

00382

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

5



POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

TEORÍA MICROSCÓPICA PARA
LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES
Y TERMODINÁMICAS
Y EL COMPORTAMIENTO DE FASE DE
FLUIDOS ASOCIATIVOS CONFINADOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS (FÍSICA)
P R E S E N T A:
BEATRIZ MARCELA MILLÁN MALO

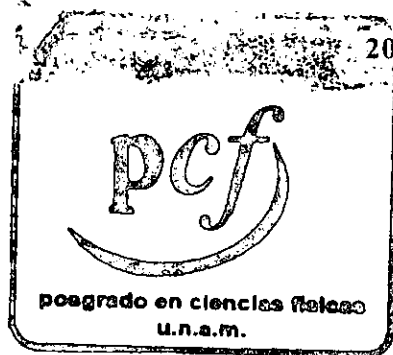
DIRECTOR DE TESIS: DR. OREST PIZIO

294128



MEXICO, D.F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A Betty y Sebastián,

a Tonio

Agradecimientos

Quisiera agradecer la dirección del Dr. Orest Pizio, por la gran dedicación y constancia (y mucha impaciencia) que me impulsaron a terminar esta tesis.

Al grupo de colaboradores con quienes trabajé durante el transcurso de la investigación: Dr. Yuriy Duda. M en C. Adrián Huerta, Dr. Pawel Bryk, Dr. Stefan Sokolowski, Dr. Andriy Trokhymchuk, Dr. Wojtek Rzyso y Dra. Bárbara Hribar.

Por otra parte, a los sinodales que leyeron el manuscrito, por las correcciones y comentarios que permitieron mejorar la versión final de la tesis, Dr. Mariano López de Haro. Dr. Víctor Romero. Dr. Marcelo Lozada. Dr. José Alejandro, Dr. Víctor Castaño y Dra. Jaqueline Quintana.

También agradezco a la personas quienes de alguna u otra forma han ayudado en mi formación académica: Dr. Juan José de Pablo, Dr. Magdaleno Medina, Dr. Rogelio Rodríguez. Fís. Claude Thions, Dr. Miguel de Icaza, Ing. Fís. Antonio Jiménez Cenicerros. M. en C. Rosa Lima. Fís. Samuel Millán, Dr. Guillermo Ramírez, Dr. Federico Jiménez, Dr. Héctor Domínguez. M. en C. Miguel Angel Ocampo y Dra. Angélica Gelover.

Agradezco al Instituto de Química por facilitarme sus instalaciones durante el desarrollo de este trabajo y al CONACyT por la beca que me otorgó en los inicios de mi doctorado. También agradezco al Instituto de Física por apoyarme en mi formación académica, en especial al Dr. Octavio Novaro, al Dr. Matías Moreno y al Dr. Ángel Dacal (q.e.p.d.).

También quisiera agradecer a muchas otras personas amigos, primos y hermanos quienes siempre me han ayudado en otras labores (como cuidar niños): Paty Altuzar, Laura Jiménez. Consuelo Rallo. Laura Cenicerros, Estrella Jiménez. Miguel Corral, Patricia Millán. Luis Ruiz. Gaby Millán. Ana María Malo, Carlos Millán Terán, Coty Contreras, Carlos Millán. Susana Jiménez. Alberto Millán. Yanaltec, María Luisa Araujo y Lizette Ramírez.

Y por supuesto, a mis hijos quienes han tenido tanta paciencia y comprensión durante mi ausencia, Betty y Sebastián Jiménez Millán.

Por último agradezco a Tonio por su apoyo en todo momento.

Contenido

Introducción	1
1 Elementos de la teoría de fluidos asociativos homogéneos	5
1.1 Consideraciones generales y propiedades de fluidos asociativos	5
1.2 Elementos de la teoría de Wertheim	9
1.2.1 Modelos y descripción teórica de fluidos asociativos	9
1.2.2 Expansión diagramática en fluidos simples	14
1.2.3 Esquema general de la teoría de Wertheim	17
1.2.4 Teoría de perturbaciones termodinámicas (TPT)	20
1.2.5 Ecuaciones integrales del tipo Wertheim-Ornstein-Zernike	25
1.3 Aplicaciones	27
1.3.1 Revisión de las aplicaciones por TPT y simulaciones por computadora	27
1.3.2 Comparación de resultados teóricos con experimentos (Statistical Associating Fluid Theory - SAFT)	33
1.4 Diagramas de fase de algunos modelos de fluidos asociativos	35
2 Elementos de la teoría de fluidos asociativos no homogéneos	43
2.1 Introducción	43
2.2 Ecuaciones integrales	44
2.3 Elementos de la teoría de funcionales de la densidad para fluidos simples no homogéneos	46
2.3.1 Formalismo	46
2.3.2 Aproximaciones de densidad local y de van der Waals	49
2.3.3 Aproximación de densidad pesada	50
2.3.4 Aproximación de Tarazona (Mark II)	51
2.3.5 Otras funciones de peso	52
2.4 Aplicaciones de la teoría de funcionales de la densidad a fluidos asociativos	55
2.4.1 Teoría de Kierlik y Rosinberg	55
2.4.2 Teoría de Segura Chapman, Shukla	57
2.5 Metodología de nuestro estudio	65
2.5.1 Teoría	65
2.5.2 Estudios teóricos y comparaciones con simulaciones por computadora	70
3 Fluidos asociativos en contacto con una superficie sólida	77
3.1 Consideraciones generales	77
3.2 Análisis y discusión de resultados y conclusiones particulares	80
3.2.1 Adsorción y formación de capas	80
3.2.2 Transición de premojado	84
3.2.3 Transición de mojado	88
3.3 Conclusiones particulares	88

4	Fluido asociativo confinado en un poro cilíndrico y en un poro formado por dos superficies sólidas paralelas	95
4.1	Consideraciones generales	95
4.2	Análisis de las propiedades estructurales y termodinámicas.	96
4.2.1	Caracterización de la superficie sólida.	96
4.2.2	Adsorción y transiciones de fase en un poro cilíndrico.	99
4.2.3	Propiedades estructurales del modelo adsorbido en poros cilíndricos	104
4.2.4	Evaporación capilar en poros cilíndricos y de superficies paralelas.	106
4.2.5	Fuerza de solvatación.	106
4.3	Conclusiones particulares.	113
5	Fluido asociativo confinado en un poro formado por dos superficies paralelas energéticamente heterogéneas.	117
5.1	Consideraciones generales.	117
5.2	Análisis y discusión de resultados	118
5.2.1	Fluido fuertemente asociativo confinado en poro heterogéneo.	119
5.2.2	Fluido débilmente asociativo confinado en poro heterogéneo.	131
5.3	Conclusiones particulares.	136
6	Estudio de la región de interfase entre vapor y líquido en un fluido asociativo confinado en poros.	141
6.1	Antecedentes y aspectos generales.	141
6.2	Estudio de la interfase líquido-vapor del fluido asociativo homogéneo.	143
6.3	Estudio de la interfase líquido-vapor del fluido asociativo confinado en un poro.	148
6.3.1	Efectos de energía de asociación sobre las propiedades de la interfase. . .	164
6.4	Conclusiones particulares.	171
7	Resumen, conclusiones generales y algunas perspectivas de desarrollo	177
	Apéndice A	183
	Apéndice B	193
	Apéndice C	207
	Referencias y bibliografía	219

Resumen

Se estudian fluidos asociativos no homogéneos debido al confinamiento por una superficie sólida y en microporos de geometría simple como cilíndricos y poros formados por dos superficies paralelas. En estos modelos el potencial de interacción entre las partículas del fluido y las superficies del confinamiento depende de una sola coordenada. También analizamos el comportamiento del fluido en poros formados por dos superficies paralelas con heterogeneidad energética de sus superficies, de tal manera que el potencial de interacción entre las partículas del fluido y las superficies de confinamiento depende de dos variables. Presentamos el desarrollo teórico para investigar adsorción, propiedades estructurales y termodinámicas y transiciones de fase de primer orden de estos sistemas. La teoría es de funcionales de la densidad, la cual combina el desarrollo de Tarazona para fluidos no homogéneos no asociativos y la contribución a la energía libre debido a la asociación en el marco de la teoría de Wertheim. Los resultados principales de este estudio se enfocan en transiciones de fase de formación de capas, de premojado y mojado, de condensación y evaporación capilar, y en las propiedades de la región de la interfase entre vapor y líquido en microporos.

Abstract

Non-homogeneous associating fluids due to solid surface confinement and simple geometry micropores, such as cylindrical and slit-like pore are studied. In these models, the fluid-substrate interaction potentials are one-coordinate dependent. We also analyze fluid behavior in energetically heterogeneous slit-like pores so the fluid-substrate interaction potential is two-coordinate dependent. We present theoretical behavior for adsorption, structural properties and thermodynamics first order phase transitions of these systems. A density functional theory is used which combines Tarazona's development for non-homogeneous non-associating fluids and free energy contribution due to association embedded in Wertheim's theory. The major results of this work are focused in layering, pre-wetting and wetting transitions, capillary condensation and evaporation, and liquid-vapor interface properties in micropores.

Introducción

Esta tesis se desarrolla en el marco de la *mecánica estadística clásica en equilibrio para fluidos no homogéneos*. De acuerdo a la mecánica estadística, en cualquier problema relacionado con fluidos en equilibrio se empieza por escoger un modelo o conjunto de modelos adecuados para describir el sistema de interés. En otras palabras se formula el Hamiltoniano del sistema. Después, de acuerdo al sistema bajo estudio, se elige una herramienta metodológica, es decir, un ensamble apropiado y una técnica diseñada para describir las propiedades del modelo. Finalmente, se aplica dicha metodología al o a los modelos y se interpretan los resultados. Lo anterior representa un esquema común en el área de nuestro trabajo independientemente si se aplica teoría o simulación computacional [1-4].

La aplicación de la teoría y la simulación para el mismo modelo permite verificar la exactitud de la metodología teórica. Por otra parte, la comparación entre los resultados de la simulación por computadora y del experimento físico permite esclarecer si el modelo utilizado en la simulación refleja la realidad física.

El objetivo principal de esta tesis es contribuir al desarrollo de la teoría mecánico estadística de fluidos asociativos no homogéneos. Uno de nuestros propósitos es describir las propiedades estructurales y la termodinámica de modelos de fluidos asociativos en contacto con una superficie sólida. Por otra parte, nos interesa estudiar los modelos de fluidos asociativos en microporos formados por planos paralelos y microporos cilíndricos. Particularmente nos enfocamos en la descripción de transiciones de fase de primer orden en fluidos asociativos confinados. Una de las características de estos modelos es que sus paredes se consideran homogéneas, es decir, que se desprecia la estructura atómica particular de las superficies ó, en otras palabras, su estructura energética y geométrica detallada. También incluimos el estudio del confinamiento de un fluido asociativo en un poro formado por paredes energéticamente heterogéneas debido a que las superficies químicamente afectadas se utilizan en la actualidad en diferentes áreas de la ciencia. Por último nos interesamos en la caracterización de la región interfacial líquido-vapor de un fluido confinado en un poro de superficies paralelas.

El objeto de nuestra investigación es de interés para ciencia básica. Es bien conocido que las propiedades de fluidos asociativos homogéneos difieren en muchos aspectos de las propiedades de fluidos simples, debido a los efectos de enlaces entre moléculas [5-9]. Por otra parte debido al confinamiento de fluidos en microporos su comportamiento físico difiere del de fluidos homogéneos. La presencia de superficies sólidas en el fluido introduce fuerzas entre las partículas del fluido y las del sólido además de las fuerzas propias intermoleculares. La competencia entre estas fuerzas da lugar a interesantes cambios de fase en fluidos en presencia de sustratos sólidos. Nos abocamos a las propiedades de fluidos asociativos no homogéneos (debido al confinamiento) porque es un tema muy poco investigado. Entender su estructura, sus propiedades termodinámicas y sus transiciones de fase y compararlas con las de los fluidos no homogéneos simples, ayuda a esclarecer como afecta la presencia de los enlaces entre moléculas a dichas propiedades. Hasta la fecha este problema no se ha resuelto en la literatura científica.

El interés científico fundamental en estos cambios de fase es entender los nuevos fenómenos físicos que resultan del confinamiento. Una pregunta básica es cómo se afectan las transiciones, desde el punto de vista termodinámico y estructural, debido a las condiciones y variables de los poros (tamaño y geometría, estructura molecular de las superficies, conectividad de los microporos en su caso, etc.).

Los sistemas que analizamos en esta tesis no son sólo de interés académico, es necesario entender estos fenómenos para aplicaciones en diferentes áreas. Materiales micro y mesoporosos se usan en la industria química, catálisis, industria farmacéutica, industrias del petróleo, entre otras [9]. En este punto es indispensable subrayar que la teoría estadística de fluidos asociativos (Statistical associating fluid theory - SAFT) es muy útil y se aplica en la descripción de la ecuación de estado y otras propiedades termodinámicas para fluidos asociativos homogéneos (en bulto) [10,11].

Esta investigación la centramos en el estudio de fluidos asociativos confinados en geometrías simples, tales como poros o paredes individuales. A diferencia de este trabajo, en años anteriores, 1997-1999, hemos investigado fluidos en sistemas microporosos por medio de simulaciones por computadora [12,13], y comparado con aproximaciones teóricas con ecuaciones integrales [14]. Como un caso simple, estudiamos la partición de un fluido cuyas partículas se asocian y pueden formar dímeros a través de una membrana cristalina. La membrana se confinó dentro de un poro formado por superficies paralelas. En este sistema realizamos simulaciones Monte Carlo en el ensamble canónico y obtuvimos perfiles de densidad y la presión sobre las paredes del poro. Un resultado interesante de este estudio fue la distribución de densidad en la región lejana de la membrana, cerca de sus superficies y dentro de la membrana cristalina. Obtuvimos los coeficientes de partición, (es decir, la razón entre la densidad dentro de y fuera de ella) y las isothermas de adsorción. Observamos cómo dependen estos resultados de la energía de asociación y de la densidad del fluido. Finalmente obtuvimos los perfiles de densidad de monómeros y dímeros, y de cómo prefieren acomodarse cerca de las superficies.

Siguiendo el mismo arreglo de la membrana microporosa, realizamos otra simulación Monte Carlo de un fluido compuesto de una mezcla de dos componentes. Consideramos la membrana semipermeable, de tal forma que de la mezcla sólo una componente puede pasar a través de la membrana; de esta manera un lado de la membrana contiene las dos componentes y el otro sólo una. En esta investigación obtuvimos que la partición de las partículas depende de la concentración de cada una de ellas. Calculamos la presión osmótica a partir de los valores de contacto de los perfiles de densidad usando el teorema de contacto.

En otro trabajo, estudiamos la adsorción de esferas duras en una matriz desordenada de moléculas en forma de cadenas. Este modelo lo estudiamos por medio de simulaciones por computadora y usando ecuaciones integrales en la réplica Ornstein-Zernike. Para simular la matriz utilizamos el método Monte Carlo en el ensamble canónico con cadenas de longitud determinada. Una vez que el sistema alcanzó el equilibrio, se estudió la adsorción de esferas duras en este sistema, para lo cual se pasó al ensamble gran canónico. En teoría la matriz se constituye con una longitud promedio de cadena y después se estudia la adsorción de esferas duras. Encontramos que la teoría desarrollada concuerda bien con los resultados de las simulaciones. Entre los resultados más importantes en estos sistemas tenemos que la adsorción del fluido depende en fuerte medida de la microporosidad del sistema.

Una pregunta interesante es cómo pueden relacionarse los resultados que se obtienen de fluidos en medios microporosos con los de poros individuales. Sin embargo nuestros últimos trabajos tratan sobre este último tema y esta tesis sólo incluye los estudios relacionados a fluidos confinados en poros simples. Parte de esta investigación ya ha sido publicada y otra parte ha sido sometida a publicación. Los trabajos que ya se han publicado son el estudio de la adsorción de fluidos asociativos sobre sustratos sólidos [15], el estudio de la adsorción y transiciones de fase en poros cilíndricos y en poros formados por dos superficies sólidas paralelas

[16] y el estudio de fluidos asociativos en poros con heterogeneidad energética [17]. El trabajo sobre el estudio de la interfase líquido-vapor ha sido sometido [18]. Estos resultados pueden utilizarse de referencia para la extensión a sistemas multiporosos, pero por el momento sólo nos abocamos a los sistemas mencionados. Los antecedentes, las bases teóricas, las aplicaciones a los sistemas analizados y las conclusiones generales de la investigación los distribuímos en siete capítulos que constituyen la tesis. A continuación presentamos un panorama general del contenido de cada uno de ellos.

La justificación más explícita y profunda de las ideas brevemente expuestas en lo anterior se presenta en el **Capítulo 1**. En este capítulo discutimos qué son fluidos asociativos, en qué difieren de los fluidos simples, cuáles son los modelos adecuados para describirlos. También se mencionan las teorías de fluidos asociativos que se han desarrollado y sus resultados. Finalmente se discute cuales son las posibilidades de aplicar los resultados teóricos a los experimentos y a la práctica.

Este capítulo nos parece importante e inevitable no solamente por ser parte introductoria de la tesis sino porque no existe ningún artículo de revisión profundo y completo ni una monografía donde se discutan las propiedades de los modelos y las teorías de fluidos asociativos homogéneos [15]. Una vez presentados los antecedentes sobre los sistemas homogéneos de los fluidos asociativos de nuestro interés, procedemos a los antecedentes relacionados con los fluidos no homogéneos.

En el **Capítulo 2** se discuten brevemente las teorías mecánico estadísticas de los fluidos no homogéneos. Sin embargo, se pone mayor atención al desarrollo de las teorías de funcionales de la densidad. Nos enfocamos en la que permite agregar a la energía libre la contribución que proviene de los efectos de la formación de enlaces. Los logros y resultados de esta teoría obtenidos antes de nuestro trabajo se discuten con más detalle. Particularmente analizamos los resultados de esta teoría con respecto a las simulaciones computacionales y también con respecto a la teoría asociativa de ecuaciones integrales.

Uno de los elementos originales de nuestro trabajo comparado con los de otros autores dedicados al tema, fue tomar en cuenta las interacciones atractivas entre las partículas del fluido asociativo y también entre las partículas del fluido y la superficie (en el caso del estudio de adsorción sobre sustrato sólido) o superficies (en el caso de microporos). Esto nos permitió investigar las transiciones de fase inducidas por superficies en gran detalle y los cambios en sus propiedades estructurales y termodinámicas debido a la asociación. En este mismo capítulo, también presentamos una comparación entre la teoría y nuestras propias simulaciones por computadora para un fluido con asociación y que puede formar dímeros en un poro cilíndrico.

En el **Capítulo 3** se estudia la adsorción de fluidos asociativos sobre una superficie de sustrato sólido, las transiciones de fase relacionadas con la formación de capas (layering), premojado (prewetting) y mojado (wetting). Nos enfocamos en el cambio de las propiedades estructurales, termodinámicas y de los valores críticos que caracterizan las transiciones de fase debido a los cambios de parámetros de interacción pared-fluido y la energía de asociación entre partículas del fluido.

Analizamos diferentes sustratos y los clasificamos de manera parecida a la clasificación de Pandit et al. [20] Así, determinamos el papel que juega la asociación en el comportamiento de fase en competencia con otras atracciones en el modelo. Terminando el estudio de fenómenos inducidos por una sola pared (one wall phenomena) procedemos al estudio de los sistemas en los cuales los efectos de las paredes se sobrepone mutuamente.

En el **Capítulo 4**, se estudia la adsorción y comportamiento de fase de fluidos asociativos en un microporo cilíndrico y también en un microporo formado por dos placas sólidas paralelas. Describimos un conjunto de fenómenos tales como formación de capas, condensación capilar y evaporación capilar, debidos a los cambios de interacciones atractivas entre el fluido y las paredes, a los cambios de energía de asociación entre partículas y también debido a los cambios de tamaño de microporos (distancia entre placas o radio del poro cilíndrico). Comparamos el comportamiento de fase de los microporos con las geometrías consideradas. En este capítulo así como en el anterior (**Capítulo 3**), se estudian perfiles de densidad, isotermas de adsorción, se localizan transiciones de fase y sus parámetros característicos. Por otra parte, en el caso del poro formado por dos planos también se calcula y se analiza la fuerza de solvatación. Esta propiedad es de gran interés porque su valor se puede medir experimentalmente con el aparato para medir fuerzas entre superficies (Surface Force Apparatus - SFA).

En la mayoría de estudios previos de otros autores, la interacción entre partículas del fluido y las superficies del poro (en el caso de poros con paredes paralelas) se supone como función solamente de la distancia a lo largo de la normal (paredes energéticamente homogéneas). Sin embargo, en la naturaleza las paredes de microporos son energéticamente y geométricamente heterogéneas. Por otra parte, en la actualidad existen técnicas que permiten preparar superficies con la morfología energética deseada. Con el propósito de estudiar posibles efectos de heterogeneidad energética en las paredes de microporos sobre adsorción, propiedades estructurales y transiciones de fase en fluidos asociativos confinados, aplicamos la metodología de funcionales de la densidad para un modelo de fluido asociativo confinado en microporos.

En el **Capítulo 5** se presenta un estudio profundo de los efectos de heterogeneidad energética de confinamiento sobre el comportamiento de fase de fluidos asociativos. El modelo corresponde a las paredes "corrugadas químicamente" de manera simplificada. En otras palabras suponemos que la energía de interacción entre las partículas del fluido y las paredes de confinamiento depende de dos variables. Uno de los resultados interesantes en este modelo es que en algunos casos se puede observar la condensación capilar en sólo una parte del microporo. Investigamos en detalle las condiciones que promueven la formación de esta fase. Es interesante mencionar que tal fase intermedia puede coexistir con la fase gaseosa en otra parte del microporo o con la fase líquida en todo el microporo. También algunos parámetros de temperatura y presión externa corresponden al punto "triple" en el microporo. Debido a esto surgió el interés de estudiar la interfase entre líquido y vapor en el microporo. A este problema se dedica el siguiente capítulo.

El **Capítulo 6** inicia con el cálculo de las características de la interfase entre líquido y vapor en el fluido asociativo homogéneo. En particular calculamos los perfiles de densidad de partículas a lo largo de la interfase, el ancho de la interfase y la tensión superficial. Después aplicamos el algoritmo numérico del cálculo del gran potencial termodinámico en los poros heterogéneos combinado con el algoritmo del cálculo de la interfase líquido-vapor y lo aplicamos para estudiar la interfase líquido-vapor de los fluidos asociativos en microporos.

Finalmente, en el **Capítulo 7, Conclusiones generales y perspectivas**, relacionamos los resultados más importantes de los capítulos anteriores. Discutimos la posibilidad de extender nuestra metodología a mezclas de fluidos asociativos, así como su aplicación para estudiar sistemas reales y comparar los resultados con datos experimentales y con simulaciones por computadora. También proponemos diferentes simulaciones por computadora de fluidos asociativos confinados y otros posibles proyectos de investigación para un futuro próximo.

Capítulo 1

ELEMENTOS DE LA TEORÍA DE FLUIDOS ASOCIATIVOS HOMOGÉNEOS

1.1 Consideraciones generales y propiedades de fluidos asociativos

Un problema fundamental de la mecánica estadística es calcular las propiedades estructurales y termodinámicas de los fluidos a partir del conocimiento de las interacciones intermoleculares. Las diferencias en las propiedades físicas de los diversos fluidos que se encuentran en la naturaleza se deben en última instancia a la forma y estructura de las moléculas del fluido y al tipo de interacción entre ellas.

El término "fluidos simples" se refiere frecuentemente a fluidos cuyas moléculas son casi esféricas y químicamente inertes [1]. Ejemplos comunes son gases raros licuados como argón, neón, etc. Estos sistemas se pueden modelar por potenciales interatómicos que son esféricamente simétricos y, en buena aproximación, aditivos por pares. La característica más importante de los potenciales por pares en fluidos simples es la fuerte repulsión que aparece a corto alcance, cuyo origen físico es el traslape de las capas electrónicas externas. Las fuerzas repulsivas cambian rápidamente y contribuyen a las propiedades entrópicas, esto es, crean un orden de corto alcance el cual es característico del estado líquido. El alcance de la repulsión no va más allá de la distancia promedio al vecino más cercano. Las fuerzas atractivas cambian mucho más lentamente con la distancia entre las partículas y contribuyen a las propiedades energéticas. Ellas constituyen un fondo atractivo uniforme que da lugar a la energía de cohesión que se requiere para estabilizar el líquido.

Otro tipo de fluidos abundantes en la naturaleza son los fluidos asociativos. En estos fluidos las fuerzas intermoleculares son atracciones particularmente fuertes, direccionales y de muy corto alcance además de atracciones del tipo dispersión [7]. De este tipo de atracción es el puente de hidrógeno, en el cual un átomo de hidrógeno hace puente entre dos átomos electronegativos uniéndose a uno con un enlace covalente y a otro con fuerzas puramente electrostáticas. Al enlace de hidrógeno en mecánica estadística clásica se le caracteriza generalmente como una interacción intermolecular muy fuerte, de muy corto alcance y muy sensible a las orientaciones de las moléculas. La asociación ocurre frecuentemente entre moléculas polares y promueve un proceso de agregación que da lugar a lo que podemos llamar nuevas especies que se definen como por ejemplo dímeros, trímeros, cadenas, estructuras ramificadas y anillos. Las moléculas individuales de estos fluidos, monómeros, son obviamente estables, pero las especies que se forman debido a la asociación se desagregan y se forman continuamente debido al movimiento térmico. Sin embargo, tienen tiempos de vida relativamente largos [10] ($1 - 10^3$ ps) de tal manera que se pueden observar experimentalmente por algunas técnicas espectroscópicas, como infrarrojo, ultravioleta, Raman o resonancia magnética nuclear [7].

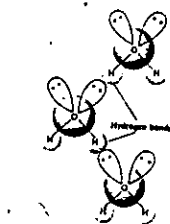


Figura 1 Representación del enlace de hidrógeno entre moléculas de agua. Figura tomada de la referencia [37].

Algunos ejemplos de fluidos asociativos son el agua, alcoholes y ácidos. La representación del enlace de hidrógeno en la molécula del agua se muestra en la figura 1.1. La molécula del agua es polar, el átomo del hidrógeno es pequeño y entonces es capaz de forjar una liga electrostática compacta entre los átomos de oxígeno de dos moléculas diferentes. La presencia de enlaces de hidrógeno en los fluidos asociativos es responsable de sus principales propiedades físicas que los hace diferentes de los fluidos simples. Un ejemplo es la temperatura del punto de ebullición, este valor, en agua por ejemplo, es anormalmente alto de acuerdo al peso molecular del fluido [21]. Otras propiedades físicas son el calor de vaporización, que es la energía que se requiere para lograr la ruptura de los enlaces intermoleculares para pasar del estado líquido al estado de vapor. En el caso de fluidos asociativos la energía es alta debido a la fuerte atracción de los puentes de hidrógeno. En la tabla 1.1 mostramos los valores de estas propiedades físicas para moléculas pequeñas de ambos tipos de fluidos con el propósito de visualizar estas diferencias. La asociación entre moléculas también repercute en la estructura del fluido: en un fluido simple el número de vecinos que rodean una molécula es mayor que en una molécula de un fluido asociativo. Por ejemplo, se ha determinado experimentalmente por métodos de difracción de rayos X [6] que el neón tiene aproximadamente nueve vecinos, mientras que el agua sólo tiene cuatro ó cinco.

El agua, como el fluido más abundante sobre la naturaleza e indispensable para la vida, ha sido investigado intensivamente durante siglos. Sus características y propiedades anómalas han sido determinadas con mucha precisión debido a la importancia en muchas ramas de la ciencia. En la literatura se encuentran revisiones de sus principales propiedades [22,23]. Sin embargo, desde el punto de vista teórico de mecánica estadística, describir este fluido únicamente a partir del potencial de interacción es un problema que aún no ha sido resuelto. Hay un número de potenciales prácticos obtenidos a partir de métodos cuánticos tales como *ab initio* [24,25] ó empíricos y semiempíricos [26,27]. Se puede entonces, tratar de evaluar propiedades de sistemas como el agua a partir de primeros principios usando este potencial intermolecular como único dato para evaluar todas las funciones termodinámicas. Para sistemas tan complejos como el agua este problema sólo ha sido resuelto por simulaciones por computadora [28]. Es muy común y natural tratar de describir estos sistemas por medio de modelos simples del potencial que representen la mayoría de las características intrínsecas de las interacciones intermoleculares de los sistemas reales, como se ha hecho por algunos autores [28-37]. Por ejemplo SAFT es una teoría para fluidos asociativos que expresa la energía libre en cuatro términos.

el primero se refiere a la interacción de esferas duras, el segundo se debe a la formación de cadenas, el tercero a la asociación y el cuarto a la interacción dipolo-dipolo [33]. Si se quiere modelar agua se toman en cuenta los cuatro términos. Se debe mencionar que el término de cadenas ideológicamente se desarrolla debido a la asociación entre un fluido de monómeros y después se toma el límite de asociación infinita entre ellas. Otros dos grupos de fluidos que se pueden modelar con esta teoría son alcoholes y alcanos.

Tabla 1.1 Comparación entre las propiedades físicas de algunos fluidos simples y asociativos.

Fluidos simples	Calor de vaporización cal/gr	Temperatura crítica K
Neón (Ne)	20.60	44.5
Argón (Ar)	20.94	150.87
Oxígeno (O ₂)	50.9	154.58
Fluidos asociativos	Calor de vaporización cal/gr	Temperatura crítica K
Metanol	263	513.2
Agua (H ₂ O)	540	647.1

Los *n*-alcoholes son fluidos asociativos cuyas moléculas tienen estructuras lineales en forma de cadenas. Los alcoholes son alcoholes que, como el agua, forman enlaces de hidrógeno en el estado líquido. El átomo de hidrógeno positivamente polarizado de una molécula se atrae al átomo de oxígeno negativamente polarizado de otra molécula [38] como se muestra en la figura 1.2.

Un ejemplo del modelo de alcoholes como se hace en SAFT se muestra en la figura 1.3. Desde el punto de vista teórico y de simulaciones por computadora, la descripción de este tipo de moléculas es complicada debido a su forma no esférica, su gran número de grados de libertad y al acoplamiento que existe entre las interacciones tipo inter e intramolecular [39]. El estudio de fluidos cuyas moléculas tienen forma de cadenas con teoría molecular se incrementó en las últimas décadas debido al avance en las técnicas de simulación por computadora y al interés en la aplicación en la industria del gas y del petróleo [40]. En las primeras versiones de SAFT para describir alcoholes se despreció el término dipolo-dipolo en la energía libre, sin embargo para alcoholes con un número pequeño de carbonos este término debe considerarse [33].

Otro tipo de fluidos que no son asociativos y que se pueden describir por medio SAFT son los alcanos. Los alcanos son compuestos orgánicos cuyo grupo funcional es un enlace simple carbono-carbono [37]. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} , donde n es un entero. Si el número de carbonos es mayor a 3 la posibilidad de combinar carbonos e hidrógenos produce más de una

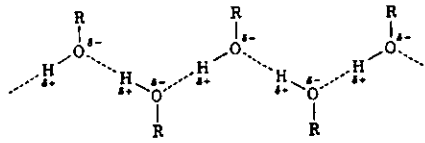


Figura 2 Representación del enlace de hidrógeno en alcoholes. Figura tomada de la referencia [38].

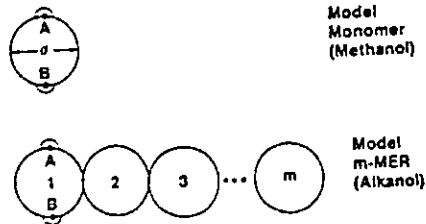


Figura 3 Modelo de moléculas de esferas duras, (monómeros) y cadenas formadas por m monómeros (m -mero) con dos sitios de asociación A y B, de acuerdo a la teoría de SAFT. Figura tomada de la referencia [10].

molécula con la misma fórmula. Por ejemplo, hay dos estructuras diferentes con la fórmula C_4H_{10} ; en la primera los cuatro carbonos están alineados (butano), en la segunda la estructura se ramifica (isobutano), como se muestra en la figura 1.4. Los compuestos como el butano, cuyos carbonos están linealmente conectados, se les llama alcanos de cadenas rectas (straight-chain alkanes), o alcanos normales. Por otra parte, los compuestos cuyas cadenas de carbonos se ramifican, como el 2-metilpropano, se les llama alcanos de cadenas ramificadas (branched-chain-alkanes). Si se quiere modelar alcanos por medio de SAFT se deben excluir los términos de asociación y dipolo-dipolo en la energía libre.

Para describir fluidos cuyas moléculas forman cadenas se ha desarrollado una técnica de simulaciones por computadora llamada el método *bias* Monte Carlo. Varios autores han contribuido al desarrollo de este método [42-52]. También se han desarrollado ecuaciones de estado para describir propiedades termodinámicas de fluidos que forman cadenas simples y tales que se asocian [39,40,53-57].

En particular nuestra investigación sobre fluidos asociativos se centra en el modelo que permite la formación de cadenas, aunque la teoría es válida para modelar otro tipo de estructuras moleculares asociativas como el agua. Sin embargo con la finalidad de comparar los resultados sistemáticamente, estudiamos fluidos asociativos cuyas moléculas forman cadenas en todos los confinamientos.

Para continuar presentamos los modelos de fluidos asociativos utilizados en esta tesis. las bases teóricas y las aplicaciones a fluidos asociativos homogéneos.

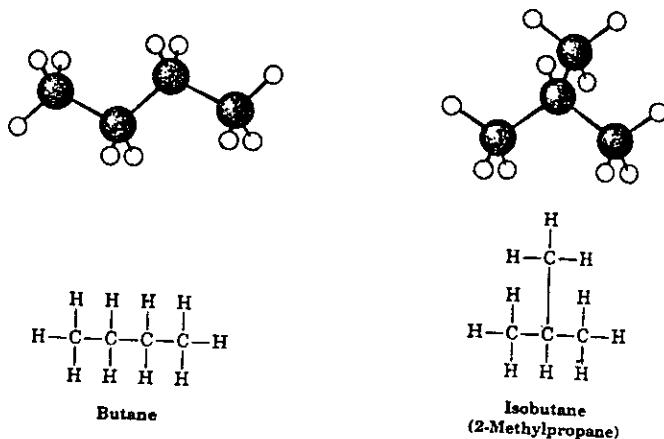


Figura 4 Representación del alcano C_4H_{10} en sus dos estructuras, butano e isobutano. Figura tomada de la referencia [38].

1.2 Elementos de la teoría de Wertheim.

1.2.1 Modelos y descripción teórica de fluidos asociativos.

Para generar la formación de enlaces direccionales en mecánica estadística clásica de fluidos se introducen en el Hamiltoniano fuerzas atractivas de muy corto alcance y dependientes de la orientación relativa entre las moléculas.

El modelo que se escoge depende de las características del fluido que se quiere estudiar. Por ejemplo, a partir de cálculos por métodos cuánticos de la función de distribución electrónica se pueden obtener los mapas de contorno equipotencial como se muestra en la figura 1.5 tomados de Kinagawa y Nakanishi [58]. En esta figura se muestran los cálculos ab initio de los orbitales moleculares de agua interactuando con tres tipos de alcohol: alcohol isopropilo (IPA), alcohol 1.1.1-trifluoroisopropilo (TFIPA), y alcohol 1.1.1,3,3,3-hexafluoroisopropilo (HFIPA). Estos contornos ayudan a localizar las regiones donde ocurren los enlaces de hidrógeno y a tener una idea de la magnitud de la fuerza de interacción de cada alcohol con el agua. En estas figuras, la densidad más alta de las líneas de contorno cerca de los átomos H y O del grupo hidroxilo (O-H) representa los enlaces de hidrógeno. La energía de enlace entre el hidroxil H y el agua se incrementa con la fluorinación como se muestra en la parte inferior derecha de los contornos. Por otra parte, la energía de enlace entre el hidroxil O y el agua decrece con la fluorinación como se muestra en la parte inferior izquierda de los contornos. La interacción de los grupos CH_3 o CF_3 con el agua es mucho más débil y menos localizada como se muestra en la parte superior de cada figura. Este ejemplo muestra las características especiales del enlace de hidrógeno: su corto alcance, su alto grado de localización y la magnitud de su fuerza. Un modelo simple que representa estas características del enlace de hidrógeno se describe a continuación.

Para representar el enlace de hidrógeno se supone que cada molécula tiene un número de "sitios de enlace" ó "regiones de enlace" [5]. Estos sitios representan la direccionalidad del

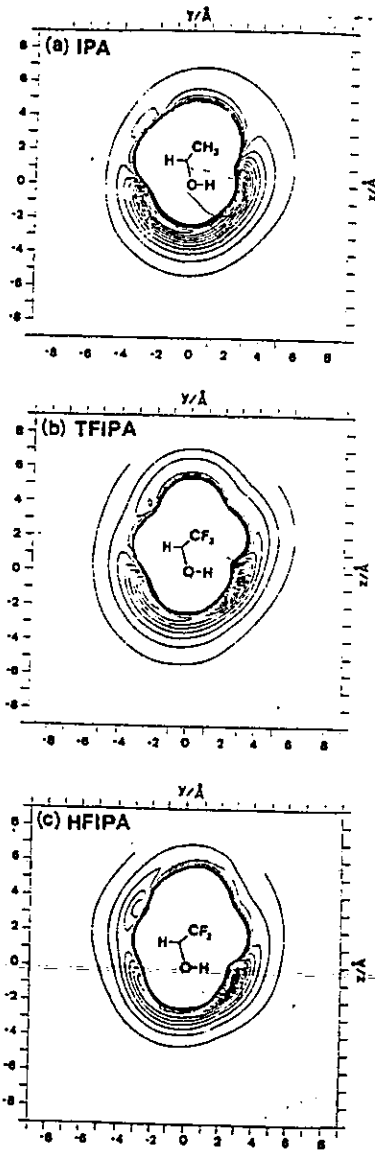


Figura 5 Mapa de contorno equipotencial obtenido por cálculos ab initio de orbitales moleculares para agua interactuando con: a) IPA, b) TFIPA y c) HFIPA. La molécula de agua está centrada en el plano yz . Figura tomada de la referencia [10].

enlace. La forma esférica de una molécula es la más simple, pero de acuerdo al fluido real que se quiere modelar, su forma puede ser no esférica; algunas veces se copia la forma esencial de la molécula, como diesferas, cadenas, etc. De esta manera, la molécula se representa por una coraza repulsiva y M sitios de atracción muy cerca, ya sea sobre, fuera ó dentro de la superficie de su coraza. La notación que se usa para denotar a los sitios son letras mayúsculas, A, B, \dots y el conjunto de todos los sitios sobre una molécula se representa por $\{\Gamma\}$. En este modelo se forma un enlace cuando la distancia entre dos sitios, A y B , cada uno correspondiente a las moléculas 1 y 2, es menor que una distancia r_c . El número de sitios, su posición y el valor del parámetro r_c , dependen del fluido particular que se quiere modelar. Por ejemplo la molécula del agua puede modelarse con cuatro sitios de enlace localizados en un arreglo tetraédrico. Dos de los sitios están cerca de los enlaces OH y los otros dos en los pares de electrones. El átomo de hidrógeno de una molécula de agua se atrae al par de electrones de otra molécula de agua como se muestra en la figura 1.1. De esta manera, un modelo simple del agua es considerar una molécula esférica con cuatro sitios de enlace, dos sitios O y dos sitios H. El enlace entre los sitios se restringe de tal manera que los sitios O de una molécula sólo pueden enlazarse a los sitios H de otra [7]. Sin embargo, no es claro si los dos orbitales p para el átomo de O puede considerarse como uno o dos sitios de asociación. Huang y Radosz [11] utilizaron tres sitios para ajustar los valores a la ecuación de estado de SAFT y Nezbeda y Slovák realizaron un estudio de modelos para el agua con tres, cuatro y cinco sitios [8]. Otro ejemplo es el modelo utilizado para el 1-alcanol. Podría suponerse que el modelo de tres sitios sería el adecuado, pero de acuerdo a Kraska *et al.* [33], para SAFT el modelo de dos sitios es mejor.

En general, cuando hablamos de moléculas con un sólo sitio la formación de enlaces produce nuevas especies llamadas dímeros; si las moléculas tienen dos sitios se pueden formar cadenas y anillos; en el caso de tres ó más sitios se forman polímeros ramificados y estructuras más complejas. A la especie formada por la unión de s monómeros se les llama s -meros.

De acuerdo al modelo de sitios, el potencial de interacción entre dos moléculas 1 y 2, $u(1,2)$, se puede representar de la siguiente forma [59]:

$$u(1,2) = u_{non}(|r_{12}|) + u_{as}(r_{AB}), \quad (1.1)$$

$r_{12} = r_1 - r_2$ es la distancia entre los centros de las partículas 1 y 2, la notación (12) representa las posiciones y orientaciones de las partículas 1 y 2.

El primer término $u_{non}(|r_{12}|)$, representa el potencial de interacción no asociativo y depende sólo de la distancia relativa entre las dos moléculas. Este potencial incluye la repulsión y la atracción no asociativa entre las partículas. Un modelo de potencial muy simple que sólo expresa la repulsión entre partículas es el potencial de esferas duras:

$$u_{hs}(|r_{12}|) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r < \sigma \\ 0, & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.2)$$

donde σ es el diámetro de la esfera dura. Otro potencial que incluye la repulsión y la atracción entre partículas y que es muy utilizado es el potencial de Lennard-Jones:

$$u_{LJ}(|r_{12}|) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.3)$$

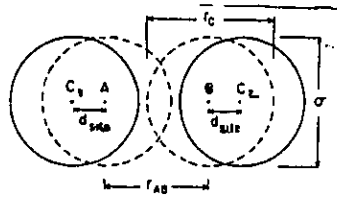


Figura 6 Modelo de esferas duras con un sitio de asociación A. σ es el diámetro de la esfera, r_{AB} es la distancia entre los centros C_1 y C_2 de las moléculas 1 y 2, d es la distancia de C al sitio A y r_{AB} es la distancia entre los sitios A y B de las moléculas 1 y 2 respectivamente. Figura tomada de la referencia [59].

El segundo término de la ecuación [1.1], $u_{as}(r_{AB})$, representa el potencial asociativo de interacción entre partículas. $r_{AB} = |r_{AB}|$, donde:

$$r_{AB} = r_{12} + d_A(\Omega_1) - d_B(\Omega_2), \quad (1.4)$$

es el vector que une el sitio A de la molécula 1 al sitio B de la molécula 2, $d_G(\Omega_i)$ es el vector que va del centro al sitio G ($G = A, B$) de la partícula i , Ω_i es la orientación del sitio i respecto al vector r_{AB} . Este potencial se representa de la siguiente manera:

$$u_{as}(r_{AB}) = \sum_{A \in \Gamma} \sum_{B \in \Gamma} u_{AB}(r_{AB}) \quad (1.5)$$

y cada una de las interacciones asociativas u_{AB} se definen de acuerdo a la siguiente expresión:

$$u_{AB}(r_{AB}) = \begin{cases} -\epsilon_{AB}, & \text{si } r_{AB} \leq r_c \\ 0, & \text{si } r_{AB} > r_c \end{cases} \quad (1.6)$$

El modelo del potencial para un sistema de esferas duras con un potencial asociativo sitio-sitio se representa en la figura 1.6. En esta figura σ es el diámetro de la esfera dura, $d = |d_A(\Omega_i)|$ es la distancia del centro C de la esfera i al sitio A , r_c es el diámetro del alcance del potencial atractivo y r_{AB} es la distancia entre los sitios A y B , como se definió en la ecuación [1.4]. En la figura 1.7 se ilustra la asociación de este modelo. Si la distancia entre los dos sitios no es la adecuada no ocurre el enlace.

Otro modelo que se ha usado en simulaciones por computadora es el modelo de sectores cónicos [59-64]. En la figura 1.8 se presenta este modelo.

El sector A sobre la molécula 1 forma un ángulo θ_1 con respecto al vector r_{12} . Similarmemente el sector B sobre la molécula 2 forma un ángulo θ_2 con respecto a r_{12} . Si el sector A sobre la molécula 1 y el sector B sobre la molécula 2 están lo suficientemente cerca y en la orientación adecuada se dice que ocurre un enlace. Las restricciones [59] sobre la distancia y la orientación entre las moléculas se expresan de forma explícita en el potencial de interacción entre los sectores A y B:

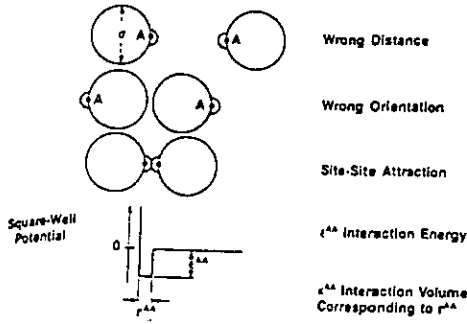


Figura 7 Ilustración del proceso de asociación debido a la atracción sitio-sitio de muy corto alcance y altamente direccional entre las partículas. El potencial de asociación se representa por el pozo cuadrado. Figura tomada de la referencia [10].

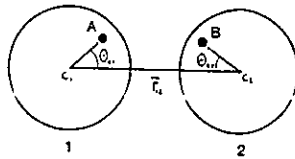


Figura 8 Representación del modelo de esferas duras con sectores cónicos, σ es el diámetro de las esferas, r_{12} es la distancia entre los centros C_1 y C_2 de las moléculas 1 y 2, θ_{A1} y θ_{B2} son los ángulos de los sectores cónicos con respecto al vector \mathbf{r}_{12} de cada una de las moléculas. Figura tomada de la referencia [60].

$$u_{AB}(1, 2) = \begin{cases} -\epsilon_{AB} & \text{si } |\mathbf{r}_{12}| \leq r_{12,c} \text{ y } |\theta_1| \leq \theta_{1,c} \text{ y } \pi - |\theta_2| \leq \theta_{2,c} \\ 0 & \text{si } |\mathbf{r}_{12}| > r_{12,c} \text{ ó } |\theta_1| > \theta_{1,c} \text{ ó } \pi - |\theta_2| > \theta_{2,c} \end{cases} \quad (1.7)$$

En este caso se ha considerado la dependencia del potencial sobre $(1, 2)$ y no sobre (r_{AB}) como en el potencial de la ecuación [1.6] para expresar la dependencia explícita de la distancia y orientación de las moléculas respecto al vector \mathbf{r}_{12} [60].

La ventaja de usar conos de atracción en lugar de sitios de asociación es que en una simulación por computadora no es necesario calcular las distancias sitio-sitio para determinar si dos moléculas están enlazadas. sólo es necesario calcular el producto punto de los cosenos directores lo cual es considerablemente más rápido [61]. Otra ventaja es que en la extensión de esta teoría a mezclas de moléculas de diferentes tamaños el cálculo del volumen de enlace (definido abajo) es más fácil en este caso [62].

En ambos modelos del potencial de interacción asociativo se deben escoger los valores de los parámetros respectivos. Por ejemplo, en el modelo con sitios sus parámetros son: r_c , d y ϵ_{AB} . La parámetros geométricos, r_c y d , deben satisfacer una restricción de acuerdo al modelo que se quiere representar; por ejemplo si cada molécula tiene un sitio, para formar dímeros se

debe cumplir la siguiente desigualdad [59]:

$$(\sigma - 2d) < r_c \leq (\sqrt{[\sigma^2 - \sqrt{3}\sigma d + d^2]} - d) \quad (1.8)$$

para asegurarse que el enlace ocurra sólo entre dos moléculas y no se enlace una tercera molécula. En el modelo de sectores los parámetros son: ε_{AB} , $r_{12,c}$ y $\theta_{12,c}$. En este modelo se escoge frecuentemente $\theta_{12,c} = 27^\circ$, con lo cual se asegura que no hay traslape entre las moléculas.

Los modelos del enlace de hidrógeno que acabamos de discutir se aplican a la teoría de Wertheim para fluidos asociativos. Antes de continuar con las bases de esta teoría, presentamos la metodología de fluidos simples por expansión diagramática (ó reducción topológica) de las funciones de correlación, que son las bases de la teoría utilizada por Wertheim y desarrolla un esquema muy similar.

1.2.2 Expansión diagramática en fluidos simples.

En la teoría clásica de fluidos simples las funciones termodinámicas se pueden expresar en términos de funciones de distribución bajo ciertas aproximaciones [65]. Sin embargo, el cálculo directo de la función de correlación es muy difícil por lo que existen diferentes ecuaciones integrales o integro-diferenciales para su determinación. Estas ecuaciones se pueden obtener por varios métodos y uno de ellos es el método de reducción topológica, del cual a continuación resumimos las ideas principales.

Partimos de la función de distribución del ensamble Gran Canónico para describir el fluido. La relación entre el gran potencial termodinámico, Ω , y la gran función de partición Ξ , es la siguiente:

$$\Omega = -pV = -\beta^{-1} \ln \Xi. \quad (1.9)$$

donde $\beta = 1/kT$, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin.

Al estudiar un sistema con un potencial de interacción del tipo [1.2] [1.3] es más apropiado usar la función de Mayer f , en lugar de $\exp(-\beta u)$, definida por:

$$f(1, 2) = e(1, 2) - 1, \quad e(1, 2) = \exp[-\beta u(1, 2)], \quad (1.10)$$

la cual se aproxima rápidamente a cero cuando aumenta la distancia. Esta propiedad permite calcular la función de partición Ξ como una expansión de los integrandos en una serie de potencias de $f(1, 2)$:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N z(i) \prod_{i<j}^N \exp(-\beta u(i, j)) \{dN\} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int \prod_{i=1}^N z(i) \left[1 + \sum_{i<j}^N f(i, j) + \sum_{i<j}^N \sum_{k<l}^N f(i, j) f(k, l) + \dots \right] \{dN\} \end{aligned} \quad (1.11)$$

donde $\{dN\} = d1 \dots dN$ representa la integración sobre las coordenadas de todas las partículas y $z(i)$ es la fugacidad:

$$z(i) = \Lambda^{-3} \exp \beta[\mu - v(i)], \quad (1.12)$$

Λ es la longitud de onda de de Broglie, y proviene de la integración sobre los momentos traslacionales y rotacionales, μ es el potencial químico y $v(i)$ es un potencial externo.

Las bases de este método para calcular las funciones termodinámicas se debe a Mayer. Cada término en la expansión se representa por un diagrama. La formulación de esta metodología se encuentra en la literatura [1,65], en el Apéndice 3 de la referencia [65] se encuentran las definiciones y conceptos básicos así como algunos lemas que se utilizan en la reducción topológica.

Así,

$$\Xi = 1 + \{ \text{la suma de todos los diagramas distintos} \\ \text{que consisten de uno ó más } z - \text{círculos} \\ \text{negros y algunos } f - \text{enlaces o no} \\ \text{entre cada par de círculos} \}, \quad (1.13)$$

El método de reducción topológica se basa en las siguientes consideraciones. La última ecuación, [1.13], contiene todos los diagramas posibles formados por enlaces f y puntos ó círculos negros z . Aplicando el lema 1 del Apéndice 3 de la referencia [65] se pueden encontrar expresiones que ya no contienen todos los diagramas posibles, algunos diagramas se cancelan y se pasa de una expansión en la fugacidad a una expansión en la densidad ρ . De esta manera se pueden obtener expansiones de las funciones de correlación en la densidad, y la ecuación [1.13] se puede expresar como:

$$\ln \Xi = \{ \text{la suma de todos los diagramas} \\ \text{conectados topológicamente} \\ \text{diferentes formados por círculos negros } z \}. \quad (1.14)$$

Por medio de diferenciación funcional de Ω (ó de $\ln \Xi$) con respecto a $z(i)$ (ó con respecto a $\ln z(i)$) se puede obtener una jerarquía de funciones de correlación. La primera derivada es simplemente la densidad $\rho(1)$:

$$\rho^{(1)}(1) = z(1) \frac{\delta \ln \Xi}{\delta z(1)} = \frac{\delta \Omega}{\delta \ln z(1)}. \quad (1.15)$$

La segunda derivada da lugar a la función de correlación densidad-densidad:

$$G(1, 2) = \frac{\delta \rho^{(1)}(1)}{\delta \ln z(2)} = \frac{\delta^2 \ln \Xi}{\delta \ln z(2) \delta \ln z(1)}, \quad (1.16)$$

la cual está relacionada a la función de distribución de dos cuerpos $\rho^{(2)}(1, 2)$ mediante la siguiente relación:

$$G(1, 2) = \rho^{(1)}(1) \delta(1, 2) + \rho^{(2)}(1, 2) - \rho^{(1)}(1) \rho^{(1)}(2). \quad (1.17)$$

o bien, introduciendo la función de correlación $h^{(2)}(1, 2) = g^{(2)}(1, 2) - 1$:

$$G(1, 2) = \rho^{(1)}(1)\delta(1, 2) + \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2)h^{(2)}(1, 2), \quad (1.18)$$

ya que,

$$g^{(2)}(1, 2) = \rho^{(2)}(1, 2)/\rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2). \quad (1.19)$$

La función $\ln[\rho^{(1)}(1)/z(1)]$ se puede expandir en una suma de diagramas irreducibles, y de ella se obtiene una segunda jerarquía de funciones que son las funciones de correlación directa:

$$c(1, 2) = \frac{\delta \ln[\rho^{(1)}(1)/z(1)]}{\delta \rho^{(1)}(2)}. \quad (1.20)$$

$$c^{(n)}(1, \dots, n) = \frac{\delta c^{(n-1)}(1, \dots, n-1)}{\delta \rho^{(1)}(n)}. \quad (1.21)$$

Además, para $c^{(1)}(1)$:

$$c^{(1)}(1) = \ln[\rho^{(1)}(1)/z(1)] = \ln \Lambda^{-3} \rho^{(1)}(1) - \beta[\mu - v(1)]. \quad (1.22)$$

Existe una relación entre $\rho^{(1)}$ y $z(1)$, por medio de la función de correlación directa $c(12)$ que es:

$$\frac{\delta \ln z(1)}{\delta \rho^{(1)}(2)} = \frac{1}{\rho^{(1)}(1)} \delta(1, 2) - c(12). \quad (1.23)$$

Se observa que esta ecuación es la inversa de la ecuación [1.16], que sería la función inversa $G^{-1}(1, 2)$, definida como:

$$\int d3 G^{-1}(1, 3) G(3, 2) = \delta(1, 2). \quad (1.24)$$

Sustituyendo [1.17] y [1.23] en [1.24], se obtiene la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) para fluidos simples:

$$h(1, 2) = c^{(2)}(1, 2) + \int h(1, 3) \rho^{(1)}(3) c^{(2)}(3, 2) d3. \quad (1.25)$$

En esta ecuación $h(1, 2)$ es la función de correlación total y $c(1, 2)$ representa la correlación directa entre pares de partículas. De esta manera la ecuación OZ se divide en dos partes: la parte directa, y la parte indirecta que es el segundo término. En la parte indirecta se mide la correlación entre las partículas 1 y 2 debido a la presencia de 3. La ecuación OZ es una identidad, para obtener una solución de $h(1, 2)$ es necesario una relación adicional entre $c^{(2)}$ y

$h^{(2)}$ a la cual se le conoce como relación de cerradura de la ecuación OZ. Tres cerraduras se usan más frecuentemente:

La aproximación de cadena hipertejida (hypernetted chain approximation - HNC):

$$h(1,2) - c(1,2) = \ln y(1,2) \quad (1.26)$$

donde $y(r) = \exp[\beta u(1,2)]g(1,2)$ es la función de cavidad.

La aproximación esférica media (mean spherical approximation - MSA) definida por:

$$\begin{aligned} h(1,2) &= -1, \quad r < \sigma, \\ c(1,2) &= -\beta u(1,2), \quad r > \sigma. \end{aligned} \quad (1.27)$$

La aproximación de Percus-Yevick (PY) definida por:

$$h(1,2) - c(1,2) = y(1,2) - 1 \quad (1.28)$$

La aproximación PY es una aproximación muy buena para fluidos de esferas duras, pero es menos exitosa para otros sistemas. La aproximación HNC puede verse como un complemento de PY ya que incluye las fuerzas atractivas de largo alcance.

El método de expansión de diagramas consiste en expresar las funciones de correlación h y c como expansiones en potencias de la densidad ρ . Y, finalmente, encontrar una ecuación integral para la función de distribución g que se resuelve numéricamente o de manera analítica para algunos modelos.

1.2.3 Esquema general de la teoría de Wertheim.

La reformulación de la termodinámica estadística seguida por Wertheim [66-71] es similar a la de fluidos simples pero al introducir un potencial de la forma [1.1] la función de Mayer se expresa de la siguiente manera:

$$e(1,2) = \exp[-\beta u_{non}(1,2)] \exp[-\beta \sum_{A \in \Gamma} \sum_{B \in \Gamma} u_{AB}(1,2)] \quad (1.29)$$

o bien.

$$e(1,2) = e_{non}(1,2) \prod_{A \in \Gamma} \prod_{B \in \Gamma} e_{AB}(1,2) \quad (1.30)$$

donde $e_{non}(1,2) = f_{non}(1,2) + 1$ y $e_{AB}(1,2) = f_{AB}(1,2) + 1$. Si se factoriza cada una de las funciones f_{AB} se encuentra que:

$$f(1,2) = f_{non}(1,2) + e_{non}(1,2) \left\{ \prod_{A \in \Gamma} \prod_{B \in \Gamma} [1 + f_{AB}(1,2)] - 1 \right\} \quad (1.31)$$

De esta manera, en la expansión diagramática del $\ln \Xi$ se reemplazan los puntos z por hiperpuntos que contienen sitios. Cada $f(1,2)$ se reemplaza ya sea por $f_{non}(1,2)$ ó uno ó más enlaces del tipo $f_{AB}(1,2)$ en paralelo con $e_{non}(1,2)$. Se dice que los hiperpuntos 1 y 2 están

directamente conectados si existe un enlace, ya sea $f_{non}(1,2)$ o $f_{AB}(1,2)$. Entonces se puede expresar el $\ln \Xi$ como:

$$\ln \Xi = \text{la suma de todos los diagramas conectados compuestos de hiperpuntos } z \text{ y enlaces. Un par enlazado } i, j \text{ tiene ya sea } f_{non} \text{ ó } e_{non}(i, j) \text{ y uno ó más enlaces del tipo } f_{AB}(i, j). \text{ Se incluye el punto sin enlaces.} \quad (1.32)$$

En esta expansión se agrupan los subconjuntos de diagramas conectados por trayectorias de enlaces sobre sitios de atracción. Se define un diagrama s -mero como un diagrama que tiene s círculos y todos están conectados por un enlace $f_{AB}(i, j)$. El conjunto de tales diagramas se denota por $\{S\}$. De esta manera a los diagramas se les clasifica de acuerdo a los enlaces como dímeros, trimeros, ..., s -mero, y la expresión anterior es:

$$\ln \Xi = \text{la suma de todos los diagramas conectados compuestos de diagramas } s\text{-meros } (s = 1, 2, \dots, \infty) \text{ y enlaces. } f_{non} \text{ entre hiperpuntos en distintos } s\text{-meros. Se incluye un solo punto sin enlaces.} \quad (1.33)$$

s denota el número de hiperpuntos en un s -mero.

En este proceso se analizan las restricciones impuestas ó incompatibilidad estérica. Esto es, hay ciertos enlaces que no se permiten, lo que da lugar a que algunos diagramas sean cero o se desprecien. Tres casos se toman en cuenta considerados en la figura 1.9. Primero, cuando dos moléculas i y j están lo suficientemente cerca para que el sitio A de la molécula i se enlace al sitio B de la molécula j , las corazas repulsivas de las moléculas i , j y k no permiten que cualquier sitio sobre la molécula k esté lo suficientemente cerca para enlazarse ya sea al sitio A ó al sitio B , figura 1.9.a.. Segundo, ningún sitio sobre la molécula i puede enlazarse simultáneamente a dos sitios sobre la molécula j figura 1.9.b. Tercero, no se permite el doble enlace entre las moléculas figura 1.9.c. Además de las incompatibilidades estéricas discutidas, los diagramas que representan una estructura isométrica no permitida se desprecian.

Una vez que quedan establecidas las reglas de combinación de enlaces, se pasa al análisis de la densidad. Para pasar de una expansión en términos de la fugacidad a una expansión en términos de la densidad se introducen densidades separadas para cada estado de enlace posible de una molécula. De esta manera, los diagramas de la densidad $\rho(1)$ se clasifican de acuerdo a los estados de enlace sobre el punto 1. Si α es el conjunto de todos los sitios de atracción que están enlazados en 1, entonces el diagrama pertenece a $\rho_\alpha(1)$. Por ejemplo, en el caso dos sitios por molécula, hay cuatro densidades: ρ_0 , ρ_A , ρ_B , y ρ_{AB} . Los subíndices representan los sitios enlazados. La suma de todas las densidades es la densidad total:

$$\rho(1) = \sum_{\alpha \in \Gamma} \rho_\alpha(1). \quad (1.34)$$

Finalmente, se encuentra por reducción topológica el conjunto de diagramas irreducibles que expresa el total de los s -meros formados en el fluido asociativo incluyendo monómeros. A esta suma se le llama $c^{(0)}$:

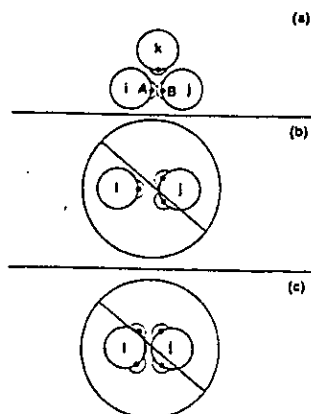


Figura 9 Representación de las incompatibilidades estéricas ó enlaces no permitidos en el modelo de asociación molecular: a) La coraza repulsiva de las moléculas no permite que más de dos moléculas formen enlace en un solo sitio. b) Ningún sitio sobre la molécula i puede enlazarse simultáneamente a dos sitios sobre la molécula j . c) No se permite el doble enlace simultáneamente entre dos moléculas. Figura tomada de la referencia [10].

$$c^{(0)} = \text{la suma de todos los diagramas irreducibles que consisten de } s\text{-meros (incluyendo monómeros) y enlaces } f_{non}. \text{ Todos los hiperpuntos son puntos campo y llevan factores } \sigma_{\Gamma-\alpha}(i). \quad (1.35)$$

Ésta es la función generatriz de una serie de funciones $c_\alpha(1)$:

$$c_\alpha(1) = \frac{\delta c^{(0)}}{\delta \sigma_{\Gamma-\alpha}(1)}, \quad (1.36)$$

$$c_{\alpha(1)\dots\alpha(n)}(1, \dots, n) = \frac{\delta c^{(0)}}{\delta \sigma_{\Gamma-\alpha(1)}(1) \dots \delta \sigma_{\Gamma-\alpha(n)}(n)}, \quad (1.37)$$

donde:

$$\sigma_\alpha(1) = \sum_{\gamma \in \alpha} \rho_\gamma(1). \quad (1.38)$$

La función de correlación equivalente a la ecuación [1.22], es decir para $\alpha = 0$, es:

$$\ln[\rho_0(1)/z] = c_0(1). \quad (1.39)$$

Cada una de las densidades de la ecuación [1.34] se puede expresar como una suma donde $\rho_0(1)$ es un factor de las funciones $c_\gamma(1)$:

$$\rho_\alpha(1) = \rho_0(1) \sum_{P(\alpha)=\{\gamma\}} \prod_{\gamma} c_\gamma(1). \quad (1.40)$$

$P(\alpha) = \{\gamma\}$ denota la partición de α en subconjuntos con el índice γ . Cada uno de los subconjuntos $c_\gamma(1)$ contiene un subconjunto de diagramas irreducibles.

El conjunto de funciones de correlación ρ , se obtiene de igual manera que la ecuación [1.15]:

$$\rho(1\dots s) = z(1)\dots z(s) \frac{\partial^2(\ln \Xi)}{\partial z(1)\dots \partial z(s)}. \quad (1.41)$$

Por último, es posible encontrar una expresión para el $\ln \Xi$ en términos de las densidades $\rho_\alpha(1)$, dada por:

$$\ln \Xi = \int [\rho(1) - \sum_{\alpha \in \Gamma} \sigma_{\Gamma-\alpha}(1) c_\alpha(1)] d(1) + c^{(0)} \quad (1.42)$$

Ésta es la expresión que se requiere para obtener la termodinámica del sistema. Los métodos de aproximación se formulan ya sea en términos de la teoría de perturbaciones termodinámicas, ó bien, en términos de ecuaciones integrales. En las siguientes secciones se exponen las ideas básicas de estas dos aproximaciones.

1.2.4 Teoría de perturbaciones termodinámicas (TPT).

En teoría de perturbaciones termodinámicas (TPT), y también en ciertos métodos de ecuaciones integrales, la energía libre de Helmholtz de exceso, F^{ex} , se calcula sobre un sistema de referencia a la misma temperatura, T , y densidad $\rho(1)$ que para el sistema real. Es de suponerse que para el sistema de referencia se conoce F_{ref} y la función de distribución $g_{ref}(12)$. De acuerdo a este esquema, el potencial $u(1, 2)$ se expresa de la siguiente forma:

$$u(1, 2) = u_{ref}(1, 2) + u_{as}(r_{AB}). \quad (1.43)$$

Generalmente se escoge como sistema de referencia moléculas que interactúan únicamente con potencial repulsivo pero es posible escoger algún otro que contenga una parte repulsiva como por ejemplo el potencial de LJ, ecuación [1.3].

Para ilustrar el uso de TPT [67-71] usamos el modelo de esferas duras, de tal manera que $u_{ref}(1, 2) = u_{hs}(r)$, y dos sitios de atracción A y B . Estas moléculas sin restricción pueden formar cadenas y anillos. Como primera aproximación se desprecian los diagramas que forman anillos, y se consideran cadenas de cualquier longitud. En este caso, los parámetros de la densidad representan densidades para monómeros, ρ_0 , para los extremos de las cadenas, ρ_A y ρ_B , y para las moléculas interiores de las cadenas, ρ_{AB} . Los factores de la ecuación [1.38] están dados por:

$$\sigma_0(1) = \rho_0(1), \quad (1.44)$$

$$\sigma_A(1) = \rho_A(1) + \rho_0(1), \quad (1.45)$$

$$\sigma_B(1) = \rho_B(1) + \rho_0(1), \quad (1.46)$$

$$\sigma_\Gamma(1) = \rho_{AB}(1) + \rho_A(1) + \rho_B(1) + \rho_0(1) = \rho(1), \quad (1.47)$$

En el caso de dos sitios idénticos, $\sigma_A = \sigma_B$. Con estos parámetros es posible calcular el grado de polimerización del fluido. Se define m como el número promedio de monómeros que forman una cadena. De acuerdo a esta definición, la longitud media de cadena es:

$$m = \frac{\sigma_\Gamma}{\sigma_A}. \quad (1.48)$$

La relación entre la energía libre de Helmholtz y el gran potencial termodinámico es:

$$F = \Omega + N\mu \quad (1.49)$$

De esta ecuación se puede obtener la expresión de la energía libre en el desarrollo de la teoría de Wertheim. De la ecuación [1.39] se obtiene que:

$$N\beta\mu = \int [\rho(1) \ln \frac{\rho_0(1)}{\Lambda} - c_0(1)] d(1), \quad (1.50)$$

y, substituyendo esta última expresión [1.50] y la ecuación [1.42] en [1.49]:

$$\beta F_{as} = \int [\rho(1) \ln \frac{\rho_0(1)}{\Lambda} - \rho(1) + \sum_{\alpha \in \Gamma, \alpha \neq \emptyset} \sigma_{\Gamma-\alpha}(1) c_\alpha(1)] d(1) - c^{(0)} \quad (1.51)$$

obtenemos la expresión de la energía libre del término asociativo en términos de las densidades σ . Para el caso con dos sitios de asociación, esta ecuación se reduce a la forma:

$$\begin{aligned} \beta(F - F_{ref}) = & \int [\sigma_\Gamma(1) \ln \frac{\sigma_0(1)}{\sigma_\Gamma(1)} + \sigma_\Gamma(1) - \sigma_A(1) - \sigma_B(1) \\ & + \frac{\sigma_A(1)\sigma_B(1)}{\sigma_0(1)}] d(1) - c^{(0)} + c_{ref}^{(0)} \end{aligned} \quad (1.52)$$

donde $c_{ref}^{(0)}$ es el subconjunto de diagramas que sólo contienen enlaces del sistema de referencia $f_{ref}(ij)$.

