



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Modelado de Propiedades Interfaciales a través de Dinámica Molecular y de la Teoría Gradiente de Interfaces No Homogéneas

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

IQ DAVID JONATÁN NAVARRO AQUINO

Dr. MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2018



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

IQ DAVID JONATÁN NAVARRO AQUINO



Ciudad de México, noviembre 2018

Contenido

Contenido	3
Resumen	8
Abstract	8
Objetivo	9
Hipótesis	9
1. Introducción	10
Referencias	12
2. Marco teórico	14
2.1 Puentes de hidrógeno.	14
2.2 Modelado de solubilidades de hidrocarburos en agua	15
2.2.1 Estructura del agua líquida	15
2.2.2 Efecto hidrofóbico	15
2.3 Ecuación de estado	16
2.3.1 SAFT	18
2.3.2 PC_SAFT	23
2.4 Regla de fases de Gibbs	26
2.5 Equilibrio de fases (ELV)	27
2.6 Equilibrio líquido-líquido (ELL)	28
2.7 Propiedades a partir de ecuaciones de estado	30
2.8 Teoría gradiente	32
2.8.1 Aproximación de Cahn y Hilliard	34
2.8.2 Aproximación de Amagat	38
2.9 Dinámica molecular	39
2.9.1 Ecuaciones de movimiento	40
2.9.2 Algoritmo salto de rana	42
2.9.3 Condiciones de frontera	43
2.9.4 Interacciones Coulombicas	44
2.9.5 Funciones potenciales	45
2.9.6 Potenciales para modelar agua	46

2.9.7 Potenciales para compuestos orgánicos	47
Referencias	49
3. Metodología	54
3.1 Propiedades vía PC-SAFT	54
3.2 Propiedades vía dinámica molecular	55
3.3 Detalles computacionales.	57
Referencias	58
4. Resultados y discusión	59
4.1 Parámetros de influencia de sustancias puras	60
4.2 Tensiones superficiales PC-SAFT/TGINH	62
4.3 Tensiones superficiales DM	63
4.4 Equilibrio líquido-líquido.	64
4.5 Tensiones interfaciales DM	65
4.6 Comparación tensiones interfaciales PC-SAFT/TGINH vs DM	66
4.6.1 Tensiones interfaciales	66
4.6.2 Perfil de densidades	68
4.7 Sistemas ternarios DM	70
Referencias	71
5. Conclusiones	72
Simbología	74
Subíndices	75
Superíndices	75
Abreviaturas y acrónimos.	76
A. Apéndice A. La PC-SAFT como modelo	77
B. Apéndice B. Solución a las ecuaciones de Euler-Lagrange	85
C. Apéndice C. Ejemplo de hoja de cálculo de Mathcad	87

Jurado asignado:

Presidente: Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

Vocal: Dr. Jesús Gracia Fadrique

Vocal: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

Vocal: Dr. Héctor Domínguez Castro

Secretario: Dr. José Luis López Cervantes

Lugar donde se realizó el trabajo:

Cubículo 325, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química, UNAM.

Nombre del Tutor:

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindar los recursos para llevar a cabo esta investigación.

Al Dr. Milton Medeiros por permitirme formar parte de su proyecto y brindarme su apoyo y amistad.

Al CONACYT por otorgar la beca del periodo 2017-1 a 2018-2 nombre de David Jonatán Navarro Aquino (No. De Becario: 620003).

A los miembros del jurado por dedicar su tiempo y sus valiosos comentarios:

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

Dr. Jesús Gracia Fadrique

Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

Dr. Héctor Domínguez Castro

Dr. José Luis López Cervantes

Dedicatoria

A Dios por todo lo que me ha dado.

A mis padres por todo el apoyo y amor que me han dado.

A mis amigos por el apoyo que me han brindado.

Resumen

El proyecto consiste en el cálculo de propiedades interfaciales de mezclas binarias a través de dos vías. (i) Una macroscópica, usando la ecuación de estado PC-SAFT en combinación con la Teoría Gradiente de Interfases No Homogéneas, TGINH, usando la aproximación de Amagat para la determinación del perfil de densidades; (ii) Una fenomenológica y microscópica usando simulaciones de dinámica molecular, DM.

Los sistemas de interés comprenden el equilibrio líquido-vapor, ELV, de sustancias puras, el equilibrio líquido-líquido, ELL, de mezclas agua-hidrocarburo, agua-alcoholes y alcohol-hidrocarburo. Los alcanos lineales estudiados son n-hexano, n-heptano y n-octano, mientras que los alcoholes estudiados son 1-butanol y 1-hexanol.

De los resultados obtenidos se destaca la correcta descripción de la PC-SAFT con la TGINH para el cálculo de tensiones interfaciales de sistemas agua hidrocarburo. Sin embargo, para las mezclas alcohol-agua, este enfoque no fue capaz de predecir el máximo observado experimentalmente y en las simulaciones de DM.

Abstract

The project consists in the calculation of interfacial properties of binary mixtures through two channels. (i) A macroscopic approach, using the PC-SAFT equation of state in combination with the Gradient Theory of Fluid Interfaces, GTFI. (ii) A phenomenological and microscopic approach, using molecular dynamics, MD.

The systems of interest include the vapor-liquid equilibrium, VLE, of pure substances, liquid-liquid equilibrium, ELL, of water-alkane mixtures, water-alcohols and alcohol-alkane. The n-alkanes under study are n-hexane, n-heptane and n-octane, while the alcohols studied are 1-butanol and 1-hexanol.

From the results obtained, the correct description of the PC-SAFT with the GTFI stands out for the calculation of interfacial tensions of hydrocarbon water systems. However, for alcohol-water mixtures, this approach was not able to predict the maximum observed experimentally and in MD simulations.

Objetivo

Determinar propiedades interfaciales (tensiones interfaciales y perfiles de concentración en interfaces) y equilibrio entre fases líquidas, a través de dos enfoques: dinámica molecular (microscópico) y teoría de interfaces no homogéneas combinada con ecuaciones de estado (macroscópico).

Como objetivos secundarios, comparar los dos enfoques, i.e., los experimentos numéricos (simulación), resultado de variables mecánicas, con la teoría gradiente de interfases no homogéneas con la ecuación de estado PC-SAFT.

Hipótesis

La ecuación de estado PC-SAFT, que incorpora un término de asociación por puentes de hidrógeno, acoplada con la Teoría Gradiente de Interfaces no Homogéneas es adecuada para la descripción de las propiedades de equilibrio de fases de sistemas agua-orgánicos y permite la observación del efecto hidrofóbico, asociación cruzada y fenómenos como máximos en la tensión interfacial como función de la temperatura observados en alcoholes de alta masa molar. Además, las anomalías en sistemas acuosos pueden ser observadas microscópicamente con ayuda de la simulación molecular, basado en la experiencia previa del modelo en la descripción de sistemas capaces de asociarse [1-4].

1. Introducción

El equilibrio de fases, tanto líquido-vapor como líquido-líquido, se ha estudiado ampliamente. Por ejemplo, en la compilación de Sørensen y Arlt [5] se reporta un gran número de sistemas binarios y ternarios; también existe un gran número de sistemas presentados en los trabajos de Romero y Trejo [6,7]. Sin embargo, existe un gran potencial para hacer contribuciones a la termodinámica del equilibrio de fases, aún en áreas establecidas como la industria y la investigación, como es el caso del equilibrio líquido-líquido [8].

El equilibrio líquido-vapor en mezclas multicomponentes es uno de los aspectos de interés para la ingeniería química y de procesos, ya que es el fundamento para el diseño de equipos de separación y especialmente de destilación [9]. El equilibrio líquido-líquido es la base para operaciones como la extracción líquido-líquido, en la cual las dos fases que se encuentran son químicamente muy diferentes lo que conduce a una separación de los componentes de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas [8].

En muchas ocasiones es necesario establecer las características de un proceso en donde se ponen en contacto dos o más fases líquidas y estas alcanzan el equilibrio. Los avances recientes en los modelos basados en las ecuaciones de estado cúbicas, como los trabajos de Sandler [10], han desplazado a los modelos de coeficientes de actividad para la representación del equilibrio entre fases fluidas. La utilidad de una ecuación de estado estriba, en primer término, en su capacidad para predecir apropiadamente el comportamiento de componentes puros, incluyendo sustancias polares. En segundo lugar, su desempeño se fortalece con la incorporación de una regla de mezclado que pueda representar sistemas multicomponentes fuertemente no ideales [11]. Estos trabajos indican que una ecuación de estado cúbica posee los atributos necesarios para ser considerada como un modelo apropiado para la predicción de las propiedades termodinámicas relacionadas con el equilibrio de fases, incluyendo líquidos [12].

En los sistemas que se ha mencionado, hasta ahora, se considera que los efectos de área superficial o de la curvatura de las interfases son despreciables y las variables termodinámicas a controlar son la temperatura, presión y composición. Sin embargo, no hay porque limitarse a eso, ya que existen procesos en los cuales los efectos superficiales son de gran importancia.

La química de superficies se ocupa de los sistemas en los que los efectos superficiales son importantes. Estos efectos tienen tremenda significación industrial y biológica. Temas tales como lubricación, corrosión, adhesión, detergencia y reacciones en células electroquímicas involucran efectos superficiales [13]. La tensión superficial tiene una gran importancia para todos los fenómenos de adsorción. A continuación, se mencionan algunos ejemplos de la importancia del estudio de superficies. Muchos productos industriales son coloides con grandes áreas superficiales. En farmacia, la tensión superficial sirve para la valoración de líquidos diversos, para la preparación de las emulsiones y la apreciación del valor de las sustancias tensoactivas [14]. En la construcción se aplica en impermeabilización del hormigón, la protección de los monumentos, el tratamiento de plásticos de invernadero. En los cosméticos para modelar la difusión de cremas, aplicación de máscara de pestañas [15], entre otras aplicaciones.

En 1940 Guggenheim consideró la capa interfacial como una fase termodinámica tridimensional con un cierto volumen, energía interna y entropía. En 1878 Gibbs sustituyó el sistema real por un sistema hipotético en el que se introduce la presencia de la interfase por medio de una fase superficial bidimensional con volumen nulo, pero valores distintos de cero para el resto de las propiedades termodinámicas [13]. Aquí, se considera a la interfase como una región tridimensional que presenta un gradiente de densidades.

Estas son aproximaciones que permiten estudiar la termodinámica de los sistemas cuyos efectos superficiales son significativos.

Las sustancias puras que se presentan en este trabajo ya han sido previamente estudiadas, en esta tesis se desarrolló una alternativa para su estudio, pero sobre todo desarrollar una metodología para mezclas que aún no han sido reportadas y que son de gran importancia para la química.

Esta tesis está organizada de la siguiente forma. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos. En el capítulo 3 se muestra la metodología desarrollada. En seguida se exponen los resultados y discusiones. Las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos se muestran en el capítulo final.

Referencias

1. Huang, S. H., & Radosz, M. (1990). Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(11), 2284-2294.
2. Téllez-Arredondo, P., & Medeiros, M. (2013). Modeling CO₂ and H₂S solubilities in aqueous alkanolamine solutions via an extension of the Cubic-Two-State equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 344, 45-58.
3. Reynoso-Lopez, R., Téllez-Arredondo, P., & Medeiros, M. (2010). The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo study of self-associating prototypes. *Fluid Phase Equilibria*, 297(1), 98-106.
4. Oliveira, M. B., Coutinho, J. A. P., & Queimada, A. J. (2007). Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS. *Fluid Phase Equilibria*, 258(1), 58-66.
5. Sørensen, J. M. (Jens M.) & Arlt, W. (Wolfgang) (1979). Liquid-liquid equilibrium data collection. DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen ; Great Neck, N.Y. : distributed exclusively by Scholium International, Frankfurt/Main.
6. Bernabe, D., Romero-Martinez, A., & Trejo, A. (1988). Liquid—liquid coexistence curves for binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 40(3), 279-288.
7. Romero-Martínez, A.; Trejo, A. (1995). “Equilibrio Líquido-Líquido: Su correlación y medición parte II Sistemas Binarios”, Instituto Mexicano del Petróleo: D.F., México.
8. Robert TREYBAL. (1992.). *Extracción en Fase Líquida*. USA: Editorial Mc Graw Hill.
9. Henley, H., Thomas, E., & Lucia, A. (2014). Density and phase equilibrium for ice and structure I hydrates using the Gibbs–Helmholtz constrained equation of state. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(12), 2977-2991.
10. Sandler, S. I. (Ed.). (1994). *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*. Dekker.
11. Carreón Calderón, B., Barragán Aroche, J. F., & Bazúa Rueda, E. R. (2002). Algoritmo para equilibrio multifásico, VLL y LLL, de sistemas multicomponentes con ecuaciones de estado cúbicas. *Tecnología, Ciencia, Educación*, 17(2).
12. de las Heras, D., & Schmidt, M. (2014). Full canonical information from grand-potential density-functional theory. *Physical review letters*, 113(23), 238304.
13. Ira N. Levine. (2004). *Fisicoquímica volumen 1*. España: Mc. Graw Hill.
14. Jesus Isamat. (1948). *Importancia de la tensión superficial en algunos preparados galénicos*. Discurso de ingreso en la Real Academia de Medicina de Barcelona.

15. Gareth McKinley. (2007). Introduction to Surface Tension. Nanotechnology and Interdisciplinary. 2018, de MIT Research Initiative Sitio web:
<http://web.mit.edu/nnf/education/wettability/intro.html>

2. Marco teórico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos ocupados para la realización de este trabajo, desde la definición de un puente de hidrógeno, seguido de una presentación de las ecuaciones de estado. Posteriormente, se presenta la regla de las fases de Gibbs, así como el estudio de los equilibrios de fase, tanto líquido-vapor como líquido-líquido. Enseguida se muestra cómo calcular propiedades termodinámicas en el equilibrio (coeficientes de fugacidad). A continuación, se define la tensión superficial/interfacial y se presenta la teoría gradiente de interfases no homogéneas. Finalmente se presentan los fundamentos de la dinámica molecular, así como los campos de interacción utilizados.

2.1 Puentes de hidrógeno.

El puente de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular X-H en la que X es más electronegativo que el H, y un átomo o un grupo de átomos en la misma o en una molécula diferente, en el que hay evidencia de la formación de enlaces. Un enlace de hidrógeno típico puede ser representado como $X-H \cdots Y-Z$, donde los tres puntos denotan el enlace. X-H representa el donante de enlaces de hidrógeno. El aceptor puede ser un átomo o un anión Y, o un fragmento o una molécula de Y-Z, donde Y está unido a Z. En algunos casos, X e Y son los mismos. En estos casos más específicos, en los que X e Y son los mismos y las distancias X-H y Y-H son las mismas, conduce a enlaces de hidrógeno simétricos. En cualquier caso, el aceptor es una región rica en electrones tal como, pero no limitado a, un solo par de Y o par π -enlazado de Y-Z [1].

Además de las definiciones químicas generales, existen muchas definiciones especializadas de enlaces de hidrógeno que se basan en ciertos conjuntos de propiedades que pueden ser estudiados con una técnica particular. Por ejemplo, los enlaces de hidrógeno se han definido sobre la base de geometrías de interacción en las estructuras cristalinas (distancias cortas, de manera justa "ángulos lineales"), ciertos efectos en los espectros de absorción IR (desplazamiento al rojo y la intensificación de la XH, por ejemplo), o ciertas propiedades de las distribuciones de densidad electrónica experimentales (existencia de un "punto crítico de enlace" entre H e Y, con parámetros numéricos dentro de ciertos rangos). Todas estas definiciones están estrechamente ligadas a una técnica específica, y pueden ser muy útiles en el régimen accesible para ellas [2].

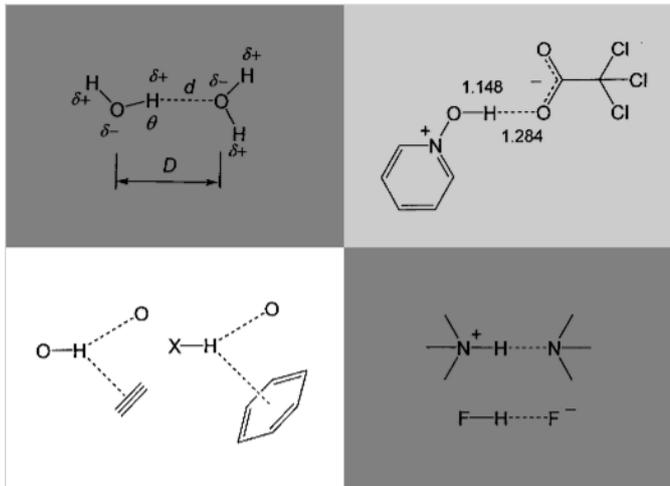


Figura 2.1 – Diagrama de diferentes moléculas en las que se ilustran los puentes de hidrógeno [2].

Estos enlaces pueden ocurrir entre moléculas de la misma especie (auto asociación), como en el caso del agua o alcoholes puros o bien entre moléculas diferentes, como en el caso de mezclas alcohol-agua.

2.2 Modelado de solubilidades de hidrocarburos en agua

2.2.1 Estructura del agua líquida

El agua tiene una estructura molecular simple. El momento dipolar del agua y su facilidad para formar puentes de hidrógeno hacen que el agua sea un excelente disolvente. Una molécula o ion es soluble en agua si puede interactuar mediante puentes de hidrógeno o interacciones del tipo ion-dipolo. El agua posee una carga parcial negativa (δ^-) cerca del átomo de oxígeno y una carga parcial positiva (δ^+) cerca de los átomos de hidrógeno. La diferencia entre un puente de hidrógeno y un enlace covalente es la energía del enlace. Los puentes de hidrógeno son energéticamente hasta 10 veces más débiles que los covalentes y por tanto a temperaturas moderadas pueden romperse [3].

2.2.2 Efecto hidrofóbico

Una sustancia es hidrofóbica cuando es poco miscible con el agua o cuando sus interacciones con una molécula de agua son débiles comparadas con la interacción agua-agua. Desde el punto de vista químico, las moléculas de la sustancia hidrofóbica no son capaces de interactuar con las moléculas de agua a través de puentes de hidrógeno.

Al interactuar una sustancia hidrofóbica con las moléculas de agua se produce un efecto principalmente entrópico que se presenta comúnmente en la naturaleza a consecuencia de grandes fuerzas atractivas como lo son los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua en fase líquida muy estructurada. Después de solubilizar el soluto hidrofóbico, los enlaces de hidrógeno en el agua no se rompen, sino que se mantienen de una forma distorsionada en donde las moléculas de agua se reorientan y participan en la formación de enlaces de hidrógeno; entonces se alcanza un grado de ordenación mayor que el del agua líquida pura y esto produce la disminución de entropía [3]. Es decir, la disminución de entropía, y no de entalpía es la que origina una variación en la energía de Gibbs desfavoreciendo la solubilidad de solutos no polares en agua.

Las moléculas del agua tienden a interactuar con ellas mismas en vez de hacerlo con las moléculas de la sustancia no polar, por ello estas últimas se disuelven muy poco en agua, es decir, la solubilización tiene una energía de Gibbs muy desfavorable, cuya contribución importante es la entrópica. Al quedar excluidas, estas moléculas tienden a reunirse entre sí. El fenómeno de exclusión de las sustancias no polares por el agua se llama efecto hidrofóbico. Al hidratar solutos hidrofóbicos las moléculas de agua pasan a estar unidas por enlaces de hidrógeno y sin estructura fija, formando pentágonos y hexágonos que “encierran” en una especie de “jaula” los dominios y estructuras más apolares [3].

2.3 Ecuación de estado

Para el uso de la teoría gradiente se requiere conocer el comportamiento volumétrico al equilibrio, potenciales químicos y la energía de Helmholtz. Aquí, estas propiedades se determinaron usando la ecuación PC-SAFT. Una ecuación de estado es una relación matemática entre la temperatura, la presión, el volumen y la composición de un sistema termodinámico. Las ecuaciones de estado son útiles para describir las propiedades de los fluidos, mezclas, sólidos.

$$f = f(T, p, v, \mathbf{x}) \quad (2.1)$$

Donde T es la temperatura, p la presión v volumen molar y \mathbf{x} el vector de composición. La ecuación de estado más simple para la descripción volumétrica de gases es la del gas ideal, que es aproximable al comportamiento de los gases a bajas densidades.

$$pv = RT \quad (2.2)$$

Sin embargo, esta ecuación pierde mucha exactitud a altas densidades, y no es capaz de predecir la condensación de un gas en líquido. Por ello, existe una serie de ecuaciones de estado más precisas para gases y líquidos. En la Figura 2.2 se muestra la evolución concerniente al desarrollo de ecuaciones de estado.

