos:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t \quad (3.3.10)$$

si sustituimos ahora (3.3.8) en la ecuación (3.3.10) obtenemos:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t \quad (3.3.11)$$

Con el fin de que el sistema alcance el equilibrio de una manera relativamente más rápida, a las moléculas en su configuración inicial se le asignan velocidades ajustadas a una distribución Gaussiana, con lo cual algunas moléculas tienen un exceso de velocidad o una velocidad baja respecto de otras, por lo que estarían fuera del equilibrio termodinámico, entonces lo que necesitamos para que ello no ocurra es que estas moléculas disminuyan su velocidad o la aumenten según sea el caso, pero si tomamos en cuenta que inicialmente se tiene una temperatura asignada para todas las partículas y queremos modificar las velocidades de algunas de estas, la temperatura tendría que verse modificada de forma que corresponda a las nuevas velocidades, por lo que ahora nuestra temperatura ya no permanecería constante, entonces de acuerdo al ensamble canónico, el cual estamos ocupando en este trabajo de tesis, la temperatura debe permanecer constante en todo momento, por lo que para poder corregir este cambio en la temperatura, lo que hacemos es multiplicar en cada paso de integración la velocidad por un factor λ [12].

Para conocer λ , partimos del teorema de equipartición de la energía, el cual relaciona la energía cinética y la temperatura de la siguiente forma:

$$\frac{3}{2} \sum_{i=1}^N N k_B T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (3.3.12)$$

despejando T de esta expresión obtenemos

$$T = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} \quad (3.3.13)$$

Como la temperatura ya no permanece constante, el cambio en ésta lo podemos representar de la siguiente manera:

$$\Delta T = T_{inicial} - T_{ins} \quad (3.3.14)$$

donde:

- ◇ $T_{inicial}$ es la temperatura que se da en las condiciones iniciales.
- ◇ T_{ins} es la temperatura que se calcula de la energía cinética.

$$\Rightarrow T_{ins} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} \quad (3.3.15)$$

y

$$T_{inicial} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i (\lambda v_i^2)}{3 N k_B} \quad (3.3.16)$$

Sustituyendo (3.3.15) y (3.3.16) en (3.3.14)

$$\Delta T = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i (\lambda v_i^2)}{3 N k_B} - \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} \quad (3.3.17)$$

$$\Rightarrow \Delta T = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^N \frac{2 m_i v_i^2}{3 N k_B} (\lambda^2 - 1) \quad (3.3.18)$$

$$\Rightarrow \Delta T = T_{ins} (\lambda^2 - 1) \quad (3.3.19)$$

$$\Rightarrow T_{inicial} - T_{ins} = T_{ins} (\lambda^2 - 1) \quad (3.3.20)$$

de donde finalmente

$$\Rightarrow \lambda = \sqrt{\frac{T_{inicial}}{T_{ins}}} \quad (3.3.21)$$

De este modo, λ es el factor que va controlar la temperatura, modificando las velocidades según sea el caso, de manera que el sistema evolucione al equilibrio termodinámico.

Por otra parte, hacer uso de unidades reducidas nos es beneficioso ya que ayuda a ahorrar tiempo de cómputo, puesto que no es posible introducir en la computadora cantidades pequeñas de unidades fundamentales como es el tiempo, la masa, etc., las unidades reducidas, hacen que las operaciones

realizadas sean con valores muy cercanos a 1, de este modo, la computadora realiza operaciones numéricas con mayor facilidad. Al estar utilizando un potencial por pares, como lo es el potencial de Lennard-Jones o en nuestro caso de Morse Modificado, las unidades como longitud, masa, energía, se describen en términos de parámetros σ y ϵ . Por lo general estas unidades se representan a través de un asterisco, algunas de estas unidades a ocupar son las siguientes:

◇ Presión

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon} \quad (3.3.22)$$

◇ Temperatura

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (3.3.23)$$

◇ Tiempo

$$t^* = \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{1/2} t \quad (3.3.24)$$

◇ Energía

$$E^* = \frac{E}{\epsilon} \quad (3.3.25)$$

◇ Fuerza

$$F^* = \frac{F\sigma}{\epsilon} \quad (3.3.26)$$

◇ Densidad

$$\rho^* = \rho\sigma^3 \quad (3.3.27)$$

◇ Tensión superficial

$$\gamma^* = \frac{\gamma\sigma^2}{\epsilon} \quad (3.3.28)$$

3.4. Detalles de la simulación

Para este trabajo de tesis se implemento un modelo de potencial de Morse Modificado, esto con el fin de modelar partículas duras o suaves dependiendo el caso que queramos simular, para esto fue necesario hacer uso de la técnica de simulación de MD. Las simulaciones se realizan en el ensamble canónico (NVT) donde se emplearon 2500 partículas para formar la celda principal de la simulación de una mezcla ternaria: especies A, B y C. La especie A siempre fué la mayoritaria en nuestro estudio. Las concentraciones consideradas en este trabajo son mostradas en la siguiente tabla:

	Especie A	Especie B	Especie C
Concentración	N_A	N_B	N_C
1	2400	50	50
2	2300	100	100
3	2200	150	150
4	2100	200	200
5	2000	250	250
6	1900	300	300
7	1800	350	350
8	1700	400	400
9	1600	450	450
10	1500	500	500

Tabla 3.4.1: Número de moléculas de cada especie presentes en las mezclas de estudio.

En este trabajo de tesis se modulo la dureza y suavidad de las partículas y también se estudió el efecto de la energía de atracción entre las moléculas (ϵ) y el diámetro molecular (σ) sobre el fenómeno de fisorción. La siguiente tabla muestra como se variaron estos parámetros en las mezclas estudiadas.

	Especie A	Especie B	Especie C	Especie A	Especie B	Especie C
Mezcla	ϵ_{AA}	ϵ_{BB}	ϵ_{CC}	σ_{AA}	σ_{BB}	σ_{CC}
I	1	0.5	0.3	1	0.5	1.5
II	1	0.5	0.7	1	1.5	0.5
III	1	0.5	0.3	1	1.5	1.5
IV	1	0.3	0.3	1	1	0.5
V	1	0.3	0.3	1	1	1.5

Tabla 3.4.2: Parámetros moleculares (ϵ : energía y σ : tamaño molecular) de las especies que conforman las mezclas de estudio.

A fin de estudiar el efecto de la dureza/suavidad en las mezclas mostradas en la Tabla 3.4.2, en el presente trabajo se utilizó el valor de $NP = 70$ y 0 en el término de esfera dura de la interacción de Morse Modificado para representar moléculas duras y suaves respectivamente. En la siguiente tabla se muestra la combinación respecto de suavidades-durezas exploradas en el presente trabajo de tesis.

Especie	simulación 1	simulación 2	simulación 3	simulación 4
A	D	S	D	S
B	D	S	S	D
C	D	S	D	S

Tabla 3.4.3: Combinación de la dureza/suavidad para las especies que conforman las mezclas de estudio: dura (D); suave (S).

Las simulaciones fueron realizadas en una caja de simulación de 10x10x90 radios moleculares. Para interacciones entre moléculas de especies diferentes se hizo uso de las conocidas reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (3.4.1)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (3.4.2)$$

Todas las simulaciones fueron desarrolladas a una temperatura en unidades reducidas de $T = 0.6$.

Capítulo 4

Efectos entrópicos y de dureza/suavidad molecular sobre la adsorción física

En este capítulo mostramos los resultados derivados de la presente investigación. Para ello haremos un análisis de los efectos entrópicos y de dureza/suavidad molecular sobre las diferentes propiedades interfaciales de interés. Para analizar los efectos de dureza/suavidad de las moléculas se tomo como referencia la mezcla III para la cual el tamaño de la segunda y tercera especie son iguales, pero mayores que el tamaño molecular de la primer especie y donde el parámetro NP de la interacción molecular modifica, como ya se mencionó en el capítulo anterior, la dureza/suavidad de las moléculas, de tal manera que un valor de $NP = 70$ representa interacciones entre moléculas duras y un valor de $NP = 0$ representa interacciones entre moléculas suaves. La combinación de dureza/suavidad en las especies presentes en la mezclas estudiadas incluyen: dura-dura-dura, suave-suave-suave, dura-suave-dura y dura-suave-dura (DDD, SSS, DSD y SDS) respectivamente. Por otra parte, para estudiar los efectos entrópicos tomamos como referencia en nuestro análisis a las mezclas IV y V, para las cuales las energías atractivas y los tamaños moleculares de la segunda especie son iguales, variando una mezcla respecto de otra únicamente en el tamaño molecular de la tercera especie.

4.1. Efectos de dureza/suavidad sobre la adsorción relativa

El primer caso de estudio que presentamos para analizar el efecto de la dureza/suavidad de las moléculas presentes en la mezcla sobre la adsorción relativa es cuando las tres especies son duras (DDD) y en donde la concentración de cada especie fue variada de acuerdo a la Tabla 3.4.1 mostrada en el capítulo anterior. En la Figura 4.1 (a), (b) y (c) mostramos los perfiles de la densidad cuando $N_A=2400$, 2000 y 1500 moléculas y el resto $N_B=N_C=50$, 250 y 500 respectivamente.