Sea

$$\Delta c^{(0)} = c^{(0)} - c_{ref}^{(0)} \quad (1.53)$$

el conjunto de diagramas que se puede expresar por medio de funciones de correlación del sistema de referencia, $g_s(1, \dots, s)$. En esta aproximación:

$$\Delta c^{(0)} = \int \sigma_A(1) \sigma_B(2) g_{ref}(1, 2) f_{AB}(1, 2) d(1) d(2) \quad (1.54)$$

Por diferenciación, de acuerdo a la ecuación [1.36] se obtiene [50]:

$$c_A = I\sigma_A, \quad c_B = I\sigma_B, \quad c_{AB}(1) = 0 \quad (1.55)$$

$$I_1 = \int g(1, 2) f_{AB} d(2) \quad (1.56)$$

En el modelo utilizado aquí, el ángulo α entre los vectores del centro de la esfera a los sitios de atracción toma cualquier valor pero es un ángulo fijo. La termodinámica que se predice

por TPT no depende de α . A esta teoría se le llama teoría de perturbaciones termodinámicas de primer orden (TPT1) [70]. Sin embargo, en el límite cuando α es muy pequeño sólo se puede formar un enlace en cada partícula, es decir sólo se pueden formar dímeros. Supongamos el caso en el que el sitio de atracción está sobre la superficie de la esfera, en este caso para poder formar cadenas es necesario que $\alpha > \pi/3$. Wertheim investigó los límites de validez de TPT y formuló una extensión llamada teoría de perturbaciones termodinámicas de segundo orden TPT2 [71].

A segundo orden se retienen las cadenas con enlaces de atracción sobre tres puntos. Analíticamente esto se expresa en el término $\Delta c^{(0)}$ como:

$$\Delta c^{(0)} = \int \sigma_A(1)\sigma_0(2)\sigma_B(3)f_{BA}(1,2)f_{BA}(2,3)G(1,2,3)d(1)d(2)d(3). \quad (1.57)$$

En general se dice que a n -ésimo orden se considera:

$$\Delta c^{(0)}/V = \bar{\sigma}_A(1)\bar{\sigma}_B(1)\sum_{n=0}^{\infty}\bar{\sigma}_0^n I_{n+1}, \quad (1.58)$$

donde I_n es una integral con una cadena de n enlaces, $\bar{\sigma}_Q = \sigma_Q(1)\Omega$ con $Q = 0, A, B, \Gamma$; $\Omega = 8\pi^2$ es la integral sobre las orientaciones. De esta manera, para $n = 1$ (TPT1):

$$I_1 = \Omega^{-1} \int g(1,2)f_{AB}d(2), \quad (1.59)$$

para $n = 2$ (TPT2):

$$I_2 = \Omega^{-2} \int G(1,2,3)f_{AB}f_{AB}(2,3)d(2)d(3). \quad (1.60)$$

TPT1 predice una ecuación de estado cuyos resultados muestran buen comportamiento con respecto a los resultados de simulación por computadora [71] cuando las cadenas no son largas.

Como un ejemplo de la aplicación de TPT1, a continuación mostramos el desarrollo seguido por Jackson *et al.* [59-64]. La ecuación [1.52] se puede expresar en forma compacta para un sistema con M sitios atractivos direccionales por partícula por:

$$\frac{F}{NkT} = \sum_A (\ln \chi_A - \frac{\chi_A}{2}) + \frac{1}{2}M. \quad (1.61)$$

donde $\chi_A = \rho_0/\rho = \sigma_0/\sigma_\Gamma$ es la fracción de partículas no enlazadas en el sitio A , N es el número de moléculas. χ_A se obtiene de la ley de acción de masas:

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \sum_{B \in \Gamma} \rho \chi_B \Delta_{AB}}, \quad (1.62)$$

ρ es la densidad de partículas y Δ_{AB} esta definida por:

$$\Delta_{AB} = \int g_{ref}(1,2)f_{AB}(1,2)d(1,2). \quad (1.63)$$

En esta ecuación, $g_{ref}(1, 2)$ es la función de correlación del fluido de referencia,

$f_{AB}(1, 2) = \exp(-u_{AB}(r_{AB})/KT) - 1$ es la función de Mayer y $d(1, 2)$ denota un promedio no pesado sobre todas las orientaciones y una integración sobre todas las separaciones entre las moléculas 1 y 2. Esta última ecuación, [1.63], se puede resolver si se conoce $g_{ref}(1, 2)$, es decir. la solución depende del modelo considerado como referencia, pero también depende del modelo utilizado para el potencial u_{AB} .

Jackson *et al.* investigaron las soluciones para los dos modelos de potencial de asociación. de sitios y sectores cónicos de atracción, expresados en las ecuaciones [1.6] y [1.7], y para los dos sistemas de referencia: esferas duras y LJ.

En un sistema de referencia de esferas duras la expresión para Δ_{AB} se puede escribir en forma integral sobre r_{12} , la distancia entre los centros moleculares 1 y 2, de la siguiente forma:

$$\Delta_{AB} = 4\pi \int g_{hs}(r_{12}) \langle f_{AB}(1, 2) \rangle_{\omega_1 \omega_2} r_{12}^2 dr_{12}. \quad (1.64)$$

$\langle f_{AB}(1, 2) \rangle$ representa un promedio angular de la función de Mayer del potencial sitio-sitio sobre todas las orientaciones de las moléculas 1 y 2. En cada uno de los modelos de potencial de asociación se puede encontrar la solución para $\langle f_{AB}(1, 2) \rangle$. En el caso de sitios esféricos Wertheim [62] demostró que:

$$\langle f_{AB}(1, 2) \rangle = F_{AB} \frac{(r_c - 2d - r_{12})^2 (2r_c - 2d + r_{12})}{24d^2 r_{12}}, \quad (1.65)$$

y en el caso de sectores cónicos:

$$\langle f_{AB}(1, 2) \rangle = F_{AB} \frac{(1 - \cos(\theta_{1,c}))(1 - \cos(\theta_{2,c}))}{4}, \quad (1.66)$$

donde $F_{AB} = \exp(\epsilon_{AB}/kT) - 1$, ϵ_{AB} es la profundidad del pozo de la interacción entre los sitios A y B.

Para evaluar Δ_{AB} es necesario conocer la función de distribución radial para el sistema de esferas duras en el intervalo donde ocurren los enlaces. Por ejemplo se puede suponer que $r_{12}^2 g_{hs}(r_{12})$ es constante e igual al valor de contacto $\sigma^2 g_{hs}(\sigma)$. De esta manera:

$$\Delta_{AB} = 4\pi \sigma^2 g_{hs}(\sigma) \int \langle f_{AB}(1, 2) \rangle_{\omega_1 \omega_2} dr_{12}. \quad (1.67)$$

Para facilitar las expresiones se introduce la integral K_{AB} , la cual mide el volumen disponible para los sitios A y B sobre las moléculas 1 y 2 respectivamente. La integral de volumen se define de la siguiente manera:

$$K_{AB} = \sigma^2 \int_{\sigma}^{r_c + 2d_s} \frac{\langle f_{AB}(1, 2) \rangle_{\omega_1 \omega_2}}{F_{AB}} dr_{12}. \quad (1.68)$$

Esta integral se puede resolver para cada uno de los potenciales asociativos considerados. Sin embargo. para el modelo de sitios esféricos esta solución es una expresión que contiene muchos factores por lo que sólo expresaremos la correspondiente a sectores. que está dada por la siguiente ecuación:

$$K_{AB} = \sigma^2 \frac{(1 - \cos(\theta_{1,c}))(1 - \cos(\theta_{2,c}))}{4} (r_{12,c} - \sigma), \quad (1.69)$$

y si $\theta_{1,c} = \theta_{2,c} = \theta_c$,

$$K_{AB} = \sigma^2 \frac{(1 - \cos \theta_c)^2}{4} (r_{12,c} - \sigma). \quad (1.70)$$

En esta forma Δ_{AB} en términos de K_{AB} se puede escribir como:

$$\Delta_{AB} = 4\pi g_{hs}(\sigma) K_{AB} F_{AB}. \quad (1.71)$$

Una vez definidas las χ_A y Δ_{AB} por las ecuaciones [1.62] y [1.71], se tiene resuelta la expresión de la energía libre de Helmholtz para el potencial asociativo, ecuación [1.61]. El término de la energía libre para el sistema de referencia de esferas duras se obtiene de la expresión de Carnahan Starling:

$$\frac{F_{hs}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (1.72)$$

donde $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$, es la fracción de empaquetamiento.

Hasta el momento hemos considerado como referencia únicamente el potencial de esferas duras. Este potencial es la representación más simple de un fluido. Sin embargo, describe casi toda la estructura de fluidos simples, por eso es un buen sistema de referencia. La restricción de este potencial es que carece de fuerzas atractivas y no puede describir transiciones de fase líquido-vapor. En sistemas en los que se estudian tales transiciones es necesario añadir algún tipo de contribución atractiva al potencial de esferas duras. Un potencial muy utilizado es el potencial de Lennard-Jones, ecuación [1.3].

Cuando se usa LJ como potencial de referencia es conveniente dividirlo en dos partes, una parte que represente la repulsión, y la otra la atracción. Nosotros seguimos la división de Weeks-Chandler-Andersen, dada por [72]:

$$u_{ref}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + \varepsilon, & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (1.73)$$

$$u_{atr}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < 2^{1/6}\sigma \\ 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (1.74)$$

Muchas veces el potencial de referencia se aproxima por el potencial de esferas duras. Esta aproximación usaremos aquí. En este esquema para calcular la función Δ_{AB} , ecuación [1.63], la función de correlación de referencia se puede estimar como:

$$g_{ref}(r) \approx y_d(r) \exp[-u_{atr}(r)/kT] \quad (1.75)$$

donde $y_d(r)$ es la función de cavidad para un sistema de esferas duras de diámetro d , la cual, usando la aproximación de PY, de acuerdo a Wertheim [71], está dada por:

$$y_d(r/d) = \lambda_1 + 6\eta\lambda_2(r/d) + 1/2\eta\lambda_1(r/d)^3 \quad (1.76)$$

con $\lambda_1 = (1 + 2\eta)^2/(1 - \eta)^4$ y $\lambda_1 = -(1 + 1/2\eta)^2/(1 - \eta)^4$. Para $f_{AB}(1, 2)$ se siguen las mismas aproximaciones, de tal manera que en general y en forma simplificada para los dos modelos tenemos:

$$\Delta_{AB} = \sigma^3 I_i F_{AB}, \quad (1.77)$$

donde I_i para el modelo de sitios es:

$$I_s = \sigma^{-3} \frac{\pi}{6l_b} \int_{2l_b - \sigma_b}^{2l_b + \sigma_b} g_{ref}(r) (\sigma_b + 2l_b - r)^2 (2\sigma_b - 2l_b + r) r dr; \quad (1.78)$$

y para el de sectores cónicos es:

$$I_c = \sigma^{-3} \pi (1 - \cos \theta_c)^2 \int_0^\sigma g_{ref}(r) r^2 dr. \quad (1.79)$$

I_s e I_c tienen toda la información sobre la función de distribución del sistema de referencia. $g_{ref}(r)$.

Una vez determinados estos valores se calcula la energía libre de Helmholtz y después se calculan todas las propiedades termodinámicas.

1.2.5 Ecuaciones integrales del tipo Wertheim-Ornstein-Zernike.

El segundo método de aproximación que se deriva de la teoría de Wertheim es el método de ecuaciones integrales. En esta aproximación, las funciones "parciales" de correlación total $h_{\alpha\gamma}(1, 2)$ y directa, $c_{\alpha\gamma}(1, 2)$, cumplen una relación similar a la ecuación de Ornstein-Zernike deducida por Wertheim [61]:

$$h_{\alpha\gamma}(1, 2) = c_{\alpha\gamma}(1, 2) + \sum_{\epsilon\kappa \subseteq \Gamma} \int c_{\alpha\epsilon}(1, 3) \sigma_{\Gamma-\epsilon-\kappa}(3) h_{\kappa\gamma}(3, 2) d(3). \quad (1.80)$$

Sin embargo, en este caso las densidades $\sigma_{\Gamma-\epsilon-\kappa}$ son elementos de una matriz.

Para tener una solución de la ecuación [1.80] se debe trabajar con una relación de cerradura. La cerradura PY está dada por:

$$c_{\alpha\gamma}(1, 2) = y_{\alpha\gamma}(1, 2) f_{ref}(r_{12}) + \sum_{A \in \alpha, B \in \gamma} y_{\alpha-A, \gamma-B}(1, 2) e_{ref}(r) f_{AB}(1, 2), \quad (1.81)$$

donde $y_{\alpha\gamma}(1, 2)$ es la función de correlación de cavidad parcial. Cerraduras más sofisticadas como HNC o MSA se pueden encontrar en [73-75].

Hasta el momento la ecuación [1.80] tiene una dependencia orientacional de las funciones de correlación. En la práctica, sin embargo, se toman funciones de correlación promediadas sobre las orientaciones. Así, solo dependen de la distancia relativa entre los centros de las partículas:

$$h_{\alpha\gamma}(r_{12}) = \langle h_{\alpha\gamma}(1, 2) \rangle, \quad c_{\alpha\gamma}(r_{12}) = \langle c_{\alpha\gamma}(1, 2) \rangle, \quad (1.82)$$

de manera similar se obtiene el promedio de $y_{\alpha\gamma}(r_{12})$. Ahora, los parámetros de la densidad son constantes:

$$\sigma_\alpha = \sigma_\alpha(1)\Omega. \quad (1.83)$$

σ_α denota una cantidad promediada sobre las orientaciones y Ω es la integral sobre las orientaciones moleculares. Después de tomar promedios orientacionales, la ecuación [1.80] se puede escribir en forma matricial:

$$\mathbf{h}(1,2) = \mathbf{c}(1,2) + \int \mathbf{c}(1,3)\boldsymbol{\sigma}\mathbf{h}(3,2)\mathbf{d}(3) \quad (1.84)$$

donde \mathbf{h} , \mathbf{c} y $\boldsymbol{\sigma}$ son matrices simétricas:

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_{00} & h_{0A} & h_{0B} & h_{0\Gamma} \\ h_{A0} & h_{AA} & h_{AB} & h_{A\Gamma} \\ h_{B0} & h_{BA} & h_{BB} & h_{B\Gamma} \\ h_{\Gamma 0} & h_{\Gamma A} & h_{\Gamma B} & h_{\Gamma\Gamma} \end{pmatrix} \quad (1.85)$$

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_{00} & c_{0A} & c_{0B} & c_{0\Gamma} \\ c_{A0} & c_{AA} & c_{AB} & c_{A\Gamma} \\ c_{B0} & c_{BA} & c_{BB} & c_{B\Gamma} \\ c_{\Gamma 0} & c_{\Gamma A} & c_{\Gamma B} & c_{\Gamma\Gamma} \end{pmatrix} \quad (1.86)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_\Gamma & \sigma_B & \sigma_A & \sigma_0 \\ \sigma_B & 0 & \sigma_0 & 0 \\ \sigma_A & \sigma_0 & 0 & 0 \\ \sigma_0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

La solución de la ecuación [1.84] se simplifica con la *aproximación de cadena ideal*. En esta aproximación se supone que todas las funciones de correlación con uno o dos subíndices Γ son cero:

$$c_{\Gamma\Gamma} = 0; \quad c_{\Gamma\alpha} = c_{\alpha\Gamma} = 0. \quad (1.88)$$

Esta ecuación significa que las interacciones intramoleculares se desprecian, es decir que los sitios no enlazados no interactúan uno con otro y, entonces, el comportamiento de la cadena es ideal. Con esta aproximación cada término de la ecuación [1.81] se simplifica y puede expresarse [41] en términos de las funciones $y_{\alpha\gamma}(1,2)$ y $f_{AB}(1,2)$, aunque también pueden expresarse en términos $\rho_\alpha(1)$ ó $\sigma_\alpha(1)$, ecuaciones [1.40] y [1.44-1.47] de la siguiente manera:

$$c_A = 2K = \frac{\sigma_A}{\sigma_0} - 1, \quad (1.89)$$

$$c_B = 2L = \frac{\sigma_B}{\sigma_0} - 1, \quad (1.90)$$

$$c_\Gamma = 0 = \frac{\sigma_\Gamma}{\sigma_0} - \frac{\sigma_A\sigma_B}{\sigma_0^2}, \quad (1.91)$$

donde $K = 12\eta_A d$ y $L = 12\eta_B d$. De las primeras dos ecuaciones se obtiene que $\sigma_A = \sigma_B$. La última ecuación es la longitud promedio de cadena y se puede reescribir como:

$$m = \frac{\sigma_\Gamma}{\sigma_G} = \frac{\sigma_G}{\sigma_0}, \quad (1.92)$$

donde σ_G denota ya sea σ_A ó σ_B . De estas dos últimas ecuaciones se puede encontrar que:

$$K = L = 12\eta_B \hat{f}_{GC'} y_{00}(1) = \frac{m-1}{2}. \quad (1.93)$$

En esta expresión se observa que la longitud media de cadena varía con la densidad, ya que la función y_{00} incrementa conforme aumenta la densidad, y también con la energía de asociación. En el límite de densidad cero esta ecuación es cero y se tiende al resultado de gas ideal. Esta aproximación fue estudiada por Chang y Sandler [41,42], quienes compararon esta teoría con simulaciones Monte Carlo. Para hacer esta comparación, las simulaciones MC se realizaron con la longitud de cadena fija, y en la teoría se fija la energía de asociación para obtener una longitud promedio de cadena igual al caso de la simulación variando la densidad. Ellos encontraron las funciones de distribución radial inter e intramoleculares; sus resultados muestran un buen comportamiento para la función de distribución radial total y obtuvieron muy buenas predicciones de la teoría comparando con la simulación.

Con esto hemos dado una visión general de la Teoría de Wertheim. Sus aplicaciones y comparaciones con simulaciones por computadora se verán en la siguiente sección.

1.3 Aplicaciones.

1.3.1 Revisión de las aplicaciones por TPT y simulaciones por computadora.

La aplicación de la teoría de Wertheim ha sido investigada por varios autores a varios modelos de fluidos asociativos [7-11,31-36,59-64,76-79]. Joslin *et al.* [76,77] extendieron la teoría original de Wertheim a mezclas de moléculas esféricas asociativas, con un sitio de enlace. Posteriormente Jackson *et al.* [59] estudiaron el equilibrio de fase líquido-vapor de fluidos asociativos modelado con esferas duras con uno y dos conos de enlace más un término atractivo de van der Waals para tomar en cuenta las fuerzas dispersivas. Sus resultados fueron comparados con simulaciones por computadora Monte Carlo en el ensamble isotérmico-isobárico mostrando muy buena coincidencia entre teoría y simulación. Para propósitos de nuestro estudio mostramos el resultado de estos autores.

En la figura 1.10. se muestra el factor de compresibilidad $Z = P/\rho kT$ para un sistema de esferas duras con uno (parte a) y dos sitios de enlace (parte b) como función de la densidad reducida η . El parámetro que determina la energía de asociación en el potencial [1.7], ϵ_{AB} , es el mismo para todas las interacciones entre sectores y se denomina ϵ_{as} y estos autores la midieron en unidades de kT . En la parte a) de la figura 1.10 se muestra el caso para un cono de atracción con $\epsilon_{as} = 7kT$ y en la parte b) para dos sectores de atracción y $\epsilon_{as} = 5kT$. En las figuras 1.11 y 1.12 se muestra la energía interna configuracional y la fracción de monómeros como función de la densidad, para uno (parte a) y dos sitios (parte b) con los mismos valores de la energía de asociación que para el caso de la figura 1.10. El objetivo de estas gráficas es mostrar que la teoría de asociación de Wertheim corresponde muy bien con los resultados de la simulación.

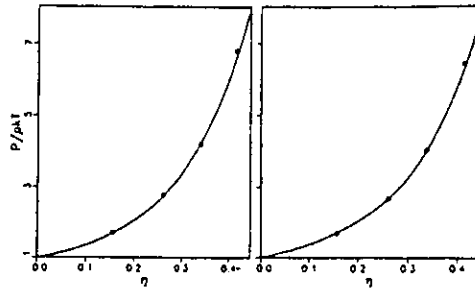


Figura 10 Factor de compresibilidad $Z = P/(\rho kT)$ como función de la fracción de empaquetamiento η , para un sistema de esferas duras con a) un sitio de asociación, $\epsilon_{as} = 7kT$ y $K_{AB} = 1.485 \times 10^{-4}$ y b) dos sitios de asociación, $\epsilon_{as} = 5kT$ y $K_{AB} = 2.970 \times 10^{-4}$. Los círculos representan las simulaciones NPT Monte Carlo y las curvas sólidas la teoría. Figuras tomadas de la referencia [59].

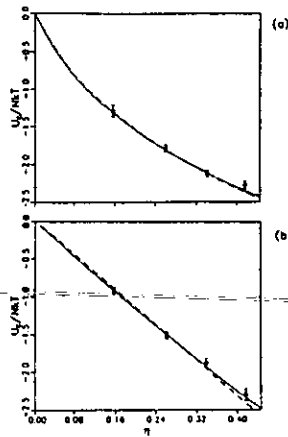


Figura 11 Energía configuracional como función de la densidad para el modelo de esferas duras con a) un sitio y b) dos sitios de asociación para los mismos valores y notación de la figura 1.10. En la parte b) la línea punteada representa una aproximación a la teoría. Figuras tomadas de la referencia [59].

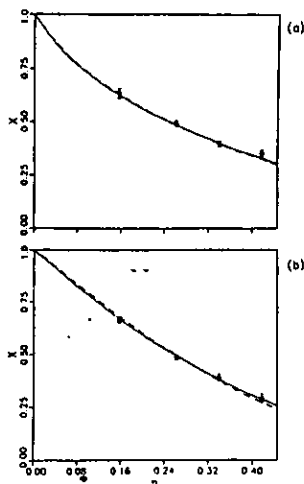


Figura 12 Fracción de monómeros χ como función de la densidad para el modelo de esferas duras con a) un sitio y b) dos sitios de asociación para los mismos valores y símbolos que la figura 1.10. Figuras tomadas de la referencia [59].

Otro caso interesante es el estudio de Chapman *et al.* [78], en el cual, estos autores aplicaron la teoría para estudiar una mezcla de esferas asociativas y obtuvieron una ecuación de estado para cadenas formadas de esferas duras de una longitud dada. Los resultados de la simulación y de la teoría se muestran en la figura 1.13. Las simulaciones por computadora fueron realizadas por Tildesley y Streett [80] para $m = 2$ y por Dickman y Hall [81] para $m = 4, 8$ y 16 . La gráfica muestra el factor de compresibilidad en función de la densidad para cadenas de longitud m . Los resultados de la teoría corresponden muy bien con los resultados de las simulaciones para $m < 8$.

Otro estudio realizado por Johnson *et al.* [62] es el equilibrio de fase líquido-vapor para un fluido de Lennard-Jones con uno y dos sitios de asociación. Ellos compararon sus resultados teóricos con simulaciones por computadora en el ensamble de Gibbs. En este estudio, usaron dos modelos del potencial de asociación, uno con sitios de asociación dentro de la coraza repulsiva de la esfera de LJ, y otro con conos de asociación. En ambos casos usaron un potencial de pozo cuadrado, ecuaciones [1.6] y [1.7], con el parámetro $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{as}$ medido en unidades del parámetro ε del potencial LJ. Sus resultados se muestran en las figuras 1.14 a 1.19.

En las figuras 1.14 y 1.15 se muestran los resultados para el modelo con un sitio de asociación y $\varepsilon_{as} = 10\varepsilon$; las figuras 1.16 y 1.17 para el modelo de un cono asociativo con la misma energía de asociación. Podemos notar la diferencia debida a la geometría del sitio de asociación. Cuando se usan sectores cónicos la temperatura crítica es mayor que cuando se usan sitios de asociación. Por otra parte, la fracción de monómeros es menor en el caso de sectores cónicos, lo que indica mayor grado de asociación entre las partículas.

Resultados para el modelo con dos conos de atracción se muestran en las figuras 1.18 y 1.19 con $\varepsilon_{as} = 8\varepsilon$. y los sectores cónicos fueron colocados a 180° uno de otro.

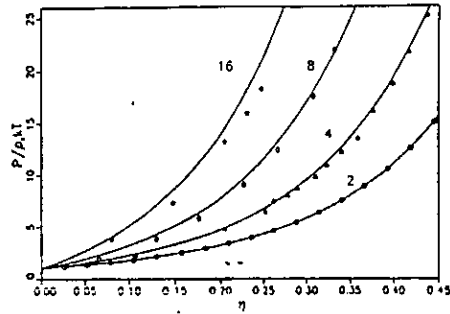


Figura 13 Factor de compresibilidad $P/(\rho_c kT)$ como función de la densidad reducida η para cadenas formadas por $m = 2, 4, 8$ y 16 esferas duras. ρ_c representa la densidad de cadenas. Las simulaciones por computadora se representan por símbolos y la teoría por líneas sólidas. Figura tomada de la referencia [78].

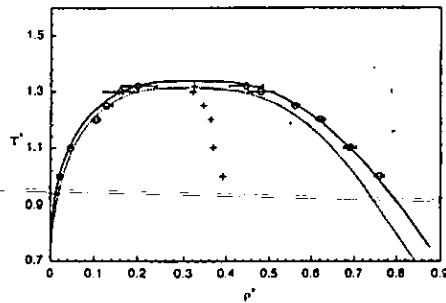


Figura 14 Curva de coexistencia líquido-vapor para un fluido con un sitio de asociación y $\varepsilon_{as} = 10\varepsilon$. Los círculos representan la simulación, los símbolos + son los valores de $\rho_m = (\rho_l + \rho_g)/2$, la curva sólida representa la teoría de Wertheim y la curva punteada el diagrama de fase para un fluido LJ sin asociación. Figura tomada de la referencia [62].

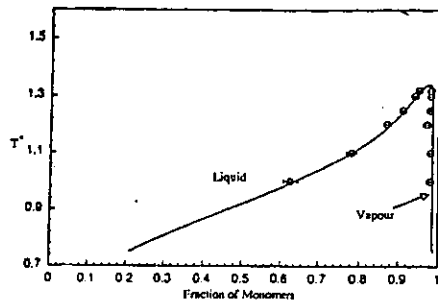


Figura 15 Fracción de monómeros a lo largo de la curva de coexistencia para el modelo de la figura 1.14. Figura tomada de la referencia [62].

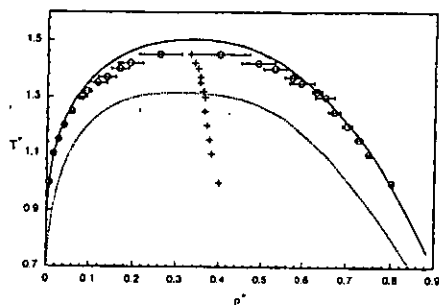


Figura 16 Curva de coexistencia para un fluido con un sector cónico de asociación y $\epsilon_{as} = 10\epsilon$. Los círculos representan los resultados de la simulación, los símbolos + muestran $\rho_m = (\rho_l + \rho_g)/2$, la línea sólida es el resultado teórico y la línea punteada es el diagrama de fase para un fluido LJ sin asociación. Figura tomada de la referencia [62].

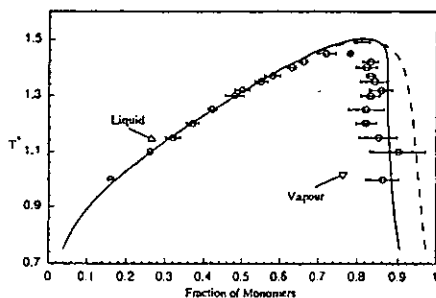


Figura 17 Fracción de monómeros a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor para el modelo de la figura 1.16, la línea de guiones representa los resultados teóricos usando como función de correlación la aproximación WCA. Figura tomada de la referencia [62].

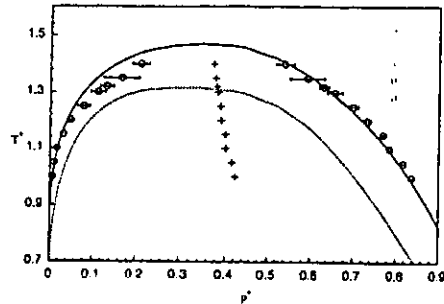


Figura 18 Curva de coexistencia para un fluido con dos sectores cónicos de asociación y $\varepsilon_{a,3} = 8\varepsilon$. Los círculos representan los resultados de la simulación, los símbolos + muestran $\rho_m = (\rho_l + \rho_g)/2$, la línea sólida es el resultado teórico y la línea punteada es el diagrama de fase para un fluido LJ sin asociación. Figura tomada de la referencia [62].

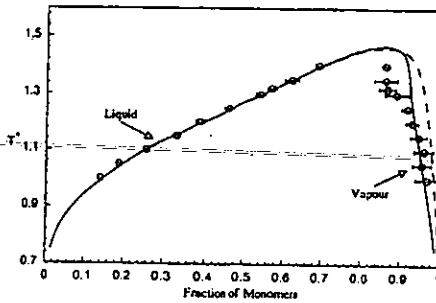


Figura 19 Fracción de monómeros a lo largo de la curva de coexistencia para el modelo de dos sectores cónicos de la figura 1.18. Figura tomada de la referencia [62].

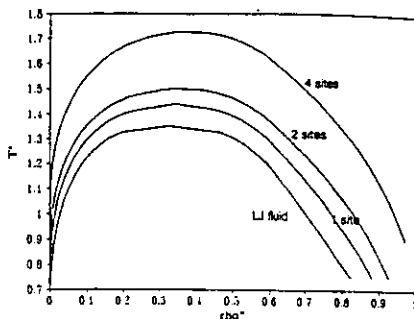


Figura 20 Diagramas de fase líquido-vapor para los modelos de uno, dos y cuatro sectores cónicos de asociación. Figura tomada de la referencia [63].

Por último, mostramos la curva de coexistencia líquido-vapor para el modelo de LJ con uno, dos y cuatro sitios de asociación para una energía de asociación $\epsilon_{as} = 8\epsilon$ en la figura 1.20, realizada por un estudio de Ghonasgi y Chapman [68], para mostrar cómo cambian los valores críticos cuando aumenta la energía de asociación. A mayor ϵ_{as} mayor temperatura y densidad críticas.

1.3.2 Comparación de resultados teóricos con experimentos (Statistical Associating Fluid Theory - SAFT).

El desarrollo de una ecuación de estado con bases en mecánica estadística juega un papel principal en la física aplicada ya que permite describir las propiedades termodinámicas de sustancias reales. Una de las ecuaciones de estado más utilizadas es la ecuación de van der Waals. Es bien conocido que esta ecuación considera un término de referencia de esferas duras para representar las interacciones repulsivas y un término de campo medio para representar la dispersión y otras fuerzas de largo alcance. Algunas modificaciones de esta ecuación se han introducido para mejorar alguno de estos dos términos. Esta aproximación es apropiada para representar fluidos simples cuyas moléculas se pueden modelar esféricas. Sin embargo un sistema de referencia de este tipo no es apropiado para la mayoría de los fluidos cuyas moléculas son completamente no esféricas y asociativas. La teoría estadística de fluidos asociativos. (Statistical Associating Fluid Theory - SAFT) desarrollada por Chapman, Gubbins, Jackson y Radosz [10] se realizó con este fin, es decir, con la finalidad de obtener una ecuación de estado para fluidos asociativos que toma en cuenta la forma de las moléculas, en particular para moléculas en forma de cadenas.

La esencia de esta teoría es usar como fluido de referencia, un fluido que incorpore tanto la forma molecular como la asociación molecular. De esta manera se parte de esferas que interactúan con un potencial de Lennard-Jones y se imponen dos tipos de enlace, covalente para formar cadenas y enlaces de asociación que modelan la interacción direccional específica. Con este modelo se pueden estudiar una gran variedad de fluidos, aquellos cuyas moléculas no son asociativas y en buena aproximación esféricas (como metano) o no esféricas (como cadenas de alcanos y polímeros), y también aquellos cuyas moléculas son asociativas casi esféricas (como metanoles) o no esféricas (como alcanoles).

Esta ecuación se presenta en forma de la energía libre de Helmholtz como:

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_{id}}{NkT} + \frac{F_{mon}}{NkT} + \frac{F_{cad}}{NkT} + \frac{F_{as}}{NkT}. \quad (1.94)$$

En esta ecuación F_{id} es la energía libre ideal, F_{mon} es la energía libre de exceso de las interacciones entre monómeros, F_{cad} es la contribución debida a la formación de cadenas de monómeros, y F_{as} es el término que describe la contribución a la energía libre debida a la asociación intermolecular. Los efectos debidos a otras clases de fuerzas intermoleculares (dispersión, inducción, etc) se incluyen a través de un término de perturbación de campo medio. Cada uno de estos términos se expresa en términos de parámetros bien definidos que se determinan por ajustes a datos experimentales. De acuerdo a Huang y Radosz [11] hay dos propiedades principales en las moléculas de un fluido que caracterizan las propiedades del fluido en bulto. Estas son el tamaño y la asociación molecular. Esto significa que, aunque el efecto de la forma de la estructura es significativo y se debe tomar en cuenta, es menor que el efecto del tamaño molecular. Por otra parte ya hemos hablado de la importancia de expresar la asociación molecular.

Antes de continuar con la descripción de cada uno de estos parámetros, vamos a describir cómo se forman las moléculas en forma de cadenas ya que es necesario comprender su estructura para la caracterización de uno de sus parámetros. Las moléculas en forma de cadenas se forman imponiendo enlaces fuertes tipo covalente sobre las partículas equidistantes. Cada una tiene uno o dos sitios de enlace. Por ejemplo, para formar una cadena de longitud $m\sigma$ se crea un fluido de m especies de esferas de LJ que tienen, ya sea uno o dos sitios de asociación. Si las partículas se numeran 1,2,3,..., m se especifica que las del tipo 1 sólo pueden enlazarse a esferas del tipo 2, esferas del tipo 2 sólo pueden enlazarse a esferas de tipo 3, etc. esferas del tipo m sólo pueden enlazarse a esferas del tipo $m - 1$. De esta manera todas las esferas se fuerzan a enlazarse y crear una cadena como se especifica.

Cada partícula se caracteriza por su diámetro, σ , y cada cadena por el número de partículas m . Ya que σ es independiente de la temperatura, se puede relacionar a un diámetro efectivo de esfera dura dependiente de la temperatura de la forma que se hace en la teoría de Barker-Henderson:

$$d = \sigma f\left(\frac{kT}{\epsilon}, m\right), \quad (1.95)$$

dónde $f(kT/\epsilon, m)$ es una función genérica de la temperatura reducida y ϵ es la energía intermolecular de LJ. La función f se obtienen del ajuste de d , m y ϵ a datos de densidad de saturación de líquido y presión de vapor sobre un intervalo de temperaturas alrededor del punto crítico.

El número total de parámetros que se deben ajustar son cinco. Tres parámetros moleculares: el diámetro de las partículas del sistema en Angstroms, σ , independiente de la temperatura; la energía de interacción LJ entre partículas, ϵ/k , en K, y el número de partículas que constituyen una cadena m (sólo estos tres parámetros se requieren para modelar un fluido puro no asociativo). Más dos parámetros de asociación: la energía, ϵ_{AB}/k en K, y el volumen K_{AB} (adimensional) de la ecuación [1.63].

Para poder comprender mejor el papel que juega cada parámetro expresamos cada término de la ecuación [1.94]. El término de asociación está dado por las ecuaciones [1.61-1.63]. El término Δ_{AB} se expresa en la forma de la ecuación [1.71] dependiendo de dos propiedades

moleculares, el diámetro d y la función de distribución radial $g(d)$ de la siguiente forma:

$$\Delta_{AB} = d^3 g(d) K_{AB} [\exp(\varepsilon_{AB}/kT) - 1] \quad (1.96)$$

Ya que las partículas se aproximan como esferas duras $g(d)$ se aproxima con la ecuación de Carnahan Starling. El mismo término también depende de los parámetros de asociación, K_{AB} y ε_{AB}/k . La única dependencia sobre la densidad es a través de $g(d)$, y la única dependencia explícita sobre la temperatura es en ε_{AB}/kT en la ecuación [1.96].

Por otra parte, el incremento en la energía interna debido a la formación de cadenas está dado por [29, 31]:

$$\frac{F_{cad}}{NkT} = \chi(1 - m) \ln g(d)$$

Esta ecuación se deduce de la teoría de fluidos asociativos reemplazando el enlace de hidrógeno por un enlace covalente.

Finalmente el término de energía libre de exceso de monómeros se descompone en dos términos: el término de referencia, modelado por la ecuación de Carnahan Starling para esferas duras [1.72], y el término perturbativo. Este término se determina por una correlación de datos de simulación molecular.

Los dos primeros términos se probaron con datos simulacionales mostrados en la sección anterior. Mientras que la ecuación total de estado se ha probado para correlacionar datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de sustancias reales. En particular para los fluidos asociativos metanol y ácido acético [10] como se muestra en las figuras [1.21] y [1.22]. Por otra parte Huang y Radosz [11] ajustaron datos para ácidos, alcoholes, aminas primarias y aminas secundarias. En la última referencia se encuentran los valores de los parámetros ajustados y además se utiliza la misma ecuación de estado para extrapolar los valores críticos de fluidos con moléculas largas que no se pueden determinar experimentalmente debido a la descomposición térmica.

Otros resultados son los estudios de Kraska y Gubbins, [31], mostrados en las figuras 1.23 y 1.24. En estas figuras se muestra la curva de coexistencia líquido vapor para metanol y etanol, respectivamente. Se puede observar que los resultados teóricos se ajustan muy bien a los datos experimentales fuera de la región crítica. Cerca de ella, el modelo teórico sobreestima la temperatura y la densidad crítica.

El conclusión, la aproximación de SAFT se ha utilizado ampliamente para estudiar el comportamiento de fase de una gran variedad de componentes puros y mezclas, de sustancias no asociativas y asociativas. Además de las referencias citadas hay otras versiones y aplicaciones de SAFT que se encuentran en las referencias [71-79]. Sus resultados muestran que la ecuación de estado de SAFT permite correlacionar y predecir resultados experimentales con muy buena exactitud. Es por esto que ahora es ampliamente aceptada como una de las mejores herramientas para el estudio del equilibrio de fases de fluidos.

1.4 Diagramas de fase de algunos modelos de fluidos asociativos.

En esta última sección, mostramos una aplicación de la teoría de Wertheim para calcular los diagramas de fase para los fluidos asociativos homogéneos que estudiamos en esta tesis.

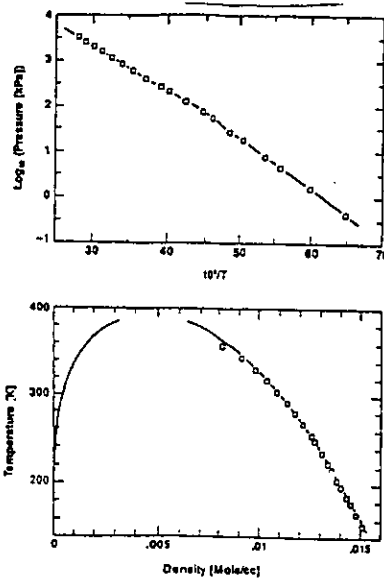


Figura 21 Presión de vapor y densidad del estado líquido del Propano. Los cuadros representan datos experimentales tomados de Physical Science Data 1986, y la curva sólida los valores de SAFT. Figura tomada de la referencia [10].

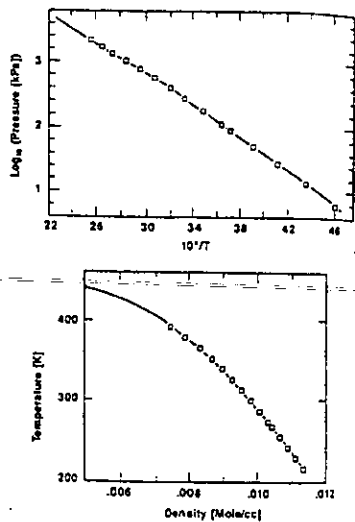


Figura 22 Presión de vapor y densidad del estado líquido de *n*-butano. Los cuadros representan datos experimentales tomados de Physical Science Data 1986, y la curva sólida los valores de SAFT. Figura tomada de la referencia [10].

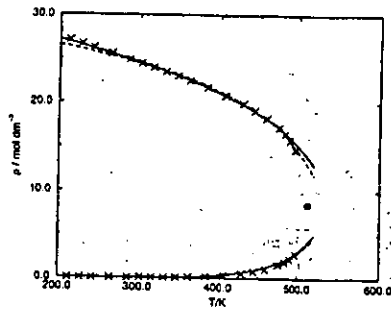


Figura 23 Curva de coexistencia para metanol. Los símbolos representan datos experimentales, la línea sólida representa resultados de SAFT, la línea de guiones la teoría con el término dipolo-dipolo y el punto negro el punto crítico experimental. Figura tomada de la referencia [33].

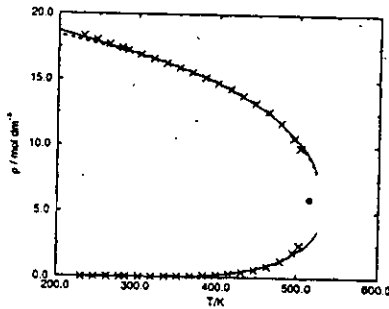


Figura 24 Curva de coexistencia para etanol. Los símbolos son los mismos que los de la figura 1.23. Figura tomada de la referencia [33].

La metodología seguida en estos cálculos es similar a la de Jackson *et al.* en las referencias discutidas en la sección 1.2.4.

Partimos de la ecuación [1.1], y utilizamos como potencial no asociativo el potencial de LJ truncado. $u_{non} = u_{LJ}$, con $r_{cut} = 2.5\sigma$, definido de la siguiente manera:

$$u_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], & r < r_{cut} \\ 0, & r > r_{cut} \end{cases}, \quad (1.97)$$

donde r_{cut} es el parámetro ó radio de corte.

Para representar la parte asociativa usamos el modelo de sectores cónicos, $u_{as} = u_{AB}(r_{12})$, ecuación [1.7], discutido en la sección 1.2.1. El parámetro que determina la energía de asociación en este potencial, ε_{AB} , es el mismo para todos las interacciones entre sectores y se denomina ε_{as} y lo medimos en unidades del parámetro del potencial de LJ, ε . Los valores utilizados para los parámetros geométricos radio y ángulo de alcance son: $r_{12,c} = 1.05$ y $\theta_{12,c} = 27^\circ$.

Para este potencial la energía libre de Helmholtz se expresa como:

$$F^{ex} = F_{non}^{ex} + F_{as}^{ex}. \quad (1.98)$$

Para calcular la energía libre correspondiente al potencial no asociativo el potencial de LJ se divide según el esquema de WCA, ecuaciones [1.74], de tal manera que la energía libre de la parte no asociativa se divide en el término de repulsión modelado con esferas duras, ecuación [1.72]. El término de atracción se calcula con la aproximación de campo medio:

$$F_{atr} = \frac{1}{2} \int \int dr dr' \rho(r) \rho(r') u_{att} |(\mathbf{r} - \mathbf{r}')| \quad (1.99)$$

donde u_{att} está dado por la ecuación [1.74.b].

El término de asociación se calcula por medio de la expresión [1.61], y la fracción de monómeros está determinada por la ecuación [1.62]. En el caso que estamos considerando, en el que todos los sitios son iguales, es decir, $\chi_A = \chi_B$, tenemos:

$$\chi_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta_{AB}}}{2\rho\Delta_{AB}}, \quad (1.100)$$

donde Δ_{AB} está determinada por las ecuaciones [1.70] y [1.71]. Para resolver esta ecuación se desarrolló un programa de cómputo en Fortran 77 que se muestra en el Apéndice A.

Una vez que se tiene la expresión total de la energía libre de Helmholtz de exceso, se calculan la presión y el potencial químico a partir de las relaciones:

$$\begin{aligned} (\partial F / \partial V)_{T,N} &= -P, \\ (\partial F / \partial N)_{T,V} &= \mu \end{aligned} \quad (1.101)$$

La expresión para el potencial químico es:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{kT} &= \ln \rho \Lambda^3 + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{\partial F_{att}}{\partial N} + \\ &\ln \chi - \frac{\chi}{2} + \frac{1}{2} + \eta \left(\frac{\partial \chi}{\partial \eta} \right)_{T,N} \left(\frac{2}{\chi} - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.102)$$

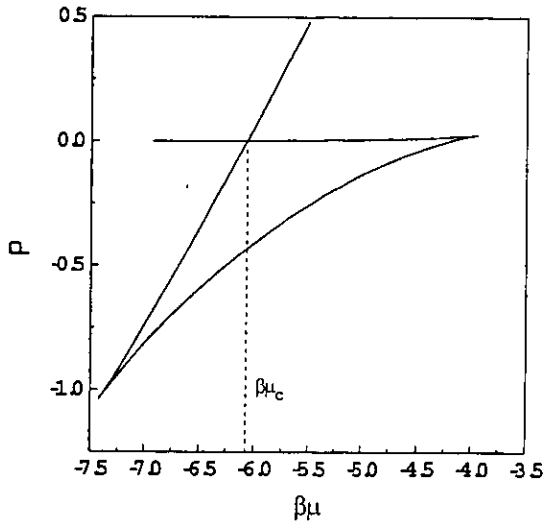


Figura 25 Presión en función del potencial químico para el modelo de dos sitios de asociación $\varepsilon_{as} = 8\varepsilon$ y $T^* = 1.00$.

El potencial químico se mide en unidades de kT . En todos los cálculos el diámetro de las partículas del fluido, σ , se escogió como unidad de longitud, de tal manera que la densidad en bulto, ρ_b , los perfiles de densidad, $\rho(z)$, y la fracción de partículas no enlazadas, $\rho_0(z)$, son adimensionales. También se usó la definición de temperatura reducida $T^* = kT/\varepsilon$.

Para encontrar el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa de un sistema, se deben cumplir las siguientes condiciones:

$$T_l = T_g, P_l = P_g, \mu_l = \mu_g. \quad (1.103)$$

Entonces, para una temperatura dada calculamos la presión y el potencial químico de la forma descrita arriba. Por construcción P vs μ , se encuentra la intersección a la cual se cumple la condición $P_l = P_g$ y $\mu_l = \mu_g$. Una gráfica para el modelo de fluido asociativo con $\varepsilon_{as} = 8\varepsilon$ y $T^* = 1.0$ se muestra en la figura 1.25. El valor del potencial químico de coexistencia es igual a $\beta\mu_s = -6.07025$ y los valores de las densidades de vapor y líquido son $\rho_g = .00273$ y $\rho_l = .83211$ respectivamente, los cuales se obtienen de la intersección con los valores de la curva como se muestra en la gráfica de la figura 1.26.

Una vez que se determinaron los valores ρ_g y ρ_l para cada temperatura se construyen las curvas de coexistencia mostradas en la figura 1.27.a. En esta figura se muestran los modelos de fluidos asociativos con energía de asociación $\varepsilon_{as} = 8\varepsilon$ y $\varepsilon_{as} = 20\varepsilon$, y además, como esquema de comparación, se muestra el diagrama de coexistencia para un fluido sin asociación, es decir, únicamente con interacciones del tipo LJ. La fracción de partículas no enlazadas y el valor de la longitud promedio de cadena a lo largo de la curva de coexistencia para los dos valores de la energía de asociación se muestran en las figuras 1.27.b y 1.27.c

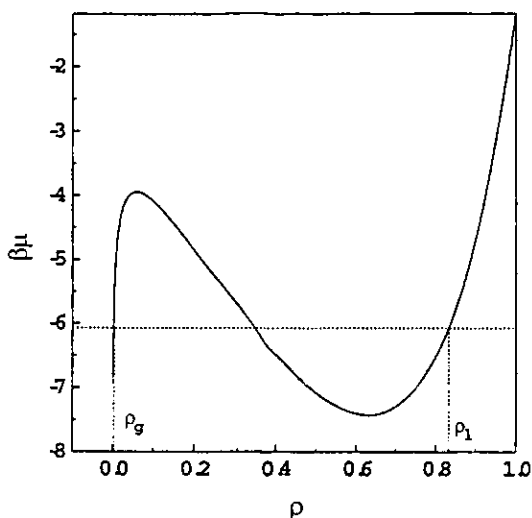


Figura 26 Potencial químico en función de la densidad para el mismo caso que el de la figura 1.25

En estas curvas se observa claramente como los valores críticos, temperatura y densidad, de los fluidos asociativos cambian con respecto a un fluido no asociativo. Es interesante notar que en la fase gaseosa la mayoría de las especies del fluido están en forma de monómeros, mientras que en la fase líquida este valor cae rápidamente con la temperatura.

Los valores del potencial químico y de la presión, ecuaciones [1.100], dependen del valor de $r_{12,c} = r_c$, que determina el alcance de la energía de asociación en la ecuación [1.7]; de tal manera que la curva de coexistencia cambia para cada valor usado en los cálculos (véase ecuación [1.70]). Además, estos valores también dependen del paso de integración al cual se calculan los valores del potencial, de la energía de asociación, y de todas las variables que intervienen en el programa de cálculo. Entonces, es necesario tener valores de la densidad y del potencial químico de coexistencia en bulto calculados con los mismos parámetros que se calculan las funciones termodinámicas en los sistemas no homogéneos. Por esto fue necesario realizar la curva de coexistencia con diferentes parámetros de r_c ya que se usó el mismo paso de integración en todos los casos. En el apéndice A también se muestran tablas de los valores de coexistencia de los fluidos en bulto calculados para cada caso de los sistemas no homogéneos estudiados en esta tesis.

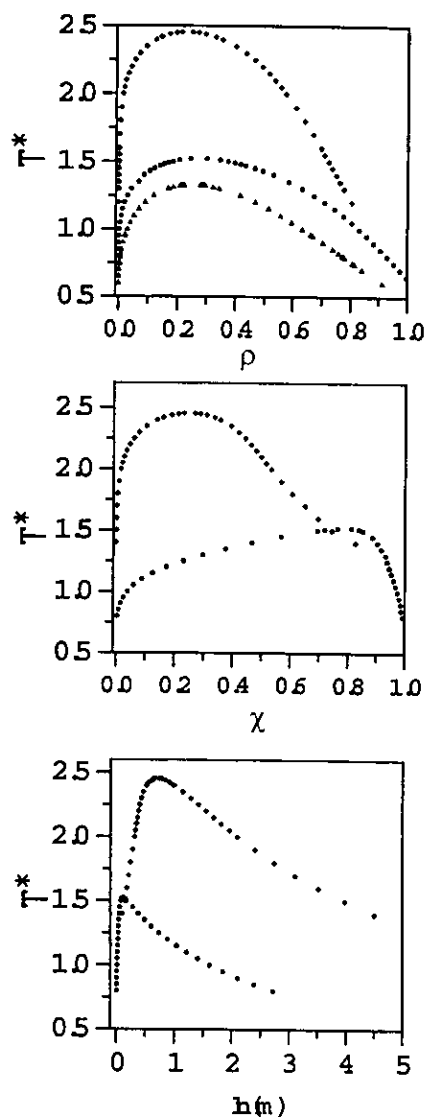


Figura 27 a) Diagramas de fase para un fluido LJ sin asociación (triángulos) y para un fluido con asociación para el modelo de dos sitios, $\varepsilon_{as} \approx 8\varepsilon$ (círculos) y $\varepsilon_{as} = 20\varepsilon$ (rombos). b) Fracción de monómeros no enlazados en el sitio A a lo largo de la línea de coexistencia para los modelos de asociación. c) Longitud promedio de cadenas a lo largo de la línea de coexistencia para los modelos de asociación.

Capítulo 2

ELEMENTOS DE LA TEORÍA DE FLUIDOS ASOCIATIVOS NO HOMOGÉNEOS

2.1. Introducción

Las propiedades de fluidos en películas delgadas y cerca de superficies difieren en muchos aspectos de las propiedades de la fase homogénea (en bulto). Similarmente, en fluidos confinados en microporos se pueden observar nuevos fenómenos que no ocurren en fluidos en bulto. Fenómenos tales como transiciones de fase en microporos y en general propiedades termodinámicas de estos fluidos no homogéneos han sido estudiadas experimentalmente [91-95]. Las teorías desarrolladas para describir estos fluidos fueron formuladas a lo largo del siglo pasado por medio de la termodinámica clásica. Sin embargo, para entender lo que ocurre a nivel molecular es necesaria una formulación desde el punto de vista microscópico. El trabajo teórico de mecánica estadística, desarrollado hacia los últimos treinta años, ha permitido establecer nuevos métodos para describir fluidos no homogéneos exitosamente. Los avances alcanzados últimamente se deben, por un lado, a la capacidad de memoria y velocidad en los nuevos equipos de cómputo, lo cual permite realizar cálculos con mayor facilidad y rapidez. Esto ha permitido impulsar las simulaciones por computadora de sistemas confinados. Por otra parte, ha permitido promover cálculos numéricos difíciles de las metodologías teóricas en esta área [96].

En la actualidad se cuenta con aparatos experimentales en los que se pueden medir fuerzas superficiales, las cuales permiten obtener información de lo que ocurre en la proximidad de la superficie de fluidos confinados. Los aparatos experimentales más utilizados para el estudio de fluidos no homogéneos son: el aparato de fuerza atómica (Surface Force Apparatus-SFA) [97], el microscopio de reflexión total interna (Total Internal Reflection Microscopy - TIRM) [98] y el microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope - AFM) [99]. En estos aparatos se puede medir la fuerza con mucha precisión. La estructura entre las fases líquida y sólida se puede estudiar directamente por métodos de difracción y dispersión de rayos-X [100], de neutrones [101] y de electrones de baja energía [102]. Estudios experimentales sobre la determinación de la adsorción de un gas sobre sustratos se realizan por técnicas gravimétricas o volumétricas [102,103]. La interpretación de resultados experimentales sugiere que la estructura de la fase fluida debe ser unívocamente determinada por el confinamiento [104,105]. Esta conjetura debe ser probada más rigurosamente por medio de una teoría. En este sentido las simulaciones por computadora juegan un doble papel. Por una parte, permiten obtener directamente la estructura microscópica de la fase confinada; por otra parte, dado que las investigaciones experimentales son complicadas generalmente por la dificultad de separar los efectos que provienen de las diversas variables involucradas en el sistema, las simulaciones permiten probar los efectos que se producen de cambiar cada una de ellas. Este es el puente que

existe entre los modelos y las predicciones teóricas, y los modelos y los resultados experimentales [2].

Desde el punto de vista teórico el estudio de los fenómenos interfaciales es intrínsecamente más difícil que el de los que ocurren en bulto ya que necesariamente involucran una densidad que varía espacialmente y funciones de correlación anisotrópicas. Muchas interfaces de interés práctico involucran sólidos ya sea en la forma de un sustrato plano único que pueda adsorber moléculas de un fluido en bulto, ó en el caso de materiales porosos, sustratos adsorbentes y confinantes. El sustrato sólido generalmente se modela como una pared en la que no se detalla su estructura y se supone que ejerce un potencial externo sobre las moléculas del fluido.

Los perfiles de densidad juegan un papel central en la teoría de fluidos no homogéneos similar al de las funciones de distribución en los fluidos en bulto. Los perfiles de densidad describen la correlación entre la posición del átomo en el líquido y la interfase o la superficie. La cantidad de gas adsorbido sobre una superficie a temperatura constante se mide por medio de la isoterma de adsorción y depende de la densidad de equilibrio del fluido en bulto. La isoterma de adsorción es característica del tipo de fluido y superficie adsorbente.

El efecto principal de la presencia de una pared en un líquido es que hay un cambio abrupto en la densidad cerca de la interfase debido por ejemplo a los efectos de empaquetamiento. El valor del primer máximo ó mínimo en el perfil de densidad y la presencia de oscilaciones próximas, depende de las fuerzas de interacción entre la pared y las partículas del fluido. Cuando en el perfil de densidad se presentan estas oscilaciones los máximos locales ocurren a distancias que son del orden de un diámetro molecular [106]. Cualquier intento de describir tal orden local requiere de un tratamiento adecuado de correlaciones de corto alcance entre las moléculas.

Las teorías más utilizadas para estudiar fluidos asociativos no homogéneos son ecuaciones integrales y funcionales de la densidad; además, las simulaciones por computadora se usan como una herramienta. En este capítulo revisamos dichas teorías con la finalidad de ubicar la metodología de nuestro trabajo. En la segunda sección exponemos brevemente la teoría de ecuaciones integrales. En la sección 2.3 describimos más extensamente la teoría de funcionales de la densidad. ponemos énfasis en la teoría de Tarazona ya que es la base de nuestra metodología. En la siguiente sección, 2.4, revisamos las aplicaciones de funcionales de la densidad para el estudio de fluidos asociativos, en particular las teorías de Kierlik y Rosinberg y la de Segura *et al.*. Analizamos la comparación de estas teorías respecto a las simulaciones por computadora y a la teoría de ecuaciones integrales. Por último, en la sección 2.5, exponemos la metodología de nuestro estudio cuyas aplicaciones se describen en los capítulos restantes.

2.2 Ecuaciones integrales.

El uso de ecuaciones integrales para estudiar fluidos no homogéneos, se basa en la ecuación OZ de la teoría de fluidos homogéneos. Un ejemplo es la ecuación de Henderson-Abraham-Barker (HAB) [107]. Estos autores consideraron el fluido en contacto con una superficie sólida como el caso límite de una mezcla en la cual una de las especies está diluida y es infinitamente grande. En este caso la partícula gigante tiene diámetro D , densidad ρ_s , y tiene la siguiente propiedad:

$$D \rightarrow \infty, \quad \rho_s \rightarrow 0, \quad \rho_s D^3 \rightarrow 0. \quad (2.1)$$

La ecuación OZ de primer orden (singlet level - OZ1) generalizada a una mezcla, se

expresa de la siguiente manera

$$h^{\alpha\beta}(r_{12}) = c^{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{\gamma} \rho^{\gamma} \int h^{\alpha\beta}(r_{12}) c^{\alpha\beta}(r_{23}) d\mathbf{r}_3, \quad (2.2)$$

$h^{\alpha\beta}(r)$ y $c^{\alpha\beta}(r)$ expresan las funciones de correlación total y directa, respectivamente, para una molécula de la especie α en \mathbf{r}_1 y una molécula de la especie β en \mathbf{r}_2 , $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, α y β pueden ser f (fluido) ó s (sólido). La densidad total del sistema es $\rho = \rho^f + \rho^s$, tomando el límite [2.1] a la ecuación [2.2], la ecuación OZ se reduce a la siguiente expresión:

$$h^{fs}(z) = c^{fs}(z) + 2\pi\rho_b \int_{-\infty}^{\infty} h(t)C(z,t)dt, \quad (2.3)$$

donde, se han tomado coordenadas bipolares, $r_{12} = r$, $r_{23} = t$, $z = r_{12} - D$ y $C(z,t)$ es una función que se obtiene de integrar la función de correlación directa del fluido en bulto:

$$C(z,t) = \int_{|z-t|}^{\infty} c^{ff}(s) s ds. \quad (2.4)$$

donde z es la distancia de la partícula a la pared. Esta teoría es útil porque una vez que $C(z,t)$ se determina, sólo se requiere resolver la integral de la ecuación [2.3]. La solución se completa con una cerradura del tipo PY, HNC ó cualquier otra. Una vez que $h(z)$ es conocida, el perfil de densidad se obtiene de:

$$\rho(z) = \rho_f(1 + h(z)). \quad (2.5)$$

Este problema ha sido resuelto en las aproximaciones de PY y de HNC dando resultados satisfactorios al compararlos con simulaciones por computadora. Esta teoría de primer orden ha sido aplicada a fluidos asociativos en presencia de una superficie sólida para un modelo de asociación de Cummings y Stell [108-112]. El estudio de fluidos relativamente densos para partículas que dimerizan describe adecuadamente los perfiles de densidad excepto en la región cercana a la pared [108-116].

Holovko *et al.* [117-118] formularon una versión asociativa de la ecuación integral HAB. Esta teoría parte de la ecuación WOZ de primer orden (WOZ1) para una mezcla de dos componentes, de esferas duras que, por ejemplo, dimerizan con diámetro σ_f y densidad ρ_f y esferas duras con diámetro σ_s y densidad ρ_s :

$$h_{ij}^{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{ij}^{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{lm} \sum_{\gamma} \int d\mathbf{r}_3 c_{il}^{\alpha\gamma}(r_{12}) \rho_{lm}^{\gamma} h_{mj}^{\gamma\beta}(r_{23}). \quad (2.6)$$

Los índices α y β representan las especies f ó s , los índices ij describen el estado de la partícula, no enlazado 0 y enlazado 1. Tomando el límite [2.1] se obtiene la versión asociativa de la ecuación HAB:

$$h_j^{sf}(z) = c_j^{sf}(z) + \sum_{lm} \int d\mathbf{r}' c_l^{sf}(z) \rho_{lm}^f h_{mj}^{ff}(z'). \quad (2.7)$$

$$h_i^{fs}(z) = c_i^{fs}(z) + \sum_{lm} \int dr' c_{jl}^{ff}(z) \rho_{lm}^f h_m^{fs}(z'). \quad (2.8)$$

Las función de correlación total entre las partículas del fluido con dimerización y la pared se obtiene de las funciones parciales:

$$h_i^{fs}(z) = h_0^{fs}(z) + x^f h_1^{fs}(z), \quad (2.9)$$

donde $x^f = \rho_{00}^f / \rho^f$ es la concentración de partículas que no forman enlace. La solución de la ecuación [2.7] por medio de una cerradura permite obtener el perfil de densidad:

$$\rho(z) \equiv \rho_f g_i^{fs}(z) = \rho_f (1 + h_i^{fs}(z)), \quad (2.10)$$

y, a partir de éste, las isotermas de adsorción:

$$\Gamma = \int_0^\infty [\rho(z) - \rho_b] dz. \quad (2.11)$$

La aproximación de segundo orden (pair level) de la ecuación de OZ, ecuación [1.71], requiere de una relación adicional entre el perfil de densidad y las funciones de correlación, además de la cerradura para las funciones de correlación no homogéneas de dos partículas. Las dos relaciones más usadas son la ecuación *Born-Green* (BG) [119]: y la ecuación *Lovett-Mou-Buff-Wertheim* (LMBW) [120,121]. Las teorías de segundo orden permiten evaluar simultáneamente las funciones de distribución de una partícula (perfil de densidad) y la de dos partículas. Entonces esta teoría da una descripción más detallada del fluido no homogéneo. La solución de OZ2 produce resultados más exactos en el cálculo de funciones de distribución comparados con los que se obtienen de OZ1. Formalmente se pueden describir transiciones de fase [122]. Sin embargo, tiene la desventaja de que su aplicación requiere cálculos numéricos muy intensos y gran cantidad de datos almacenados en el equipo de cómputo. Además, no se obtiene la función de la energía libre directamente como en cualquier otra aplicación de la teoría de ecuaciones integrales. Esto hace que su aplicación sea técnicamente difícil [96].

Una alternativa para estudiar fluidos no homogéneos es la teoría de funcionales de la densidad. En contraste a las ecuaciones integrales tiene ciertas ventajas: es suficientemente exacta cuando se compara con simulaciones por computadora; se basa en la funcional del gran potencial termodinámico que es un concepto simple y puede aplicarse a un gran número de sistemas; la presentación de la teoría, en términos de la energía libre de Helmholtz, permite calcular las funciones termodinámicas de una manera fácil y su aplicación es directa. A continuación exponemos las ideas básicas de esta teoría.

2.3 Elementos de la teoría de funcionales de la densidad para fluidos simples no homogéneos.

2.3.1 Formalismo.

Supongamos un sistema en el ensamble Gran Canónico con un número promedio de partículas N , cada una de masa m_i , en presencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$. Supongamos que el potencial de interacción entre las partículas es $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. El Hamiltoniano del sistema es [123]:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.12)$$

donde \mathbf{p}_i es el momento del átomo i . A partir de este Hamiltoniano se construye la funcional de la energía libre de Helmholtz $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$, y a partir de ella, de una transformada de Legendre, se define la funcional del gran potencial termodinámico:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - \mu]. \quad (2.13)$$

Esta funcional cumple con un principio mínimo variacional, el cual dice que la funcional del potencial termodinámico $\Omega[\rho]$ toma el valor mínimo Ω si es la densidad de equilibrio:

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho} = 0, \quad (2.14)$$

de donde se puede obtener el perfil de densidad de equilibrio $\rho(\mathbf{r})$ de un fluido en un potencial externo. Aplicando [2.14] en [2.13] se obtiene:

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu - v(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

La energía libre de exceso está definida como: $\mathcal{F}^{ex}[\rho] = \mathcal{F}[\rho] - \mathcal{F}^{id}[\rho]$, donde la funcional de la energía libre ideal es: $\mathcal{F}^{id}[\rho] = \beta^{-1} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1]$.

La jerarquía de funciones de correlación directas se definen de la siguiente forma:

$$c(\mathbf{r}_1) = -\frac{\delta \beta \mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}, \quad (2.16)$$

$$c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\delta^2 (\beta \mathcal{F}^{ex}[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r}_2) \delta \rho(\mathbf{r}_1)}. \quad (2.17)$$

Por otra parte, la jerarquía de funciones de correlación densidad-densidad se obtiene por diferenciación funcional de $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ con respecto $(\mu - v(\mathbf{r}))$, de manera similar a las ecuaciones [1.15] a [1.17]. La primera función de distribución es el perfil de densidad:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\delta \Omega}{\delta (\mu - v(\mathbf{r}))}. \quad (2.18)$$

Por medio de las ecuaciones [2.15] y [2.16], y usando la definición de $\mathcal{F}^{id}[\rho]$, y de:

$$\frac{\delta \beta \mathcal{F}^{id}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \ln[\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})], \quad (2.19)$$

se obtiene que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \Lambda^{-3} \exp[\beta(\mu - v(\mathbf{r})) + c^{(1)}(\mathbf{r})]. \quad (2.20)$$

donde $c(\mathbf{r})$ es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$.

La segunda función de correlación densidad-densidad se define de la segunda derivada funcional de $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{\delta^2 \Omega}{\delta(\mu - v(\mathbf{r}_2))\delta(\mu - v(\mathbf{r}_1))} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta(\mu - v(\mathbf{r}))}, \quad (2.21)$$

que se relaciona con función de distribución de dos cuerpos $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ mediante la siguiente relación:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \rho(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (2.22)$$

Además, la función de distribución de dos cuerpos, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, se define de la funcional del gran potencial termodinámico para T , μ y $v(r)$ fijos, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{\delta \Omega}{\delta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.23)$$

De esta ecuación y de [2.21] y [2.22] se obtiene:

$$\frac{\delta \mathcal{F}[\rho]}{\delta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.24)$$

Hasta el momento se han definido las funciones de correlación y las funciones de distribución a partir de $\Omega[\rho]$ y de $\mathcal{F}[\rho]$, pero no se ha dicho cómo calcular la funcional de la energía libre. En general, hay diferentes formas de calcular la energía libre de un fluido no homogéneo. Aquí describimos la forma que se usa en las teorías de perturbaciones, la cual se deriva cuando el potencial intermolecular, $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ toma la particularidad de ser aditivo por pares:

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.25)$$

Se considera un fluido de referencia a la misma temperatura y densidad, el cual se describe con un potencial $u_{ref}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, más una perturbación de la siguiente forma:

$$u_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv u_{ref}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \alpha u_{per}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.26)$$

se obtiene el potencial total $u_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ que depende del parámetro α , que es el parámetro que gradúa la intensidad de la perturbación, $0 \leq \alpha \leq 1$. Se supone que ambos potenciales siguen siendo aditivos por pares. Generalmente, cuando el potencial intermolecular tiene una parte repulsiva, se toma este potencial como u_{ref} y la parte atractiva se interpreta como u_{per} .

Integrando la ecuación [2.24] la funcional de la energía libre se expresa como [123]:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{ref}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 u_{per}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.27)$$

donde $\mathcal{F}_{ref}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía libre del sistema de referencia ($\alpha = 0$).

Esta ecuación es la base de todas las teorías perturbativas de fluidos homogéneos y no homogéneos. Tomando alguna aproximación para $\mathcal{F}_{ref}[\rho(\mathbf{r})]$ y para la función de distribución

de dos cuerpos $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ del fluido no homogéneo, para un potencial u_α , se puede obtener una aproximación para la funcional de la energía libre.

No existe un modelo tridimensional para el cual la mecánica estadística se pueda resolver exactamente. De esta manera, no hay una funcional $\mathcal{F}[\rho]$ que se conozca exactamente en tres dimensiones. Cuando se aplica teoría de funcionales de la densidad a cualquier problema físico en particular, casi siempre es necesario hacer algunas aproximaciones para construir la funcional $\mathcal{F}[\rho]$. Una vez que ésta es dada, se determinan la densidad de equilibrio, $\rho(\mathbf{r})$, y el gran potencial termodinámico, Ω , por medio de las ecuaciones [2.14] y [2.15], para los valores específicos de T , μ y $\nu(\mathbf{r})$. Siempre que se hace una aproximación a $\mathcal{F}[\rho]$ se supone que la funcional $\Omega[\rho]$ sigue obedeciendo el principio mínimo variacional de la ecuación [2.14]

Hay varias aproximaciones para la funcional de la energía libre, entre ellas están la expansión de $\mathcal{F}[\rho]$ en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ y la que se obtiene a partir de la expresión [2.27] que es la que usaremos en este trabajo.