La ecuación de van der Waals fue la primera ecuación de estado utilizada para predecir el equilibrio vapor-líquido de moléculas simples [4]. Desde entonces, se han hecho varios intentos para proponer modelos de ecuaciones de estado en la búsqueda de una representación más cercana a la realidad del comportamiento de los fluidos. Redlich y Kwong propusieron la dependencia del término atractivo de la ecuación de van der Waals con la temperatura [5]. Soave y posteriormente Peng y Robinson propusieron modificaciones al modelo de Redlich-Kwong para lograr una predicción más precisa de la presión de vapor y la densidad del líquido saturado [6,7]. Guggenheim, Carnahan y Starling, y Boublik modificaron el término repulsivo y obtuvieron modelos para fluidos de esfera dura [8-10]. Además de los modelos anteriores, se ha puesto énfasis en el desarrollo de modelos que consideran la forma y el tamaño molecular. Basados en las teorías de Prigogine y Flory, Beret y Prausnitz desarrollaron una ecuación que considera las moléculas como segmentos de cadena conocida como PHCT (Perturbed Hard Chain Theory) [11]. Los avances en la mecánica estadística y el creciente poder de cómputo permitieron el desarrollo de modelos basados en principios moleculares provistos de una capacidad de predicción mayor. Chapman et al. utilizaron la teoría termodinámica de perturbación de Wertheim y desarrollaron uno de los modelos más exitosos: la Teoría Estadística para Fluidos Asociantes (es decir, el modelo SAFT) [12-15].

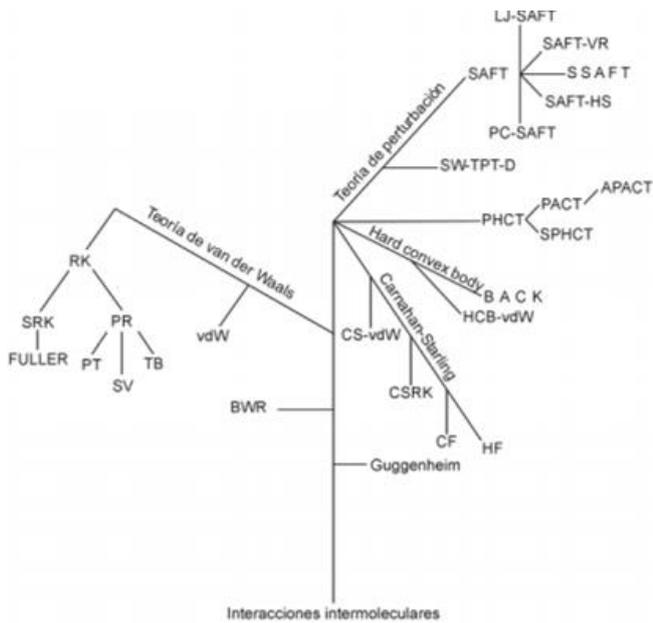


Figura 2.2 - Evolución de las ecuaciones de estado [16].

Dado que uno de los objetivos de esta tesis es realizar una comparación entre la ecuación de estado PC-SAFT y la dinámica molecular, en este capítulo se revisa desarrollo de este tipo de ecuaciones.

2.3.1 SAFT

El cálculo de propiedades de los denominados fluidos simples resulta una tarea que no presenta mayor problema debido a que son fluidos cuyas moléculas son casi esféricas y químicamente inertes. Sin embargo, fluidos que presentan una cadena larga o interacciones de específicas altamente direccionales y de corto alcance representan un gran problema.

Uno de los modelos más exitosos capaz de describir este tipo de fluidos y sus interacciones es el desarrollado por Chapman et al. [12-15], quienes usando la Teoría Termodinámica de Perturbación de primer orden de Wertheim, TTP1, [17-20] dieron origen a la denominada Teoría Estadística de Fluidos Asociantes, SAFT. Wertheim obtuvo una expresión simplificada de la energía de Helmholtz y propuso una relación entre la energía de Helmholtz residual y la densidad del monómero debido al fenómeno de asociación. Dentro de las aproximaciones que involucran los modelos de la familia SAFT se encuentran:

- Las estructuras ramificadas o cadenas están permitidas dentro de la teoría, mientras que las estructuras tipo anillo no lo están.

- Solo se permiten enlaces sencillos por sitio de asociación. Las restricciones que considera esta aproximación son: dos núcleos de moléculas asociadas evitan que una tercera molécula se asocie por efectos estéricos; no se puede asociar un sitio de una molécula con dos sitios de otra molécula; no se permiten enlaces dobles entre dos moléculas.
- El ángulo formado entre los sitios de enlace es independiente de las propiedades del fluido.
- La actividad de un sitio es independiente de la actividad de otros sitios de la misma molécula.

Chapman et al. [12-15] y posteriormente Huang y Radosz [21, 23] presentaron la EdE SAFT que considera a un fluido de referencia que considera tanto la forma e interacciones de las moléculas. La expresión general del modelo SAFT considera la energía de Helmholtz residual como la suma de las contribuciones debidas a la interacción entre segmentos, la formación de cadenas del mismo tipo de segmentos y la formación de enlaces de asociación entre dos segmentos o cadenas:

$$A^r = A^{seg} + A^{cd} + A^{asoc} \quad (2.3)$$

donde A^r , A^{seg} , A^{cd} , A^{asoc} y son las energías de Helmholtz residual, de segmento, de cadena dura y de asociación, respectivamente. En la Figura 2.3 se presenta un esquema de las etapas de formación de cadenas y complejos asociados.

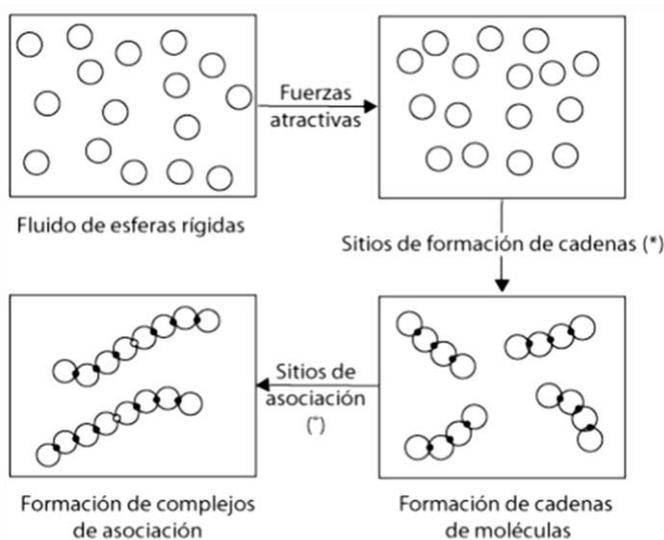


Figura 2.3 – Etapas de formación de cadenas y complejos de asociación en PC-SAFT [24].

2.3.1.1 Contribución por segmento

Los monómeros o segmentos son la unidad básica para la construcción de la molécula. Estos segmentos tienen la capacidad de interactuar a través de fuerzas de dispersión y repulsión. Esta interacción no-direccional da lugar a la formación de la molécula tipo cadena formada por m segmentos conectados unos a otros. La contribución a la energía de Helmholtz residual que corresponde a la contribución individual de todos los segmentos que forman la molécula está dada por

$$\frac{A^{seg}}{Nk_B T} = \frac{A_0^{seg}}{Nk_B T} \sum_i m_i x_i \quad (2.4)$$

Donde A_0^{seg} es la energía de Helmholtz residual de segmentos esféricos no asociados y m_i es el tamaño de segmento de la molécula i . Si los segmentos se componen de esferas duras con partes dispersivas

$$A_0^{seg} = A^{ed} + A^{disp} \quad (2.5)$$

donde el término de esferas duras se reemplaza por la ecuación de estado propuesta por Carnahan y Starling [25]:

$$\frac{A^{ed}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (2.6)$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^3 \quad (2.7)$$

donde η es la fracción de empaquetamiento o densidad reducida. El término de dispersión se calcula a partir de los resultados de simulación molecular obtenidos por Alder et al. [26], quienes obtuvieron un modelo analítico para moléculas representadas mediante un fluido de pozo cuadrado:

$$\frac{A^{disp}}{Nk_B T} = m \sum_n \sum_m D_{mn} \left(\frac{u}{k_B T} \right)^n \left(\frac{\eta}{\eta_{hc}} \right)^m \quad (2.8)$$

D_{mn} es el conjunto de constantes universales obtenidas a partir del ajuste de datos PVT, energía interna y segundo coeficiente virial para el argón, u es la profundidad del pozo de potencial dependiente de la temperatura que se asocia con las interacciones segmento-segmento y η_{hc} es

la densidad reducida del empaquetamiento compacto [22]. Para mezclas las expresiones anteriores suponen que la energía de Helmholtz es la de una esfera dura junto con la teoría de un fluido propuesta por van der Waals para el término dispersivo [23].

2.3.1.2 Contribución por formación de cadenas

Como se mencionó antes, el modelo SAFT toma en cuenta la formación de moléculas tipo cadena. La teoría TTP1 de Wertheim considera que los segmentos se polimerizan al establecer contacto en el borde de la molécula, en el límite de fuerza de enlace infinito. Estableciendo para la contribución a la energía de Helmholtz para cadenas de esferas duras tangentes entre sí como:

$$\frac{A^{cd}}{Nk_B T} = m(x_i)A^{ed} - \sum_i x_i(1-m_i) \ln g_{ii}^{ed} \quad (2.9)$$

donde g_{ij}^{ed} la función de distribución radial propuesta por Mansoori et al. [27] que depende del diámetro efectivo de colisión d_i .

$$g_{ij}^{ed} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (2.10)$$

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12e^{-\frac{3\varepsilon_i}{k_B T}} \right] \quad (2.11)$$

σ_i es el diámetro del segmento independiente de la temperatura y ε_i es el parámetro de energía del segmento

La abreviatura ζ_n se define como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad | \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (2.12)$$

La teoría TTP1 de Wertheim produce una buena aproximación para moléculas lineales; sin embargo, no considera de manera estricta los ángulos de enlace, lo cual puede hacerse al considerar ordenes de perturbación mayores, lo cual conlleva a expresiones complejas e involucran funciones de correlación de tres o más cuerpos para el fluido de referencia.

2.3.1.3 Contribución por asociación

Como se menciona anteriormente, algunos fluidos tienden a formar grupos de moléculas asociadas; por ejemplo, una molécula de agua se asocia con moléculas vecinas mediante los puentes de hidrógeno. Este efecto modifica sustancialmente las propiedades termodinámicas y de fases del fluido en cuestión, y es necesario, por tanto, que el modelo que se utiliza para predecir tales propiedades sea capaz de considerar estos efectos.

En el contexto del modelo SAFT, una molécula puede tener 1, 2, ..., M sitios de asociación; no hay límite teórico, aunque en la práctica puede ser difícil justificar más de cuatro sitios de asociación distintos por molécula [28]. El término de asociación, que describe interacciones de corto alcance altamente direccionales como puentes de hidrógeno o transferencia de cargas, es el corazón de las ecuaciones de la familia SAFT.

A partir de la teoría de perturbación de Wertheim, Huang y Radosz propusieron el siguiente modelo de contribución a la energía de Helmholtz residual para fluidos que tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno (asociarse):

$$\frac{A^{asoc}}{Nk_B T} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (2.13)$$

Donde x_i es la fracción molar de la especie i , X^{A_i} es la fracción molar de moléculas i no asociadas al sitio A y M_i es el número de sitios de asociación por molécula. La fracción de moléculas no asociadas al sitio A es;

$$X^{A_i} = \left(1 + N_{Av} \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

donde N_{Av} es el número de Avogadro, ρ es la densidad molar de las moléculas y $\Delta^{A_i B_j}$ es la fuerza de asociación, propiedad clave que caracteriza el enlace de asociación:

$$\Delta^{A_i B_j} = \sigma_{ij} g_{ij}^{ed} \kappa^{A_i B_j} \left(\exp \frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT} - 1 \right) \quad (2.15)$$

donde $\epsilon^{A_i B_j}$ es la energía de asociación y $\kappa^{A_i B_j}$ el volumen de asociación. La forma y el valor de las fuerzas de asociación (ec. 2.14) depende del esquema de asociación propuesto para la molécula. Dicho esquema se esquematiza por Huang y Radoz [21] en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 – Esquemas de asociación y sus aproximaciones en los términos X^A y Δ [21].

type	Δ approximations	X^A approximations	X^A
1	$\Delta^{AA} \neq 0$		$\frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta}$
2A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} \neq 0$	$X^A = X^B$	$\frac{-1 + (1 + 8\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$
2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B$	$\frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta}$
3A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$	$\frac{-1 + (1 + 12\rho\Delta)^{1/2}}{6\rho\Delta}$
3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	$X^A = X^B$ $X^C = 2X^A - 1$	$\frac{-(1 - \rho\Delta) + ((1 + \rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$
4A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D$	$\frac{-1 + (1 + 16\rho\Delta)^{1/2}}{8\rho\Delta}$
4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$ $X^D = 3X^A - 2$	$\frac{-(1 - 2\rho\Delta) + ((1 + 2\rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{6\rho\Delta}$
4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D$	$\frac{-1 + (1 + 8\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$

Por ejemplo, para modelar una mezcla agua-alcohol es necesario el esquema 4C para el agua, mientras para el alcohol se ocupa el esquema 2B [21].

2.3.2 PC_SAFT

Existen una gran variedad de modificaciones al modelo original SAFT de Chapman [12-15]. Han sido propuestas a través de los años, ejemplos son la versión LJ-SAFT de Banaszak quienes incorporaron un fluido de referencia de Lennard-Jones [29]. Gil Villegas por su parte, propusieron una versión generalizada del modelo SAFT para monómeros de núcleo duro con un potencial de rango variable. Esta versión es conocida como VR-SAFT (Variable Range SAFT) [30].

A pesar de estos esfuerzos teóricos, uno de los más exitosos sigue siendo el modelo SAFT propuesto por Huang y Radosz [21], el cual utiliza el término dispersivo desarrollado por Chen y Kreglewski [31]. Esta aproximación, aunque exitosa, resulta limitada debido a que no considera la no esfericidad de la molécula en su término dispersivo. Para solucionar este problema, Gross y Sadowski desarrollaron una modificación al término dispersivo de SAFT, extendiendo la teoría de perturbación de Barker y Henderson a una referencia de cadena dura. El modelo resultante se denomina PC-SAFT (Perturbed-Chain SAFT) y utiliza los mismos términos de cadena dura y asociación que las versiones anteriores de SAFT [32-33].

En el modelo PC-SAFT la energía de Helmholtz se expresa como la suma de tres contribuciones: la referencia de cadena dura, los efectos de dispersión y los efectos de asociación.

$$A^r = A^{cd} + A^{disp} + A^{asoc} \quad (2.16)$$

En el modelo PC-SAFT el término de esfera dura se calculan a partir de las expresiones de Boublik y Mansoori et al [27].

$$\frac{A^{ed}}{Nk_B T} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (2.17)$$

La expresión anterior es la que se introduce en la ec. 2.9 para el cálculo de la contribución de cadena dura a la energía de Helmholtz, finalmente el término dispersivo es

$$\frac{A^{disp}}{Nk_B T} = \frac{A_1}{Nk_B T} + \frac{A_2}{Nk_B T} \quad (2.18)$$

En esta expansión el término de primer orden A_1 representa al promedio de pares de segmentos en el rango de interacciones atractivo, mientras que A_2 está relacionado con el momento de la distribución del promedio.

A diferencia de la teoría de perturbación para esferas duras, las contribuciones de cada término de perturbación en la ecuación 2.18 se expresa mediante ecuaciones que dependen de número de segmentos de la molécula

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \sigma^3 \int_1^\infty u(x) g_{ij}^{ed} x^2 dx \quad (2.19)$$

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \sigma^3 \left[\rho \int_1^\infty u(x) \int_1^\infty u(x) g_{ij}^{ed} x^2 dx \right] \quad (2.20)$$

donde x es la distancia radial reducida alrededor de un segmento, $u(x)$ denota la función potencial reducida y g^{ed} es la función de distribución radial segmento-segmento del fluido de referencia con diámetro de colisión efectivo $d(T)$. El término de compresibilidad que aparece en la ecuación 2.20, se define a partir de la referencia de cadena dura como:

$$1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} = 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \quad (2.21)$$

La resolución analítica de las integrales en las ecuaciones 2.19 y 2.20 resulta compleja, ya que se requiere disponer de expresiones analíticas para la función de distribución radial, confiables en todo el intervalo de densidad y longitud de la cadena. Por otra parte, ambos términos de la expansión dependen, además, de la función potencial. Si el fluido se modela bajo una función potencial general la solución está lejos de ser trivial [33]. En el caso específico en que se trata un fluido de pozo cuadrado, el valor de la función potencial es independiente de la distancia intermolecular en la zona donde predominan las fuerzas de atracción, por lo que depende únicamente de la densidad y el número de segmentos. Para moléculas que exhiben repulsión suave, estas integrales son, además, función de la temperatura; sin embargo, como la dependencia de la función de distribución radial con la temperatura es moderada, puede despreciarse. Con base en las suposiciones anteriores, es posible aproximar las integrales mediante series de potencias en la densidad reducida donde los coeficientes de la serie de potencias son función del número de segmentos.

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (2.22)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (2.23)$$

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \left(\frac{m-1}{m}\right) \left(\frac{m-2}{m}\right) a_{2i} \quad (2.24)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \left(\frac{m-1}{m}\right) \left(\frac{m-2}{m}\right) b_{2i} \quad (2.25)$$

Las constantes a_{ji} y b_{ji} se obtuvieron a partir del ajuste de datos experimentales *PVT* de componente puro para la serie de los *n*-alcanos siguiendo el algoritmo de Levenberg-Marquardt para minimizar la suma del cuadrado del error. Estas constantes son universales y se proporcionan en el apéndice A de esta tesis.

2.4 Regla de fases de Gibbs

El equilibrio termodinámico entre dos o más fases se determina a través de la solución de las ecuaciones de igualdad de temperatura, presión y potenciales químicos. Cuando se igualan estas propiedades en todas las fases presentes, en ausencia de campos externos, se considera que el sistema está en equilibrio termodinámico. De modo que, si se tiene un sistema heterogéneo formado por π fases y n componentes, las siguientes igualdades se cumplen en el equilibrio:

- Equilibrio térmico: Se alcanza cuando la temperatura es la misma en todas las fases y para cada uno de los componentes.

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (2.26)$$

- Equilibrio mecánico: se alcanza cuando la presión es la misma en todas las fases y para cada uno de los componentes.

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi \quad (2.27)$$

- Equilibrio físico, másico o material: Se alcanza cuando el potencial químico es el mismo en todas las fases para cada uno de los componentes. El circunflejo $\hat{\mu}$ sobre la letra μ , es para enfatizar que la sustancia i está en una mezcla.

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad (2.28)$$

En un sistema de n componentes, el potencial químico de cada componente en las fases es función de las variables T, p, \mathbf{x} (donde \mathbf{x} es el vector de composiciones). Con π fases, la serie completa de variables independientes está formada por T, p y $\pi(n-1)$ fracciones molares. Por lo tanto, existen $2+\pi(n-1)$ variables para definir el equilibrio termodinámico. Existen π ecuaciones de igualdad del potencial químico, uno para cada componente, es decir, un total de $\pi(n-1)$ ecuaciones [34]. Por lo tanto, el número de variables intensivas GL que pueden asignarse está determinado por:

$$GL = n - \pi + 2 \quad (2.29)$$

En la ecuación anterior, el número GL es el número de grados de libertad termodinámicos y se define como el número de variables independientes necesarias para definir el equilibrio termodinámico de un sistema. La ec. 2.29 es ampliamente conocida como Regla de las Fases de Gibbs.

En este trabajo se estudiaron sistemas puros en equilibrio líquido vapor y sistemas de dos componentes en equilibrio líquido-líquido. De acuerdo con la ec. 2.29, los grados de libertad son 1 y 2 respectivamente. En el caso del equilibrio líquido-líquido es usual tener T y p como variables independientes.