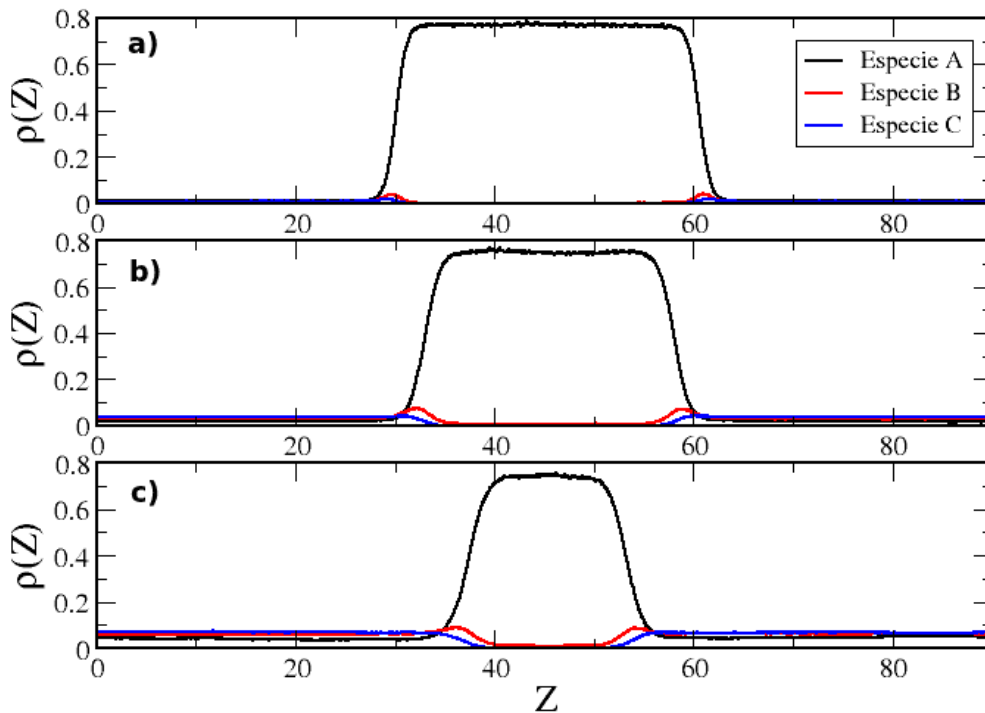


Figura 4.1: Perfiles de la densidad para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD para las concentraciones a) $N_A = 2400$, $N_B = N_C = 50$, b) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, c) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$.

Como puede observarse en la figura, conforme la concentración de la especie B aumenta, esta especie se adsorbe más en la interfase y un mayor número de moléculas de la misma aparecen en el seno del líquido. En contraparte cuando aumentamos el número de moléculas de la especie C en la mezcla, la adsorción de éstas en la interfase disminuye, de hecho cuando $N_C = 500$ la

densidad de las moléculas de esta especie en el líquido es prácticamente cero.

Este hecho puede corroborarse en las Figuras 4.2 (a) y (b) en donde claramente se observa que conforme aumentamos la concentración de la especie B, la adsorción relativa, cuantificada de acuerdo a la expresión (2.1.6), aumenta, en contraparte conforme aumentamos la concentración de la especie C, la adsorción de esta especie en la interfase disminuye.

Las Figuras 4.2 (a) y (b) son evidencia cualitativa del tamaño de los picos que se pueden observar en las Figuras 4.1 (a), (b) y (c) que toman en cuenta la adsorción de moléculas en la interfase líquido-vapor de la mezcla.

En estas figuras puede de manera general observarse que colectivamente más moléculas de la especie B son adsorbidas en la interfase respecto de las moléculas de la especie C, es decir, $\Gamma_B^A > \Gamma_C^A$ y $X_B^{liq} > X_C^{liq}$. La razón para que esto ocurra es debido a la diferencia energética entre las especies presentes en la mezcla: $\epsilon_B > \epsilon_C$. Para esta mezcla los tamaños moleculares de las especies B y C son iguales.

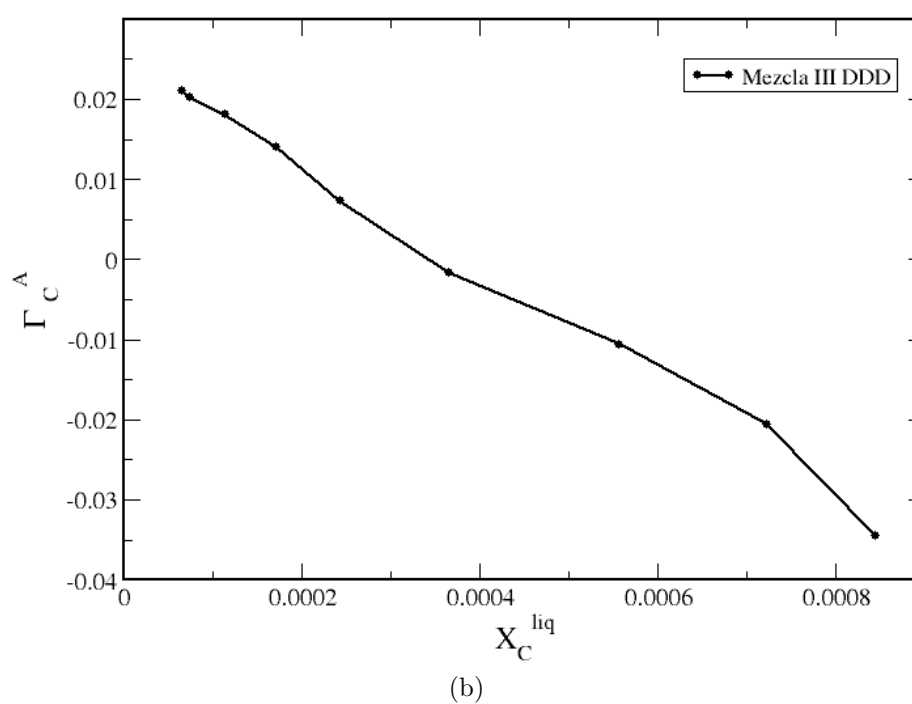
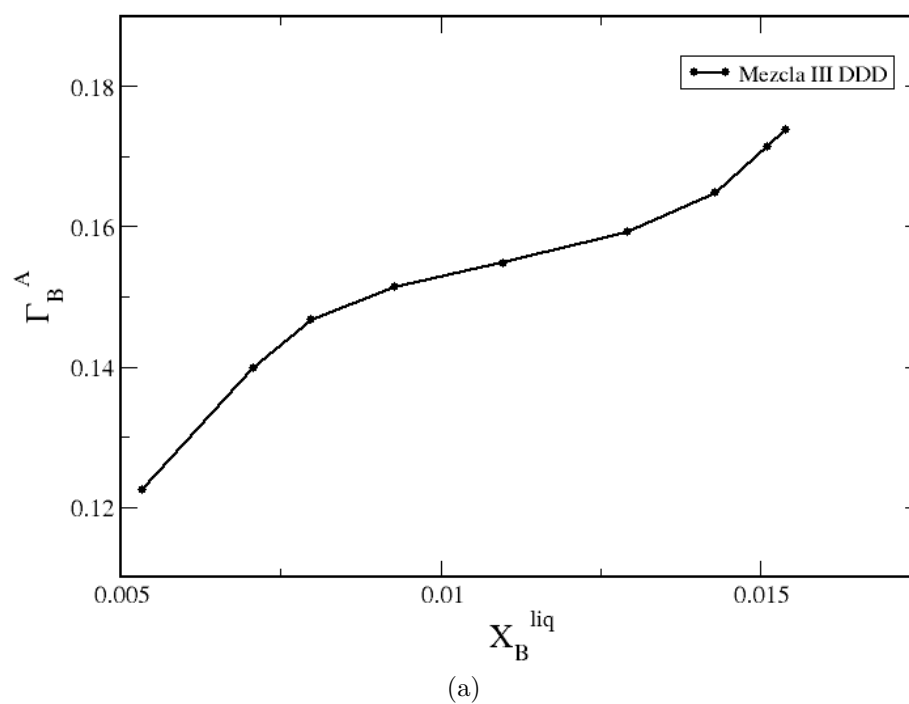


Figura 4.2: Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD.

El segundo caso que analizamos fue cuando las tres especies en la mezcla son suave (SSS), de nuevo la concentración de las mismas fue variada de acuerdo a la Tabla 3.4.1. En la Figura 4.3 podemos observar los perfiles de la densidad en donde puede notarse que al aumentar la concentración de la especie B, un mayor número de éstas moléculas se adsorben en la interfase, lo cual no ocurre con la especie C, las cuales se adsorben menos conforme la concentración de éstas aumenta en la mezcla; este último hecho puede notarse en el perfil de densidades de la Figura 4.3 (c), en la cual los picos característicos de la adsorción relativa no aparecen e incluso la densidad de moléculas de esta especie en el líquido prácticamente es cero. Es importante notar que en estos dos casos (DDD y SSS) las moléculas son adsorbidas por dentro de la interfase.

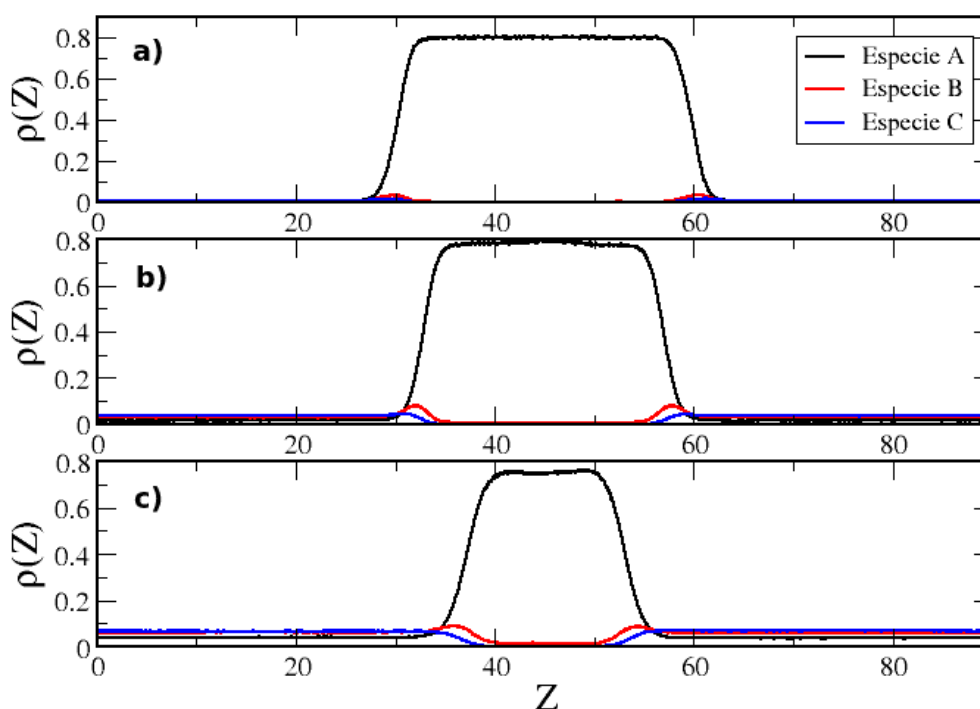


Figura 4.3: Perfiles de la densidad para la mezcla III y la combinación de moléculas SSS para las concentraciones a) $N_A = 2400$, $N_B = N_C = 50$, b) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, c) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$.