2.3.2 Aproximaciones de densidad local y de van der Waals

En la teoría de perturbaciones de fluidos homogéneos $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se sustituye por $\rho^2 g_{ref}(\rho, r)$ donde $g_{ref}(\rho, r)$ es la función de correlación por pares del fluido de referencia homogéneo con el potencial u_{ref} correspondiente a la parte repulsiva del potencial completo. Esto es equivalente a suponer que las correlaciones por pares están determinadas principalmente por los efectos de volumen excluido de las fuerzas repulsivas. Esto es válido, por ejemplo, para un potencial de Lennard-Jones, y en este caso, la aproximación para la energía libre de Helmholtz es casi exacta. Sin embargo, la construcción de una teoría de perturbaciones para fluidos no homogéneos no es fácil porque no se sabe cuál es la naturaleza de las funciones de correlación en estos fluidos. Como primera aproximación para $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en fluidos no homogéneos se sigue el mismo esquema de la teoría de fluidos homogéneos:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)g_{ref}(\rho^m; r_{12}), \quad (2.28)$$

donde ρ^m es algún promedio de las densidades locales en \mathbf{r}_1 y en \mathbf{r}_2 . Considerando como referencia un fluido de esferas duras, la aproximación de densidad local (LDA) es aquella en la que la funcional de la energía libre de esferas duras se considera en términos de la densidad de la energía libre dependiente del mismo perfil:

$$\mathcal{F}_{ref}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{hs}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} f_{hs}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.29)$$

donde f_{hs} es la densidad de la energía libre de Helmholtz de un fluido de esferas duras homogéneo.

Si en lugar de usar la aproximación [2.28] se usa una aproximación más simple:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2), \quad (2.30)$$

es decir, $g_{ref}(\rho, r) \approx 1$, la cual ignora completamente las correlaciones, se obtiene lo que comúnmente se conoce como teoría de van der Waals de fluidos no homogéneos. Con esta aproximación la funcional de la energía libre se reduce a:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{ref}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 u_{per}(r_{12})\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2), \quad (2.31)$$

y aplicando LDA:

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} f_{hs}(\rho(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 u_{atr}(r_{12}) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2), \quad (2.32)$$

donde se tomó la parte perturbativa como la parte atractiva del potencial total $u_{per} = u_{atr}$.

Esta teoría tiene la deficiencia de que no contiene correlaciones de corto alcance, de tal manera que cuando se aplica no puede describir los perfiles de densidad oscilatorios que se observan en un fluido en presencia de una superficie sólida [125]. Para mejorar esta deficiencia se han estudiado otras aproximaciones. Generalmente se toma la separación $\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_{hs}[\rho] + \mathcal{F}_{atr}[\rho]$ y se hace una aproximación mejor que LDA para $\mathcal{F}_{hs}[\rho]$. Otras aproximaciones son las aproximaciones de densidad pesada que se describen a continuación.

2.3.3 Aproximación de densidad pesada.

La idea básica en esta aproximación es la introducción de una densidad suavizada o pesada, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, la cual se construye como un promedio del verdadero perfil de densidad, $\rho(\mathbf{r})$, sobre un volumen local que se determina por el alcance de las fuerzas interatómicas. La razón para utilizar una densidad suavizada es tratar que la energía libre de exceso esté bien aproximada por una función local pero de $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de tal manera que la funcional de la energía libre de exceso se expresa de la siguiente manera:

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho] = \mathcal{F}_{hs}^{ex}[\rho] - \mathcal{F}^{id}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f^{ex}(\tilde{\rho}(\mathbf{r})) \quad (2.33)$$

donde

$$\mathcal{F}^{id}[\rho] \equiv kT \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f^{id}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.34)$$

es la funcional de la energía libre para un gas ideal y se resuelve por la aproximación de densidad local. Para completar la solución para $\mathcal{F}^{ex}[\rho]$ es necesario construir $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ a partir de $\rho(\mathbf{r})$.

En este contexto, Tarazona [126] inicialmente utilizó la fórmula:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (2.35)$$

siendo $w(r)$ una función de peso normalizada independiente de la densidad. La forma de esta función de peso se escogió de manera que diera una respuesta razonable al sistema de una distribución de densidad homogénea. En otras palabras, que la función de correlación directa $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, definida por la ecuación [2.17], evaluada en una densidad homogénea $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, coincida con la función de correlación correspondiente a la teoría de fluidos homogéneos, $c^{(2)}(r, \rho)$.

En esta primera aproximación de Tarazona, llamada *Mark I*, la función de peso que satisface la ecuación [2.35] para esferas duras fué una función escalón. Con esta función de peso la función de correlación $c^{(2)}(r)$ muestra la discontinuidad que se muestra en la aproximación de PY para fluidos homogéneos en $r = \sigma$, siendo σ el diámetro de la esfera dura, pero sobreestima un poco el valor de $c(r)$ para $r < \sigma$ y produce una tendencia a cero para $\sigma < r < 2\sigma$ donde la función debería ser cero.

La aplicación de esta función de peso a un sistema de esferas duras en presencia de una superficie sólida dura, produce resultados cualitativamente correctos, es decir el perfil de densidad muestra el comportamiento oscilatorio cerca de la superficie, pero los máximos locales no coinciden con los reportados en simulaciones por computadora.

Para mejorar las deficiencias que se obtuvieron con esta aproximación, Tarazona desarrolló una segunda aproximación para la función de peso llamada Mark II [127], que mostramos en la siguiente sección.

2.3.4 Aproximación de Tarazona (Mark II).

En esta aproximación la idea es obtener una mejor descripción de la función de correlación $c^{(2)}(r)$. Para esto se introdujo la dependencia de la densidad en la función de peso, de tal manera que se tiene una ecuación implícita:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \tilde{\rho}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}'). \quad (2.36)$$

Para simplificar la determinación de la función $w(r; \rho)$ se supone que tiene una dependencia analítica de la densidad y se expande como una serie de potencias de la forma:

$$w(r; \rho) = w_0(r) + w_1(r)\rho + w_2(r)\rho^2 + \dots \quad (2.37)$$

Para determinar los coeficientes $w_i(r)$ se toma la derivada funcional de $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})]$, de la ecuación [2.21]:

$$\begin{aligned} c^{(2)}(r) = & -2\beta f'_{hs}(\rho_0) \left. \frac{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho_0} \\ & -\beta f''_{hs}(\rho_0) \rho_0 \int \left. \frac{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho_0} \left. \frac{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho_0} d\mathbf{r}'' \\ & -\beta f'_{hs}(\rho_0) \rho_0 \int \frac{\delta^2 \tilde{\rho}(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}'')} d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (2.38)$$

donde ρ_0 es la densidad del sistema homogéneo, $f'_{hs}(\rho_0)$ y $f''_{hs}(\rho_0)$ son la primera y segunda derivada de $f_{hs}(\rho)$ evaluadas en ρ_0 . La derivada funcional de $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ con respecto a $\rho(\mathbf{r})$ se obtiene de la ecuación [2.36]. Estas derivadas a su vez tendrán derivadas de la función $w(r, \rho)$ que se obtienen de la ecuación [2.37]. Finalmente la expresión [2.38] quedará en términos de los coeficientes $w_i(r)$.

Por otra parte se desarrolla la expansión del virial de $c^{(2)}(r)$ para esferas duras. Comparando los términos de esta expresión con los términos de la expresión [2.38] se pueden obtener los coeficientes $w_i(r)$ de [2.37]. De esta comparación se determinaron los primeros dos coeficientes $w_0(r)$ y $w_1(r)$. Comparando los coeficientes que se obtienen de esta teoría con la teoría Mark I, esta última se puede considerar como la aproximación Mark II a orden cero, ya que $w_0(r)$ tiene la forma de la función de peso que se obtuvo con Mark I. Cuando se agrega el término de primer orden $w_1(r)$, los resultados para $c(r)$ mejoran notablemente pero aún hay discrepancias entre esta teoría y la teoría de PY. El mismo procedimiento se podría seguir para obtener términos de orden más alto, sin embargo, es difícil evaluarlos exactamente, entonces

como una alternativa se corta la expansión [2.37] a segundo orden, y el término $w_2(r)$ se determina de forma empírica para obtener una buena descripción de $c^{(2)}(r)$ en todo el intervalo de la densidad del fluido [127].

La comparación del perfil de densidad entre esta versión y las simulaciones por computadora es muy buena para un fluido de esferas duras en presencia de una pared dura [1127]. Evans *et al.* [128-130] mostraron que esta teoría puede describir transiciones de fase de fluidos confinados, estudiaron el caso de transiciones de fase de mojado y de condensación capilar de un fluido confinado entre dos superficies sólidas paralelas y en un poro cilíndrico. En un estudio posterior [131] Tarazona *et al.* compararon los resultados de esta teoría con LDA. A diferencia de LDA la aproximación de densidad pesada produce perfiles de densidad que oscilan correctamente. Una revisión de fluidos confinados y comparaciones entre teoría de funcionales de la densidad con aproximaciones por ecuaciones integrales se encuentran en las referencias [133-135].

2.3.5 Otras funciones de peso.

No hay duda de que la teoría de Tarazona es versátil y útil, pero para problemas tales como mezclas, congelamiento (freezing), varillas duras (hard rods), etc. hay un gran número de aproximaciones mucho más exitosas desarrolladas por varios autores. Una revisión muy completa realizada por Evans [123] se resume a continuación.

Curtin y Ashcroft

La función de peso de la ecuación [2.30] aplicada a un fluido puro da muy buenos resultados. Sin embargo, tiene la desventaja de que es difícil extender a mezclas debido a la forma de la expansión de la función de peso de la ecuación [2.11]. Curtin y Ashcroft [136] trataron de mejorar esta deficiencia, para lo cual usaron la misma estrategia de Tarazona (Mark II) en el sentido de que la funcional de la energía libre tiene la misma forma que la ecuación [2.33] y la densidad pesada de [2.35]. Determinaron w de tal manera que $-\beta\delta^2\mathcal{F}^{ex}/\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)$ en el límite de fluido homogéneo genere una función de correlación $c^{(2)}(\rho; r_{12})$ conocida en todas las densidades del fluido. Su teoría se desarrolla de tal manera que la función de peso se determina a partir de las transformadas de Fourier de las funciones de correlación, $c_k^{(2)}(\rho)$, y $f^{ex}(\rho)$. que se conocen analíticamente para un fluido de esferas duras dentro de la aproximación de PY.

Esta versión de WDA fué utilizada por Kroll y Laird [137] en un fluido de esferas duras en contacto con una pared dura, y los perfiles de densidad obtenidos son muy parecidos a los que se obtienen por el método de Tarazona Mark II. Existen algunas versiones de este proceso cuya revisión se puede encontrar en la referencia [123].

Meister y Kroll y Groot

Meister y Kroll [138] utilizaron un camino diferente de calcular la funcional de la energía libre. Integrando la ecuación [2.16], se puede obtener la funcional de la energía libre como una funcional de $c(\mathbf{r}_1)$ además de la densidad $\rho(\mathbf{r})$:

$$\beta\mathcal{F}^{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \beta\mathcal{F}^{ex}[\rho,] - \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}) c^{(1)}([\rho_\alpha]; \mathbf{r}). \quad (2.39)$$

donde ρ_α es la densidad que varía entre un estado inicial y un estado final, \mathcal{F}^{ex} es una funcional de una densidad de referencia $\rho_0(\mathbf{r})$ que varía lentamente con respecto a la densidad inicial de acuerdo a un parámetro α , así como de $\rho(\mathbf{r})$. Minimizando la dependencia de \mathcal{F}^{ex} sobre $\rho_0(\mathbf{r})$ se puede obtener una expresión para $\rho_0(\mathbf{r})$ que tenga la misma forma que la ecuación [2.36] para una densidad pesada. De esta manera la ecuación de la funcional $\mathcal{F}^{ex}[\rho(\mathbf{r})]$ se puede reescribir de manera que depende de α .

La función de correlación $c^{(1)}$ la expandieron en términos de las funciones de correlación directas del fluido en bulto $c^{(n)}$, alrededor de un sistema de referencia en una densidad $\rho_0(\mathbf{r})$. Esta expansión la cortan a orden $n = 1$. Ya que $\mathcal{F}^{ex}[\rho]$ depende $c^{(1)}$ entonces depende de tal expansión. Al aplicar el principio mínimo variacional para obtener el perfil de densidad del sistema de referencia, se especifica $\rho_0(\mathbf{r})$, y de ahí, la función de peso. Finalmente, la funcional $\mathcal{F}^{ex}[\rho]$ se puede expresar como una funcional de $\rho(\mathbf{r})$ y minimizando el gran potencial termodinámico se puede obtener el perfil de densidad.

Esta función de peso produce resultados exitosos al estudiar transiciones de fase de primer orden de mojado y de evaporación sobre superficies [138]. La deficiencia de este procedimiento según Groot [139], es que la funcional de la energía libre no llega a la función de correlación deseada en el límite de fluido homogéneo.

Percus y Robledo y Varea

Hemos mencionado que no hay una solución exacta para la funcional de la energía libre de Helmholtz para fluidos en tres dimensiones. Sin embargo para el caso de varillas duras (hard rods - hr) existe una solución exacta en una dimensión cuando la interacción entre las partículas es de primeros vecinos. Percus [140] dedujo una ecuación integral para el perfil de densidad $\rho(z)$ por medio de una diferenciación funcional de la gran función de partición con respecto a $[\mu - v(z)]$ donde $v(z)$ es el potencial externo. Robledo [141] obtuvo el mismo resultado a partir de la teoría de distribución de potencial. Robledo y Varea [142] y Percus [143] construyeron la funcional $\Omega(\rho)$. Esta tiene la estructura común:

$$\Omega[\tilde{\rho}] = \mathcal{F}^{id}[\tilde{\rho}] + \mathcal{F}^{ex}[\tilde{\rho}] - \int dz \rho(z)[\mu - v(z)], \quad (2.40)$$

con la funcional de energía libre de exceso

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho] \equiv \mathcal{F}_{hr}^{ex}[\tilde{\rho}] = -\beta^{-1} \int dz \rho(z) \ln[1 - t(z)], \quad (2.41)$$

donde $t(z) = \int_{z-\sigma}^z dy \rho(y)$, y σ es la longitud de la varilla.

De esta solución surgió la inquietud de generalizar la solución a dimensiones mayores. Por ello Percus [144] escribió la funcional de energía libre de exceso de un fluido de varillas duras como:

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho] = \int dx \rho_\sigma(x) f^{ex}(\rho_r(x)), \quad (2.42)$$

donde $\rho_r(x)$ es la densidad promedio definida por:

$$\rho_r(x) \equiv \sigma^{-1} \int_{-\sigma/2}^{\sigma/2} dy \rho(x+y). \quad (2.43)$$

y:

$$\rho_\sigma(x) \equiv \frac{1}{2} \left[\rho\left(x + \frac{\sigma}{2}\right) + \rho\left(x - \frac{\sigma}{2}\right) \right], \quad (2.44)$$

es un segundo promedio del perfil de densidad. $\rho(x)$, ρ_τ y ρ_σ son los promedios lineales de superficie y de volumen respectivamente. Una generalización natural a tres dimensiones es:

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho_\sigma(\mathbf{r}) f^{ex}(\rho_\tau(\mathbf{r})), \quad (2.45)$$

donde f^{ex} es otra vez la energía libre de exceso por átomo y:

$$\begin{aligned} \rho_\tau(\mathbf{r}) &\equiv \int d\mathbf{r}' \tau(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'), \\ \rho_\sigma(\mathbf{r}) &\equiv \int d\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.46)$$

son los promedios apropiados. Se supone que las funciones de peso τ y σ no dependen de la densidad promedio. Según Percus [143], ésta es una extrapolación basada en mínima información, por lo que, sugirió, que τ y σ se obtengan de manera que \mathcal{F}^{ex} genere una función de correlación $c^{(2)}(\rho; \tau)$ conocida en el límite de fluido homogéneo. Para el caso de varillas duras las funciones de peso exactas son:

$$\begin{aligned} \tau(x) &= \Theta(\sigma/2 - |x|)/\sigma, \\ \sigma(x) &= \delta(\sigma/2 - |x|)/2. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Robledo y Varea [142] generalizaron estas funciones de peso para el caso de un fluido de esferas duras, y obtuvieron las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \tau(\mathbf{r}) &= \frac{\Theta(\sigma/2 - |\mathbf{r}|)}{\pi\sigma^3/6}, \\ \sigma(\mathbf{r}) &= \frac{\delta(\sigma/2 - |\mathbf{r}|)}{\pi\sigma^3}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Utilizando estas funciones de peso no se obtiene la función de correlación esperada en el límite de fluido homogéneo. Aplicando esta aproximación a un fluido de esferas duras [134] confinado entre dos paredes duras, los resultados obtenidos no coinciden bien al compararlos con la teoría de Tarazona (Mark II).

Rosenfeld y Kierlik y Rosinberg

Rosenfeld [145] introdujo una funcional de la energía libre para una mezcla de esferas duras no homogénea a partir de la cual dedujo expresiones analíticas explícitas para las funciones de correlación directa de cualquier orden, para el caso de fluidos homogéneos. La expansión de la función de correlación la expresa en términos de factores geométricos, y compara sus resultados para la función de correlación $c^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ con simulaciones por computadora encontrando resultados favorables.

Kierlik y Rosinberg [146], propusieron una versión simplificada de la teoría de Rosenfeld, a partir de la cual dedujeron la forma de la función de correlación encontrada por Rosenfeld. Estos autores construyen la funcional de la energía libre con una densidad pesada, utilizando el número mínimo de funciones de peso necesarias para reproducir la función de correlación directa de PY en el fluido homogéneo.

La estructura específica es:

$$\beta \mathcal{F}^{ex}[\{\rho_i(\mathbf{r})\}] = \int d\mathbf{r} \Phi(\{n_\alpha(\mathbf{r})\}), \quad (2.49)$$

donde Φ es una función general que depende de las densidades lineales ó pesadas de la siguiente forma:

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^v \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}') w_i^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.50)$$

donde $w_i^{(\alpha)}(\mathbf{r})$, con $\alpha = 1, \dots, m$ son las funciones de peso independientes de la densidad. Rosenfeld [145] determinó estos coeficientes con razonamientos puramente geométricos. Kierlik y Rosinberg [146] encontraron cuatro funciones de peso:

$$\begin{aligned} w_i^{(3)}(r) &= \Theta(R_i - r) \\ w_i^{(2)}(r) &= \delta(R_i - r) \\ w_i^{(1)}(r) &= \frac{1}{8\pi} \delta'(R_i - r) \\ w_i^{(0)}(r) &= -\frac{1}{8\pi} \delta''(R_i - r) + \frac{1}{2\pi r} \delta'(R_i - r) \end{aligned} \quad (2.51)$$

La ventaja de esta aproximación es que desde un principio se considera la aplicación de mezclas, entonces se evita la dificultad que tienen otras teorías para extenderla a estos sistemas.

La aplicación de esta versión para el caso de esferas duras en presencia de una superficie dura, presenta resultados en el perfil de densidad muy exactos al compararlos con simulaciones por computadora. Aún para el caso de densidades en bulto muy altas, las oscilaciones coinciden casi exactamente. Aunque en este caso de densidades muy altas, hay una discrepancia en el valor de contacto.

2.4 Aplicaciones de la teoría de funcionales de la densidad a fluidos asociativos

2.4.1 Teoría de Kierlik y Rosinberg

La primera aproximación de funcionales de la densidad a fluidos asociativos no homogéneos con fuerzas asociativas direccionales fue propuesta por Kierlik y Rosinberg [147-150]. Estos autores dedujeron la funcional de la energía libre de la teoría de perturbaciones termodinámicas de Wertheim para polimerización en el límite de asociación completa.

En particular, la teoría fué aplicada a un fluido de moléculas que forman cadenas, cada una compuesta de M átomos, y, cada átomo a su vez, con dos sitios de asociación. La construcción de las moléculas asociadas es igual en construcción a la usada por Chapman *et al.* descrita

en la sección 1.3.2. Al restringir el número de partículas que se enlazan a un átomo, se restringe la geometría de la molécula formada. En esta teoría también se limita la polimerización a cadenas lineales, por lo que no se permite la formación de moléculas poliméricas ramificadas. En general, el comportamiento físico de un fluido depende del modelo de asociación: del número de sitios de enlace, de las magnitudes de las fuerzas atractivas y repulsivas y de la geometría de las moléculas. Sin embargo, en el límite de asociación completa, la energía libre del sistema no depende de la naturaleza precisa del potencial sitio-sitio específicamente (aunque sí depende de algunos de sus parámetros), con la condición de que se respete la geometría

En otras palabras, estos autores usan el formalismo de Wertheim para describir moléculas poliatómicas, a partir de una definición matemática de la función f de Mayer de la ecuación [1.31] que depende sólo de las posiciones relativas de los átomos en la molécula y no de las localizaciones específicas de los sitios de enlace. De esta manera, para crear una molécula sólo se especifican los átomos que se pueden enlazar como se explicó en la sección 1.3.2, y se introduce en f la geometría de la molécula. Para forzar a que todas las moléculas se asocien se incrementa la magnitud de la energía de asociación restringiendo el número de partículas que se enlazan a un átomo. Así, la restricción del número de partículas que se pueden enlazar a un átomo α se expresa de la siguiente forma:

$$f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda_{\alpha\beta} \delta_{\beta, \alpha+1} \delta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 + \mathbf{d}^{\alpha\beta}(\Omega_1, \Omega_2)|) \delta(\Omega_2 - \Omega_1^*) \quad (2.52)$$

con $\alpha = 1, 2, \dots, M-1$, $\mathbf{d}^{\alpha\beta}$ es el vector que une los centros de los átomos α y β , cuyas orientaciones angulares se determinan por Ω . $\lambda_{\alpha\beta}$ es el parámetro de "adhesión" el cual establece la constante de asociación: el límite de asociación completa corresponde a $\lambda_{\alpha\beta} \rightarrow \infty$. La forma específica de $f^{\alpha\beta}$ determina completamente la geometría de la estructura molecular. Este es un ejemplo que se aplica a cadenas rígidas, el término $\delta(\Omega_2 - \Omega_1^*)$ impone la rigidez del enlace y ángulos torsionales en la molécula: los tres ángulos de Euler que describen la orientación de del átomo β están fijos a un valor Ω_1^* con respecto a la orientación Ω_1 del átomo α .

De acuerdo al formalismo de Wertheim se deben especificar las densidades para cada estado posible de enlace de un átomo. Para los átomos de especie α de una cadena de M especies hay cuatro densidades posibles: ρ_0^α , ρ_{+1}^α , ρ_{-1}^α , ρ_2^α , donde los subíndices significan, si el átomo está no enlazado, enlazado a un átomo $\alpha+1$, a un átomo $\alpha-1$, ó simultáneamente a los átomos $\alpha-1$ y $\alpha+1$ respectivamente, siendo $\alpha = 1, \dots, M$ el número del átomo en la cadena y ρ^α la densidad total de átomos α .

En la expresión de la energía libre de la teoría de Wertheim, aparece el término $c^{(0)}$ que corresponde a la suma de todos los diagramas irreducibles sobre puntos de campo con enlaces $f_R^{\alpha\beta}$ ó $F^{\alpha\beta}$. Debido a las restricciones sobre $f^{\alpha\beta}$ de la ecuación [2.52], $c^{(0)}$ se simplifica en buena medida: sin embargo además de estas simplificaciones estos autores utilizaron la aproximación de cadena ideal. Entonces, los diagramas en $c^{(0)}$ se pueden ordenar de manera ascendente del número de enlaces f . En TPT1 esta serie se corta en el segundo término y queda en términos de la función de cavidad del fluido de referencia $y_{ref}^{\alpha, \alpha+1}$ y lo más importante es que esta función sólo depende de la densidad total $\{\rho^\alpha\}$, ó, ya que los potenciales interatómicos son esféricamente simétricos, dependen sólo de la densidad promediada: $\bar{\rho}^\alpha(\mathbf{r}_1) = \int d\Omega \rho^\alpha(1)$.

Con estas aproximaciones y tomando el límite de asociación completa se encuentra una

expresión para la funcional de la energía libre de Helmholtz:

$$\begin{aligned} \beta\mathcal{F}\{\rho_M\} = & \int d\mathbf{r}_1 \rho_M(\mathbf{r}_1) [\ln(\Lambda^3 \rho_M(\mathbf{r}_1) - 1) + \beta\mathcal{F}_{ref}^{ex}\{\{\bar{\rho}^\alpha\}\}] \\ & - \int d\mathbf{r}_1 \rho_M(\mathbf{r}_1) [\ln y_{ref}^{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) y_{ref}^{2,3}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \dots y_{ref}^{M-1, M}(\mathbf{r}_{1M-1}, \mathbf{r}_{1M}) \\ & - N \sum \ln \left(\frac{\lambda_{\alpha-1, \alpha}}{\Lambda_\alpha^3} \right) + o(\lambda^{-1}), \end{aligned} \quad (2.53)$$

donde $\rho_M(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_{11}, \Omega_1)$ es la densidad total del primer átomo en la cadena, $y_{ref}^{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la función de cavidad de las dos componentes 1 y 2 en el fluido de referencia donde por simplicidad no se especifica su dependencia sobre la densidad total $\{\bar{\rho}^\alpha\}$.

Esta teoría se aplicó a un fluido de cadenas flexibles confinado en poros formados por sustratos sólidos paralelos y se comparó con resultados de simulación Monte Carlo [151]. Los resultados muestran perfiles de densidad oscilatorios correspondientes a las transiciones de fase de formación de capas y condensación capilar. Sus resultados para cadenas cortas $M = 3$ coinciden muy bien con los datos simulados, los valores de contacto son muy parecidos a los predichos por las simulaciones. Sin embargo, conforme la longitud de la cadena aumenta, la teoría se aleja de los resultados de las simulaciones. Esta teoría tiene la deficiencia de que sólo se aplica a fluidos de cadenas de longitud fija de tal manera que no puede estudiar propiedades termodinámicas como transiciones de fase que dependen de la energía de asociación. A continuación mostramos una teoría que permite incluir tal efecto.

2.4.2 Teoría de Segura Chapman, Shukla.

Segura, Chapman y Shukla [152-153] desarrollaron dos versiones de funcionales de la densidad en el marco de la teoría de perturbaciones para fluidos asociativos no homogéneos. En la primera aproximación se utiliza la aproximación de funcionales de la densidad en el formalismo de Tarazona para un fluido de referencia de esferas duras e introducen la asociación como una perturbación al sistema de referencia de acuerdo a la teoría de Wertheim. En la segunda versión aplican la aproximación de densidad pesada de Tarazona para esferas duras a la teoría de perturbaciones de primer orden (TPT1) de Wertheim. Cada una de estas versiones se analizan a continuación.

En la primera versión Segura *et al.* aplicaron la funcional de la energía libre de asociación de Wertheim como una perturbación a la funcional de la energía libre del fluido de referencia:

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{F}_{hs}^{ex}[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{F}_{as}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.54)$$

La funcional de la energía libre de esferas duras fué tratada de acuerdo a la teoría de Tarazona:

$$\mathcal{F}_{hs}^{ex}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f^{hs}(\bar{\rho}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.55)$$

donde $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ se expresa de acuerdo a las ecuaciones [2.36] y [2.37].

El término asociativo se expresa de acuerdo a la teoría de Wertheim, el cual para el modelo de M sitios es la expresión [1.60]. Reescribiendolo aquí:

$$\mathcal{F}_{as}[\rho(\mathbf{r})] = 2kT \int \rho(\mathbf{r}) [\ln \chi_A(\mathbf{r}) - \chi_A(\mathbf{r})/2 + 0.5] d\mathbf{r}, \quad (2.56)$$

$\chi_A(\mathbf{r})$ es la fracción de partículas no enlazadas en el sitio A en el punto \mathbf{r} , y de acuerdo a la teoría de Wertheim se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\chi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + 2 \int \rho(\mathbf{r}_2) \chi_A(\mathbf{r}_2) \Delta_{AB} d\mathbf{r}_2}, \quad (2.57)$$

donde $\rho(\mathbf{r}_2)$ es la densidad total, $d\mathbf{r}_2 = (d\Omega_2 / \int d\Omega_2) dr_2$ denota la integración sobre el ángulo promedio y el volumen, donde Ω_2 es el conjunto de ángulos que definen la orientación de la molécula 2, $d\mathbf{r}_2$ es el elemento de volumen, y $\Delta_{AB} = g_{ref}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f_{AB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, ecuación [1.62]. En el caso en el que cada partícula tiene, por ejemplo, dos sitios A y B , y que son iguales, es decir $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA}$ y que además $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = 0$, se cumple que $\chi_A(\mathbf{r}_2) = \chi_B(\mathbf{r}_2)$, entonces la expresión [2.56] se reduce a la siguiente forma:

$$\chi_A(\mathbf{r}_1) + \chi_A(\mathbf{r}_1) \int \rho(\mathbf{r}_2) \chi_A(\mathbf{r}_2) g_{ref}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f_{AB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (2.58)$$

Considerando una simetría tal que el campo externo y la densidad sólo depende de z , la distancia de la partícula a la superficie, $\rho(\mathbf{r}_2) = \rho(z)$. Suponiendo además, que $\chi_A(\mathbf{r}_1)$ sólo depende de la dirección z y no depende de la orientación (lo cual sólo es estrictamente válido lejos de la superficie), se puede calcular un promedio angular sobre las orientaciones de la molécula 1. Suponiendo que $g_{ref}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es independiente de la posición y dirección en el fluido no homogéneo, se puede aproximar $g_{ref}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx g_{ref}(r_{12}; \rho_b)$. Si además se toma $\langle f_{AB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle_{\Omega_1 \Omega_2}$ la función de Mayer promediada angularmente, entonces, la ecuación [2.57] toma la siguiente forma [154]:

$$\chi_A(z_1) + \chi_A(z_1) \int \chi_A(z_2) \rho(z_2) g_{ref}(r_{12}) \langle f_{AB}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle_{\Omega_1 \Omega_2} d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (2.59)$$

Esta ecuación se puede resolver para $\chi_A(z_1)$ en términos de $\chi_A(z_2)$. La integral se resuelve haciendo cambio de variables: z_1 es la distancia de la partícula 1 a la pared, la cual se coloca en $z = 0$, similarmente z_2 es la distancia de la partícula 2 a la pared, $z_2 - z_1 = r \cos \theta$, donde r es la distancia entre los centros de las partículas 1 y 2, y θ es el ángulo que forma $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ respecto a \mathbf{r}_1 . Haciendo el cambio de variable de $d\mathbf{r}_2$ a dr_{12} :

$$\int d\mathbf{r}_2 = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{r_c} r_{12}^2 dr_{12}. \quad (2.60)$$

Tomando la aproximación $r_{12}^2 g_{ref}(r) \approx \sigma^2 g_{ref}(\sigma)$ sobre todo el intervalo de enlace, entonces, la ecuación [2.57] después de hacer los cambios apropiados queda de la siguiente forma:

$$\chi_A(z_1) + \chi_A(z_1) 2\pi \sigma^2 g_{ref}(\sigma) (r_c - \sigma) \int_{-1+z_2}^{1+z_1} \chi_A(z_2) \rho(z_2) dz_2 = 1 \quad (2.61)$$

Esta ecuación se resuelve iterativamente. La fracción de monómeros, de acuerdo a [63] es:

$$\chi_0(z_1) \equiv \frac{\rho_0(z_1)}{\rho(z_1)} = \chi_A^2(z_1). \quad (2.62)$$

Resumiendo, en esta metodología la parte asociativa se resuelve por medio de TPT1 sin utilizar el concepto de densidad pesada, mientras que la parte no asociativa se resuelve de acuerdo a la teoría de Tarazona.

La solución del perfil de densidad se encuentra aplicando el principio mínimo variacional. ecuación [2.14], a la ecuación [2.53] y se encuentra que:

$$\rho(z) = \exp[-\beta(\mu - v(z) - \lambda(z))], \quad (2.63)$$

donde:

$$\mu = \mu_{hs}^{ex} + \mu_{as}^{ex} + \ln \rho_b, \quad (2.64)$$

y:

$$\lambda(z) = f_{hs}(\tilde{\rho}(z)) + \int \frac{\delta \tilde{\rho}(z')}{\delta \rho(z)} \rho(z') f'_{hs}(\tilde{\rho}(z')) dz' + \frac{\delta \mathcal{F}_{as}[\rho(z')]}{\delta \rho(z)}. \quad (2.65)$$

La función de correlación para esferas duras se calcula de acuerdo a la ecuación de Carnahan-Starling. El potencial químico del término de asociación se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mu_{as}^{ex} = 2kT(\ln \chi_A - 0.5\chi_A + 0.5) + 2kT\rho_b \left(\frac{\partial \chi_A}{\partial \rho_b} \right) (1/\chi_A - 0.5), \quad (2.66)$$

donde χ_A es la fracción de partículas no enlazadas en el sitio A , calculado por medio de las ecuaciones [1.61], [1.69] y [1.70]. La integral de la ecuación [2.64] contiene solamente términos analíticos, por lo que se resuelve por algún método de integración numérica. El último término de la ecuación [2.64], la derivada funcional, se calcula también numéricamente.

La segunda versión se realiza suponiendo que ambas contribuciones a la energía libre, es decir, de esferas duras y de asociación, pueden aproximarse utilizando la misma densidad pesada. La función de peso se escoge de tal manera que sea exacta en el límite de no asociación. Este límite se reduce a la teoría de Tarazona (Mark II).

En este procedimiento, la funcional de la energía libre toma la misma forma que la ecuación [2.53] y el perfil de densidad el de la ecuación [2.62], pero en este caso $\lambda(z)$ es de la siguiente forma:

$$\lambda(z) = f_{hs}(\tilde{\rho}(z)) + \int \frac{\delta \tilde{\rho}(z')}{\delta \rho(z)} \rho(z') f'(\tilde{\rho}(z')) dz'. \quad (2.67)$$

donde $f = f_{hs} + f_{as}$. El potencial químico de asociación se calcula de igual manera que el método anterior, ecuaciones [2.63] y [2.65]. El término de esferas duras se trata de acuerdo a una ecuación de estado conocida. La densidad de la energía libre para asociación se calcula por medio de las relaciones del fluido asociativo en TPT1 calculadas con la densidad pesada:

$$f_{as}[\tilde{\rho}(z)] = 2kT(\ln \tilde{\chi}_A(z) - \tilde{\chi}_A(z)/2 + 0.5). \quad (2.68)$$

y:

$$\tilde{\chi}_A(z) = [1 + 2\tilde{\rho}(z)\tilde{\chi}_A(z)\Delta]^{-1}. \quad (2.69)$$

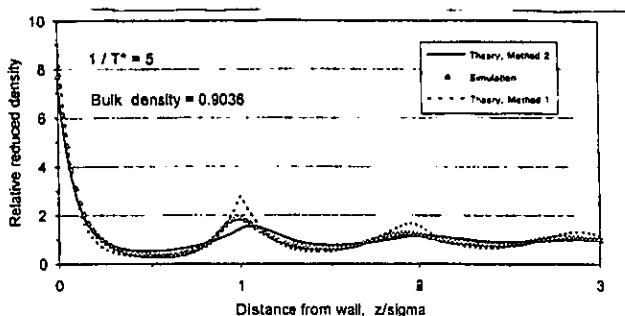


Figura 1 Perfil de densidad para un fluido de esferas duras usando la teoría de Segura *et al.* por el método I (línea de guiones), el método II (línea sólida) y simulación MC (triángulos). Figura tomada de la referencia [152].

Δ se aproxima por la ecuación [1.70] y la fracción de moléculas no enlazadas en el sitio A se calcula por medio de la ecuación [2.53], siguiendo el mismo método iterativo que se usa en el método I. Lo mismo se hace para obtener el perfil de densidad. En este método los cálculos se simplifican, ya que la funcional de la energía libre, de la forma de la ecuación [2.67], se calcula por medio de la fracción de monómeros calculados de la misma forma que se hace en bulto aunque con la densidad pesada de la ecuación [2.68] lo que permite reducir el tiempo de cálculo en computadora.

La comparación entre los dos métodos con simulaciones Monte Carlo es buena en ambos casos. En la figura 2.1 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos por ambos métodos y con simulaciones por computadora para el modelo de cuatro sitios, y densidad en bulto $\rho_b = 0.9036$ y $\epsilon/kT = 1/T^* = 5$. En esta figura se observa que en el método I las posiciones de los máximos coinciden con las que muestran las simulaciones, pero el valor de los máximos y la densidad en la pared se sobreestiman. En el método II las posiciones de los máximos se recorren ligeramente respecto a las de las simulaciones, las alturas de los picos y la densidad en la pared son mejores que en el método I [152].

Segura *et al.* [153] realizaron una comparación entre la versión II de su teoría de funcionales de la densidad (DF) y la teoría de ecuaciones integrales (IE) de la versión asociativa HAB, con simulaciones Monte Carlo.

Los sistemas que analizaron son un fluido de esferas duras con uno y dos sitios de asociación en presencia de una pared dura. Las figuras 2.2 - 2.4 muestran los perfiles de densidad de tales comparaciones, para un fluido que dimeriza a diferentes densidades de bulto y diferentes valores de la temperatura inversa reducida.

En la figura 2.2 se muestran los resultados para esferas duras que dimerizan a bajas densidades. En la parte 2.2.a se presenta el caso de esferas duras que no se asocian. En las figuras 2.2.b y 2.2.c la temperatura decrece y la asociación aumenta. En estas figuras se observa que ambas teorías son muy precisas comparando con las simulaciones. IE reproduce mejor el máximo que ocurre en el primer diámetro molecular a partir de la pared. También se observa que ambas teorías reproducen el valor de contacto con considerable exactitud. En la figura 2.3 se muestran los resultados para densidades mayores, donde se observa que las comparaciones

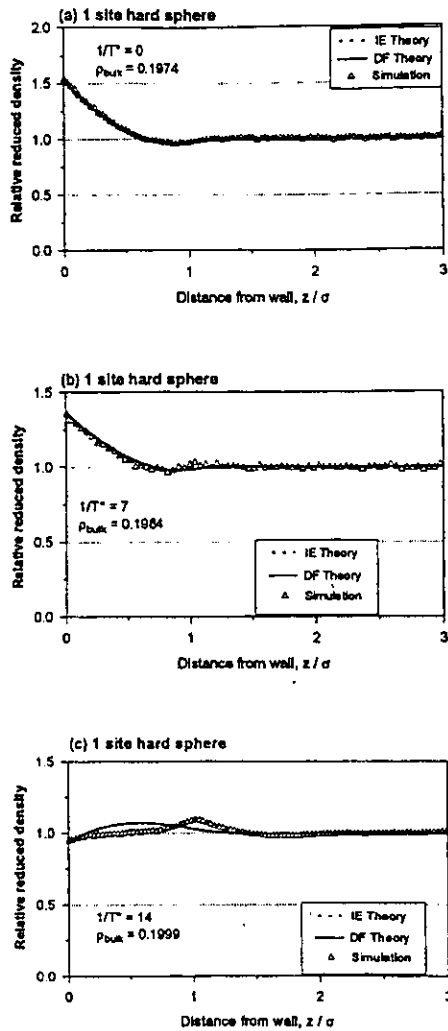


Figura 2 Perfiles de densidad para el modelo de esferas duras con un sitio de asociación. Los símbolos representan los resultados de la simulación, las líneas sólidas la teoría de funcionales de la densidad (DF) y la línea de guiones la teoría de ecuaciones integrales (IE). Los resultados corresponden a una densidad promedio de la simulación $\langle \rho \rangle = 0.20$ y a) $\varepsilon_{as}/kT = 0$, b) $\varepsilon_{as}/kT = 7$ y c) $\varepsilon_{as}/kT = 14$. Figura tomada de la referencia [153].

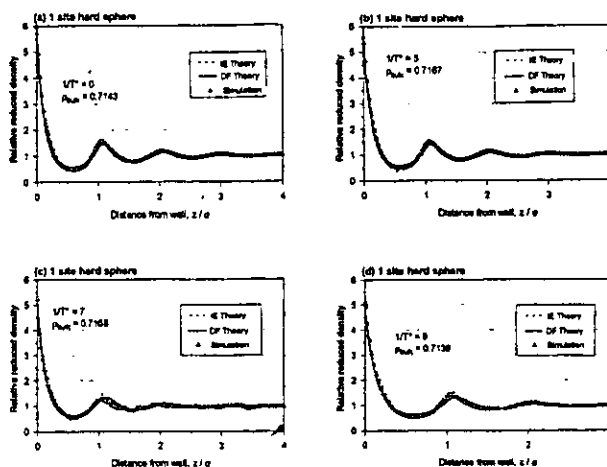


Figura 3 Perfiles de densidad para el mismo modelo de la figura 2.2 pero para una densidad promedio de la simulación $\langle \rho \rangle = 0.75$ y a) $\varepsilon_{as}/kT = 0$, b) $\varepsilon_{as}/kT = 5$, c) $\varepsilon_{as}/kT = 7$ y d) $\varepsilon_{as}/kT = 9$. Figura tomada de la referencia [153].

son aún mejores. En DF la posición del primer máximo, en 1.0σ , se recorre ligeramente en comparación con la simulación, mostrando un corrimiento mayor conforme aumenta la asociación. En la figura 2.4 se muestra el perfil de densidad de monómeros, comparando únicamente DF y simulación. La figura muestra que ambos perfiles coinciden excepto para el caso de alta densidad alrededor de 1.0σ .

En las figuras 2.5 a 2.7 se muestran resultados similares para un fluido que polimeriza. En este caso, como en el caso de dimerización, las teorías generalmente siguen el comportamiento de la simulación, conforme la temperatura baja y la asociación aumenta, el perfil de densidad muestra un comportamiento que se separa de la simulación cerca de la pared. Sin embargo en este caso, DF muestra un mejor comportamiento que IE. En DF otra vez se observa que el primer máximo se recorre respecto a la simulación y este corrimiento es mayor conforme aumenta la densidad. En la figura 2.5 se muestran las barras de error para la curva de la simulación, y la curva de DF está cerca dentro o casi dentro del margen de error, sin embargo de acuerdo a los autores, el error es muy grande al parecer debido a que las simulaciones no alcanzaron el equilibrio. Por último en la figura 2.7 se muestra el perfil de densidad de la fracción de monómeros. En el caso de baja densidad la teoría muestra mayor similitud con el perfil de la simulación que en el caso de alta densidad, similar al caso de dimerización, aunque en este sistema la discrepancia es mayor.

Como conclusión de este análisis, hemos observado que ambas teorías reproducen los resultados de la simulación con considerable exactitud. La teoría de DF reproduce mejor los perfiles cerca de la superficie mientras que IE es mejor lejos de la pared. Sin embargo, esta teoría no ha sido probada para estudiar problemas tales como transiciones de fase en fluidos confinados, en geometrías simples como poro cilíndrico, poros formado por dos superficies paralelas ó poros

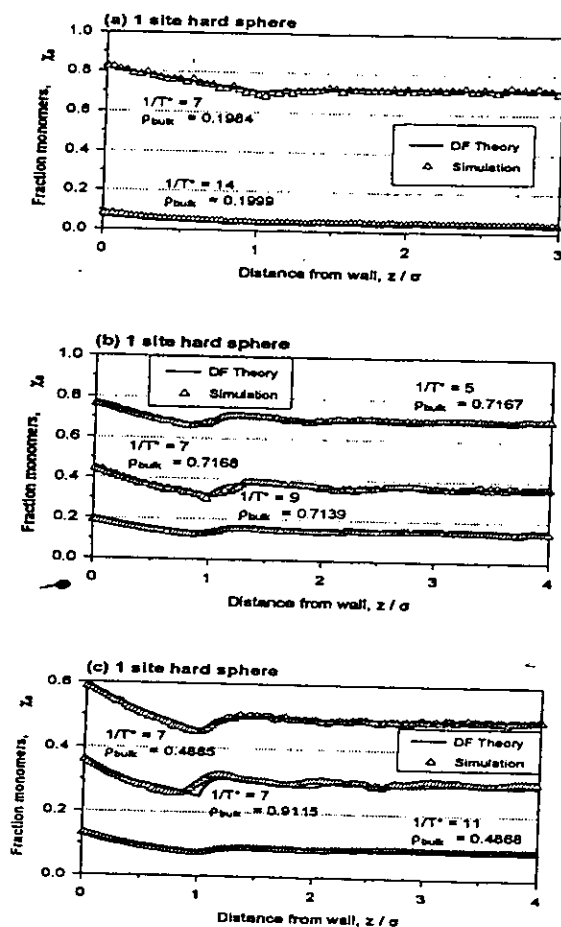


Figura 4 Perfil de la fracción de monómeros para el mismo modelo de las figuras 2.2 y 2.3. Los símbolos representan resultados de la simulación y las líneas sólida la teoría DF. a) $\langle \rho \rangle = 0.20$ y $\varepsilon_{as}/kT = 7$ y $\varepsilon_{os}/kT = 14$, b) $\langle \rho \rangle = 0.75$ y $\varepsilon_{as}/kT = 5, 7$ y 9 , c) $\langle \rho \rangle = 0.50$, $\varepsilon_{as}/kT = 7$ y 11 , y $\langle \rho \rangle = 0.90$ $\varepsilon_{as}/kT = 7$. Figura tomada de la referencia [153].

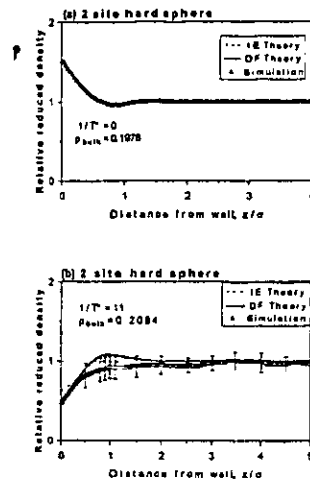


Figura 5 Perfiles de densidad para el modelo de esferas duras con dos sitios de asociación. Los símbolos representan los resultados de la simulación, las líneas sólidas la teoría de funcionales de la densidad (DF) y la línea de guiones la teoría de ecuaciones integrales (IE). Los resultados corresponden a una densidad promedio de la simulación $\langle \rho \rangle = 0.20$ y a) $\epsilon_{as}/kT = 0$ y b) $\epsilon_{as}/kT = 11$.

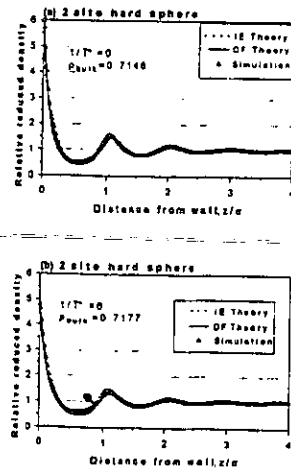


Figura 6 Perfiles de densidad para el mismo modelo de la figura 2.5 pero para una densidad promedio de la simulación $\langle \rho \rangle = 0.75$ y a) $\epsilon_{as}/kT = 0$ y b) $\epsilon_{as}/kT = 6$. Figura tomada de la referencia [153].

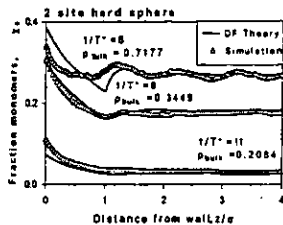


Figura 7 Perfil de la fracción de monómeros para el mismo modelo de las figuras 2.5 y 2.6. Los símbolos representan resultados de la simulación y las líneas sólida la teoría DF. $\langle \rho \rangle = 0.20$ y $\varepsilon_{as}/kT = 11$, $\langle \rho \rangle = 0.35$ y $\varepsilon_{as}/kT = 8$, $\langle \rho \rangle = 0.75$ y $\varepsilon_{as}/kT = 6$. Figura tomada de la referencia [153].

heterogéneos.

2.5 Metodología de nuestro estudio.

2.5.1 Teoría.

La metodología desarrollada en esta tesis para estudiar adsorción y transiciones de fase en fluidos asociativos no homogéneos, sigue un esquema similar a la teoría de Segura *et al.* [152-153], basándose en la teoría de funcionales de la densidad de Tarazona-Evans [127,131] y TPT1. En nuestra metodología extendemos la teoría de Segura *et al.* para modelar un fluido asociativo de Lennard-Jones. La principal aportación de esta metodología, es que permite describir transiciones de fase de primer orden en fluidos en contacto con una superficie sólida, en poros de diferentes geometrías (poro formado por dos superficies paralelas, poro cilíndrico) y poros heterogéneos. Además, permite estudiar la interfase líquido-vapor de fluidos asociativos en poros.

El sistema que estudiamos es un fluido en el cual cada partícula se caracteriza por tener 2 sitios atractivos. Este es un modelo simple de un fluido que forma moléculas en forma de cadenas, como alcoholes lineales. Sin embargo, la teoría se puede aplicar a cualquier número de sitios. Algunos modelos han sido estudiados con cuatro [28-30,63], tres y cinco sitios [8]. A continuación describimos el desarrollo teórico de nuestra metodología.

El potencial que describe nuestro sistema es de la forma de la ecuación [1.1]. La parte no asociativa de este potencial se describe por un potencial de LJ truncado, ecuación [1.73], con $r_{cut} = 2.5\sigma$ y ε y σ son los parámetros que describen la interacción LJ y los hemos considerado como las unidades de energía y longitud $\varepsilon = 1$ y $\sigma = 1$.

El potencial asociativo entre los sitios de las moléculas se describe por medio de las ecuaciones [1.5] y [1.7]. El valor del parámetro r_c varía de acuerdo al sistema no homogéneo que en particular analizamos. θ_c es el mismo en todos los casos e igual a $\theta_c = 27^\circ$. El parámetro de la energía del pozo atractivo que promueve la asociación ε_{AB} se denota por ε_{as} y se mide en unidades de ε .

De acuerdo a la teoría de funcionales de la densidad, se define la funcional del gran potencial termodinámico en forma de la ecuación [2.13]. En esta expresión, la contribución de

la energía libre de gas ideal está dada por:

$$\mathcal{F}^{id}[\rho] = \int d\mathbf{r} f^{id}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.70)$$

donde $f^{id}(\rho) = \rho(\ln \rho - 1)/\beta$, es la densidad de energía libre de un gas ideal.

La energía libre de exceso se divide en los términos que representan las contribuciones debidas a las fuerzas repulsivas, \mathcal{F}_{rep}^{ex} , y atractivas \mathcal{F}_{att}^{ex} , no asociativas que actúan entre las moléculas, así como la contribución debida a la asociación, \mathcal{F}_{as} :

$$\mathcal{F}^{ex} = \mathcal{F}_{rep}^{ex} + \mathcal{F}_{att}^{ex} + \mathcal{F}_{as}, \quad (2.71)$$

Para expresar apropiadamente cada uno de los términos, el primer paso es dividir el potencial no asociativo, en términos repulsivo y atractivo.

$$u_{non}(r) = u_{rep}(r) + u_{att}(r), \quad (2.72)$$

de acuerdo a la separación de Weeks-Chandler-Andersen, ecuaciones [1.72] y [1.73]. A su vez, la parte repulsiva la aproximamos por un potencial de esferas duras con diámetro d_{HS} sin optimizar y lo igualamos al diámetro de Lennard-Jones σ . Por simplicidad despreciamos el error.

La contribución \mathcal{F}_{rep}^{ex} se calcula de una manera no local por medio de la densidad suavizada $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, ecuaciones [2.36] y [2.37], de manera que \mathcal{F}_{rep}^{ex} toma la siguiente forma:

$$\mathcal{F}_{rep}^{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_{rep}(\tilde{\rho}(\mathbf{r})), \quad (2.73)$$

f_{rep} se modela por medio de la densidad de energía libre de un fluido de esferas duras, y en este caso se evaluó por medio de la ecuación de estado de Carnahan-Starling, ecuación [1.71]:

$$f_{rep}(\rho)/kT = \eta(4 - 3\eta)/(1 - \eta)^2 \quad (2.74)$$

con $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ pero evaluada con una densidad, ρ , igual a la densidad promediada $\tilde{\rho}$.

Las fuerzas atractivas no asociativas se tratan en la aproximación de campo medio:

$$\mathcal{F}_{att}^{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_{att}(\mathbf{r}) \quad (2.75)$$

donde

$$f_{att} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') u_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (2.76)$$

Finalmente, el término asociativo se calcula de acuerdo a la TPT1 de Wertheim:

$$\mathcal{F}_{as}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_{as}(\tilde{\rho}(\mathbf{r})) \quad (2.77)$$

en donde:

$$f_{as}(\tilde{\rho}(\mathbf{r}))/kT = \sum_{A=1,M} (\ln \chi_A(\tilde{\rho}) - \frac{\chi_A(\tilde{\rho})}{2} + \frac{1}{2}) \quad (2.78)$$

Ahora la variable $\chi_A(\tilde{\rho})$, la fracción de moléculas no enlazadas en el sitio asociativo A, es una función de la densidad pesada $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$. Para calcular esta función seguimos el mismo procedimiento que Segura *et al.* de tal manera que,

$$\chi_A(\mathbf{r}_1) \equiv \chi_A(\tilde{\rho}(\mathbf{r})) = \frac{1}{1 + \sum_{1 < B < N_A} \int d\mathbf{r}_2 \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2) \chi_B(\tilde{\rho}(\mathbf{r})) g^{non}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f_{AB}(\mathbf{r}_{12})}, \quad (2.79)$$

donde N_A es el número de sitios sobre la segunda molécula a los que se puede enlazar el sitio A de la primera molécula; $N_A = 1$ en nuestro caso,

$$f_{AB} = \langle \exp -u_{AB}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) / kT - 1 \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} \quad (2.80)$$

representa un promedio angular de la función de Mayer del potencial sitio-sitio sobre todas las orientaciones de las moléculas 1 y 2. $g^{non}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la función de correlación del fluido de referencia no asociativo no homogéneo.

Hay que notar que los integrandos en la ecuación [2.79] son diferentes de cero sólo sobre un pequeño intervalo de la distancia interpartículas, correspondientes a la formación de los enlaces asociativos. Sin embargo, de acuerdo a la TPT1, la ecuación que define la fracción $\chi_A(\mathbf{r}_1)$ contiene sólo la función f_{AB} promediada angularmente es decir, la integración de la función $\exp[-u_{AB}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) / kT] - 1$ sobre los ángulos Ω_1 y Ω_2 se realiza antes e independientemente de los integrandos restantes. Consecuentemente, los efectos orientacionales no se pueden tratar con exactitud en el marco de esta teoría. En su lugar, se introducen las densidades de partículas no enlazadas, y de las diferentes especies enlazadas, además del perfil de densidad total $\rho(\mathbf{r})$.

Es necesario hacer otras aproximaciones en esta ecuación. En particular, no hay un método que permita calcular $g^{non}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de forma sencilla y práctica. En su lugar se puede aproximar por su contraparte homogénea. Sin embargo, de acuerdo a Henderson [122], cuando se trata la interfase de un fluido con el sólido, la función de distribución evaluada a la densidad en bulto no es una buena aproximación. Tampoco es el caso cuando la densidad se aproxima por una densidad "local" $[\rho(\mathbf{r}_1) + \rho(\mathbf{r}_2)]/2$, ya que en sistemas cuya densidad varía rápidamente puede dar resultados de una densidad local muy alta. Entonces, hemos decidido aproximar la función $g^{non}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ por $g_{hs}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \tilde{\rho})$, es decir, reemplazarla por la función de distribución evaluada a la densidad $\tilde{\rho}$. Cálculos previos [152, 157] indican que con la aproximación propuesta, los resultados del perfil de densidad teóricos concuerdan con los obtenidos de simulaciones por computadora, para fluidos asociativos en contacto con una superficie y, también, para el perfil líquido-vapor.

La forma final de la ecuación [2.78] es una ecuación formalmente similar al caso de fluidos asociativos homogéneos, es decir, de la forma:

$$\chi_A(\tilde{\rho}) = \frac{1}{1 + \tilde{\rho} \Delta_{AB}(\tilde{\rho}) \chi_B(\tilde{\rho})}, \quad (2.81)$$

con

$$\Delta_{AB}(\tilde{\rho}) \approx 4\pi g_{hs}(r = \sigma; \tilde{\rho}) F_{AB} K_{AB}. \quad (2.82)$$

$g_{hs}(r = \sigma; \bar{\rho})$ es el valor de contacto de la función de distribución radial a la densidad $\bar{\rho}$. $F_{AB} = \exp(-\varepsilon_{AB}/kT)$ y K_{AB} es la constante que mide el volumen disponible para que haya enlace entre los sitios A y B de las moléculas 1 y 2. De acuerdo a [1.69], hemos tomado:

$$K_{AB} = 0.25(1 - \cos \theta_c)^2 \sigma^2 (r_c - \sigma). \quad (2.83)$$

Además hemos supuesto que todos los sitios pueden formar enlace independientemente de la distancia de la superficie a la que se encuentren. Podemos notar que, en el caso de la adsorción del fluido sobre una pared individual, en el límite del fluido en bulto, las ecuaciones [2.80] a [2.82] se reducen a las ecuaciones del sistema homogéneo.

Si los sitios de asociación son diferentes, la ecuación [2.79] es un conjunto de M ecuaciones no lineales para las M incógnitas $\chi_A(\bar{\rho})$ que se deben resolver numéricamente. Sin embargo, si todos los sitios son iguales, como es el caso de este modelo, la ecuación [2.81] se puede resolver analíticamente, como:

$$\chi_A(\bar{\rho}) = \frac{(1 + 4\bar{\rho}\Delta_{AB})^{1/2} - 1}{2\bar{\rho}\Delta_{AB}}. \quad (2.84)$$

Finalmente, el perfil de densidad se obtiene de la condición $\delta\Omega/\delta\rho(\mathbf{r}) = 0$:

$$\begin{aligned} -kT \ln[\rho(z)] &= v_{fw}(z) + f^{ex}[\bar{\rho}(z)] - f^{ex}(\rho_b) \\ &+ \int \frac{\delta \bar{\rho}(z')}{\delta \rho(z)} f^{ex'}[\bar{\rho}(z')] \rho(z') d\mathbf{r}' - \rho_b f^{ex'}(\rho_b) + \int u_a(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(z') - \rho_b] d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (2.85)$$

donde $f^{ex'}$ es la derivada de la energía libre de exceso con respecto a la densidad, y ρ_b es la densidad en bulto correspondiente al potencial químico configuracional μ .

El potencial químico es:

$$\mu = kT \ln \rho_b + f^{ex}(\rho_b) + \rho_b f^{ex'}(\rho_b) + \rho_b \int u_{att}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \quad (2.86)$$

La teoría permite calcular el perfil de la fracción de monómeros y de la longitud promedio de cadena, por medio de las ecuaciones de la siguiente manera:

$$\chi_0(z) = \chi_A^2(z), \quad (2.87)$$

y

$$m(z) = 1/\chi_A(z), \quad (2.88)$$

respectivamente.

La solución para el perfil de densidad, ecuación [2.85], se obtuvo usando el método iterativo de Picard [155]. Para mantener estabilidad, el 1% de la solución se promedió con la solución anterior. Los cálculos se realizaron incrementando y decrementando la densidad en bulto, usando el perfil final de la densidad precedente como perfil de entrada de la nueva densidad. Todas las integrales se calcularon por medio de la regla trapezoidal; usando una partición de $.025\sigma$ se encontró una exactitud numérica suficiente. Las iteraciones se continuaron hasta alcanzar una diferencia máxima entre dos perfiles subsecuentes más pequeña que 10^{-4} .

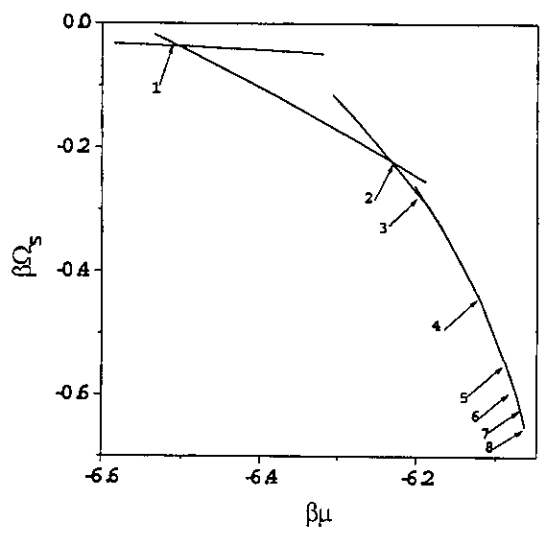


Figura 8 Gran potencial termodinámico de exceso Ω_s/kT calculado con la metodología desarrollada en esta tesis para el modelo de asociación de dos sitios con $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$ a $T^* = 1.0$, y en presencia de un campo externo. Las flechas indican las discontinuidades del gran potencial correspondientes a las transiciones de fase.

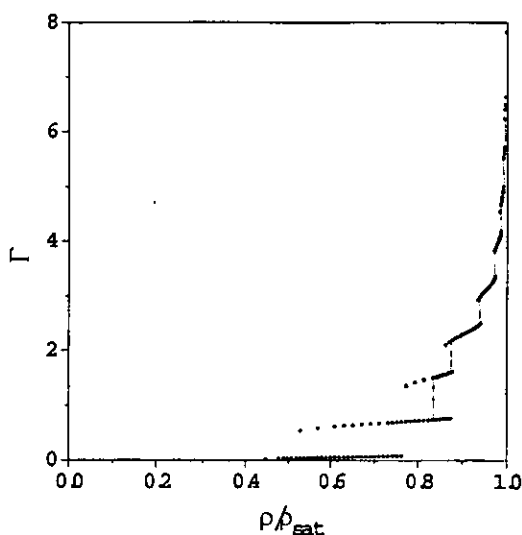


Figura 9 Isoterma de adsorción correspondiente al modelo del fluido asociativo de la figura 2.8. Se ha normalizado la densidad con respecto a la densidad de saturación ó coexistencia en bulto, ρ_{sat} , de la temperatura correspondiente.

Ya mencionamos que hemos usado σ como unidad de longitud, de tal manera que en todos los cálculos, la densidad en bulto y los perfiles de densidad son adimensionales.

Una vez que el perfil de densidad se ha encontrado, se calcula la isoterma de adsorción de exceso por medio de la ecuación [2.11] y el gran potencial de exceso por unidad de área:

$$\Omega_s = (\Omega - \Omega_b)/A. \quad (2.89)$$

donde Ω_b está dado por la ecuación [2.13] con la densidad igual a la densidad en bulto y el potencial externo igual a cero.

El lugar geométrico de la transición de fase se encontró por medio de un análisis de la dependencia del gran potencial termodinámico en función del potencial químico, a una densidad en bulto ρ_b como se muestra en la figura 2.8. La transición de fase ocurre en el valor del potencial químico al cual intersectan las dos ramas del gran potencial correspondientes a las dos fases. El valor de ρ_b correspondiente a ese potencial químico se determina de los cálculos realizados en el bulto, sección 1.4. Con este valor de la densidad se determina el lugar donde ocurre la transición en la isoterma de adsorción. En la figura 2.9 se muestra un ejemplo, nótese el cambio abrupto en la adsorción correspondiente a las transiciones. La rama inferior corresponde a la formación de la primera capa, mientras que la rama superior corresponde a una segunda.

2.5.2 Estudios teóricos y comparaciones con simulaciones por computadora

En esta sección mostramos una comparación entre la teoría de funcionales de la densidad con simulaciones por computadora. Esta comparación es sólo el principio de un largo camino fijado en la descripción de transiciones de fase de fluidos asociativos por medio del experimento com-

putacional. Hay muchos obstáculos que se deben sobrepasar en este desarrollo. En particular, se deben resolver problemas de simulación de fluidos con muchos sitios de enlace y también con una energía de asociación muy grande para que se cumpla la ergodicidad. Aunado a esta dificultad, todos los problemas de simulación de las transiciones de fase se conservan en esta área. Aquí intentamos mostrar el acuerdo entre la teoría y la simulación utilizando un modelo de asociación bastante simple. Sin embargo, este desarrollo nos puede servir para un futuro ajuste tanto del modelo como de la técnica utilizada.

El sistema que analizamos es un fluido de esferas duras con un sitio de asociación confinadas en un poro cilíndrico. El modelo de las paredes del cilindro que forman el poro es el de una superficie sólida e impermeable. Aunque la teoría de funcionales de la densidad fue comprobada de manera preliminar en el estudio simulacional (en ensamble canónico) de un fluido que dimeriza en contacto con una superficie sólida [156,157], no se han reportado estudios de simulación en poros, ya sea formados por superficies paralelas ó cilíndricas.

Dado que el sistema que analizamos es un sistema abierto, realizamos las simulaciones Monte Carlo en un ensamble Gran Canónico. Las reglas probabilísticas que se usan en este método para aceptar desplazamientos, creación y aniquilación de las partículas se resumen en el Apéndice B. Sin embargo, para una comprensión detallada se refiere al lector a la literatura [2-4].

El sistema que simulamos es un fluido confinado en un poro cilíndrico en contacto con un reservorio de partículas a densidad ρ_b y potencial químico $\beta\mu$ constantes. El valor de la energía de asociación que hemos considerado para todas las simulaciones es $\epsilon_{as}/kT = 15$.

El potencial entre las partículas del fluido se representa por el potencial de las ecuaciones [1.1], [1.2] y [1.7] es decir, usamos un potencial no asociativo de esferas duras y un potencial asociativo con un cono atractivo. El límite radial del potencial de asociación del pozo atractivo lo consideramos como $r_c = 1.05\sigma$ y el límite angular $\theta_c = 27^\circ$. En lo siguiente se supone $\sigma = 1$, de tal manera que todas las distancias son adimensionales. El radio del cilindro lo denotamos por R_c , y la longitud por l , considerando condiciones periódicas de frontera en la dirección longitudinal del cilindro, z . El potencial entre las partículas y las paredes del cilindro lo representamos por un potencial de pared dura:

$$v(r) = \begin{cases} \infty, & r > R_c \\ 0, & r < R_c \end{cases} \quad (2.90)$$

de tal manera que la densidad varía radialmente del centro a la pared del cilindro. $\rho(r)$.

La simulación consiste básicamente de tres pasos. En el primero se genera una configuración inicial con un número inicial de partículas en posiciones aleatorias. Como hemos mencionado, el sistema es abierto, de tal manera que el número de partículas se debe equilibrar de acuerdo al potencial químico del sistema. Como segundo paso se lleva a cabo la simulación propiamente para alcanzar el equilibrio del sistema. Para esto se intenta crear y aniquilar partículas además de mover cada una de las partículas que existen por medio de traslaciones. La probabilidad de aceptación de cada intento de creación, aniquilación y traslación sigue el esquema del método Metrópolis Monte Carlo. Las aceptaciones de eventos en todas las simulaciones son del orden del 40%. En el Apéndice B se anexa el programa de simulación para este sistema.

En la fase final de la simulación, cuando ya se ha alcanzado el equilibrio, se calculan la densidad promedio en el poro, $\langle \rho \rangle$, la densidad promedio de monómeros $\langle \rho_0 \rangle$, y los

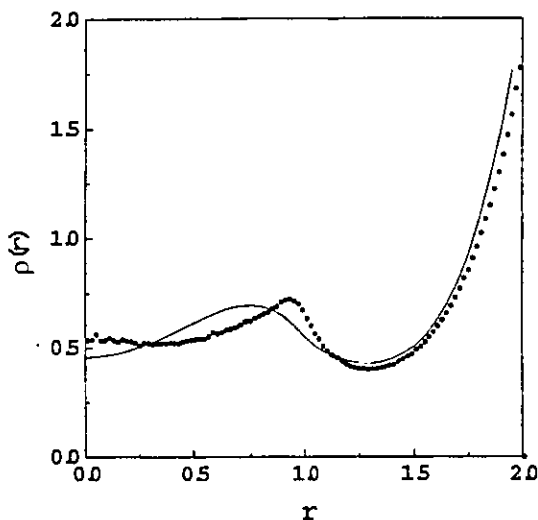


Figura 10 Perfil de densidad de un fluido con un sitio de asociación confinado en un poro cilíndrico de $R_c = 2$ y para $\epsilon_{as}/kT = 15$ y $\beta\mu = -1.0$. Los símbolos corresponden a los resultados de la simulación MC y la línea sólida a la teoría. El perfil de densidad teórico se calculó con $\beta\mu = -1.00003$.

perfiles de densidad $\rho(r)$ y de monómeros $\rho_0(r)$.

Realizamos simulaciones para cilindros angostos con $R_c = 2$ y $R_c = 4$, y el potencial químico lo estudiamos en el intervalo $\beta\mu = [-4, 2]$. En la figura 2.10 se muestra, con círculos sólidos, el perfil de densidad obtenido por simulación Monte Carlo (MC), para un cilindro de radio $R_c = 2$ y $\beta\mu = -1$. Con este valor de potencial químico se calculó el perfil de densidad teórico que se muestra en esta misma figura con línea sólida. Aunque hay similitud en el perfil cercano a la pared, mas allá de un diámetro de partícula, σ , a partir de la pared del poro, los perfiles difieren en la posición y en el valor máximo, así como en la densidad alcanzada en el centro del poro. En la figura 2.11 se muestra el perfil de la densidad de monómeros. El perfil teórico concuerda con el perfil obtenido en la simulación. Sin embargo, en el centro del poro los perfiles difieren. Las diferencias entre los resultados de ambos métodos se pueden atribuir al valor de asociación muy alto, tal que en el poro la densidad de monómeros es muy baja.