2.5 Equilibrio de fases (ELV)

Si se considera dos fases, una líquida y un vapor (L - V), se deben cumplir en el equilibrio:

$$T_L = T_V \text{ (Equilibrio térmico),}$$

$$p_L = p_V \text{ (Equilibrio mecánico),}$$

$$\hat{\mu}_i^L = \hat{\mu}_i^V \text{ (Equilibrio material).}$$

El potencial químico no suele utilizarse directamente en el cálculo de equilibrio de fases, ya que es útil usar funciones que puedan medirse o estimarse más fácilmente, por ejemplo, la fugacidad definida por Lewis [3]. Para una sustancia en solución la relación entre la fugacidad y el potencial químico se expresa mediante:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0) + RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i(T, p_0, \mathbf{x}_0)} \quad (2.30)$$

o simplemente:

$$\hat{\mu}_i = \hat{\mu}_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \quad (2.31)$$

donde \mathbf{x} es el vector de composiciones. El subíndice o superíndice 0 se refiere a un estado de referencia, que tiene la misma temperatura del sistema, pero con presión y composición arbitrarias. Para que la ec. 2.31 se cumpla para gases ideales, Lewis también estipuló la siguiente condición límite para la fugacidad:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i p} = 1 \quad (2.32)$$

donde x_i es la fracción mol en solución. Es decir, la fugacidad de una sustancia, en una mezcla que se comporta como gas ideal, es su presión parcial [35]. Dada la igualdad de potencial en el

equilibrio, y asumiendo que la referencia puede ser la misma para ambas fases, la ecuación de equilibrio material toma la forma

$$\hat{\mu}_i^V - \hat{\mu}_i^L = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} = 0 \quad (2.33)$$

lo que requiere igualdad de fugacidades en ambas fases

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (2.34)$$

Otro parámetro de utilidad para el cálculo de propiedades es el coeficiente de fugacidad ϕ , definido como

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \frac{\hat{f}_i}{y_i p} \quad (2.35)$$

En el caso del equilibrio líquido-vapor se utiliza x_i para la fracción mol en la fase líquida y y_i para la fracción mol en la fase vapor. En la sección 2.7 se muestra como calcular coeficientes de fugacidad a partir de ecuaciones de estado.

2.6 Equilibrio líquido-líquido (ELL)

Cuando dos o más componentes se distribuyen en dos fases líquidas parcialmente miscibles en contacto se presenta el equilibrio líquido-líquido. La composición y la temperatura son normalmente las variables importantes, ya que el efecto de la presión en las propiedades de los líquidos es pequeño. Si se mezclan dos líquidos en diferentes proporciones a ciertas condiciones de temperatura y presión y se producen dos fases α y β de diferentes composiciones que están en equilibrio termodinámico, entonces se tiene dicho fenómeno, el del ELL [34].

En el ELL, como en cualquier equilibrio de fases, se deben cumplir las igualdades expresadas en las ecs. 2.26 a 2.28, es decir, igualdad de T , p y de la potencial químico para cada especie química en ambas fases. De esta manera, el criterio de ELL en un sistema de 2 componentes con T y p específicas se expresa por:

$$\begin{cases} x_1^\alpha \phi_1^\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_1^\beta \phi_1^\beta(T, p, \mathbf{x}) \\ x_2^\alpha \phi_2^\alpha(T, p, \mathbf{x}) = x_2^\beta \phi_2^\beta(T, p, \mathbf{x}) \end{cases} \quad (2.36)$$

donde \mathbf{x} es el vector (x_1, x_2) y el superíndice indica la fase en la que se encuentra.

Los coeficientes de fugacidad se derivan de una ecuación de estado, en este trabajo de la ecuación PC-SAFT. Nótese que el sistema de ecs. 2.36 posee 4 incógnitas, T, p, x_1^α y x_1^β , se puede determinar la fracción molar del componente 2 a partir de la del componente 1. Así el problema tiene dos grados de libertad. En este trabajo el interés está en la determinación de la composición de ambas fases líquidas, fase acuosa y fase orgánica. Así, dados T y p , se pueden determinar estas composiciones.

2.7 Propiedades a partir de ecuaciones de estado

Ya se ha discutido sobre qué es una ecuación de estado y se presentaron algunas de éstas, pero una de sus utilidades consiste en que a partir de ellas las propiedades termodinámicas pueden calcularse, como por el ejemplo el coeficiente de fugacidad.

La fugacidad es una función termodinámica que se definió a partir del potencial químico con las ecs. 2.30 y 2.32. En este trabajo se usaron ecuaciones explícitas en presión. A continuación, se presenta la deducción de las expresiones correspondientes. Como se mencionó anteriormente, resulta más fácil trabajar con fugacidades. Éstas se calculan a partir de su definición, la ec. 2.31, y tomando el gas ideal como referencia:

$$\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^{gi} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{gi}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i p^{gi}} \quad (2.37)$$

donde $\hat{\mu}_i^{gi}$ es el potencial de referencia correspondiente a p^{gi} que es la presión de referencia usando gas ideal. Por otro lado, de la definición del coeficiente de fugacidad, ec. 2.35, se despeja la fugacidad:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i p \quad (2.38)$$

donde p es la presión real del sistema. Sustituyendo 2.38 en 2.37 y reordenando:

$$\ln \frac{\hat{\phi}_i p}{p^{gi}} = \frac{\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^{gi}}{RT} \quad (2.39)$$

reescribiendo la ecuación anterior en términos de z :

$$\ln \left(\hat{\phi}_i \frac{z}{z_0} \right) = \frac{\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^{gi}}{RT} \quad (2.40)$$

z_0 es el factor de compresibilidad del gas ideal y por tanto $z_0=1$:

$$\ln \left(\hat{\phi}_i z \right) = \frac{\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^{gi}}{RT} \quad (2.41)$$

Despejando el coeficiente de fugacidad

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^{gi}}{RT} - \ln z \quad (2.42)$$

Donde puede verse que $\mu - \mu^{gi}$ es el potencial químico residual; se usa el superíndice r para denotarlo.

$$\hat{\phi}_i = \exp\left(\frac{\hat{\mu}_i^r}{RT} - \ln z\right) \quad (2.43)$$

En seguida se muestra como calcular el potencial químico residual. Partiendo de la definición del potencial químico de la sustancia i en la mezcla es:

$$\hat{\mu}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_{j \neq i}} \quad (2.44)$$

definiendo

$$a^r = \frac{A^r}{Nk_B T}$$

El potencial químico residual en su forma general toma la siguiente expresión:

$$\frac{\hat{\mu}_i^r}{k_B T} = a^r + \left(\frac{\partial a^r}{\partial x_i}\right)_{V,T,x_{j \neq i}} + (z-1) - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial a^r}{\partial x_j}\right)_{V,T,x_{j \neq i}} \quad (2.45)$$

Y el factor de compresibilidad es:

$$z = 1 + z^{cd} + z^{disp} + z^{asoc} \quad (2.46)$$

donde cada contribución se obtiene al derivar la correspondiente energía de Helmholtz molar con respecto a la densidad y multiplicando por la misma

$$z^X = \rho \frac{\partial a^X}{\partial \rho} \quad (2.47)$$

Las expresiones correspondientes a cada contribución del potencial químico y factor de compresibilidad se presentan en el apéndice A. Para el cálculo de las contribuciones correspondientes a la asociación se usaron los trabajos de Michelsen [36].

2.8 Teoría gradiente

La teoría de Laplace fue una de las primeras en describir el comportamiento de los fluidos cerca de las interfases [37]. Laplace fue el primero en detallar las fuerzas intermoleculares responsables por el fenómeno de capilaridad. Él sustituyó las fuerzas repulsivas por un tipo de presión interna, que debe balancear las fuerzas cohesivas en el líquido. Laplace identificó esta presión interna como la fuerza por unidad de área que resiste a la separación de un volumen de líquido infinito en dos volúmenes delimitados por su propia superficie [38]. Es conveniente considerar que la deducción de Laplace supone que la densidad ρ está distribuida uniformemente sobre el volumen. De esta manera se puede establecer una correlación entre esta presión y la tensión superficial, formulando una expresión para la fuerza necesaria para separar la superficie de los volúmenes líquidos a cierta distancia de cada uno. Adicionalmente, Laplace desarrolló expresiones para describir interfases esféricas. Para una burbuja la presión del vapor es mayor que la del líquido:

$$p_L - p_V = 2 \frac{\sigma}{R} \quad (2.48)$$

Donde σ es la tensión superficial y R es la constante universal de los gases. En 1869, Dupré [39] formuló una expresión para el trabajo necesario para remover una molécula del bulto de la fase líquida en términos del potencial intermolecular, que es igual a la energía interna de un fluido con n moléculas. De esta expresión en 1873 Van der Waals dedujo su conocida ecuación de estado.

Todas estas deducciones basadas en aproximaciones mecánicas tienen como principal problema la suposición de que la interfase está situada en cierto punto en el espacio y que ahí la densidad “salta” de una densidad alta como la del líquido a una densidad mucho menor como lo es la del gas. Rayleigh logró unir la idea de que la ecuación de estado de van der Waals contenía información necesaria para un perfil de densidad continuo [40]. Él afirmó que la energía por molécula en cierto lugar de la interfase puede ser expresada en términos de una densidad hipotética de un fluido homogéneo. Esta aproximación es conocida como quasi-termodinámica o termodinámica local. En la termodinámica local se supone que es posible definir valores locales de los campos termodinámicos y densidades en sistemas no homogéneos [41]. Esto implica que para una interfase estas variables se vuelven funciones de la posición r en la interfase.

De argumentos mecánicos, la tensión interfacial de una interfase puede ser relacionada a los diferentes componentes del tensor de presión.

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [p - p_T(r)] dr \quad (2.49)$$

La ecuación 2.49 es la definición mecánica de la tensión interfacial, donde la presión normal en la interfase está representada por p y la presión transversal por p_T . Esta última depende de la localización en la interfase r , véase la Figura 2.4.

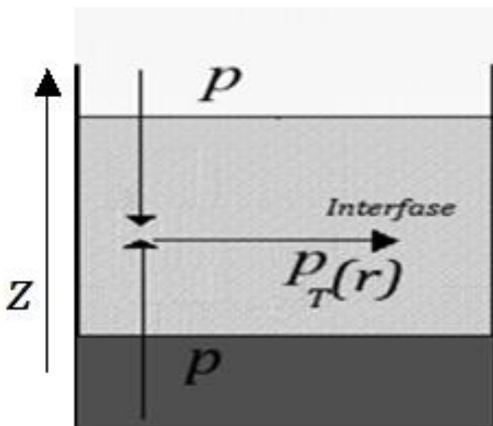


Figura 2.4 - Diagrama de la presión normal y transversal en la interfase.

El problema principal en esta relación es la definición de la presión transversal. Una cruda aproximación de la presión transversal es la llamada Aproximación de la Termodinámica Puntual (un caso especial en la termodinámica local) [41]. En esta aproximación se supone que las funciones termodinámicas locales dependen de variables locales de manera similar que en sistemas homogéneos. Esta idea fue introducida por Tolman [42]. El principal problema de esta teoría puede ser visto desde el siguiente razonamiento.

$$A = -pV + \sigma I + \mu N \quad (2.50)$$

Al hacer uso de la relación termodinámica en su forma local:

$$\frac{dA}{dV} = -p(r) + \frac{d\sigma}{dr} + \mu\rho(r) \quad (2.51)$$

Donde I es el área interfacial, A es la energía de Helmholtz. La función de distribución $\rho(r)$, que reduce al mínimo la energía A total del sistema, también minimiza la tensión interfacial, porque el sistema es suficientemente grande para que la redistribución de la materia en la interfase no influya en los valores de equilibrio de p y μ ; sin embargo, la ecuación 2.49 muestra que la tensión

interfacial puede llegar a ser igual a cero cuando la presión transversal en todas partes es igual a la presión normal.

2.8.1 Aproximación de Cahn y Hilliard

El enfoque seguido en esta sección se introdujo originalmente por Cahn y Hilliard [43]. En su derivación, ellos asumieron que la densidad de energía de Helmholtz a del fluido no homogéneo es una función de la densidad y de sus gradientes. Además, supuso que estas variables son independientes y que el gradiente de densidad es pequeño en comparación con el valor recíproco de la distancia intermolecular. La energía total de Helmholtz se expresa entonces por:

$$A(\rho(r)) = A(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) \quad (2.52)$$

Bajo la premisa de que el gradiente de composición en la interfase es pequeño en comparación con el recíproco de la distancia intermolecular, las densidades locales y sus derivados son independientes en la interfase. La expansión de la energía de Helmholtz en series de Taylor sobre el estado de equilibrio, despreciando términos más altos a las segundas derivadas, conduce a:

$$A(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) = \int_V \left[a_0(\rho) + \sum_{i=1}^3 a_i^{(1)}(\rho) \nabla_i \rho + \sum_{i,j=1}^3 a_{ij}^{(2b)}(\rho) \nabla_i \rho \cdot \nabla_j \rho + a_{ij}^{(2a)}(\rho) \nabla_i \cdot \nabla_j \rho \right] dV \quad (2.53)$$

Los coeficientes $a_0(\rho)$, $a^{(1)}(\rho)$, ... son funciones de $\rho(r)$, pero no de sus gradientes. Debido a que las ecuaciones tienen que ser simétricas con respecto a la reflexión y la rotación, los términos lineales como los términos cruzados desaparecen, es decir, $a_i^{(1)}(\rho) = 0$, $a_{ij}^{(2a)}(\rho) = 0$ y $a_{ij}^{(2b)}(\rho) = 0$, para $i \neq j$. Por lo tanto,

$$A(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) = \int_V \left[a_0(\rho) + a^{(2a)}(\rho) \nabla^2\rho + a^{(2b)}(\rho) \nabla\rho \cdot \nabla\rho \right] dV \quad (2.54)$$

Esta ecuación se puede simplificar mediante la aplicación de la primera identidad de Green [44]. De acuerdo con este teorema se puede escribir para el segundo término en el lado derecho de la ec. 2.54:

$$\int_V a^{(2a)}(\rho) \nabla^2\rho dV = \int_V \frac{\partial a^{(2a)}(\rho)}{\partial\rho} \nabla\rho \cdot \nabla\rho dV + \int_S a^{(2a)}(\rho) \nabla\rho \cdot n dS \quad (2.55)$$

donde V es la integración sobre el volumen total, S es la integración sobre la superficie que encierra el volumen y \mathbf{n} es el vector normal de la superficie sobre la que está integrado. El límite de integración puede ser elegido de tal manera que el segundo término de la última ecuación sea cero. Esto siempre está asegurado.

En el caso de ausencia de un potencial externo, la función de densidad siempre alcanza sus densidades de equilibrio en el bulto. En el otro caso donde hay un potencial externo presente (se podría pensar en la gravedad), el límite termodinámico asegura que la densidad nunca puede superar la densidad de un fluido más próximo al compacto y que tampoco puede ser inferior a cero. Incluso para la fluctuación de las funciones de densidad, siempre es posible localizar el límite en una posición tal que el gradiente de densidad se vuelve cero. Así, los gradientes de densidad no tienen un valor finito en el límite y por lo tanto el segundo término es siempre igual a cero.

Por lo tanto, la ecuación 2.54 se convierte en:

$$A(\rho) = \int_V [a_0(\rho) + c(\rho) \nabla \rho \cdot \nabla \rho] dV \quad (2.56)$$

donde

$$c(\rho) = \frac{\partial a^{(2a)}(\rho)}{\partial \rho} + a^{(2b)}(\rho) \quad (2.57)$$

$c(\rho)$ es el llamado parámetro de influencia (Bongiorno et al. [45], y Scriven y Davis [46]), que en principio es una función de ρ y depende también de la temperatura.

La ec. 2.56 revela que, en una primera aproximación, la energía de un pequeño volumen de un fluido no uniforme se puede expresar como la suma de dos contribuciones, una de ellas la energía asociada con el valor que el mismo volumen tendría en un fluido homogéneo a composición local y la otra con un gradiente de energía que es una función de la composición local y sus gradientes.

La ec. 2.56 se puede generalizar para una mezcla multicomponentes de la siguiente manera [47]:

$$A = \int_V \left[a_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j \right] dV \quad (2.58)$$

donde A es energía de Helmholtz del sistema, ρ es el vector de las densidades parciales ρ_i , $a_0(\rho)$ es la energía de Helmholtz molar por unidad de volumen de una fase homogénea, c_{ij} los llamados

parámetros de influencia de la interfase no homogénea y V es el volumen del sistema. Para una superficie plana la ecuación 2.58 se puede reescribir como:

$$A = I \int_{-\infty}^{\infty} \left[a_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \right] dz \quad (2.59)$$

z es la componente de las coordenadas cartesianas.

La teoría gradiente utiliza el potencial gran canónico Ω , que se define de la siguiente manera

$$\Omega = A - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \quad (2.60)$$

Se puede expresar la suma de los potenciales químicos a través de la expresión:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i N_i = \sum_{i=1}^n \int_V \mu_i(\rho) \rho_i dV = \int_V \sum_{i=1}^n \mu_i(\rho) \rho_i dV \quad (2.61)$$

De igual manera para una superficie plana, la ecuación 2.61 se puede reescribir como

$$\sum_{i=1}^n \mu_i N_i = I \int_V \sum_{i=1}^n \mu_i(\rho) \rho_i dz \quad (2.62)$$

Entonces usando las ecs. 2.59 y 2.62 la expresión correspondiente al potencial gran canónico es:

$$\Omega = I \int_{-\infty}^{\infty} \left[a_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} - \sum_{i=1}^n \mu_i(\rho) \rho_i \right] dz \quad (2.63)$$

Dado que en el equilibrio la energía en este volumen es mínima, se deben cumplir las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \Omega}{\partial \left(\frac{d\rho_i}{dz} \right)} - \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.64)$$

Además, se define

$$\omega(\rho) = a_0(\rho) - \sum_{j=1}^n \mu_j(\rho) \rho_j \quad (2.65)$$

donde ω es el potencial gran canónico por unidad de volumen en una fase homogénea. Resolviendo el sistema de ecuaciones de Euler-Lagrange (2.64), cuyo desarrollo puede consultarse en el apéndice B, y haciendo uso de 2.65 se obtiene:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \quad (2.66)$$

donde:

$$\Delta\omega(\rho) = \omega(\rho) - p \quad (2.67)$$

En esta última ecuación, p es la presión de equilibrio. La tensión interfacial se relaciona con la integral sobre z de esta función:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta\omega(\rho(z), T) + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n c_{ij}(\rho(z), T) \frac{d\rho_i(z)}{dz} \frac{d\rho_j(z)}{dz} \right] dz \quad (2.68)$$

Sustituyendo la expresión 2.66 en la ec. 2.68

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} 2\Delta\omega dz \quad (2.69)$$

Para cambiar la variable de integración a ρ_n , que es el n -ésimo componente, se usa la regla de la cadena en a la ec. 2.66:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} \left(\frac{d\rho_n}{dz} \right)^2 \quad (2.70)$$

despejando dz y sustituyendo en 2.69, la teoría gradiente para mezclas multicomponentes tiene la siguiente forma (Miqueu et. al [48]):

$$\sigma = \int_{\rho_m^I}^{\rho_m^{II}} \sqrt{2\Delta\omega(n) \sum_i \sum_j c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_m} \frac{d\rho_j}{d\rho_m}} d\rho_m; \quad (2.71)$$

donde ρ_m^I y ρ_m^{II} son las densidades de fases en equilibrio ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) y el subíndice m indica un compuesto de referencia. Este cambio se realiza porque en un principio no se dispone del espesor de la interfase; sin embargo, el estudio previo del equilibrio de fases proporciona información sobre las densidades.

El parámetro de influencia de un componente puro, c_{ii} , tiene una definición teórica, relacionado a una cantidad de la mecánica estadística conocida como función de correlación, que es difícil de estimar. Para fines prácticos, después de determinar el equilibrio de fases, el parámetro de influencia se ajusta a partir de los datos medidos de tensiones superficiales:

$$c_{ii} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sigma_{exp}}{\int_{\rho_m^V}^{\rho_m^L} \sqrt{\Delta\Omega(n)} d\rho_m} \right]^2 \quad (2.72)$$

La teoría gradiente se ha aplicado con éxito por Carey et al. [49], para la predicción de tensiones superficiales de alcanos normales y sus mezclas. En ese caso, la teoría fue combinada con la ecuación de Peng-Robinson [7]. En este trabajo se utilizó la ecuación PC-SAFT, que se recomienda para compuestos que presentan asociación.