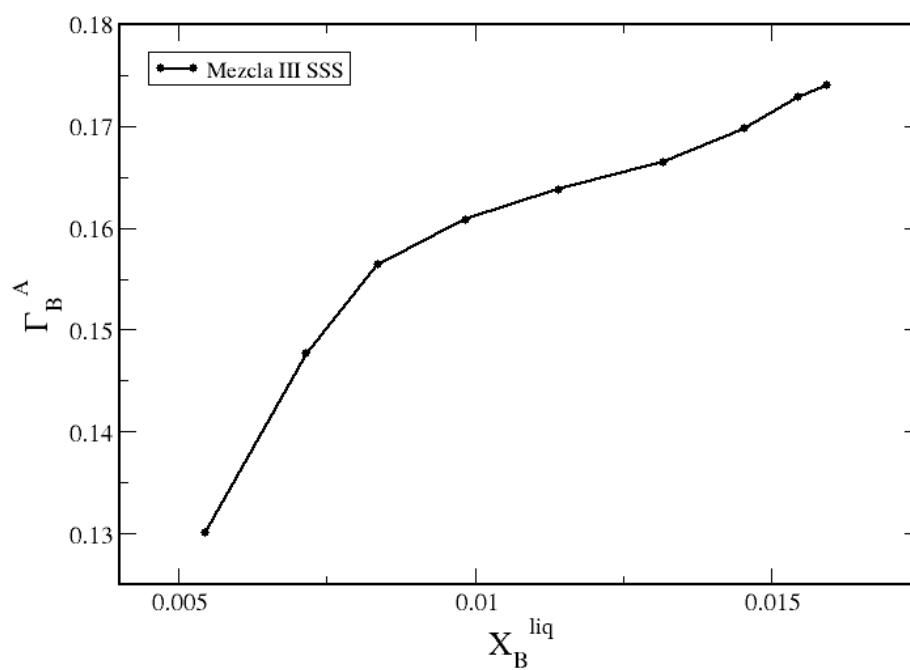
En la Figura 4.4, se puede cuantificar el cambio de la adsorción relativa de las especies B y C en la mezcla conforme variamos la concentración de las mismas. Conforme la concentración de la especie B aumenta, la adsorción relativa de esta especie en la interfase también lo hace, en contraparte, con-

forme la adsorción de la especie C aumenta, la adsorción relativa de ésta disminuye, es decir, $\Gamma_B^A > \Gamma_C^A$ y $X_B^{liq} > X_C^{liq}$. De nuevo la explicación de este hecho encuentra su origen en el valor de la energía de atracción de las especies presentes en la mezcla: $\epsilon_B > \epsilon_C$.

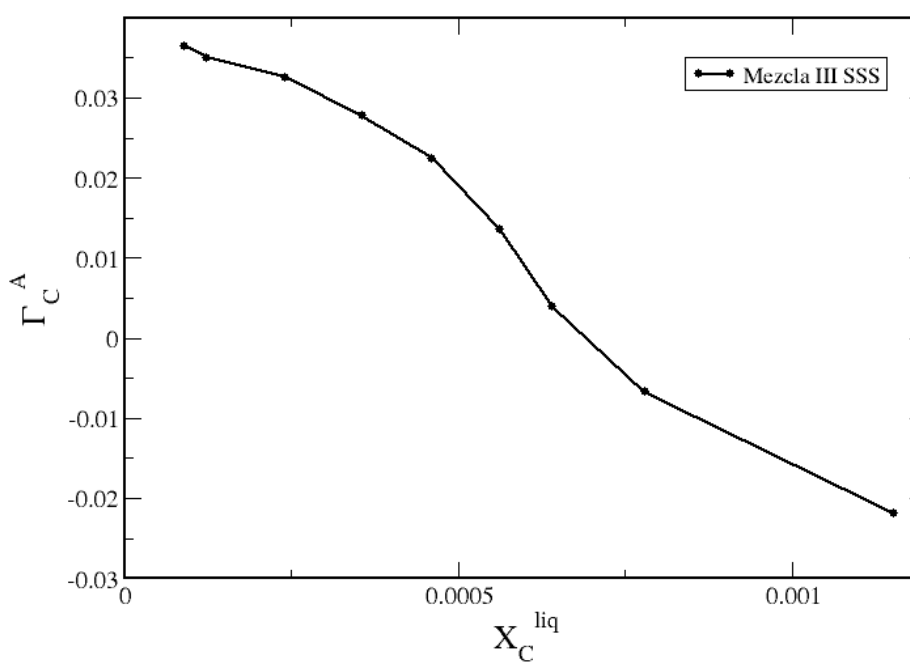
El comportamiento cualitativo de los perfiles de densidad y en consecuencia de la adsorción relativa para los caso DSD y SDS son análogos a los discutidos hasta ahora, variando solamente cuantitativamente el valor de adsorción de la especie B y C en la interfase.

Ahora analizaremos el comportamiento de la adsorción relativa para las diferentes combinaciones de dureza/suavidad exploradas en el presente trabajo: DDD, SSS, DSD y SDS. En la Figura 4.5 (a) puede observarse que moléculas suaves claramente se adsorben más que moléculas duras en la interface aún cuando éstas se entrecruzan en $X_B^{liq} = 0.015$ aproximadamente. Esto ocurre pues moléculas suaves se pueden empacar en mayor proporción respecto de moléculas duras. Para el caso de la mezcla duras-suaves-duras (DSD), ésta muestra una mayor adsorción relativa respecto de la mezcla suave-dura-suave (SDS). Para este caso notese que estamos analizando el comportamiento de la adsorción relativa con respecto a la concentración en el líquido de la segunda especie, de modo que en la combinación DSD y SDS, la segunda especie sigue siendo entre moléculas suaves y duras, donde como ya se menciono las primeras se empaquetan en mayor proporción y por tanto tendrán una mayor adsorción relativa, hecho que se puede observar en la misma figura.

En contraparte, la Figura 4.5 (b) compara cualitativamente el cambio de la adsorción relativa de la especie C en la interfase cuando aumentamos la concentración de la misma en el líquido para los mismos casos: DDD, SSS, DSD, SDS. De nuevo, la mezcla de moléculas suaves se adsorbe más respecto de mezclas conformadas por moléculas duras. En la misma figura puede observarse que $\Gamma_{SDS} > \Gamma_{DSD}$, para este caso es la naturaleza de la tercer especie quien dicta este hecho. Comparando las Figuras 4.5(a) y (b) se puede observar además que conforme la adsorción relativa de moléculas de la especie B en la mezcla aumenta la adsorción relativa de moléculas de la especie C disminuye.

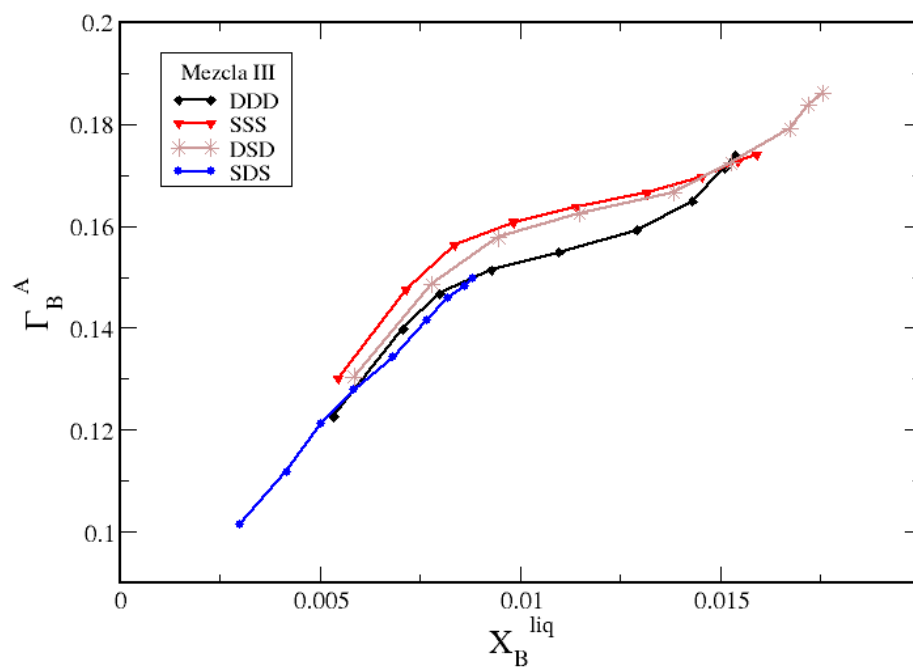


(a)

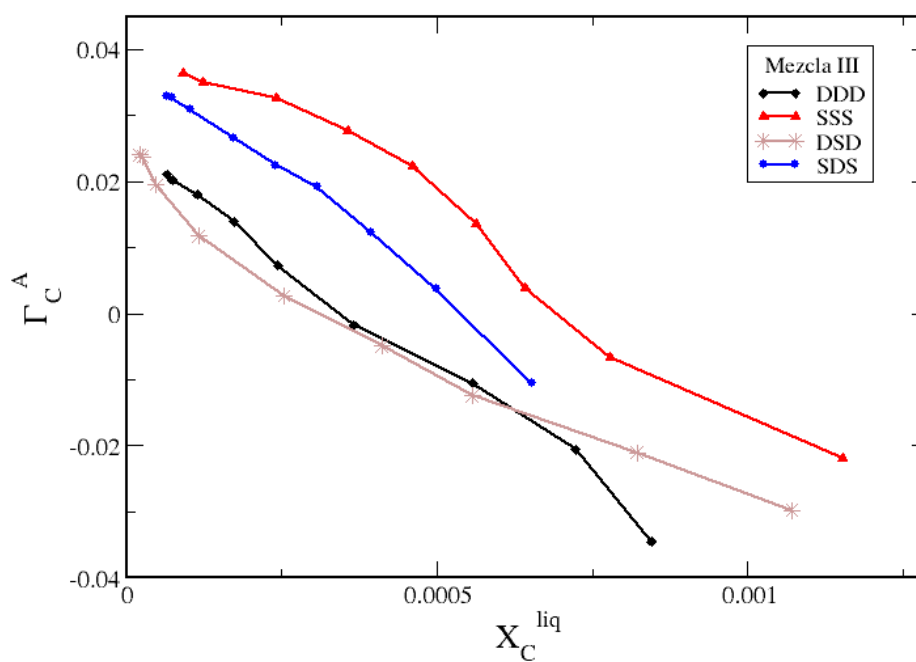


(b)

Figura 4.4: Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas SSS.