Un resultado similar se encuentra para el mismo cilindro pero con potencial químico $\beta\mu = 0$, y se muestra en la figura 2.12. La diferencia en la densidad en el centro del poro todavía es mayor. La comparación entre los dos perfiles de densidad de monómeros MC y DF, en este caso, es muy similar al del caso anterior. Los perfiles coinciden muy bien cerca de la pared del poro, pero la densidad alcanzada en el centro del poro con MC es mayor que la que se obtiene con DF.

Analizando ahora los perfiles de densidad para un poro mas ancho, $R_c = 4$, y $\beta\mu = -2$, figura 2.14, observamos que los perfiles comparados son más parecidos en el centro del poro, pero difieren en los máximos locales, a uno y dos diámetros moleculares a partir de la pared

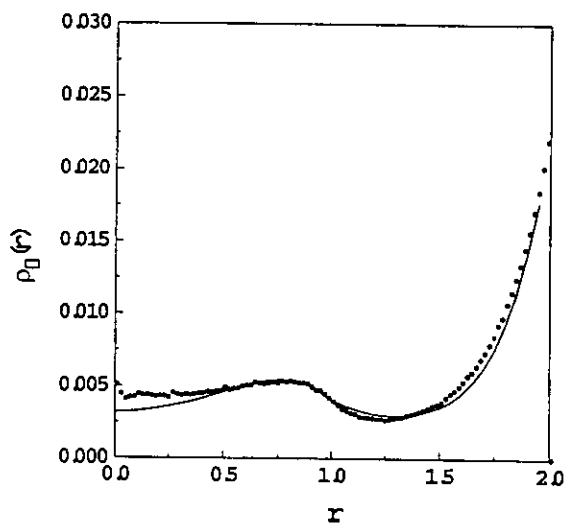


Figura 11 Perfil de la densidad de monómeros para el mismo caso de la figura 2.10.

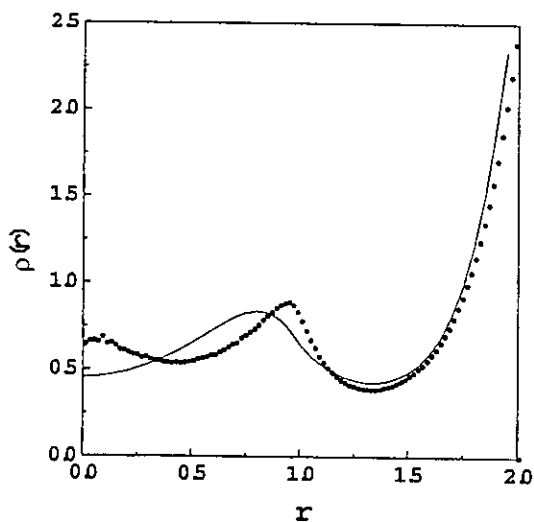


Figura 12 Perfil de densidad de un fluido con un sitio de asociación confinado en un poro cilíndrico de $R_c = 2$ para $\varepsilon_{as}/kT = 15$ y $\beta\mu = 0$. Los símbolos corresponden a los resultados de la simulación MC y la línea sólida a la teoría. El perfil de densidad teórico se calculó con $\beta\mu = -0.0001$.

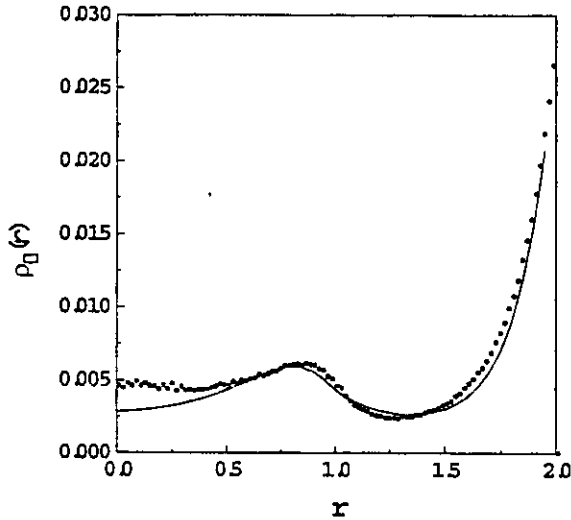


Figura 13 Perfil de la densidad de monómeros para el mismo caso de la figura 2.12.

del poro. El perfil de densidad de monómeros correspondiente muestra que el perfil obtenido con DF es muy parecido al que se obtuvo con simulaciones MC aunque hay ligeras diferencias en el mínimo y en el máximo que se observan alrededor de $r = 3$.

Por último observamos que en el caso con $R_c = 4$ y $\beta\mu = 0$, figuras 2.16 y 2.17, los perfiles de densidad que provienen de DF y MC son muy semejantes en todos los aspectos. Sin embargo, para este caso, el perfil de densidad de monómeros obtenido por medio de DF tiene una forma semejante al de la simulación MC pero recorrido a un valor menor.

En los casos de poros anchos y en los cuales la densidad del fluido obtenido con simulaciones y con teoría no coinciden para el mismo potencial químico, intuitivamente se puede introducir a la teoría el valor de la densidad correspondiente al centro del poro obtenido de simulación MC. Sin embargo, el valor del potencial químico en teoría sería diferente. También, los perfiles obtenidos de teoría no tendrían la misma forma como en simulación y el perfil para la densidad de monómeros difiere aún más. Entonces, no nos parece posible ajustar los datos de la teoría aproximada dentro de este procedimiento, el cual parece natural porque la densidad lejos de la superficie debe coincidir con el valor de la densidad afuera de los poros.

De estas comparaciones, podemos concluir que la teoría de funcionales de la densidad describe cualitativamente correcta los perfiles de densidad al compararlos con las simulaciones. Las discrepancias entre la teoría y la simulación, por ejemplo, en el corrimiento de los máximos a partir de la pared y en el valor de la densidad en el centro del poro, aparecen debido a la utilización de la aproximación de densidad pesada en funcionales de la densidad y también debido a que en esta simulación investigamos los casos más difíciles: alta energía de dimerización y tamaño de los poros muy pequeño. Sin embargo, consideramos que la teoría es confiable porque las propiedades termodinámicas no son tan sensibles a los detalles de la estructura del fluido confinado.

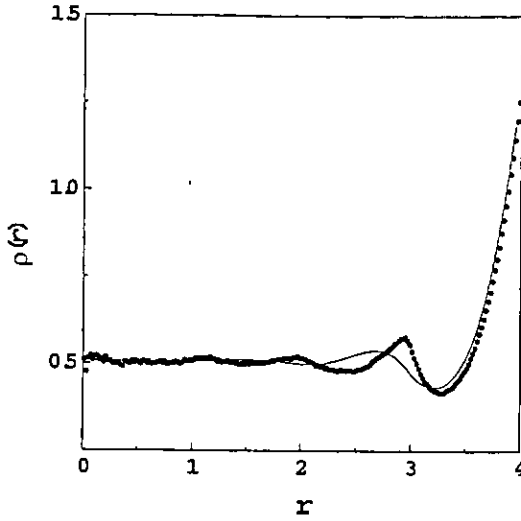


Figura 14 Perfil de densidad de un fluido con un sitio de asociación confinado en un poro cilíndrico con $R_c = 4$ para $\epsilon_{as}/kT = 15$ y $\beta\mu = -2.0$. Los símbolos corresponden a los resultados de la simulación MC y la línea sólida a la teoría. El perfil de densidad teórico se calculó con $\beta\mu = -1.9993$.

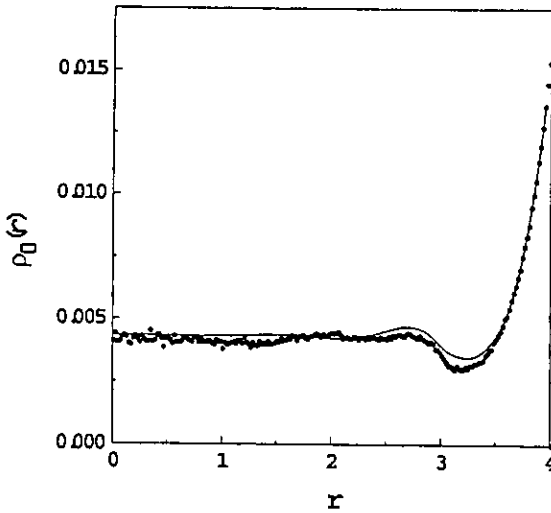


Figura 15 Perfil de la densidad de monómeros para el mismo caso de la figura 2.14.

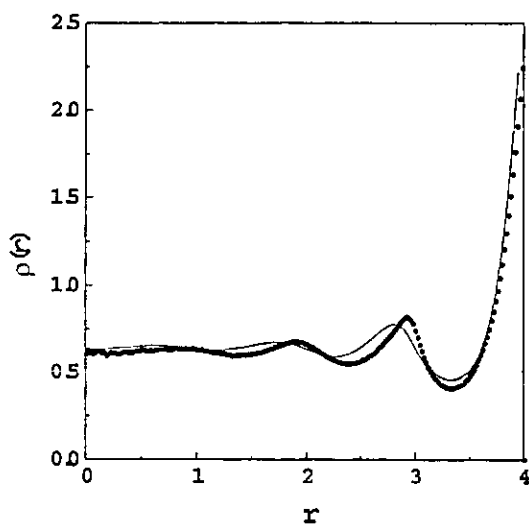


Figura 16 Perfil de densidad de un fluido con un sitio de asociación confinado en un poro cilíndrico con $R_c = 4$ para $\varepsilon_{as}/kT = 15$ y $\beta\mu = 0$. Los símbolos corresponden a los resultados de la simulación MC y la línea sólida a la teoría. El perfil de densidad teórico se calculó con $\beta\mu = -0.000132$

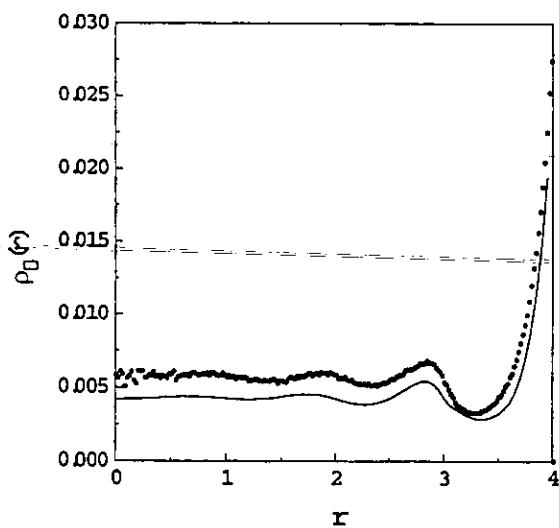


Figura 17 Perfil de la densidad de monómeros para el mismo caso de la figura 2.16.

Capítulo 3

FLUIDOS ASOCIATIVOS EN CONTACTO CON UNA SUPERFICIE SÓLIDA

3.1 Consideraciones generales.

En este capítulo estudiamos las propiedades estructurales de un fluido asociativo en contacto con una superficie sólida, la adsorción y las transiciones de fase .

El fenómeno de adsorción ha sido estudiado experimentalmente por medio de las isothermas de adsorción, las cuales determinan la concentración o densidad sobre la superficie a distintas presiones o densidades del gas en bulto. La teoría de Langmuir [158], formulada en 1918, fué el primer modelo que trató de interpretar el proceso de adsorción. En 1943 Brunauer [159] clasificó las isothermas de adsorción en cinco tipos distintos característicos. Posteriormente se postuló la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [160].

El estudio de la adsorción por medio de la teoría de mecánica estadística fué introducido independientemente por Cahn [161] y por Ebner y Saam [162] en 1977. Estos últimos autores predijeron las transiciones de mojado y pre-mojado usando una versión clásica de la teoría de funcionales de la densidad de fluidos no homogéneos. Por otra parte, de acuerdo a la teoría de Cahn estas transiciones son un caso particular de una clase más general de transiciones de mojado, que son transiciones de formación de capas, de mojado y pre-mojado. Hay una gran cantidad de trabajo teórico y experimental relacionado a este tema. Para una revisión véase la referencia [106] así como otros estudios relacionados [163-170].

El fenómeno de mojado se puede explicar como una gota de líquido, denotada por β , sobre una superficie de un sustrato sólido α figura 3.1. Para facilitar el estudio se puede considerar que la superficie sólida es inerte, es decir que no se afecta por las variaciones termodinámicas de sus alrededores. Las dos fases α y β están en coexistencia con una tercera fase fluida γ tal como vapor saturado. La fase β está determinada principalmente por las tensiones interfaciales de cada par de fases coexistentes. Si $\omega_{\alpha\gamma}$ denota la energía del gran potencial termodinámico de exceso por unidad de área entre las dos fases α y γ , se puede encontrar que las tensiones interfaciales satisfacen la siguiente desigualdad (Rowlinson y Widom [106]):

$$\omega_{\alpha\gamma} \leq \omega_{\alpha\beta} + \omega_{\beta\gamma}. \quad (3.1)$$

Cuando en esta relación se da la igualdad, se dice que la fase β moja completamente la interfase $\alpha\gamma$. Cuando se mantiene la desigualdad se dice que la fase β moja parcialmente o incompletamente la interfase $\alpha\gamma$. Cuando el líquido moja completamente al sustrato se forma una capa de espesor macroscópico entre el sustrato y la fase en bulto, figura 3.1.b.

El perfil de densidad de las partículas del fluido $\rho(z)$ tiene la forma mostrada en la última gráfica de la figura 3.8. Se ha escogido la dirección z normal a la interfase, con el origen

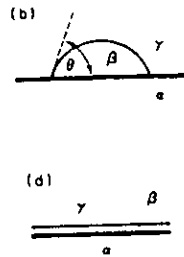


Figura 1 Ejemplo de a) parcialmente mojado y b) completamente mojado de una interfase $\alpha\gamma$ por una fase β . Figura tomada de la referencia [106].

$z = 0$ correspondiente a los centros de las moléculas en la capa de la superficie del sólido y se ha despreciado cualquier variación posible en la estructura en la dirección paralela a la superficie. El perfil consiste de una región no uniforme a distancias pequeñas de z caracterizado por oscilaciones pronunciadas cuyos máximos ocurren en múltiplos de σ y reflejan el arreglo estructural de las partículas del fluido cercanas al sustrato. La forma del perfil se debe a la forma en que se conjugan las fuerzas entre las partículas del fluido y de éstas al sustrato. Después de esta región el perfil se mantiene a una densidad esencialmente constante que corresponde a la densidad de coexistencia del líquido en bulto. Esta región muestra la formación de una capa de mojado.

La diferencia entre mojado parcial y mojado, se puede describir por medio de las isothermas de adsorción. Pandit *et al.* [20], clasificaron sistemáticamente las transiciones del fenómeno de mojado completo, formación de capas, mojado incompleto y pre-mojado, de acuerdo al comportamiento del diagrama de fase que se produce por las interacciones entre las partículas del fluido y el sustrato, y, la interacción entre las partículas del fluido.

De acuerdo a este análisis, cuando el potencial es fuerte y la adsorción se lleva a cabo a bajas temperaturas, ocurre una secuencia de transiciones de fase correspondientes a la formación de capas. Las temperaturas críticas de estas transiciones para órdenes más altos, se aproximan a una temperatura bien definida llamada temperatura de "roughening", T_R , la cual es menor que la temperatura crítica del fluido en bulto, T_c . En el intervalo de temperaturas $0 \leq T \leq T_R$, las isothermas muestran una secuencia de discontinuidades cuando el potencial químico se acerca al valor de coexistencia, $\mu \rightarrow \mu_s^-$. En temperaturas mayores que T_R las isothermas son continuas y divergen cuando $\mu \rightarrow \mu_s^-$. A esta situación se le llama mojado completo.

Si el potencial del sustrato es más débil, las transiciones de formación de capas ya no ocurren a $T = 0$ sino que empiezan en una temperatura característica, llamada temperatura de mojado, T_w . Cuando la temperatura es menor que T_R y a temperaturas menores que T_w , puede haber un número pequeño de capas cuando $\mu \rightarrow \mu_s^-$ y la adsorción en coexistencia es finita. Cuando ocurre esto se dice que la superficie no moja ó es mojado incompleto. Cuando la temperatura es mayor a T_w la superficie está completamente mojada y la situación es análoga al caso de sustratos adsorbentes fuertes.

Si el sustrato es mucho más débil, T_w se vuelve mayor que T_R y las transiciones de fase de formación de capas se reemplazan por una sola película delgada, llamada transición de

premojado. Esta transición ocurre en el intervalo de temperaturas $T_w \leq T \leq T_{sc}$, donde T_{sc} es la temperatura de superficie crítica. En este caso las isotermas de adsorción son suaves hasta que ocurre la transición de premojado. Esta transición se caracteriza por un salto discontinuo muy grande, y después la adsorción diverge.

Para sustratos aún más débiles, la línea de premojado se reduce a un sólo punto crítico de mojado sobre la curva de coexistencia. Decreciendo aún más el potencial atractivo del sustrato, T_w alcanza el valor de T_c . Para tales sistemas la adsorción de la fase gaseosa ya no exhibe comportamiento anómalo. Sin embargo, el comportamiento de la adsorción se corre al lado de la fase líquida de la curva de coexistencia.

En este capítulo, estudiamos las transiciones de fase de un fluido asociativo que promueve la formación de cadenas. Estudiamos las transiciones de fase y describimos el comportamiento del diagrama de fase de acuerdo a la interacción fluido-sustrato y, en particular, estudiamos el efecto que sufre el diagrama de fase debido a los efectos del enlace entre las partículas. Con este fin estudiamos el fluido con dos valores de la energía de asociación. El primero con $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, al que nos referimos como débilmente asociativo porque la temperatura crítica de este fluido en bulto es $T_c^* \approx 1.522$, la cual no es mucho mayor comparada con la temperatura crítica de un fluido simple en bulto, cuya temperatura crítica es $T_c^* \approx 1.32$. El segundo caso lo estudiamos con $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$ al que nos referiremos como fluido fuertemente asociativo, porque en este caso su temperatura crítica, $T_c^* \approx 2.455$, es mucho mayor a la del fluido simple en bulto.

El potencial entre las partículas del fluido se representa por el potencial de las ecuaciones [1.1], [1.3] y [1.7] es decir, usamos un potencial no asociativo de Lennard-Jones y un potencial asociativo con dos conos atractivos. El límite radial del potencial de asociación del pozo atractivo lo consideramos como $r_c = 1.05\sigma$ y el límite angular $\theta_c = 27^\circ$.

Para simplificar el estudio no detallamos la estructura de la superficie, es decir la consideramos homogénea. De acuerdo a ésto, el potencial de interacción entre las partículas y el sustrato se representa por medio de un potencial de Lennard-Jones (9,3) [148]:

$$v(z) = \varepsilon_{gs}[(z_0/z)^9 - (z_0/z)^3], \quad (3.2)$$

donde los parámetros ε_{gs} y z_0 , se pueden ajustar para situaciones particulares. En este estudio el valor del parámetro z_0 se mantiene fijo e igual a $z_0/\sigma = 0.562$, y, como ya hemos mencionado, el diámetro de las partículas del fluido lo consideramos unitario. $\sigma = 1$. El valor del parámetro ε_{gs} determina la interacción fluido sustrato en unidades de ε , el valor de la energía de interacción del potencial LJ, ecuación [1.3]. La superficie más atractiva que hemos considerado es $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 0.5 \times 23.95$, en otras palabras, esta superficie es dos veces más débil que la atracción fluido-sustrato del modelo para adsorción de argón sobre una superficie de grafito. Los otros modelos de superficies los consideramos de menor atracción, y sus valores son: $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 11.0$, $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 10.0$, $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 9.0$ y $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 8.0$. El hecho de bajar el valor de la interacción, es porque buscamos superficies que nos permitan encontrar cambios en el comportamiento de transiciones interfaciales, del tipo formación de capas, a las de tipo premojado, en el modelo bajo estudio.

La metodología para encontrar la solución del perfil de densidad se describió en el capítulo 2, sección 2.5. Aquí sólo discutimos los resultados encontrados en estos sistemas.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

3.2 Análisis y discusión de resultados.

3.2.1 Adsorción y formación de capas.

El estudio de los fluidos asociativos, en contacto con las superficies sólidas consideradas, se representa en los diagramas de fase en el plano $T^*-\mu$, donde se sintetizan todas las transiciones de fase de primer orden encontradas en el intervalo de temperaturas estudiado en estos sistemas. Estos diagramas se muestran en las figuras 3.2 y 3.3 para cada uno de los modelos de fluido asociativo, débil y fuerte, respectivamente.

Para empezar la discusión, observamos que cuando el fluido es débilmente asociativo y está en contacto con una superficie sólida muy atractiva $\varepsilon_{gs}/\varepsilon \approx 12$, ocurren transiciones de fase de primer orden correspondientes a la formación de capas. En este diagrama la formación de capas se muestra en las cuatro ramas representadas con círculos. Se observa, que la segunda rama tiene un punto triple correspondiente a la formación de una tercera capa, sobre la segunda, a temperatura $T^*/T_c^* \lesssim 0.6$. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran las isotermas de adsorción de un fluido débilmente asociativo correspondiente a la superficie con $\varepsilon_{gs}/\varepsilon \approx 12$ y temperaturas $T^* = 0.90$ y $T^* = 0.85$, respectivamente. En estas isotermas se observa que entre la segunda y cuarta capas hay una transición a la temperatura mayor que se vuelve metaestable a la temperatura menor. El comportamiento del gran potencial termodinámico de exceso a estas temperaturas se muestra en las figuras 3.6 y 3.7. A la temperatura $T^* = 0.90$ la segunda y tercera transición están muy cercanas, mientras que a la temperatura $T^* = 0.85$ se muestra como la segunda transición se vuelve metaestable. Por otra parte, en las isotermas de adsorción se observan transiciones de fase correspondientes a la formación de capas de orden mayor. A la temperatura $T^* = 0.90$ analizamos únicamente ocho transiciones cuyos perfiles de densidad, $\rho(z)$, se muestran en la figura 3.8. Determinar transiciones de orden mayor es difícil porque ya están muy cercanas a la densidad de coexistencia, pero el último perfil muestra la tendencia que siguen. Para la temperatura $T^* = 0.85$ se muestran los perfiles de densidad únicamente para las primeras tres transiciones en la figura 3.9, así como los perfiles de densidad de fracción de monómeros, $\chi_0(z) = \chi^2(z)$, y de longitud promedio de cadena, $m(z) = 1/\chi(z)$.

Este mismo fluido sobre el sustrato $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 11.0$ muestra un comportamiento de formación de capas similar al discutido para el sustrato más fuerte. Sin embargo, en este caso hay un número mayor de puntos triples. A temperaturas bajas la transición más baja va de la primera a la cuarta capa; cuando incrementa la temperatura la transición de primera a tercera capa se vuelve estable y a temperaturas mayores la transición de primera a segunda capa se vuelve estable.

Regresando otra vez al diagrama de fase de la figura 3.2, podemos ver que las temperaturas críticas entre la primera y la segunda capas, para ambos sustratos, casi no cambia: lo mismo sucede en las temperaturas críticas de las últimas capas, pero estas temperaturas son menores que las de las primeras capas. En la práctica es muy difícil determinar con mayor precisión la temperatura crítica de capas de orden más alto y establecer si existe una temperatura límite cuando el orden se hace más alto. Sin embargo observamos que la tendencia a partir de la tercera capa (o de la segunda en el caso de sustratos más débiles a $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 11.0$) es tal que a temperaturas más bajas el número de transiciones de fase puede ser menor que a una temperatura ligeramente más alta. Esto corresponde a clasificar a estas dos superficies como sustratos intermedios de acuerdo a la clasificación de Pandit *et al.*

En los mismos sustratos que acabamos de discutir, también ocurren las transiciones de

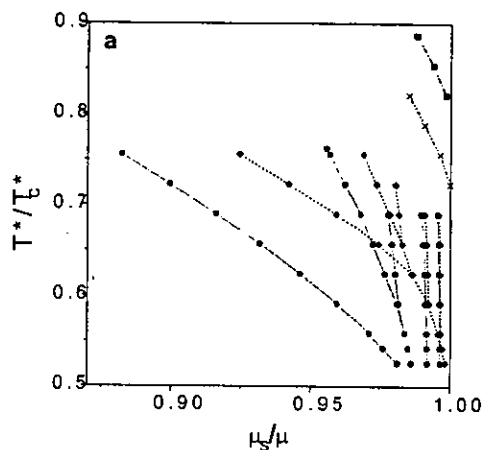


Figura 2 Diagramas de fase para el modelo de un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, con dos sitios de enlace adsorbido sobre una superficie sólida atractiva del tipo LJ. La nomenclatura de los símbolos es la siguiente: $\epsilon_{gs}/\epsilon = 8$ (cuadros), $\epsilon_{gs}/\epsilon = 9$ (cruces), $\epsilon_{gs}/\epsilon = 11$, (rombos) y $\epsilon_{gs}/\epsilon = 23.958/2$ (círculos).

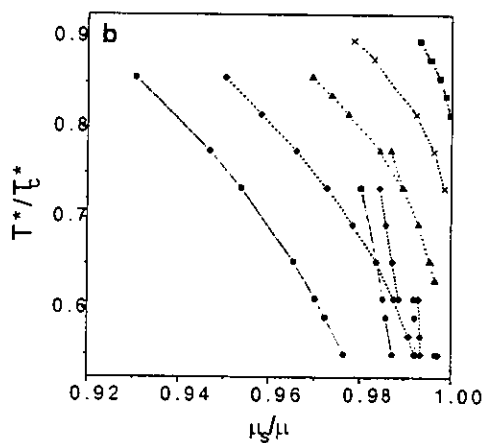


Figura 3 Diagrama de fase para el mismo modelo que el de la figura 3.2 pero para una energía de asociación fuerte, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$. La nomenclatura de los símbolos es la misma que en la figura anterior pero se muestra el diagrama de fase para el caso $\epsilon_{gs}/\epsilon = 10$ con triángulos.

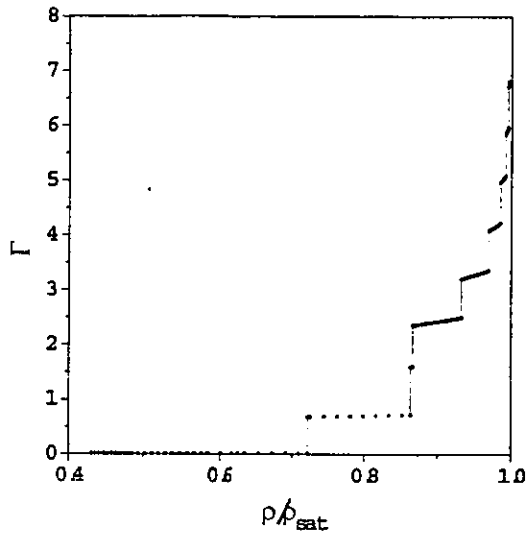


Figura 4 Isotherma de adsorción para un fluido con dos sitios de enlace para el modelo de asociación débil, $\varepsilon_{aa}/\varepsilon = 8$, a $T^* = 0.90$ y en contacto con una superficie sólida con $\varepsilon_{gs}/\varepsilon \approx 12$. Las transiciones de fase se muestran con línea punteada.

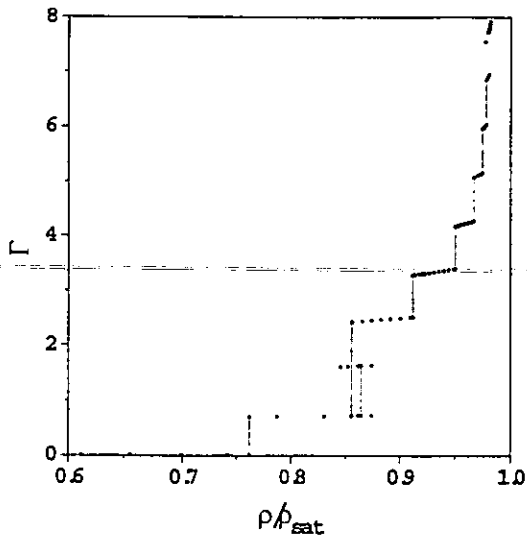


Figura 5 Isotherma de adsorción para el mismo caso que el de la figura 3.4 pero para $T^* = 0.8$. Se muestra con línea punto y guión la transición de fase metaestable.

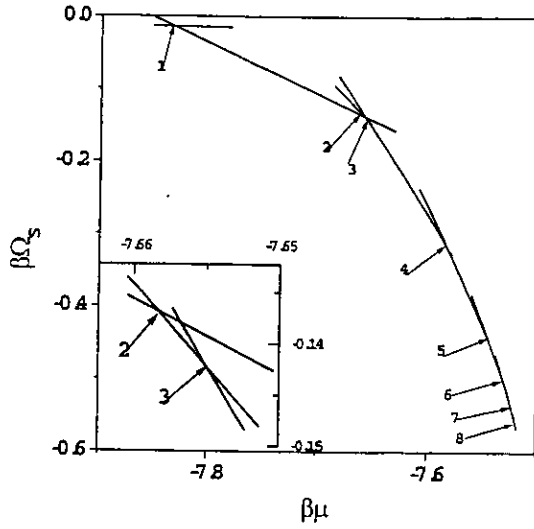


Figura 6 Gran potencial termodinámico de exceso para el mismo caso que el de la figura 3.4. El recuadro muestra que la segunda y tercera transición casi coinciden en un punto triple.

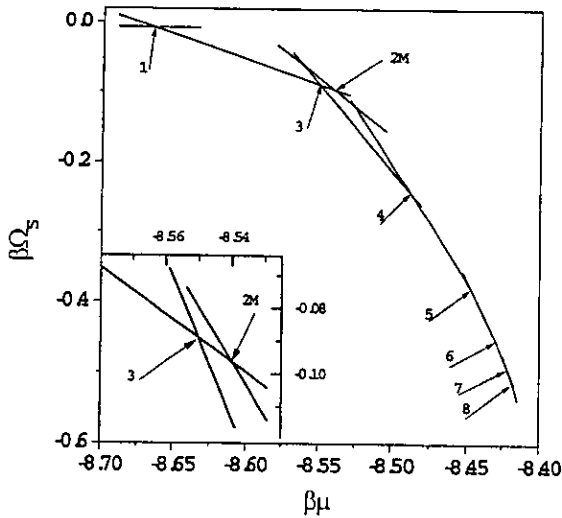


Figura 7 Gran potencial termodinámico de exceso para el mismo caso que en la figura 3.5. El recuadro muestra que la segunda transición se volvió metaestable por lo que la tercera transición ocurre entre la segunda y cuarta capa.

fase correspondientes a la formación de capas para el caso de fluido fuertemente asociativo. como se muestra en el diagrama de fase de la figura 3.3. Sin embargo, en este caso se puede observar que en el intervalo de temperaturas estudiadas el número de capas disminuye comparado con el del fluido débilmente asociativo. Además, observamos que la diferencia entre las temperaturas críticas de cada una de las transiciones tiende a decrecer notablemente, a diferencia del fluido débilmente asociativo. De igual manera se puede concluir que siguen el mismo comportamiento de sustratos intermedios como en el caso anterior del fluido débilmente asociativo. En la figura 3.10 se muestran algunas isoterms de adsorción para el caso de fluido fuertemente asociativo. para las temperaturas $T^* = 1.35$, $T^* = 1.60$ y $T^* = 2.15$ sobre el sustrato $\epsilon_{gs}/\epsilon = 12.0$. La última es la temperatura crítica para la transición de la primera capa, es decir, ya no hay transiciones de primer orden ya que su isoterma es continua. Observamos que a temperaturas menores, las transiciones de formación de capas aumentan conforme la densidad se acerca al valor de coexistencia y que finalmente la adsorción diverge lo que corresponde a la transición de mojado. En este caso, hemos incluido el estudio de un sustrato con $\epsilon_{gs}/\epsilon = 10.0$. El comportamiento en el diagrama de fase se observa similar al de los sustratos fuertes, aunque el número de capas disminuye notablemente.

En las figuras 3.12 y 3.13 se puede obtener información adicional de la termodinámica debido a las transiciones de fase de formación de capas. Mientras más fuerte es la superficie, más fuerte es la tendencia para la formación de capas como se observa en las isoterms de adsorción para una temperatura dada, figura 3.11. La atracción fluido-sólido esencialmente influencia en el grado de saturación en el cual ocurre la transición de primera capa. Las segunda y tercera transiciones del fluido fuertemente asociativo ocurren a condiciones muy cercanas a las transiciones de vapor-líquido de coexistencia; los saltos en la adsorción son discontinuos y grandes como resultado del cambio tan grande en la longitud promedio de cadena cercanas a la superficie. Sin embargo la película permanece muy delgada indicando la preferencia de la cadena a alinearse paralela a la superficie.

Las diferencias en el comportamiento de los diagramas de fase de los modelos de asociación débil y fuerte se deben a las diferencias entre las fuerzas que sienten las partículas en sus alrededores cercanas a la pared. Una asociación más fuerte no permite el crecimiento de primeros y segundos vecinos en una partícula del fluido debido a la saturación de enlaces. Entonces, todos los eventos críticos ocurren cercanos a la curva de coexistencia en bulto en el modelo de fluido fuertemente asociativo a diferencia del modelo de asociación débil que conserva muchas características del modelo de un fluido LJ sin asociación.

3.2.2 Transición de premojado.

Discutimos ahora los sustratos más débiles $\epsilon_{gs}/\epsilon = 8.0$ y $\epsilon_{gs}/\epsilon = 9.0$. Como puede observarse en las figura 3.2 y 3.3 estas dos superficies pueden clasificarse como sustratos débiles, en el sentido de que sólo se observa la transición de premojado. La línea que muestra la transición de premojado, empieza en una temperatura crítica de superficie, T_{sc}^* , y termina en la temperatura de mojado T_w^* . Se puede apreciar que la línea de premojado es de una forma similar para ambos sustratos débiles, pero ambas temperaturas características son más bajas en magnitud para el sustrato más fuerte. El comportamiento es muy similar en ambos fluidos con la diferencia de que la temperatura crítica de superficie para el modelo fuertemente asociativo es débilmente afectada por el cambio de sustrato. Además, el grado de saturación del potencial químico, con respecto a la saturación en bulto correspondiente a la temperatura crítica de superficie.

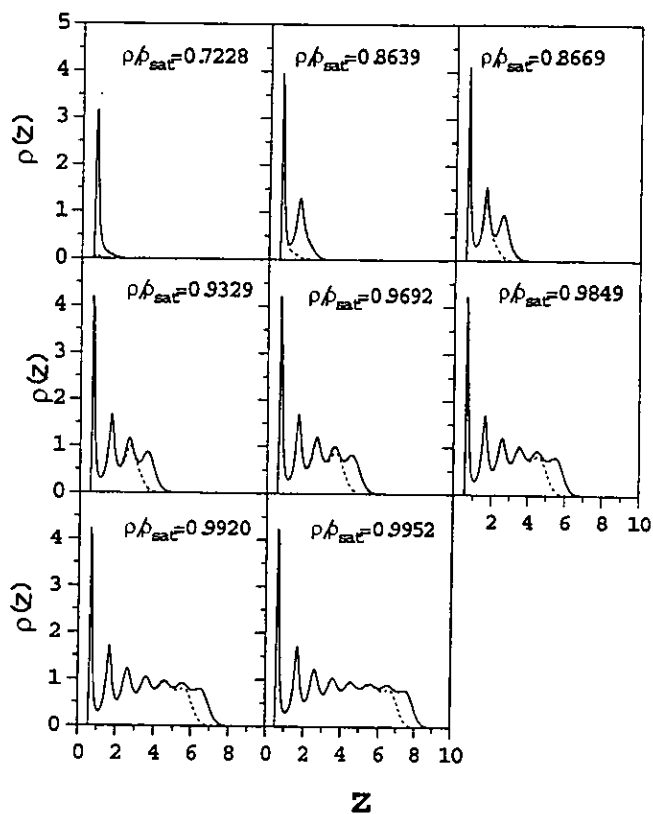


Figura 8 Cambios en el perfil de densidad, $\rho(z)$, debidos a las transiciones de formación de capas de la figura 3.4. La línea de guiones muestra el perfil antes de la transición mientras que la línea sólida corresponde a la situación después de la transición.

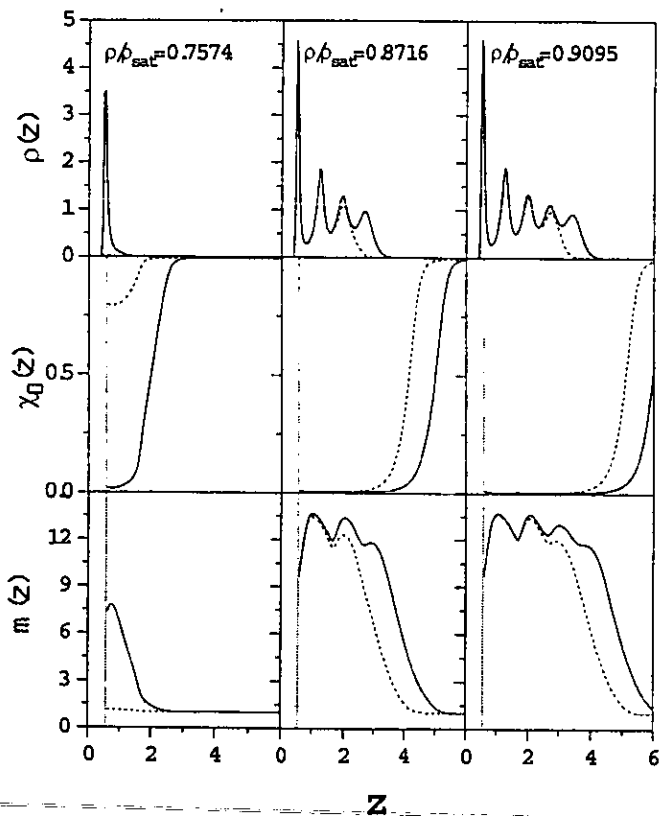


Figura 9 Cambios en el perfil de densidad, $\rho(z)$, en la fracción de monómeros $\chi_0(z)$ y en el perfil de la longitud promedio de cadenas $m(z)$, de las primeras tres transiciones de la figura 3.5.

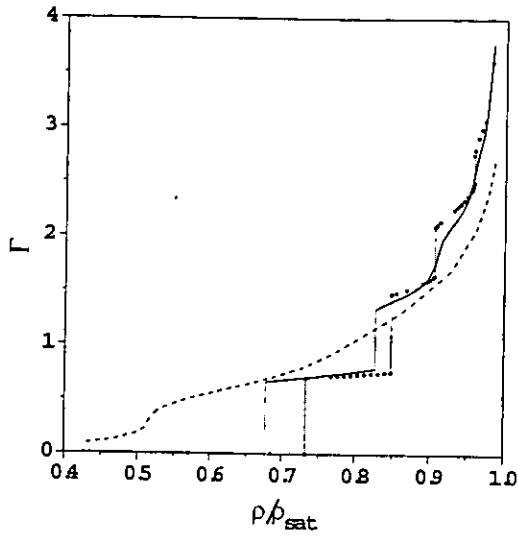


Figura 10 Evolución de la isoterma de adsorción con la temperatura para el modelo de un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$, con dos sitios de enlace en presencia de un sustrato con $\varepsilon_{gs}/\varepsilon \approx 12$. La nomenclatura correspondiente a la temperatura es: $T^* = 1.35$ (círculos), $T^* = 1.60$ (línea sólida) y $T^* = 2.15$ (línea de guiones).

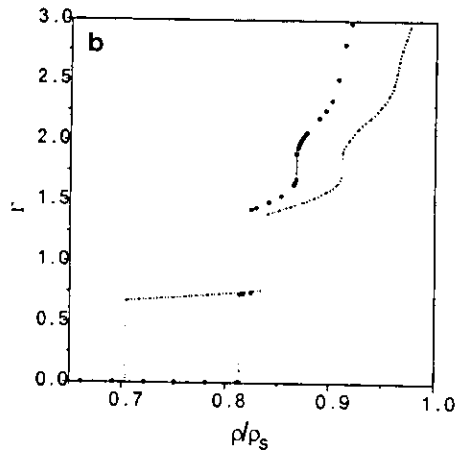


Figura 11 Ejemplo del comportamiento de la isoterma de adsorción con el cambio de interacción fluido-sustrato durante las transiciones de fase correspondientes a la formación de capas. La línea con círculos corresponde a la interacción $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 11$, y la línea de puntos y guiones a $\varepsilon_{gs}/\varepsilon \approx 12$. La temperatura en ambos casos es $T^* = 1.35$.

cambia sustancialmente en este modelo, en contraste al comportamiento del modelo de fluido asociativo más débil. Estas observaciones nos llevan a la conclusión de que la temperatura crítica de superficie está determinada en mayor medida por las propiedades críticas del modelo en bulto que por la interacción $\varepsilon_{gs}/\varepsilon$. En contraste, la temperatura de mojado, T_w^* , es más sensible a los cambios en el sustrato. Esta temperatura es difícil evaluarla con mucha precisión ya que debemos consumir procedimientos con alto tiempo de CPU por lo que consideramos que la estimación alcanzada es suficiente.

Las isotermas de adsorción que muestran el comportamiento de la transición de fase de premojado para los modelos de fluido de asociación débil y fuerte se muestran en las figuras 3.14 y 3.15, respectivamente. En la primera figura se muestra el modelo $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 8.0$ y en la segunda el modelo $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 9.0$. En estas figuras se muestra la evolución de las líneas de premojado con la temperatura. En las figuras 3.16 y 3.18 se muestran los cambios del perfil de densidad, del perfil de la fracción de monómeros y de la longitud promedio de cadena. Estos perfiles muestran que la película de líquido sobre la superficie sólida está compuesta predominantemente por partículas enlazadas, pero, en el caso de fluido débilmente asociativo, la longitud promedio de cadena es muy pequeño, comparado con el fluido fuertemente asociativo. En este último caso, sin embargo, el espesor de la película es menor que la longitud promedio de cadenas, de tal manera que las cadenas flexibles formadas debido al mecanismo de asociación prefieren alinearse paralelamente al sólido, como sucede en el caso de sustratos fuertes. La fracción de monómeros saturados lejos de la pared, en la región donde la fase fluida es gas está caracterizada por una densidad constante. Sin embargo, aún en la fase diluida del fluido fuertemente asociado, la longitud promedio de partícula es mayor a la unidad y permanece constante lejos de la superficie.

3.2.3 Transición de mojado.

En todos los sistemas que hemos analizado se presenta la transición de mojado, la cual ocurre como una transición final. Esta transición se observa en las isotermas de adsorción, cuando la densidad se acerca al valor de coexistencia, la adsorción tiende a ∞ , lo cual se observa en las figuras 3.4, 3.5, 3.10, 3.11, 3.14 y 3.15.

3.3 Conclusiones particulares

En este capítulo hemos estudiado transiciones de fase primer orden de formación de capas, de premojado y de mojado, que ocurren en un fluido asociativo en contacto con diferentes sustratos sólidos. Hemos analizado la influencia de la asociación entre partículas en el comportamiento del diagrama de fase de este fluido, para lo cual estudiamos fluidos débil y fuertemente asociativos. Además analizamos la influencia de la interacción de las partículas del fluido con el sustrato en el comportamiento de fase.

En particular hemos encontrado que sustratos fuertes promueven la formación de capas en el fluido débilmente asociativo con mayor facilidad que en el fluido fuertemente asociativo. El fluido débilmente asociativo muestra un comportamiento similar al caso de fluidos simples. Por otra parte, sustratos débiles promueven la transición de premojado en ambos casos.

Hemos observado que las temperaturas críticas de la transición correspondiente a la formación de la primera capa en un fluido fuertemente asociativo se ve menos influenciada con el cambio de sustrato a diferencia del fluido débilmente asociativo, cuya diferencia se ve más afectada por el cambio de sustrato. La temperatura de mojado, por el contrario, depende fuertemente del tipo de sustrato que está en contacto con el fluido.

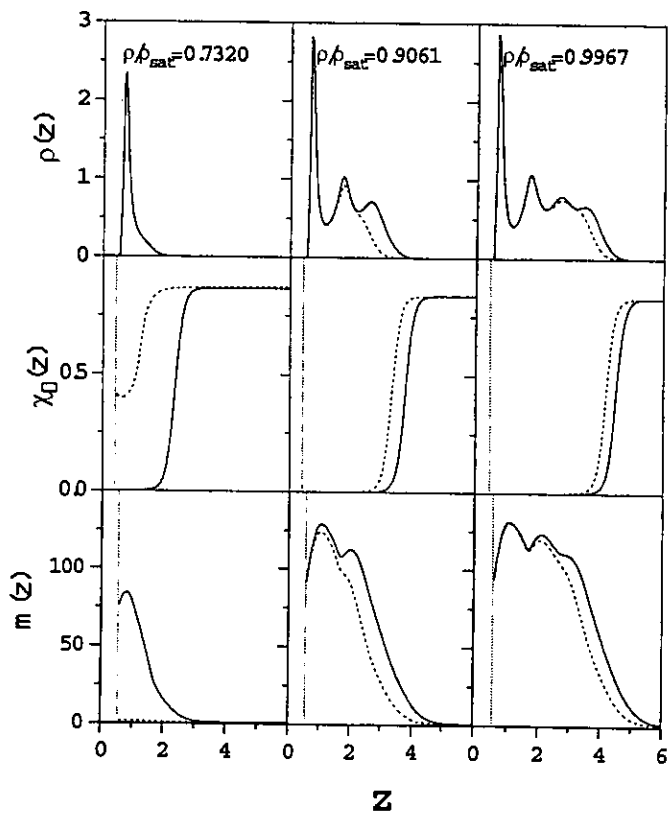


Figura 12 Cambios en el perfil de densidad, $\rho(z)$, en la fracción de monómeros $\chi_0(z)$ y en el perfil de la longitud promedio de cadenas $m(z)$, de las primeras tres transiciones de un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$, a la temperatura $T^* = 1.35$ mostrado en la figura 3.10.

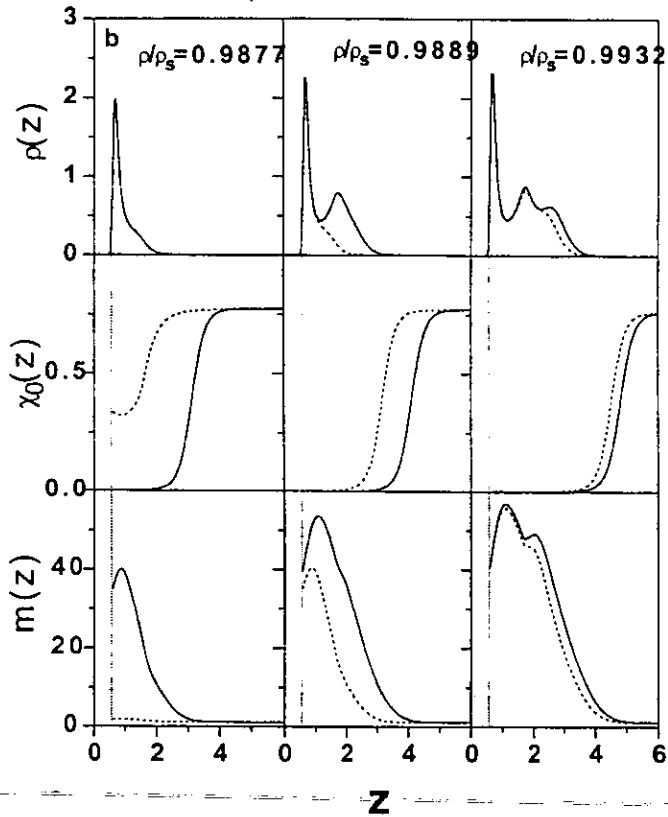


Figura 13 Cambios en el perfil de densidad, $\rho(z)$, en la fracción de monómeros $\chi_0(z)$ y en el perfil de la longitud promedio de cadenas $m(z)$, de las primeras tres transiciones de un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$, a la temperatura $T^* = 1.50$ sobre un sustrato con interacción fluido-sustrato $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 11$ mostrado en la figura 3.11.

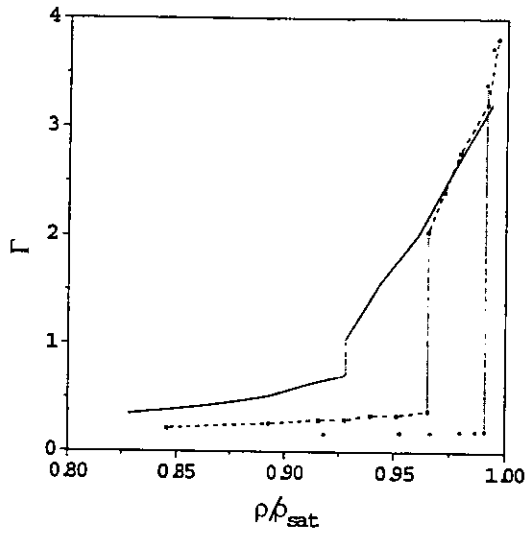


Figura 14 Evolución de las isothermas de adsorción con la temperatura para un fluido débilmente asociativo. $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, durante las transiciones de premojado correspondientes a la interacción fluido - sustrato débil $\epsilon_{gs}/\epsilon = 8$. La nomenclatura correspondiente a las temperaturas es la siguiente: $T^* = 1.25$ (círculos), $T^* = 1.30$ (cuadros y guiones) y $T^* = 1.35$ (línea sólida).

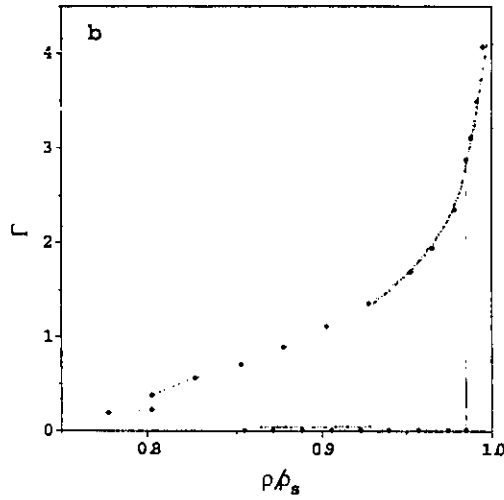


Figura 15 Evolución de las isothermas de adsorción con la temperatura para un fluido fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, durante las transiciones de premojado correspondientes a la interacción fluido - sustrato débil $\epsilon_{gs}/\epsilon = 9$. La nomenclatura correspondiente a las temperaturas es la siguiente: $T^* = 1.8$ (círculos con línea punteada); $T^* = 2.00$ (línea de guiones y puntos) y $T^* = 2.20$ (línea de rombos y puntos).

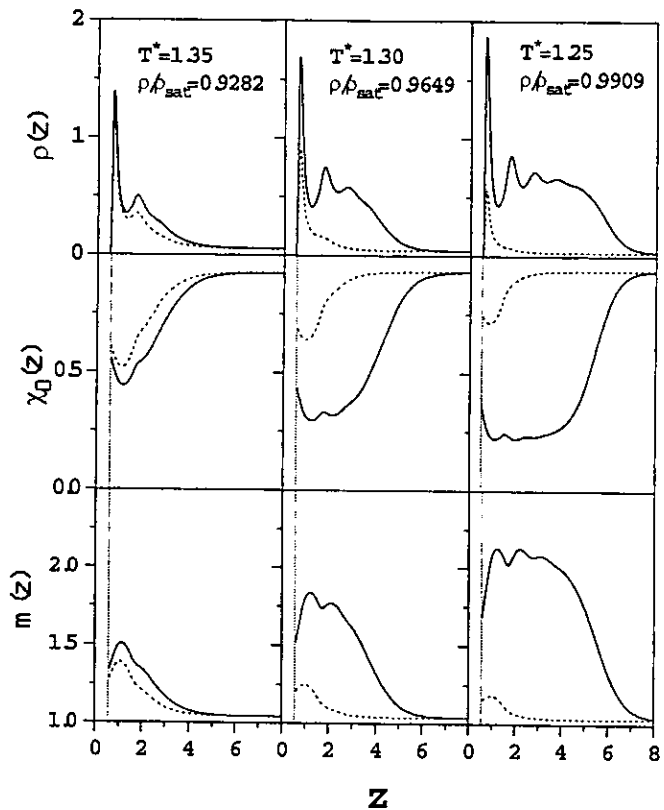


Figura 16 Cambios en el perfil de densidad, $\rho(z)$, en el perfil de la fracción de monómeros $\chi_0(z)$ y en el perfil de la longitud promedio de cadenas $m(z)$, durante la transición de premojado de un fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, correspondientes a las isotermas de adsorción mostradas en la figura 3.14.

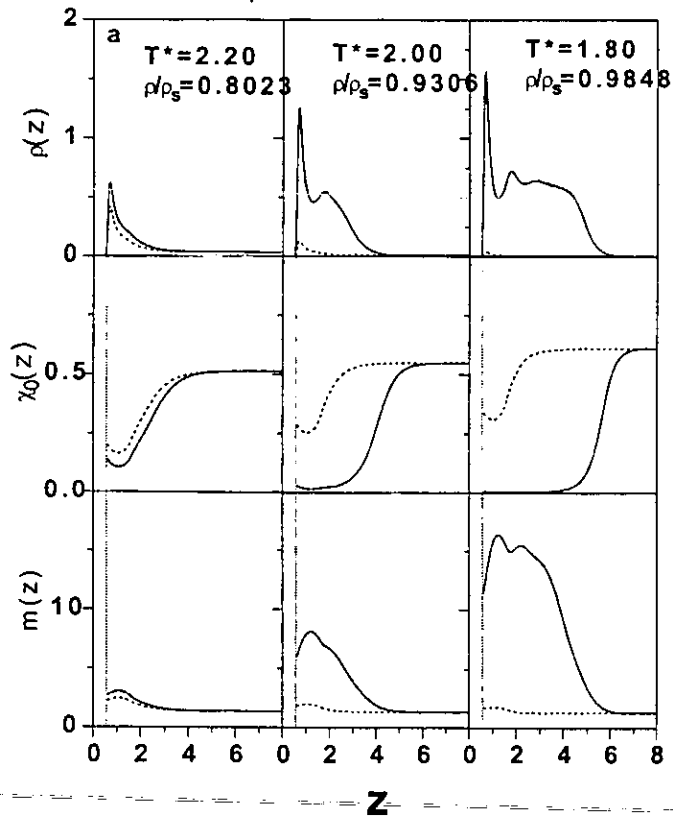


Figura 17 Cambios en el perfil de densidad, $\rho(z)$, en el perfil de la fracción de monómeros $\chi_0(z)$ y en el perfil de la longitud promedio de cadenas $m(z)$, durante la transición de premojado de un fluido fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, correspondientes a las isothermas de adsorción mostradas en la figura 3.15.

Capítulo 4

FLUIDO ASOCIATIVO CONFINADO EN UN PORO CILÍNDRICO Y EN UN PORO FORMADO POR DOS SUPERFICIES SÓLIDAS PARALELAS

4.1 Consideraciones generales.

Los modelos geométricos de poros más estudiados son el poro cilíndrico y el poro formado por dos superficies sólidas paralelas (slit-like pore). En ambos casos el poro representa un sistema abierto con un área superficial infinita. El fluido confinado en un poro abierto debe estar en equilibrio con un reservorio en un cierto valor del potencial químico para las partículas del fluido. Generalmente el poro con geometría cilíndrica se considera el modelo más real. En particular, materiales microporosos como Aluminofosfatos, MCM-41 y nanotubos de carbón tienen poros de geometría cilíndrica [171]. Sin embargo, esta geometría requiere de una investigación más compleja pues encontrar las soluciones analíticas es más difícil en comparación al caso de poro de caras paralelas. Los dos poros considerados están inmersos en un gran reservorio de volumen constante que contiene un fluido en bulto a un potencial químico μ y a una temperatura T .

Para representar la interacción de las partículas del fluido con el poro cilíndrico, consideramos un potencial que depende sólo de la distancia radial, $v_c(R)$, y que es de la forma del potencial de Yukawa, similar a estudios previos de fluidos simples en capilares cilíndricos [129-131]:

$$v_c(R) = \begin{cases} \infty, & R > R_c \\ -2\varepsilon_{gs}\lambda R_c K_1(\lambda R_c) I_0(\lambda R), & R < R_c \end{cases} \quad (4.1)$$

donde ε_{gs} es el parámetro de interacción fluido-pared, λ es una constante positiva dimensional. R_c es el radio del capilar cilíndrico en unidades de σ . Las funciones $K_1(x)$ e $I_0(x)$ son funciones modificadas de Bessel. Los valores para los parámetros ε_{gs} y λ se mantienen fijos en todo el estudio, e iguales a $\varepsilon_{gs} = 10\varepsilon$ y $\lambda = 5$. En el límite cuando el poro tiene un radio muy grande, $R_c \rightarrow \infty$ y $R \rightarrow \infty$, $z = |R_c - R| \ll R_c$, entonces,

$$v(R) \rightarrow -\varepsilon_{gs} \exp(-\lambda z), \quad (4.2)$$

de tal manera que el potencial de la pared cilíndrica se reduce al potencial de pared plana. En este comportamiento límite también investigamos las propiedades de mojado de la superficie sólida con respecto al modelo asociativo considerado. Además, realizamos una comparación entre un poro cilíndrico y un poro de planos paralelos de ancho H , centrado en $R = 0$, con $H = 2R_c$. con el modelo de potencial $v_{sl}(R)$:

$$v_{sl}(R) = \begin{cases} \infty, & |R| > H/2 \\ v(R), & |R| < H/2 \end{cases} \quad (4.3)$$

Para modelar la interacción entre las partículas del fluido, consideramos el potencial de la ecuación [1.1] con un potencial no asociativo de Lennard-Jones, ecuación [1.73], truncado en $r_{cut} = 2.5\sigma$, y un potencial asociativo de la forma [1.7] con $r_c = 1.0\sigma$, sobre la coraza repulsiva, y $\theta_c = 27^\circ$.

4.2 Análisis de las propiedades estructurales y termodinámicas

4.2.1 Caracterización de la superficie sólida.

Antes de proceder al análisis de los resultados obtenidos de adsorción en poros, caracterizamos las propiedades del sólido que constituye las paredes del poro cilíndrico. De la misma manera que en el capítulo anterior, estudiamos dos casos de energía de asociación, débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$ ($T_c^* \approx 1.41$) y fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$ ($T_c^* \approx 2.41$), de acuerdo al valor de la temperatura crítica del fluido en bulto ($T_c^* \approx 1.32$).

En las figuras 4.1 y 4.2 presentamos fragmentos de las isothermas de adsorción para el modelo débilmente asociativo. Las curvas mostradas en la primera figura se refieren a la parte de baja densidad de las isothermas de adsorción, y en la segunda figura se muestra la parte de alta densidad de las mismas isothermas de adsorción. Observamos que a la temperatura más alta ($T^* = 0.975$) la adsorción es continua, mientras que un conjunto de transiciones se puede observar a temperaturas menores. La figura 4.1 describe la aparición y evolución de la transición de primera capa, mientras que la figura 4.2 muestra la evolución de la segunda, tercera y cuarta transiciones de formación de capas.

Por otra parte, mostramos el diagrama de fase del fluido débilmente asociativo en contacto con la superficie sólida en la figura 4.3. En esta gráfica la escala del potencial químico se muestra con respecto al potencial químico de saturación, μ_s . El diagrama de fase para el fluido fuertemente asociativo se muestra en la figura 4.4. En el diagrama de fase de la figura 4.3 se puede observar que la superficie moja aún a muy bajas temperaturas. Las primeras cuatro transiciones de fase han sido calculadas con bastante precisión en el intervalo de temperaturas de nuestro interés. Localizar las transiciones de formación de capas de orden más alto con precisión es más difícil pues están muy cercanas al valor de coexistencia. Observamos que la rama correspondiente a la transición de segunda capa se junta a la transición de tercera capa, de tal manera que el número de transiciones de fase de formación de capas decrece cuando decrece la temperatura. La temperatura crítica de la primera transición decrece considerablemente con respecto a las temperaturas críticas de las transiciones de orden mayor y también respecto a la temperatura crítica del fluido en bulto. Mientras que las temperaturas críticas de la segunda y siguientes transiciones decrecen menos respecto a la temperatura crítica del fluido en bulto. Estas características nos permiten clasificar el sustrato sólido como un sustrato fuerte ó intermedio de acuerdo a la clasificación de Pandit *et al.* [20]. Aunque no nos fué posible establecer el valor de la temperatura de "rugosidad" (roughening), el comportamiento de las temperaturas críticas de las transiciones parece tener el que predicen estos autores para fluidos simples en contacto con sistemas de sustratos intermedios.

Por otra parte, en el diagrama de fase de la Fig.4.3 también se observa la formación de capas. Sólo las tres primeras transiciones de fase localizamos con precisión. Para este caso las temperaturas críticas son más altas en unidades reducidas, en comparación con el caso débilmente asociativo. La diferencia entre las temperaturas críticas de la primera transición

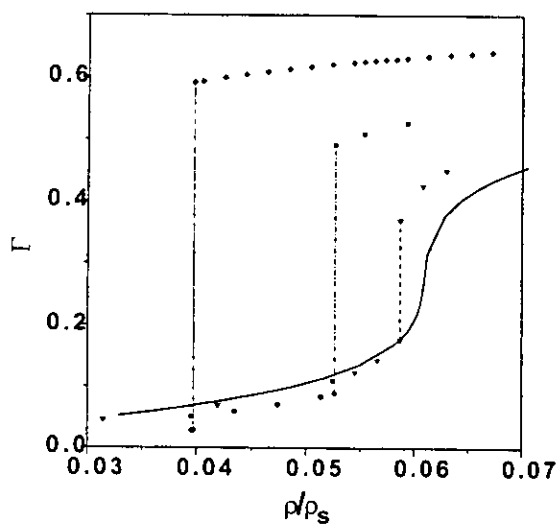


Figura 1 Isothermas de adsorción correspondientes a baja densidad para un fluido asociativo con el modelo de dos sitios con $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$ sobre una superficie sólida. El potencial pared-fluido está dado por los siguientes parámetros: $\lambda = 5$ y $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 10$. La notación correspondiente a las temperaturas es la siguiente: $T^* = 0.80$ (rombos), $T^* = 0.90$ (círculos), $T^* = 0.95$ (triángulos) y $T^* = 0.975$ (línea sólida).

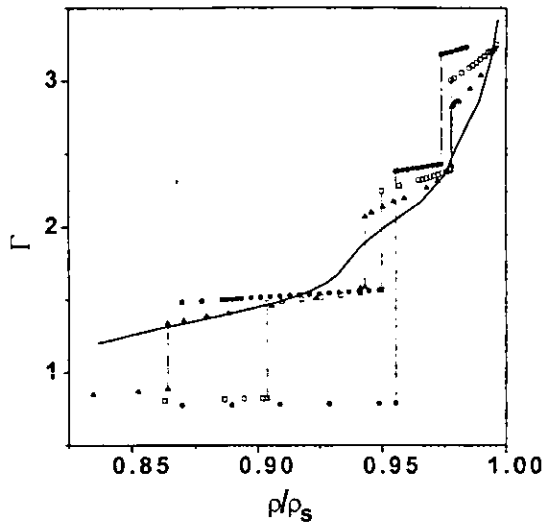


Figura 2 Isothermas de adsorción correspondientes a alta densidad para el mismo modelo de la figura 4.1.

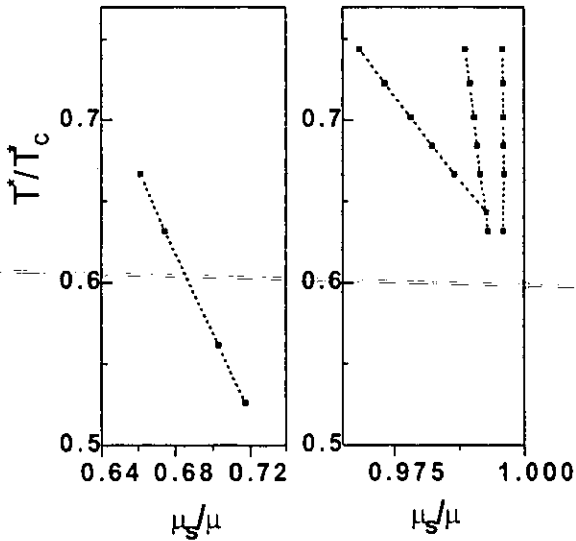


Figura 3 Diagramas de fase para un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, para el mismo modelo de las figuras 4.1 y 4.2.

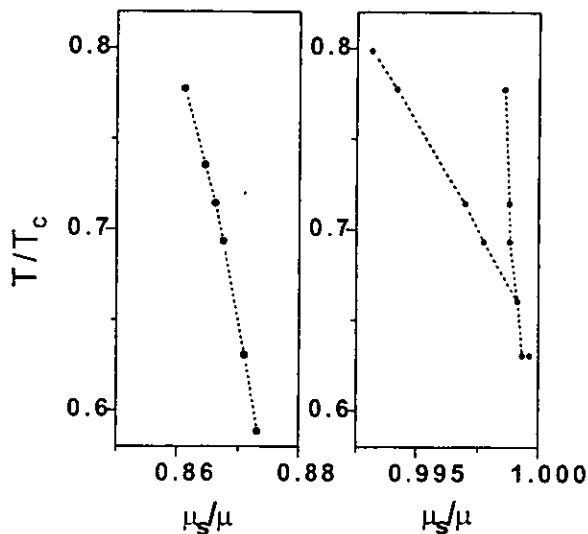


Figura 4 Diagrama de fase para un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$ sobre una superficie sólida. El potencial pared-fluido considerado es el mismo que en el caso de la figura 4.1.

de formación de capas y subsecuentes transiciones es mucho más pequeña en este caso de fluido fuertemente asociativo en comparación con el fluido débilmente asociativo. Además, las transiciones están localizadas mucho más cercanas a la curva de coexistencia en comparación al caso de asociación débil. Todas estas características en común sirven como una manifestación de la importancia que juegan los enlaces en el comportamiento de fase como se discutió para el caso de superficies atractivas tipo LJ en el capítulo anterior. Como conclusión, podemos decir que el fluido fuertemente asociativo siente a la superficie confinante, otra vez, como un sistema de sustrato intermedio.

Después de establecer con detalle que tipo de superficie estamos tratando, procedemos al análisis del modelo del fluido en el poro cilíndrico.

4.2.2 Adsorción y transiciones de fase en un poro cilíndrico.

La esencia de los resultados de nuestro estudio se da en términos de los diagramas de fase. Consideramos dos poros cilíndricos, con $R_c = 2.5\sigma$ y $R_c = 4.5\sigma$, a los que nos referiremos como poro angosto y poro ancho, respectivamente. Los diagramas de fase para los modelos débil y fuertemente asociativos se muestran en las Figs.4.5 y 4.6. respectivamente.