2.8.2 Aproximación de Amagat

Para calcular la tensión superficial se tiene que resolver un sistema de n ecuaciones diferenciales parciales correspondientes para determinar $\rho_i(z)$ (ecuaciones de Euler-Lagrange, ec. 2.64). Una forma de disminuir en uno los grados de libertad del problema es relacionar una de las densidades con las demás, esto se logra bajo la aproximación de que en la interfase la mezcla se comporta de acuerdo con la regla de Amagat:

$$V = \sum_i N_i v_i^0 = \sum_i \frac{N_i}{\rho_i^0} \quad (2.73)$$

donde v_i^0 y ρ_i^0 son el volumen molar y la densidad de la sustancia i pura. Dividiendo la ec. 2.73 entre V :

$$\sum_i \frac{\rho_i}{\rho_i^0} = 1 \quad (2.74)$$

Conforme a lo mencionado, esta consideración reduce un grado de libertad porque se puede expresar ρ_n en términos de $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{n-1}$ y así se tendrá un sistema de $(n-1)$ ecuaciones diferenciales parciales. Para una mezcla binaria la ec. 2.74 se puede escribir como:

$$\rho_2(\rho_1) = \rho_2^0 - \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \rho_1 \quad (2.75)$$

Sustituyendo la ec. 2.75 en la ec. 2.71:

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 c_{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_n} \frac{d\rho_j}{d\rho_n} = c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_1} \right)^2 + 2c_{12} \frac{d\rho_1}{d\rho_1} \frac{d\rho_2}{d\rho_1} + c_{22} \left(\frac{d\rho_2}{d\rho_1} \right)^2 = c_{11} - 2c_{12} \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} + c_{22} \left(\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right)^2 \quad (2.76)$$

Sea:

$$k_{12} = c_{11} - 2c_{12} \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} + c_{22} \left(\frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right)^2 \quad (2.77)$$

donde el término c_{12} se calcula con la regla de combinación de la media geométrica, corregida por un parámetro de interacción binaria ajustable:

$$c_{12} = \sqrt{c_{11}c_{22}} (1 - l_{12}) \quad (2.78)$$

Por lo tanto, la tensión interfacial para una mezcla binaria toma la siguiente forma:

$$\sigma(T) = \int_{\rho_1^I}^{\rho_1^{II}} \sqrt{2\Delta\omega(T, \rho) k_{12}(T)} d\rho_1 \quad (2.79)$$

La TGIN puede proporcionar el perfil de densidades de la interfase. La expresión para el cálculo directo del perfil de densidad de la interfase se obtiene por medio de la ecuación 2.80:

$$z - z_0 = \int_{\rho_1^0}^{\rho_1} \sqrt{\frac{k_{12}(T)}{2\Delta\omega(T, \rho)}} d\rho_1 \quad (2.80)$$

Donde z_0 es la coordenada de referencia y ρ_0 la densidad correspondiente a esta coordenada. Para el caso de este trabajo se escogió la densidad de la fase acuosa como referencia y $z_0=0$.

2.9 Dinámica molecular

El uso de simulaciones de dinámica molecular permite obtener las propiedades mecánicas promediadas de un sistema dinámico, compuesto por N partículas que siguen las leyes de la mecánica clásica, de manera numérica en un periodo de tiempo suficientemente largo. Partiendo de información generada a nivel microscópico se obtienen propiedades a nivel macroscópico vía la mecánica estadística. Las bases teóricas detrás de la dinámica molecular (DM) involucran

trabajos producidos por grandes personajes que han contribuido ampliamente en el campo de la mecánica analítica, tales como Euler, Hamilton, Lagrange, Newton.

El estado dinámico de un sistema se puede especificar detallando la información mecánica del sistema en un determinado punto en un espacio de $2n$ dimensiones (como la posición y el momento) de un sistema con n grados de libertad. A esta construcción matemática se le denomina espacio de fase [50]. La DM requiere el conocimiento de la posición y momento de una partícula para determinar su evolución en el tiempo (trayectoria), lo cual requiere la segunda ley de Newton.

El valor instantáneo de cualquier propiedad termodinámica X , está determinado por el estado dinámico del sistema $X(q,p)$, donde p y q son las coordenadas de posición y momento generalizadas para cada partícula. Debido a que el sistema evoluciona con el tiempo, p y q lo hacen al igual que $X(p,q)$, por lo tanto es razonable asumir que la propiedad macroscópica observable $X(p,q)$ en realidad es un promedio temporal en un intervalo amplio de tiempo [51].

$$X = \langle X \rangle = \left\langle X(q(t), p(t)) \right\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(q(t), p(t)) dt \quad 2.81$$

Para fines prácticos no resulta viable resolver la ec. 2.81 para un tiempo infinito, así que ésta se resuelve para tiempos finitos, por lo que los promedios son por intervalos de tiempo finito. La DM resuelve las ecuaciones de movimiento por intervalos de tiempo, paso a paso, de manera que

$$X = \langle X \rangle = \frac{1}{\tau} \sum_1^{\tau} X(q(t), p(t)) \quad (2.82)$$

Gibbs sugirió reemplazar el promedio temporal por el promedio de colectivo por la complejidad que representa el cálculo de las propiedades $G(p,q)$ para un gran número de moléculas [52].

El colectivo es una colección de puntos p y q en el espacio fásico distribuidos de acuerdo a una densidad de probabilidad $\rho = \rho(p,q)$. Esta función se determina al fijar un juego de parámetros macroscópicos (NPT, NVT).

2.9.1 Ecuaciones de movimiento

Las simulaciones de DM parten de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema compuesto de N -partículas interactuantes:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} \quad (2.83)$$

donde m_i es la masa de la partícula i , \mathbf{r}_i el vector de posición y \mathbf{F}_i la fuerza que el resto de las partículas ejercen sobre en la partícula i , la cual está dada por:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N) \quad (2.84)$$

donde U es la energía potencial del sistema. La función potencial, en su forma más sencilla, se puede aproximar como una suma de interacciones por pares:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_{ij}) \quad (2.85)$$

donde u es el potencial por pares $i-j$, r_{ij} es la distancia de separación entre dos partículas definida como $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Existen diversos métodos de integración numérica que resuelven las ecuaciones de movimiento paso a paso; sin embargo, debido a la cantidad de partículas dentro de la caja de simulación, el tiempo de simulación requerido para el muestreo de las propiedades y la complejidad del mismo método, se opta por usar métodos sencillos que sean capaces de conservar la energía y capaces de reproducir ciertas correlaciones de tiempo y espacio, siendo el método más común el algoritmo salto de rana el cual se describe a continuación.

2.9.2 Algoritmo salto de rana

Los algoritmos de salto de rana [53] son métodos de integración numérica que evalúan las velocidades a la mitad del intervalo de tiempo propuesto y con estas evalúan la nueva posición.

Este método tiene la ventaja de ser un método de fácil programación, los requerimientos de almacenamiento son mínimos, tienen una precisión del orden de magnitud $\sim O(\Delta t^3)$ y preservan mejor cualquier cantidad conservada (energía, momento angular) al ser reversibles. A continuación, se describe el algoritmo del método de Verlet que se puede reescribir de forma intuitiva para obtener el método de salto de rana. La serie de Taylor de la variable de coordenada $x(t)$ truncada en el tercer término es

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{h^2}{2}\ddot{x}(t) + O(h^3) \quad (2.86)$$

donde t es el tiempo actual y $h=\Delta t$ es el intervalo de tiempo transcurrido. La notación punto se refiere al componente velocidad y aceleración (\dot{x} y \ddot{x} , respectivamente) en función de t , aunque, \ddot{x} es una función conocida que depende de las coordenadas en el tiempo t . Sumando la expresión que corresponde a un paso inverso $x(t-h)$ a la ec. 2.86, obtenemos:

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + \frac{h^2}{2}\ddot{x}(t) + O(h^4) \quad (2.87)$$

Lo cual cambia el error de truncamiento a $O(h^4)$ por la cancelación del término h^3 . La velocidad se obtiene usando el método de punto-medio.

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t+h) - x(t-h)}{2h} + O(h^2) \quad (2.88)$$

Reescribiendo la ec. 2.86

$$x(t+h) = x(t) + h \left[\dot{x}(t) + \frac{h}{2}\ddot{x}(t) \right] + O(h^3) \quad (2.89)$$

$$\dot{x}\left(t + \frac{h}{2}\right) = \dot{x}(t) + \frac{h}{2}\ddot{x}(t) \quad (2.90)$$

Restando a la ec. 2.90 la velocidad evaluada en $t - h/2$ se obtiene

$$\dot{x}\left(t + \frac{h}{2}\right) = \dot{x}\left(t - \frac{h}{2}\right) + h\ddot{x}(t) \quad (2.91)$$

Sustituyendo la ec. 2.90 en la 2.89

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}\left(t + \frac{h}{2}\right) \quad (2.92)$$

Que representan las ecuaciones del algoritmo de salto de rana. Reescribiendo las ecuaciones correspondientes para la posición y velocidad en el instante t en forma vectorial:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.93)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \mathbf{a}_i(t) \quad (2.94)$$

donde \mathbf{r} es el vector posición, \mathbf{v} es el vector velocidad y \mathbf{a} el vector aceleración de la partícula i , con un intervalo de tiempo equivalente a la mitad del intervalo de tiempo Δt . Este método requiere calcular la velocidad en el tiempo actual

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \quad (2.95)$$

Esta velocidad es necesaria para el cálculo de la energía total del sistema. Una vez evaluadas las propiedades de interés la posición actual se usa para calcular la nueva posición de la partícula al tiempo $t + \Delta t$.

2.9.3 Condiciones de frontera

Establecer el tamaño de la caja de simulación es una tarea difícil, ya que un sistema grande producirá resultados más fieles a sistemas de tamaño infinito; sin embargo, esto traerá como consecuencia que el tiempo de simulación sea mucho mayor. Por otro lado, el fijar paredes rígidas en la caja de simulación para evitar que las partículas salgan, provoca una perturbación en las proximidades a la frontera, cambiando el comportamiento en la cercanía del bulto de la fase fluida. A menos que se desee estudiar la interacción de partículas con una interfase sólida es mejor eliminar las paredes.

Las condiciones de frontera periódicas CFP es una forma de eliminar las barreras físicas impuestas a un sistema y considerar que la caja de simulación tiene un tamaño "infinito", al realizar copias idénticas en todas direcciones de la caja de simulación. Las consecuencias por implementar las CFP son:

- i) Al salir una partícula de la caja de simulación, una copia entra por el lado opuesto de la caja.
- ii) Una partícula es capaz de interactuar con partículas dentro de la caja de simulación y sus respectivas copias dentro de una esfera virtual con un radio, radio de corte r_c .

Durante la evolución temporal del sistema, es necesario considerar el efecto de las CFP después de cada paso de integración, por lo que se debe verificar si las partículas salieron de la caja de simulación y de ser así ingresarlas por el extremo en dirección opuesta. De igual manera, al realizar el análisis de la trayectoria de la simulación, se debe considerar el efecto de las CFP.

Para considerar las interacciones de las partículas con otras que se encuentran fuera del radio de corte es necesario realizar correcciones a las interacciones de largo alcance a la energía y presión. La contribución por dichas correcciones a la energía y presión del sistema son

$$U_{\text{la}} = 2\pi N \rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 u(r) dr \quad (2.96)$$

$$\Xi_{\text{la}} = 2\pi N \rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 \xi(r) dr \quad (2.97)$$

donde U_{la} es la corrección a la energía potencial de largo alcance, ρ es el número de densidad promedio y Ξ_{la} es la corrección al término del virial de largo alcance [54].

2.9.4 Interacciones Coulombicas

Un sistema compuesto por N cargas localizadas en $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ su energía potencial Coulómbica es

$$U = \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|r_{ij}|} \quad (2.98)$$

donde q_i es la carga de la partícula i. Suponiendo que las cargas están sujetas a condiciones de frontera periódica, CFP, descritas por vectores repetidos (c_1, c_2, c_3) conformando una celda unitaria de mayores dimensiones, las cargas iónicas q_i también están repetidas ubicadas en $r_i + n_1 c_1 + n_2 c_2 + n_3 c_3$, donde n_1, n_2 y n_3 son números enteros arbitrarios. Entonces la energía potencial de la supercelda es

$$U = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|r_{ij} + \mathbf{nL}|} \quad (2.99)$$

donde para una supercelda cúbica L es la longitud de la supercelda con $L=|c_1|=|c_2|=|c_3|$ y los vectores \mathbf{n} representan la imagen periódica. La suma excluye al término $j=i$ si $\mathbf{n}=0$.

La Ec. 2.19 es una suma que converge lentamente y es condicionalmente convergente [55], lo cual implica que depende del orden de la suma. El método de Ewald [55,56] evalúa la suma al transformarla en una suma que converge rápidamente y de manera absoluta, lo cual implica el separar la distribución de cargas en tres términos. Enseguida se resumen los puntos importantes de la técnica.

La clave para calcular de manera rápida las energías y fuerzas consiste en separar la suma de la siguiente forma

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} - \frac{1-f(r)}{r} \quad (2.100)$$

donde $f(r)$ es una función que decae rápidamente y corresponde a la función error complementaria. La idea básica consiste en separar la parte que varía rápidamente para valores pequeños de r de manera que decaigan rápido y su contribución más allá del radio de corte r_c sea despreciable y la parte suave para valores grandes de r , la cual se manipula en el espacio de Fourier [57]. Ewald sugiere elegir un factor de convergencia $g(s,\mathbf{n})=e^{-s|\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}|}$, tal que la suma se convierte en

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{k=0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |r_{ij} + \mathbf{n}L|)}{|r_{ij} + \mathbf{n}L|} - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (2.101)$$

donde α es denominado el parámetro de separación de Ewald que separa la parte real y recíproca. La elección de qué tan grande se desea la supercelda y la rapidez con que decrece la contribución de los términos de la suma es de acuerdo con la exactitud que se desee alcanzar.

2.9.5 Funciones potenciales

La energía potencial de un grupo de partículas se divide en dos contribuciones: externas que se originan por interacciones con partículas pertenecientes a otras moléculas y campos externos e internas que son el resultado de interacciones entre partículas que pertenecen a la misma molécula. La energía externa se divide en cuatro contribuciones:

$$U_{ext} = U_{el} + U_{pol} + U_{disp} + U_{rep} \quad (2.101)$$

donde U_{el} es la energía potencial electrostática, U_{pol} la energía de polarización, U_{disp} es la energía de dispersión y U_{rep} la energía de repulsión. Por otro lado, la energía intramolecular se expresa como una suma de contribuciones intra-enlace angular diedro no enlace

$$U_{intra} = U_{enlace} + U_{angular} + U_{diedro} + U_{no-enlace} \quad (2.102)$$

donde U_{enlace} es la energía asociada a las variaciones de longitud de enlace, $U_{angular}$ es la energía asociada a la variación del ángulo formado por dos enlaces sucesivos, U_{diedro} es la energía causada por la variación del ángulo diedro formado por cuatro partículas sucesivas y $U_{no-enlace}$ es la energía resultante entre partículas pertenecientes a la misma molécula y separadas por más de tres enlaces.

2.9.6 Potenciales para modelar agua

Existe un gran número de funciones potenciales usadas para determinar las propiedades del agua, SPC [58], TIP4P [59] por mencionar algunos, los cuales suponen una estructura rígida del agua. El modelo SPC/E considera 3 sitios de interacción centrados en los átomos de hidrógeno y oxígeno, mientras que los modelos pertenecientes a la familia TIP4P son modelos que consideran 4 sitios de interacción: dos átomos de hidrógeno, un átomo de oxígeno y un sitio virtual que únicamente representa una carga negativa.

El potencial de los modelos se basa en los potenciales de Coulomb y Lennard-Jones:

$$U_{no-enlace} = \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.103)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, q_i es la carga de la especie i , r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j , σ es la distancia finita en la que el potencial entre partículas se vuelve 0 y ϵ es la profundidad del potencial. Los parámetros de los potenciales se muestran en la Tabla 2.2 .

Tabla 2.2 - Parámetros de funciones potencial para molécula de agua. k_B es la constante de Boltzmann, d_{OH} es la distancia entre el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno, d_{OM} es la distancia entre el átomo de oxígeno y el sitio virtual M, θ es el ángulo entre las especies HOH y ϕ el ángulo entre las especies MOH.

	SPC/E	TIP4P
σ_O/nm	0.3166	0.3154
$\varepsilon_O/k_B, \text{K}$	78.18	78.00
σ_H, nm	-	-
$\varepsilon_H/k_B, \text{K}$	-	-
d_{OH}/nm	0.10000	0.09572
d_{OM}/nm	-	0.01500
q_O/e^-	+0.4238	+0.5200
	-0.8476	
q_M/e^-	-	-1.04000
$\theta/^\circ$	109.47	104.52
$\phi/^\circ$	-	52.26

2.9.7 Potenciales para compuestos orgánicos

La función potencial “Potenciales Optimizados para Simulación de Líquidos”, en inglés OPLS, pertenece a una familia de funciones para la simulación de sustancias de naturaleza orgánica y sistemas bioquímicos en fase líquida, parametrizadas para reproducir propiedades termodinámicas y estructurales en el bulto de fases [60]. Dentro de la familia de potenciales OPLS se pueden representar los sitios de interacción usando los enfoques OPLS-UA y OPLS-AA.

Por otro lado, la función potencial “Potenciales Transferibles para Equilibrios de Fase”, en inglés TraPPE-UA, se usa para predecir las propiedades de hidrocarburos, basada en la función potencial OPLS-UA, logrando reducir el tiempo de computo al considerar interacciones tipo átomo unido [61]. Müller y Mejía [62] mostraron que el campo de fuerza TraPPE-UA logra reproducir densidades experimentales y tensiones superficiales de hidrocarburos lineales con desviación baja. La forma funcional de los potenciales OPLS-UA y TraPPE-UA es

$$U(\mathbf{r}^N) = U_{\text{angular}} + U_{\text{diedro}} + U_{\text{no-enlace}} \quad (2.104)$$

donde no se considera un término referente a la energía de enlace por los enlaces rígidos de la molécula. En la Tabla 2.3 se presentan las interacciones de no-enlace para el potencial aditivo por pares de Coulomb y Lennard-Jones 12-6 (ec. 2.103).

Tabla 2.3 - Parámetros de no-enlace para los potenciales OPLS-UA [63] y TraPPE-UA [61].

Potencial	Pseudo-átomo	$\epsilon/k_B/ K$	σ/ nm	q/e^-
OPLS-UA	CH2 (éter)	59.38	0.3800	+0.250
	CH2 (hidroxilo)	59.38	0.3905	+0.265
	O (éter)	85.55	0.3000	-0.500
	O (hidroxilo)	85.55	0.3070	-0.700
	H (hidroxilo)	0.00	0.0000	+0.435
TraPPE-UA	CH3 (n-alcano)	98.00	0.3750	0.0
	CH2 (n-alcano)	46.00	0.3950	0.0

e^- es la carga fundamental del electrón. Los parámetros de interacción de no-enlace entre especies diferentes se estimaron usando las reglas de combinación de Lorentz- Berthelot que consideran un promedio geométrico para ϵ_{ij} y un promedio aritmético para σ_{ij} .

El potencial armónico angular formado por tres pseudo-átomos tiene la forma de

$$U_{\text{ángulo}} = \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_0) \quad (2.105)$$

Los parámetros entre diferentes especies para el potencial armónico angular se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 - Parámetros del potencial de armónico angular [59-61]. \angle es el ángulo formado entre las especies listadas, k_{θ} es la constante del potencial, θ es el ángulo formado por las especies y θ_0 es el ángulo de equilibrio.

\angle	$\theta_0/^\circ$	$k_{\theta}/k_B/K \text{ rad}^{-2}$
CHx-CHx-CHx	114.0	62500
CHx-CHx-O-OH	108.0	50402.8
CHx-O-OH-H-OH	108.5	55403.1

Referencias

1. Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., ... & Kjaergaard, H. G. (2011). Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and applied chemistry*, 83(8), 1637-1641.
2. Steiner, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(1), 48-76.
3. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & de Azevedo, E. G. (2000). *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Prentice Hall.
4. J.D. van der Waals. (1873). *Over de Continuïteit van den Gas -en Vloeistofoestand* (Tesis de doctorado). University of Amsterdam, Países bajos.
5. Redlich, O., & Kwong, J. N. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, 44(1), 233-244.
6. Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, 27(6), 1197-1203.
7. Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*. 15: 59-64.
8. E.A. Guggenheim. (1965). Variations on van der Waals' equation of state for high densities. *Molecular Physics*, 9:2, 199-200.
9. Norman F. Carnahan, & Kenneth E. Starling. (1969). Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *The Journal of Chemical Physics*. 51:2, 635-636.
10. T. Boublík. (1981). Equation of state of hard convex body fluids, *Molecular Physics*, 42:1, 209-216.
11. Beret, S. and Prausnitz, J. M. (1975), Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE J.*, 21: 1123-1132.
12. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Joslin, C. G., & Gray, C. G. (1986). Theory and simulation of associating liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 29, 337-346.
13. Chapman, W. G., Jackson, G., & Gubbins, K. E. (1988). Phase equilibria of associating fluids: chain molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 65(5), 1057-1079..
14. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., & Radosz, M. (1989). SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 52, 31-38.

15. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G., & Radosz, M. (1990). New reference equation of state for associating liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(8), 1709-1721.
16. Wei, Y. S., & Sadus, R. J. (2000), Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE J.*, 46: 169-196.
17. Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of statistical physics*, 35(1-2), 19-34.
18. Wertheim, M. S. (1984). Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of statistical physics*, 35(1-2), 35-47.
19. Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of statistical physics*, 42(3-4), 459-476.
20. Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of statistical physics*, 42(3-4), 477-492.
21. S.H. Huang, M. Radosz, (1990). Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 2284–2294.
22. Chen, S. S., & Kreglewski, A. (1977). Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81(10), 1048-1052.
23. Huang, S. H., & Radosz, M. (1991). Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8), 1994-2005.
24. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & de Azevedo, E. G. (1998). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education.
25. Carnahan, N. F., & Starling, K. E. (1969). Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 51(2), 635-636.
26. Alder, B. J., Young, D. A., & Mark, M. A. (1972). Studies in molecular dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for the square well fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6), 3013-3029.
27. Mansoori, G. A., Carnahan, N. F., Starling, K. E., & Leland Jr, T. W. (1971). Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 54(4), 1523-1525.

28. Erich Müller; K. Gubbins. (2001). Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. *Ind.Eng.Chem.Res.* 40 (10), 2193-2211.
29. Chen, C. K., Banaszak, M., & Radosz, M. (1998). Statistical associating fluid theory equation of state with Lennard-Jones reference applied to pure and binary n-alkane systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(13), 2427-2431.
30. A. Gil-Villegas, A. Galindo & G. Jackson (2001). A statistical associating fluid theory for electrolyte solutions (SAFT-VRE), *Molecular Physics*, 99:6, 531-546.
31. Chen, S. S. and Kreglewski, A. (1977), Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81: 1048-1052.
32. J. Gross, G. Sadowski. (2000). Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 168, Issue 2, 183-199.
33. J. Gross, G. Sadowski. (2001). Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind.Eng.Chem.Res.* 40 (4), 1244-1260.
34. Smith-Van Ness. (2005). *Introducción De La Termodinámica En Ingeniería Química*. Mc Graw Hill. MEXICO.
35. Sandra Godoy, Néstor Rodríguez, Nicolás Scenna. (2008). *Propiedades Termodinámicas de Equilibrio*. UTN, Argentina.
36. Michelsen, M. L., & Hendriks, E. M. (2001). Physical properties from association models. *Fluid phase equilibria*, 180(1-2), 165-174.
37. marquis de Laplace, P. S. (1807). *Supplément à la théorie de l'action capillaire*. Courcier.
38. Laplace, P. D. (1806). *Théorie de l'action capillaire, supplément à la traité de mécanique céleste* 4o.
39. Dupré, A., & Dupré, P. (1869). *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars.
40. Rayleigh, L. (1892). XX. On the theory of surface forces. II. Compressible fluids. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 33(201), 209-220.
41. van der Waals, J. D. (1979). The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density. *Journal of Statistical Physics*, 20(2), 200-244.

42. Tolman, R. C. (1948). Consideration of the Gibbs theory of surface tension. *The journal of chemical physics*, 16(8), 758-774.
43. Cahn, J. W. (1958). JW Cahn and JE Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28, 258 (1958). *J. Chem. Phys.*, 28, 258.
44. Meulenbeld, B., & Grootendorst, A. W. (1987). *Analyse: Dl. 3. (Analyse.) Delft: Delftsche U.M.*
45. Bongiorno, V., Scriven, L. E., & Davis, H. T. (1976). Molecular theory of fluid interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 57(3), 462-475..
46. Davis, H. T. and Scriven, L. E. (1982). Stress and Structure in Fluid Interfaces, in *Advances in Chemical Physics, Volume 49* (eds I. Prigogine and S. A. Rice), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
47. Lafitte, T., Mendiboure, B., Piñeiro, M. M., Bessières, D., & Miqueu, C. (2010). Interfacial properties of water/CO₂: a comprehensive description through a gradient theory– SAFT-VR Mie approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(34), 11110-11116.
48. Miqueu, C., Mendiboure, B., Graciaa, C., & Lachaise, J. (2004). Modelling of the surface tension of binary and ternary mixtures with the gradient theory of fluid interfaces. *Fluid Phase Equilibria*, 218(2), 189-203.
49. Carey, B. S., Scriven, L. E., & Davis, H. T. (1980). Semiempirical theory of surface tension of binary systems. *AIChE journal*, 26(5), 705-711..
50. Gibbs, J. W. (1878). ART. LII.--On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *American Journal of Science and Arts (1820-1879)*, 16(96), 441.
51. T. Hill. (1956). *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
52. Baus, M., Rull, L. F., & Ryckaert, J. P. (Eds.). (2012). *Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids (Vol. 460)*. Springer Science & Business Media.
53. Frenkel, D., & Smit, B. (2002). *Understanding molecular simulations: from algorithms to applications (No. BOOK)*. Academic press.
54. Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1987). *Computer simulation of liquids*.
55. Ewald, P. P. (1921). Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der physik*, 369(3), 253-287.

56. de Leeuw, S. W., Perram, J. W., & Smith, E. R. (1980). Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 373(1752), 27-56.
57. Toukmaji, A. Y., & Board Jr, J. A. (1996). Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer physics communications*, 95(2-3), 73-92.
58. Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 6269-6271.
59. Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., & Klein, M. L. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of chemical physics*, 79(2), 926-935.
60. Jorgensen, W. L. (1986). Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(7), 1276-1284.
61. Martin, M. G., & Siepmann, J. I. (1998). Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(14), 2569-2577.
62. Müller, E. A., & Mejía, A. (2009). Interfacial properties of selected binary mixtures containing n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 282(2), 68-81.
63. Briggs, J. M., Matsui, T., & Jorgensen, W. L. (1990). Monte Carlo simulations of liquid alkyl ethers with the OPLS potential functions. *Journal of Computational Chemistry*, 11(8), 958-971..

3. Metodología

La metodología aquí desarrollada se puede separar en dos grandes partes: (i) obtener las propiedades termodinámicas a través de la ecuación de estado PC-SAFT y la TGINH; (ii) calcular las propiedades vía la dinámica molecular.

3.1 Propiedades vía PC-SAFT

El procedimiento empleado para cada compuesto fue el siguiente:

- Se recopilaron los parámetros necesarios para la ecuación PC-SAFT de cada sustancia pura, y se desarrolló las expresiones para el cálculo de las propiedades.
- Se determinó la presión de saturación utilizando la ecuación PC-SAFT como función de temperatura. Esto se logró buscando una presión donde se igualan las fugacidades dadas por la ecuación 2.34. Cabe señalar que los parámetros de asociación para los hidrocarburos son iguales a cero.
- Se aplicó la teoría gradiente para determinar los parámetros de influencia de las sustancias puras, a partir de tensiones superficiales reportadas. La relación entre el parámetro de influencia y la tensión superficial está dada por la ec. 2.72.
- Se ajustaron los parámetros de influencia calculados como función de temperatura a una curva continua. La curva de ajuste aquí propuesta es proporcional al cuadrado del diámetro de colisión efectivo de cada sustancia.
- Se determinaron las composiciones de las fases en equilibrio líquido-líquido a partir de la igualdad de fugacidades, con los coeficientes calculados con la ec. 2.43. Para el cálculo del equilibrio líquido-líquido se usaron dos técnicas. (i) La ecuación del flash, que es la forma más común de cálculo. (ii) La minimización de la energía de Gibbs, para casos en los que la primera técnica presentaba problemas de convergencia (como lo fueron los sistemas agua-alcohol).
- Se usó la teoría gradiente en combinación con la regla de Amagat para el cálculo de l_{12} (ec. 2.78) [1]. Este parámetro corrige la regla del promedio geométrico del parámetro de influencia cruzado (c_{12}). Con una tensión interfacial experimental es posible la determinación de este parámetro. La expresión que relaciona la tensión interfacial con el parámetro de influencia está dada por 2.79.

3.2 Propiedades vía dinámica molecular

Para la simulación de las sustancias puras y en mezclas, el procedimiento fue el siguiente:

- Para el equilibrio líquido–vapor, se hicieron las simulaciones en el colectivo *NVT*, mientras que para los equilibrios líquido–líquido se realizaron en el colectivo *NPT*
- Cualquier estado inicial es factible para el cálculo de propiedades al equilibrio, por lo que se probaron diferentes configuraciones iniciales; desde distribuir las moléculas de manera aleatoria en la caja de simulación, hasta ordenar las moléculas en arreglos periódicos. Éstos produjeron los mismos resultados; sin embargo, para realizar el resto de las simulaciones, se eligieron los arreglos que mostraron un menor tiempo de convergencia en las propiedades al equilibrio.
- Para el equilibrio líquido–vapor se distribuyeron las moléculas al azar, confinadas en una región del espacio de la caja de simulación, emulando un líquido, rodeado por espacio vacío a su alrededor.
- Para el equilibrio líquido–líquido, se dividió la caja de simulación en dos segmentos: dentro de uno de los espacios se insertaron las moléculas orgánicas aleatoriamente. De igual forma, se insertaron las moléculas de agua en un segundo espacio. Ambas cajas de simulación se construyeron usando el paquete PACKMOL [2]. La caja contenía 600 moléculas orgánicas y 4000 moléculas de agua. La superficie de contacto entre ambas fases es plana y normal al eje z.
- Para propiciar que el sistema alcance un estado de equilibrio, y que el muestreo de las propiedades sea representativo del espacio–fase en un lapso mínimo de tiempo, las simulaciones se dividieron en tres etapas: (i) relajación, (ii) equilibración y (iii) producción.
 - i. Relajación. Al colocar las moléculas dentro de la caja de simulación, ordenadamente o al azar, la probabilidad de que las moléculas se traslapen es alta, en consecuencia, el sistema tendrá una alta energía potencial. Para minimizar la energía potencial del sistema se usa el algoritmo “pendiente empinada”, el cual cambia la posición de las moléculas, buscando minimizar la energía del sistema, logrando que este se “relaje”.

$$r_{n+1} = r_n + \frac{F_n}{\max|F_n|} h_n \quad (3.1)$$

donde r y F son la posición y fuerza de las partículas, respectivamente, h_n es el intervalo de desplazamiento y los sufijos n y $n+1$ indican el estado actual o la nueva posición calculada.

En este algoritmo las nuevas posiciones del sistema se calculan hasta que se alcance un número máximo de iteraciones o el valor absoluto de los componentes de la fuerza sea menor a un valor especificado, permitiendo que la energía disminuya.

- ii. Equilibración. En esta etapa se generan velocidades iniciales de manera aleatoria siguiendo una distribución de Boltzmann. El promedio de las velocidades es acorde a la temperatura de referencia fijada. Para fijar la temperatura del sistema se usó el termostato de Berendsen [3] el cual permite al sistema alcanzar la temperatura deseada de manera exponencial, pero presenta el inconveniente de Berendsen que es reescalar las velocidades del sistema. El termostato es controlado por un parámetro de acoplamiento τ_T . Valores altos pueden desactivar el termostato, muestreando así el colectivo microcanónico, por el contrario, valores pequeños no permiten fluctuaciones significativas en el sistema. Para esta fase se usó $\tau_T=0.1$ ps con lo cual se garantiza una rápida convergencia de la temperatura deseada. Este paso se realizó en un periodo de 50 ps. Un segundo paso de equilibración es necesario para mantener la temperatura y presión fluctuando alrededor de un valor fijo, ésto se llevó a cabo con el termostato de Nosé–Hoover [4,5], para esta paso se usó $\tau_T=1.0$ ps, valor que permite a la temperatura fluctuar de manera suave a condiciones cercanas al equilibrio, y baróstato de Parrinello–Rahman [6] este último requiere de un parámetro de acoplamiento para la presión τ_P y el valor aproximado de la compresibilidad isotérmica κ , aquí se usó $\tau_P=1.0$ ps y $\kappa=4.5 \times 10^{-5}$ bar⁻¹ que permite fluctuar la presión de igual manera. Este segundo paso de equilibración se realizó en un periodo de 400 ps respectivamente.
 - iii. Producción. Aquí se muestrean las propiedades del sistema y se calculan sus valores promedio por un periodo de 20 y 40 ns para sistemas líquido–vapor y líquido–líquido respectivamente. Para que propiedades macroscópicas puedan converger y obtener valores de desviación estándar bajos.
- Para casos en los que se hicieron cálculos a diferentes temperaturas, el procedimiento fue, usar la configuración anterior y elevar la temperatura gradual hasta alcanzar

nuevamente un nuevo estado de equilibrio. Repitiendo este proceso hasta alcanzar la temperatura deseada.

Las ecuaciones de movimiento (EdM) en cada simulación se resolvieron con el algoritmo salto de rana con un intervalo de tiempo $\Delta\tau=0.002$ ps y con Condiciones Periódicas a la Frontera (CPF) en los tres ejes.

Los enlaces moleculares se fijaron usando el algoritmo LINCS [7], con una separación de 0.154nm para los compuestos orgánicos. En el caso de las moléculas de agua se usó el algoritmo SETTLE [8] para mantener una distancia de enlace fija. Las interacciones de no-enlace se trataron con el potencial de Lennard-Jones y un radio de corte $r_c=1.4$ nm, de esta forma se garantiza que las interacciones de repulsión de corto alcance no son significativas.

Para el tratamiento de las interacciones de largo se aplicaron correcciones en la energía y la presión a partir del valor de radio de corte. Las interacciones electrostáticas se resolvieron usando el algoritmo Mallado de Partículas Suave de Ewald (MPSE) con dimensiones de mallado de 0.12 nm y un orden de interpolación cúbico con una tolerancia de error de 10^{-5} . Para evitar un tiempo de computo alto al calcular las interacciones de no enlace se recurrió al método de Verlet (mostrado en la sección 2.9.2). Las dimensiones de todas las cajas de simulación (sustancias puras y mezclas en ELV y ELL) fueron $L_x=L_y=6$ nm, para el ELV $L_z\geq 3L_x$.

3.3 Detalles computacionales.

Los cálculos de las propiedades usando la ecuación PC-SAFT, se programaron en hojas de cálculo de MathCad, en el apéndice C se presenta un ejemplo de estas. Por otra parte, las simulaciones con dinámica molecular se llevaron a cabo con el paquete de simulación GROMACS 5.1.4. Para hacer el barrido a diferentes temperaturas, se programó un Shell script. Finalmente se exportaron los datos calculados para su posterior tratamiento.

Referencias

1. Medeiros, M. (2015). Liquid-liquid interfacial tensions of binary water-hydrocarbons mixtures via gradient theory and CPA equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 392, 65-73.
2. Martínez, L., Andrade, R., Birgin, E. G., & Martínez, J. M. (2009). PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of computational chemistry*, 30(13), 2157-2164.
3. Berendsen, H. J., Postma, J. V., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. R. H. J., & Haak, J. R. (1984). Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8), 3684-3690.
4. Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1), 511-519..
5. Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3), 1695.
6. Parrinello, M., & Rahman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12), 7182-7190.
7. Hess, B., Bekker, H., Berendsen, H. J., & Fraaije, J. G. (1997). LINCS: a linear constraint solver for molecular simulations. *Journal of computational chemistry*, 18(12), 1463-1472.
8. Miyamoto, S., & Kollman, P. A. (1992). Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models. *Journal of computational chemistry*, 13(8), 952-962.

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados, así como la discusión de estos. Se realizaron los cálculos para los siguientes compuestos:

- n-hexano
- n-heptano
- n-octano
- benceno
- 1-butanol
- 1-hexanol
- agua

Estos compuestos puros ya han sido estudiados y se tienen datos reportados, así también las combinaciones agua hidrocarburo y agua-alcoholes. Aquí se obtuvieron nuevas propiedades para la combinación alcohol-hidrocarburo. Así también para el sistema agua-benceno y algunos ternarios reportados en la sección 4.7.

Partiendo de los datos presentados de la Tabla 4.1, para cada uno de los compuestos se determinó lo siguiente.

- La presión de vapor de las sustancias puras.
- Los coeficientes para el cálculo del parámetro de influencia de las sustancias puras.
- Las solubilidades mutuas de hidrocarburo-agua, alcohol-agua y alcohol-hidrocarburo.
- El parámetro l_{12} , el cual corrige el promedio geométrico del parámetro de influencia entre binarios, así como la correspondiente tensión interfacial.
- Finalmente se calculó el perfil de densidades de estos sistemas en la interfase.

Estos resultados son presentados en las tablas o gráficas correspondientes a cada subtítulo.

Tabla 4.1 – Parámetros para la ecuación PC-SAFT [1, 2].

	M (g/mol)	m_i	σ_i (Å)	ϵ/k (K)	κ^{AiBi}	ϵ^{AiBi}/k (K)
n-hexano	86.177	3.0576	236.77	236.77		
n-heptano	100.203	3.4831	3.8049	238.40		
n-octano	114.231	3.8176	3.8373	242.78		
benceno	78.114	2.4653	3.6478	287.35		
1-bunanol	74.123	2.7515	3.6139	259.59	0.006692	2544.6
1-hexanol	102.177	3.5146	3.6735	262.32	0.005747	2538.9
Agua	18.01	1.0656	3.0007	366.51	0.034868	2500.7

El significado de los parámetros reportados en la anterior tabla anterior se presentó previamente en la sección 2.3.1.

4.1 Parámetros de influencia de sustancias puras

Conforme a lo mencionado anteriormente el primer paso fue determinar el parámetro de influencia de las sustancias puras. Para este fin se emplearon las ecuaciones propuestas en los trabajos de Mulero et al [3-5] que correlaciona las tensiones superficiales medidas experimentalmente. Esto con el fin de calcular el parámetro de influencia a diferentes temperaturas y ajustarlas a una curva continua. Mulero propone dos tipos de ecuaciones las cuales tienen la siguiente forma:

$$\sigma(T) = \sum_{i=1}^{k-1} \sigma_i (1-T_r)^{n_i}$$

o

$$\sigma(T) = a(1-T_r)^{5/4} + b(1-T_r)^{9/4} + c(1-T_r)^{13/4}$$

El valor de los parámetros σ_i , n_i , a , b , y c se obtuvieron al correlacionar con datos experimentales.

A partir de la ec. 2.72 se determinaron los parámetros de influencia c_{ii} que reproducen las correlaciones de tensiones superficiales. La hipótesis consistía en que el parámetro de influencia era una función de la temperatura reducida. Para encontrar la función se dividió este parámetro entre el cuadrado del diámetro efectivo de colisión obteniendo las gráficas que se muestran en la Figura 4.1.

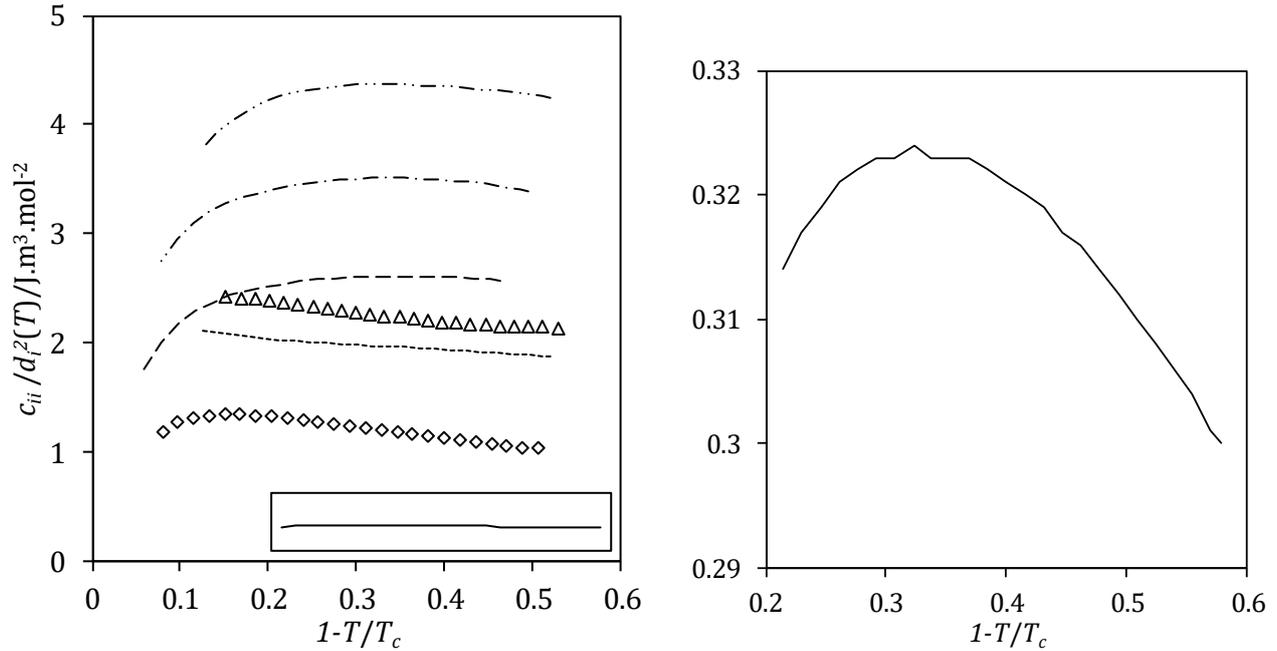


Figura 4.1 – Parámetro de influencia de sustancias puras como función de la temperatura reducida. Figuras: alcoholes, (rombos hexanol, triángulos butanol). Líneas punteadas hidrocarburos, (benceno, hexano, heptano, octano; de abajo hacia arriba respectivamente). Línea continua agua. La curva de la derecha representa el parámetro del agua.