(a)



(b)

Figura 4.5: Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.

4.2. Efectos de dureza/suavidad sobre la presión de vapor

Para analizar el efecto de la dureza/suavidad de las moléculas sobre la presión de vapor haremos referencia nuevamente a la mezcla III que hemos utilizado ya en la sección 4.1. En las Figuras 4.6 (a) y (b) mostramos el comportamiento de la presión de vapor como función de la concentración de la especie B y C en el líquido respectivamente.

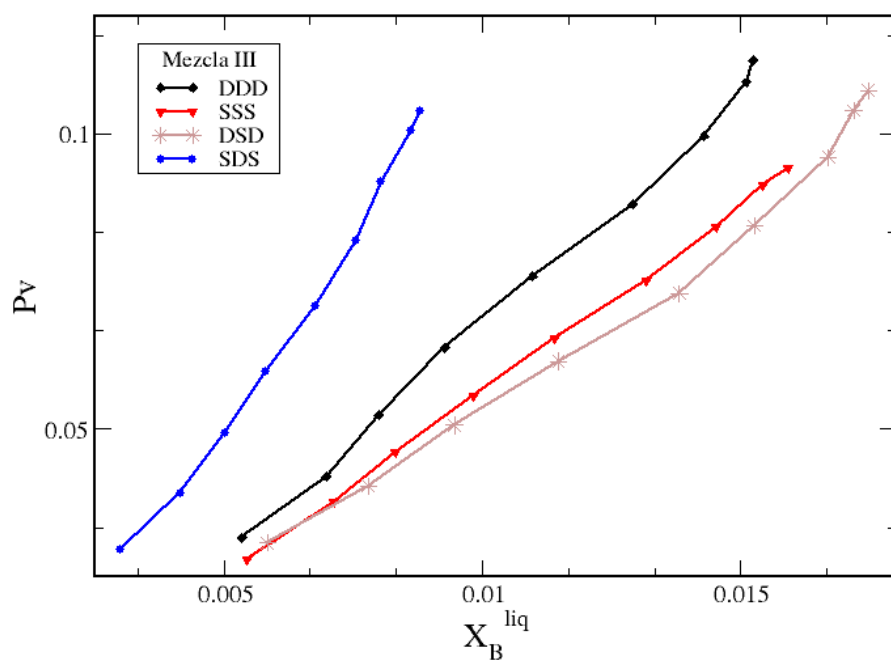
En la Figura 4.6 (a) puede observarse claramente que la presión de vapor para la combinación de moléculas duras es mayor que para moléculas suaves lo cual es congruente pues como se vio en la sección anterior moléculas duras se adsorben menos y por tanto se volatizan más produciendo de este modo una presión de vapor más grande, es decir, conforme la adsorción es menor la presión de vapor aumenta.

Para el caso de la comparación entre las mezclas SDS y DSD no debemos de perder de vista que estamos analizando, en la Figura 4.6 (a) el comportamiento de la presión de vapor como función de la concentración de la segunda especie en el líquido, de modo que es la dureza/suavidad de la segunda especie quien dicta este comportamiento y que es congruente con el hecho que $\Gamma_{DSD} > \Gamma_{SDS}$ observada en la sección anterior. De acuerdo con este argumento podemos ver de la misma figura que

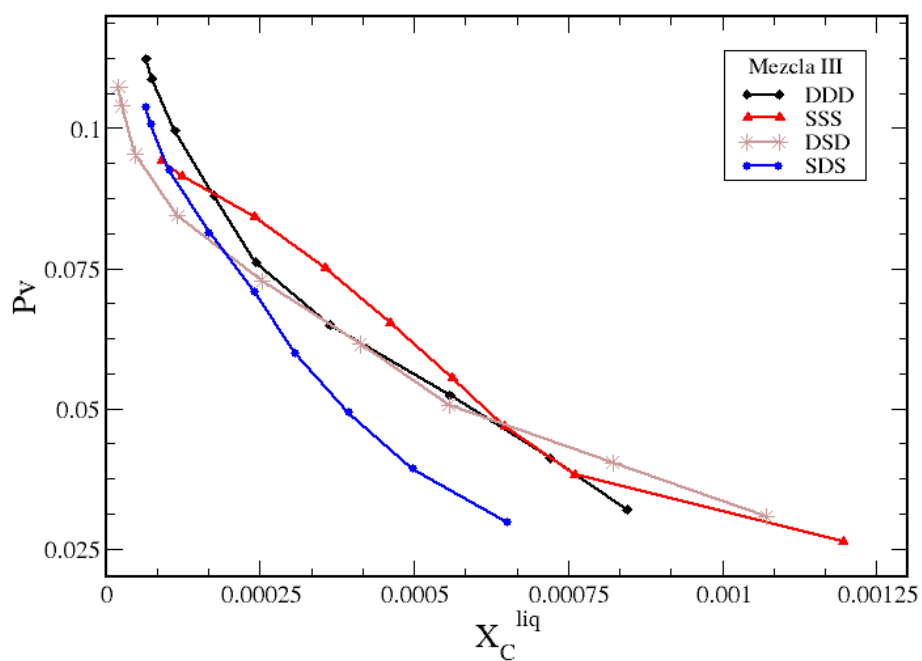
$$P_{V_{DDD}} > P_{V_{SSS}} \text{ y que } P_{V_{SDS}} > P_{V_{DSD}}$$

En este caso es claro que $P_{V_{SDS}} > P_{V_{DSD}}$, no debemos dejar de lado lo discutido en la sección 4.1, donde $\Gamma_{DSD} > \Gamma_{SDS}$ que de acuerdo al argumento que hemos discutido en esta sección ocurre que moléculas suaves para la especie B (DSD) se adsorben en mayor cantidad que las duras para la especie B (SDS), lo cual es congruente con lo discutido hasta ahora.

En la Figura 4.6 (b) la concentración de las moléculas de la especie C en el líquido es tan pequeña que es difícil discriminar un comportamiento sistemático para la presión de vapor como función de X_C^{liq} . Sin embargo, se puede discriminar que $P_{V_{DDD}} > P_{V_{SDS}}$ y que $P_{V_{DSD}} > P_{V_{SDS}}$, lo cual concuerda con lo discutido hasta ahora, moléculas suaves se adsorben en mayor proporción en la interfase y por tanto volatizan menos, produciendo de este modo una presión de vapor menor respecto moléculas duras, para este caso es la tercer especie la que dicta el comportamiento entre las mezclas DSD y SDS en la Figura 4.6 (b).



(a)



(b)

Figura 4.6: Presión de vapor vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.

4.3. Efectos de dureza/suavidad sobre la tensión superficial

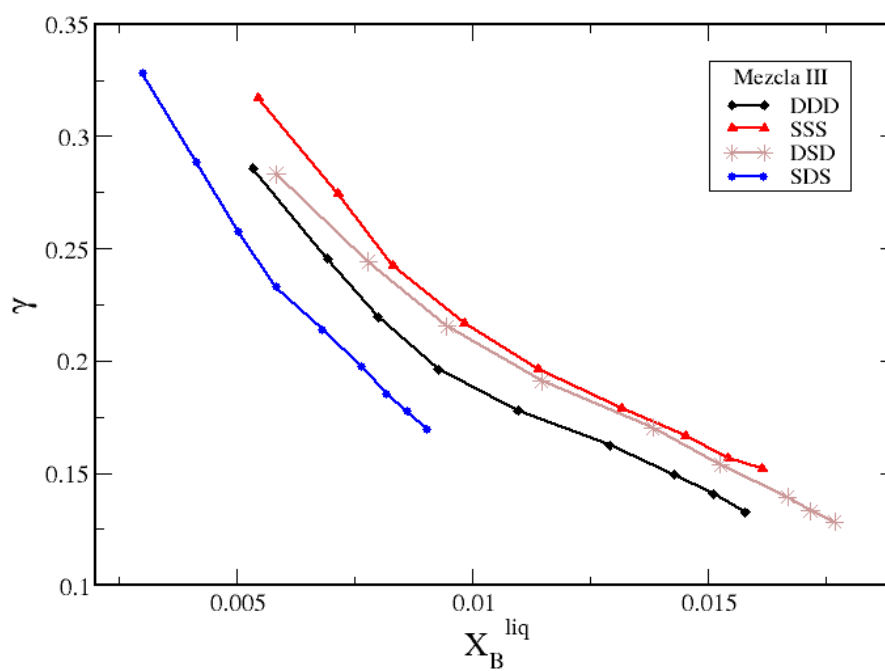
Para estudiar el efecto de la dureza/suavidad sobre la tensión superficial, de nuevo hacemos referencia a la mezcla III que hemos estudiado en secciones anteriores. En las Figuras 4.7 (a) y (b) mostramos el comportamiento de la tensión superficial como función de la concentración de la especie B y C en el líquido respectivamente.