Para discutir las características más importantes de estos diagramas, nos enfocamos primero al caso del modelo débilmente asociativo. En el poro angosto el diagrama de fase consiste de dos ramas: una rama describe la primera transición de primer orden que corresponde a la formación de la primera capa, y la segunda rama describe la transición de condensación capilar. En el poro ancho, la rama de condensación capilar se desacopla de tal manera que a su lado izquierdo hay una rama más pequeña que describe la transición de formación de segunda capa. Hay un punto triple entre la transición que corresponde a la formación de la segunda capa

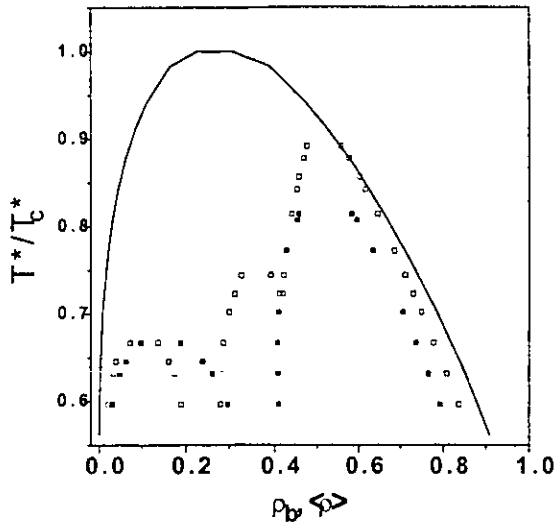


Figura 5 Diagrama de fase de un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, adsorbido en un poro cilíndrico angosto $D_c = 5\sigma$ (símbolos sólidos) y ancho $D_c = 9\sigma$ (símbolos vacíos)

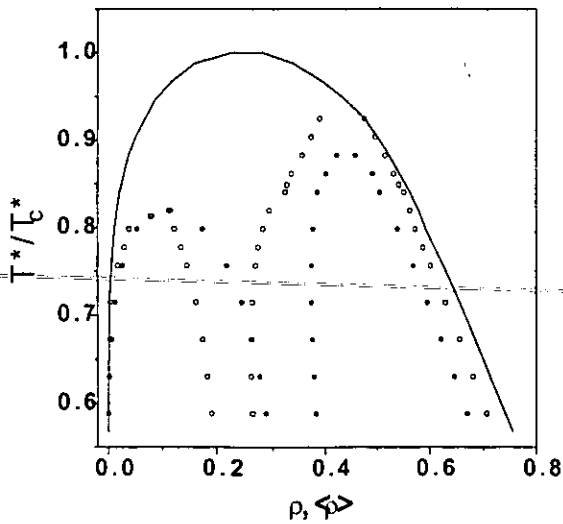


Figura 6 Diagrama de fase de un fluido fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, adsorbido en un poro cilíndrico angosto $D_c = 5\sigma$ (símbolos sólidos) y ancho $D_c = 9\sigma$ (símbolos vacíos)

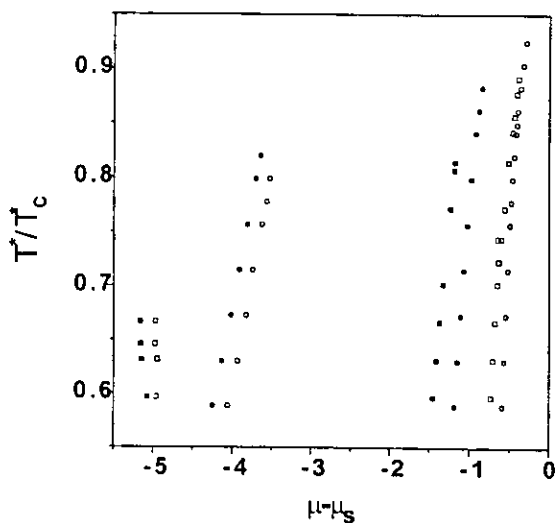


Figura 7 Comparación de los diagramas de fase para los fluidos débil y fuertemente asociativos correspondientes a los diagramas de las figuras 4.5 y 4.6. Los símbolos correspondientes a cada uno de los poros son: cilindro angosto $D_c = 5\sigma$ (símbolos sólidos) y ancho $D_c = 9\sigma$ (símbolos vacíos). Y para el fluido débilmente asociativo (cuadros) y fuertemente asociativo (círculos).

y la de condensación capilar del poro. Observamos que la temperatura crítica de la primera transición perteneciente a la formación de la primera capa permanece casi igual cuando el radio del poro cambia. Además, la temperatura crítica de la primera transición es muy semejante a la evaluada para una sola superficie plana (figura 4.3). Lo mismo sucede con la temperatura crítica de la segunda capa: su valor es muy semejante al valor observado en una superficie sólida. La temperatura crítica para la condensación capilar decrece fuertemente con respecto a la temperatura crítica del modelo en bulto. Este decremento es mucho mayor en un poro angosto que en un poro ancho. La densidad crítica de la primera transición, correspondiente a la formación de la primera capa, parece estar más influenciada por cambios de confinamiento que la densidad crítica para la condensación capilar en estos poros.

Ahora analizamos el caso del fluido fuertemente asociativo adsorbido en cada uno de los poros cilíndricos, angosto y ancho. Los diagramas de fase para estos poros se muestran en la figura 4.6. Ambos diagramas consisten de dos ramas, correspondientes a la formación de la primera capa y a la condensación capilar. En el poro más ancho, el lado izquierdo de la rama de condensación capilar no es monótono, es decir, parece mostrar que se formaría una segunda capa si el poro se hiciera más ancho. El ancho de cada una de las ramas es sensible al confinamiento: mientras más angosto es el poro, más ancha es la rama correspondiente a la formación de primera capa, y cuando esto sucede, la rama de condensación capilar es más angosta, y viceversa. Otra vez, la densidad crítica de la formación de la primera capa parece estar más influenciada por el confinamiento que la densidad crítica de la rama de condensación capilar. Sin embargo, la temperatura crítica para la formación de primera capa en un poro angosto es mayor en comparación a la temperatura crítica en la adsorción de una pared plana. Las temperaturas críticas en unidades reducidas para la condensación capilar son sistemáticamente más altas para el caso de asociación fuerte que para el caso de asociación débil. Esto se debe a que la formación de enlaces entre las partículas es mayor en este caso de energía de asociación fuerte. Mientras más fuerte es el enlace entre ellas, mayor es la competencia entre esta interacción y la atracción pared-fluido. Las mismas observaciones que acabamos de discutir se resumen en el diagrama de fase de la figura 4.7.

Calculos similares se realizaron para el fluido confinado en un poro formado por dos superficies paralelas separadas por una distancia igual al diámetro del poro cilíndrico. Los diagramas de fase correspondientes a los fluidos débil y fuertemente asociativos se muestran en las figuras 4.8 y 4.9 respectivamente. En ambas figuras se muestra la comparación entre los dos poros, ancho y angosto.

Para finalizar con estos resultados, sólo mencionamos que las ramas correspondientes a la transición de formación de primera capa están caracterizadas por una temperatura crítica muy similar. La densidad crítica está más influenciada por la forma de confinamiento. Mayor confinamiento en el cilindro, en comparación con el poro de superficies paralelas, corresponde a una densidad crítica de transición menor, es decir, la transición ocurre a un potencial químico menor. Sin embargo, al parecer los valores críticos de la formación de primera capa están predominantemente determinados por la interacción pared-fluido y las propiedades intrínsecas del fluido que por el confinamiento. Por otro lado, mientras que el comportamiento del valor de la densidad crítica de la condensación capilar, que depende de la geometría del poro, es similar al caso de la formación de la primera capa, el decremento en el valor de la temperatura crítica es sensible al confinamiento. Mientras mayor es el confinamiento en el cilindro, mayor es la diferencia en la temperatura crítica en comparación con el caso del poro formado por

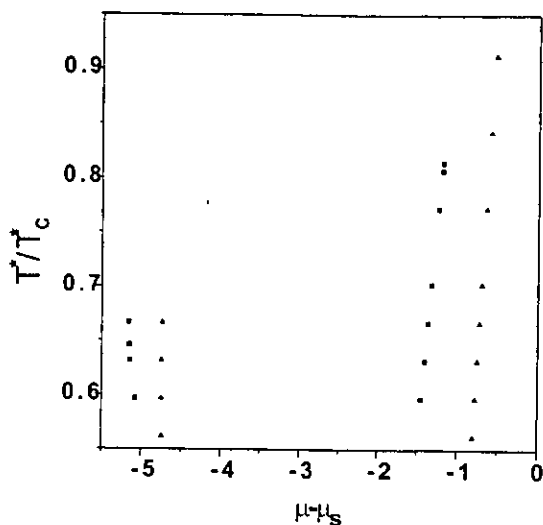


Figura 8 Comparación de los diagramas de fase para un fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, adsorbido sobre un poro angosto ($D_c = H = 5\sigma$): poro cilíndrico (cuadros) y poro formado por dos superficies paralelas (triángulos).

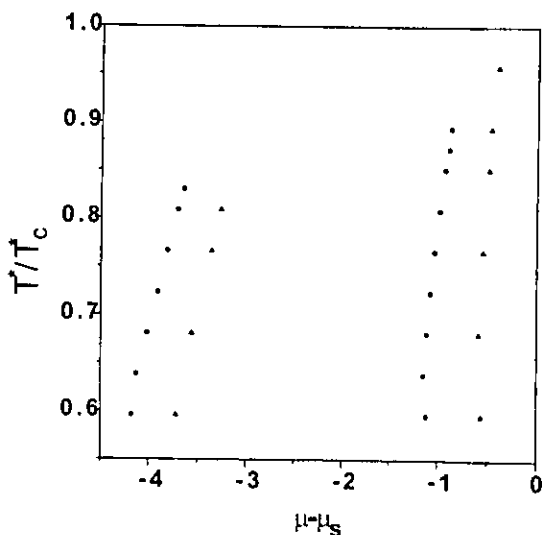


Figura 9 Comparación de los diagramas de fase para un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$, adsorbido sobre un poro angosto ($D_c = H = 5\sigma$): poro cilíndrico (círculos) y poro formado por dos superficies paralelas (triángulos).

superficies paralelas. Temperaturas críticas mayores se observan en fluidos asociativos fuertes en comparación con fluidos asociativos débiles.

4.2.3 Propiedades estructurales del modelo adsorbido en poros cilíndricos.

Ahora analizamos muy brevemente los cambios estructurales en la adsorción del fluido que se producen cuando ocurren las transiciones de fase de formación de primera capa y de condensación capilar. Estos procesos se muestran en las figuras 4.10 a 4.12 para el caso de fluido fuertemente asociativo a una temperatura $T^*/T_c^* = 0.733$ en un poro cilíndrico de ancho $D_c = 9\sigma$. En la figura 4.10 presentamos el perfil de densidad de las especies del fluido antes de la primera transición, después de esta transición y después de la transición de condensación capilar. Debido a los efectos de enlaces fuertes, el perfil no exhibe mucha estructura. Después de que se forma la primera capa adyacente a la pared del poro, hay un cambio drástico en el valor en contacto del perfil de densidad, y lejos de la pared el poro permanece casi vacío. Por otro lado, durante la condensación capilar, el valor en contacto, no cambia tan drásticamente antes de que el segundo máximo del perfil ocurra y simultáneamente la densidad en todo el poro sea tan alta. Sin embargo, el valor de la densidad en la parte central del poro permanece casi constante. Se puede observar que el efecto de los enlaces tiene una influencia esencial en la estructura del fluido en el poro. El perfil de densidad de las especies no enlazadas se muestra en la figura 4.11. Antes de la primera transición, la fracción de especies no enlazadas es menor en la vecindad de la pared del poro pero rápidamente se satura muy cerca del valor $\chi_0(R) \approx 0.95$. Así, una pequeña fracción de partículas no enlazadas se encuentra en todo el poro. Después de la primera transición, estos comportamientos se conservan, con excepción de la región donde la fracción de especies no enlazadas es baja, la cual se extiende más allá de la pared del poro. Finalmente, después de la condensación capilar el perfil de especies no enlazadas es despreciablemente pequeño en todo el poro.

El perfil de densidad de la longitud promedio de cadenas, $m(R) = 1/\chi_A(R)$, se muestra en la figura 4.12. Antes y después de la formación de la primera capa, el perfil difiere sólo en la vecindad cercana a la pared al que se tiene en la parte central del poro. La longitud promedio de cadena en la parte central del poro en estos dos casos es muy semejante y ligeramente mayor a la unidad; después de esta transición, las cadenas consisten de aproximadamente seis monómeros y se forman en la capa adyacente a la pared del poro. Después de la condensación capilar, la longitud promedio de cadena en la parte central del poro es alta: en promedio las cadenas que se forman son mayores a nueve monómeros. El perfil oscila en la vecindad de la pared del poro y en el máximo valor alcanzado las cadenas consisten de aproximadamente doce monómeros. Sin embargo, hay un pequeño decaimiento del perfil en el contacto con la pared, lo cual es una manifestación de la restricción de saturación debido a la curvatura de la pared del poro. Las cadenas prefieren estar en la orientación paralela con respecto a la pared del poro en lo que sigue del periodo de oscilaciones.

En general, la formación de cadenas por medio de la asociación de monómeros es muy sensible a la forma de confinamiento. Para probar esto, en la figura 4.13, se muestran las isothermas de adsorción para un poro angosto formado por superficies paralelas, $H = 5\sigma$, y para un poro cilíndrico, $D_c = 5\sigma$. Ambas isothermas se calcularon a temperaturas equidistantes de la temperatura crítica del fluido fuertemente asociativo. $T^*/T_c^* = 0.84$. El valor de la longitud promedio de cadena sobre el potencial químico en ambos casos se muestra en la figura 4.14. Observamos que después de la condensación capilar la densidad promedio de cadenas en ambos

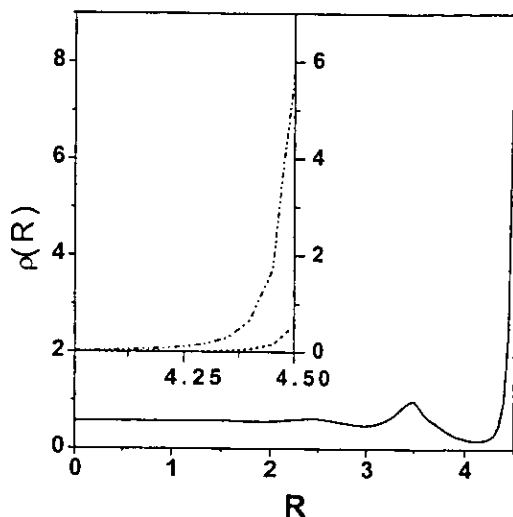


Figura 10 Perfiles de densidad antes y después de la condensación capilar. Este caso corresponde a $T^*/T = 0.733$ y $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$ para un poro cilíndrico angosto ($D_c = H = 5\sigma$). El recuadro muestra la transición correspondiente a la formación de primera capa. La curva punteada corresponde a $\rho_b = 0.0965$, la curva de guiones y puntos a $\rho_b = 0.1880$ y la curva sólida a $\rho_b = 0.7371$.

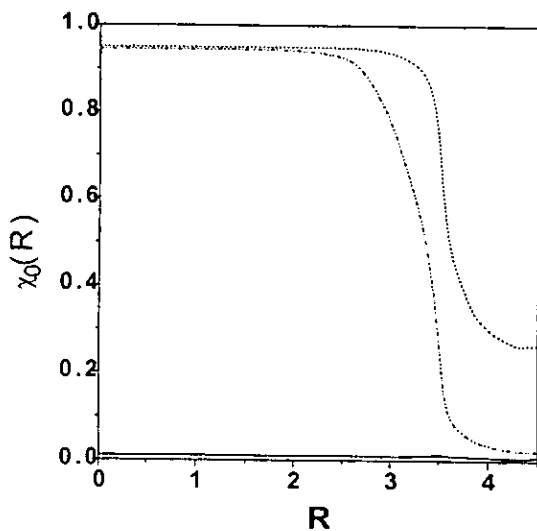


Figura 11 Perfil de la densidad de partículas no enlazadas (monómeros) para el mismo caso de la figura 4.10.

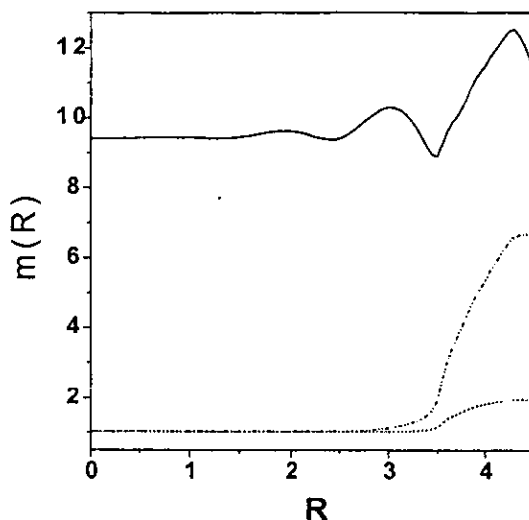


Figura 12 Perfil de la longitud promedio de cadena para el mismo caso de la figura 4.10.

... casi igual, sin embargo, la composición, como se refleja en los valores de $\langle m \rangle$, es muy diferente. La longitud promedio de cadena del fluido confinado en el poro cilíndrico, en equilibrio con el fluido confinado en el poro formado de caras paralelas de ancho comparable, es esencialmente mayor que en el poro de caras paralelas.

4.2.4 Evaporación capilar en poros cilíndricos y de superficies paralelas.

Nuestro último análisis consiste en estudiar la evaporación capilar en los poros cilíndricos y de superficies paralelas. El diagrama de fase de evaporación capilar casi no ha sido investigado para fluidos asociativos. Para poder realizar esta investigación, hemos invertido la interacción pared-fluido en ambos poros y sólo hemos mantenido la pared impermeable. Un ejemplo del diagrama de fase para la evaporación capilar en poros de diámetro y ancho similares, ($D_c = 5\sigma$ y $H = 5\sigma$) para el caso de asociación fuerte se muestra en la figura 4.15. Las ramas correspondientes a la condensación y evaporación capilar son casi equidistantes a la línea de transición líquido-vapor del fluido en bulto para ambos poros. La temperatura crítica de evaporación decrece de la misma manera que para el caso de condensación capilar en el poro de superficies paralelas. En el poro cilíndrico, la temperatura crítica de evaporación capilar es ligeramente menor que para el caso de condensación capilar. Sin embargo las ramas correspondientes a la condensación y evaporación capilar en el poro cilíndrico están más separadas, con respecto a la transición del sistema en bulto, que las ramas correspondientes a las transiciones del poro de caras paralelas. Este comportamiento refleja que hay mayor confinamiento en el poro cilíndrico sobre los fenómenos críticos involucrados.

4.2.5 Fuerza de solvatación

Un fluido confinado entre dos superficies sólidas ejerce una fuerza por unidad de área sobre las paredes. Cuando la separación entre las paredes, H , es muy grande esta fuerza es la presión

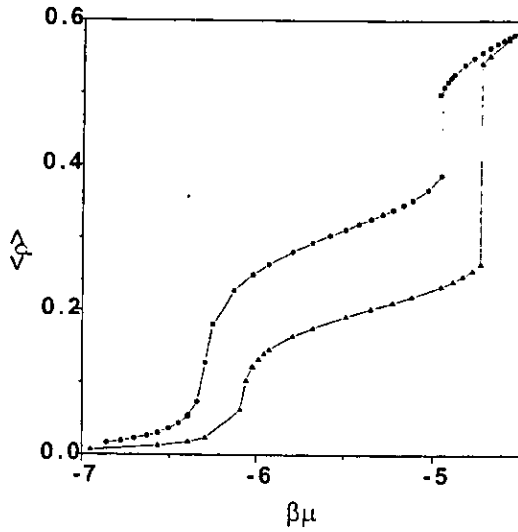


Figura 13 Densidad promedio para un fluido fuertemente asociativo, a $T^*/T = 0.84$, en un poro cilíndrico (círculos) y en un poro formado por dos superficies paralelas (triángulos), angostos $D_c = H = 5\sigma$, como función del potencial químico .

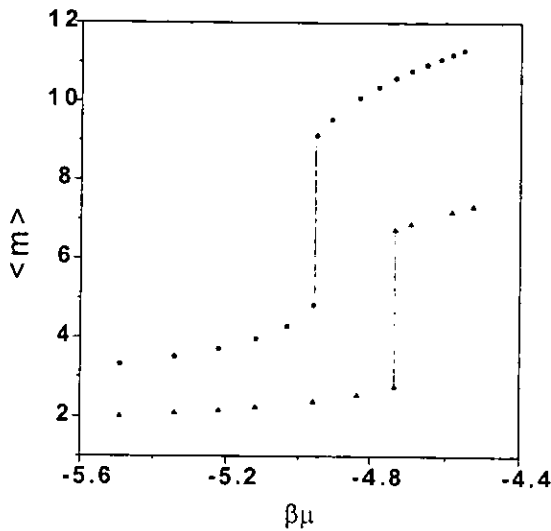


Figura 14 Longitud promedio a lo largo de la isoterma de adsorción de la figura 4.13.

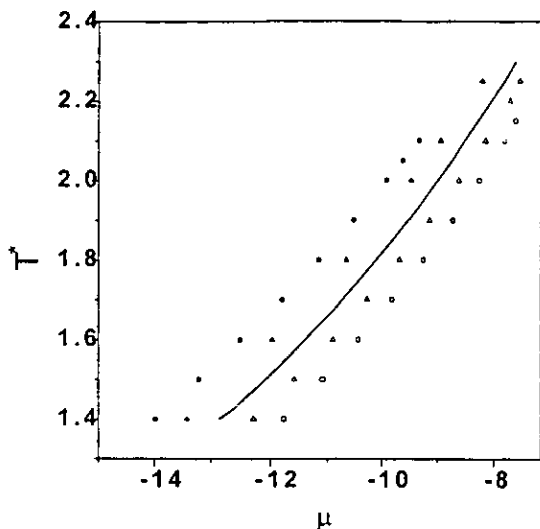


Figura 15 Diagrama de fase para evaporación capilar (símbolos vacíos) y condensación capilar (símbolos sólidos) para poros angostos, $D_c = H = 5\sigma$, siguiendo la misma nomenclatura de las figuras anteriores. La línea sólida corresponde a la transición líquido-vapor.

del fluido en el bulto, p_∞ , pero conforme H decrece, alcanza una magnitud del orden de las fuerzas intermoleculares, y la fuerza por unidad de área, p_H difiere del valor en el bulto. A la diferencia entre los dos valores $f = p_H - p_\infty$, se le llama presión de solvatación o fuerza de solvatación. Valores positivos de f corresponden a repulsión mutua entre las dos superficies; valores negativos de f corresponden a atracción mutua [176].

Por medio de un análisis en la termodinámica y en los perfiles de densidad se puede investigar la fuerza de solvatación entre las paredes de un poro. La fuerza de solvatación se define como:

$$f = -(\partial\Omega_s/\partial H). \quad (4.4)$$

Para el caso de un poro formado por dos superficies paralelas, la fuerza de solvatación está dada por [4]:

$$\beta f = \int dz \frac{\partial v(z)}{\partial z} \rho(z) - \beta p. \quad (4.5)$$

La fuerza de solvatación depende de cinco variables independientes: de la densidad del fluido en bulto, ρ_b ; de la temperatura T^* , del ancho del poro H , y de los parámetros de los potenciales de interacción entre partículas ε y pared-fluido ε_{gs} . En el límite cuando $H \rightarrow \infty$, es decir, cuando el poro es infinitamente ancho, la fuerza de solvatación tiende a cero.

El desarrollo de las técnicas experimentales para medir la presión de solvatación ha sido efectuada por Israelachvili y colaboradores [97]. En el aparato de fuerza atómica una película

delgada está confinada entre las superficies de dos cilindros de tal forma que sus ejes están a ángulos rectos. El radio de los cilindros es macroscópico de tal manera que las superficies se pueden considerar paralelas y planas a nivel molecular. La separación entre los cilindros se mide por interferometría óptica de tal manera que es posible medir la fuerza de solvatación dependiendo de la separación entre las placas con mucha precisión. Estos autores han realizado una serie de experimentos para estudiar líquidos orgánicos [177], cristales líquidos [178], soluciones electrolíticas [179], etc. Christenson *et al* [180] también han realizado estudios sistemáticos de una serie de líquidos simples y asociativos. Entre las características más importantes de la fuerza de solvatación es su comportamiento oscilatorio cuando la separación entre las placas varía.

Algunos trabajos teóricos para investigar fuerzas de solvatación incluyen simulaciones Monte Carlo [181,182] y de dinámica molecular [183], teoría de ecuaciones integrales [184-186] y teoría de funcionales de la densidad [176,187]. En este capítulo incluimos el cálculo de la fuerza de solvatación para el caso particular de un fluido confinado en un poro formado por dos superficies sólidas paralelas.

Para este fin consideramos que la interacción entre las partículas se representa por un potencial de la forma de la ecuación [1.1]. Con un potencial no asociativo del tipo Lennard-Jones, ecuación [1.3], y con un potencial asociativo de la forma de la ecuación [2.7]. El valor de los parámetros de este potencial se consideraron como $\tau_c = 1.05\sigma$ y $\theta_c = 27^\circ$. Además, la interacción entre las partículas del fluido y las superficies del poro se consideró como un potencial Lennard Jones (9,3), ecuación [3.3].

Para empezar el análisis estudiamos el efecto de variar la densidad del fluido en el bulto sobre la fuerza de solvatación a T y H fijos. Los resultados para el modelo de un fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, se muestran en las figuras 4.16 y 4.17. En la primera se muestra el cambio de la fuerza de solvatación para un poro angosto, $H = 5\sigma$, a tres temperaturas diferentes, $T^* = 0.70$, $T^* = 1.1$ y $T^* = 1.15$. En la segunda se muestra el mismo efecto de la fuerza de solvatación, pero para un poro ancho, $H = 10\sigma$, y a temperaturas $T^* = 0.70$, $T^* = 0.90$ y $T^* = 1.0$. La discontinuidad de las curvas corresponde a las transiciones de fase de formación de primera capa y de condensación capilar del fluido confinado discutidas anteriormente. Analizamos primero un poro angosto, $H = 5\sigma$, y la temperatura $T^* = 0.70$. A muy bajas presiones, es decir, a valores de la densidad muy bajos, la adsorción sobre las paredes es muy pequeña y la fuerza neta por unidad de área también es baja. El valor de la fuerza incrementa en magnitud conforme aumenta la densidad, permaneciendo atractiva y llega a un máximo cuando ocurre la transición de fase de condensación capilar. A densidades más altas el fluido se condensa por efectos de capilaridad y la fuerza disminuye pero aún permanece atractiva. Entonces, para densidades aún mayores, las fuerzas repulsivas que provienen de las interacciones fluido-fluido y pared-fluido, son dominantes, hasta que la fuerza es positiva. Para el caso de una temperatura mayor, $T^* = 1.10$, la fuerza de solvatación tiene casi el mismo comportamiento que para la temperatura menor, pero, después de alcanzar el máximo valor negativo, es decir la máxima atracción en la transición de fase de condensación capilar, la fuerza disminuye en magnitud hasta alcanzar un valor límite pero no se vuelve positiva. Lo mismo sucede para la temperatura $T^* = 1.15$. Además, la magnitud del valor de la fuerza de solvatación disminuye conforme disminuye la temperatura.

Para el caso de poro ancho, $H = 10\sigma$, (figura 4.17) se muestra un comportamiento muy similar al del caso del poro angosto. La diferencia en este caso es que el valor de la fuerza de

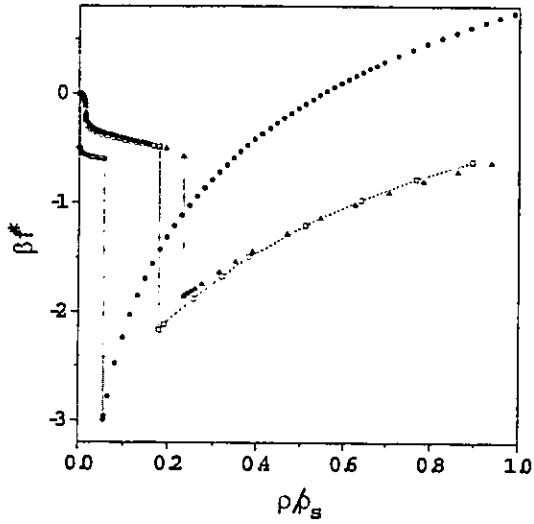


Figura 16 Fuerza de solvatación, βf^* en función de la densidad en bulto para un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{os} = 8$ en un poro formado por dos superficies paralelas de ancho $H = 5$. Los símbolos corresponden a las siguientes temperaturas: $T^* = 0.7$ (círculos), $T^* = 1.1$ (cuadrados) y $T^* = 1.15$ (rombos).

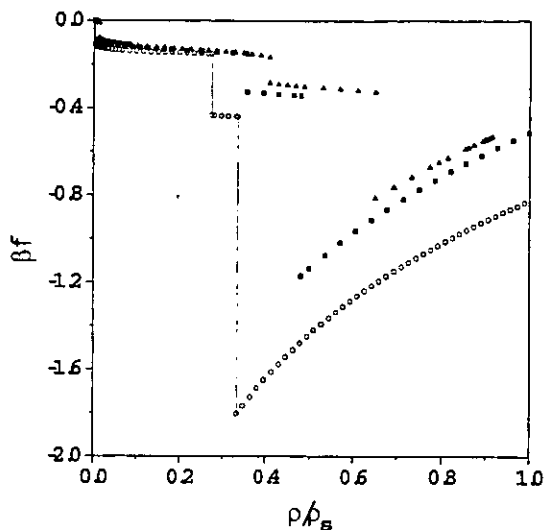


Figura 17 Fuerza de solvatación, βf^* en función de la densidad en bulto para el mismo fluido que en la figura 4.16, pero para un poro ancho $H = 10\sigma$. Los símbolos corresponden a las siguientes temperaturas: $T^* = 0.7$ (círculos vacíos), $T^* = 0.90$ (cuadrados) y $T^* = 1.00$ (triángulos).

solvatación es menor en magnitud. También se observa que existe una transición de formación de segunda capa antes de que la condensación capilar ocurra. Los valores de la densidad en el bulto correspondientes a esta última transición son mayores en el caso de poro ancho. La comparación entre los dos poros $H = 5\sigma$ y $H = 10\sigma$ para la temperatura $T^* = 0.70$ se muestra en la figura 4.18.

La magnitud de la fuerza de solvatación atractiva depende del ancho del poro de tal manera que cuando el poro es angosto la magnitud de la fuerza es mayor. Los cambios en la fuerza de solvatación con el ancho del poro se muestran en la figura 4.19. En esta figura se muestran los cambios en la fuerza de solvatación para los dos modelos de fluido asociativo, débil y fuerte. La densidad del fluido en el bulto se mantuvo fija y se calculó a $\rho = 0.75$, una densidad mayor a la densidad de saturación en estado líquido a la temperatura $T^* = 1.4$, para los dos modelos del fluido. En la figura 4.20 se muestra la densidad promedio correspondiente a la figura 4.19.

La fuerza de solvatación, en los dos casos del modelo asociativo, muestra un comportamiento oscilatorio; sin embargo, para el modelo de fluido con asociación débil, las oscilaciones de la fuerza de solvatación continúan hasta poros cuya anchura es casi 8 unidades del diámetro de las partículas del fluido. De acuerdo a algunos autores [184] los máximos en la fuerza de solvatación corresponden a estados "ordenados", donde las moléculas están arregladas eficientemente en capas y el espacio disponible está aprovechado al máximo. Estos máximos no corresponden exactamente a los máximos de la densidad promedio, están ligeramente corridos a la izquierda. De acuerdo a Gubbins [176], este corrimiento puede deberse a la presencia de

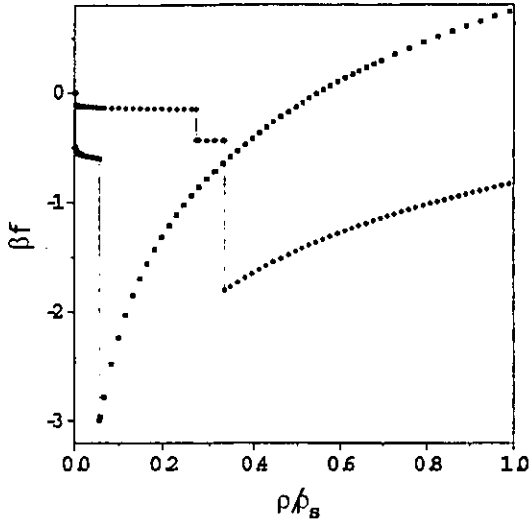


Figura 18 Comparación de la fuerza de solvatación βf^* , en función de la densidad en bulto, ρ_b , para un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{as} = 8\epsilon$ en un poro formado por dos superficies paralelas angosto $H = 5\sigma$ (cuadros) y ancho $H = 10\sigma$ a una temperatura $T^* = 0.7$.

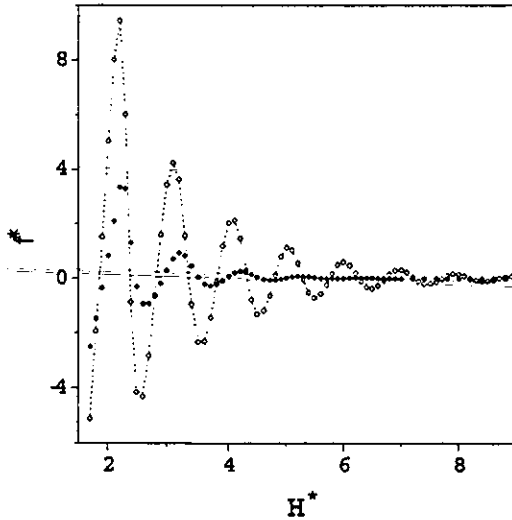


Figura 19 Fuerza de solvatación βf^* en función del ancho del poro H para una densidad $\rho_b = 0.75$ y temperatura $T^* = 1.4$ para los dos modelos de fluido fuerte (rombos) y débilmente asociativo (círculos).

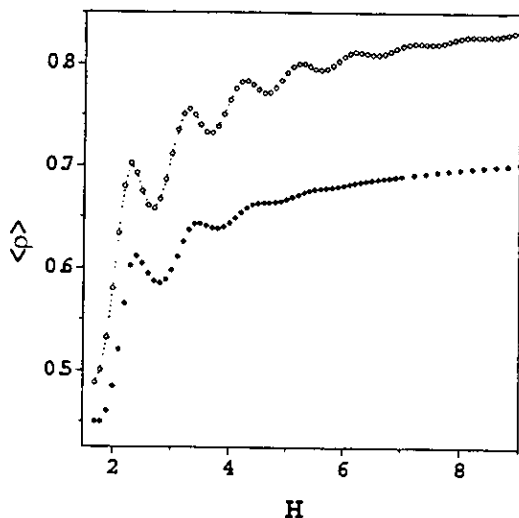


Figura 20 Densidad promedio en función del ancho del poro H para el mismo caso que la figura 4.18.

fuerzas atractivas entre las moléculas.

Por último, los efectos de la temperatura usando una misma densidad, $\rho = 0.75$, se muestran en la figura 4.21 a las temperaturas $T^* = 1.4$ y $T^* = 2.25$, para un fluido fuertemente asociativo. A la temperatura más baja la amplitud en la fuerza de solvatación es ligeramente mayor, lo que refleja que la fuerza de solvatación casi no depende de la temperatura. Por el contrario, la fuerza de solvatación depende fuertemente de la densidad del fluido en el bulto como se muestra en la figura 4.22, donde se muestra la fuerza de solvatación a las densidades del fluido en bulto, baja, $\rho_b = .464$, y alta, $\rho_b = .75$ a la temperatura $T^* = 1.4$. Se observa que a densidad más alta se muestra un fluido más estructurado, mientras que a baja densidad la fuerza de solvatación tiende a cero rápidamente en poros muy angostos.

4.3 Conclusiones particulares.

En este capítulo hemos estudiado la adsorción y las transiciones de fase de un fluido asociativo confinado en dos tipos de poros, cilíndricos y de superficies paralelas. Se caracterizaron las propiedades de mojado en las paredes del poro, y determinamos que la superficie se puede clasificar como un sustrato intermedio. Analizamos las transiciones de fase correspondientes a la formación de primera capa y de condensación capilar, de acuerdo a la energía de asociación entre las partículas del fluido y al confinamiento del poro.

Hemos encontrado que la transición de condensación capilar en este modelo está precedida por una o dos transiciones de fase correspondientes a la formación de primera y segunda capas dependiendo del ancho del poro y de la energía de asociación entre los monómeros.

La capa adyacente al poro consiste de especies altamente enlazadas, mientras que la fase

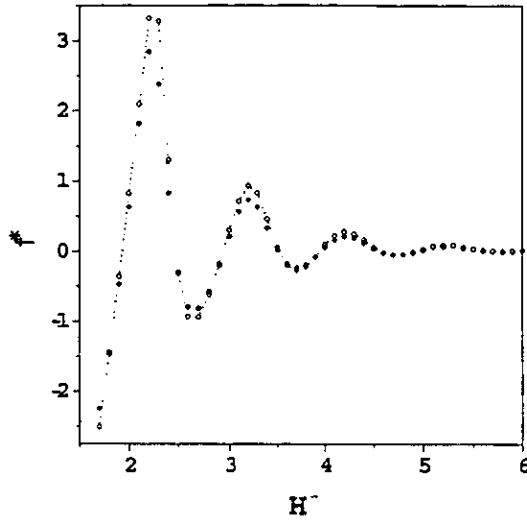


Figura 21 Fuerza de solvatación βf^* en función del ancho del poro H^* para una densidad $\rho_b = 0.75$ y dos temperaturas diferentes: $T^* = 1.4$ (rombos vacíos) y $T^* = 2.25$ (rombos sólidos).

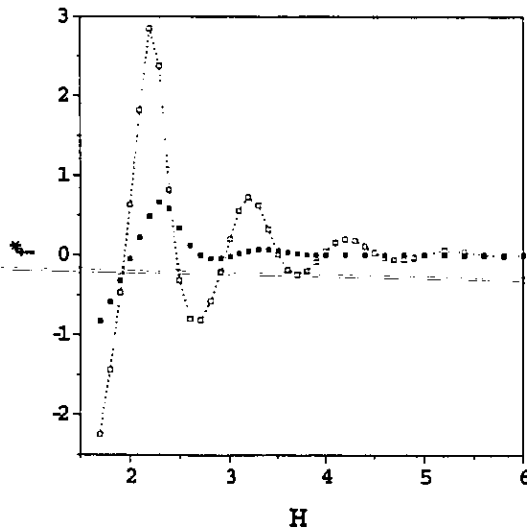


Figura 22 Fuerza de solvatación βf^* en función del ancho del poro H^* para dos densidades: baja $\rho_b = 0.464$ (cuadros sólidos) y alta $\rho_b = 0.75$ (cuadros vacíos) a la temperatura $T^* = 1.4$.

diluida está compuesta principalmente de monómeros.

Las temperaturas críticas correspondientes a la formación de primera capa en ambos poros es muy parecida a la del sustrato plano. En contraste, la temperatura crítica de la condensación capilar depende fuertemente de la geometría del poro. Esto es comprensible porque cuando el radio del poro disminuye, el fluido confinado se vuelve un sistema unidimensional y las transiciones de fase se comprimen [176]. Además, las temperaturas críticas de la condensación capilar para un fluido fuertemente asociativo disminuyen menos con respecto a la temperatura crítica del fluido en el bulto que en el fluido débilmente asociativo. También la diferencia entre las temperaturas críticas de condensación capilar y de primera capa difieren menos en los fluidos fuertemente asociativos.

La temperatura crítica de evaporación capilar en ambos poros muestra un decremento del mismo orden de magnitud que la condensación capilar respecto a la temperatura crítica del fluido en el bulto.

Los resultados obtenidos para el caso de un fluido débilmente asociativo son cualitativamente similares que los reportados para fluidos simples en poros cilíndricos [129,131].

También estudiamos la fuerza de solvatación en el poro formado por dos superficies paralelas. Encontramos un comportamiento oscilatorio en la fuerza de solvatación al variar el tamaño del poro, mostrando un comportamiento similar a los resultados obtenidos experimentalmente [180]. Observamos que para fluidos fuertemente asociativos la fuerza de asociación tiene el efecto de disminuir el valor de la fuerza de solvatación como resultado de la estructura del fluido entre las paredes del poro.

Capítulo 5

FLUIDO ASOCIATIVO CONFINADO EN UN PORO FORMADO POR DOS SUPERFICIES PARALELAS ENERGÉTICAMENTE HETEROGÉNEAS

5.1 Consideraciones generales

En los capítulos anteriores hemos estudiado la adsorción y las transiciones de fase en fluidos en contacto con una superficie y confinados en microporos, suponiendo que las superficies son homogéneas. En esos casos el potencial externo se consideró como una función que depende únicamente de la distancia de la partícula del fluido a la pared. Obviamente este es un modelo muy idealizado. Las superficies reales tienen un gran número de defectos, imperfecciones o impurezas que dan lugar a un potencial que cambia de manera discontinua a lo largo del sustrato. No es sorprendente que tales sistemas sean más difíciles de tratar que las superficies homogéneas, pero es de suma importancia estudiar teóricamente estos sistemas. En la actualidad la alta tecnología en microingeniería permite fabricar estructuras predeterminadas en escalas que van de nano a micrómetros, es decir, de adsorbentes cuya estructura está intencionalmente bien determinada [188]. Los resultados experimentales de estos adsorbentes permiten tener la posibilidad de probar las predicciones de los trabajos teóricos y de simulaciones por computadora de fluidos confinados en superficies que toman en cuenta la heterogeneidad de las paredes.

Para tratar de incluir heterogeneidad en los cálculos de las propiedades de un fluido confinado a un nivel cualitativo, se han tomado modelos simples de paredes heterogéneas aunque no se reproduzcan los detalles de la estructura de un adsorbente en particular. Por ejemplo, una característica de tales superficies es que tienen regiones atractivamente débiles o fuertes. Un modelo que trata de reproducir esta característica fue propuesto por Röcken *et al.* [189,190]. Estos autores consideraron una heterogeneidad energética en el sustrato, de tal manera que el potencial varía continuamente y periódicamente sobre una dirección de la superficie. En este modelo, al que se le llama "químicamente rugoso", únicamente se ha considerado heterogeneidad energética del sustrato adsorbente y la geometría del poro no cambia. Esto permite variar la amplitud y la frecuencia en la energía atractiva del sustrato muy libremente.

En el trabajo mencionado se mostró que la condensación capilar de un fluido simple en un poro con variación periódica del potencial adsorbente ocurre en dos pasos. Se inicia con una transición de primer orden de la fase líquida en forma de puente (bridge) entre las regiones de máxima atracción entre las paredes: después se produce la condensación capilar en todo el poro. También se mostró que puede haber puntos triples entre la fase precedente y la de condensación capilar para ciertas combinaciones de los parámetros escogidos.

En este capítulo estudiamos un fluido asociativo que promueve la formación de cadenas en un poro similar al modelo de Röcken *et al.*

El potencial de interacción entre las partículas es de la forma de la ecuación [1.1] con un potencial no asociativo del tipo Lennard-Jones, ecuación [1.3], y el modelo del potencial asociativo de la ecuación [1.7]. Hemos tomado los parámetros de este potencial igual que en otros casos. $r_c = 1.05\sigma$ y $\theta_c = 27^\circ$.

Las partículas del fluido están confinadas en un poro formado por dos superficies paralelas separadas por una distancia H . El potencial que siente una partícula localizada en la posición (x, y, z) es la suma de la contribución de las dos superficies del poro, localizadas en el plano xy en $z = 0$ y $z = H$, respectivamente:

$$v(x, y, z) = v_1(x, y, z) + v_2(x, y, H - z). \quad (5.1)$$

Hemos considerado que cada uno de los potenciales pared-fluido tiene la siguiente forma:

$$v_i(x, y, z) = v^{(1)}(z) + A_i(x)v^{(2)}(z) \quad (5.2)$$

donde $i = 1, 2$ es el índice que denota la pared, $v^{(1)}(z)$ es la parte homogénea del potencial y el último término describe el cambio lateral del potencial adsorbente en la dirección x . De esta manera, hemos supuesto que el potencial de las superficies es periódico únicamente en una dimensión y es homogéneo en la dirección y . Ambas funciones $v^{(1)}(z)$ y $v^{(2)}(z)$ tienen la misma forma:

$$v^{(\alpha)}(z) = \begin{cases} \epsilon_{gs}^\alpha & z < 1/2 \\ \epsilon_{gs}^\alpha \exp(-\lambda^{(\alpha)}(z - 1/2)) & z > 1/2 \end{cases} \quad (5.3)$$

para $\alpha = 1, 2$, y dependen de los parámetros ϵ_{gs}^α y $\lambda^{(\alpha)}$. La función periódica $A_i(x) \equiv A(x)$ es:

$$A(x) = \cos(2\pi x/l) \quad (5.4)$$

donde l es el periodo.

5.2 Análisis y discusión de resultados.

El perfil de densidad se calcula por medio de la ecuación [2.84]. Sin embargo, en este caso el perfil de densidad depende de dos coordenadas $\rho(x, z)$, tanto a lo ancho del poro, como a lo largo de la dirección x con periodicidad l , ya que es uniforme a lo largo del eje y . Esta densidad se calcula en una celda C con dimensiones en z de 0 a H , y en x de 0 a l . Además calculamos la densidad promedio del fluido en el poro:

$$\langle \rho \rangle = \int_C dr \rho(x, z) / \int_C dr$$

donde la integración se lleva a cabo en la celda unitaria C .

Otra vez, como en los capítulos anteriores estudiamos sistemas que se caracterizan por dos valores de la energía de asociación $\epsilon_{as} = 8\varepsilon$ y $\epsilon_{as} = 20\varepsilon$, llamados como antes, débil y fuertemente asociativos, respectivamente. En este caso sus temperaturas críticas en bulto son $T_c^* \approx 1.5$ y $T_c^* \approx 2.4$ respectivamente, y la temperatura crítica del fluido LJ sin asociación es $T_c^* \approx 1.3$.

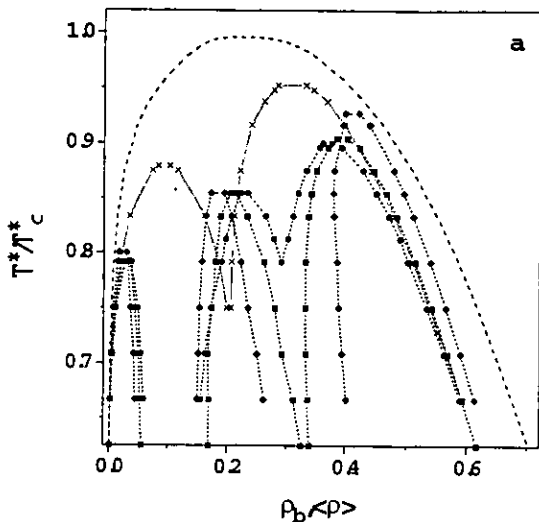


Figura 1 Curva de coexistencia líquido-vapor en el plano $T - \rho$ de un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$ y $T_c^* = 2.4$, para un fluido en bulto (línea de guiones) y un fluido confinado en un poro formado por dos superficies paralelas angosto, $H = 5\sigma$ (líneas con símbolos). El diagrama de fase de un fluido en un poro homogéneo $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 0$ (cruces), se compara con los diagramas de fase para el poro heterogéneo con $l = 5\sigma$ (círculos), $l = 6\sigma$ (cuadros) y $l = 9\sigma$ (rombos). Cada caso se muestra con línea punteada que une los símbolos por claridad. Los parámetros del potencial pared-fluido son: $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)} = 3$ y $\lambda^{(2)} = 1$.

Cada uno de estos fluidos los estudiamos bajo los efectos de los parámetros de homogeneidad $\varepsilon_{gs}^{(1)}$ y heterogeneidad $\varepsilon_{gs}^{(2)}$, medidos en unidades de la energía del potencial Lennard-Jones, ε . Inicialmente escogimos un sistema con $\varepsilon_{gs}^{(1)} = 6\varepsilon$ y $\varepsilon_{gs}^{(2)} = 3\varepsilon$. Posteriormente analizamos un sistema con $\varepsilon_{gs}^{(1)} = 3\varepsilon$ y $\varepsilon_{gs}^{(2)} = 3\varepsilon$, es decir, un potencial cuya parte homogénea es dos veces más débil que el caso anterior, y el término heterogéneo permanece igual. Los alcances de los términos homogéneos y heterogéneos se mantuvieron fijos en todo el estudio con valores $\lambda^{(1)} = 2$ y $\lambda^{(2)} = 1$. De esta manera el término heterogéneo es de largo alcance respecto al término homogéneo.

En diferentes sistemas estudiamos efectos de periodicidad del potencial heterogéneo, l , y efectos del ancho del poro H , medidos en unidades del diámetro de partículas σ . Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

5.2.1 Fluido fuertemente asociativo confinado en poro heterogéneo

Efectos de la periodicidad del potencial heterogéneo

En esta sección nos enfocamos en la influencia de la periodicidad del potencial pared-fluido sobre las transiciones de fase en un fluido fuertemente asociativo confinado en un poro angosto $H = 5\sigma$.

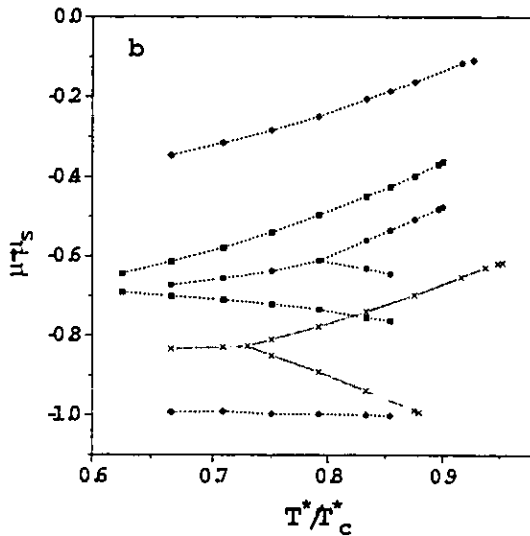


Figura 2 Diagrama de fase en el plano $T - \mu$ para el mismo caso que el de la figura 5.1.

El comportamiento de fase para el fluido bajo estudio con diferentes periodos de heterogeneidad del campo externo a lo largo del eje x se muestra en las figuras 5.1 y 5.2. En la primera figura se muestra el diagrama de fase en plano $T - \rho$ y en la segunda el diagrama correspondiente en el plano $T - \mu$. La curva de coexistencia líquido-vapor del fluido en bulto se muestra como referencia, de tal manera que la temperatura se escala respecto a la temperatura crítica en bulto y el valor del potencial químico se muestra como la diferencia entre el valor en el punto de transición y el valor de coexistencia μ_s , medidos en unidades de kT . En la figura 5.1 también incluimos el diagrama de fase del sistema confinado en un poro con paredes homogéneas $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 0$. El estudio lo iniciamos para el caso en el que la parte homogénea de la atracción pared-fluido es muy fuerte, $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$ y $\lambda^{(1)} = 2$. En este sistema se observan las transiciones de fase correspondientes a la formación de primera capa antes de la siguiente transición de condensación capilar. Esto ocurre en ambos poros homogéneo y heterogéneo. La parte heterogénea del potencial pared-fluido es dos veces más débil que el fondo homogéneo, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$; sin embargo, el decaimiento del potencial homogéneo es más rápido, ya que $\lambda^{(2)} = 1$.

En ausencia de atracción heterogénea el diagrama de fase consiste de dos ramas: la primera corresponde a la transición de la formación de primera capa y la segunda a la condensación capilar. La temperatura crítica de la condensación capilar es menor que la temperatura crítica del fluido en bulto como era de esperarse. Las dos ramas se juntan en un punto triple de temperatura.

Cuando el fluido se encuentra en presencia de un poro con paredes heterogéneas, el diagrama de fase cambia sustancialmente de tal manera que tiene dos o tres ramas dependiendo del periodo del campo externo. En el caso de pequeños valores del periodo, ($l = 5\sigma$), ó en otras palabras, si las regiones fuertemente atractivas de las paredes del poro están cercanas unas

a otras, el diagrama de fase consiste de una rama que describe la transición de formación de primera capa y una rama que describe la condensación capilar cuya forma en la parte de altas temperaturas se divide en dos ramas. Esto refleja la posibilidad de la formación de la fase intermedia denominada por Röcken *et al.* fase de puente (bridge). Esta capa precede la condensación capilar total del poro. La parte del diagrama de fase que corresponde a la fase de puente está caracterizada por sus propias densidad y temperatura críticas. Esta fase, dependiendo del periodo del potencial heterogéneo, puede estar, ya sea en coexistencia con la fase de condensación capilar en la temperatura de punto triple, como sucede para el caso $l = 5\sigma$ ó puede desacoplarse totalmente de la rama de condensación capilar para valores altos del parámetro de periodicidad, como se muestra para el caso de $l = 9\sigma$, en donde el punto triple, si existe, estaría localizado a temperaturas muy bajas, en un intervalo de temperaturas que no hemos investigado y donde la metodología de funcionales de la densidad es cuestionable.

La temperatura crítica de la fase de puente depende débilmente del parámetro de periodicidad en el intervalo $l = 5\sigma$ a $l = 9\sigma$. Su densidad crítica decrece ligeramente conforme incrementa la periodicidad. Por otra parte la temperatura crítica de la condensación capilar incrementa conforma incrementa el parámetro de periodicidad. También se observa que las ramas, tanto de la fase de puente como de condensación capilar, se vuelven más delgadas conforme aumenta la periodicidad, es decir, la heterogeneidad energética.

En cuanto a la evolución de la rama correspondiente a la transición de formación de primera capa, podemos observar que la densidad crítica de esta fase correspondiente al poro heterogéneo es mucho menor que la del poro homogéneo. Esto es una consecuencia directa de que el número de partículas que puede acomodarse cerca a la pared del poro se reduce considerablemente. Por otro lado, la temperatura crítica de la transición de fase de formación de primera capa no es muy sensible al cambio de la heterogeneidad. Hemos observado que para el caso $l = 11\sigma$ la temperatura crítica es ligeramente más alta que para los casos $l = 5\sigma$ ó $l = 6\sigma$, aunque determinar con precisión estas temperaturas es muy difícil para cada caso. Sin embargo, la temperatura crítica de esta fase sí decrece considerablemente cuando se pasa de poro homogéneo a poro heterogéneo. Otra observación es, que la rama correspondiente a la fase de formación de primera capa es más delgada conforme aumenta la periodicidad. La diferencia de densidades críticas entre las fases de formación de primera capa y de puente ligeramente disminuye conforme aumenta la periodicidad.

Otra forma de visualizar el efecto de periodicidad sobre el diagrama de fase del fluido fuertemente asociativo en el poro heterogéneo es la proyección $T - \mu$ que se muestra en la figura 5.2. Este tipo de representación es la que usa Schoen *et al.* [191] en su trabajo sobre simulaciones de un fluido simple en un poro heterogéneo. Es importante notar que debido a la fuerte atracción del potencial homogéneo pared-fluido todos los eventos críticos están muy separados de la curva de coexistencia en bulto, $\mu - \mu_s = 0$, sobre la escala del potencial químico, por eso sólo hemos incluido la rama de condensación capilar con su correspondiente rama de puente.

Como información adicional hemos calculado la densidad promedio de partículas no enlazadas $\langle \chi_0 \rangle$ en todo el poro y a partir de esto construimos el diagrama de fase a lo largo de la curva de coexistencia. Algunos casos correspondientes a los mostrados en las figuras 5.1 y 5.2 se muestran en la figura 5.3. En esta figura, las ramas en la parte derecha corresponden a las transiciones de formación de primera capa para los casos de periodicidad $l = 5\sigma$ y $l = 9\sigma$. Las ramas a la izquierda corresponden a las fases de puente y de condensación capilar. Se puede

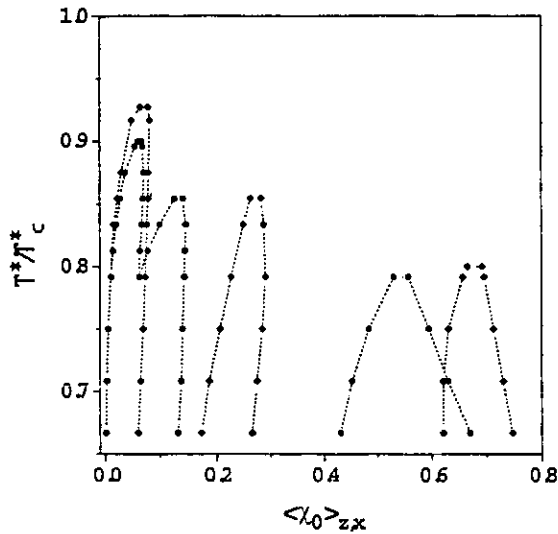


Figura 3 Dependencia de la fracción de especies no enlazadas, promediadas sobre todo el poro, a lo largo de las curvas de coexistencia mostradas en la figura 5.1, para los siguientes casos: $l = 5\sigma$ (círculos), y $l = 9\sigma$ (rombos).

observar que la fase de formación de primera capa se caracteriza por un alto valor promedio de partículas no enlazadas, mientras que las fases densas de puente y condensación capilar consisten principalmente de partículas enlazadas. Los valores promedio en la fracción de partículas no enlazadas de la fase de condensación capilar cambian ligeramente conforme el parámetro de periodicidad de la heterogeneidad energética aumenta, mientras que, para las fases de puente y de formación de primera capa adyacentes a los valores del poro, la fracción de especies no enlazadas es sensible a los cambios en el parámetro de periodicidad sobre las paredes del poro. Estos cambios en los valores de la fracción de partículas no enlazadas durante las transiciones de fase provienen de los cambios en los tamaños promedios de los complejos que se forman por medio del mecanismo de asociación.

Para observar más detalladamente la distribución de la densidad en todo el poro hemos calculado la densidad promedio a lo largo del eje x $\langle \rho(z) \rangle_x$, figura 5.4, así como el perfil de densidad $\rho(x, z)$, el perfil de densidad de la fracción de partículas no enlazadas $\chi_0(x, z)$ y el perfil de la longitud promedio de cadena $m(x, z)$, en algunas de sus proyecciones en el poro heterogéneo. Las proyecciones que hemos considerado son las siguientes: normal a las paredes del poro sobre los puntos de atracción máxima y mínima $\rho(0, z)$ y $\rho(0.5x_{\max}, z)$ (figuras 5.5. y 5.6 respectivamente) y a lo largo del eje x en el centro del poro, $z = H/2$ (figura 5.7). Estas curvas corresponden al estado $T^*/T_c^* = 0.792$ del caso mostrado en la figura 5.1 para $l = 5\sigma$. La primera curva corresponde a una densidad justo antes de que se forme la fase de puente, $\langle \rho \rangle = 0.181$, la segunda corresponde al punto triple, $\langle \rho \rangle = 0.287$, y la última a la condensación capilar, $\langle \rho \rangle = 0.501$.

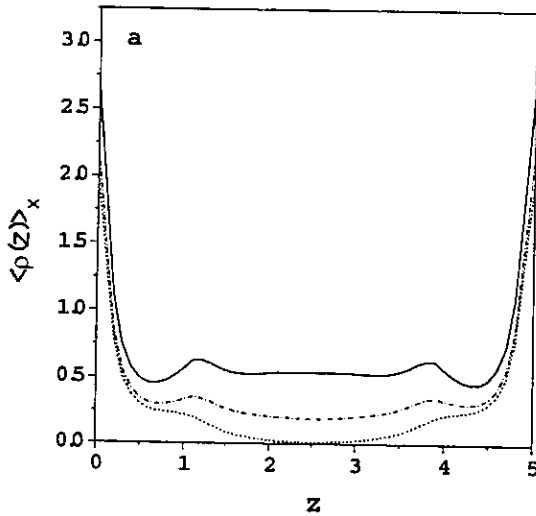


Figura 4 Ejemplo del comportamiento del perfil de densidad promedio sobre todo el poro para el modelo de fluido en un poro heterogéneo. Los parámetros de interacción pared-fluido son los mismos que en la figura 5.1. Los perfiles de densidad corresponden al estado antes de que se forme la fase de puente (línea de guiones cortos), en el punto triple (línea de puntos y guiones) y después de la condensación capilar (línea sólida). Estos perfiles pertenecen al sistema mostrado por círculos en la figura 5.1.

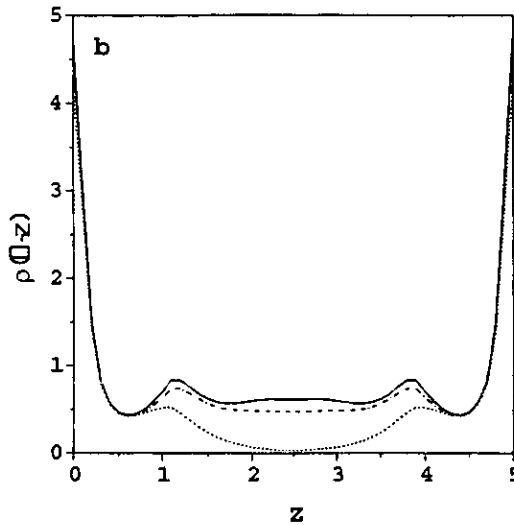


Figura 5 Proyección del perfil de densidad en la posición x de máxima atracción $x = 0$. La nomenclatura de las líneas es la misma que en la figura 5.4.

Analizando estos perfiles y considerando la forma de su diagrama de fase correspondiente en la figura 5.1, observamos que, en general, la densidad promediada sobre el eje x , muestra cambios pronunciados en la parte central del poro. Estos cambios provienen de los cambios en la densidad durante las transiciones de fase en las regiones de atracción máxima y mínima. Se observan cambios más interesantes en las proyecciones durante las transiciones en la parte central del poro. La formación de la fase de puente da lugar a un incremento drástico en la densidad del fluido en la región del poro caracterizada por la máxima atracción, figura 5.5, mientras que en la región de mínima atracción casi no hay cambio en la densidad figura 5.6. Sólo después de que la transición de condensación capilar ocurre, la densidad del fluido alcanza valores altos en todo el poro. Sin embargo la densidad a lo largo del eje x en el centro del poro no es homogénea, figura 5.7.

Para analizar la estructura del fluido adsorbido en el poro, de acuerdo a lo que acabamos de discutir, presentamos las proyecciones de los perfiles de fracción de partículas no enlazadas en las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 que corresponden a los perfiles de densidad de las figuras 5.5, 5.6 y 5.7, respectivamente. Se observa que la forma en la distribución de las partículas no enlazadas está gobernada por la distribución de la densidad. La fase de puente está caracterizada por una distribución no homogénea de partículas no enlazadas ya que cambia drásticamente al pasar de la región de máxima atracción a la región de mínima atracción. Por el contrario, la fase líquida después de la fase de condensación capilar está caracterizada por una pequeña fracción de partículas no enlazadas en todo el poro.

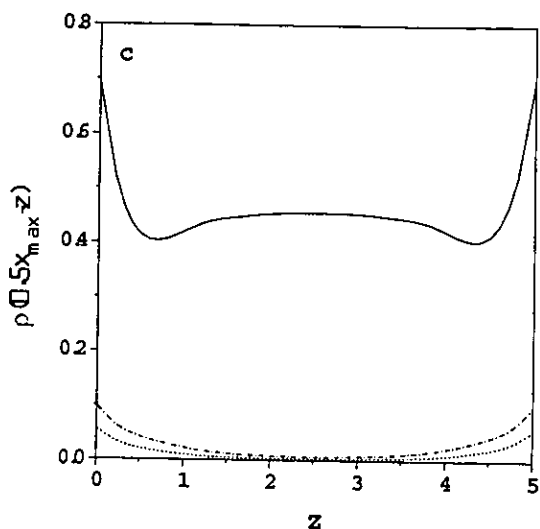


Figura 6 Proyección del perfil de densidad en la posición x de mínima atracción $x = 0.5x_{\max}$. La nomenclatura de las líneas es la misma que en la figura 5.5.

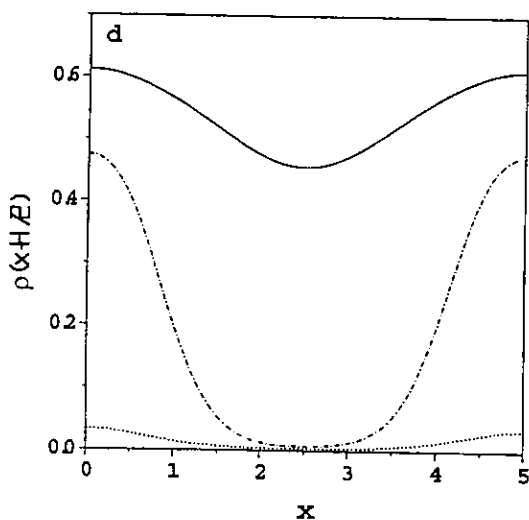


Figura 7 Proyección del perfil de densidad a lo largo de la dirección x en el centro del poro, $z = H/2$. La nomenclatura de las líneas es la misma que en la figura 5.5.

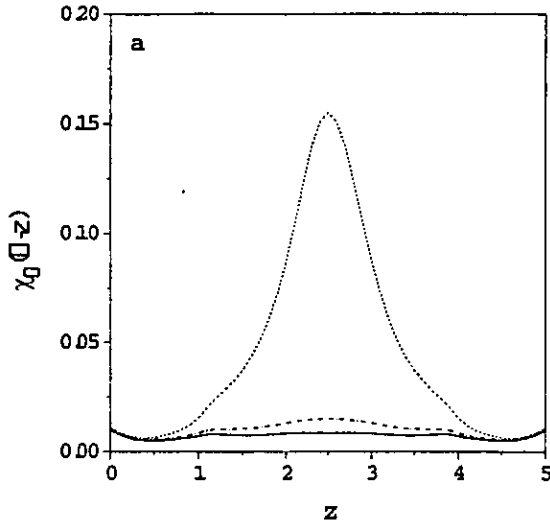


Figura 8 Ejemplo del comportamiento del perfil de densidad de la fracción de partículas no enlazadas correspondientes a los perfiles de la figura 5.5, en la posición x de máxima atracción $x = 0$.

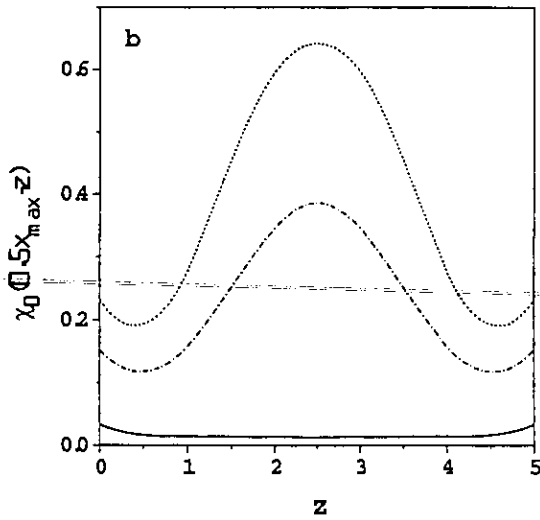


Figura 9 Ejemplo del comportamiento del perfil de densidad de la fracción de partículas no enlazadas correspondientes a los perfiles de la figura 5.6, en la posición x de mínima atracción $x = 0.5x_{max}$.

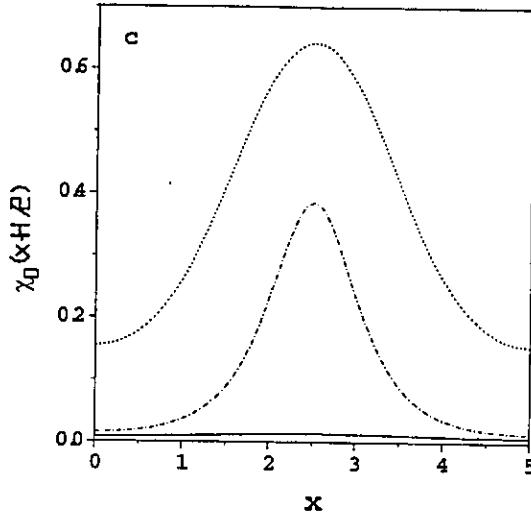


Figura 10 Proyección del perfil de la densidad de partículas no enlazadas a lo largo de la dirección x en el centro del poro, $z = H/2$. La nomenclatura de las líneas es la misma que en la figura 5.5.

Efectos del ancho del poro

Presentamos ahora los efectos que provienen de cambiar la separación mutua de las paredes energéticamente heterogéneas sobre el comportamiento de fase de un fluido fuertemente asociativo confinado. Consideramos el sistema con los mismos parámetros de atracción pared-fluido que en la sección anterior para el caso de periodicidad $l = 9\sigma$, y variamos el ancho del poro de $H = 5\sigma$, a $H = 7\sigma$, después a $H = 8\sigma$, y finalmente a $H = 9\sigma$. La figura 5.11 muestra los diagramas de fase correspondientes a todos estos sistemas. Además mostramos el diagrama de fase del fluido en bulto y el diagrama de fase del fluido en un poro homogéneo con $H = 9\sigma$. El poro homogéneo que se representa por la línea punteada y cruces, consiste de dos ramas bien separadas, una correspondiente a la formación de primera capa y la otra a la condensación capilar. Observamos que en este caso, el cambio en la densidad debida a la transición de formación de primera capa es muy grande y la temperatura crítica de la fase de condensación capilar es muy parecida a la temperatura crítica de bulto. Por otra parte, en los poros heterogéneos en los cuales $H \leq l$, observamos que el comportamiento del diagrama de fase está fuertemente influenciado por la heterogeneidad. Esto se manifiesta en el cambio en las ramas correspondientes a la formación de primera capa y al desacoplamiento de la rama de condensación capilar en dos, una correspondiente a la fase de puente que se une, o no, a la de condensación capilar, en el punto triple. La rama correspondiente a la formación de primera capa se reduce a una rama más angosta y a una temperatura crítica mucho menor que la del poro homogéneo. La densidad también se reduce sustancialmente. Aún en el caso de poro más ancho la rama de la primera capa se reduce a una rama extremadamente delgada en comparación al caso del poro homogéneo del mismo ancho. Esto es una manifestación de que el fenómeno de formación de

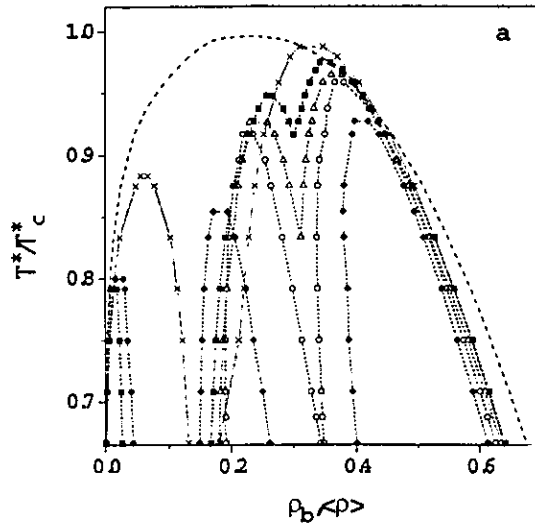


Figura 11 Curva de coexistencia líquido-vapor en el plano $T-\rho$ de un fluido fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$ y $T_c^* = 2.4$, para un fluido en bulto (línea de guiones) y un fluido confinado en poros formado por dos superficies paralelas separadas a diferentes anchuras mostradas por los siguientes símbolos: $H = 5\sigma$ (rombos), $H = 7\sigma$, (círculos), $H = 8\sigma$ (triángulos) y $H = 9\sigma$ (cuadrados). El diagrama de fase de un fluido en un poro homogéneo $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 0$ (cruces), se muestra por comparación. Los parámetros del potencial pared-fluido son: $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$ y $\lambda^{(2)} = 1$, y $l = 9\sigma$.

primera capa es un fenómeno que ocurre siempre en un fluido en contacto con una sola pared y el decremento en su densidad se debe a la no homogeneidad de la superficie.