Partiendo de los resultados mostrados anteriormente se propuso modelar $c_{ii}(T_R)$ mediante una serie de potencias de con la forma:

$$\frac{c_{ii}(T_R)}{d_i^2(T)} = \sum_{i=-3}^3 a_i (1-T_R)^i \quad (4.1)$$

Para fines de cálculo solo se tomaron en cuenta como máximo cuatro coeficientes a_i diferentes de cero para realizar el ajuste. Estos coeficientes se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.2 – Coeficientes a_i de la ec. 4.1 para el cálculo del parámetro de influencia de las sustancias puras. Cada coeficiente tiene unidades de $J\ m^3\ mol^{-2}$.

	a_{-3}	a_{-2}	a_{-1}	a_0	a_1	a_2	a_3
n-hexano			-0.065	2.854			1.358
n-heptano			-0.087	3.854			2.315
n-octano		-0.01200		4.545			1.816
benceno				2.351	-2.567	6.178	-5.829
1-bunanol		-0.00197		1.588	-1.115		
1-hexanol				2.454	0.451	-5.319	6.347
Agua	-0.000195			0.335			0.179

4.2 Tensiones superficiales PC-SAFT/TGINH

La Figura 4.1 presenta la comparación entre las tensiones superficiales experimentales y las predichas con la teoría gradiente acopladas a la ec. PC-SAFT. Se puede observar que la tensión superficial de los componentes puros coincide exactamente con los datos generados por las correlaciones de Mulero.

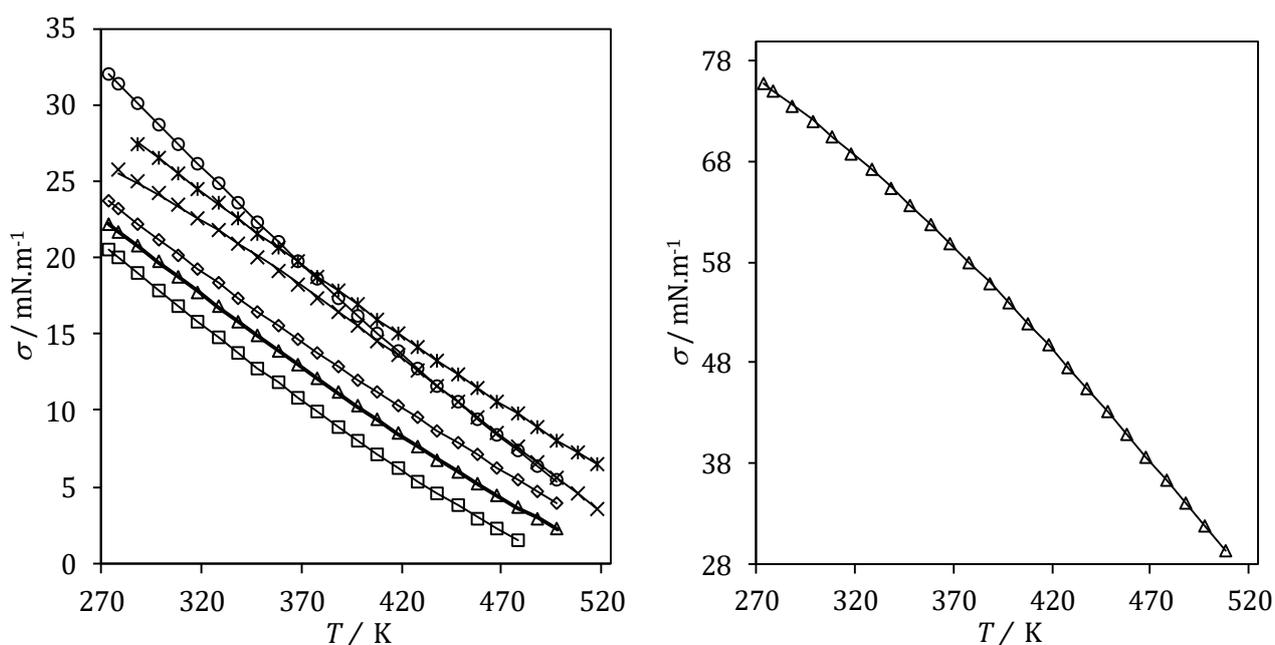


Figura 4.2 – Tensiones superficiales de sustancias puras. Figuras; datos experimentales, hexano, cuadrados; heptano, triángulos; octano, rombos; butanol, cruces; hexanol, asteriscos; benceno, círculos; agua, triángulos en la figura derecha. Líneas continuas: PC-SAFT/TGINH

4.3 Tensiones superficiales DM

Aquí se presentan las tensiones superficiales calculadas con dinámica molecular, se usaron los campos TraPPE-UA y OPLS-UA para los hidrocarburos y para los alcoholes respectivamente.

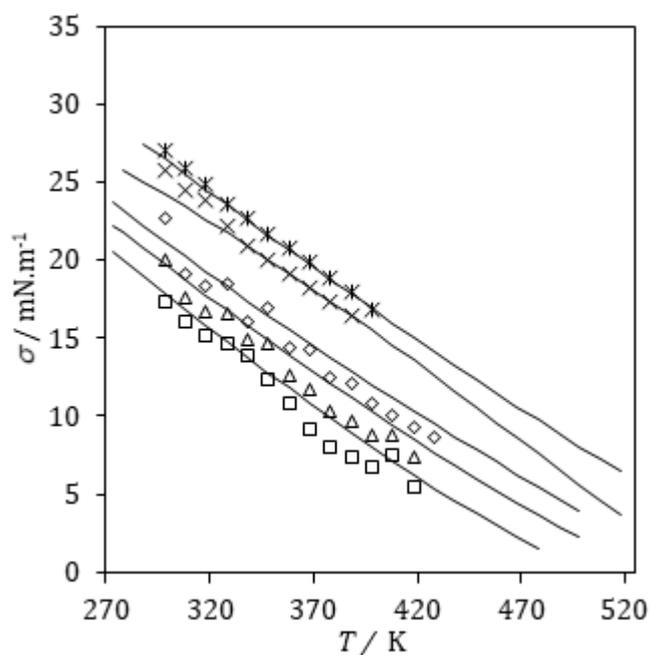


Figura 4.3 – Tensiones superficiales de sustancias puras. Figuras; cálculos con DM, hexano, cuadrados; heptano, triángulos; octano, rombos; butanol, cruces; hexanol, asteriscos.; Líneas continuas: correlación de datos experimentales.

Las Figura 4.3 se presentan las comparaciones entre las tensiones superficiales experimentales y las calculadas con dinámica molecular. Se puede observar que la tensión superficial de los componentes puros es modelada de manera adecuada con los campos utilizados, teniendo desviaciones menores a los 2 mNm^{-1} con respecto a los datos experimentales. Los detalles de las simulaciones se presentaron en la sección 3.2 de la metodología.

4.4 Equilibrio líquido-líquido.

La comparación entre las solubilidades calculadas con la ecuación PC-SAFT y los datos calculados con dinámica molecular no puede ser realizada. Esto se debe a que las solubilidades son muy pequeñas, del orden de 10^{-6} , esto requeriría tamaños de cajas del orden de milímetros, cuando las simulaciones convencionales son del orden de nanómetros, lo que significaría un tiempo de computo inviable. En consecuencia, en la Tabla 4.3 se presentan únicamente las solubilidades calculadas con el modelo PC-SAFT. Para el cálculo de solubilidades mutuas de agua hidrocarburo, se utilizó un parámetro de interacción binaria dependiente de la temperatura, la cual tiene una forma cuadrática y está reportada en los trabajos de Niklas Haarmann [6].

Tabla 4.3 - Solubilidades mutuas binarias agua, alcoholes e hidrocarburos a 298.15 K, x_2 se refiere a la fracción de alcohol o hidrocarburo en la fase más densa y w_1 a la fracción de agua o alcohol en la fase menos densa.

	x_2	w_1
Agua/n-hexano	1.652×10^{-6}	0.000129
Agua/n-heptano	1.228×10^{-6}	0.000419
Agua/n-octano	8.645×10^{-7}	0.000205
Agua/benceno	3.605×10^{-5}	0.006100
Agua/1-bunanol	1.89×10^{-2}	0.507000
Agua/1-hexanol	6.728×10^{-4}	0.334000
1-hexanol/n-heptano	3.605×10^{-3}	0.0008107
1-bunanol/benceno	1.002×10^{-3}	0.056000

Se puede observar que las solubilidades w_1 son predichas de forma adecuada. Esto último puede afirmarse porque los datos recomendados en la serie de datos de la IUPAC tienen una incertidumbre del orden de 30% en fracción molar [7].

4.5 Tensiones interfaciales DM

En esta sección se presentan las tensiones interfaciales calculadas con diferentes combinaciones de campos. En la Figura 4.4 se presentan las tensiones interfaciales calculadas con los campos TIP4P para el agua y TraPPE-UA. Puede observarse que esta combinación sobreestima las tensiones interfaciales alrededor de los 10 mNm^{-1} respecto a los datos experimentales. Por lo cual se descarta su uso para el cálculo de las propiedades de las mezclas, a pesar de que modelen con precisión las sustancias puras. En la Figura 4.5 se presentan las tensiones interfaciales de sistemas agua con hidrocarburo calculadas con los campos SPC/E para el agua y OPLS-UA para compuestos orgánicos. Se observa que las tensiones son subestimadas; sin embargo, están dentro de un rango aceptable. Las mediciones de tensión interfacial experimentales son muy sensibles a las impurezas presentes en los reactivos y pueden tener errores de hasta 10 mNm^{-1} [8]. Por lo mencionado y porque además las tensiones calculadas tienen cierta tendencia y no se cruzan, puede concluirse que esta combinación de campos es buena para modelar los sistemas. El estudio de los demás sistemas binarios aquí presentados se realizó con esta combinación de campos.

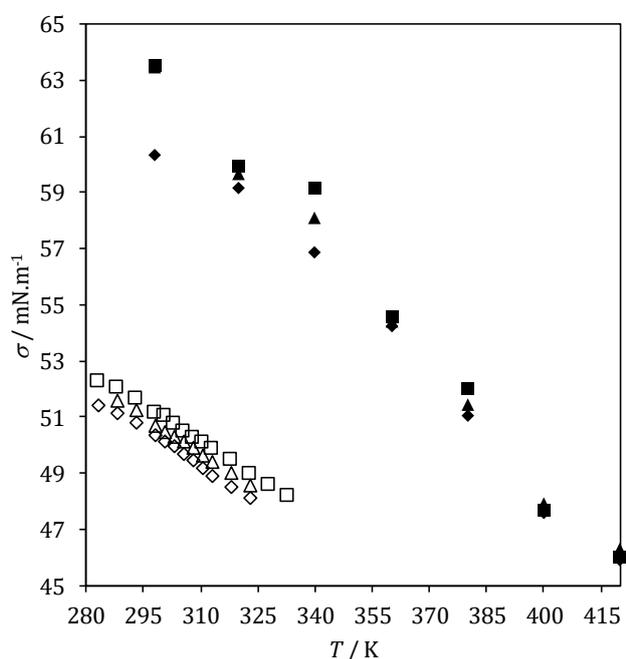


Figura 4.4 – Tensiones interfaciales entre agua e hidrocarburo. Figuras huecas, datos experimentales: hexano, rombos; heptano, triángulos; octano, cuadrados. Figuras sólidas, DM, usando los campos TIP4P y TraPPE-UA para el agua y el hidrocarburo respectivamente.

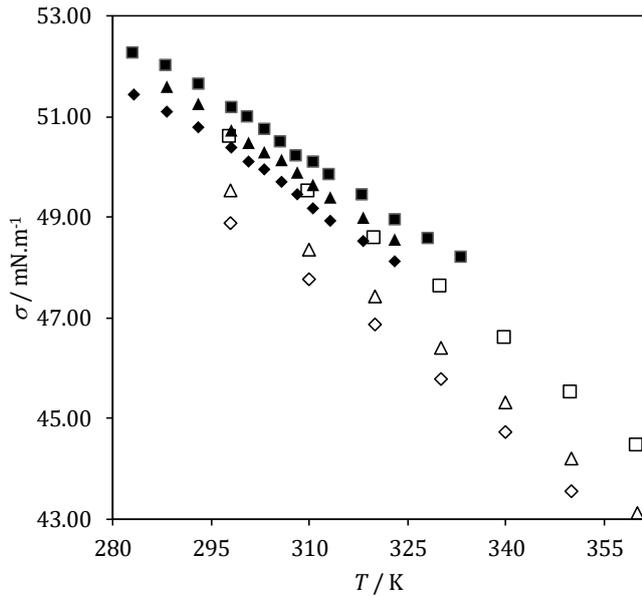


Figura 4.5 – Tensiones interfaciales entre agua e hidrocarburo. Figuras sólidas, datos experimentales: hexano, rombos; heptano, triángulos; octano, cuadrados. Figuras huecas, DM, usando los campos SPC/E y OPLS-UA para el agua y el hidrocarburo respectivamente.

4.6 Comparación tensiones interfaciales PC-SAFT/TGINH vs DM

En esta sección se presentan las propiedades que pudieron ser comparadas entre la PC-SAFT en combinación con la TGINH y la DM con la combinación de campos SPC/E para el agua y OPLS-UA compuestos orgánicos.

4.6.1 Tensiones interfaciales

Con la aproximación de la regla de Amagat, se empleó la teoría gradiente para la determinación del parámetro l_{ij} que corrige la regla de la media geométrica para el parámetro de influencia cruzado. Se destaca que solo se empleó un dato experimental para predecir el comportamiento en un intervalo amplio de temperaturas. Esto permite al modelo tener un carácter predictivo.

Tabla 4.4 - Parámetro l_{12} de corrección a la media geométrica del parámetro de influencia cruzado.

	l_{12}
Agua/n-hexano	0.4343
Agua/n-heptano	0.4081
Agua/n-octano	0.3936
Agua/benceno	0.3807
Agua/1-bunanol	0.3410
Agua/1-hexanol	0.3336

Para las tensiones de sistemas agua-hidrocarburo se aprecia un comportamiento con pendientes similares en las curvas, donde los cálculos con DM se ven subestimados con respecto a los de la PC-SAFT/TGINH. Las diferencias se encuentran dentro de un intervalo aceptable. No puede decirse lo mismo para los sistemas agua-alcoholes donde la PC-SAFT/TGINH funciona en un intervalo pequeño de temperaturas y describe un comportamiento prácticamente lineal. DM por su parte funciona para un rango más amplio de temperaturas y pueden observarse máximos en las tensiones interfaciales que se verifican experimentalmente.

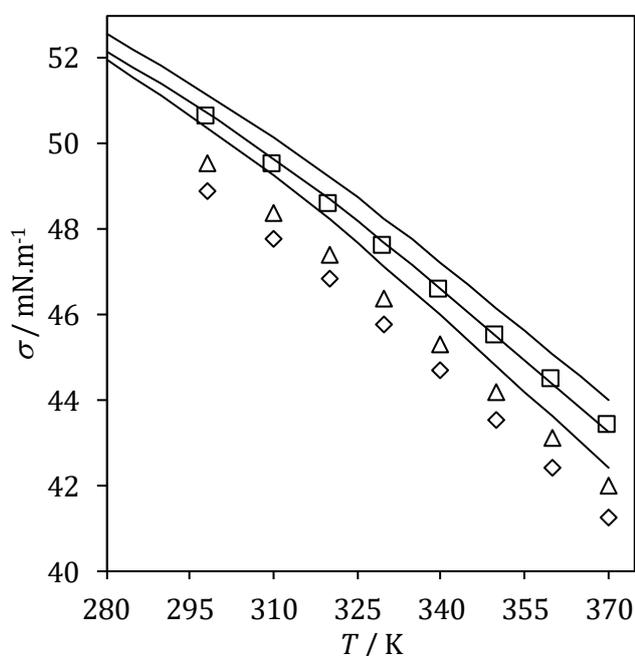


Figura 4.6 – Tensiones interfaciales entre agua e hidrocarburo. Figuras: DM, hexano (rombos), heptano (triángulos), octano (cuadrados). Líneas continas: PC-SAFT/TGINH.

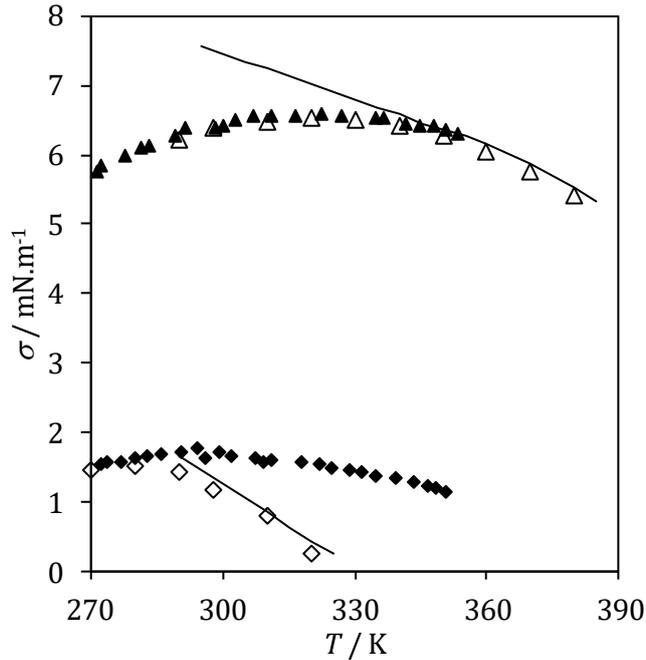


Figura 4.7 – Tensiones interfaciales entre agua y alcoholes. Figuras: DM, 1-butanol (rombos), 1-hexanol (triángulos). Figuras sólidas; Datos experimentales. Líneas continuas: PC-SAFT/TGINH.

4.6.2 Perfil de densidades

Como se mencionó en la sección 2.8 la TGINH permite obtener el perfil de densidades en la región interfacial. Los perfiles de densidades obtenidos con la ecuación 2.80 se presentan en la Figura 4.8. En esta misma figura se compara con los perfiles de densidad calculados con DM. Puede apreciarse que ambas curvas muestran un espesor de la interface parecido. Sin embargo, las curvas tienen formas diferentes siendo las que se obtuvieron con TGINH curvas suaves y las de DM no lo son. Otra diferencia es que el perfil calculado con DM presenta un máximo cerca de la región de la fase más densa, se observa también un mínimo en la densidad total cerca de la mitad de la interfase. Este tipo de comportamientos no podría observarse usando la TGINH ya que estamos usando la aproximación de la regla de Amagat.

Para determinar el espesor interfacial se utilizó el criterio "90-90" de espesor interfacial, que es la distancia entre dos posiciones donde las densidades de decano y agua son el 90% de sus correspondientes densidades de bulto. Los espesores interfaciales que aquí se presentan (8-20 Å) son del mismo orden de magnitud y muy similares a los reportados en los trabajos de Cummings[9], Jang [10] y Parra [11] obtenidos con DM (1-40 Å).