En la Figura 4.7 (a) es claro que la tensión superficial de moléculas suaves es mayor que la de moléculas duras, de nuevo esto es congruente con el hecho de que moléculas suaves de la especie B se adsorben en mayor proporción en la interfase respecto de moléculas duras, es decir

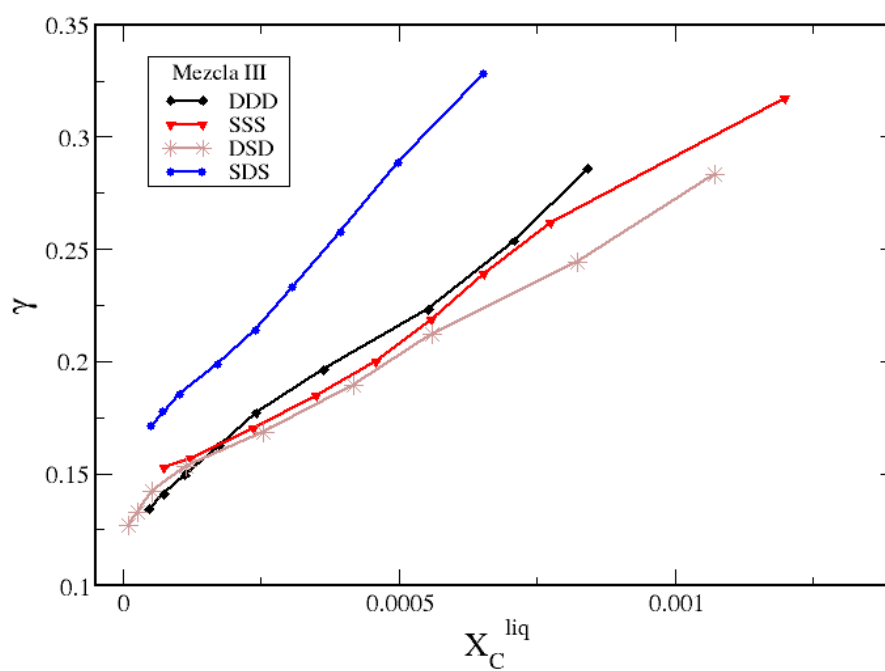
$$ST_{SSS} > ST_{DDD} \text{ y } ST_{DSD} > ST_{SDS}$$

Este comportamiento esta en perfecta concordancia con el hecho de que $\Gamma_{SSS} > \Gamma_{DDD}$ y $\Gamma_{DSD} > \Gamma_{SDS}$, resultados obtenido en secciones anteriores.

En el caso de la Figura 4.7 (b), la concentración tan pequeña de la especie C en el líquido no permite hacer una discriminación clara del comportamiento de la tensión superficial para las mezclas SSS y DDD, sin embargo, es claro de la misma figura que $ST_{SDS} > ST_{DSD}$, lo cual concuerda con lo discutido en las secciones anteriores.



(a)



(b)

Figura 4.7: Tensión superficial vs concentración de la especie B y C en el líquido para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.

Finalmente en la Figura 4.8 mostramos el comportamiento de la presión de vapor vs la tensión superficial, en donde claramente $P_V(DDD) > P_V(SSS)$ y $P_V(DSD) > P_V(SDS)$ viendo la figura de arriba hacia abajo, para el comportamiento de la tensión superficial, en la misma figura se puede discriminar claramente que $ST_{SSS} > ST_{DDD}$ y $ST_{SDS} > ST_{DSD}$ viendo la figura de derecha a izquierda. El cambio sistemático de la presión de vapor con la tensión superficial es congruente con el hecho de que conforme aumenta la tensión superficial las moléculas volatizan menos y por tanto su presión de vapor disminuye.

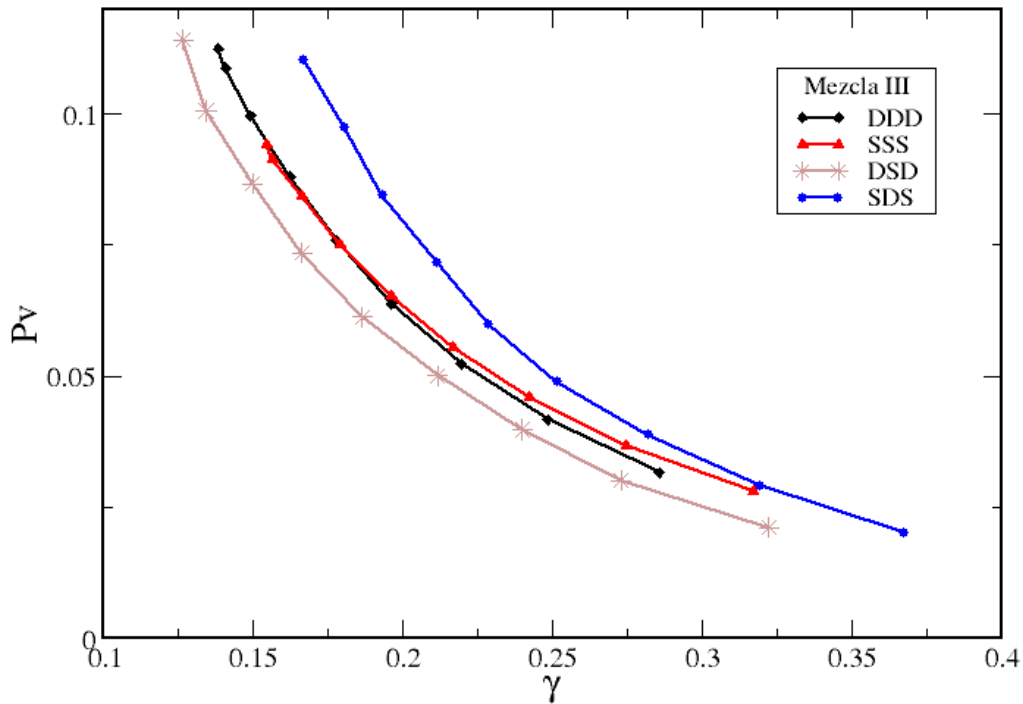


Figura 4.8: Presión de vapor vs tensión superficial para la mezcla III y la combinación de moléculas DDD, SSS, DSD y SDS.

4.4. Efectos entrópicos sobre la adsorción relativa

En esta sección mostramos el efecto de variar el tamaño molecular de las especies presentes en la mezcla sobre la adsorción relativa. Para ello hacemos un análisis de los resultados de simulación para las mezclas IV y V (DDD ambas) en donde básicamente el tamaño de la tercera especie fue modificado.

En las Figuras 4.9 (a) y (b) presentamos los perfiles de la densidad para la mezcla IV y V respectivamente, en donde se puede observar la adsorción relativa de la especie B y C sobre la interfase. En las Figuras se muestran dos concentraciones: (i) $N_A=2000$ y $N_B = N_C =250$, (ii) $N_A=1500$ moléculas, $N_B =N_C= 500$ moléculas.

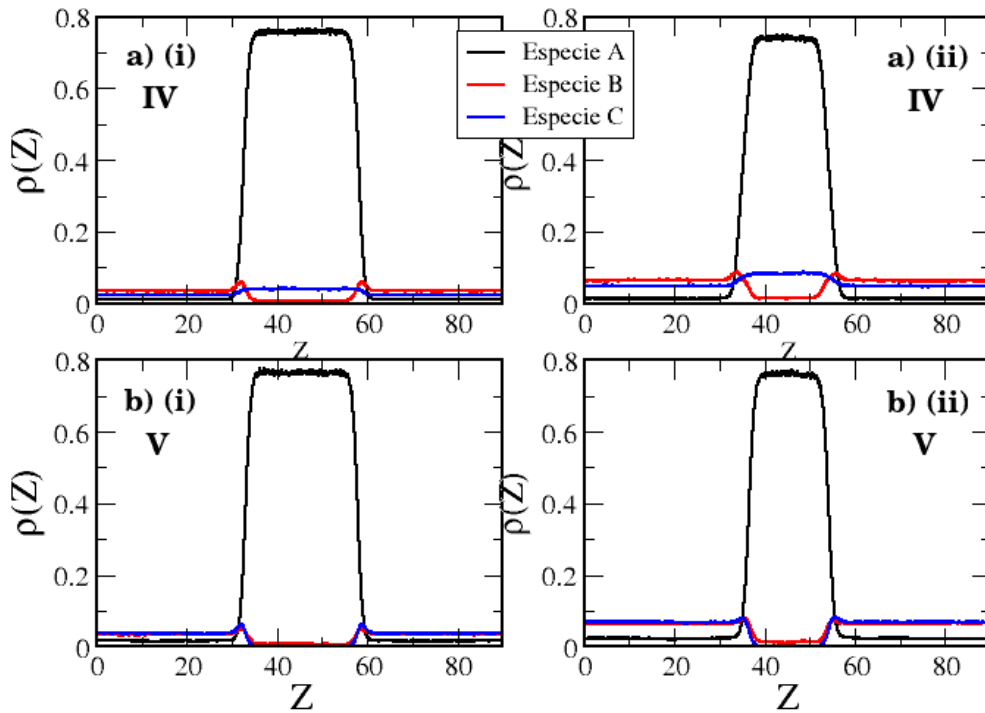


Figura 4.9: Perfiles de la densidad para las mezclas IV y V y la combinación de mezclas DDD para las concentraciones a) (i) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, a) (ii) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$, b) (i) $N_A = 2000$, $N_B = N_C = 250$, b) (ii) $N_A = 1500$, $N_B = N_C = 500$.

Un primer análisis para estudiar los efectos entrópicos sobre la adsorción re-

lativa para las mezclas IV y V de manera independiente fue hecho. Para la mezcla IV, en las Figuras 4.9 (a) (i) y (ii), aparentemente moléculas de la especie B (más grandes) se adsorben más en la interfase respecto de moléculas de la especie C. En contraparte para la mezcla V, Figura 4.9 (b) (i) y (ii) a simple vista no es claro que especie se adsorbe más en la interfase pues las figuras muestran un comportamiento cualitativamente similar.

En las Figuras 4.10 (a), (b),(c) y (d) se muestra la adsorción relativa de la especie B y C en la interfase para las mezclas IV y V respectivamente: (Γ_B^A y Γ_C^A).