En el poro más angosto $H = 5\sigma$, hay dos ramas bien separadas que describen la fase de puente y la de condensación capilar. Esto quiere decir que a partir del potencial químico al cual existe la fase de puente, se debe incrementar sustancialmente el potencial químico (ó la densidad) en bulto, para dar lugar a la condensación capilar en todo el poro. En un poro más ancho, $H = 7\sigma$, un punto triple une las fases de puente y de condensación capilar. Conforme el ancho del poro aumenta la temperatura del punto triple cambia drásticamente aún cuando el incremento de H sea un sólo diámetro de partícula del fluido. También, la temperatura crítica de ambas fases, puente y condensación capilar, incrementan en magnitud conforme el ancho del poro aumenta. En todos los casos considerados, la temperatura crítica de condensación capilar es mayor que la temperatura crítica de la fase de puente.

Es de esperarse que las dos ramas se fusionen en una sola cuando el poro es muy ancho sobrepasando el periodo de la heterogeneidad. Sin embargo, al parecer, no sólo la relación mutua entre H y l determinan qué tanto puede sobrevivir la fase de puente con H . La relación entre las energías de las contribuciones homogénea y heterogénea del potencial en la atracción total pared-fluido debe jugar un papel muy serio en este fenómeno.

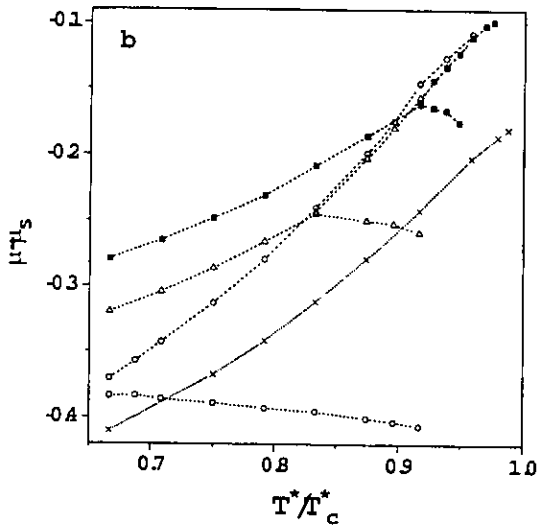


Figura 12 Diagrama de fase en el plano $T - \mu$ para el mismo caso que el de la figura 5.11.

Otra visión del diagrama de fase se muestra en la figura 5.12. La rama que corresponde a la condensación capilar total, en todos los poros considerados, se recorre a temperaturas más altas. En particular, el diagrama de fase del poro heterogéneo con $H = 9\sigma$ está en una región muy cercana a la de coexistencia en bulto, en comparación al diagrama de fase del poro con paredes energéticamente homogéneas.

Efecto de la contribución de la atracción homogénea de la interacción pared-fluido sobre el comportamiento de fase.

Los resultados anteriores fueron considerados para el conjunto de parámetros: $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$ y $\lambda^{(2)} = 1$. El hecho de considerar la interacción pared-fluido en forma del potencial de Yukawa permite variar convenientemente la fuerza de atracción cambiando los parámetros $\varepsilon_{gs}^{(i)}$. Un cambio en el parámetro $\varepsilon_{gs}^{(2)}$ se puede entender intuitivamente, pero no es muy claro cómo influencia el parámetro $\varepsilon_{gs}^{(1)}$ en el diagrama de fase en la presencia de heterogeneidad energética. Por esto, hemos considerado conveniente analizar los efectos que produce variar este parámetro que describe la atracción homogénea. Con este fin, disminuimos su valor dos veces respecto al caso anterior, $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 3$, permaneciendo intactos los parámetros restantes, de tal manera que en las regiones de mínima atracción sobre la pared, los términos homogéneos y heterogéneos se cancelan uno con otro en el potencial total pared-fluido. En esta región del poro se desarrolla una pequeña repulsión en la dirección normal a las paredes debido a los diferentes alcances de decaimiento de los términos homogéneo y heterogéneo.

Los diagramas de fase para estos dos casos con diferentes términos de atracción homogénea se muestran en la figura 5.13. El ancho del poro y el periodo del potencial pared-

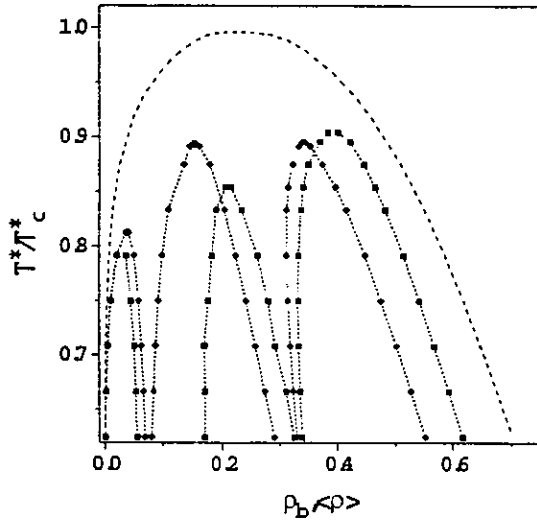


Figura 13 Comparación de los diagramas de fase de un fluido fuertemente asociativo confinado en un poro angosto, $H = 5\sigma$, con paredes heterogéneas a una periodicidad de corrugación fija $l = 6\sigma$, $\epsilon_{gs}^{(2)}/\epsilon = 3$, $\lambda^{(2)} = 1$, $\lambda^{(1)} = 2$. Las curvas corresponden a diferentes valores de los parámetros del potencial homogéneo, $\epsilon_{gs}^{(2)}/\epsilon = 6$ (cuadrados) y $\epsilon_{gs}^{(2)}/\epsilon = 3$ (rombos).

fluido se mantuvieron constantes e iguales a $H = 5\sigma$ y $l = 6\sigma$ respectivamente. En esta figura se observa que el diagrama correspondiente a la formación de primera capa se ve débilmente influenciado por el valor de $\varepsilon_{gs}^{(1)}$, mientras que las dos ramas restantes se ven más influenciadas ante el cambio del parámetro $\varepsilon_{gs}^{(1)}$. Cuando $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$ las temperaturas críticas de la fase de condensación capilar y de puente son muy diferentes, siendo mayor la de condensación capilar. Si $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 3$ estas dos temperaturas son muy similares. En este caso, la forma de la curva de coexistencia sugiere que el punto triple ocurre a muy bajas temperaturas, a diferencia del caso con $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$.

En la figura 5.14 se describe la evolución del diagrama de fase en el plano $\mu - T$ bajo el cambio del periodo de corrugación energética. Consideramos un poro de ancho $H = 5\sigma$ con el término homogéneo de débil adsorción de la atracción pared-fluido, es decir, $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 3$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$, $\lambda^{(2)} = 1$. Observamos que conforme aumenta el periodo de corrugación las ramas que corresponden a la transición de formación de primera capa tienden a un potencial químico menor, es decir, se alejan de la curva de coexistencia en bulto. De forma similar, la rama de la fase de puente tiende a alejarse de la curva de coexistencia. En forma diferente ocurre con la curva de condensación capilar la cual se aproxima a la curva de coexistencia especialmente a altas temperaturas. Esta rama no es paralela a la curva de coexistencia en bulto y en particular para $l = 6\sigma$ existe una temperatura a la cual la línea de transición de fase de superficie cruza la línea de coexistencia en bulto. Hemos verificado que en una periodicidad mayor, $l = 11\sigma$, toda la rama de condensación capilar está dentro de la curva de coexistencia en bulto, de tal manera que la transición de fase de condensación capilar es metaestable con respecto a la coexistencia vapor-líquido del fluido en bulto en todo el intervalo de temperatura investigado.

Para este mismo caso también investigamos el efecto de tamaño de poro sobre el diagrama de fase con el periodo $l = 6\sigma$ como se muestra en la figura 5.15. La característica más importante de este diagrama es que los efectos de heterogeneidad energética se ven reflejados en el comportamiento de la rama de condensación capilar. Si el ancho del poro es aproximadamente igual al periodo de la heterogeneidad energética ($H = 5\sigma$, $H = 6\sigma$) la fase de puente precede a la condensación capilar, y sus temperaturas críticas son casi iguales. Cuando el ancho del poro sobrepasa el periodo de corrugación, la transición de condensación capilar ocurre sin que exista la formación de la fase intermedia de puente, en otras palabras, se comporta igual al de un poro homogéneo común. Otra característica de este estudio es que las ramas correspondientes a la fase de puente están más cercanas a las ramas de la formación de primera capa, a diferencia del caso con el término homogéneo mayor discutido en la sección anterior.

5.2.2 Fluido débilmente asociativo confinado en poro heterogéneo

Efectos de la periodicidad del potencial heterogéneo y del ancho del poro

De manera similar al análisis de un fluido fuertemente asociativo en poros energéticamente heterogéneos, discutido en la sección anterior, hemos obtenido un conjunto similar de datos para un fluido cuya energía de asociación es débil. La interacción de las paredes del poro con el fluido se escogió igual que el caso anterior, es decir, $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$, $\lambda^{(2)} = 1$. Los efectos de periodicidad y de tamaño de poro se pueden observar en las figuras 5.16. y 5.17. respectivamente.

Los cambios en la periodicidad de corrugación energética muestran que en periodos altos la transición de condensación capilar ocurre en dos pasos, primero la fase de puente y después la condensación capilar en todo el poro. Observamos también que la temperatura crítica de

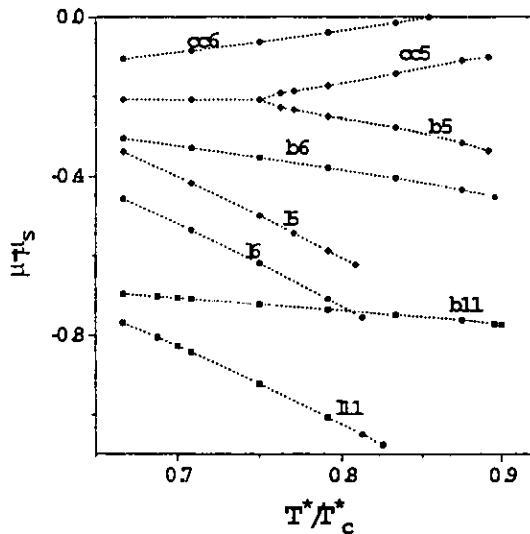


Figura 14 Comparación de los diagramas de fase de un fluido fuertemente asociativo confinado en un poro angosto, $H = 5\sigma$, con paredes heterogéneas bajo las condiciones de una atracción homogénea débil ($\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 3$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)} = 3$, $\lambda^{(2)} = 1$) que varía respecto a la periodicidad del término heterogéneo. Las curvas corresponden a la siguiente nomenclatura: $l = 11\sigma$ (cuadrados), $l = 6\sigma$ (círculos) y $l = 3\sigma$ (rombos). Nótese que para $l = 6\sigma$ las ramas de condensación capilar entran a la región de coexistencia del bulto a altas temperaturas, mientras que para $l = 11\sigma$ estas ramas se localizan completamente dentro de esta región. Los símbolos l indican la rama de transición correspondiente a la formación de primera capa (layering), b a la rama correspondiente a la transición de puente (bridge) y cc a la de condensación capilar.

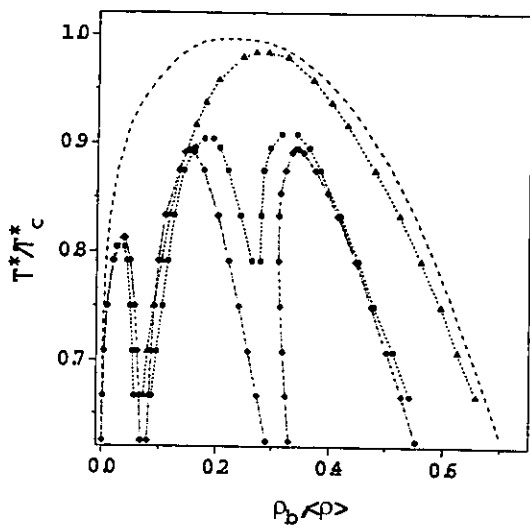


Figura 15 Efectos de tamaño del ancho del poro sobre el comportamiento de fase de un fluido fuertemente asociativo confinado en un poro formado por dos superficies paralelas energéticamente heterogéneas, para: $H = 5\sigma$ (rombos), $H = 6\sigma$ (círculos) y $H = 9\sigma$ (triángulos) con paredes débilmente atractivas, $\epsilon_{gs}^{(1)}/\epsilon = 3$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\epsilon_{gs}^{(2)}/\epsilon = 3$, $\lambda^{(2)} = 1$, $l = 6\sigma$. Se muestran sólo las ramas de transición correspondientes a la formación de primera capa para $H = 5\sigma$ y $H = 6\sigma$.

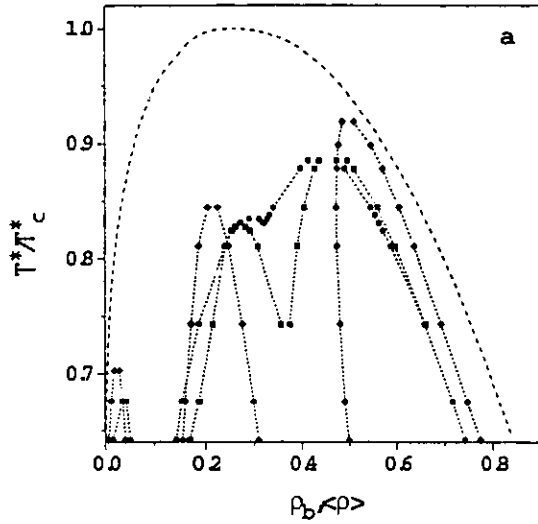


Figura 16 Curva de coexistencia líquido-vapor en el plano $T - \rho$ de un fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{os}/\varepsilon = 8$ y $T_c^* = 1.5$, para un fluido en bulto (línea de guiones) y un fluido confinado en un poro formado por dos superficies paralelas angosto, $H = 5\sigma$ (líneas con símbolos). El diagrama de fase de un fluido en un poro homogéneo $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 0$ (cruces), se compara con los diagramas de fase para el poro heterogéneo con $l = 5\sigma$ (círculos), $l = 6\sigma$ (cuadros) y $l = 11\sigma$ (rombos). Los parámetros del potencial pared-fluido son: $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$ y $\lambda^{(2)} = 1$. Las ramas correspondientes a la formación de primera capa se muestran sólo para algunos casos indicados por los símbolos.

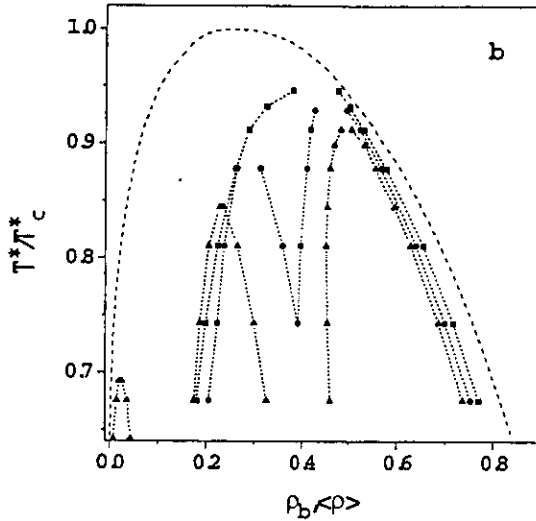


Figura 17 Curva de coexistencia líquido-vapor para el mismo caso que en la figura 5.16 pero para $l = 9\sigma$ y diferentes anchuras: $H = 5\sigma$ (triángulos), $H = 7\sigma$ (círculos) y $H = 7\sigma$ (cuadrados).

ambas fases aumenta conforme aumenta la corrugación del potencial. Un incremento en l da lugar a un desacoplamiento de las fases de puente y de condensación capilar; de tal manera que la densidad crítica de la fase de puente decrece con l , mientras que la densidad crítica de la fase de condensación capilar aumenta ligeramente con l . También la transición correspondiente a la formación de primera capa está influenciada por el parámetro de periodicidad, su densidad crítica es ligeramente más alta si el periodo de corrugación es más pequeño.

Es más difícil investigar transiciones de formación de primera capa en el modelo de asociación débil comparado al de asociación fuerte, ya que esta transición ocurre a temperaturas muy bajas, lo que corresponde a trabajar en regiones de densidades muy pequeñas. Es por esto que sólo hemos investigado una de las ramas en la figura 5.16. La conclusión más importante de esta figura es que en el modelo de asociación débil la fase de puente desaparece mucho más rápido sobre el ancho del poro en comparación al modelo de asociación fuerte. Bajo interacciones pared-fluido similares a la del fluido fuertemente asociativo, y comparando el mismo ancho de poro $H = 9\sigma$, la rama de condensación capilar para el modelo de asociación débil no muestra la formación de la fase de puente, de tal manera que la fase intermedia no ocurre, en contraste al modelo de asociación fuerte. De aquí se puede inferir que los enlaces promueven la formación de la fase intermedia.

Finalmente, es útil mostrar en una figura la comparación entre los dos modelos de fluidos fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, y débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, en un poro angosto, $H = 5\sigma$, figuras 5.18 y 5.19, y en un poro ancho, $H = 9\sigma$, figura 5.20. El potencial pared-fluido se mantiene igual en ambos casos y el parámetro de periodicidad también con $l = 9\sigma$. En la primera figura se observa que los diagramas de fase se comportan de manera semejante.

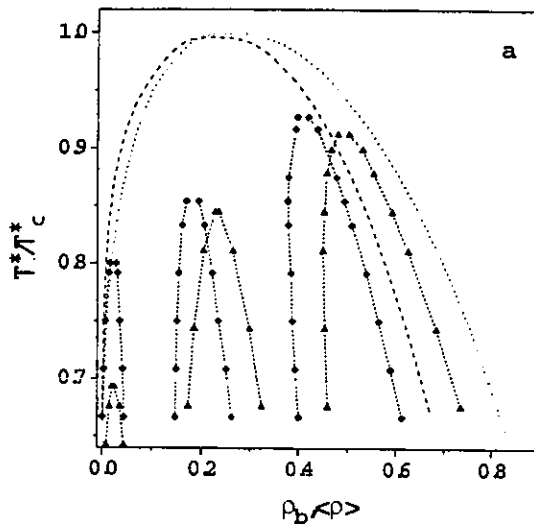


Figura 18 Comparación del diagrama de fase para el modelo de fluido fuertemente asociativo (rombos) y débilmente asociativo (triángulos) confinado en un poro formado por dos superficies paralelas, $H = 5\sigma$. Los parámetros del potencial pared-fluido son los siguientes: $\varepsilon_{gs}^{(1)}/\varepsilon = 6$, $\lambda^{(1)} = 2$, $\varepsilon_{gs}^{(2)}/\varepsilon = 3$, $\lambda^{(2)} = 1$ y $l = 9\sigma$. Se muestran las curvas de coexistencia del fluido en bulto del fluido fuertemente asociativo (línea de guiones) y del fluido débilmente asociativo (línea punteada).

cada uno de ellos consiste de tres ramas que describen la transición de formación de primera capa, de puente y de condensación capilar. Las temperaturas críticas de todas las transiciones observadas son más altas en el modelo de asociación fuerte que en el modelo de asociación débil como resultado de los efectos de asociación. Además, las densidades críticas de las fases de puente y condensación capilar del modelo de asociación fuerte son menores que las del modelo de asociación débil, otra vez como resultado de los enlaces.

Por otra parte, analizando las curvas que se muestran en las figuras 5.19 y 5.20 se puede inferir que, cuando los enlaces entre las partículas son más fuertes, esta fuerza sirve como una fuerza adicional a la atracción entre partículas no asociativa para vencer la atracción pared-fluido, de tal manera que en las ramas correspondientes a las fases densas, es decir, a las fases de puente y de condensación capilar, en el fluido fuertemente asociativo, casi todos los estados termodinámicos están localizados más cerca de la curva de coexistencia en bulto en comparación al fluido débilmente asociativo.

5.3 Conclusiones particulares

En este capítulo hemos estudiado el comportamiento de fase de fluidos asociativos en un poro formado por dos superficies sólidas paralelas energéticamente heterogéneas. La heterogeneidad energética la modelamos como un potencial periódico modulado por un potencial de Yukawa.

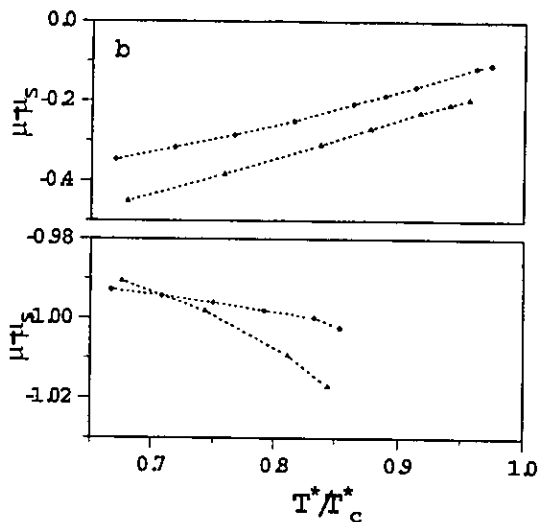


Figura 19 Comparación de los diagramas de fase para los fluidos fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, (rombos) y débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, (triángulos) en el plano $T - \mu$ correspondientes a la figura 5.18

similar al de Röcken *et al.* [189,190].

Realizamos un estudio exhaustivo en cuanto a la variación de parámetros que componen el potencial de interacción pared-fluido, para analizar el comportamiento de fase respecto a la energía de asociación del fluido.

Encontramos, al igual que Röcken *et al.*, que a la fase de condensación capilar la precede la fase de puente. Esta fase corresponde a una condensación parcial, formando capas de líquido en la regiones de máxima atracción en el potencial periódico heterogéneo. Estas dos transiciones tienen diferentes puntos críticos y pueden llegar a coexistir en un punto triple. A temperaturas menores del punto triple la condensación capilar ocurre en un solo paso como sucede normalmente.

La relación entre la periodicidad del potencial y el ancho del poro determinan que la fase de puente se vea más separada de la fase de condensación capilar, es decir, cuando la periodicidad es aproximadamente igual al ancho del poro, la formación de la fase de puente ocurre sólo a temperaturas muy altas. A temperaturas menores la condensación capilar ocurre en un solo paso. Por el contrario, cuando la periodicidad del potencial es mayor al ancho del poro, la fase de puente siempre precede a la fase de condensación capilar.

Sin embargo, este comportamiento se ve afectado de acuerdo a la relación que hay entre el potencial homogéneo y el potencial heterogéneo de la interacción pared-fluido. Cuando sus valores dan lugar a un potencial que disminuye notablemente la atracción entre las paredes del sustrato y las partículas del fluido en ciertas regiones, las transiciones de fase de puente y de condensación capilar se separan una de otra conforme el periodo de la heterogeneidad aumenta.

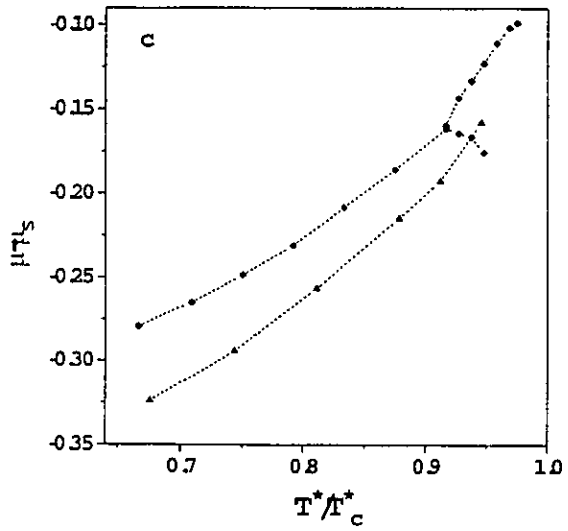


Figura 20 Comparación de los diagramas de fase para los fluidos fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, (rombos) y débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, (triángulos) en el plano $T - \mu$ confinados en un poro ancho $H = 9\sigma$ para el mismo modelo de la figura 5.18. No se muestran las ramas correspondientes a la formación de primera capa

hasta que la fase de condensación capilar puede ocurrir sólo como una fase metaestable.

Encontramos que en poros anchos la fase de puente puede ocurrir dependiendo de la energía de asociación entre las partículas del fluido. Es necesario una fuerte asociación para que la fase de puente ocurra. En el caso de poros angostos estas dos fases se presentan separadas una de otra en ambos fluidos asociativos, débiles y fuertes. De aquí se observa que la asociación entre partículas promueve la aparición de la fase de puente.

Encontramos que en el caso de fluido fuertemente asociativo las fases de puente y de condensación capilar ocurren a densidades en bulto más cercanas al valor de coexistencia.

Capítulo 6

ESTUDIO DE LA REGIÓN DE INTERFASE ENTRE VAPOR Y LÍQUIDO EN UN FLUIDO ASOCIATIVO CONFINADO EN POROS

6.1 Antecedentes y aspectos generales

En los capítulos anteriores hemos estudiado fluidos asociativos confinados en diferentes configuraciones geométricas. El propósito general de esos estudios fue evaluar el comportamiento de fase con diferentes modelos de asociación y diferentes intensidades en la interacción pared-fluido. Hemos estudiado la adsorción y las transiciones de fase que se presentan en tales sistemas. A diferencia de esos estudios, en este capítulo nos enfocamos en el estudio de la estructura de una interfase entre dos fases, líquida y vapor, que coexisten confinadas en un poro.

Nuestro objetivo principal es aplicar la metodología de funcionales de la densidad descrita en el capítulo 2 para obtener una estructura microscópica de la interfase entre dos fases coexistentes adsorbidas en un microporo formado por dos superficies sólidas paralelas en términos de los perfiles de densidad. También intentamos estudiar cambios de la forma del análogo microscópico de menisco que separa las dos fases adsorbidas coexistentes, el cual depende del ancho del poro, de la temperatura y del potencial de interacción pared-fluido. Para cada caso intentamos caracterizar la interfase cuantitativamente y enfocarnos sobre el modelo del fluido asociativo.

Los trabajos reportados en la literatura sobre el estudio de la interfase líquido vapor incluyen investigaciones experimentales [198,199], teóricas [200-204] y de simulaciones por computadora [205-208]. La mayoría de los trabajos teóricos han sido enfocados a sistemas de fluidos simples, y a pesar de que los modelos para fluidos asociativos se han aplicado para estudiar el comportamiento de fase de estos fluidos confinados, la caracterización de la interfase para fluidos asociativos no ha sido investigada a fondo. Es interesante, desde el punto de vista teórico y práctico, mostrar cómo afectan los enlaces entre las partículas del fluido en la interfase de las dos fases confinadas. Por esta razón este capítulo lo dedicamos a tal estudio.

La interfase de un fluido en bulto se puede obtener por medio de la teoría de funcionales de la densidad. Esta teoría siempre tiene una solución trivial de la ecuación del perfil de densidad: $\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha$, donde ρ_α es la densidad del gas en bulto ($\alpha = g$) ó la densidad del líquido en bulto ($\alpha = l$). Además, existe una solución no trivial que describe la interfase entre las dos fases. Para evaluar un perfil interfacial líquido-vapor estable se debe hacer una restricción adicional, suponer que el número total de partículas es constante. Esta restricción cambia el procedimiento de cálculo de un ensamble Gran Canónico a un ensamble Canónico e implica la introducción de una superficie divisora ficticia de Gibbs.

Para mantener estable la interfase líquido-vapor entre las fases confinadas se debe emplear un concepto de superficie divisora de Gibbs y un ensamble canónico con un número fijo

de partículas confinadas para obtener un perfil de densidad característico de la coexistencia entre dos fases diferentes. La superficie divisora de Gibbs se define de una manera simple que facilita los cálculos, más adelante daremos su definición precisa.

Al aplicar la teoría de funcionales de la densidad al estudio de la interfase surge una pregunta: ¿hasta qué punto puede esta teoría dar una descripción real de la situación? Esta duda se da porque no sabemos si las dos fases adsorbidas en un poro realmente forman una interfase ó si ellas existen como una colección de partes más ó menos densas. Los trabajos existentes no muestran una respuesta unívoca a esta pregunta. Sin embargo nosotros vamos a suponer que la interfase entre las dos fases adsorbentes confinadas a dimensiones microscópicas existe sin olvidar que es sólo una suposición.

Cuando una gota de líquido macroscópica está sobre una superficie hay tres diferentes interfaces, la interfase entre el líquido y el sólido (ls), la interfase entre el gas y el sólido (gs) y la interfase entre el líquido y el gas (gl). El equilibrio entre estas tres fases se caracteriza por el valor del ángulo de contacto, que es una cantidad perfectamente bien medida experimentalmente. La ecuación que relaciona el ángulo de contacto con las tensiones superficiales entre las fases es:

$$\omega_{ls} - \omega_{gs} = \omega_{gl} \cos \theta_{\alpha}, \quad (6.1)$$

donde $\omega_{\alpha\beta}$ con $\alpha, \beta = ls, gs$ y gl son las tensiones superficiales entre las fases α y β . La tensión interfacial entre el fluido confinado y las paredes del poro se identifica con el gran potencial de exceso por unidad de área A . Entonces, las tensiones ω_{ls} y ω_{gs} son iguales a Ω^{ex}/A , con Ω^{ex} evaluado para la fase líquida o la fase gaseosa en contacto con la fase sólida.

La ecuación [6.1] es relevante para un sistema *macroscópico*. En el caso de un sistema de dos fases confinadas en un *microporo*, no se puede introducir una propiedad intensiva "la densidad" del gran potencial de exceso que pueda usarse en cualquier poro de diferentes dimensiones. Obviamente, en el caso de un sistema con geometría fija, el valor de Ω para un fluido confinado con una sola fase, Ω_I , donde I se refiere a l o g , es una cantidad bien definida y en equilibrio $\Omega_g = \Omega_l$. También para un sistema confinado de dos fases Ω_I es una cantidad bien definida. Esta propiedad de exceso contiene los cambios en la tensión interfacial entre las fases confinadas y el sólido, además de las contribuciones superficiales debidas a la formación de la interfase entre los fluidos confinados líquido y gas. Consecuentemente la definición de la tensión superficial "líquido-gas" es plausible para un sistema confinado a dimensiones microscópicas.

Hay también una dificultad en imaginar qué es el ángulo de contacto entre la fase líquida y las paredes del sólido. Graficando los mapas de contorno de los perfiles se puede fácilmente ilustrar esta dificultad. Para un potencial pared-fluido repulsivo-atractivo los niveles de contorno son de una manera complicada y la pendiente de las líneas tangenciales cambia de punto a punto. Nuestra opinión es que una cantidad tal como el ángulo de contacto parece perder su significado físico preciso, cuando el tamaño del poro cambia de dimensiones macroscópicas a mesoscópicas y, finalmente, a microscópicas. Para poder caracterizar la interfase entre dos fases coexistentes introducimos la *longitud* de la superficie divisora de Gibbs como una propiedad intrínseca de una interfase. Posteriormente damos su definición.

Al igual que en capítulos anteriores estudiamos el efecto de la asociación utilizando dos fluidos con diferentes energía de asociación, débil, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, y fuerte $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, cuyas temperaturas críticas del fluido en bulto son $T_c^* \approx 1.522$ y $T_c^* \approx 2.455$ respectivamente. y la

temperatura crítica de un fluido no asociativo en bulto es $T_c^* \approx 1.32$. Este sistema es igual al estudiado en el capítulo 3.

El potencial de interacción entre las partículas del fluido lo representamos por la ecuación [1.1]. La parte no asociativa la modelamos por un potencial de Lennard-Jones truncado. Ecuación [1.73], con $r_{cut} = 2.5\sigma$ y el potencial asociativo de acuerdo a la ecuación [1.7] con dos conos atractivos y parámetros $r_c = 1.05\sigma$ y $\theta_c = 27^\circ$.

El potencial de interacción entre las partículas y las paredes del poro es:

$$v_{fw} = v(z) + v(h - z) \tag{6.2}$$

donde $v(z)$ lo representamos por medio de un potencial de Lennard-Jones (9,3):

$$v(z) = \epsilon_{gs}[(z_0/z)^9 - (z_0/z)^3], \tag{6.3}$$

donde el parámetro z_0 se mantuvo fijo e igual a $z_0 = 0.56\sigma$.

En las siguientes secciones mostramos los resultados de este estudio. Primero abordamos la estructura de la interfase de dos fases que coexisten en bulto, después nos enfocamos en el estudio de la interfase de fases confinadas en un poro formado por dos superficies paralelas.

6.2 Estudio de la interfase líquido-vapor del fluido asociativo homogéneo.

En este modelo suponemos que las fases líquido y vapor coexisten sin estar en contacto con fronteras, por lo que el problema se puede resolver en una dimensión. Con este fin consideramos la variación de la densidad en la dirección z de tal manera que una parte del espacio, el cual hemos considerado de -20σ a 20σ , lo constituye la fase líquida y la otra la fase gaseosa. La densidad del fluido en el infinito en cada una de estas partes corresponden a las densidades de coexistencia líquido ó vapor del sistema a la temperatura considerada, en otras palabras, $\rho(-20\sigma) = \rho_l$ y $\rho(20\sigma) = \rho_g$. Estos valores de la densidad son los valores iniciales del proceso iterativo que se usa para determinar el perfil de densidad de cada una de las fases.

El procedimiento para obtener la interfase de equilibrio entre las fases, es el siguiente. resolvemos la ecuación para el perfil de densidad de la ecuación [2.84]. Después empezamos un procedimiento iterativo que consiste en colocar la superficie divisora de Gibbs definida como el plano $z = z_s$ que cumple la siguiente ecuación:

$$\int_{-\infty}^{z_s} dz[\rho(z) - \rho_l] + \int_{z_s}^{\infty} dz[\rho(z) - \rho_g] = 0. \tag{6.4}$$

En un principio la localizamos en $z_s = 0$. Después, para que se cumpla esta condición, la superficie de Gibbs se ajusta a la posición z_s . De esta manera la coordenada z y el perfil se corren. Este procedimiento es muy similar al procedimiento descrito por Fischer y Methfessel [200].

Finalmente, cuando se obtiene un perfil interfacial estable, se conserva el valor del gran potencial de exceso por unidad de área:

$$\Omega_{ex}/A = (\Omega_l - \Omega_g)/A \tag{6.5}$$

Definimos el ancho de la interfase. L , como en otros estudios similares para fluidos no asociativos [200,206], como:

$$L = (\rho_l - \rho_g)(d\rho(z)/dz)_{z=z_0}^{-1}, \tag{6.6}$$

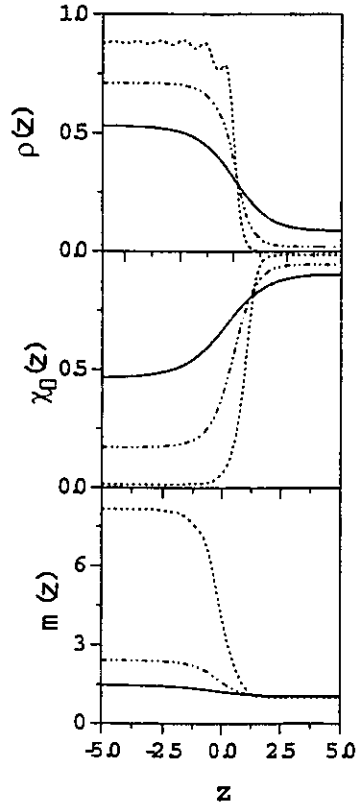


Figura 1 Perfil de densidad a lo largo de la interfase, $\rho(z)$, a las temperaturas: $T^* = 0.9$ (línea punteada), $T^* = 1.2$ (línea de puntos y guiones) y $T^* = 1.4$ (línea sólida), para el modelo de fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, homogéneo. Las partes b) y c) muestran los perfiles de la fracción de partículas no enlazadas, $\chi_0(z)$ y la longitud promedio de cadenas $m(z)$.

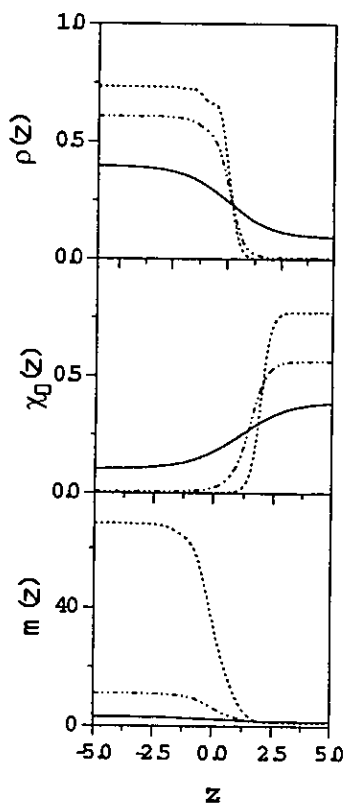


Figura 2 Perfil de densidad a lo largo de la interfase, $\rho(z)$, a las temperaturas: $T^* = 1.45$ (línea punteada), $T^* = 1.90$ (línea de puntos y guiones) y $T^* = 2.35$ (línea sólida), para el modelo de fluido fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, homogéneo. Las partes b) y c) muestran los perfiles de la fracción de partículas no enlazadas, $\chi_0(z)$ y la longitud promedio de cadenas $m(z)$.

donde z_0 se determina de la ecuación $\rho(z_0) = (\rho_l + \rho_g)/2$.

Primero presentamos los resultados para el modelo de asociación débil, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, que se muestran en la figura 6.1. En la primera parte de esta figura se muestra la evolución del perfil de densidad a lo largo de la interfase con la temperatura. En la segunda y tercera partes se muestra la fracción de monómeros y la longitud promedio de cadena, respectivamente, para los mismo casos.

En la figura 6.2 se muestran resultados similares pero para el modelo de asociación fuerte, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$. Los resultados de la tensión superficial y del ancho de la interfase para diferentes temperaturas se muestran en la Tabla 6.1

En el caso del fluido débilmente asociativo la interfase es delgada a bajas temperaturas porque el perfil de densidad cambia muy abruptamente. A la temperatura más baja estudiada aquí, observamos fluctuaciones en el perfil de densidad cercano a la interfase sobre la escala del líquido lo que refleja una rugosidad en la superficie. A temperaturas más altas este comportamiento no se observa. La fase líquida se caracteriza por una fracción de monómeros muy pequeña si la temperatura es baja. En el máximo valor de la temperatura la fracción de monómeros en la fase líquida es la más alta y se invierte en la fase de vapor. La fase de vapor está compuesta principalmente de monómeros en el intervalo de temperaturas estudiado. Esto también se puede observar en el perfil que describe la evolución de la longitud promedio de cadenas, $m(z)$. Este valor es muy sensible a los cambios en la temperatura. Para el valor más bajo de la temperatura, $T^* = 0.9$, en la rama correspondiente al líquido, el valor de la longitud promedio de cadenas se satura en un valor muy cercano a 8.0. Sin embargo en la región donde el perfil cambia muy abruptamente también la longitud promedio de cadenas decae rápidamente.

Tabla 6.1 Características de la interfase líquido-vapor para el modelo de dos sitios de un fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, (parte superior) y fuertemente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 20$ (parte inferior).

T^*/T_c^*	T^*	ρ_l	ρ_g	γ	L
0.591	0.90	0.8816	0.00056	1.2931	0.7216
0.657	1.00	0.8314	0.00250	0.9575	0.9096
0.756	1.15	0.7440	0.01270	0.5476	1.3811
0.821	1.25	0.6727	0.02940	0.3288	1.9074
0.854	1.30	0.6313	0.04258	0.2371	2.2691
0.887	1.35	0.5847	0.06040	0.1581	2.6910
0.953	1.45	0.4663	0.11988	0.0420	4.5873
0.591	1.45	0.7350	0.00008	0.5405	0.8742
0.652	1.60	0.6950	0.00047	0.4208	0.9794
0.713	1.75	0.6534	0.00193	0.3202	1.1194
0.774	1.90	0.6082	0.00624	0.2317	1.3323
0.855	2.10	0.5358	0.02264	0.1273	1.8524
0.916	2.25	0.4638	0.05241	0.0602	2.6684
0.957	2.35	0.3974	0.09110	0.0243	3.9394

Como un comentario queremos mostrar la idea de una pseudo-superficie divisora de

Gibbs. Sabemos que la localización de la superficie divisora de Gibbs está determinada por el perfil de densidad total, de tal manera que los valores absolutos de la adsorción en ambos lados de la interfase sean iguales. En otras palabras, la superficie divisora de Gibbs proviene de la simetría de adsorciones. Sin embargo, el perfil de monómeros y el perfil de la longitud promedio de cadena no son simétricos. De esta manera se puede introducir una pseudo-superficie divisora de Gibbs de tal manera que la adsorción de monómeros sea igual en ambos lados de un plano. De la misma manera se podría definir otra pseudo-superficie de Gibbs definida por la condición de que el valor integrado del perfil para la longitud promedio de cadena sea igual en ambos lados.

Hay algunas diferencias evidentes en las interfases líquido-vapor de los modelos de asociación fuerte y débil. Primero, podemos notar que la rugosidad de la superficie de líquido es menos pronunciada para bajas temperaturas en el caso de un modelo de asociación fuerte. Por otro lado, la fracción de monómeros a la temperatura más alta es mucho menor en la fase líquida en el modelo de asociación fuerte comparado con el modelo de asociación débil. Aún en la fase de vapor se observa este comportamiento en todas las temperaturas bajo estudio. Con respecto a la longitud promedio de cadena, observemos el modelo de asociación fuerte a la temperatura más baja. El valor que alcanza en la rama de líquido es muy alto, casi un orden de magnitud mayor que el caso de asociación débil, pero decae rápidamente con el incremento de temperatura. De aquí podemos decir que, en general, el efecto de la temperatura en la estructura microscópica de la interfase del modelo de fluido asociativo es relevante.

En cuanto al comportamiento del ancho de la interfase y de la tensión superficial encontramos los siguientes resultados. Los valores de la tensión superficial en ambos modelos de asociación dependen de la temperatura de tal manera que a menor temperatura mayor es la tensión superficial, como se ha reportado para un modelo de Lennard-Jones [20-206]. Para el modelo de asociación débil los valores obtenidos aquí son mayores a los reportados por estos autores. Los efectos de asociación química en este modelo parece que complementan los efectos de la atracción no asociativa entre las partículas del fluido, de tal manera que la densidad de la fase líquida en este modelo es más alta comparándola con el modelo que tiene solo atracción de LJ. Por otro lado, el incremento en la energía de asociación no da mayor densidad en la fase líquida porque la fuerte tendencia a la formación de enlaces prohíbe la tendencia a incrementar la densidad en los alrededores de una partícula del fluido, además de que la saturación de los enlaces prohíbe densidades altas. Al parecer, la coordinación de una partícula dada se pierde de tal manera que los valores de la tensión superficial para el modelo con asociación fuerte son más pequeños que para el modelo con asociación débil en valores similares de T^*/T_c^* . El comportamiento del ancho de la interfase, en cada uno de los modelos, también está determinado por la variación de la densidad a lo largo de la interfase. Mientras mayores son los cambios en la densidad a través de la interfase a una temperatura dada, más angosta es la interfase.

Estos son los resultados generales que hemos obtenido en el estudio de la interfase de modelo de fluido asociativo en el bulto. A continuación se describe el mismo sistema en un poro.

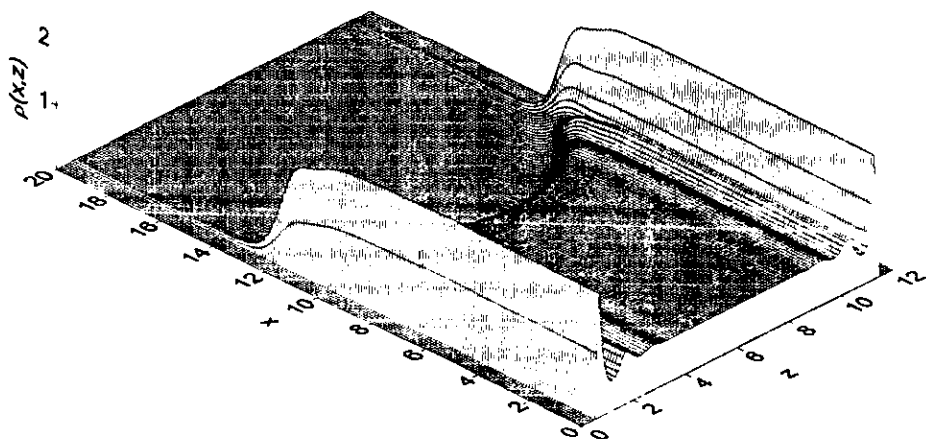


Figura 3 Perfil tridimensional de la distribución de densidad, $\rho(x, z)$ de la interfase "líquido-vapor" de un fluido fuertemente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 20$, confinado en un poro formado por dos superficies sólidas paralelas, $h = 12\sigma$, a una temperatura $T^* = 1.6$ en la transición correspondiente a la condensación capilar, $\Delta\mu = \mu - \mu_{sat} = -0.158kT$ (μ_{sat} es el valor del potencial químico en coexistencia líquido-vapor). En todas las figuras 6.3 a 6.24 la atracción pared-fluido es ϵ_{gs} , $\epsilon = 10$.

6.3 Estudio de la interfase líquido-vapor del fluido asociativo confinado en un poro.

Para discutir los resultados obtenidos de la interfase líquido-vapor de un fluido asociativo confinado en un poro discutimos brevemente el procedimiento que seguimos aquí para obtener el perfil de densidad. Similar al caso anterior, llenamos la primera mitad del poro de longitud $OX = 20\sigma$ con una fase gaseosa y la otra mitad con una fase líquida. Empezamos evaluando los perfiles de densidad unidimensionales, $\rho(z)$, para cada una de las fases gas y líquido coexistentes. El número de partículas inicial en el poro se igualó al promedio aritmético de las cantidades adsorbidas de las fases gaseosa y líquida en el punto de coexistencia. Después de algunas iteraciones el número promedio de partículas en el poro se recalculó y el perfil de densidad se corrió ya sea en la dirección de la fase de gas o de líquido dependiendo de si el número de partículas adsorbidas era mayor o menor que la cantidad inicial. En el caso del fluido en bulto, este procedimiento corresponde a la construcción de la superficie divisora de Gibbs entre las dos fases coexistentes.

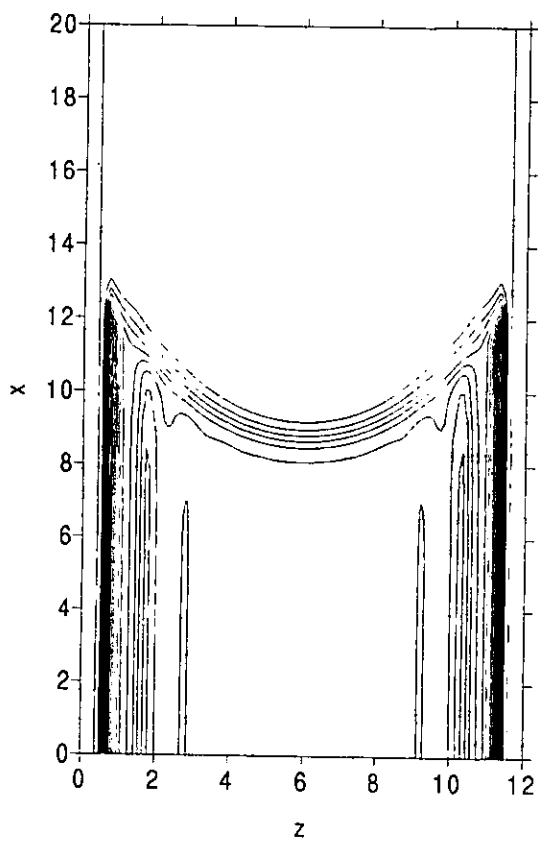


Figura 4 Gráfica de contorno bidimensional correspondiente a la figura 6.3. (El paso de los niveles es de 0.1σ).

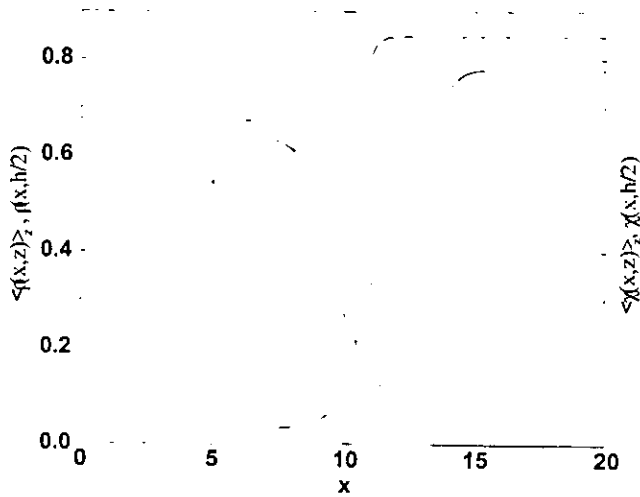


Figura 5 Perfil de densidad promedio sobre el ancho del poro, $\langle \rho(x, z) \rangle_z$, (línea sólida) y perfil de densidad en el centro del poro, $\rho(x, h/2)$, (línea de guiones).

Para ilustrar el procedimiento empezamos el análisis detallado de la interfase entre una fase gaseosa y una fase líquida para un fluido fuertemente asociativo confinado en un poro de ancho $h = 12\sigma$. La interacción pared-fluido la suponemos muy fuerte, $\epsilon_{gs}/\epsilon = 10$. La temperatura crítica del modelo en bulto es alta, $T_c^* \approx 2.5$ y empezamos nuestro análisis a una temperatura baja, $T^* = 1.6$, es decir, $T^*/T_c^* = 0.64$. En las figuras 6.3 y 6.4 presentamos una gráfica de la distribución de la densidad de especies del fluido en todo el poro, $\rho(x, z)$, en la transición de condensación capilar, y una grafica del contorno bidimensional correspondiente a esa distribución de densidad.

Estas dos figuras muestran claramente una gran diferencia en las densidades de ambas fases. cerca de las paredes del poro se muestra una estructura de formación de capas de líquido. lejos de las paredes del poro se observa una densidad constante en la fase densa. Ambas gráficas muestran una forma de "menisco" de la interfase entre las fases gas y líquido confinadas por las paredes atractivas. Además, las gráficas de contorno dan una idea del ancho de la interfase. Ya que se tienen los perfiles de densidad en todo el poro se pueden calcular algunos promedios. En particular, en la Fig.6.5, mostramos el perfil de densidad de las partículas del fluido en la dirección del eje- x promediado sobre el ancho del poro, $\langle \rho(x, z) \rangle_z$, el cual describe el ancho promedio de la interfase. Este perfil promediado no es monótono en su parte baja debido al aumento de la densidad de gas cercana a las paredes atractivas del poro. En esta misma figura mostramos el perfil de densidad de las partículas del fluido en el centro del poro, $\rho(x, h/2)$. En contraste, este perfil cambia mucho más abruptamente. El decaimiento de la densidad de líquido a gas ocurre en un intervalo muy angosto. El perfil de densidad promedio de la fase líquida alcanza un valor menor en la parte izquierda de la figura, es decir en la fase líquida.

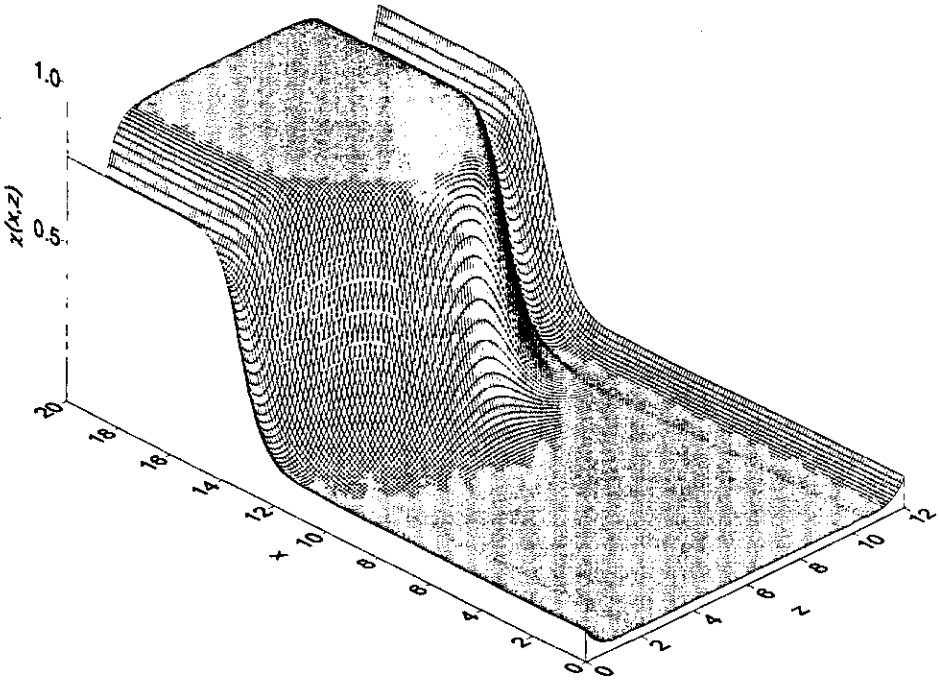


Figura 6 Perfil tridimensional de la la distribución de partículas no enlazadas para el mismo caso de la figura 6.3.

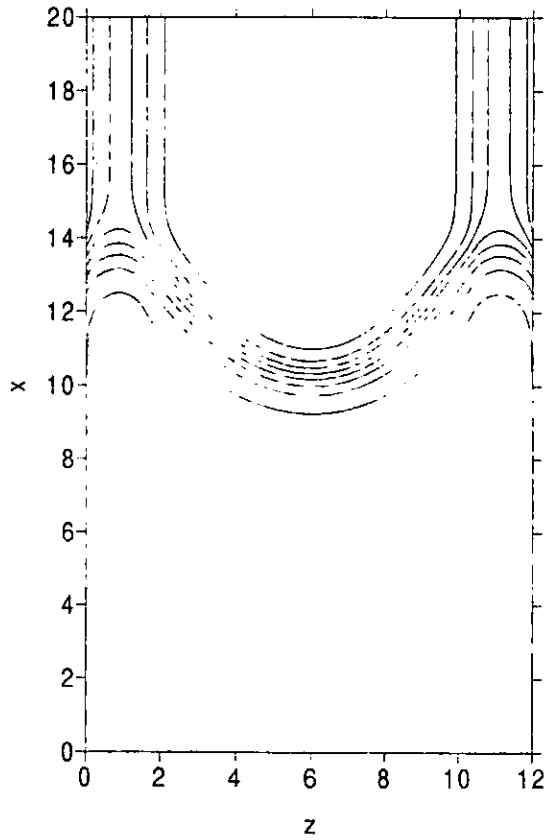


Figura 7 Gráficas de contorno del perfil de la la distribución de partículas no enlazadas similar al caso de la figura 6.4.

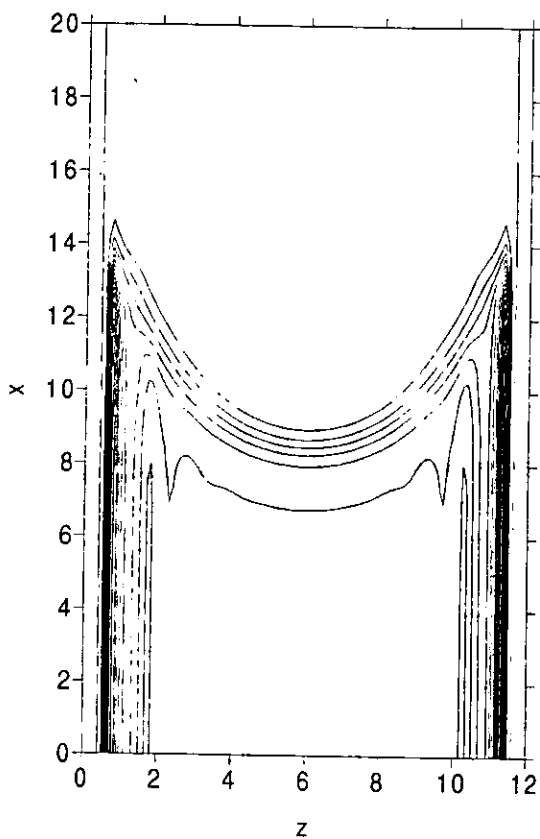


Figura 8 Evolución de la distribución de la densidad de partículas con la temperatura en el poro durante la transición de condensación capilar a $T^* = 1.8$ y $\Delta\mu = -0.139kT$. El modelo del fluido es similar al de la figura 6.3.

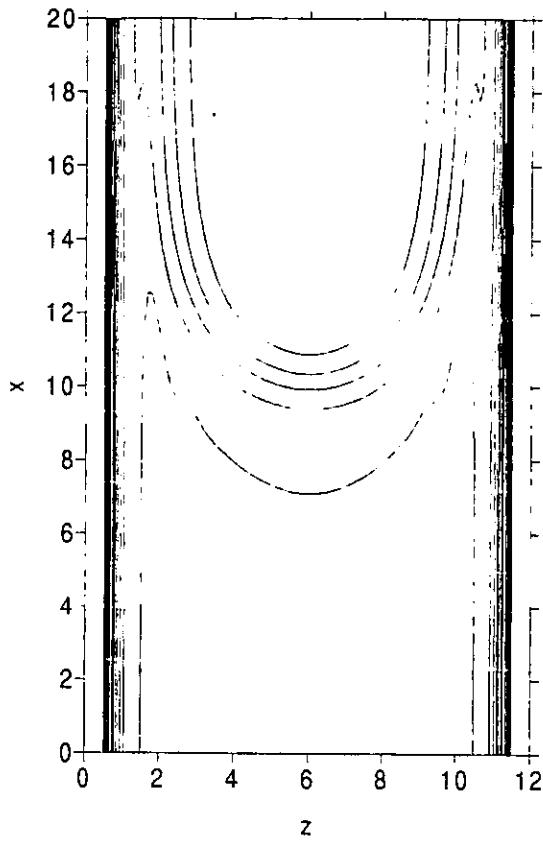


Figura 9 Evolución de la distribución de la densidad de partículas en el poro durante la transición de condensación capilar a $T^* = 2.1$ y $\Delta\mu = -0.0993kT$. El modelo del fluido es similar al de la figura 6.3.

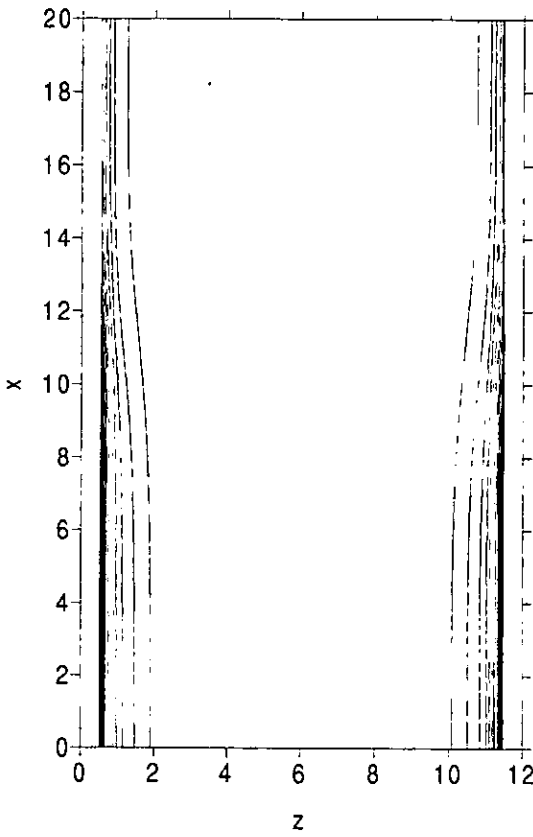


Figura 10 Evolución de la distribución de la densidad de partículas en el poro durante la transición correspondiente a la formación de primera capa a $T^* = 2.1$ y $\Delta\mu = -0.174kT$. El modelo del fluido es similar al de la figura 6.3.

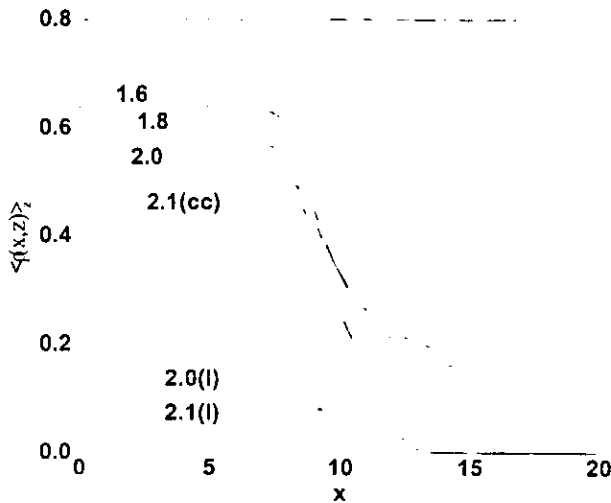


Figura 11 Evolución del perfil de densidad promedio con la temperatura en el poro a $T^* = 1.6$, $\Delta\mu = -0.158kT$; $T^* = 1.8$, $\Delta\mu = -0.139kT$; $T^* = 2.0$, $\Delta\mu = -0.116kT$ (para condensación capilar - cc) y $\Delta\mu = -0.152kT$ (para la formación de primera capa - l) y a $T^* = 2.1$, $\Delta\mu = -0.0983kT$ (cc) y $\Delta\mu = -0.174kT$ (l). El modelo del fluido es similar al de la figura 6.3.

que el perfil de densidad en el centro del poro, $h/2$. Esto refleja la forma de la interfase curvada ("menisco"), de la fase gaseosa al interior de la fase líquida. En la figura 6.5 también mostramos el comportamiento del perfil de densidad de partículas no enlazadas. Una curva es el promedio sobre todo el poro, $\langle \chi(x, z) \rangle_z$, y la otra, es el perfil en el centro del poro, $\chi(x, h/2)$. Observamos que la fase de gas está caracterizada por una fracción alta de partículas no enlazadas, mientras que en la fase de líquido esta fracción es muy pequeña. El ancho de la interfase en términos de la fracción de partículas no enlazadas es, en promedio, más ancho que el definido en términos de la densidad. Si se definiera la pseudo-superficie divisora de Gibbs en términos de la fracción de partículas no enlazadas, se correría a la fase de gas en comparación a la verdadera superficie divisora de Gibbs.

Una visión más completa de la distribución de fracción de partículas no enlazadas en todo el poro, se presenta en las figuras 6.6 y 6.7. Éstas se contruyeron similarmente a las distribuciones de densidad dadas en las figs 6.3 y 6.4. La fase de gas lejos de las paredes del poro está caracterizada por una fracción casi constante de especies no enlazadas. La fracción de partículas no enlazadas cae suavemente a lo largo de la interfase hacia el lado de la fase líquida. Sólo muy cerca a las paredes del poro la distribución de partículas no enlazadas refleja los efectos de formación de capas.

En las figuras 6.8 a 6.13 se describe la evolución con la temperatura de la interfase entre las dos fases del fluido fuertemente asociativo adsorbido en el mismo poro ($h = 12\sigma$, $\epsilon_{gs}/\epsilon = 10$). La primera característica de estas figuras es que la parte superior del diagrama de la fase

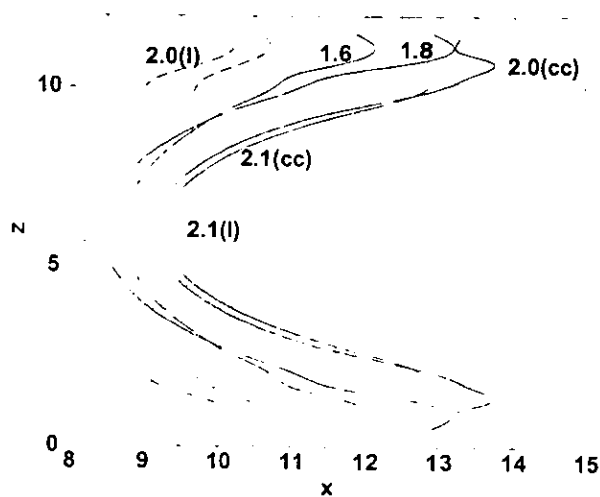


Figura 12 Evolución de la "longitud de la interfase" con la temperatura para las mismas temperaturas que en la figura 6.11.

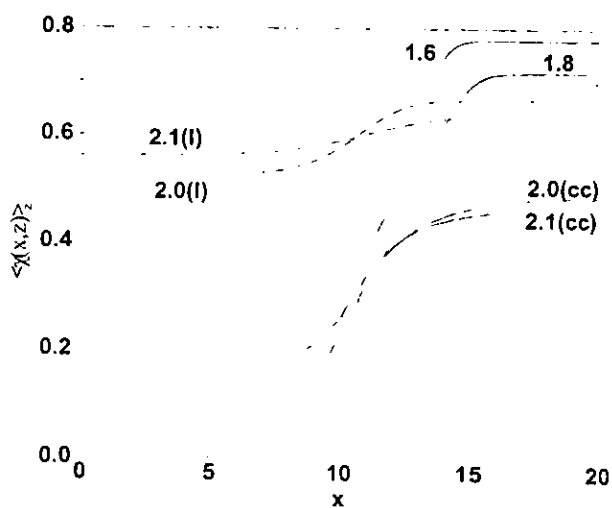


Figura 13 Evolución del perfil de la fracción de partículas no enlazadas para las mismas temperaturas que en la figura 6.11.

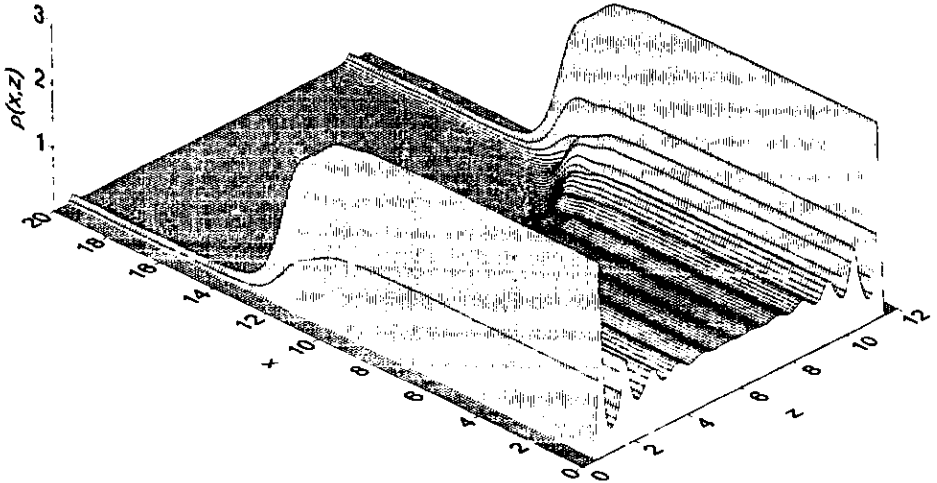


Figura 14 Perfil tridimensional de la distribución de densidad, $\rho(x, z)$ de la interfase "líquido-vapor" de un fluido débilmente asociativo, $\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$, confinado en un poro formado por dos superficies sólidas paralelas, $h = 12\sigma$, a una temperatura $T^* = 1.0$ y $\Delta\mu = -0.264kT$.

confinada líquido-vapor se divide en dos ramas, una para la transición de formación de primera capa y la segunda para la condensación capilar en todo el poro. En la figura 6.8 presentamos un ejemplo de la interfase únicamente para condensación capilar a una temperatura $T^* = 1.8$. y un ejemplo de las interfasas correspondientes a la condensación capilar y a la transición de formación de primera capa a una temperatura más alta, $T^* = 2.1$, se muestra en las figuras 6.9 y 6.10, respectivamente. La comparación visual de las gráficas de contorno dadas en las figuras 6.8 y 6.9 muestra que el ancho de la interfase esencialmente incrementa con el incremento de la temperatura, mientras que la discontinuidad en la densidad, que acompaña a la condensación capilar es más pequeña a temperaturas más altas. Además, se observa que con el incremento de la temperatura la región a la cual las paredes del poro influyen la densidad, esencialmente ocupa el ancho del poro y se extiende a lo largo del eje- x . La gráfica de contorno que describe la interfase durante la transición de formación de primera capa en el poro, muestra una variación suave en la densidad a lo largo del eje- x y en efecto la interfase es muy ancha (figura 6.10).