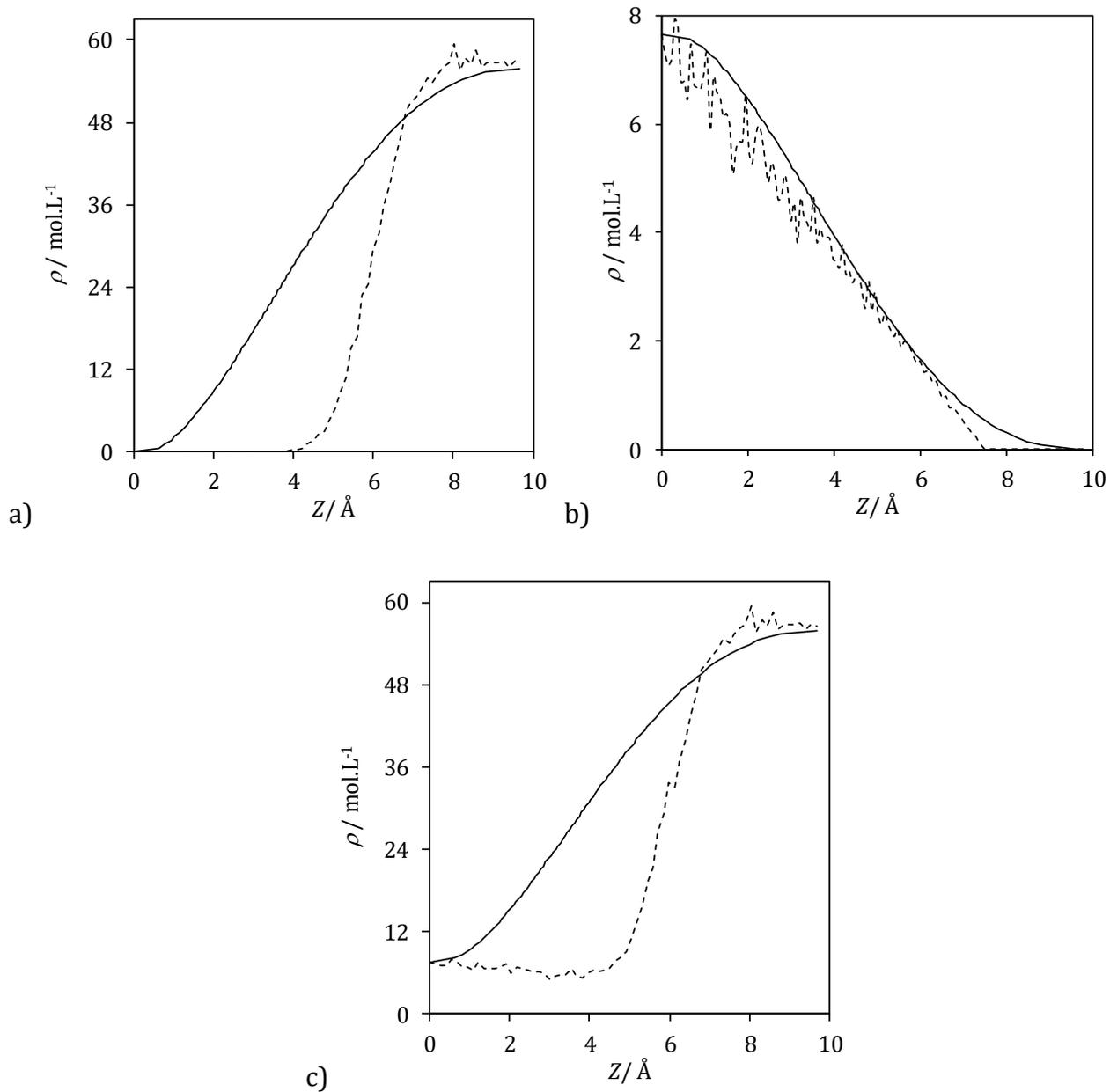


Figura 4.8 – Perfil de densidades del sistema agua con hexano a 298.15K. a) hexano, b) agua, c) total. Líneas discontinuas DM. Líneas continuas PC-SAFT/TGINH.

4.7 Sistemas ternarios DM

Usando una monocapa de 25 moléculas de 1-butanol, se construyeron diferentes sistemas de tres componentes con la finalidad de estudiar el comportamiento de las moléculas de alcohol en la región interfacial. La caja se construyó de la misma manera que en los sistemas binarios, con 600 moléculas orgánicas en una caja cubica de 6 nm de arista, y 4000 de agua en una caja de las mismas dimensiones; pero en vez de ponerlas directamente en contacto, se colocaron las moléculas de alcohol en la interfase.

En la Tabla 4.5, se muestran los valores de espesor de película interfacial obtenidos para los sistemas agua/alcohol/hidrocarburo estudiados, así como las tensiones interfaciales de los mismos. El espesor de la película interfacial aumentó alrededor de 0,5 nm para los sistemas trifásicos estudiados.

Tabla 4.5 – Comparación de propiedades interfaciales, tensiones interfaciales (σ) y espesor de película interfacial (z) entre sistemas agua/hidrocarburo (a/h) y agua/alcohol/hidrocarburo (a/1-butanol/h)

Sistema	σ / mNm^{-1}		z / nm	
	a/h	a/1-butanol/h	a/h	a/1-butanol/h
Agua/n-hexano	48.89	20.51	0.97	1.43
Agua/benceno	33.81	24.25	0.47	0.94

Referencias

1. J. Gross, G. Sadowski. (2000). Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 168, Issue 2, 183-199.
2. J. Gross, G. Sadowski. (2001). Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind.Eng.Chem.Res.* 40 (4), 1244-1260.
3. A. Mulero, et al. (2012). Recommended Correlations for the Surface Tension of Common Fluids *Phys. Chem. Ref. Data* 41, 043105.
4. A. Mulero, et al. (2013). The Somayajulu correlation for the surface tension revisited. *Fluid Phase Equilib.* 339, 81.
5. A. Mulero, I. Cachadiña. (2014). Recommended Correlations for the Surface Tension of Several Fluids Included in the REFPROP Program. *Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 43, No. 2.
6. Haarmann, N., Enders, S., & Sadowski, G. (2018). Modeling binary mixtures of n-alkanes and water using PC-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, 470, 203-211.
7. Landra, C., & Satyro, M. A. (2015). Mutual solubility of water and hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(1), 525-534.
8. Goebel, A., & Lunkenheimer, K. (1997). Interfacial tension of the water/n-alkane interface. *Langmuir*, 13(2), 369-372.
9. Rivera, J. L., McCabe, C., & Cummings, P. T. (2003). Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water–n-alkane and water-methanol–n-alkane systems. *Physical Review E*, 67(1), 011603.
10. Jang, S. S., Lin, S. T., Maiti, P. K., Blanco, M., Goddard, W. A., Shuler, P., & Tang, Y. (2004). Molecular dynamics study of a surfactant-mediated decane– water interface: effect of molecular architecture of alkyl benzene sulfonate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(32), 12130-12140.
11. Parra, J. G., & Aray, Y. R. (2014). Explorando el comportamiento de los alcoholes 1-butanol y 2-butanol ubicados en la región interfacial de los sistemas n-hexano/agua, ciclohexano/agua y tolueno/agua mediante dinámica molecular. *Avances en Química*, 9(3).

5. Conclusiones

Los resultados de este trabajo permiten concluir lo siguiente:

Los compuestos no polares puros aquí estudiados pueden ser modelados correctamente con la ec. PC-SAFT, para el cálculo de la tensión superficial. Los resultados obtenidos fueron bastante satisfactorios (coinciden con los datos experimentales). El parámetro de influencia para sustancias puras debe ser una función de la temperatura.

En el caso de los sistemas agua-hidrocarburo la ecuación PC-SAFT produce buenos resultados (desviaciones menores al 30% en fracción mol) del equilibrio líquido-líquido para la fase orgánica. Sin embargo, para la fase acuosa es necesario utilizar un parámetro de interacción binaria dependiente de la temperatura para describir la solubilidad de los compuestos no polares.

Para el cálculo de tensiones interfaciales, una vez conocidos los parámetros de influencia de las sustancias puras, se puede encontrar una constante con un solo dato experimental que represente de manera adecuada las tensiones interfaciales. Cabe destacar la importancia de este punto: con una sola medición experimental, la tensión interfacial puede ser predicha en un amplio intervalo de temperaturas.

La regla de Amagat facilitó de gran manera el cálculo de las tensiones interfaciales, disminuyendo de forma significativa el tiempo de cómputo. Se redujo un grado de libertad en el sistema de ecuaciones. Esto permite, en futuros trabajos, el estudio de mezclas ternarias. Sistemas que en general tienen gran interés tecnológico.

Un aporte de este trabajo consiste en desarrollar una metodología capaz de predecir el comportamiento de sistemas de los que no se dispone de datos experimentales.

La dinámica molecular puede ser usada para el cálculo de propiedades interfaciales de los sistemas aquí estudiados. Los campos TIP4P y TraPPE-UA modelan correctamente las tensiones superficiales de las sustancias puras. Sin embargo, sobreestiman la tensión interfacial de los sistemas binarios. Los campos SPC/E y OPLS-UA son mejores para modelar este tipo de sistemas, aunque no dejan de subestimar las tensiones.

La ventaja que tiene usar la combinación PC-SAFT/TGINH frente a otros modelos es que solo se necesita un dato experimental de tensión interfacial además que el tiempo de computo es poco y el costo es bajo.

Por otro lado, la ventaja de usar DM es que describe comportamientos menos ideales, como es el caso de las tensiones interfaciales en sistemas con alcoholes. También logra encontrar máximos en los perfiles de densidades, que no son posibles con la ecuación PC-SAFT. Y finalmente muestra los efectos tensoactivos que tiene el 1-butanol en sistemas agua-hidrocarburo

Este trabajo permite observar que la metodología de emplear dos vías distintas para el cálculo de propiedades es de gran utilidad, ya que existen propiedades que no pueden ser determinadas de manera confiable con alguna de ellas.

Simbología

Δ^{A,B_j}	Intensidad de asociación entre los sitios A y B de las moléculas i y j .
K_i	Coefficiente de distribución del componente i en dos fases
p_c	Presión crítica
p_{sat}	Presión de saturación
T_r	Temperatura reducida
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria
V_c	Volumen crítico
w_i	Fracción mol del componente i en la segunda fase líquida
x_i	Fracción mol del componente i en la fase líquida
y_i	Fracción mol del componente i en la fase vapor
A	Energía libre de Helmholtz
k_B	Constante de Boltzmann
G	Energía libre de Gibbs
p	Presión total del sistema
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta del sistema
V	Volumen
z	Factor de compresibilidad
f	Fugacidad del sistema
g_{ii}^{ed}	Función de distribución radial de esfera dura del componente i
n	Cantidad de sustancia
μ	Potencial químico
v	Volumen molar

ϕ	Coeficiente de fugacidad
σ	Tensión superficial o interfacial
σ_i	Diámetro del segmento independiente de la temperatura
m_i	Tamaño del segmento
ε_i	Parámetro de energía del segmento
$\varepsilon^{A_i B_j}$	Energía de asociación
$\kappa^{A_i B_j}$	Volumen de asociación
Ω	Potencial gran canónico
ω	Potencial gran canónico por unidad de volumen
ρ	Densidad molar

Subíndices

- i El i -ésimo componente
- 0 Propiedad de referencia
- L Líquido
- V Vapor

Superíndices

- gi Gas ideal
- $asoc$ Asociación
- cd Cadena dura
- $disp$ Dispersión
- ed Esfera dura
- 0 Potencial termodinámico de referencia

L Líquido

V Vapor

Abreviaturas y acrónimos.

DM Dinámica molecular

EdE Ecuación de estado

TGINH Teoría Gradiente de Interfases No homogéneas

SRK Soave-Redlich-Kwong

vdW van der Waals

SAFT Statistical Associating Fluid Theory

PC-SAFT Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

Apéndice A. La PC-SAFT como modelo

En este Apéndice se presenta la descripción de la ecuación de estado PC-SAFT a fin de complementar la información provista para este modelo en el Capítulo 2. Se presentan las expresiones para la energía libre de Helmholtz residual a^{res} , la presión p , el factor de compresibilidad z , el coeficiente de fugacidad ϕ y las propiedades calóricas residuales para sistemas multi-componentes en función de la composición \mathbf{x} , la temperatura absoluta T .

Se parte de las expresiones generales del modelo:

$$a^r = a^{cd} + a^{disp} + a^{asoc} \quad (6.1)$$

siendo $a^* = A^*/Nk_B T$. Se tiene las relaciones

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{\partial a}{\partial v} = \rho \frac{\partial a}{\partial \rho} \quad (6.2)$$

$$p = z \rho k T \quad (6.3)$$

Entonces

$$z = \frac{\partial a}{\partial \rho} \quad (6.4)$$

Como la derivada es un operador lineal y tomando en cuenta que $z=1$ para el gas ideal

$$z^r = z - 1 = z^{cd} + z^{disp} + z^{asoc} \quad (6.5)$$

Algunas propiedades calóricas residuales de interés son:

$$\frac{\hat{\mu}_i^r}{k_B T} = a^r + \left(\frac{\partial a^r}{\partial x_i} \right)_{V,T,x_{j \neq i}} + (z-1) - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial a^r}{\partial x_j} \right)_{V,T,x_{j \neq i}} \quad (6.6)$$

$$\frac{G^r}{Nk_B T} = g^r = a^r + (z-1) - \ln z \quad (6.7)$$

Contribución al fluido de cadena dura

En el modelo PC-SAFT el término de cadena dura es idéntico al desarrollado por Chapman para el modelo SAFT:

$$a^{cd} = m(x_i) a^{ed} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{ed} \quad (6.8)$$

El término de esfera dura y la función de distribución radial presentadas en las ecuaciones anteriores se calculan a partir de las expresiones de Boublik y Mansoori, donde:

$$a^{ed} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (6.9)$$

$$m(x_i) = \sum_i x_i m_i \quad (6.10)$$

$$g_{ij}^{ed} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (6.11)$$

De acuerdo con la ecuación 6.6, para calcular el potencial químico se necesita calcular la primera derivada de la energía de Helmholtz residual con respecto a la composición y con respecto a la densidad para calcular z . La contribución de cadena dura a este valor esta dado por:

$$z^{cd} = m(x_i) z^{ed} - \sum_i x_i (1-m_i) (g_{ii}^{ed})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial \rho} \quad (6.12)$$

$$z^{ed} = \frac{\zeta_3}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (6.13)$$

$$\left(\frac{\partial a^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq k}} = m_k a^{ed} + m(x_i) \left(\frac{\partial a^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq k}} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{ed})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq k}} - x_k (m_k - 1) \ln g_{kk}^{ed} \quad (6.14)$$

La contribución de esfera dura se calcula mediante:

$$\left(\frac{\partial a^{ed}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq k}} = -\frac{\zeta_{0, x_k}}{\zeta_0} a^{ed} + \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1, x_k} \zeta_2 + \zeta_1 \zeta_{2, x_k})}{1-\zeta_3} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_{3, x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2, x_k}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3 \zeta_{3, x_k} (3\zeta_3 - 1)}{\zeta_3^2 (1-\zeta_3)^3} \right. \\ \left. + \left(\frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2, x_k} \zeta_3 - 2\zeta_2^3 \zeta_{3, x_k}}{\zeta_3^3} - \zeta_{0, x_k} \right) \ln(1-\zeta_3) + \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\zeta_{3, x_k}}{1-\zeta_3} \right] \quad (6.15)$$

En las ecuaciones 6.12 y 6.14, se requiere calcular la derivada parcial de la función de distribución radial con respecto a la densidad y la composición. Estas derivadas vienen dadas por:

$$\rho \left(\frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial \rho} \right)_{T, x} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (6.16)$$

$$\left(\frac{\partial g_{ii}^{ed}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i\neq k}} = \frac{\zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left(\frac{3\zeta_{2,x_k}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^2}\right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left(\frac{4\zeta_2 \zeta_{2,x_k}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_{3,x_k}}{(1-\zeta_3)^4}\right) \quad (6.17)$$

La abreviatura ζ_n y sus primeras derivadas con respecto a la composición ζ_{n,x_k} necesarias para la evaluación de las expresiones anteriores, se definen como:

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad | \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (6.18)$$

$$\zeta_{n,x_k} = \frac{\pi}{6} \rho m_k d_k^n \quad | \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (6.19)$$

donde d_i es el diámetro efectivo de colisión:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12e^{-\frac{3\varepsilon_i}{k_B T}} \right] \quad (6.20)$$

El término dispersivo en el modelo PC-SAFT se define como:

$$a^{disp} = -2\pi \overline{\rho m^2 \varepsilon \sigma^3} I_1(\eta, m) - \pi \rho m C_1 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} I_2(\eta, m) \quad (6.21)$$

En la ecuación 6.21 se encuentran definidas diversas funciones y abreviaturas a fin de expresar de forma simplificada las ecuaciones involucradas en el modelo PC-SAFT. A continuación, se describe cada una de ellas.

la constante C_1 para abreviar el término de compresibilidad de la ecuación

$$C_1 = \left[1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right]^{-1} \quad (6.22)$$

Se definen también las abreviaturas $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ y $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ las cuales incorporan los efectos de mezclado al modelo

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (6.23)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (6.24)$$

Los parámetros de pares de segmentos distintos involucrados en las ecuaciones 6.23 y 6.24 se obtienen por medio de la aplicación de las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (6.25)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (6.26)$$

Las integrales $I_1(\eta, m)$, calculan mediante las expresiones:

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad (6.27)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (6.28)$$

donde

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \left(\frac{m-1}{m}\right) \left(\frac{m-2}{m}\right) a_{2i} \quad (6.29)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \left(\frac{m-1}{m}\right) \left(\frac{m-2}{m}\right) b_{2i} \quad (6.30)$$

Los valores a_{ji} y b_{ji} de las ecuaciones 6.27 y 6.28 son constantes universales y se muestran en la Tabla A.1

Tabla A.1 – Constantes universales del modelo PC-SAFT

i	a_{i0}	a_{i1}	a_{i2}	b_{i0}	b_{i1}	a_{i2}
0	0.91056314	-0.30840169	-0.09061484	0.72409469	-0.57554981	0.09768831
1	0.63612814	0.18605312	0.45278428	2.23827919	0.69950955	-0.25575750
2	2.68613479	-2.50300473	0.59627007	-4.00258495	3.89256734	-9.15585615
3	-26.5473625	21.4197936	-1.72418291	-21.0035768	-17.2154716	20.6420760
4	97.7592088	-65.2558853	-4.13021125	26.8556414	192.672264	-38.8044301
5	-159.591541	83.3186805	13.7766319	206.551338	-161.826462	93.6267741
6	91.2977741	-33.7469229	-8.67284704	-355.602356	-165.207693	-29.6669056

De igual manera que con la contribución anterior se necesita calcular la primera derivada de la energía de Helmholtz con respecto a la composición y con respecto a la densidad para calcular z.

$$z^{disp} = -2\pi\rho\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} - \pi\rho m \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (6.31)$$

$$\left(\frac{\partial a^{cd}}{\partial x_k} \right)_{T,\rho,x_i \neq x_k} = -2\pi\rho \left[\left(\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} \right)_{x_k} I_1 + \overline{m^2\varepsilon\sigma^3} I_{1,x_k} \right] - \pi\rho \left\{ \left[m_k C_1 I_2 + m C_{1,x_k} I_2 + C_1 I_{2,x_k} \right] \overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} + m C_1 I_2 \left(\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \right)_{x_k} \right\} \quad (6.32)$$

Se define C_2 como

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial\eta} = -C_1^2 \left[m \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-m) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right] \quad (6.33)$$

$$\left(\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} \right)_{x_k} = m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{k_B T} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (6.34)$$

$$\left(\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \right)_{x_k} = m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (6.35)$$

Se definen las derivadas de estas expresiones con respecto a la densidad y la composición como:

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(m) (i+1) \eta^i \quad (6.36)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(m) (i+1) \eta^i \quad (6.37)$$

$$I_{1,x_k}(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 \left[a_i(m) i \zeta_{3,x_k} \eta^{i-1} + a_{i,x_k}(m) \eta^i \right] \quad (6.38)$$

$$I_{2,x_k}(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 \left[b_i(m) i \zeta_{3,x_k} \eta^{i-1} + b_{i,x_k}(m) \eta^i \right] \quad (6.39)$$

$$a_{i,x_k}(m) = \frac{m_k}{m^2} a_{1i} + \frac{m_k}{m^2} \left(3 - \frac{4}{m} \right) a_{2i} \quad (6.40)$$

$$b_{i,x_k}(m) = \frac{m_k}{m^2} b_{1i} + \frac{m_k}{m^2} \left(3 - \frac{4}{m} \right) b_{2i} \quad (6.41)$$

Contribución por asociación

El término de asociación utilizado en esta tesis es el desarrollado por Huang y Radosz (1990, 1991), el cual se define de la siguiente forma

$$\frac{A^{asoc}}{Nk_B T} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (6.42)$$

Donde x_i es la fracción molar de la especie i , X^{A_i} es la fracción molar de moléculas i no asociadas al sitio A y M_i es el número de sitios de asociación por molécula. La fracción de moléculas no asociadas al sitio A es;

$$X^{A_i} = \left(1 + N_{Av} \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (6.43)$$

donde N_{Av} es el número de Avogadro, ρ es la densidad molar de las moléculas y $\Delta^{A_i B_j}$ es la fuerza de asociación, propiedad clave que caracteriza el enlace de asociación y se define como:

$$\Delta^{A_i B_j} = \sigma_{ij} g_{ij}^{ed} \kappa^{A_i B_j} \left(\exp \frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT} - 1 \right) \quad (6.44)$$

donde $\varepsilon^{A_i B_j}$ es la energía de asociación y $\kappa^{A_i B_j}$ el volumen de asociación. El cálculo de los parámetros cruzados en mezclas de componentes asociantes, se utilizaron las reglas de combinación propuestas por Wolbach y Sandler (1998):

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} \quad (6.45)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{2\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_i + \sigma_j} \right)^3 \quad (6.46)$$

La forma y el valor de las fuerzas de asociación (ec. 2.14) depende del esquema de asociación propuesto para la molécula.