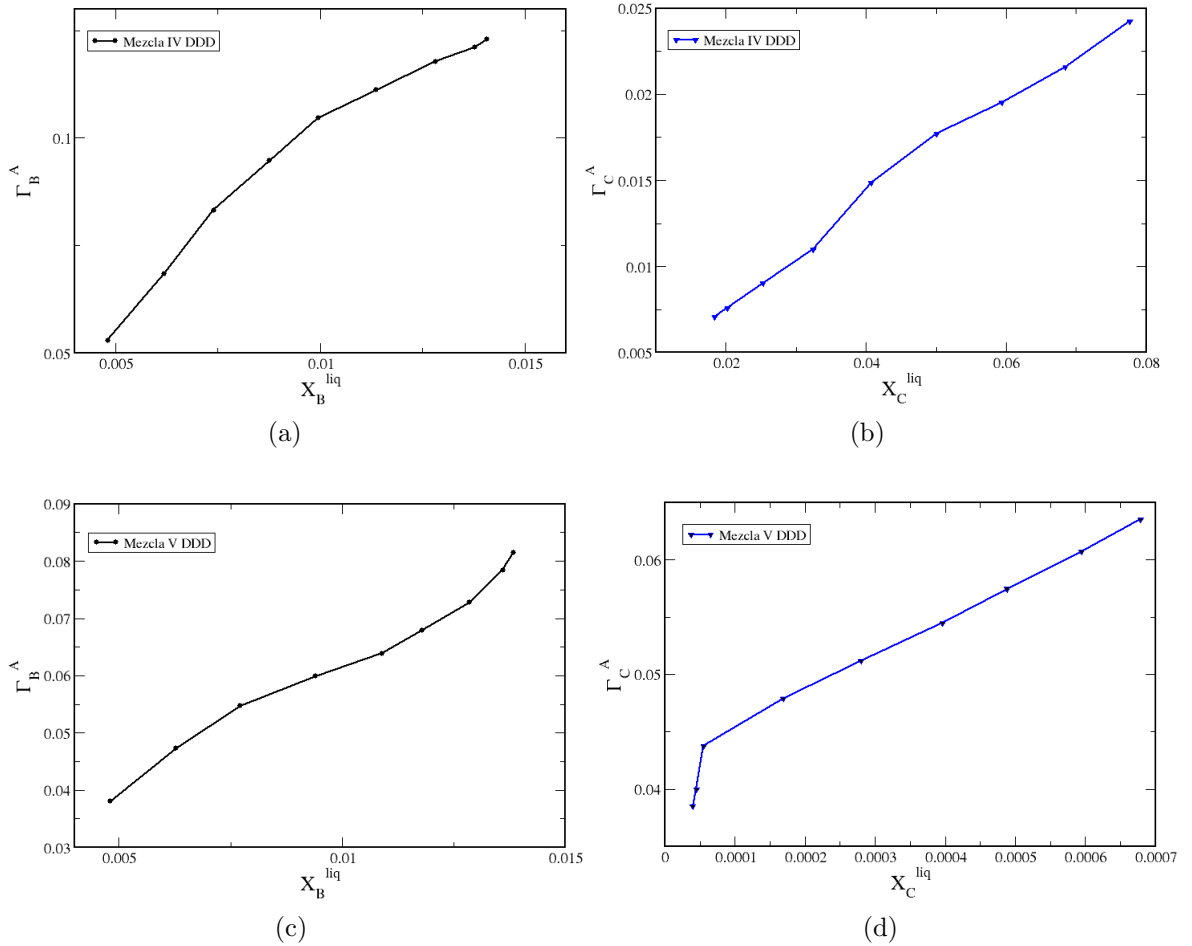


Figura 4.10: Adsorción relativa vs concentración del la especie B y C en el líquido para las mezclas IV y V.

El hecho de que aparentemente moléculas de la especie B se adsorban más que las de C en la mezcla IV puede corroborarse para diferentes concentraciones en la Figura 4.10 (a) y (b), en donde claramente la adsorción relativa de la especie B sobre A es mayor que la de C sobre A, es decir,

$$\Gamma_B^A(IV) > \Gamma_C^A(IV)$$

En contraparte, en la Figura 4.10 (c) y (d) para la mezcla V ambas especies se adsorben conforme aumenta el número de moléculas de B y C, aunque cualitativamente se sigue adsorbiendo en mayor cantidad la especie más grande, es decir,

$$\Gamma_C^A(V) > \Gamma_B^A(V)$$

Es importante hacer la anotación que este hecho ocurre en un intervalo de concentración de la especie C en el líquido mucho muy pequeña: $X_C^{liq} \approx 0.0007$.

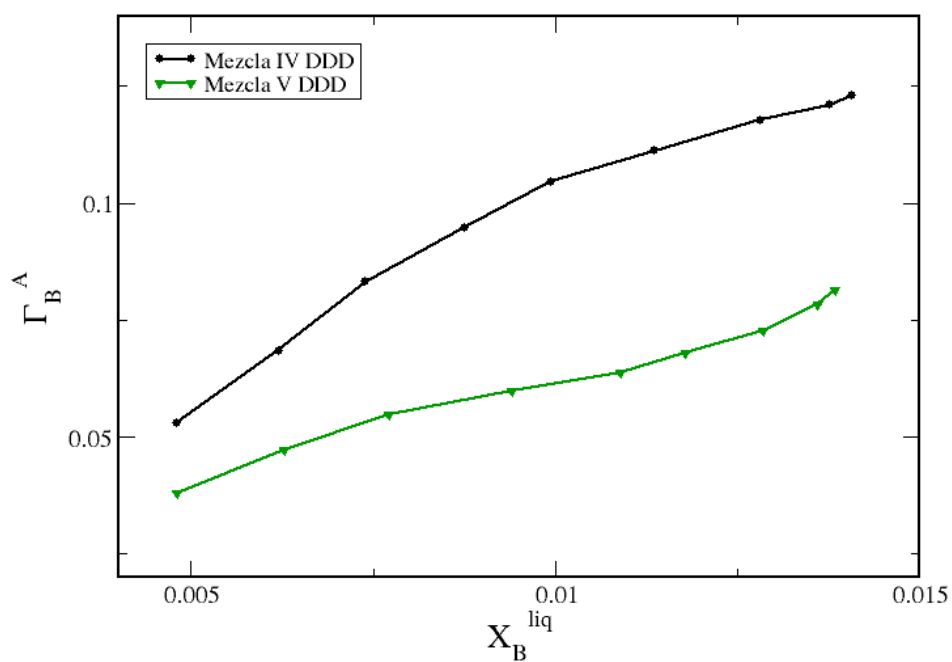
En otras palabras, cuando se analiza el comportamiento de la adsorción relativa como función de la concentración de las especies presentes en la mezcla de manera independiente y en donde las energías de las especies que se adsorben en la interfase son iguales, las especies de mayor tamaño será la que se adsorberá en mayor proporción.

Un segundo análisis se puede hacer comparando las propiedades interfaciales ahora entre las mezclas IV y V, es decir, dos mezclas ternarias, en donde el tamaño de la segunda especie entre ellas es igual y solo varía el tamaño de la tercer especie: $\sigma(V) = 3\sigma(IV)$.

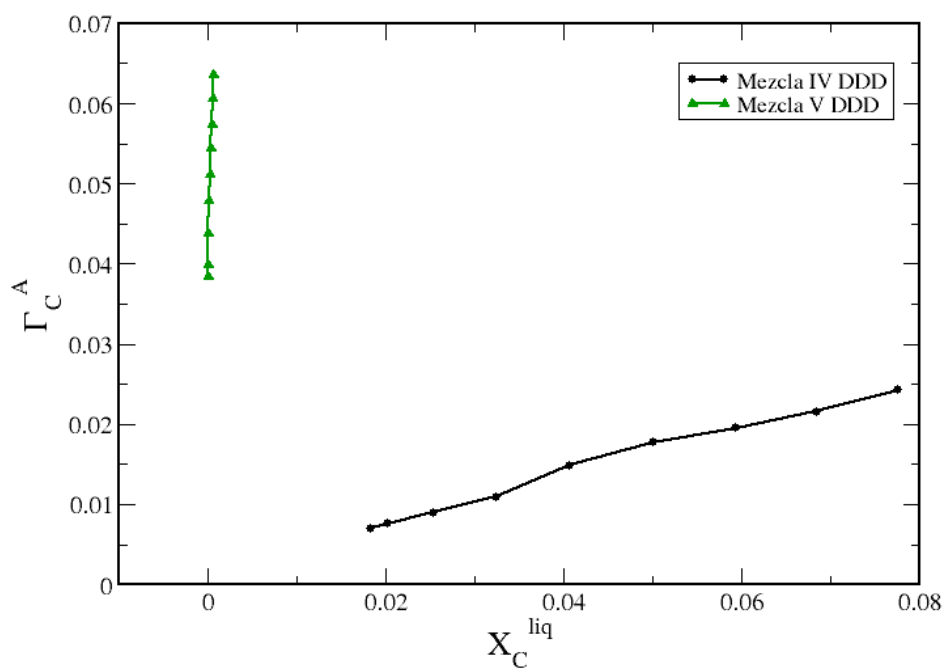
Caundo comparamos la mezcla IV y V vemos de las Figuras 4.11 (a) y (b) que:

$$\Gamma_B^A(IV) > \Gamma_B^A(V) \dots \dots (a)$$

$$\Gamma_C^A(V) > \Gamma_C^A(IV) \dots \dots (b)$$



(a)



(b)

Figura 4.11: Adsorción relativa vs concentración de las especies B y C en el líquido para la mezcla IV y V y la combinación de moléculas DDD.

La aseveración (b) encuentra su origen, como se ha mencionado ya, en el hecho de que moléculas más grandes, cuando se les analiza de manera independiente en la concentración, se adsorben en mayor cantidad en la interfase, aunque ello ocurre en un intervalo de concentración de la especie C para la mezcla V prácticamente cero.