Una visión más cuantitativa en la evolución de la interfase con la temperatura discutida en las figuras previas se muestra en las figuras 6.11 a 6.13. La primera figura, 6.11, muestra los cambios con la temperatura de los perfiles de densidad promedio a lo largo del poro durante

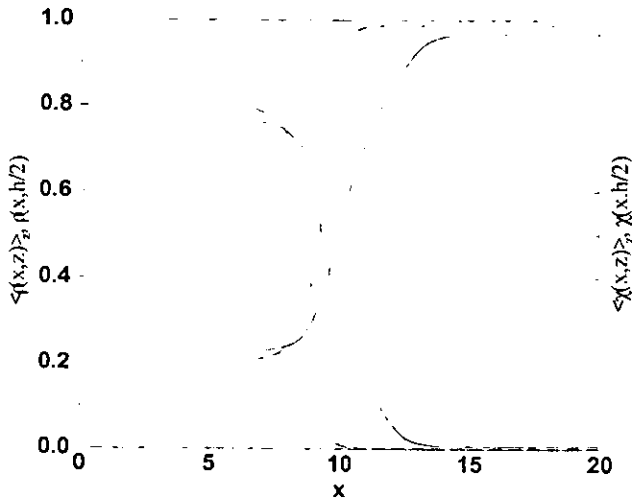


Figura 15 Perfil de densidad promedio sobre el ancho del poro, $\langle \rho(x, z) \rangle_z$ durante la transición capilar (línea sólida) y perfil de densidad en el centro del poro, $\rho(x, h/2)$ en $x/\sigma = 0$ (línea de guiones). También se muestra la fracción de partículas no enlazadas promedio sobre el ancho del poro $\langle \chi(x, z) \rangle_z$ (línea sólida) y en el centro del poro $\chi(x, h/2)$ en $x = 20\sigma$ (línea de guiones).

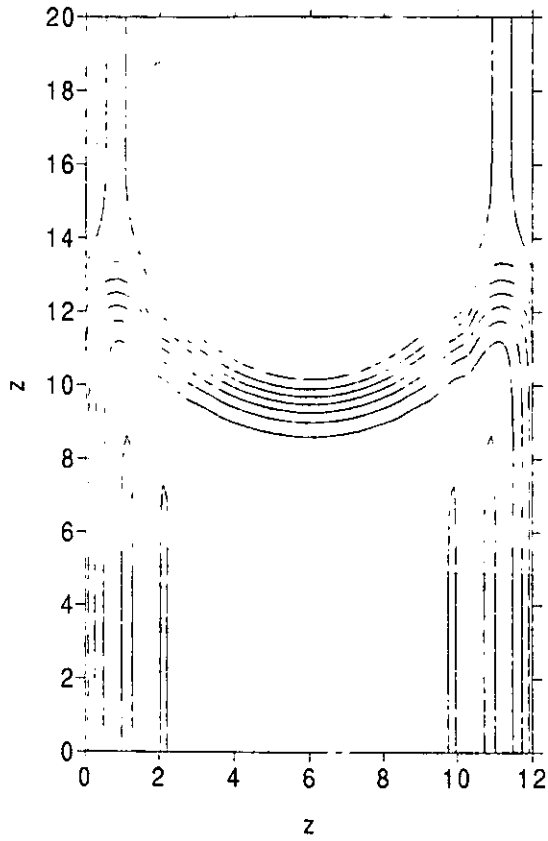


Figura 16 Gráfica de contorno que describe la distribución de la fracción de partículas no enlazadas durante la transición de la figura 6.14.

las transiciones de condensación capilar y de formación de primera capa. El comportamiento de los perfiles correspondientes a la fase de equilibrio en la condensación capilar son muy transparentes. El cambio en la densidad entre las fases coexistentes decrece cuando incrementa la temperatura; lo mismo sucede con el ancho de la interfase. Observamos que a $T^* = 2.1$ el sistema es muy cercano a la temperatura crítica de la transición de formación de primera capa en este poro, así que al parecer el punto triple de temperatura a la cual las ramas de las transiciones de formación de primera capa y de condensación capilar se juntan una con otra están entre $T^* = 1.8$ y $T^* = 2.0$.

Por lo que respecta a la característica cuantitativa de la interfase, queremos mostrar una visión más transparente. Una interfase se puede describir por su área superficial, la cual depende del tipo de transición (condensación capilar o formación de primera capa) sobre el ancho del poro, también de otros parámetros del modelo y del estado termodinámico y, particularmente, de la interacción pared-fluido. Hemos encontrado que una visión conveniente en el valor del área superficial de la interfase se puede obtener por la *longitud* de la interfase, l , la cual se puede discutir con respecto al ancho del poro a diferentes estados termodinámicos. La longitud de la interfase se introduce como la proyección de la interfase sobre el plano imaginario en el que $\rho = (\rho_l + \rho_g)/2$, es decir, donde los valores para las densidades de líquido adsorbido y de gas adsorbido coinciden con los valores para una densidad promedio en el centro del poro, tan lejos de la superficie divisora de Gibbs como sea posible debido a razones técnicas. Sin embargo, la región de volumen excluido, o en otras palabras, la vecindades de las paredes del poro donde el perfil de densidad se hace cero, ($\approx z_0$), se excluyen en el cálculo de l .

Un ejemplo de los resultados de tal análisis se muestra en la Fig 6.12. Las curvas en esta figura describen la dependencia con la temperatura del área interfacial en términos de la "longitud" de la interfase, l . Observamos que los valores de l que describen la transición de formación de primera capa, no difieren mucho de un valor nominal del ancho del poro, h . Los valores para la longitud de la interfase que hemos obtenido correspondientes a las transiciones de formación de primera capa son, $l(T^* = 2.0) = 12.21\sigma$ and $l(T^* = 2.1) = 11.91\sigma$. Valores más bajos para l , junto con una interfase más angosta ocurren para una temperatura $T^* = 2.1$ la cual es más cercana a la temperatura crítica de la transición de formación de primera capa. Estos valores muestran una tendencia de ensanchamiento del área interfacial cuando el sistema tiende a una temperatura crítica relevante. Además, si se comparan los valores obtenidos para l con el ancho del poro "efectivo", es decir, $h^* = h - 2 \times z_0 = 10.92\sigma$, se puede ver que la longitud de la interfase en la transición de formación de primera capa es justo ligeramente más grande que h^* . En otras palabras la curvatura de la interfase debido a la transición de primera capa no contribuye mucho al área interfacial de la interfase.

El comportamiento de la longitud de la interfase en la transición de condensación capilar a diferentes temperaturas se puede estimar visualmente de la figura 6.12 mostrada por curvas sólidas. La longitud máxima se observa en $T^* = 2.0$, $l(T^* = 2.0) = 16.16\sigma$, ambas a temperaturas más bajas y temperaturas más altas, la longitud es menor. $l(T^* = 2.1) = 14.32\sigma$, $l(T^* = 1.6) = 13.89\sigma$, $l(T^* = 1.8) = 15.88\sigma$. Este comportamiento se puede entender fácilmente. En $T^* = 2.0$ la primera transición correspondiente a la formación de primera capa contribuye en la longitud de la interfase tanto que hay una fuerte tendencia para la formación de una segunda capa más densa, mientras que en $T^* = 2.1$ la contribución de la primera capa en la longitud de la interfase es más pequeña (ver figura 6.11), y generalmente la distribución de la densidad cercana a las paredes del poro es mucho más suave en comparación a $T^* = 2.0$. Por

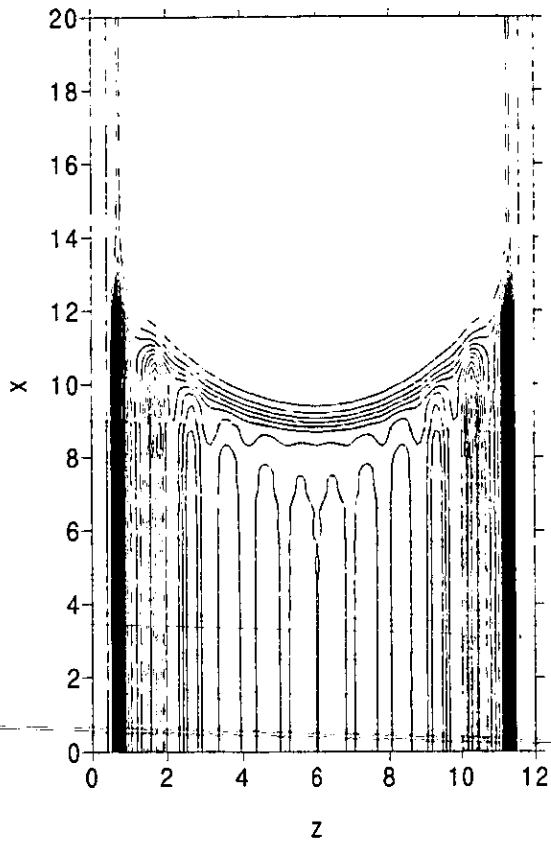


Figura 17 Evolución con la temperatura de la distribución de la densidad para el modelo débilmente asociativo considerado en la figura 6.14 a $T^* = 1.0$ y $\Delta\mu = -0.264kT$.

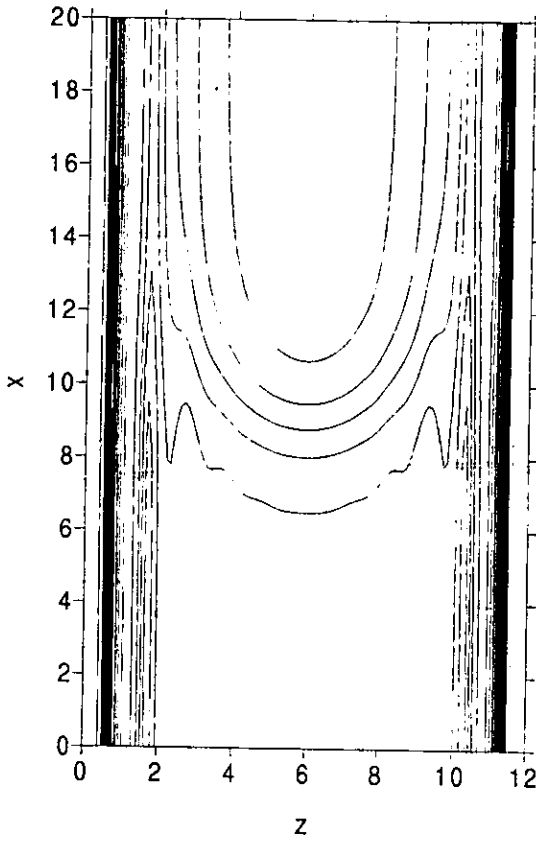


Figura 18 Evolución con la temperatura de la distribución de la densidad para el modelo débilmente asociativo considerado en la figura 6.14 a $T^* = 1.35$ y $\Delta\mu = -0.145kT$.

otro lado, el incremento de l con el incremento de T^* de 1.6 a 1.8 se puede atribuir al crecimiento de la densidad en la primera capa de un fluido adsorbido sobre las paredes del poro, antes de que la transición de formación de primera capa ocurra en el sistema. En la figura 6.13 presentamos el perfil de densidad promedio para la distribución de partículas no enlazadas a lo largo del poro en la transición de formación de primera capa y en la condensación capilar. La transición de primera capa se caracteriza por pequeños cambios de la fracción de monómeros debido a cambios pequeños de la densidad promedio, en contraste a cambios mayores que ocurren durante la condensación capilar en el poro. Los cambios en la densidad durante las transiciones gobiernan los cambios en la fracción de partículas no enlazadas, como es de esperarse.

6.3.1 Efectos de energía de asociación sobre las propiedades de la interfase.

Para discutir los efectos de la fuerza entre los enlaces sobre las interfaces, investigamos un modelo de fluido débilmente asociativo ($\varepsilon_{as}/\varepsilon = 8$) en el mismo poro. Primero nos enfocamos sobre el comportamiento del modelo en $T^* = 1.0$, es decir, $T^*/T_c^* \approx 0.66$, el cual es compatible al caso estudiado en la figura 6.3. Sin embargo, el complemento de la asociación a la atracción LJ es esencialmente menor en el modelo de fluido con asociación débil que en el modelo de fluido con asociación fuerte. La primera conclusión se obtiene de la inspección de la distribución de densidad que se muestra en la figura 6.14, donde se observa que la fase líquida es mucho más estructurada (muchas más capas) que en el caso de un fluido con asociación fuerte. Esto se debe a la débil asociación y al mayor efecto del campo adsorbente a bajas temperaturas. La figura 6.15 se puede comparar con la figura 6.5. Aquí se muestran los perfiles $\langle \rho(x, z) \rangle_z$ y $\rho(x, h/2)$, junto con los perfiles de las fracciones de las partículas no enlazadas, $\langle \chi(x, z) \rangle_z$ y $\chi(x, h/2)$. Las características de estas curvas son similares a las curvas graficadas en la figura 6.5. Los perfiles promediados sobre el ancho del poro son "más difusos" y también observamos que la posición de la superficie de Gibbs, introducida por la densidad local, no coincide con la posición de la pseudo-superficie divisora que se podría definir por la fracción de partículas no enlazadas. La última se correría hacia la fase gaseosa, comparada con la superficie de Gibbs. La figura 6.16 muestra el mapa de contorno de la fracción de partículas no enlazadas a lo largo de la interfase líquido-vapor mostrada en la figura 6.14. Comparando esta figura con la figura 6.17 observamos una estructura de capas más pronunciada como resultado del modelo de fluido con asociación débil en un mapa de contorno más rico. La estructura multicapas de la densidad local de la figura 6.14 se transmite al comportamiento de la fracción de especies no enlazadas. Como resultado obtenemos una estructura ondulatoria de $\chi(x, z)$ especialmente en la región cercana a las paredes del poro.

Las figuras 6.17 y 6.18 muestran la dependencia con la temperatura de la distribución de la densidad en el modelo de fluido con asociación débil durante la transición de condensación capilar. Graficamos los resultados para dos temperaturas, $T^* = 1$ (figura 6.17) y $T^* = 1.35$ (figura 6.18). La última temperatura es cercana a la temperatura crítica. A temperatura más baja la interfase es visiblemente más angosta que a temperatura más alta, donde es más difusa. También a temperatura más baja hay una estructura multicapas bien establecida de la fase adsorbida del fluido como se observa. El mapa de contorno de la figura 6.17, corresponde al perfil tridimensional de la figura 6.14. La figura 6.19 da lugar a la misma información que las figuras 6.11 y 6.13. Los perfiles promediados $\langle \rho(x, z) \rangle_z$ y $\langle \chi(x, z) \rangle_z$ a lo largo de la interfase líquido-vapor para el fluido bajo estudio se muestran en la figura 6.19. Todos los perfiles de densidad graficados $\langle \rho(x, z) \rangle_z$ intersectan casi en el mismo punto. Esta es

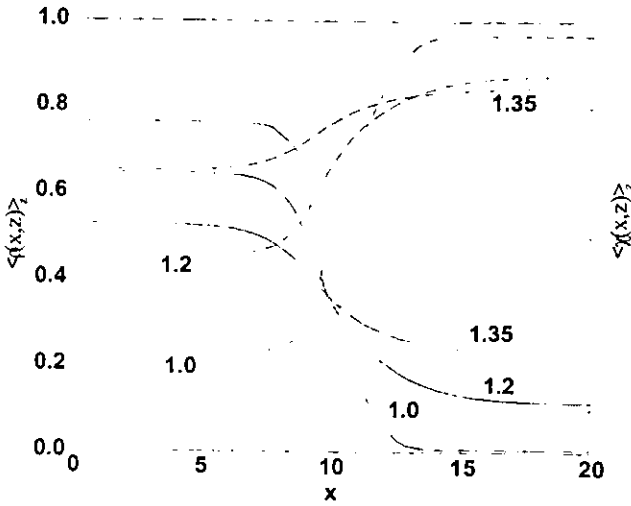


Figura 19 Lo mismo que en la figura 6.11 pero para un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, confinado en un poro de ancho $h = 12\sigma$. Los valores de las temperaturas se muestran sobre las líneas, y los valores de $\Delta\mu$ son: para $T^* = 1.0$, $\Delta\mu = -0.264kT$; $T^* = 1.2$, $\Delta\mu = -0.210kT$ y $T^* = 1.35$, $\Delta\mu = -0.145kT$.

una manifestación clara de la estabilidad de la posición de la superficie divisora de Gibbs con respecto a los cambios en la temperatura, en contraste a los perfiles mostrados en la figura 6.11. Sin embargo, en este modelo no observamos ninguna transición de formación de capas. La superficie divisora de Gibbs no muestra características similares y su posición se corre con la temperatura.

La forma de la superficie divisora de Gibbs se ilustra en la figura 6.20. Su longitud cambia como sigue $l(T^* = 1.0) = 14.17\sigma$, $l(T^* = 1.2) = 17.45\sigma$ y $l(T^* = 1.35) = 13.70\sigma$. La interpretación de estos cambios es similar al caso del modelo de fluido con asociación fuerte (fig 6.12). aparte del hecho de que en el modelo de fluido con asociación débil la transición de formación de capas no se observa a las temperaturas consideradas aquí. El efecto del incremento de la longitud interfacial con el incremento de la temperatura de $T^* = 1.0$ a $T^* = 1.2$ se puede asociar con las contribuciones predominantes de la interacción pared-fluido y al comportamiento de los perfiles en la primera capa adsorbida.

Ahora nos enfocamos a la dependencia de la forma de la interfase y sus propiedades dependiendo del ancho del poro. Consideramos poros cuyo ancho es igual a $h = 6\sigma; 8\sigma; 12\sigma$ y 20σ . En las figuras 6.21 y 6.22 mostramos los resultados correspondientes al efecto de tamaño de poro para el modelo del fluido con asociación fuerte mientras que en las figuras 6.23 y 6.24 se muestra un conjunto similar de resultados para el modelo del fluido con asociación débil. En el caso de poro ancho $h = 20\sigma$, nuestros cálculos se llevaron a cabo para un sistema cuyo tamaño a lo largo del eje- x se incrementa por un factor de 10, con respecto al tamaño original.

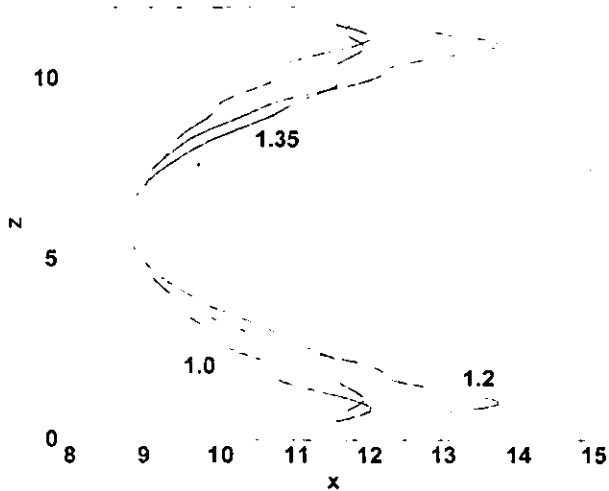


Figura 20 Lo mismo que en la figura 6.12 pero para un fluido débilmente asociativo, $\epsilon_{as}/\epsilon = 8$, para los mismos valores de $\Delta\mu$ de la figura 6.19

En particular todos los resultados presentados en la figura 6.23 se obtuvieron para $T^* = 1.8$ ($T^*/T_c^* \approx 0.74$) es decir, a las condiciones cuando ocurre únicamente la transición de condensación capilar. El perfil de densidad promedio en el poro con diferentes anchuras exhibe las siguientes características (figura 6.21). A una temperatura fija e incrementando el ancho del poro de $h = 8\sigma$ a $h = 12\sigma$ y después a $h = 20\sigma$, lo que sucede es que los sistemas se localizan a diferentes escalas de temperaturas con respecto a la temperatura crítica de la condensación capilar, de tal forma que el modelo confinado en el poro más angosto $h = 8\sigma$, es el más cercano a la temperatura crítica de superficie. Consecuentemente, el cambio de la densidad durante la transición es más pequeña en el poro $h = 8\sigma$ y más grande en el poro $h = 20$.

La forma más difusa del perfil de densidad líquido-vapor promediado en la fase gaseosa para poros más anchos se puede explicar considerando el cambio de la superficie divisora mostrada en la figura 6.22, en donde se muestra la forma de la superficie divisora para poros de diferente anchura. Podemos ver que la longitud de la fase incrementa debido a los cambios del comportamiento del adsorbato cercano a las paredes del poro. Para poros anchos la curvatura de la interfase en las vecindades cercanas a la pared incrementa suavemente y ligeramente conforme incrementa el ancho del poro. Al parecer la formación de las capas adyacentes a las paredes del poro cambia *vía la formación de cadenas*, ya que la fracción promedio de partículas no enlazadas es baja en la región de la fase gaseosa y exhibe el comportamiento más suave en el poro de ancho $h = 20\sigma$. Para todos los poros estudiados, la curvatura de la interfase en el centro del poro es muy baja, la superficie divisora es más plana para los poros más anchos sobre una región más ancha. En efecto, para el poro más ancho $h = 20\sigma$ hemos observado el principio de la formación de casi una interfase "plana" en el centro del poro. El "aplanamiento"

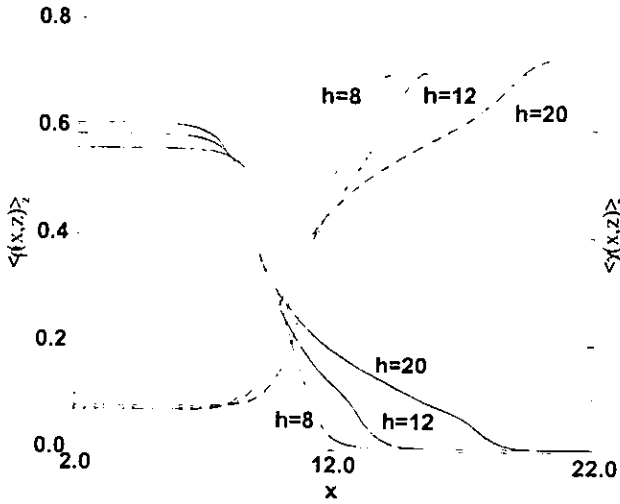


Figura 21 Dependencia sobre el ancho del poro del perfil de densidad promedio y del perfil de las partículas no enlazadas para el modelo de fluido fuertemente asociativo a $T^* = 1.8$. Los valores de $\Delta\mu$ para valores de h son: $h = 6\sigma$, $\Delta\mu = -0.201kT$; $h = 12\sigma$, $\Delta\mu = -0.139kT$; y $h = 20\sigma$, $\Delta\mu = -0.125kT$.

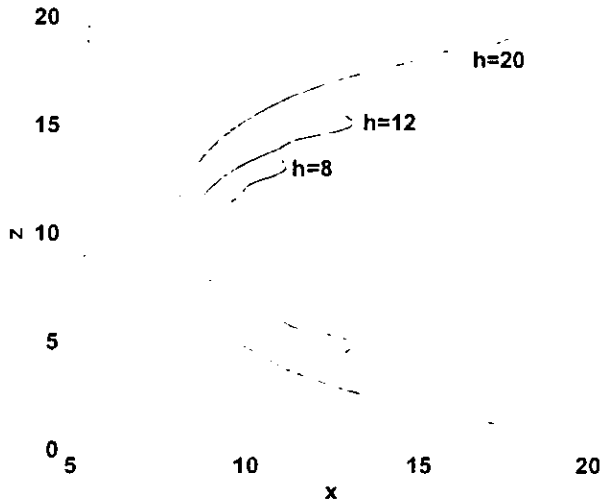


Figura 22 Cambios en la "longitud" de la interfase sobre el ancho del poro para los mismos valores de $\Delta\mu$ que en la figura 6.21.

de la interfase cerca del centro del poro puede atribuirse a que el fuerte efecto de los enlaces entre las partículas del fluido vence el efecto que proviene de las paredes del poro a distancias grandes.

La longitud de la superficie de la interfase en cada uno de los poros de este estudio es como sigue: $l(h = 8\sigma) = 876\sigma$, $l(h = 12\sigma) = 15.88\sigma$, y $l(h = 20\sigma) = 30.03\sigma$; la longitud relativa de la interfase con respecto al ancho efectivo del poro, l/h^* , incrementa de 1.27 a 1.46 y después a 1.59 conforme el ancho del poro cambia de 8σ a 12σ y después a 20σ .

En el caso de un modelo de fluido con asociación débil a $T^* = 1.2$ ($T^*/T_c^* \approx 0.8$) en los poros de $h = 6\sigma$, $h = 12\sigma$ y $h = 20\sigma$ observamos algunos efectos que no se observaron para el caso de modelo de fluido con asociación fuerte. En la figura 6.23 presentamos los perfiles de densidad promedio calculados de la misma forma que los mostrados en la figura 6.21. En comparación a los perfiles mostrados en la figura 6.21, la forma en que cae la densidad del lado líquido al lado gaseoso es más pequeña en magnitud en este sistema, debido a una temperatura relativa más alta a la cual estudiamos el modelo de fluido con asociación débil. Al considerar una temperatura relativa mayor esperamos que las correlaciones entre las partículas del fluido así como las correlaciones entre ellas y las paredes del poro se debiliten, en comparación al sistema de fluido fuertemente asociativo mostrado en las figuras 6.21 y 6.22. Esto es así, además, el incremento de la asociación débil a la atracción no asociativa da lugar a una fracción de partículas no enlazadas mayor tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida (ver figuras 6.23 y 6.21 para comparar la fracción de especies no enlazadas en ambos fluidos). La observación más importante, es que la estructura de la interfase es totalmente oscilatoria en el poro angosto ($h = 6\sigma$). En los dos poros más anchos se preserva la estructura ondulatoria únicamente en

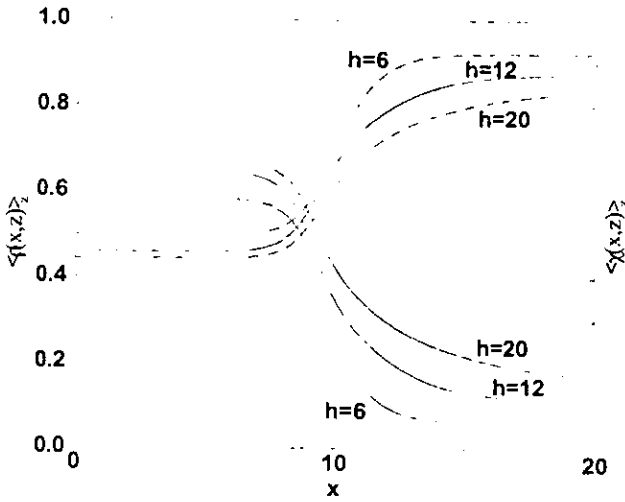


Figura 23 Lo mismo que en la figura 6.21 pero para el modelo de fluido débilmente asociativo a $T^* = 1.2$. Los valores de $\Delta\mu$ son para $h = 6\sigma$, $\Delta\mu = -0.44kT$; $h = 12\sigma$, $\Delta\mu = -0.210kT$; y $h = 20\sigma$, $\Delta\mu = -0.125kT$.

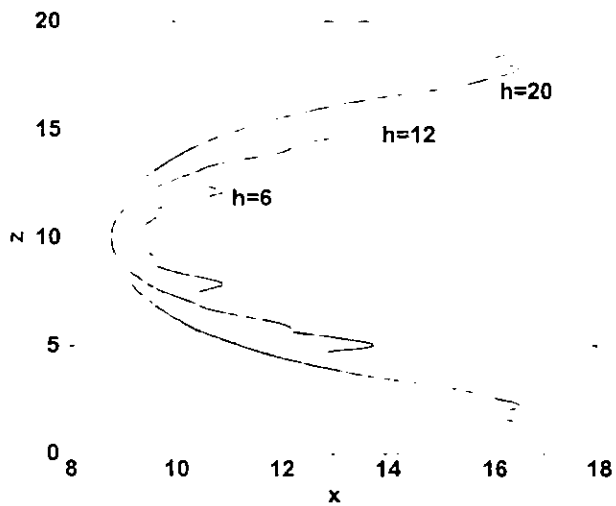


Figura 24 Lo mismo que en la figura 6.22 pero para el modelo de fluido débilmente asociativo a $T^* = 1.2$. Los valores de $\Delta\mu$ son para $h = 6\sigma$, $\Delta\mu = -0.44kT$; $h = 12\sigma$, $\Delta\mu = -0.210kT$; y $h = 20\sigma$, $\Delta\mu = -0.125kT$.

las vecindades de las paredes del poro (figura 6.24) y es más suave a grandes distancias de las paredes del poro. Sin embargo, no observamos ninguna formación de planicidad en la interfase aún en el caso del poro más ancho, $h = 20\sigma$. Al parecer la atracción pared-fluido domina la formación de la interfase y la ausencia de enlaces da lugar a una correlación más débil entre las partículas del fluido de tal forma que no se forma una verdadera fase líquido-vapor aún cerca del centro del poro. Consecuentemente, los valores para la longitud de la interfase son mayores para el modelo de fluido con asociación débil aún a temperaturas más altas en comparación al modelo de fluido con asociación fuerte bajo confinamiento. Las longitudes de la interfase para el fluido débilmente asociativo son iguales a $l(h = 6\sigma) = 7.11\sigma$, $l(h = 12\sigma) = 17.45\sigma$, y $l(h = 20\sigma) = 34.1\sigma$. Estos valores son mayores en unidades relativas, l/h , en comparación al modelo de fluido fuertemente asociativo.

El último aspecto que consideramos es el papel que juega la interacción pared-fluido. En las figuras 6.25 y 6.26 se grafican los perfiles de densidad para el modelo con asociación fuerte pero en un poro de paredes paralelas que ejercen un potencial pared-fluido más débil que el sistema estudiado, esto es para $\epsilon_{gs}/\epsilon = 6$. El ancho del poro es $h = 12\sigma$ y la temperatura es $T^* = 1.6$. En contraste a todas las situaciones consideradas anteriormente observamos que la interfase líquido-vapor es casi completamente plana. La longitud de la interfase es igual a $l = 11.44\sigma$. El perfil $\rho(x, z)$ exhibe una forma no uniforme debido a la transición de formación de primera capa en las paredes del poro, y es completamente plano en el interior del poro $4\sigma < z < 8\sigma$. La figura 6.26 muestra los perfiles $\langle \rho(x, z) \rangle_z$ y $\langle \chi(x, z) \rangle_z$ para el mismo sistema. Como antes la pseudo-superficie divisora para la fracción de partículas no enlazadas se corre hacia la fase gaseosa.

También reportamos los resultados para el modelo de fluido débilmente asociativo en un poro con paredes duras. La figura 6.27 muestra la gráfica tridimensional de distribución de densidad para el modelo de fluido fuertemente asociativo en el poro de $h = 12\sigma$ a $T^* = 1.8$. El único fenómeno observado aquí es la evaporación capilar, no la condensación capilar, es decir, ocurre a valores del potencial químico mayor que los valores correspondientes a la coexistencia líquido-vapor en un sistema en bulto. Las partículas de la fase fluida se rehusan a tocar las paredes, entonces observamos un decaimiento del perfil de densidad en la vecindad de las paredes. La forma del menisco es opuesta a la observada en el caso del sistema con paredes fuertemente atractivas. El fluido baja la densidad de la fase líquida gradualmente sobre una parte ancha del poro. Casi no hay estructura en la condensación. El perfil promedio de las partículas y la fracción de partículas no enlazadas se muestra en la figura 6.28. La fase líquida predominantemente consiste de especies enlazadas, mientras que el vapor contiene una gran fracción de partículas libres. El perfil de densidad promedio cae muy suave hasta que alcanza la densidad de vapor.

6.4 Conclusiones particulares.

En este capítulo estudiamos los perfiles de densidad ilustrando el equilibrio entre dos fases coexistentes de un fluido asociativo adsorbido en un poro formado por dos caras paralelas. Evaluamos y discutimos los cambios en la forma del micromenisco entre diferentes fases que ocurren con los cambios de los parámetros que caracterizan el potencial de las paredes del poro. Se demostró que las propiedades de la interfase entre las fases de gas y líquido dependen fuertemente de la asociación molecular. En particular se demostró que el incremento en la

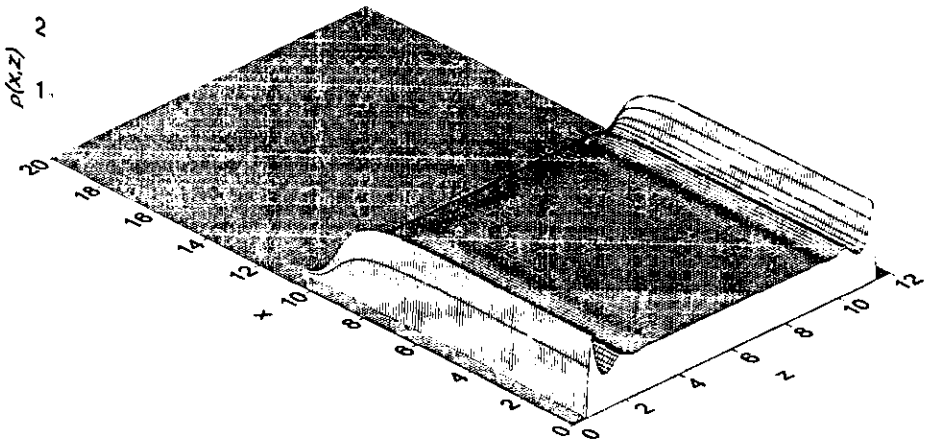


Figura 25 Características de la interfase similar a la figura 6.3 para un fluido fuertemente asociativo ($\varepsilon_{us}/\varepsilon = 20$, $h = 12\sigma$, $T^* = 1.6$ y $\Delta\mu = -0.304kT$) bajo las condiciones de la atracción pared-fluido $\varepsilon_{gs}/\varepsilon = 6$.

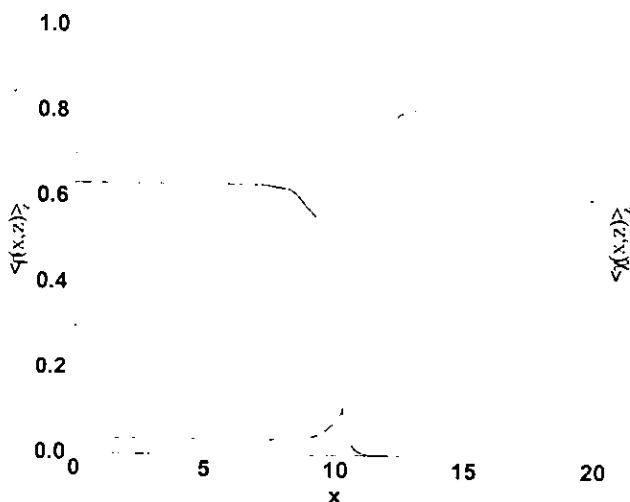


Figura 26 Perfiles de densidad, $\langle \rho(x, z) \rangle_z$, y de la fracción de partículas no enlazadas, $\langle \chi(x, z) \rangle_z$, promedios sobre el ancho del poro, a través de la interfase para el mismo modelo de la figura 6.25.

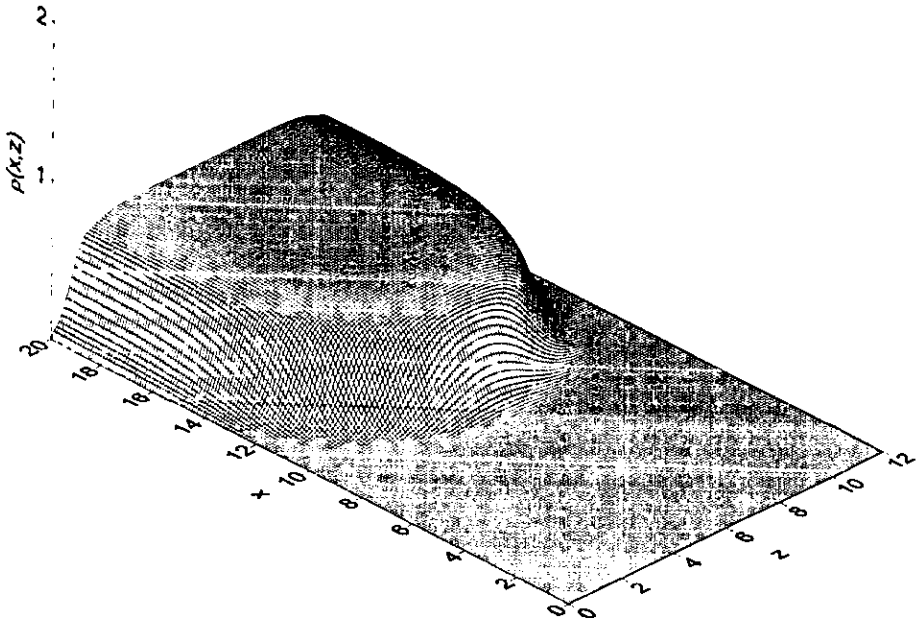


Figura 27 Característica de la interfase de "secado" (drying) para el modelo del fluido fuertemente asociativo a $T^* = 1.8$ $\Delta\mu = +0.0722kT$ confinado en un poro de paredes duras. Las propiedades descritas son como en la figura 6.25.

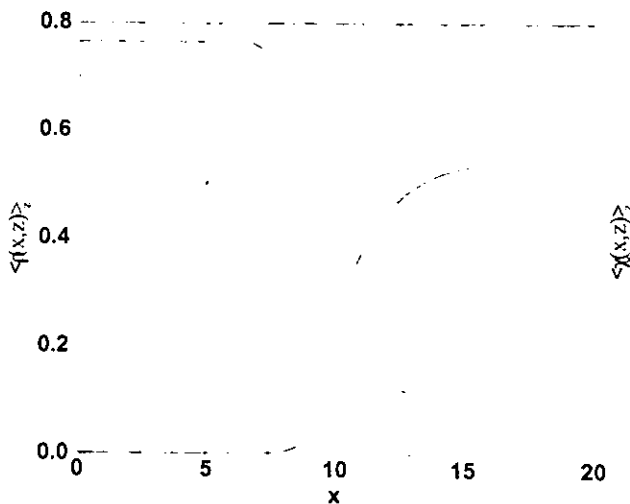


Figura 28 Perfiles de densidad promedio y de la fracción de partículas no enlazadas para el mismo caso de la figura 6.26

energía de asociación da lugar a efectos similares conforme se incrementa el potencial pared-fluido. Así, en el caso de energía de asociación baja el sistema exhibe una tendencia a formar transiciones de formación de capas comparado con el sistema caracterizado por una asociación fuerte. El sistema de asociación débil exhibe la presencia de capas condensadas parcialmente adyacentes a las paredes del poro aún en el lado del poro correspondiente a la fase gaseosa.

También estudiamos los efectos de la temperatura y el ancho del poro sobre la presencia de la interfase en sistemas con asociación fuerte y débil. Una evidencia clara que se encontró es que la "longitud" de la interfase depende fuertemente de la tendencia del sistema a exhibir transición de formación de capas (en ambos modelos del fluido asociativo, fuerte y débil).

Capítulo 7

RESUMEN, CONCLUSIONES GENERALES Y ALGUNAS PERSPECTIVAS DE DESARROLLO.

En esta tesis hemos investigado en detalle el comportamiento de fluidos asociativos no homogéneos en el marco de la teoría de funcionales de la densidad. La teoría es válida para un conjunto de modelos de fluidos asociativos que permiten la formación de especies del tipo dímeros, cadenas, y también de una red de enlaces. Sin embargo, en la mayor parte del trabajo, tomamos un modelo de asociación que promueve la formación de cadenas flexibles para analizar la influencia de las fuerzas de asociación en la termodinámica, estructura, y particularmente en el comportamiento de fase de dicho modelo. Por otra parte, la metodología de trabajo es válida para fluidos asociativos bajo diferente tipo de confinamiento. En particular, analizamos el fluido en contacto con sustratos (superficie del sólido) y confinados en poros de geometría simple, tales como poros cilíndricos y poros formados por dos sustratos paralelos. En este último caso, incluimos el desarrollo teórico y un conjunto de resultados para el caso de un poro con heterogeneidad energética de confinamiento. Incluimos también, el análisis de la interfase líquido-vapor de fluidos asociativos en bulto y confinados en poros formados por dos sustratos paralelos.

Hemos profundizado en el estudio del comportamiento de fase de estos sistemas. Las conclusiones generales de nuestra investigación en forma breve son:

1) La presencia de interacciones asociativas entre las partículas en el Hamiltoniano del problema afecta el comportamiento de fase de fluidos no homogéneos, particularmente su efecto se observa en:

- i) los valores críticos de la densidad y la temperatura de las transiciones relevantes,
- ii) el número de transiciones de fase debido al confinamiento y la forma en la cual las transiciones aparecen en los diagramas de fase.

2) La asociación afecta la estructura del fluido no homogéneo de manera sustantiva,

- i) en las cercanías de los sustratos donde compiten los efectos energéticos y entrópicos,
- ii) en la región de interfase líquido-vapor.

3) La asociación afecta otras propiedades, en particular su efecto es importante en el comportamiento de las fuerzas de solvatación entre las superficies del poro.

Estas conclusiones resultan de una metodología teórica que hemos desarrollado y aplicado. Los resultados teóricos sobre la estructura de fluidos asociativos confinados muestran un comportamiento similar al que se reporta en algunos estudios experimentales y en simulaciones por computadora. Por otra parte, el estudio teórico nos permite analizar en detalle las variables que intervienen en un sistema particular para que se den los fenómenos característicos de los fluidos no homogéneos. De estas observaciones, podemos concluir que la teoría permite explicar un gran número de fenómenos claramente. A continuación exponemos más ampliamente estas

conclusiones.

Estudiamos el comportamiento de fase de tres sistemas. El primer caso fue para el estudio del fluido asociativo en presencia de sustratos adsorbentes. En este caso determinamos que cuando el valor de la energía de asociación es grande, la formación de capas disminuye en comparación con el fluido de asociación débil sobre el mismo sustrato, como una consecuencia de que la formación de enlaces debido a las fuerzas de asociación vence con mayor facilidad la atracción que sienten las partículas hacia el sustrato. Esto es claro cuando observamos que si la fuerza de asociación es débil el comportamiento del fluido es más similar al caso de fluidos simples. El segundo sistema que analizamos fué el fluido confinado en poros. En este caso, encontramos que cuando la energía de asociación es fuerte, la condensación capilar ocurre a densidades críticas mayores que las que corresponden al caso en el que la energía de asociación es débil. Este hecho muestra otra vez que las fuerzas de asociación disminuyen la atracción que sienten las partículas a adsorberse al sustrato. Esto se refleja en la densidad cerca de la superficie, ya que cuando la energía de asociación es fuerte la densidad cerca de las paredes del poro es menor que cuando la energía de asociación disminuye, similar al caso de fluido cerca del sustrato. Esta conclusión también proviene del análisis de un fluido asociativo confinado en un poro con heterogeneidad energética en sus sustratos. La comparación en el diagrama de densidad crítica de los fluidos fuertemente asociativos y débilmente asociativos, muestra que la densidad crítica del fluido fuertemente asociativo debe ser mayor para que ocurra la condensación capilar. Y algo aún más interesante en este caso, es que cuando en el fluido hay una fuerte tendencia a la formación de enlaces entre sus monómeros se logra más fácilmente la formación de la transición de puente que antecede a la condensación capilar total.

La segunda conclusión se deriva de la anterior y es que la formación de enlaces también contribuye en la estructura del fluido cerca de los sustratos, en los poros y en la interfase líquido-vapor. Observamos que los perfiles de densidad de todos los sistemas analizados dependen, entre otros factores, de la energía de asociación entre las partículas. En la discusión anterior mencionamos que cuando las partículas del fluido se asocian fuertemente la densidad de partículas cerca de las paredes de los sustratos disminuye en comparación con la densidad que se adsorbe sobre la superficie cuando la asociación entre las partículas es débil. Además, debido a una mayor tendencia a formar enlaces la fracción de monómeros cerca de las superficies disminuye notablemente, porque la longitud promedio de cadenas es mayor cuando la energía de asociación es fuerte que cuando la energía de asociación es débil. Esto muestra una tendencia a que las cadenas del fluido se acomoden preferentemente paralelas a la superficie del poro cuando la energía de asociación es débil que cuando es alta. Este hecho también puede visualizarse en el estudio de las fuerzas de solvatación. En este estudio mostramos que la magnitud de la fuerza de solvatación en un fluido con asociación débil es mayor que en el caso de asociación fuerte. El comportamiento oscilatorio de la fuerza de solvatación con respecto al ancho del poro, disminuye rápidamente cuando la asociación es mayor como consecuencia de un fluido menos estructurado. Un efecto similar se encuentra en el estudio de la interfase líquido-vapor. Aquí observamos que la estructura de la interfase depende fuertemente de la asociación molecular. Cuando el fluido es débilmente asociativo la curvatura ó menisco en la interfase es más pronunciada que cuando la energía de asociación aumenta. Este hecho se debe a que cuando los enlaces entre las partículas disminuyen el fluido se estructura más cerca de las superficies del poro aún en la fase gaseosa, lo que da lugar a un menisco más pronunciado.

Con los resultados mostrados, podemos decir que esta teoría es cualitativamente correcta.

porque hasta el momento no se ha comparado con resultados experimentales ni extensamente con simulaciones por computadora.

Sin embargo, nuestras expectativas son extender los resultados teóricos para fluidos asociativos no homogéneos para necesidades experimentales de manera similar al desarrollo de la teoría de Wertheim en la forma de una ecuación de estado para aplicaciones a la que se le llama SAFT (statistical associating fluid theory). Los conceptos termodinámicos de nuestra teoría pueden utilizarse desde un punto de vista práctico para ingeniería química de líquidos en microporos. Para cumplir con esta tarea se necesitan un par de pasos. Evidentemente, nos gustaría utilizar la ecuación de estado proveniente de SAFT en bulto, es decir, fuera de microporos. Sin embargo las ecuaciones de estado de SAFT para fluidos asociativos incluyen un conjunto de contribuciones a la energía libre los cuales supusimos ausentes en la metodología de nuestro estudio. Por ejemplo, un término muy frecuentemente usado en diferentes versiones del SAFT corresponde a la energía libre que toma en cuenta los enlaces covalentes para tener cadenas con un número fijo de átomos o grupos de átomos, en otras palabras se hace un límite de asociación infinita entre monómeros de diferentes especies para formar la cadena. Por el momento no es claro en que manera desarrollar este tipo de procedimiento para fluidos no homogéneos. De todas maneras se debe desarrollar la teoría de funcionales de densidad para un sistema multicomponente. Una vez que esta sea desarrollada, el siguiente paso es el ajuste de los parámetros del modelo tales como el diámetro de las partículas, el número de monómeros que forman una cadena, el parámetro del potencial que representa la energía de interacción entre las partículas, el parámetro que representa la energía de asociación entre las partículas y la constante de volumen disponible para la formación de enlaces. Estos comentarios en breve muestran que la distancia entre el desarrollo teórico disponible y la interpretación de los datos experimentales para fluidos asociativos confinados en este momento es bastante grande, si uno se fija en el aspecto aplicativo de la presente teoría. Sin embargo, los conocimientos y la experiencia en el área de trabajo nos permiten ver este tema a nuestro alcance.

Desde un punto de vista más fundamental, tenemos en consideración continuar y extender las aplicaciones de simulaciones por computadora para fluidos asociativos confinados. El primer objetivo de este desarrollo, es verificar la teoría en diferentes aspectos más allá de las propiedades estructurales. Para esto es necesario realizar las simulaciones en el intervalo de temperaturas y densidades que incluyan transiciones de fase. En este punto hay que tomar en cuenta que las simulaciones de fluidos asociativos homogéneos bajo las condiciones del gran número de formación de enlaces requieren una metodología especial tal como el método de bias (configurational bias) Monte Carlo. Este método se aplica a moléculas que forman cadenas flexibles, lineales o ramificadas, en sistemas densos. Las simulaciones de los sistemas confinados, por otra parte, requieren la aplicación del ensamble Gran Canónico ó en el caso de transiciones de fase en el ensamble de Gibbs. Hacer una combinación exitosa del procedimiento de biasing para los sistemas asociativos confinados representa un verdadero reto. La segunda posible finalidad es realizar simulaciones de sistemas que teóricamente son difíciles de tratar. Muchas veces la teoría puede formalizarse para estudiar estos sistemas, pero en la práctica los cálculos se hacen tan complicados e intensivos de tal manera que las simulaciones por computadora representan una alternativa indudable. Se debe recordar también que en los cálculos teóricos en geometrías complejas inevitablemente se acumulan errores. Por ejemplo, es posible desarrollar el procedimiento para investigar el comportamiento termodinámico de un fluido entre dos sustratos sólidos cilíndricos, ó un sistema de un cilindro sólido en el reservorio

del fluido de tal manera que una parte de sustrato sea fluidofóbica y otra parte sea fluidofílica. Sin embargo, la exactitud en la solución del problema en el marco de la teoría de nuestro interés es cuestionable. Las simulaciones por computadora del este tipo de sistemas parecen más factibles.

Resumiendo los resultados novedosos nos gustaria mencionar y enfatizar los siguientes:

1) La teoría desarrollada con funcionales de la densidad por primera vez se usa para describir el comportamiento de fase y transiciones debido a varios tipos del confinamiento en fluidos asociativos.

2) La teoría describe exitosamente las transiciones de fase de formación de capas, mojado y premojado de fluidos asociativos cerca de sustratos. El estudio de fluidos asociativos cerca de los sustratos débiles, intermedios y fuertes, de acuerdo con la clasificación de Pandit y Schick, se complementa incluyendo un parámetro adicional el cual es la relación entre la energía de asociación y la energía de atracción de Lennard-Jones. La clasificación del tipo de transiciones de acuerdo a las interacciones en el sistema es muy completo. Los tipos de transiciones de fase son iguales a los que se observan para un fluido de Lennard-Jones confinado por los sustratos sólidos. Sin embargo, la forma de los diagramas de fase difiere de aquellos que se reportan para fluidos simples. Particularmente, las ramas de la formación de capas se juntan para temperaturas bajas tal que aparecen puntos triples. También, este comportamiento depende del grado de asociación entre partículas.

3) Estudios de fluidos asociativos confinados en microporos cilíndricos y de paredes paralelas tampoco habian sido reportados. Nosotros investigamos en gran detalle los fenómenos de condensación capilar y evaporación capilar y establecimos como los parámetros críticos dependen de la formación de asociados de las partículas además del tamaño del microporo.

4) En el caso del fluido asociativo confinado a un poro energéticamente heterogéneo observamos las transiciones de fase adicionales debido a la heterogeneidad de las superficies además de condensación ó evaporación capilar. Estos fenómenos fueron investigados bajo cambios de todos los parámetros del Hamiltoniano del problema. En particular, la aparición de una nueva fase, que precede la transición de condensación capilar cambia radicalmente la forma del diagrama de fase.

5) El estudio de la región interfacial líquido-vapor de fluidos asociativos confinados al microporo tampoco ha sido estudiado anteriormente. Obtuvimos que la forma de interfase entre el vapor y el líquido confinado depende de la interacción entre partículas del fluido y los sustratos y también de la tendencia de agregación de las especies moleculares. Caracterizamos de manera cuantitativa la longitud de la interfase en microporos y también su ancho.

Este conjunto de resultados y conclusiones nos permite ver con optimismo el futuro desarrollo de los estudios de los sistemas más complejos que incluyen fluidos asociativos como una parte del sistema.

Entre los sistemas un poco más simples, que podemos simular en un futuro próximo, están fluidos asociativos confinados en geometrías que pueden verse como complejas ó como simples, dependiendo con que se comparen, como poros cilíndricos con sustratos energéticamente heterogéneos. Este modelo es también difícil para tratarse teóricamente debido a la geometría del sistema. Una geometría que puede acoplarse bastante fácil a nuestra metodología es una cavidad esférica. Este problema ha sido ya estudiado por medio de funcionales de la densidad y es de interés debido que en algunas zeolitas una parte importante de sus poros es aproximadamente de forma esférica. En el mismo esquema de sustratos heterogéneos se pueden estudiar

modelos de paredes del poro diferentes.

Por otra parte, queremos exponer otras expectativas. Hasta el momento hemos considerado fluidos con una sola componente; sin embargo, muchos sistemas de interés práctico casi siempre involucran más de una componente, por lo que es deseable estudiar mezclas de fluidos asociativos ó mezclas con una componente asociativa. Sin embargo, debemos tomar en cuenta que nuestra teoría se basa en la teoría de funcionales de la densidad con la aproximación de Tarazona, y como hemos mencionado, esta teoría no se puede extender con mucho éxito a mezclas. Entonces es necesario aplicar alguna otra aproximación que lo permita tal como la aproximación de Rosenfeld, Kierlik y Rosinberg.

Los problemas relacionados a fluidos de dos componentes representan un reto, debido a que el comportamiento de fase de mezclas asociativas en bulto es bastante complicado. Uno puede esperar encontrar transiciones de fase muy interesantes en tales mezclas confinadas. Un tema que también es de interés práctico y que no ha sido investigado a fondo es el caso de disoluciones de electrolitos con asociación entre especies bajo confinamiento por electrodos.

La mecánica estadística de fluidos y mezclas confinadas todavía tiene un gran número de retos los cuales requieren desarrollos teóricos muy profundos y un trabajo simulacional intenso y extenso.

Apéndice A

Programa en Fortran 77 para calcular los valores del potencial químico, $\beta\mu_s$, y de la densidad de coexistencia líquido-vapor, ρ_l y ρ_g , de un fluido asociativo homogéneo.

```

program aslasad
c Este programa se puede usar para el modelo de formacion de
c una red de enlaces para el modelo de cuatro sitios por
c particula de tal manera que un sitio puede formar enlace
c solo con otros dos sitios sobre otra molecula y tambien para
c el modelo con uno y dos sitios por molecula.
c Se basa en la teoria de Wertheim de asociacion, veanse referencias:
c Jackson, G. Chapman, W. G. y Gubbins, K., Molec. Phys., 65, 1, 1988, y
c Ghonasgi, D. y Chapman, W. G., Molec. Phys., 79, 201, 1993
c para el modelo de cuatro sitios: c parameter(em=4, en=2)
c para dimerizacion:
c parameter(em=1, en=1)
c para cadenas no se permiten enlaces tipo AA ni BB:
c parameter(em=2, en=1)
c dimension ugg(1000)
c character*80 file1,file2
c parameter (em=2, en=1)
c cutoff = distancia de corte del potencial LJ truncado
c istep = malla en unidades de sigma (sigma=1), istep=41 es una malla mas fina
c parameter (istep1=21)
c parameter (istep1=41)
c parameter(cutoff=2.5)
c istep2=(istep1-1)*2+1
c twopi=2.*3.1415926
c istep3=nint((istep1-1)*cutoff+1)
c paso de calculo en la malla
c stepz=1./float(istep1-1)
c egg = parametro del potencial LJ(12,6)
c tstar = temperatura adimensional = kT/egg
c rate = energia de asociacion en unidades de epsilon LJ = eass/egg
c write(*,*) 'tstar, rate'
c read (*,*) tstar, rate
c rmax = istep3*stepz
c rmax2=rmax*rmax
c rmin=2**(1./6.)
c rmin2=rmin*rmin
c egg=1./tstar
c eass=egg*rate
c calculo del potencial en cada punto guardado en la matriz ugg(r)
c do 22 i=1,istep3
c ugg(i)=0.
c do 44 j=i,istep3

```

```

rr2=(j-1)*stepz
xxx=rr2
if(j.eq.i)xxx=0.5*rr2
pot=-egg
if (rr2.gt.rmin) then rr=1./rr2
r6=rr**6
pot=4*egg*r6*(r6-1)
endif
ugg(i)=ugg(i)+pot*xxx
44  continue
ugg(i)=ugg(i)*stepz*twopi
22  continue
c    calculo de la parte atractiva de la energia libre
xatt=0
do 980
iz=1,istep3
xxx=1
if(iz.eq.1.or.iz.eq.istep3) xxx=0.5
xatt=xatt+ugg(iz)*xxx
980  continue
xatt=2*xatt*stepz
c    cl.dat = densidad, fraccion de particulas no enlazadas
c    b.dat = densidad, potencial quimico, presion
open(15,file='cl.dat')
open(16,file='b.dat')
c    intrvalo de la densidad a calcular
do 223 iro=1,10000
rob=iro*0.0001
rob2=rob*2
c    calculo de la energia de asociacion
c    delta= 4*pi*K*ghs(contacto)*fac
c    ghs(contacto) se debe calcular aqui
c    fac = funcion de Mayer del potencial asociativo
c    xk = integral de volumen,
c    parametros usados: rc=1.05, y tetha=27
fac=exp(eass)-1
et=0.5235987*rob
c    ecuacion de estado de compresibilidad para esferas duras
ghs=(1-0.5*et)/((1-et)**3)
xk=0.25*((1.-cos(27*3.1415926/180.))**2)*(1.05-1.)
pupu=2.*twopi*fac*xk
delta=pupu*ghs
c    deltap = derivada de delta
deltap=(-0.5*(1-et)+3.*(1-0.5*et))/((1-et)**4)
deltap=pupu*deltap*3.1415926/6.

```

```

c      calculo del potencial quimico de esferas duras
      x=1./(1-et) x2=x*x freeb=2*x+x2-3
      der1=x2*(2+2*x)*et
      ybulk=der1
c      calculo de chi (fraccion de particulas no enlazadas) de acuerdo a TPT1
      sss=sqrt(1+4*en*rob*delta)
      chib=(sss-1)/(2*en*rob*delta)
      dchi=(0.5/sss)*(4*en*delta+4*en*rob*deltap)*2*en*rob*delta
      dchi=dchi-(sss-1)*(2*en*delta+2*en*rob*deltap)
      dchi=dchi/((4*en*en*rob*rob*delta*delta))
      derchib=dchi
c      para el modelo de cuatro sitios:
c      denchi=(1-chib**2+chib**3)*chib**4
c      averc=(3*chib**3-3*chib**2+1)/denchi
c      rhocl=rob*chib**4*(chib**3-chib**2+1)/
c > (3*chib**3-3*chib**2+1)
c      para el modelo de dos sitios:
      averl=1./chib
c      Energia libre parte asociativa
      freeasb=em*(alog(chib)-chib*.5+.5)
      free=freeb+freeasb+0.5*rob*xatt
c      potencial quimico de esferas duras que proviene de la ecuacion
c      de Carnahan-Starling:
      xmuhs=freeb+ybulk
c      Potencial quimico debido a la asociacion:
      xmuass=em*(alog(chib)-chib*0.5+0.5)+em*rob*derchib*
c > (1./chib-0.5)
c      calculo de la presion:
      pp=(1+et+et*et-et**3)/((1-et)**3)+rob*derchib*
c > em*(1./chib-0.5)+0.5*rob*xatt pp=pp*rob
c      potencial quimico total:
      xmu=xmuhs+xmuass
      xmu=xmu+xatt*rob
c      creacion de archivos de datos de salida:
      write(15,*) rob, chib, averc,
      rhocl xxx=xmu+alog(rob)
      write(16,*) rob, xmu+alog(rob), pp
c      de los archivos de salida se construyen las figuras 1.25 y 1.26
c      a partir de su analisis se obtienen las tablas A.1 a A.7
223      continue
      stop
      end

```

Tabla A.1 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción Lennard-Jones sin asociación en el modelo de dos sitios.

T^*	$\beta\mu$	ρ_l	ρ_g
0.50	-10.14420	0.98517	0.000038
0.55	-8.84685	0.94781	0.000144
0.60	-7.80671	0.91160	0.000411
0.65	-6.96008	0.87625	0.000966
0.70	-6.26223	0.84151	0.001972
0.74	-5.78901	0.81400	0.003220
0.75	-5.68080	0.80714	0.003610
0.79	-5.28319	0.77978	0.005500
0.82	-5.01804	0.75925	0.007320
0.85	-4.77748	0.73868	0.009540
0.90	-4.42374	0.70411	0.014260
0.95	-4.11993	0.66899	0.020450
0.96	-4.06439	0.66188	0.021890
1.00	-3.85755	0.63301	0.028420
1.05	-3.62090	0.59573	0.038530
1.10	-3.43145	0.55662	0.051340
1.15	-3.25784	0.51480	0.067660
1.20	-3.10540	0.46879	0.088950
1.25	-2.97114	0.41544	0.118410
1.30	-2.85260	0.34443	0.165970
1.31	-2.83055	0.32462	0.181330
1.3105	-2.82942	0.32362	0.182310
1.32	-2.80903	0.29878	0.203061
1.321	-2.80686	0.29600	0.206110
1.322	-2.80478	0.29235	0.209050
1.323	-2.80270	0.28806	0.211937
1.324	-2.80057	0.28435	0.216052

Tabla A.2 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción Lennard-Jones más asociación para el modelo de dos sitios con $\epsilon_{as} = 8\epsilon$.

T^*	$\beta\mu$	ρ_l	ρ_g
0.80	-9.45368	0.92845	0.0000791
0.825	-8.91451	0.91691	0.0001442
0.84	-8.60962	0.90995	0.0001884
0.85	-8.41368	0.90528	0.0002288
0.875	-7.94807	0.89353	0.0003628
0.90	-7.51489	0.88160	0.0005569
0.95	-6.73622	0.85709	0.0012288
1.00	-6.06067	0.83142	0.0024596
1.05	-5.47432	0.80427	0.0045361
1.10	-4.96558	0.77526	0.0078091
1.15	-4.52464	0.74399	0.0126964
1.20	-4.14313	0.71000	0.0196900
1.25	-3.81382	0.67270	0.0293896
1.30	-3.53038	0.63132	0.0425794
1.35	-3.28725	0.58475	0.0603971
1.40	-3.07948	0.53109	0.0848013
1.45	-2.90261	0.46629	0.119886
1.50	-2.75259	0.37581	0.180400
1.51	-2.72548	0.34857	0.201600
1.52	-2.69927	0.30734	0.263845
1.522	-2.69414	0.29105	0.250949

Tabla A.3 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción Lennard-Jones más asociación para el modelo de dos sitios con $\epsilon_{as} = 20\epsilon$.

T^*	$\beta\mu$	ρ_l	ρ_g
1.20	-13.29860	0.804065	0.00000199
1.30	-11.64850	0.775722	0.00001050
1.35	-10.92120	0.761968	0.00002191
1.40	-10.24970	0.748412	0.00004510
1.45	-9.62853	0.734996	0.00008526
1.50	-9.05273	0.721652	0.00016632
1.55	-8.51811	0.708308	0.00027720
1.60	-8.02098	0.694899	0.00047499
1.65	-7.55821	0.681324	0.00077977
1.70	-7.12680	0.667545	0.00124594
1.75	-6.72441	0.653429	0.00193418
1.80	-6.34888	0.638912	0.00292553
1.90	-5.67037	0.608164	0.00623884
2.00	-5.07769	0.574275	0.0122732
2.05	-4.80997	0.555785	0.0167942
2.10	-4.55966	0.535781	0.0226382
2.15	-4.32564	0.514153	0.0301805
2.20	-4.10690	0.490382	0.0398835
2.25	-3.90248	0.463833	0.0524118
2.30	-3.71149	0.433476	0.0688361
2.35	-3.53315	0.397388	0.0910971
2.37	-3.46517	0.380511	0.102475
2.40	-3.36667	0.351064	0.123817
2.42	-3.30325	0.326688	0.142814
2.44	-3.24158	0.294300	0.169746
2.45	-3.21139	0.269856	0.191700
2.455	-3.19645	0.248867	0.211170

Tabla A.4 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción tipo Yukawa más asociación para el modelo de dos sitios con $\epsilon_{as} = 8\epsilon$.

T^*	μ^*	ρ_l	ρ_g
0.75	-8.62176	0.935783	0.0001823
0.80	-7.60522	0.908633	0.0005064
0.85	-6.74664	0.880228	0.0012029
0.90	-6.02207	0.85028	0.0025283
0.92	-5.76440	0.83621	0.0033006
0.95	-5.41188	0.81560	0.0047721
0.97	-5.19437	0.80243	0.0060132
0.975	-5.14028	0.80022	0.006374
1.00	-4.89166	0.78471	0.00835
1.03	-4.62007	0.76335	0.01126
1.06	-4.37476	0.74116	0.01487
1.10	-4.08391	0.71002	0.02092
1.15	-3.77132	0.66874	0.03086
1.16	-3.71653	0.66034	0.03313
1.20	-3.50704	0.62420	0.04403
1.25	-3.28369	0.57596	0.06135
1.27	-3.20424	0.55531	0.06977
1.30	-3.09449	0.52234	0.08444
1.35	-2.96387	0.47377	0.10923
1.40	-2.80421	0.38667	0.16428
1.4025	-2.73622	0.30810	0.22562

Tabla A.5 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción tipo Yukawa más asociación para el modelo de dos sitios con $\epsilon_{as} = 20\epsilon$.

T^*	μ^*	ρ_l	ρ_g
1.35	-9.74994	0.75546	0.0000753
1.40	-9.13633	0.74131	0.0001423
1.425	-8.84695	0.73434	0.000185
1.50	-8.04284	0.71341	0.0004254
1.55	-7.55693	0.69969	0.0007102
1.60	-7.10870	0.68535	0.0011494
1.65	-6.69155	0.67102	0.0018014
1.70	-6.30447	0.65637	0.0027463
1.75	-5.94377	0.64137	0.0040784
1.80	-5.61023	0.62591	0.00591
1.85	-5.29910	0.60991	0.0083792
1.90	-5.00957	0.59291	0.01168
1.95	-4.74323	0.58053	0.015706
2.00	-4.48901	0.55629	0.021599
2.10	-4.03719	0.52405	0.038487
2.15	-3.83260	0.50148	0.051472
2.20	-3.64111	0.47628	0.069193
2.25	-3.46781	0.43345	0.08709
2.30	-3.30242	0.39562	0.11696

Tabla A.6 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción tipo Yukawa más asociación para el modelo de dos sitios con $\epsilon_{as} = 8\epsilon$ calculado para el fluido confinado en un poro formado por dos superficies paralelas energéticamente heterogéneas.

T^*	μ^*	ρ_l	ρ_g
0.80	-9.22940	0.91155	0.000099
0.85	-8.20853	0.88783	0.000280
0.90	-7.32635	0.86352	0.000677
0.95	-6.56197	0.83831	0.001473
1.00	-5.89980	0.81177	0.002914
1.05	-5.32579	0.78355	0.005323
1.10	-4.82829	0.75324	0.00909
1.15	-4.39778	0.72033	0.01470
1.20	-4.02592	0.68425	0.02269
1.25	-3.70556	0.64422	0.03377
1.30	-3.43046	0.59910	0.04889
1.31	-3.38035	0.58933	0.05251
1.32	-3.33182	0.57925	0.05636
1.35	-3.19508	0.54701	0.06948
1.40	-3.99448	0.48389	0.09814
1.45	-2.82373	0.39448	0.14101
1.46	-2.79236	0.36550	0.15291
1.462	-2.78607	0.35827	0.15566
1.464	-2.77970	0.34891	0.15850
1.466	-2.77310	0.33690	0.16179

Tabla A.7 Potencial químico, $\beta\mu$, densidad de líquido, ρ_l y gas ρ_g , de coexistencia para un fluido con interacción tipo Yukawa más asociación para el modelo de dos sitios con $\epsilon_{as} = 20\epsilon$ calculado para el fluido confinado en un poro formado por dos superficies paralelas energéticamente heterogéneas.

T^*	μ^*	ρ_l	ρ_g
1.30	-11.53330	0.75732	0.0000125
1.50	-8.95982	0.70240	0.0001829
1.55	-8.43107	0.68866	0.0003324
1.60	-7.93708	0.67510	0.0005348
1.65	-7.47824	0.69124	0.0008829
1.68	-7.21839	0.65275	0.0011651
1.70	-7.05087	0.64707	0.0013971
1.75	-6.65203	0.63257	0.0021655
1.80	-6.28006	0.61754	0.0032700
1.83	-6.06876	0.60825	0.0041381
1.85	-5.93264	0.60192	0.0048212
1.90	-5.60796	0.58558	0.0069509
1.95	-5.30464	0.56832	0.009825
1.98	-5.13221	0.55745	0.011986
2.00	-5.02109	0.54996	0.013640
2.05	-4.75605	0.53024	0.018638
2.10	-4.50831	0.50886	0.025123
2.15	-4.27673	0.48533	0.033450
2.20	-4.06029	0.45902	0.044293
2.225	-3.95744	0.44450	0.050836
2.25	-3.85803	0.42881	0.058314
2.30	-3.66904	0.39247	0.076847
2.315	-3.61479	0.37973	0.083595
2.325	-3.57923	0.37052	0.088483
2.35	-3.49234	0.34387	0.102364
2.30	-3.66904	0.39247	0.076847
2.36	-3.45834	0.33091	0.108744
2.37	-3.42468	0.31579	0.115785
2.38	-3.39115	0.29431	0.123838

Apéndice B

Método Gran Canónico Monte Carlo

El método Monte Carlo consiste de simular el comportamiento del fluido para un sistema de N partículas que interactúan a través de un potencial de interacción conocido. Al principio se genera una configuración de las partículas con coordenadas arbitrarias en una celda a la que se aplican condiciones periódicas de frontera. Posteriormente, se sigue un proceso de generar configuraciones de las partículas con desplazamientos sucesivos al azar. Todas las partículas se deben mover y no sólo una vez. Este procedimiento se resume en dos pasos: uno, el *intento* de pasar de un estado inicial a un estado final; dos, aceptar o rechazar este intento dependiendo de la probabilidad de transición. Dicha probabilidad se determina de acuerdo al método que se esté usando. En el esquema de Metrópolis, la probabilidad de ir de un estado inicial a un estado final es la siguiente:

1. Se selecciona una partícula al azar, y se calcula la energía del sistema en esa configuración $U(\mathbf{r}_i^N)$.
2. Se desplaza una partícula al azar, $\mathbf{r}_f = \mathbf{r}_i + \Delta$, y se calcula la energía del sistema en la nueva configuración $U(\mathbf{r}_f^N)$.
3. El movimiento se acepta con la probabilidad:

$$\min(1, \exp(-\beta[U(\mathbf{r}_f^N) - U(\mathbf{r}_i^N)])) \quad (\text{B.1})$$

En particular, si el sistema se considera en el ensamble Gran Canónico (GC) el número de partículas N es variable, la temperatura, T , el volumen, V , y el potencial químico, μ , del sistema son parámetros. El cambio de cada configuración consiste en mover las partículas y en introducir o sacar una partícula del sistema. La probabilidad de cada uno de estos intentos se determina de acuerdo a las siguientes expresiones [3]:

1. *Desplazamiento de partículas*: se selecciona una partícula al azar y se le aplica un desplazamiento. Este movimiento se acepta con la probabilidad de la ecuación [B.1]:
- 2.- *Creación de una partícula*: se crea una partícula en una posición al azar (que no este ocupada por otra partícula), la probabilidad de aceptar esta partícula está dada por:

$$\min(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp[\beta(\mu - U(N+1) - U(N))]) \quad (\text{B.2})$$

- 3.- *Aniquilación de una partícula*: se quita una partícula al azar, la probabilidad de aceptar la aniquilación de esta partícula está dada por:

$$\min(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp[-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))]) \quad (\text{B.3})$$

donde Λ es la longitud de onda de de Broglie.

El proceso se realiza hasta que el sistema alcanza el equilibrio. de tal manera que las fluctuaciones de energía y del número de partículas son pequeñas. Las propiedades que se obtienen de este tipo de simulación son: la densidad promedio de partículas $\langle \rho \rangle = \langle N \rangle / V$ y la energía interna $\langle U \rangle$. También se puede calcular la presión del sistema de acuerdo con las leyes de la termodinámica.

En un fluido confinado, las condiciones periódicas de frontera se limitan de acuerdo a la geometría de confinamiento. Por ejemplo, en el caso de que el confinamiento sea un poro

cilíndrico las condiciones periódicas se limitan a la coordenada longitudinal del cilindro. En este sistema la anisotropía del poro da lugar a que la densidad del sistema no sea constante por lo que se obtiene un perfil de densidad $\rho(r)$: y en el caso de que el fluido es asociativo, se calcula el perfil de densidad de las partículas que no participan en enlaces ó monómeros. $\rho_0(r)$

El método de simulación, particularmente de Monte Carlo, es mucho más amplio, es una ciencia casi independiente, lo que acabamos de exponer es un fragmento. Sin embargo, no es nuestro interés extendernos en este tema ya que en la literatura se encuentra la teoría y la aplicación detallada de las diversas metodologías de simulación [1-4]. A continuación presentamos como ejemplo el programa de simulación utilizado para un fluido asociativo confinado en un cilindro.

Programa en Fortran 77 para simular un fluido asociativo para el modelo de dos sitios confinado en un poro cilíndrico. La simulación se realiza por el método Monte Carlo en el ensamble Gran Canónico.

```

program mcass
c   programa para simular esferas duras con asociacion
c   sitio-sitio a+a=a2 en el ensamble Gran canonico
c   en un cilindro de paredes duras
      implicit none
      real xl,yl,zl,pi,egg,temp,ran2,rcyl,rcyl2,odl
      real ostepr,stepr,rr,roa,rob,roasqrt,robsqrt,obj
      real volu.vol1,vol2,rvol,ovol,ext,eyt,ezt
      integer imaupa,nmc,nout,nmc2
      integer ndms,itable,i,j,n,nstart,k,kk,ii,l1,l2,lil2
      integer irdfmax,ir,izasiieg,nout1
      parameter(xl=8, yl=8, zl=8,rcyl=5)
      parameter(ndms=5000,irdfmax=1000)
      real*8 xa(ndms),ya(ndms),za(ndms)
      real tn,ex(ndms),ey(ndms),ez(ndms)
      real dodat,dener,probab,znew,zold
      real asphi(ndms),ascos(ndms)
      real xaccta,xacctk,xacctm,xt
      real e0,e1,e2,acm,co1,co2,rsqr
      integer imax,montea,ipos
      integer iatab(ndms),ibtab(ndms),iass(ndms)
c   xa,ya,za coordenadas (x,y,z)
c   rcyl = radio del cilindro
      parameter ( stepr=0.02)
      parameter (ostepr=1./stepr)
      parameter (itable=rcyl*100+1)
      parameter (pi=3.1415926535897)
      character*80 file1,file2,file3,file4
c   prza = maximo desplazamiento. rprza=prza**2
      real prza,dprza,rprz
c   densidad local de los centros de las partículas
      real*8 densa(itable),densmon(itable)

```

```

real*8 sigma, elj, elj4
real ugg,dela,eold,egnew
real*8 totgg,totggo,totass,totasso
real*8 totno,totn,bla,tass
real volume(5000),xl2,y12,z12,oxl,ozl
real oyl,wxl,wyl,wzl,r1,r2
real r3,pu,delaa,ed,s1,zz
real*8 xk,yk,zk,r,dx,dy,dz
integer naccts,nacctm,monte,montel,nflagdel,nass
integer nacctk,naccta,iswap,imov,ikreac,ianih
real expz,potch,obexpz,epsass
real dsite,asangle,cosnew.dphimx,dcosmx
real phinew
real przaz,przax,przay
real*8 r6, reject
common /uno/imaupa
c   n = numero total de particulas,
c   nmc = numero de pasos MC
c   nout= numero de pasos para obtener promedios
c   temp= temperatura
c   dsite = posicion del sitio en la particula
c   asangle = angulo de enlace
8811   format(1a80)
      open(11,file='input.cyl',status='unknown')
      read(11,8811)file1, file2,file3,file4
      read(11,*)nmc,nout,nout1,nmc2
      read(11,*)prza,temp
      read(11,*)sigma
      read(11,*)potch
      read(11,*)epsass,dsite,asangle
      read(11,*)dphimx,dcosmx
      close(11)
      asangle=cos(asangle*pi/180.)
      dsite=dsite**2
      sigma=sigma**2
      ugg=0
      rprz=prza*prza
      rcyl2=rcyl*rcyl
      do 1 i=1,itab
      r2=stepr*i
      r1=stepr*(i-1)
      vol1=z1*pi*(r1**2)
      vol2=z1*pi*(r2**2)
      volume(i)=vol2-vol1
      densa(i)=0.

```

```

        densmon(i)=0.
1      continue
        volu=(pi*(rcyl+.5)**2)*zl
c      si se reempieza se lee el archivo fort.51
c      contiene el perfil de densidad anterior
        nstart=0
        totggo=0.
        totasso=0.
        totno=0.
        read(51,err=223,end=223)nstart
        if(nstart.ne.0)read(51)densa,densmon,totggo,totno,totasso
223    continue
        totgg=totggo
        totass=totasso
        totn=totno
        imax=ifix(rcyl/stepr)+1
        do 7312 i=1,imax
        densa(i)=densa(i)*(volume(i)*nstart)
        densmon(i)-densmon(i)*(volume(i)*nstart)
7312   continue
        xl2=xl/2.
        yl2=yl/2.
        zl2=zl/2.
        oxl=2./xl
        oyl=2./yl
        ozl=2./zl
        wxl=1./xl
        wyl=1./yl
        wzl=1./zl
        epsass=epsass/temp
        potch=potch/temp
        expz=exp(potch)
obcpxz=expz*zl*pi*rcyl2
        dprza=2*prza
        open(3,file=file1)
        read(3,*)n
        do 55442 i=1,n
        read(3,*)xa(i),ya(i),za(i)
55442  continue
        do i=1,n
        read(3,*)asphi(i).ascos(i)
        enddo
        read(3,*)imaupa
        close(3)
c      determinacion de los angulos de euler

```

```

do i=1,n
  call convert(asphi(i),ascos(i),ex(i),ey(i),ez(i))
enddo
c  open(44,file='nmean',access='append',status='unknown')
  open(44,file='nmean', status='unknown')
  open(21,file=file3,status='unknown')
  write(21,('n '))
  write(21,*)n
  do 555 i=1,n-1
  do 556 j=i+1,n
  dx=xa(i)-xa(j)
c    dx=dx-anint(dx*wxl)*xl
  dy=ya(i)-ya(j)
c    dy=dy-anint(dy*wyl)*yl
  dz=za(i)-za(j)
  dz=dz-anint(dz*wzl)*zl
  r=dx*dx+dy*dy+dz*dz
  if(r.lt.sigma)write(*,*)'errorr, r=',r
  if(r.lt.dsite) then
  co1=-ex(i)*dx-ey(i)*dy-ez(i)*dz
  co2=ex(j)*dx+ey(j)*dy+ez(j)*dz
  rsqr=1./sqrt(r)
  co1=co1*rsqr
  co2=co2*rsqr
  if(co1.ge.asangle.and.co2.ge.asangle)ugg=ugg+epsass
  endif
556  continue
555  continue
c  se revisa si hay traslape
  do i=1,n
  dx=xa(i)-xl2
  dy=ya(i)-yl2
  odl=dx*dx+dy*dy
  if(odl.gt.rcyl2) write(*,*)'ERROR!!! ',xa(i),ya(i),i
  enddo
  nacctk=0
  naccta=0
  nacctm=0
  ianih=0
  ikreac=0
  imov=0
  monte=0
  montel=nstart
c  empieza MC
  open (61,file="means")

```

```

        open (71,file="accep")
c   empieza ciclo externo:
        do 100 l1=1,nmc
            montel=montel+1
            if(mod(montel,nout1).eq.0)write(*,*)l1
c   Empieza ciclo interno:
        do 1201 l2=1,nmc2
            monte=monte+1
c   se escoge al azar uno de los tres pasos
            ipos=int(3*ran2(imaupa))+1
c   1 - traslacion
c   2 - creacion
c   3 - aniquilacion
c   write(*,*)'ipos= ', ipos
c   pause
            if(ipos.eq.2) goto 2222
            if(ipos.eq.3) goto 3333
c   traslacion
            imov=imov+1
            i=int(n*ran2(imaupa))+1
c   if(zk.lt.0.or.zk.gt.zl) goto 301
            przay=dprza*ran2(imaupa)-prza
            yk=ya(i)+przay
            przax=dprza*ran2(imaupa)-prza
            xk=xa(i)+przax
            dx=xk-xl2
            dy=yk-yl2
            odl=dx*dx+dy*dy
            if(odl.gt.rcyl2) goto 301
            przaz=dprza*ran2(imaupa)-prza
            zk=za(i)+przaz
c   xk=xk-xl*aint(oxl*xk-1.)
c   yk=yk-yl*aint(oyl*yk-1.)
            zk=zk-zl*aint(ozl*zk-1.)
            phinew=0.
            cosnew=0.
            call flip12(phinew,cosnew,asphi(i),ascos(i),dphimx,dcosmx)
            call convert(phinew,cosnew,ext,eyt,ezt)
            dela=0.
            eold=0.
            egnew=0.
c   write(77,*)i,nflag(i),cosnew,ascos(i)
            do j=1,n
                if(i.eq.j) goto 456
c   calculo de la nueva energia

```



```

    dx=xk-xa(j)
c   dx=dx-anint(dx*wxl)*xl
    dy=yk-ya(j)
c   dy=dy-anint(dy*wyl)*yl
    dz=zk-za(j)
    dz=dz-anint(dz*wzl)*zl
    r=dx*dx+dy*dy+dz*dz
    if(r.lt.sigma) goto 301
    if(r.lt.dsite) then
    co1=-ext*dx-eyt*dy-ezt*dz
    co2=ex(j)*dx+ey(j)*dy+ez(j)*dz
    rsqr=1./sqrt(r)
    co1=co1*rsqr
    co2=co2*rsqr
    if(co1.ge.asangle.and.co2.ge.asangle) then
    egnew=egnew+epsass
    endif
    endif
c   calculo de la vieja energia
    dx=xa(i)-xa(j)
    dy=ya(i)-ya(j)
    dz=za(i)-za(j)
c   dx=dx-anint(dx*wxl)*xl
c   dy=dy-anint(dy*wyl)*yl
    dz=dz-anint(dz*wzl)*zl
    r=dx*dx+dy*dy+dz*dz
    if(r.lt.dsite) then
    co1=-ex(i)*dx-ey(i)*dy-ez(i)*dz
    co2=ex(j)*dx+ey(j)*dy+ez(j)*dz
    rsqr=1./sqrt(r)
    co1=co1*rsqr
    co2=co2*rsqr
    if(co1.ge.asangle.and.co2.ge.asangle) then
    eold=eold+epsass
    endif
    endif
456  continue
    enddo
    dela=egnew-eold
    delaa=dela
    if(delaa.le.0.) goto 500
    ed=exp(-delaa)
    s1=ran2(imaupa)
    if(s1.ge.ed)goto 301
500  continue

```

```

xa(i)=xk
ya(i)=yk
za(i)=zk
ascos(i)=cosnew
asphi(i)=phinew
ex(i)=ext
ey(i)=eyt
ez(i)=ezt
nacctm=nacctm+1
301 continue
goto 201
c Creacion
2222 continue
ikreac=ikreac+1
eold=0.
egnew=0.
dodat=0.
zk=z1*ran2(imaupa)
32141 continue
xk=x1*ran2(imaupa)
yk=y1*ran2(imaupa)
dx=xk-x12
dy=yk-y12
odl=dx*dx+dy*dy
if(odl.gt.rcyl2) goto 32141
phinew=(2.*ran2(imaupa)-1.)*pi
cosnew=(2.*ran2(imaupa)-1.)
call convert(phinew.cosnew,ext,eyt,ezt)
do 2200 kk=1,n
dx=xk-xa(kk)
dy=yk-ya(kk)
dz=zk-za(kk)
c dx=dx-anint(dx*wxl)*xl
c dy=dy-anint(dy*wyl)*yl
dz=dz-anint(dz*wzl)*zl
r=dx*dx+dy*dy+dz*dz
if(r.lt.sigma) goto 687
if(r.lt.dsite)then
co1=-ext*dx-eyt*dy-ezt*dz
co2=ex(kk)*dx+ey(kk)*dy+ez(kk)*dz
rsqr=1./sqrt(r)
co1=co1*rsqr
co2=co2*rsqr
if(co1.ge.asangle.and.co2.ge.asangle)
. dodat=dodat+epsass

```

```

endif
2200 continue
delaa=dodat
dener=exp(-delaa)
probab=(obexpz/(n+1))*dener
if(ran2(imaupa).ge.probab) goto 687
xa(n+1)=xk
ya(n+1)=yk
za(n+1)=zk
asphi(n+1)=phinew
ascos(n+1)=cosnew
ex(n+1)=ext
ey(n+1)=eyt
ez(n+1)=ezt
n=n+1
nacctk=nacctk+1
687 continue
goto 201
c Aniquilacion
3333 continue
ianih=ianih+1
if(n.le.1) goto 890
i=int(n*ran2(imaupa))+1
dodat=0.
do 3300 kk=1,n
if(i.ne.kk) then
dx=xa(i)-xa(kk)
dy=ya(i)-ya(kk)
dz=za(i)-za(kk)
c dx=dx-anint(dx*wxl)*xl
c dy=dy-anint(dy*wyl)*yl
dz=dz-anint(dz*wzl)*zl
r=dx*dx+dy*dy+dz*dz
if(r.lt.dsite) then
co1=-ex(i)*dx-ey(i)*dy-ez(i)*dz
co2=ex(kk)*dx+ey(kk)*dy+ez(kk)*dz
rsqr=1./sqrt(r)
co1=co1*rsqr
co2=co2*rsqr
if(co1.ge.asangle.and.co2.ge.asangle)
. dodat=dodat+epsass
endif
endif
3300 continue
delaa=-dodat

```

```

dener=exp(-delaa)
probab=(n/obexpz)*dener
if(ran2(imaupa).ge.probab) goto 890
xa(i)=xa(n)
ya(i)=ya(n)
za(i)=za(n)
ascos(i)=ascos(n)
asphi(i)=asphi(n)
ex(i)=ex(n)
ey(i)=ey(n)
ez(i)=ez(n)
n=n-1
naccta=naccta+1
890 continue
goto 201
201 continue
1201 continue
c FIN del ciclo interno MC
totn=totn+float(n)
ugg=0.
do i=1,n
iass(i)=0
enddo
c calculo de la energia interna:
do i=1,n-1
do j=i+1,n
dx=xa(i)-xa(j)
dy=ya(i)-ya(j)
dz=za(i)-za(j)
c dx=dx-anint(dx*wxl)*xl
c dy=dy-anint(dy*wyl)*yl
dz=dz-anint(dz*wzl)*zl
r=sqrt(dx*dx+dy*dy+dz*dz)
if(r.lt.sigma)write(*,*)'mc=',l1,' r= ',r
if(r.lt.dsite) then
co1=-ex(i)*dx-ey(i)*dy-ez(i)*dz
co2=ex(j)*dx+ey(j)*dy+ez(j)*dz
rsqr=1./sqrt(r)
co1=co1*rsqr
co2=co2*rsqr
if(co1.ge.asangle.and.co2.ge.asangle) then
ugg=ugg+epsass
iass(i)=1
iass(j)=1
endif

```

```

endif
enddo
enddo
nass=0
do i=1,n
dx=xa(i)-xl2
dy=ya(i)-yl2
zz=sqrt(dx*dx+dy*dy)
k=ifix(zz*ostepr)+1
densa(k)=densa(k)+1.
if(iass(i).eq.0)then
densmon(k)=densmon(k)+1.
else
nass=nass+1
endif
enddo
totass=totass+dble(float(nass))
totgg=totgg+ugg
if(mod(montel,nout).eq.0)then
montea=monte
tn=totn/float(montel)
tass=totass/dble(float(montel))
xt=(nacctk+nacctm+naccta)/float(montea)
if(ikreac.gt.0) then
xacctk=nacctk/float(ikreac)
else
xacctk=0.
endif
if(imov.gt.0)then
xacctm=nacctm/float(imov)
else
xacctm=0.
endif
if(ianlh.gt.0) then
xaccta=naccta/float(ianlh)
else
xaccta=0.
endif
1113 format(1x,' pasos=',i15)
1114 format(1x,' xaccta= ',e11.5,1x,' xacctk= ',e11.5,1x,
' xacctm= ',e11.5,1x,' xt= ',e11.5)
write(21,*)'montea (wew)= ',montea
write(21,*)'tn= ',tn
write(*,*)'tn= ',tn
write(21,*)' <rho>= ',tn/volu

```

```

write(*,*)' <rho>= ',tn/volu
write(*,*)' number of ass. , <nass>= ',nass, tass
write(21,*)' number of ass. , <nass>= ',nass, tass
write(44,*)montel,tn
write(21,*)'outer= ',montel
write(21,1113)montel*nmc2
write(21,1114)xaccta,xacctk,xacctm,xt
write(*,1114)xaccta,xacctk,xacctm,xt
write(*,1113)montel*nmc2
write(*,*)'outer= ',montel
e0=totgg/float(montel)
write(*,*)'ugg= ',ugg
write(*,*)'tot energy= ',e0
write(21,*)'ugg= ',ugg
write(21,*)'tot energy= ',e0
write(61,*)montel,e0,tn/volu
write(71,*)montel,xaccta,xacctk,xacctm,xt
endif
100 continue
close(61)
close(71)
c FIN del ciclo externo MC
close(21)
open(3,file=file2,status='unknown')
write(3,*)n
do i=1,n
write(3,*)xa(i),ya(i),za(i)
enddo
do i=1,n
write(3,*)asphi(i),ascos(i)
enddo
write(3,*)imaupa
close(3)
open(1,file=file4,status='unknown')
do 7112 i=1,imax
densa(i)=densa(i)/(volume(i)*montel)
densmon(i)=densmon(i)/(volume(i)*montel)
acm=(i-1)*stepr+stepr/2.
write(1,8012)acm,densa(i),densmon(i)
7112 continue
close(1)
8012 format(3(1x,e11.4))
5011 format(6e12.5)
write(52) montel
write(52)densa,densmon,totgg,totn,totass

```

```

close(44)
stop
end
c   Funcion random
function ran2(idum)
integer idum,ia,im,iq,ir,ntab,ndiv
real ran2,am,eps,rnmX
parameter (ia=16807,im=2147483647,am=1./im,iq=127773,ir=2836,
ntab=32,ndiv=1+(im-1)/ntab,eps=1.2e-7,rnmX=1.-eps)
integer j,k,iv(ntab),iy
save iv,iy
data iv /ntab*0/, iy /0/
if (idum.le.0.or.iy.eq.0) then
idum=max(-idum,1)
do 11 j=ntab+8,1,-1
k=idum/iq
idum=ia*(idum-k*iq)-ir*k
if (idum.lt.0) idum=idum+im
if (j.le.ntab) iv(j)=idum
11 continue
iy=iv(1)
endif
k=idum/iq
idum=ia*(idum-k*iq)-ir*k
if (idum.lt.0) idum=idum+im
j=1+iy/ndiv
iy=iv(j)
iv(j)=idum
ran2=min(am*iy,rnmX)
return
end
subroutine flip12 (phinew,cosnew,phiold,cosold,dphimx,dcosmx)
c   realiza un cambio al azar en los angulos phi y theta
c   principales variables:
c   real dcosmx maximo cambio en cos(theta)
c   real dphimx maximo cambio en phi
c   real phiold phi en el viejo estado
c   real phinew phi en el nuevo estado intentado
c   real cosold cos(theta) en el viejo estado
c   real cosnew cos(theta) en el nuevo estado intentado
real dphimx,dcosmx
real cosnew,cosold,phinew,phiold
real twopi,ran2
integer idummy
parameter ( twopi = 6.2831853 )

```

```
c    parameter (twopi=8*atan(1.0))
      common /uno/idummy
c    convierte el vector axial en los angulos de Euler
      phinew = phiold + ( 2.0 * ran2 ( idummy ) -1.0 ) * dphimx
      phinew = phinew - anint ( phinew / twopi ) * twopi
      cosnew = cosold + ( 2.0 * ran2 ( idummy ) -1.0 ) * dcosmx
      cosnew = cosnew - anint ( cosnew / 2.0 ) * 2.0
      return
    end
    subroutine convert(phi,cosin,exi,eyi,ezi)
    real sini
    sini= sqrt(1. - cosin*cosin)
    exi=cos(phi)*sini
    eyi=sin(phi)*sini
    ezi=cosin
    return
  end
```


Apéndice C

Programa en Fortran 77 para calcular el gran potencial termodinámico, perfiles de densidad, isothermas de adsorción y perfiles de fracción de partículas no enlazadas de un fluido asociativo en contacto con superficies sólidas.

```

program wet
  implicit real*8(a-h,o-z)
c   Teoría de funcionales de la densidad Evans-Tarazona
  dimension ro(4000),ronew(4000),egsz(4000)
  dimension r1(4000),r2(4000),roav(4000)
c   variables de asociacion
  dimension chi(4000),derchi(4000),chia(4000),chianew(4000)
  dimension freeas(4000),yintegas(4000)
  dimension ugg(4000)
  dimension ww0(4000),ww1(4000),ww2(4000)
  dimension yinteg(4000),free(4000),tnew(4000)
  character*80 file1,file2
  parameter(em=2, en=1)
c   zo = sigma_gs
c   egga = parametro del potencial de interaccion gas-gas LJ(12-6)
c   eljw = parametro del potencial de interaccion gas-solido LJ(9-6)
c   hpor = distancia del poro
c   cutoff = radio de corte del potencial gas-gas
  parameter (egga=1)
  parameter (eljw=8.0, z0=0.562)
  parameter(hpor=80.)
  parameter(cutoff=2.5)
c   istep = particion de la malla por sigma (sigma=1)
  parameter ( istep1=21)
  istep2=(istep1-1)*2+1
  izmax = nint((istep1-1)*hpor+1)
  izmaxh = nint((istep1-1)*0.5*hpor +1)
  twopi=2.*3.1415926
  istep3=nint((istep1-1)*cutoff+1)
c   err = error
  err=0.0005
c   paso de integracion
  stepz=1./float(istep1-1)
  write(*,*)`temp `
  read(*,*)temp
  eass=20.00
c   datos de entrada
  print *,`introducir densidad de bulto:`
  read *.rob
  rob2=rob*2
  egg=egga/temp

```

```

    print *, 'enter the mixing parameter (xmix*old)'
    read *, xmix
    ymix=1.-xmix
    print *, 'enter the output filename'
    read(*,765)file2
765  format(1a80)
    print *, 'introduce 1 para una nueva corrida, 2 si continua'
    read *, ister
    if(ister.eq.2) then
    print *, 'introduce el nombre de l archivo de entrada '
    read(*,765)file1
    endif
    print *, 'introduce el numero de iteraciones '
    read *, iter
c    Definicion de variables auxiliares de asociacion
c    delta= 4\pi\K*ghs(contacto)*f_{AA}
c    ghs(contacto) se debe calcular aqui
        fac=exp(eass/temp)-1
        et=rob*3.1415926/6.
        ghs=(1.-0.5*et)/((1.-et)**3)
        ghsb=ghs
        ghs1=(1.+0.5*et)/((1.-et)**2)
        xk=0.25*((1.-cos(27*3.1415926/180.))**2)*(1.05-1.)
        pupu=2.*twopi*fac*xk
        delta=pupu*ghs
        deltap=(-0.5*(1.-et)+3.*(1-0.5*et))/((1.-et)**4)
        deltap=pupu*deltap*3.1415926/6.
c    factores de Boltzmann
c    egsz(i)=exp(-beta*(potencial(pared)))
        open(14,file='adsorption', access='append')
        do 3001 i=2,izmax
            z=(i-1)*stepz
            egsz(i)=0.
            if (z.ge.0.05) then
                z3=(z0/z)**3
                v=eljw*z3*(z3*z3-1)/temp
                if(v.le.60)egsz(i)=exp(-v)
            endif
3001  continue
c    paredes duras
        egsz(1)=0
c    rmax = alcance de las fuerzas atractivas
c    rmin = minimo del potencial LJ(12.6)
c    WCA division del potencial LJ(12.6)
        rmax = istep3*stepz

```

```

rmax2=rmax*rmax
rmin=2**(1./6.)
rmin2=rmin*rmin
c   Coeficientes de la funcion de peso de Tarazona
c   tomados del articulo Molec. Phys. 60, 573, ecuaciones. Ala-A1c.
aw0=3./(4*3.1415926)
aw1=0.475
bw1=-0.648
cw1=0.113
zzw1=0.2876
aaw1=-0.924
bbw1=0.764
ccw1=-.187
aw2=5*3.1415926/144.
bw2=-12*aw2
cw2=5*aw2
aw2=6*aw2
c   se realizan las integraciones de las funciones de peso.
c   los resultados se guardan en las matrices ww0, ww1, ww2
c   wwi= 2 \pi \int_x^r {la potencia} r {funcion de peso_i}(r) dr
c   i=0,1,2. el intervalo es istep2 para w1 e istep para w0 and w2
do 3003 i=1,istep2
zi=(i-1)*stepz
if(i.gt.istep1)goto 1231
ai=twopi*0.5*(1.-zi*zi)*aw0
if(i.ge.istep1)ai=0
ww0(i)=ai
bi=twopi*(aw2*(0.5-zi*zi/2.)+bw2*(1./3.-zi*zi*zi/3.)+
.cw2*(0.25-0.25*zi**4))
if(i.ge.istep1)bi=0
ww2(i)=bi
cie=twopi*(zzw1+aaw1*3./2.+bbw1*7./3.+ccw1*15./4.)
ci=cie+twopi*(aw1*.5*(1-zi*zi)+bw1*(1.-zi*zi*zi)/3.+
.cw1*(1-zi**4)/4.)
ww1(i)=ci
goto 3011
1231 continue
zi=(i-1)*stepz
ci=twopi*(zzw1*(2-zi)+aaw1*0.5*(4-zi*zi)+bbw1*(8-zi*zi*zi)/3.+
.ccw1*(16-zi**4)/4.)
if(i.ge.istep2)ci=0
c   funcion w1
ww1(i)=ci
ww2(i)=0
ww0(i)=0

```

```

3011   continue
3003   continue
c     Solucion inicial (hay diferentes posibilidades para empezar el programa
c     1) la solucion inicial es la que se obtuvo previamente
c         con diferentes condiciones de estado,
c     2) la solucion inicial se toma de la solucion de la aproximacion de un gas ideal
c         (de la distribucion de Boltzmann),
c     3) la solucion inicial es igual a la densidad de bulto.
c         (2 es util a bajas densidades, 3 a altas densidades.
      if(ister.eq.2) then
      open(4,file=file1)
      read(4,94)dev.robold
      write(*,*)dev,robold
      read(4,94)(ro(j),j=1,izmax)
      read(4,94)(chia(j),j=1,izmax)
      write(*,35)dev
35     format('la desviacion previa fue ',e12.5)
c     La solucion inicial se escala por la densidad
c     robold = densidad del calculo previo
      do 299 j=1,izmax
      ro(j)=ro(j)*rob/robold
299    ronew(j)=ro(j)
      else
      do 10 j=1,izmax
c     ro(j)=rob*egsz(j)
      ro(j)=rob
      if(egsz(j).lt.1)ro(j)=rob*egsz(j)
10    ronew(j)=ro(j)
      endif
      ro(1)=0
      ronew(izmax)=rob
      ronew(1)=0
      ro(izmax)=rob
c     correccion para la integracion numerica
      imin=izmaxh-istep1+1
      imax=izmaxh+istep1-1
      sum=0
      do 889 iz=imin.imax
      xxx=1
      if(iz.eq.imin.or.iz.eq.imax)xxx=0.5
      iz1=iabs(izmaxh-iz)+1
      sum=sum+ww0(iz1)*xxx
889    continue
c     densidades iniciales promediadas
      do 3100 j=1,izmax

```

```

sw0=0
sw1=0
sw2=0
imin=j-istep1+1
imax=j+istep1-1
do 89 iz=imin,imax
  izz=iz
  if(iz.le.1)izz=1
  if(iz.ge.izmax)izz=izmax
  xxx=1
  if(iz.eq.imin.or.iz.eq.imax)xxx=0.5
  roact1=ro(izz)*xxx
  iz1=iabs(j-iz)+1
  sw0=sw0+ww0(iz1)*roact1
  sw2=sw2+ww2(iz1)*roact1
89  continue
  sw0=sw0/sum
  sw2=sw2*stepz
  imin=j-istep2+1
  imax=j+istep2-1
  do 88 iz=imin,imax
    izz=iz
    if(iz.le.1)izz=1
    if(iz.ge.izmax)izz=izmax
    xxx=1
    iz1=iabs(j-iz)+1
    if(iz.eq.imin.or.iz.eq.imax)xxx=0.5
    roact1=ro(izz)*xxx
    sw1=sw1+ww1(iz1)*roact1
88  continue
  sw1=sw1*stepz
  r0=sw0
  r1(j)=sw1
  r2(j)=sw2
  robul=1.-r1(j)
  robol=sqrt(robul*robul-4*r0*r2(j))
  robu=2*r0/(robul+robol)
  roav(j)=robu
3100 continue
  sumnorm=sum
  r1(izmax)=0
  r2(izmax)=0
  roav(izmax)=rob

```

- c energía atractiva, similar al caso de las funciones de peso
c se calculan las integrales de la energía atractiva:

```

c      2\pi \int_x^{\text{range}} r u_{atr}(r) dr
      do 22 i=1,istep3
        ugg(i)=0.
        do 44 j=i,istep3
          rr2=(j-1)*stepz
          xxx=rr2
          if(j.eq.i)xxx=0.5*rr2
          pot=-egg
          if (rr2.gt.rmin) then
            rr=1./rr2
            r6=rr**6
            pot=4*egg*r6*(r6-1)
          endif
          ugg(i)=ugg(i)+pot*xxx
44      continue
        ugg(i)=ugg(i)*stepz*twopi
22      continue
7777   continue
c      ciclo iterativo
c      se calculan las contribuciones de bulo numericamente
      et=0.5235987*rob
      x=1./(1-et)
      x2=x*x
      freeb=x+x+x2-3
      der1=x2*(2+2*x)*0.5235987*rob
      ybulk=der1
c      asociacion
      sss=sqrt(1+4*en*rob*delta)
      chib=(sss-1)/(2*en*rob*delta)
      dchi=(0.5/sss)*(4*en*delta+4*en*rob*deltap)*2*en*rob*delta
      dchi=dchi-(sss-1)*(2*en*delta+2*en*rob*deltap)
      dchi=dchi/((4

```

```

    xmuideal=dlog(rob)
    xmu=xmuideal+xmuhs+xmuass
c   Contribucion de la fuerza atractiva al potencial quimico
    xatt=0
    do 980 iz=1,istep3
    xxx=1
    if(iz.eq.1.or.iz.eq.istep3)xxx=0.5
    xatt=xatt+ugg(iz)*xxx
980  continue
    xatt=2*xatt*rob*stepz
    xmu=xmu+xatt
970  continue
    print *, 'Estado termodinamico:'
    print *, 'rob=',rob
    print *, 'mu/kT=',xmu
    do 1000 itel=1,iter
c   densidades promediadas
    sum=sumnorm
c   sumnorm = correccion para integracion numerica
    do 2100 j=1,izmax
    sw0=0
    sw1=0
    sw2=0
    imin=j-istep2+1
    imax=j+istep2-1
    do 1200 iz=imin,imax
    izz=iz
    if(izz.le.1)izz=1
    if(izz.ge.izmax)izz=izmax
    xxx=1
    if(iz.eq.imin.or.iz.eq.imax)xxx=0.5
    iz1=iabs(iz-j)+1
    roact2=ro(izz)*xxx
    sw0=sw0+ww0(iz1)*roact2
    sw1=sw1+ww1(iz1)*roact2
    sw2=sw2+ww2(iz1)*roact2
1200  continue
    r0=sw0/sum
    r1(j)=sw1*stepz
    r2(j)=sw2*stepz
    robul=1.-r1(j)
    robol=sqrt(robul*robul-4*r0*r2(j))
    robu=2*r0/(robul+robol)
    roav(j)=robu
2100  continue

```

```

r1(izmax)=0
r2(izmax)=0
roav(izmax)=rob
c   se evaluan los integrandos
do 2001 iz=1,izmax
  roact1=ro(iz)
  roaver=roav(iz)
  et=0.5235987*roaver
  x=1./(1.-et)
  x2=x*x
  zz=(i-1)*stepz
  ala=1.
  free(iz)=x+x*x2-3.
  ghs=(1.-0.5*et)/((1.-et)**3)
  delta=pupu*ghs*ala
  deltap=(-0.5*(1.-et)+3.*(1.-0.5*et))/((1.-et)**4)
  deltap=ala*pupu*deltap*3.1415926/6.
  der1=x2*(2.+2*x)*0.5235987*roact1
  www=1./(1.-r1(iz)-2*r2(iz)*roaver)
  robu=der1*www
  yinteg(iz)=robu
c   contribucion asociativa
c   chi(z) y derchi(z)=d chi(z)/d ro
  sss=sqrt(1.+4*en*roaver*delta)
  chi(iz)=(sss-1)/(2*en*roaver*delta)
  dch=(0.5/sss)*(4*en*delta+4*en*roaver*deltap)*2*en*roaver*delta
  dch=dch-(sss-1)*(2*en*delta+2*en*roaver*deltap)
  derchi(iz)=dch/((4*en*en*roaver*roaver*delta*delta))
  freeas(iz)=em*(dlog(chi(iz))-chi(iz)*.5+.5)
  yintegas(iz)=roact1*em*derchi(iz)*(1./chi(iz)-0.5)*www
2001
c   continue
c   ciclo sobre todos los puntos
do 100 j=1,izmax
  ron=0.
  roact=0.
  sumtot=free(j)-freeb+freeas(j)-freeasb
  sum=0.
  sumatt=0.
c   integraciones, ver. ec. (21) en el articulo de Segura, J. Chem. Phys., 108, 4837.
(1998)
  imin=j-istep2+1
  imax=j+istep2-1
  do 151 iz=imin,imax
    izz=iz
    if(izz.le.1)izz=1

```



```

    if(izz.ge.izmax)izz=izmax
    xxx=1.
    if(iz.eq.imin.or.iz.eq.imax)xxx=0.5
    iz1=iabs(j-iz)+1
    roaver=roav(izz)
c    xx es el numerador es decir, la funcion de peso, ecuacion (23)
c    yy esla misma pero para el sistema en bulto
    xx=ww0(iz1)+roaver*(ww1(iz1)+ww2(iz1)*roaver)
    yy=ww0(iz1)+rob*(ww1(iz1)+ww2(iz1)*rob)
    sum=sum+xxx*(yinteg(izz)*xx-ybulk*yy+yintegas(izz)*xx-ybulkas*yy)
151  continue
c    contribucion atractiva
    sumatt=0.
    imin=j-istep3+1
    imax=j+istep3-1
do   233 iz=imin,imax
    izz=iz
    if(izz.le.1)izz=1
    if(izz.ge.izmax)izz=izmax
    xxx=1
    if(iz.eq.imin.or.iz.eq.imax)xxx=0.5
    iz1=iabs(j-iz)+1
    sumatt=sumatt+ugg(iz1)*(ro(izz)-rob)*xxx
233  continue
666  continue
    sumtot=sumtot+(sum+sumatt)*stepz
    tnew(j)=exp(-sumtot)
    ron=tnew(j)*egsz(j)*rob
    rnew(j)=ron
100  continue
c    mixing
    dev=0.
    do 133 j=1,izmax
    dev=dev+abs(ro(j)-rnew(j))
    roact=ro(j)*xmix+rnew(j)*ymix
    ro(j)=roact
133  continue
    ro(izmax)=rob
    deva=dev/(izmax)/rob
    if(mod(itel,5).eq.0) then
    print *, 'iter = ',itel,' deviation = ',deva
    endif
    if(deva.le.err) goto 9191
1000 continue
9191 continue

```

```

c      Fin del ciclo iterativo
c      Calculo de las isothermas de adsorcion
      ads=0.
      do 3300 j=1,izmax
3300   ads=ads+ro(j)-rob
      ads=ads*stepz
      print 3301,rob, ads
3301   format(' density= ',e12.5,' adsorption=',e12.5)
c      Asociacion
      print *,'introduce 2 si quieres calcular la fraccion de particulas '
      print *,' no enlazadas en la posicion z;'
      print *,'introduce 1 para continuar'
      read *,ister
      if(ister.eq.2) then
      print *,' introduce 1 si quieres empezar de la aproximacion en bulto;'
      print *,' introduce 2 si quieres empezar las iteraciones'
      print *,' del resultado calculad previamente'
      read *,ister
      if(ister.eq.1) then
840   do 840 iz=1,izmax
      chia(iz)=chib
      endif
      print *,' introduce el numero de iteraciones '
      read *,iter
      do 800 itel=1,iter
      do 810 iz=1,izmax
      imin=iz-istep1+1
      imax=iz+istep1-1
      sum=0.
      do 820 j=imin,imax
      jj=j
      if(j.le.0)jj=0
      sum=sum+chia(jj)*ro(jj)
820   continue
      sum=sum*stepz
      chianew(iz)=1./(1+twopi*en*xk*ghsb*fac*sum)
810   continue
c      mixing
      ddev=0
      do 830 iz=1,izmax
      ddev=ddev+abs(chia(iz)-chianew(iz))
      chia(iz)=xmix*chia(iz)+ymix*chianew(iz)
830   continue
      print *,'chia iter =',itel,' dev =',ddev/izmax

```

```

800  continue
      endif
      open(17,file='local.dat')
      do 78 j=1,izmax
        write(17,159)(j-1)*stepz,ro(j),chia(j)
78   continue
      close(17)
94   format(5e14.7)
159  format(5(1x,e12.5))
c    Calculo del gran potencial
c    de la integral  $\int ro(z)[v(z)-x\mu] dz$ 
c    y de la contribucion de gas ideal
      sum=0
      sumb=0
      fideal=0
      fidealb=0
      do 910 iz=1,izmax
        if(egsz(iz).ge.0.00001) then
          sum=sum+ro(iz)*(-dlog(egsz(iz))-xmu)
          fideal=fideal+ro(iz)*(dlog(ro(iz))-1.)
        endif
        sumb=sumb+ro(izmax)*(-xmu)
        fidealb=fidealb+ro(izmax)*(dlog(ro(izmax))-1.)
910  continue
      sum=sum*stepz
      fideal=fideal*stepz
      sumb=sumb*stepz
      fidealb=fidealb*stepz
c    contribucion de esferas duras y de asociacion
      fhs=0
      fhb=0
      fass=0
      fassb=0
      do 920 iz=1,izmax
        fhs=fhs+ro(iz)*free(iz)
        fhb=fhb+ro(izmax)*free(izmax)
c    Asociacion
        fass=fass+ro(iz)*freeas(iz)
        fassb=fassb+ro(izmax)*freeas(izmax)
920  continue
      fhs=fhs*stepz
      fass=fass*stepz
      fhb=fhb*stepz
      fassb=fassb*stepz
c    contribucion de la fuerza atractiva

```

```

fatt=0.
fattb=0
do 930 iz=1,izmax
imin=iz-istep3+1
imax=iz+istep3-1
xxx=1.
if(iz.eq.1.or.iz.eq.izmax)xxx=0.5
do 940 j=imin,imax
jj=j
if(j.le.1)jj=1
if(j.ge.izmax)jj=izmax
xxx1=1
if(j.eq.imin.or.j.eq.imax)xxx1=0.5
iz1=iabs(iz-j)+1
fatt=fatt+ro(iz)*ro(jj)*ugg(iz1)*xxx*xxx1
fattb=fattb+ro(izmax)*ro(izmax)*ugg(iz1)*xxx*xxx1
940 continue
930 continue
fatt=fatt*stepz*stepz*0.5
fattb=fattb*stepz*stepz*0.5
950 continue
omega=fhs+fass+fideal+sum+fatt
omegab=fhsb+fassb+fidealb+sumb+fattb
write(*,*)fhs,fhsb,fass,fassb,fideal,fidealb,sum,sumb,fatt,fattb
write(*,*)' omega/(AkT) =',omega
write(*,*)' is this a final (1) or temporary (2) run?'
read(*,*)iuyt
write(14.447) rob,ads,omega-omegab.xmu,iuyt
close(14)
447 format(4(e12.5,1x),i2)
open(3,file=file2)
write(3,94)deva,rob
write(3,94)(ro(j),j=1,izmax)
write(3,94)(chi(j),j=1,izmax)
1409 format(5e14.7)
close(3)
112 format(3(1x,e12.5))
stop
end

```

Referencias y bibliografía

- 1 Hansen, J. P. y McDonald, I. R., *Theory of simple liquids*, Academic Press, London, 1976
- 2 Allen, M. P. y Tildesley, D. J., *Computer simulation of liquids*, Clarendon, Oxford, 1994
- 3 Frenkel, D. y Smit, B., *Understanding molecular simulation*, Academic Press, San Diego, 1996
- 4 Nicholson, D. y Parsonage, N. D., *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*, Academic Press, New York, 1983
- 5 Andersen, H. G., *J. Chem. Phys.*, 59, 4714, 1973
- 6 Andersen, H. G., *J. Chem. Phys.*, 61, 4985, 1974
- 7 Walsh, J. M., Guedes, H. J. R. y Gubbins, K. E., *J. Phys. Chem.*, 96, 10995, 1992
- 8 Nezbeda, I. y Slovák, J., *Molec. Phys.*, 90, 353, 1997
- 9 Matsumoto, M. y Gubbins, K. E., *J. Chem. Phys.*, 93, 1981, 1990
- 10 Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. y Radosz, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709, 1990
- 11 Huang, S. H. y Radosz, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284, 1990
- 12 Duda, Y., Henderson, D., Millán Malo, B. y Pizio, O., *J. Phys. Chem. B*, 101, 10680, 1997
- 13 Millán Malo, B., Bryk, P., Duda, Y. y Pizio, O., *J. Coll. and Interface Sci.*, 204, 112, 1998
- 14 Millán Malo, B., Pizio, O., Trokhymchuk, A. y Duda, Y., *J. Coll. and Interface Sci.*, 211, 387, 1999
- 15 Millan Malo, B., Huerta, A., Sokolowski, S. y Pizio, O., *J. Phys. Chem. B*, 104, 7756, 2000
- 16 Millan Malo, B., Salazar, L., Sokolowski, S. y Pizio, O., 2000, *J. Phys. Cond. Matt.*, 12, 8785, 2000
- 17 Millan Malo, B., Pizio, O., Patrykiewicz, A. y Sokolowski, S., *J. Phys. Condens. Matter*, 13, 1361, 2000
- 18 Patrykiewicz, A., Pizio, O., Sokolowski, S. y Millán Malo, B., *Colloids and Surfaces A*, 2001 (sometido)
- 19 Gubbins, K. E., comunicación privada, 2001
- 20 Pandit, R. Schick, M. y Wortis, M., *Phys. Rev. B*, 26, 5112, 1982
- 21 Morrison, R. T. y Boyrd, R. N., *Química orgánica*. Fondo Educativo Interamericano. México, 1970

- 22 Franks, F. Ed., *Water, a comprehensive treatise*, Plenum Press, New York, 1972-1982, v 1-7
- 23 Eisenberg, D., Kauzmann, W., *The structure and properties of water*, Oxford University Press, Oxford, 1969
- 24 Matsuoka, O., Clementi, E. y Yoshimine, M., *J. Chem. Phys.*, 64, 1351, 1976
- 25 Clementi, E. y Corongiu, G., *Int. J. quant. Chem. Quant. Biol Symp.*, 10, 31, 1983
- 26 Stillinger, F. H. y Rahman, A., *J. Chem. Phys.*, 60, 1545, 1974
- 27 Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. y Klein, M. L., *J. Chem. Phys.* 79, 926, 1983
- 28 Kolafa, J. y Nezbeda, I., *Molec. Phys.*, 66, 87, 1989
- 29 Nezbeda, I., Kolafa, J. y Kalyuzhny, Y. V., *Molec. Phys.*, 68, 143, 1989
- 30 Nezbeda, I. e Iglesias Silva, G. A., *Molec. Phys.*, 69, 767, 1990
- 31 Müller, E. A. y Gubbins, K. E., *Ind. Eng. Chem Res.*, 34, 3662, 1995
- 32 Kolafa, J. y Nezbeda, I., *Molec. Phys.*, 72, 777, 1991
- 33 Kraska, T. y Gubbins, K. E., *Ind. Eng. Chem Res.* 35, 4727, 1996
- 34 Silverstein, K. A. T., Dill, K. A. y Haymet, A. D. J., *Fluid Phase Equilibria*, 150, 83, 1998
- 35 Silverstein, K. A. T., Haymet, A. D. J. y Dill, K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 3166, 1998
- 36 Urbic, T., Vlachy, V., Kalyuzhny, Y. V., Southall, N. T. y Dill, K. A., *J. Chem. Phys.*, 112, 2843, 2000
- 37 Nezbeda, I. y Lisal, M., *Molec. Phys.*, 99, 291, 2001
- 38 McMurry, J., *Organic Chemistry*, An international Thomson publishing company. USA, 1996
- 39 Honnell, K. G. y Hall, C. K., *J. Chem. Phys.*, 90, 1841, 1989
- 40 Dickman, R. y Hall, C. K., *J. Chem. Phys.*, 85, 4109, 1986
- 41 Yethiraj A. y Hall, C. K., *J. Chem. Phys.*, 95, 1999, 1991
- 42 Boyd, R. H., *Macromolecules*, 22, 2477, 1989
- 43 Reiter, J. Edling, T. y Pakula, T., *J. Chem. Phys.*, 93, 837, 1990
- 44 Yethiraj, A. Hall, C. y Honnell, K. G., *J. Chem. Phys.*, 93, 4453, 1990
- 45 Siepmann, J. I. y Frenkel, D., *Molec. Phys.*, 75, 59, 1992
- 46 Frenkel, D., Mooij, G. C. A. M. y Smit, B., *J. Phys. Cond. Matt.*, 3, 3053, 1991

- 47 Chang, J. y Sandler, S. I., *J. Chem. Phys.*, 102, 437, 1995
- 48 Chang, J. y Sandler, S. I., *J. Chem. Phys.*, 103, 3196, 1995
- 49 Escobedo, F. A. y de Pablo, J. J., *J. Chem. Phys.*, 102, 2636, 1995
- 50 Escobedo, F. A y de Pablo, J. J., *J. Chem. Phys.*, 104, 4788, 1996
- 51 Blas, F. J. y Vega, L. F., *Molec. Phys.*, 92, 135, 1997
- 52 Consta. S., Vlught, T. J. H., Hoeth, J. W., Smit, B. y Frenkel, D., *Molec. Phys.*, 97, 1243, 1999
- 53 Dickman, R. y Hall, C. K., *J. Chem. Phys.*, 85, 3023, 1986
- 54 Honell, K. G., Hall, C. K. y Dickman, R., *J. Chem. Phys.*, 87, 664, 1987
- 55 Yethiraj, A. y Hall, C. K., *J. Chem. Phys.*, 95, 8494, 1991
- 56 Johnson, J. K., Müller, E. A. y Gubbins, K. E., *J. Phys. Chem.*, 98, 6413, 1994
- 57 Liu, H. y Hu, Y., *Ind. Eng. Chem Res.*, 37, 3058, 1998
- 58 Kinugawa, K. y Nakanishi, K., *J. Chem. Phys.*, 89, 5834, 1988
- 59 Jackson, G., Chapman, W. G. y Gubbins, K. E., *Molec. Phys.*, 65, 1, 1988
- 60 Chapman, W. G., *J. Chem Phys.*, 93, 4299, 1990
- 61 Walsh, J. M. y Gubbins, K. E., *Molec. Phys.*, 80, 65, 1993
- 62 Johnson, J. K. y Gubbins, K. E., *Molec. Phys.*, 77, 1033, 1992
- 63 Ghonasgi, D. y Chapman, W. G., *Molec. Phys.*, 79, 291, 1993
- 64 Ghonasgi, D. y Chapman, W. G., *Molec. Phys.*, 80, 161, 1993
- 65 Boublik, T., Nezbeda, I. y Hlavaty, K., *Statistical thermodynamics of simple liquids and their mixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1980
- 66 Wertheim, M. S., *J. Stat. Phys.*, 35, 19, 1984
- 67 Wertheim, M. S., *J. Stat. Phys.*, 35, 35, 1984
- 68 Wertheim, M. S., *J. Stat. Phys.*, 42, 459, 1986
- 69 Wertheim, M. S., *J. Stat. Phys.*, 42, 477, 1986
- 70 Wertheim, M. S., *J. Chem. Phys.*, 85, 2929, 1986
- 71 Wertheim, M. S., *J. Chem. Phys.*, 87, 7323, 1987
- 72 Weeks, D., Chandler, D. y Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.*, 54, 5237, 1973

- 73 Vakarin, E., Duda, Y. y Holovko, M. F., *Molec. Phys.*, 90, 611, 1997
- 74 Kalyuzhnyi, Y. V. y Nezbeda, I., *Molec. Phys.*, 73, 703, 1991
- 75 Kalyuzhnyi, Y. V. y Stell, G., *Molec. Phys.*, 78, 1247, 1993
- 76 Joslin, C. G., Gray, C. G., Chapman, W. G. y Gubbins, K. E., *Molec. Phys.*, 62, 843, 1987
- 77 Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Joslin, C. G. y Gray, C. G., *Pure and appl. Chem.*, 59, 53, 1987
- 78 Chapman, W. G., Jackson, G. y Gubbins, K. E., *Molec. Phys.*, 65, 1057, 1988
- 79 Müller, E. A., Vega, L. F., Gubbins, K. E. y Rull, L. F., *Mol. Phys.*, 85, 9, 1995
- 80 Tildesley, D. J. y Streett, W. B., *Molec. Phys.*, 41, 85, 1980
- 81 Dickman, R. y Hall, C. K., *J. Chem. Phys.*, 89, 3168, 1988
- 82 Huang, S. H. y Radosz, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1994, 1991
- 83 Economou, I. G., Gregg, Ch. J. y Radosz, M., *Ind. Eng. Chem Res.*, 31, 2620, 1992
- 84 Gregg, Ch. J., Stein, F. P., Cheu, S. y Radosz, M., *Ind. Eng. Chem Res.*, 32, 1442, 1993
- 85 Cheu, S., Duran, M. A. y Radosz, M., *Ind. Eng. Chem Res.*, 33, 306, 1994
- 86 Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G. y Burgess, A. N., *J. Chem. Phys.*, 106, 4168, 1997
- 87 Galindo, A., Whitehead, P. J., Jackson, G. y Burgess, A. N., *J. Phys. Chem.*, 100, 6781, 1996
- 88 Nath, S. K., Escobedo, F. A., de Pablo, J. J. y Patramai, I., *Ind. Eng. Chem Res.*, 37, 3195, 1998
- 89 Galindo, A., Gil-Villegas, A., Whitehead, P. J., Jackson, G. y Burgess, A. N., *J. Phys. Chem. B*, 102, 7632, 1998
- 90 McCabe, C., Gil-Villegas, A., Jackson, G. y del Rio, F., *Molec. Phys.*, 97, 551, 1999
- 91 Staroske, S., Nattland, D. y Freyland, W., *Phys. Rev. Lett.*, 84, 1736, 2000
- 92 Bathia, S. K., Liu, F. y Arvind, G., *Langmuir*, 16, 4001, 2000
- 93 Stoltenberg, J. y Vilches, O. E., *Phys. Rev. E*, 22, 2920, 1980
- 94 Qiao, Y. y Christenson, H. K., *Phys. Rev. Lett.*, 83, 1371, 1999
- 95 Gregory, S. *Phys. Rev. Lett.*, 40, 723, 1978
- 96 Borówko, M., Sokolowski, S. y Pizio, O., *Computational methods in colloid and surface science*, Ed. Borówko, M., M. Dekker, New York, Capítulo 4. 2000

- 97 Israelachvili, J. N. y Adams, G. E., *J. Chem. Soc. Faraday II*, 74, 975, 1978
- 98 Prieve, D. C. y Frej, N. A., *Langmuir*, 6, 396, 1980
- 99 Hansma, P. K., Elings, V. B., Marti, O. y Bracker C. E., *Science*, 242, 209, 1988
- 100 Yu, C. J., Richter, A. G., Kmetko, J., Digan, S. W., Datta, A. y Dutta, P., *Phys. Rev E.*, 63, 021205, 2001
- 101 Nielsen, M. y McTague, J. P., *Phys. Rev E*, 19, 3096, 1979
- 102 Steele, W. A., *The interaction of gases with solid surfaces*, Pergamon Press, New York, 1974, You H. y Fain, S. C. Jr., *Phys. Rev. B.*, 33, 5886, 1986
- 103 Droguett, S. E., *Elementos de catálisis heterogénea*. Monografía No. 26. Serie Química, OEA, Washington, D. C., 1983
- 104 Schoen, M., *Computational methods in surface and colloid science*, Ed. Borówko. M., Marcel Dekker, New York, Capítulo 1, 2000
- 105 Shoen, M., *Computer simulation of condensed phases in complex geometries*, Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, Berlín-Heidelberg, 1993
- 106 Sullivan, D. E., Telo da Gama, M. M., *Fluid interfacial phenomena*, Ed. Croxton, D.E., Wiley and Sons, New York, Capítulo 2, 1986.
- 107 Henderson, D., Abraham, F. F. y Barker, J. A., *Mol. Phys.*, 31, 1291, 1976.
- 108 Cummings, P. T. y Stell, G., *Mol. Phys.*, 51, 253, 1984.
- 109 Cummings, P. T. y Stell, G., *Mol. Phys.*, 55, 3348, 1985.
- 110 Cummings, P. T. y Blum, S., *J. Chem. Phys.*, 84, 1833, 1986
- 111 Lee, S. H., Cummings, P. T. y Stell, G., *Mol. Phys.*, 62, 65, 1987
- 112 Cummings, P. T. y Stell, G., *Mol. Phys.*, 60, 1315, 1987
- 113 Sokolowski, S., Henderson, D., Trokhymchuk, A. y Pizio, O., *Physica A*, 220, 24, 1995
- 114 Henderson, D., Pizio, O., Sokolowski, S. y Trokhymchuk, A., *Physica A*, 244, 147, 1997
- 115 Trokhymchuk, A., Pizio, O., Henderson, D. y Sokolowski, S., *Chem Phys. Lett.*, 262, 33, 1996
- 116 Trokhymchuk, A., Henderson, D. y Sokolowski, S., *Can. J. Phys.*, 74, 65, 1996
- 117 Holovko, M. F. y Vakarin, E., *Molec. Phys.*, 84, 1057, 1995
- 118 Holovko, M. F. y Vakarin, E., *Molec. Phys.*, 87, 1375, 1996
- 119 Born, M. y Green, H. S. *Proc. R. Soc. A*, 188, 10, 1946

- 120 Lovett, R., Mou, C. Y. y Buff, F. P., *J. Chem. Phys.*, 65, 570, 1976
- 121 Wertheim, M., *J. Chem Phys.*, 65, 2377, 1976
- 122 Henderson, D., *Fundamentals of inhomogeneous fluids*, Ed. Henderson D, Marcel Dekker, New York, Capítulo 4, 1992
- 123 Evans, R., *Fundamentals of inhomogeneous fluids*, Ed. Henderson, D., Marcel Dekker, New York, Capítulo 3, 1992
- 124 Henderson, J. R., *Fundamentals of inhomogeneous fluids*, Ed. Henderson D. Marcel Dekker, New York. Capítulo 2, 1992
- 125 Evans, R., Tarazona, P. y Marconi, M. B., *Molec. Phys.*, 50, 993, 1983
- 126 Tarazona, P. y Evans, R., *Molec. Phys.*, 52, 847, 1984
- 127 Tarazona, P., *Phys. Rev. A* 31, 2672, 1985; Erratum. *Phys. Rev. A* 32, 3148, 1985
- 128 Evans, R., Marconi, M. B. y Tarazona, P., *J. Chem. Phys.*, 84, 2376, 1986
- 129 Evans, R., Marconi, M. B. y Tarazona, P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 82, 1763, 1986
- 130 Evans, R. y Marconi, M. B., *J. Chem. Phys.*, 86, 7138, 1987
- 131 Tarazona, P., Marconi, M. y Evans, R., *Molec. Phys.*, 60, 573, 1987
- 132 Ball, P. y Evans, R., *J. Chem. Phys.*, 89, 4412, 1988
- 133 Evans, R., *J. Phys. Condens. Matter*, 2, 8989, 1990
- 134 Vanderlick, T. K., Scriven, L. E. y Davis, H. T., *J. Phys. Chem.*, 90, 2422, 1989
- 135 Fischer, J. y Heinbuch, U., *J. Phys. Chem.*, 88, 1909, 1988
- 136 Curtin, W. A. y Ashcroft, N. W., *Phys. Rev. A* 32, 2909, 1985
- 137 Kroll, D. M. y Laird, B., *Phys. Rev. A*, 42, 4806, 1990
- 138 Meister, T. F. y Kroll, D. M., *Phys. Rev. A*, 31, 4055, 1985
- 139 Groot, R. D., *Mol. Phys.*, 60, 45, 1987
- 140 Percus, J. K., *J. Stat. Phys.*, 15, 505, 1976
- 141 Robledo, A., *J. Chem. Phys.*, 72, 1701, 1976
- 142 Robledo, A. y Varea, C., *J. Stat. Phys.*, 26, 513, 1981
- 143 Percus, J. K., *J. Stat. Phys.*, 28, 67, 1982
- 144 Percus, J. K., *J. Stat. Phys.*, 52, 1157, 1988

- 145 Rosenfeld, Y., *Phys. Rev. Lett.*, 63, 980, 1989
- 146 Kierlik E. y Rosinberg, M. L., *Phys. Rev. A*, 42, 3382, 1990
- 147 Kierlik E. y Rosinberg, M. L., *J. Chem. Phys.*, 97, 9222, 1992
- 148 Kierlik E. y Rosinberg, M. L., *J. Chem. Phys.*, 99, 3950, 1993
- 149 Kierlik E. y Rosinberg, M. L., *J. Chem. Phys.*, 100, 1716, 1994
- 150 Kierlik, E., Rosinberg, M. L., Fan, Y. y Monson. P. A., *J. Chem. Phys.*, 101, 10947, 1994
- 151 Phan, S., Kierlik, E., Rosinberg, M. L., Yethiraj. A. y Dickman, R., *J. Chem. Phys.*, 102, 2141, 1995
- 152 Segura, C. J., Chapman, W. G. y Shukla, K.P., *Molec. Phys.*, 90, 759, 1997
- 153 Segura, C. J., Vakarín, E. V., Chapman, W. G. y Holovko, M. F., *J. Chem. Phys.*, 108, 4837, 1998
- 154 Segura, C. J. y Chapman, W. G., *Molec. Phys.*, 86, 415, 1995
- 155 Lee, L. L., *Molecular thermodynamics of non-ideal fluids*, Butterworth, London, 1988
- 156 M. Borówko, A. Patrykiewicz, Sokolowski, S. y Zagórski, R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 771, 1998
- 157 Patrykiewicz, A. and Sokolowski, S., 1999, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4466, 1999
- 158 Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361, 1918
- 159 Brunauer, S., *The adsorption of gases and vapors*, University Press, Princeton. R. J., 1943
- 160 Brunauer. S., Emmett, P. H. y Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1954
- 161 Cahn. J. W., *J. Chem. Phys.*, 166, 3667, 1977
- 162 Ebner. C. y Saam, W. F., *Phys. Rev. Lett.*, 38, 1486, 1999
- 163 van Swol, F. y Henderson, J. R., *Phys Rev A.*, 40, 2567, 1989
- 164 Fan, Y. y Monson. P. A., *J. Chem. Phys.*, 99, 6897, 1993
- 165 Balbuena, P. y Gubbins. K. E., *Langmuir*. 9, 1801, 1993
- 166 Merkl. C., Pfohl, T. y Riegler, H., *Phys. Rev. Lett.*, 79, 4625, 1997
- 167 Bojan. M. J., Stan. G., Curtarolo, S., Steele. W. A. y Cole, M. W., *Phys. Rev. E*. 59, 864, 1999
- 168 Padmakar. A. S., Kargupta, K. y Sharma. A., *J. Chem. Phys.*, 110, 1735, 1999

- 169 Smith, P., Lynden-Bell, R. M. y Smith, W., *Molec. Phys.*, 98, 255, 2000
- 170 Maeda, N., Kohoen, M. M. y Christenson, H. K., *Phys. Rev. E* 61, 7239, 2000
- 171 Gelb, L. D., Gubbins, K. E., Radhakrishnan, R. y Sliwinska Bartkowiak, M., *Rep Prog. Phys.*, 62, 1573, 1990
- 172 Mon, K. K. y Percus, J. K., *J. Chem. Phys.*, 112, 3457, 2000
- 173 Groot, R. D., Faber, N. M. y Eerden, J. P. van der, *Mol. Phys.*, 62, 861, 1987
- 174 Schoen, M. y Diestler, D. J., *J. Chem. Phys.*, 109, 5596, 1998
- 175 Huerta, A., Pizio, O. y Sokolowski, S., *J. Chem. Phys.*, 112, 4286, 2000
- 176 Balbuena, P. B., Berry, D. y Gubbins, K. E., *J. Phys. Chem.*, 97, 937, 1993
- 177 Horn, R. G. y Israelachvili, J. N., *Chem. Phys. Lett*, 71, 192, 1980
- 178 Horn, R. G., Israelachvili, J. N. y Pérez, E. J., *J. Phys.*, (Paris) 42, 39, 1981
- 179 Israelachvili, J. N., *Nature*, 306, 249, 1983
- 180 Christenson, H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 80, 1933, 1984
- 181 Snook, K. y Megen, W. van, *Chem. Phys.*, 72, 2907, 1980
- 182 Gao, J., Luedke, W. D. y Landman, U., *J. Chem. Phys.*, 106, 4309, 1997
- 183 Patra, Ch. N., Yethiraj, A. y Curro, J. G., *J. Chem. Phys.*, 111, 1608, 1999
- 184 Kjellander, R. y Sarman, S., *Molec. Phys*, 74, 665, 1991
- 185 Pizio, O., Henderson, D. y Sokolowski, S., *J. Phys. Chem.*, 99, 2408, 1995
- 186 Trokhymchuk, A., Pizio, O. y Sokolowski, S., *J. Coll. and Interface Sc.*, 178, 436, 1996
- 187 Huerta, A., Sokolowski, S. y Pizio, O., *Molec. Phys*, 97, 919, 1999
- 188 Bock, H. y Schoen, M., *Phys. Rev. E*, 59, 4122, 1999
- 189 Röcken, P. y Tarazona, P., *J. Chem. Phys.*, 105, 2034, 1996
- 190 Röcken, P., Somoza, A., Tarazona P. y Findenegg, G., *J. Chem. Phys.*, 108, 8689, 1998
- 191 Schoen, M., Diestler, D. J., *Phys. Rev, E*, 56, 4427, 1997
- 192 Lenz, P. y Lipowsky, R., *Phys. Rev. Lett.*, 80, 1920, 1998
- 193 Curtarolo, S., Stan, G., Cole, M. W., Bojan, M. J. y Steele, W. A., *Phys. Rev. E* 59, 4402, 1999
- 194 Delattre, C. y Dong, W., *J. Chem. Phys.*, 110, 570, 1999

- 195 Frink, L. J. D. y Salinger, A. G., *J. Chem. Phys.*, 110, 5969, 1999
- 196 Bauer, C. y Dietrich, S., *Phys. Rev. E*, 61, 1664, 1999
- 197 Huerta, A., Pizio, O., Bryk, P. y Sokolowski, S., *Mol. Phys.*, 98, 1859, 2000
- 198 Sanyal, M., Sinha, S., Huang, K. y Ocko, B., *Phys. Rev. Lett*, 66, 628, 1991
- 199 Tidswell, I., Rabedeau, T., Pershan, P. y Koswsky, S., *Phys. Rev. Lett*, 66, 2108, 1991
- 200 Fischer, J. y Methfessel, M., *Phys. Rev. A*, 22, 2836, 1980
- 201 Mecke, K. R. y Dietrich, S., *Phys. Rev. E*, 59, 6766, 1999
- 202 Chmiel, G., Patrykiewicz, A., Rzyzsko, W. y Sokolowski, S., *Molec. Phys.*, 83, 19, 1994
- 203 Schoen, M. y Diestler, D. J., *Chem. Phys. Lett.*, 270, 339, 1997
- 204 Pizio, O., Patrykiewicz, A. y Sokolowski, S., *J. Chem. Phys.*, 113, 10761, 2000
- 205 Holcomb, C. A., Clancy, P. y Zollweg, J. A., *Molec. Phys.*, 78, 457, 1993
- 206 Chapela, G. A., Saville, G., Thompson, S. M., Rowlinson, J. S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.*, 73, 1133, 1977
- 207 Sides, S. W., Grest, G. S. y Lacasse, M. D., *Phys. Rev. E*, 60, 6708, 1999
- 208 Potoff, J. J. y Panagiotopoulos, A. Z., *J. Chem. Phys.*, 112, 6411, 2000
- 209 Stepniak, K., Patrykiewicz, A., Sokolowska, Z. y Sokolowski, S., *J. Coll. Interface Sci.*, 214, 91, 1999
- 210 Pizio, O., Henderson, D. y Sokolowski, S., *Molec. Phys.*, 85, 407, 1995