Entonces si se adsorben más moléculas de la especie C en A para el caso V, necesariamente se tendrán que adsorber menos moléculas de la especie B de la misma mezcla en la interfase, pero no solo eso, este hecho da como resultado además una menor adsorción relativa como función de X_B^{liq} de la mezcla V respecto de la IV en la Figura 4.11 (a), lo cual da cuenta de la aseveración (a). También es importante observar, cuando se comparan las Figuras 4.11 (a) y (b) que $\Gamma_B^A(IV) > \Gamma_C^A(IV)$, ello ocurre pues aunque el número de moléculas de ambas especies en la mezcla es la misma, al ser las de la especie B de mayor tamaño, éstas se adsorben en mayor cantidad en la interfase dejando pocas de ellas en el líquido, es decir, como

$$\sigma_B(IV) > \sigma_C(IV) \Rightarrow \Gamma_B^A(IV) > \Gamma_C^A(IV)$$

por tanto

$$X_B^{liq}(IV) < X_C^{liq}(IV)$$

En contraparte para la mezcla V, el tamaño molecular de la especie C es mayor que el de la B, en consecuencia la especie C se adsorbe más que la B en la interfase dejando pocas de ellas en la fase del líquido, es decir, como

$$\sigma_C(V) > \sigma_B(V) \Rightarrow \Gamma_C^A(V) > \Gamma_B^A(V)$$

por tanto

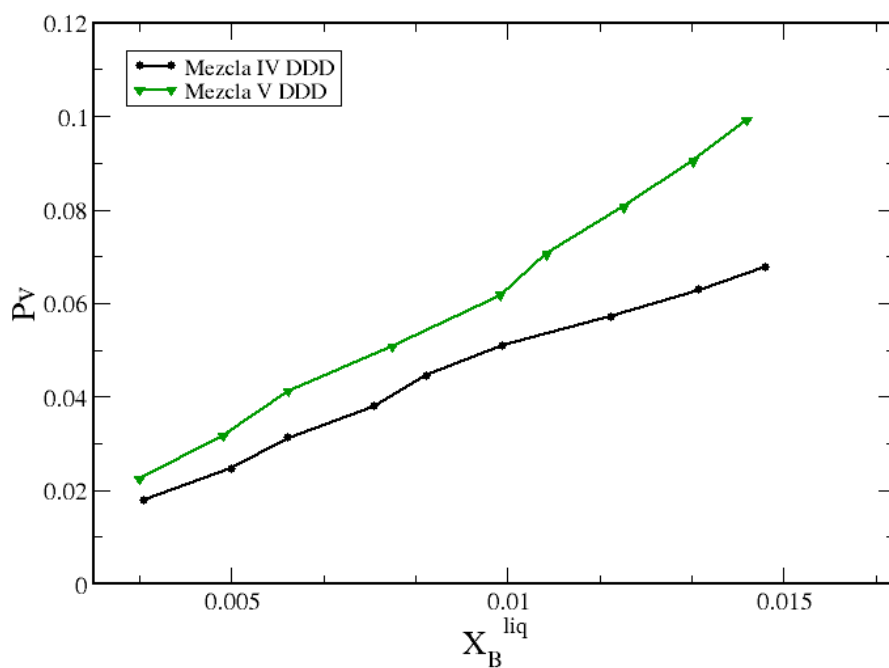
$$X_C^{liq}(V) < X_B^{liq}(V).$$

4.5. Efectos entrópicos sobre la presión de vapor

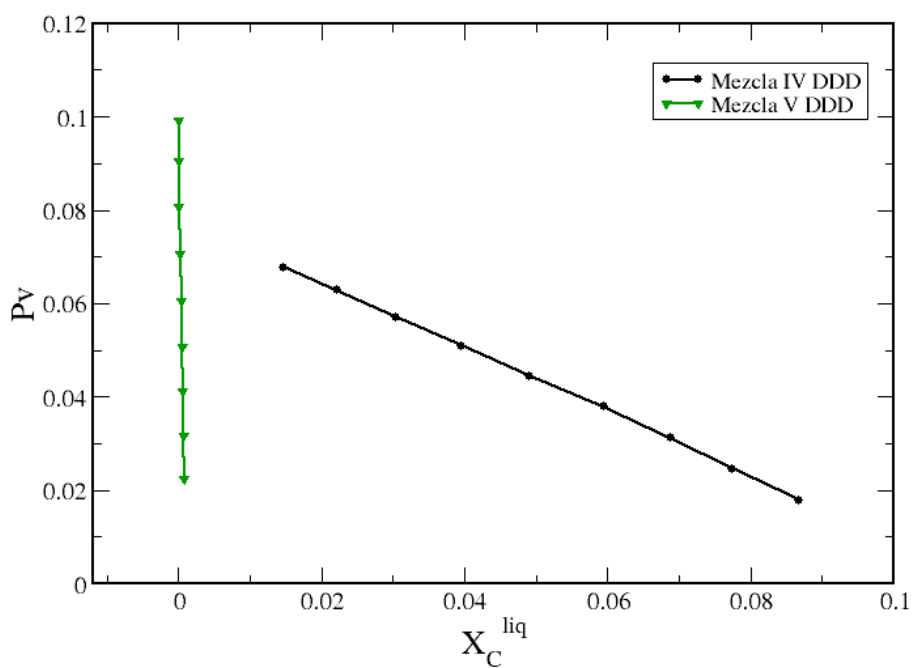
Para el estudio del efecto entrópico de las moléculas sobre la presión de vapor, en las Figuras 4.12 (a) y (b) mostramos el comportamiento de la presión de vapor como función de la concentración de moléculas de la especie B y C en el líquido para las mezclas IV y V (DDD), en donde como se ha mencionado en secciones anteriores el tamaño molecular de la tercer especie es más grande en una mezcla respecto de la otra: $\sigma_C(V) = 3\sigma_B(IV)$.

En la Figura 4.12 (a) y (b) es claro que $P_V(V) > P_V(IV)$ lo cual es congruente con el hecho de que moléculas de mayor tamaño se adsorben más en la interfase cuando se les analiza de manera independiente como función de la concentración en el líquido. Si se adsorben más moléculas de la especie C en A para la mezcla V respecto de la IV, necesariamente se adsorberán menos moléculas de la especie B en A para la misma comparación, y entonces $\Gamma_B^A(V) < \Gamma_B^A(IV)$, lo cual implica que moléculas de la especie B para la mezcla V volatizan más que moléculas de la misma especie para la mezcla IV y por tanto $P_V(V) > P_V(IV)$ como función de X_B^{liq} .

En la Figura 4.12 (b) la concentración de moléculas de la especie C en el líquido para la mezcla V es tan pequeña que es difícil discriminar el comportamiento de la presión de vapor como función de X_C^{liq} , pero el comportamiento de $P_V(IV)$ como función de X_C^{liq} es correcto, ya que conforme la presión de vapor de la especie B para la mezcla IV ($P_V(IV)$ como función de X_B^{liq}) aumenta, necesariamente $P_V(IV)$ como función de X_C^{liq} tiene que disminuir.



(a)



(b)

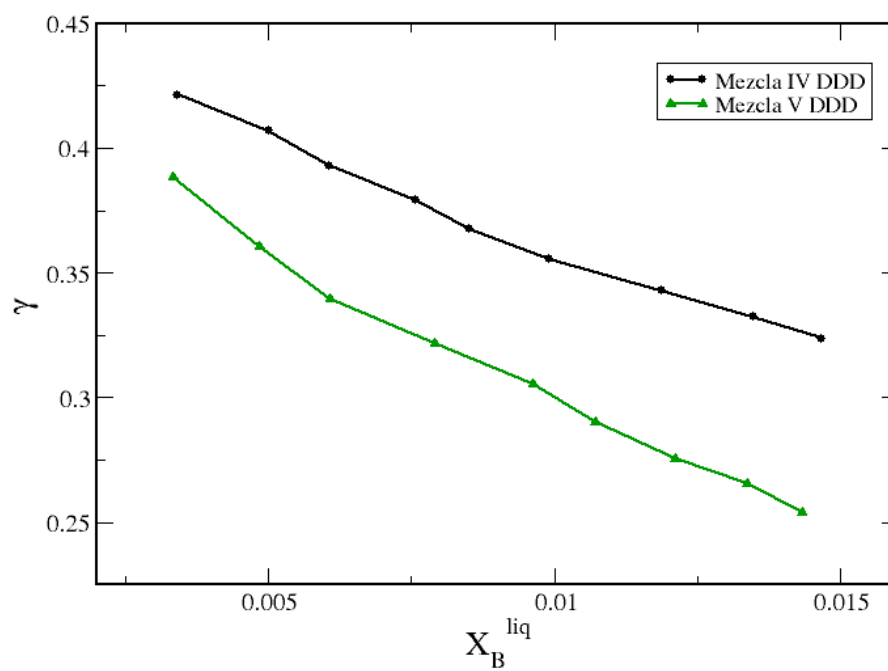
Figura 4.12: Presión de vapor vs concentración de las especies B y C en el líquido para las mezclas IV y V.

4.6. Efectos entrópicos sobre la tensión superficial

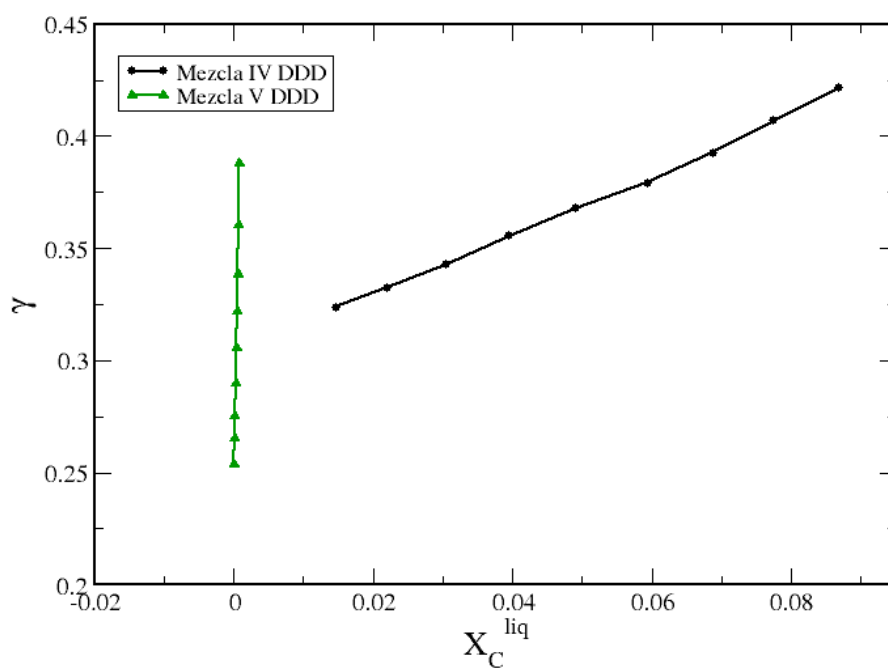
En las Figuras 4.13 (a) y (b) mostramos el comportamiento de la tensión superficial como función de la concentración de moléculas de la segunda y tercer especie en el líquido.

En la Figura 4.13(a) se puede observar claramente que $ST(IV) > ST(V)$ lo cual es congruente con el hecho de que moléculas de la especie B en A se adsorben en mayor proporción para la mezcla IV que para la mezcla V ($\Gamma_B^A(IV) > \Gamma_B^A(V)$).

De nuevo, la poca concentración de moléculas de la especie C de la mezcla V en el líquido no permite hacer un análisis para la tensión superficial como función de X_C^{liq} análogo al hecho cuando se le analizó como función de X_B^{liq} . Sin embargo, el comportamiento cualitativo de $ST(IV)^C$ es correcto ya que conforme la tensión superficial de moléculas de la especie B ($ST(IV)^B$) disminuye, necesariamente $ST(IV)^C$ tiene que aumentar.



(a)



(b)

Figura 4.13: Tensión superficial vs concentración de B y C en el líquido para las mezclas IV y V y la combinación de moléculas DDD.

Finalmente la Figura 4.14 muestra el comportamiento de la presión de vapor como función de la tensión superficial, donde se puede observar de manera colectiva que moléculas pequeñas son las que se adsorben en mayor proporción en la interfase: $ST(IV) > ST(V)$ (viendo la figura de izquierda a derecha) y por lo tanto moléculas grandes volatizan más, es por ello que tienen una presión de vapor más alta: $P_V(V) > P_V(IV)$ (viendo la figura de arriba hacia abajo). Es importante resaltar que en esta figura estamos analizando el comportamiento de las propiedades interfaciales de la mezcla de manera colectiva, a diferencia de las secciones anteriores, en donde el estudio de las propiedades interfaciales se hizo de manera separada como función de X_B^{liq} y X_C^{liq} .

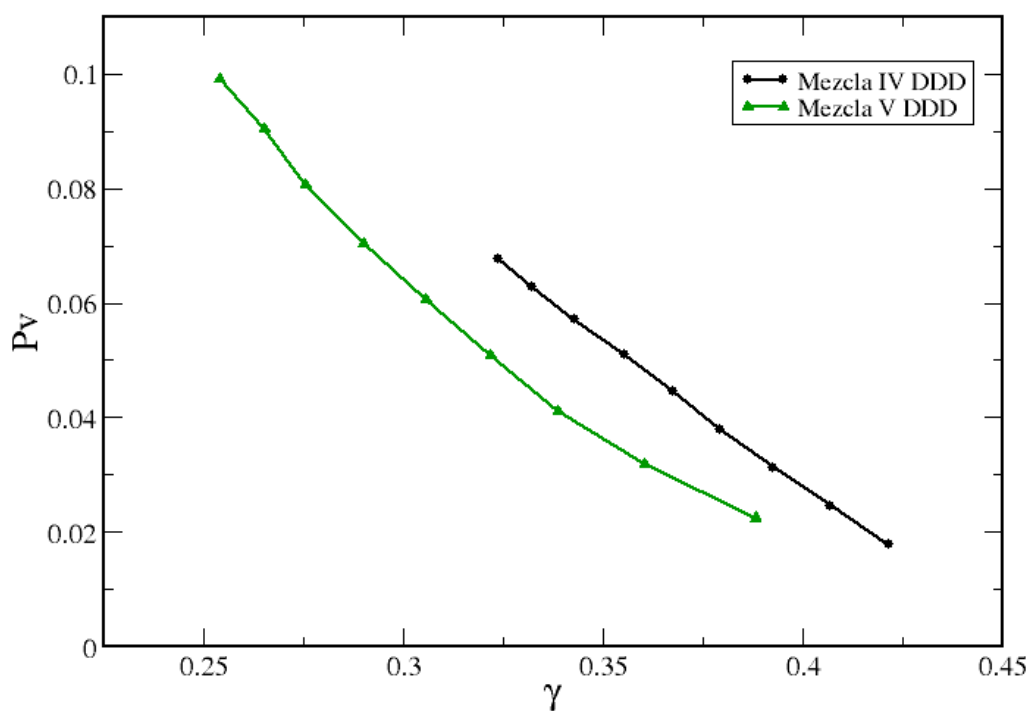


Figura 4.14: Presión de vapor vs tensión superficial para las mezclas IV y V y la combinación de moléculas DDD.

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo se desarrollaron simulaciones numéricas del tipo Dinámica Molecular en el ensamble canónico para estudiar el efecto de la dureza/suavidad y el tamaño molecular sobre propiedades interfaciales tales como la adsorción relativa, la presión de vapor y la tensión superficial en una mezcla ternaria. Para el estudio de la dureza/suavidad se consideró la combinación de moléculas: DDD, DSD, SDS y SSS para una mezcla en donde las especies que se adsorben en la interfase tienen diferente energía atractiva y mismo tamaño molecular entre ellas. El grado de dureza/suavidad fue modificado en la ley de potencias que aparece en la interacción molecular que fue utilizado en la presente investigación.

De acuerdo al análisis hecho se encontró que la adsorción relativa de moléculas suaves es mayor que el de moléculas duras, lo cual implica que éstas últimas volatizan en mayor proporción y entonces su presión de vapor es mayor que el de moléculas suaves y en consecuencia la tensión superficial de moléculas suaves es mayor respecto de moléculas duras.

Cuando se analizó el efecto del tamaño molecular sobre las propiedades interfaciales como función de la concentración de la especie B y C en el líquido de manera separada, se encontró que la especie más grande es la que se adsorbe en mayor proporción, sin embargo, esto ocurre en un intervalo de concentración de la especie C prácticamente cero, lo cual dio como resultado en un análisis colectivo de mezclas que varían entre ellas solo en el tamaño molecular, una mayor adsorción en la interfase de moléculas pequeñas, lo cual produce una mayor volatilización de moléculas grandes, dando como resultado una presión de vapor mayor y en consecuencia una tensión superficial menor de moléculas grandes respecto de moléculas pequeñas.

Como perspectivas de este trabajo de investigación, simulaciones moleculares con un mayor número de moléculas habrá que hacer para contar con un análisis más preciso de las propiedades interfaciales analizadas. Es pertinen-

te además desarrollar un estudio sobre el efecto de la dureza/suavidad y del tamaño molecular de las especies sobre el diagrama de fases para mezclas ternarias.

Ajustes de los parámetros moleculares de la interacción habrá que hacer a fin de reproducir y predecir el comportamiento de mezclas ternarias para sustancias reales.

Bibliografía

- [1] Arthur W Adamson, Alice Petry Gast, et al. Physical chemistry of surfaces. 1967.
- [2] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Física estadística*, volume 3. Reverté, 1988.
- [3] Aleksei Nikolaevich Matveev and Consuelo Fernández Alvarez. *Física molecular*. Mir, 1987.
- [4] Carlos Felipe Mendoza. Descripción analítica de los fenómenos de sorción en el ciclo de histéresis. 1999.
- [5] Raymond Chang. *Fisicoquímica*. Editorial McGraw-Hill. Tercera Edición. México, 2008.
- [6] R Leyva Ramos, LG Velázquez Vargas, J Mendoza Barrón, and RM Guerrero Coronado. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Revista de la sociedad Química de México*, 46(2):159–166, 2002.
- [7] José Miguel Martín-Martínez et al. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones, 1990.
- [8] A Tejeda-Mansir, RM Montesinos-Cisneros, and R Guzmán. *Bioseparaciones*, volume 2. Pearson, 2011.
- [9] José R. Sánchez López Leopoldo García-Colín, Leonardo Dagdug. *Introducción a la teoría cinética*. El Colegio Nacional, 2011.
- [10] David Herrera Pérez. Estudio sistemático de la adsorción física en mezclas ternarias de fluidos modelo. 2014.

-
- [11] UF Galicia-Pimentel, D Osorio-González, and J López-Lemus. On the morse potential in liquid phase and at liquid-vapor interface. *Revista mexicana de física*, 52(5):422–428, 2006.
- [12] Torres García Gustavo. Adsorción relativa en la interfase líquido-vapor de mezclas ternarias. 2011.
- [13] Leopoldo García-Colín Scherer. *Introducción a la termodinámica clásica*. Trillas, 2005.
- [14] Bruce E Poling, John M Prausnitz, John P O’connell, et al. *The properties of gases and liquids*, volume 5. Mcgraw-hill New York, 2001.
- [15] John M Prausnitz, Rudiger N Lichtenthaler, and Edmundo Gomes de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education, 1998.
- [16] Leopoldo García-Colín Scherer. *Teoría cinética de los gases*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, 1990.
- [17] David Fairén-Jiménez. Claves de la simulación molecular para el estudio de procesos de adsorción en estructuras metal-orgánicas. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, number 3, pages 183–190. Real Sociedad Española de Química, 2010.
- [18] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation in chemical physics*, volume 397. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [20] Jerry B Marion. *Dinámica clásica de las partículas y sistemas*. Reverté, 1975.
- [21] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [22] Gonzalo Gutiérrez. Elementos de simulación computacional: Dinámica molecular y método de monte carlo. *Universias de Santiago de Chile*, 2001.
- [23] H Yildirim Erbil. *Solid and liquid interfaces*. Oxford: Blackwell, 2006.
-

-
- [24] Iván Tubert and Vicente Talanquer. Sobre adsorción. *Educación Química*, 8:4, 1997.
- [25] Kerson Huang. *Statistical mechanics*. 1963.
- [26] Mark Waldo Zemansky and Albino Yusta Almarza. *Calor y termodinámica*, volume 18. Aguilar, 1979.
- [27] Christopher G Gray, Keith E Gubbins, and Christopher G Joslin. *Theory of Molecular Fluids: Volume 2: Applications*, volume 10. Oxford University Press, 2011.
- [28] Gordon John Van Wylen, Richard Edwin Sonntag, J Gordon, and E Sonntag Richard. *Fundamentos de termodinámica*. Number 536.7. Limusa:, 1967.
- [29] Mike P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.