Para el cálculo de las derivadas con respecto a la densidad y a la composición de esta contribución se usaron los trabajos Michelsen, los cuales se presentan al final de las ecuaciones 6.47 y 6.48

$$\begin{aligned} z^{asoc} &= \rho \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \left(\sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) + \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial \rho} \right) \end{aligned} \quad (6.47)$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial a^{asoc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_i \neq k} &= \sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) + \rho \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X^{A_i}}{\partial x_k} \right] \\
&= \sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial x_k}
\end{aligned} \tag{6.48}$$

Pueden hacerse incluso más simplificaciones en casos donde se cumplen las siguientes condiciones:

$$\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial \rho} = -\Delta^{A_i B_j} \frac{\partial g^{ed}}{\partial \rho} \tag{6.49}$$

$$\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial x_k} = \Delta^{A_i B_j} \frac{\partial g^{ed}}{\partial x_k} \tag{6.50}$$

Estas condiciones se cumplen en sistemas donde solo uno de los componentes puede formar asociación, en este trabajo se usó para sistemas agua-hidrocarburo y alcohol- hidrocarburo. En estos casos el factor de compresibilidad y la derivada con respecto a la composición toma la forma:

$$z^{asoc} = -\frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g^{ed}}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) \tag{6.51}$$

$$\left(\frac{\partial a^{asoc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_i \neq k} = \sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) \frac{\partial \ln g^{ed}}{\partial x_k} \tag{6.52}$$

donde g^{ed} es la función de distribución radial de la molécula que se autoasocia. Sus correspondientes derivadas con respecto a la densidad y composición son las mismas que se presentan en las ecuaciones 6.16 y 6.17 respectivamente.

Apéndice B. Solución a las ecuaciones de Euler-Lagrange

Dado que en el equilibrio la energía en este volumen es mínima, se deben cumplir las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \Omega}{\partial \left(\frac{d\rho_i}{dz} \right)} - \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7.1)$$

Sustituyendo la ec. 2.63 en 7.1

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[a_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} - \sum_{j=1}^n \mu_j(\rho) \rho_j \right] - \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left[a_0(\rho) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} - \sum_{j=1}^n \mu_j(\rho) \rho_j \right] = 0 \quad (7.2)$$

separando el segundo término y recordando que los términos a_0 y μ_j son funciones de ρ pero no de sus gradientes

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left[a_0(\rho) - \sum_{j=1}^n \mu_j(\rho) \rho_j \right] = 0 \quad (7.3)$$

Introduciendo la derivada a las sumas y tomando en cuenta que el parámetro de influencia no depende de los gradientes de ρ se reordena la ec. 7.3 y se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial}{\partial \frac{d\rho_i}{dz}} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial c_{jk}}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left[a_0(\rho) - \sum_{j=1}^n \mu_j(\rho) \rho_j \right] \quad (7.4)$$

Realizando la derivada para el primer término y desarrollando la suma se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial}{\partial \frac{d\rho_i}{dz}} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \frac{d\rho_i}{dz}} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} + \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \frac{d\rho_i}{dz}} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \right) \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial z} \delta_{ij} + \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \delta_{ik} \right) \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \delta_{ij} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \delta_{ik} = \sum_{k=1}^n c_{ik} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} + \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Puede observarse que las sumas que corren sobre los índices j y k son iguales, es decir, pueden escribirse como dos veces la suma de cualquiera de ellas. En este caso se usó el índice j .

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_{jk} \frac{\partial}{\partial \frac{d\rho_i}{dz}} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 2 \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \quad (7.6)$$

Además, se define:

$$\omega(\rho) = a_0(\rho) - \sum_{j=1}^n \mu_j(\rho) \rho_j \quad (7.7)$$

$\omega(\rho)$ es el potencial termodinámico gran canónico por unidad de volumen en una fase homogénea, definido en la ec. 7.7

Sustituyendo las ecs. 7.6 y 7.7 en 7.5

$$\frac{\partial}{\partial z} \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial c_{jk}}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_j}{\partial z} \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = \frac{\partial \omega}{\partial \rho_i} \quad (7.8)$$

Asumiendo que los parámetros de influencia son independientes de la composición local:

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{\partial^2 \rho_j}{\partial z^2} = \frac{\partial \omega}{\partial \rho_i} \quad (7.9)$$

Como ρ solo depende de la coordenada z , multiplicando por $(d\rho_i/dz)$ y usando regla de la cadena se obtiene:

$$\frac{d\rho_i}{dz} \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} = \frac{d\omega}{dz} \quad (7.10)$$

Integrando se obtiene:

$$\Delta\omega = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \quad (7.11)$$

donde:

$$\Delta\omega(\rho) = \omega(\rho) - p \quad (7.12)$$

En esta última ecuación, p es la presión de equilibrio.

Apéndice C. Ejemplo de hoja de cálculo de Mathcad

Hexanol (1), Heptano (2): EoS PC-SAFT

Constantes y propiedades de las sustancias.

$$R \equiv 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad N_A \equiv 6.022 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \quad k_b \equiv \frac{R}{N_A} \quad M_1 \equiv 74.123 \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Parámetros hexanol

$$\sigma_1 \equiv 3.6735 \cdot \text{Angstrom} \quad m_1 \equiv 3.5146 \quad \varepsilon_1 \equiv 262.32 \cdot \text{K} \quad \kappa_1 \equiv 0.005747 \quad \varepsilon a_1 \equiv 2538.9 \cdot \text{K}$$

Parámetros heptano

$$\sigma_2 \equiv 3.8049 \cdot \text{Angstrom} \quad m_2 \equiv 3.483 \quad \varepsilon_2 \equiv 238.40 \cdot \text{K}$$

Mezcla

$$k_{12} \equiv 0 \quad \sigma_{12} \equiv \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad \varepsilon_{12} \equiv \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \cdot (1 - k_{12})$$

$$v_1(T, x_1) \equiv x_1^2 m_1^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) \cdot \sigma_1^3 + x_1 \cdot (1 - x_1) m_1 \cdot m_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) \cdot \sigma_{12}^3 + (1 - x_1)^2 m_2^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) \cdot \sigma_2^3$$

$$v_2(T, x_1) \equiv x_1^2 m_1^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)^2 \cdot \sigma_1^3 + x_1 \cdot (1 - x_1) m_1 \cdot m_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)^2 \cdot \sigma_{12}^3 + (1 - x_1)^2 m_2^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)^2 \cdot \sigma_2^3$$

$$d_{1x1}(T, x_1) \equiv 2x_1 m_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right) \cdot \sigma_1^3 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) \cdot \sigma_{12}^3$$

$$d_{1x2}(T, x_1) \equiv x_1 m_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right) \cdot \sigma_{12}^3 + 2(1 - x_1) m_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right) \cdot \sigma_2^3$$

$$d_{2x1}(T, x_1) \equiv 2x_1 m_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_1}{T}\right)^2 \cdot \sigma_1^3 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)^2 \cdot \sigma_{12}^3$$

$$d_{2x2}(T, x_1) \equiv x_1 m_1 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{12}}{T}\right)^2 \cdot \sigma_{12}^3 + 2(1 - x_1) m_2 \cdot \left(\frac{\varepsilon_2}{T}\right)^2 \cdot \sigma_2^3$$

$$m_p(x_1) \equiv x_1 \cdot m_1 + (1 - x_1) \cdot m_2$$

Cantidades del término de dispersión y sus derivadas respecto a la fracción

$$d_1(T) \equiv \sigma_1 \cdot \left(1 - 0.12 \cdot \exp\left(-\frac{3\varepsilon_1}{T}\right)\right) \quad d_2(T) \equiv \sigma_2 \cdot \left(1 - 0.12 \cdot \exp\left(-\frac{3\varepsilon_2}{T}\right)\right)$$

Densidad de número de moléculas totales y densidad molar.

$$\rho(T, \eta, x_1) \equiv \frac{6}{\pi} \cdot \eta \cdot \left[x_1 \cdot m_1 \cdot d_1(T)^3 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot d_2(T)^3\right]^{-1}$$

$$\rho_m(T, \eta, x_1) \equiv \frac{\rho(T, \eta, x_1)}{N_A} \quad v_m(T, \eta, x_1) \equiv \frac{1}{\rho_m(T, \eta, x_1)}$$

$$\xi_0(T, \eta, x_1) \equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot \left[x_1 \cdot m_1 \cdot d_1(T)^0 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot d_2(T)^0\right]$$

$$\xi_1(T, \eta, x_1) \equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot \left[x_1 \cdot m_1 \cdot d_1(T)^1 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot d_2(T)^1\right]$$

$$\begin{aligned}\xi_2(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \left[x_1 \cdot m_1 \cdot d_1(T)^2 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot d_2(T)^2 \right] \\ \xi_3(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \left[x_1 \cdot m_1 \cdot d_1(T)^3 + (1 - x_1) \cdot m_2 \cdot d_2(T)^3 \right] \\ \xi_{0x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot m_1 \cdot d_1(T)^0 & \xi_{0x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot m_2 \cdot d_2(T)^0 \\ \xi_{1x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) m_1 \cdot d_1(T)^1 & \xi_{1x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) m_2 \cdot d_2(T)^1 \\ \xi_{2x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) m_1 \cdot d_1(T)^2 & \xi_{2x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) m_2 \cdot d_2(T)^2 \\ \xi_{3x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot m_1 \cdot d_1(T)^3 & \xi_{3x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\pi}{6} \cdot \rho(T, \eta, x_1) m_2 \cdot d_2(T)^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_1(\eta, x_1) &\equiv \left[1 + m_p(x_1) \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - m_p(x_1)) \cdot \left[\frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right]^{-1} \right] \\ C_2(\eta, x_1) &\equiv -C_1(\eta, x_1)^2 \cdot \left[m_p(x_1) \cdot \left[\frac{-4 \cdot \eta^2 + 20 \cdot \eta + 8}{(1 - \eta)^5} \right] + (1 - m_p(x_1)) \cdot \left[\frac{2 \cdot \eta^3 + 12 \cdot \eta^2 - 48 \cdot \eta + 40}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^3} \right] \right] \\ C_{1x1}(\eta, x_1) &\equiv -C_1(\eta, x_1)^2 \cdot \left[m_1 \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} - m_1 \cdot \left[\frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right]^{-1} \right] \\ C_{1x2}(\eta, x_1) &\equiv -C_1(\eta, x_1)^2 \cdot \left[m_2 \cdot \frac{8 \cdot \eta - 2 \cdot \eta^2}{(1 - \eta)^4} - m_2 \cdot \left[\frac{20 \cdot \eta - 27 \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^3 - 2 \eta^4}{[(1 - \eta) \cdot (2 - \eta)]^2} \right]^{-1} \right]\end{aligned}$$

Función de distribución radial de fluido de esferas duras y derivadas con respecto a la densidad y fracción mol de mezcla asociadas al término de la cadena dura de referencia.

$$g_{hs1}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{1}{1 - \xi_3(T, \eta, x_1)} + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right) \cdot \frac{3 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)^2}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3}$$

$$g_{hs2}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{1}{1 - \xi_3(T, \eta, x_1)} + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right) \cdot \frac{3 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)^2}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3}$$

$$g_{hs12}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{1}{1 - \xi_3(T, \eta, x_1)} + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right) \cdot \frac{3 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right)^2 \cdot \frac{2 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)^2}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3}$$

$$\rho dg_{hs1}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{\xi_3(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_3(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right)^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right]$$

$$\rho dg_{hs2}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{\xi_3(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_3(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right)^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right]$$

$$\begin{aligned}
\rho_{\text{dghs}12}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_3(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_3(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right) \\
d_{\text{ghs}1x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_{2x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right)^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} \right. \\
d_{\text{ghs}1x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_{3x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_{2x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_1(T)}{2} \right)^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} \right. \\
d_{\text{ghs}2x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_{2x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right)^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} \right. \\
d_{\text{ghs}2x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_{3x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_{2x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_2(T)}{2} \right)^2 \cdot \left[\frac{4 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} \right. \\
d_{\text{ghs}12x1}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_{2x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right) \\
d_{\text{ghs}12x2}(T, \eta, x_1) &\equiv \frac{\xi_{3x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right) \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_{2x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{6 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x2}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} \right] + \left(\frac{d_1(T) \cdot d_2(T)}{d_1(T) + d_2(T)} \right)
\end{aligned}$$

Factor de compresibilidad de esfera dura.

$$z_{\text{hs}}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{\xi_3(T, \eta, x_1)}{1 - \xi_3(T, \eta, x_1)} + \frac{3 \cdot \xi_1(T, \eta, x_1) \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{\xi_0(T, \eta, x_1) \cdot (1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{3 \xi_2(T, \eta, x_1)^3 - \xi_3(T, \eta, x_1) \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)^3}{\xi_0(T, \eta, x_1) \cdot (1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3}$$

Constantes para determinar las integrales aproximadas del término de dispersión

$$\begin{aligned}
a_0 &\equiv \begin{pmatrix} 0.9105631445 \\ 0.6361281449 \\ 2.6861347891 \\ -26.547362491 \\ 97.759208784 \\ -159.59154087 \\ 91.297774084 \end{pmatrix} & a_1 &\equiv \begin{pmatrix} -0.3084016918 \\ 0.1860531159 \\ -2.5030047259 \\ 21.419793629 \\ -65.255885330 \\ 83.318680481 \\ -33.746922930 \end{pmatrix} & a_2 &\equiv \begin{pmatrix} -0.0906148351 \\ 0.4527842806 \\ 0.5962700728 \\ -1.7241829131 \\ -4.1302112531 \\ 13.77663187 \\ -8.6728470368 \end{pmatrix} \\
b_0 &\equiv \begin{pmatrix} 0.7240946941 \\ 2.2382791861 \\ -4.0025849485 \\ -21.003576815 \\ 26.855641363 \\ 206.55133841 \\ -355.60235612 \end{pmatrix} & b_1 &\equiv \begin{pmatrix} -0.5755498075 \\ 0.6995095521 \\ 3.8925673390 \\ -17.215471648 \\ 192.67226447 \\ -161.82646165 \\ -165.20769346 \end{pmatrix} & b_2 &\equiv \begin{pmatrix} 0.0976883116 \\ -0.2557574982 \\ -9.1558561530 \\ 20.642075974 \\ -38.804430052 \\ 93.626774077 \\ -29.666905585 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$a(x_1) \equiv \begin{array}{l} m \leftarrow m_p(x_1) \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(a_0) - 1 \\ a_i \leftarrow a_{0_i} + \frac{m-1}{m} \cdot a_{1_i} + \left(\frac{m-1}{m} \cdot \frac{m-2}{m} \right) \cdot a_{2_i} \\ \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$b(x_1) \equiv \begin{array}{l} m \leftarrow m_p(x_1) \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(a_0) - 1 \\ b_i \leftarrow b_{0_i} + \frac{m-1}{m} \cdot b_{1_i} + \left(\frac{m-1}{m} \cdot \frac{m-2}{m} \right) \cdot b_{2_i} \\ \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ b_4 \\ b_5 \\ b_6 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$a_{x1}(x_1) \equiv \begin{array}{l} m \leftarrow m_p(x_1) \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(a_0) - 1 \\ a_{x1_i} \leftarrow \frac{m_1}{m^2} \cdot a_{1_i} + \frac{m_1}{m^2} \cdot \left(3 - \frac{4}{m} \right) \cdot a_{2_i} \\ \begin{pmatrix} a_{x1_0} \\ a_{x1_1} \\ a_{x1_2} \\ a_{x1_3} \\ a_{x1_4} \\ a_{x1_5} \\ a_{x1_6} \end{pmatrix} \end{array}$$

$$b_{x1}(x_1) \equiv \begin{array}{l} m \leftarrow m_p(x_1) \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(a_0) - 1 \\ b_{x1_i} \leftarrow \frac{m_1}{m^2} \cdot b_{1_i} + \frac{m_1}{m^2} \cdot \left(3 - \frac{4}{m} \right) \cdot b_{2_i} \\ \begin{pmatrix} b_{x1_0} \\ b_{x1_1} \\ b_{x1_2} \\ b_{x1_3} \\ b_{x1_4} \\ b_{x1_5} \\ b_{x1_6} \end{pmatrix} \end{array}$$

$$a_{x2}(x_1) \equiv \begin{array}{l} m \leftarrow m_p(x_1) \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(a_0) - 1 \\ a_{x2_i} \leftarrow \frac{m_2}{m^2} \cdot a_{1_i} + \frac{m_2}{m^2} \cdot \left(3 - \frac{4}{m} \right) \cdot a_{2_i} \\ \begin{pmatrix} a_{x2_0} \\ a_{x2_1} \\ a_{x2_2} \\ a_{x2_3} \\ a_{x2_4} \\ a_{x2_5} \\ a_{x2_6} \end{pmatrix} \end{array}$$

$$b_{x2}(x_1) \equiv \begin{array}{l} m \leftarrow m_p(x_1) \\ \text{for } i \in 0.. \text{rows}(a_0) - 1 \\ b_{x2_i} \leftarrow \frac{m_2}{m^2} \cdot b_{1_i} + \frac{m_2}{m^2} \cdot \left(3 - \frac{4}{m} \right) \cdot b_{2_i} \\ \begin{pmatrix} b_{x2_0} \\ b_{x2_1} \\ b_{x2_2} \\ b_{x2_3} \\ b_{x2_4} \\ b_{x2_5} \\ b_{x2_6} \end{pmatrix} \end{array}$$

Integrales aproximadas del término dispersivo.

$$I_1(\eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left(a(x_1)_i \cdot \eta^i \right) \quad I_2(\eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left(b(x_1)_i \cdot \eta^i \right)$$

Derivadas respecto de η y x_k asociadas al término de dispersión de las integrales previas.

$$I_{1\eta}(\eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left[a(x_1)_i \cdot (i+1) \eta^i \right] \quad I_{2\eta}(\eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left[b(x_1)_i \cdot (i+1) \eta^i \right]$$

$$I_{1x1}(T, \eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left(a(x_1)_i \cdot i \cdot \eta^{i-1} \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1) + a_{x1}(x_1)_i \cdot \eta^i \right)$$

$$I_{1x2}(T, \eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left(a(x_1)_i \cdot i \cdot \eta^{i-1} \cdot \xi_{3x2}(T, \eta, x_1) + a_{x2}(x_1)_i \cdot \eta^i \right)$$

$$I_{2x1}(T, \eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left(b(x_1)_i \cdot i \cdot \eta^{i-1} \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1) + b_{x1}(x_1)_i \cdot \eta^i \right)$$

$$I_{2x2}(T, \eta, x_1) \equiv \sum_{i=0}^6 \left(b(x_1)_i \cdot i \cdot \eta^{i-1} \cdot \xi_{3x2}(T, \eta, x_1) + b_{x2}(x_1)_i \cdot \eta^i \right)$$

Energía Helmholtz de fluido de esferas duras y su derivada respecto de x_k .

$$a_{hs}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{1}{\xi_0(T, \eta, x_1)} \cdot \left[\frac{3 \cdot \xi_1(T, \eta, x_1) \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))} + \frac{\xi_2(T, \eta, x_1)^3}{\xi_3(T, \eta, x_1) \cdot (1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \left(\frac{\xi_2(T, \eta, x_1)^3}{\xi_3(T, \eta, x_1)^2} - \xi_0(T, \eta, x_1) \right) \cdot \ln(1 - \xi_3(T, \eta, x_1)) \right]$$

$$da_{hs1}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{-\xi_{0x1}(T, \eta, x_1)}{\xi_0(T, \eta, x_1)} \cdot a_{hs}(T, \eta, x_1) + \frac{1}{\xi_0(T, \eta, x_1)} \cdot \left[\frac{3 \cdot (\xi_{1x1}(T, \eta, x_1) \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) + \xi_1(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{2x1}(T, \eta, x_1))}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))} + \frac{3 \cdot \xi_1(T, \eta, x_1) \cdot \xi_2(T, \eta, x_1) \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{(1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{3 \xi_2(T, \eta, x_1)^2 \cdot \xi_{2x1}(T, \eta, x_1)}{\xi_3(T, \eta, x_1) \cdot (1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2} + \frac{2 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)^3 \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1)}{\xi_3(T, \eta, x_1)^2 \cdot (1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^3} + \frac{(\xi_2(T, \eta, x_1)^3 \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1) \cdot (3 \xi_3(T, \eta, x_1) - 1))}{\xi_3(T, \eta, x_1)^3} + \frac{(3 \xi_2(T, \eta, x_1)^2 \cdot \xi_{2x1}(T, \eta, x_1) \cdot \xi_3(T, \eta, x_1) - 2 \cdot \xi_2(T, \eta, x_1)^3 \cdot \xi_{3x1}(T, \eta, x_1))}{\xi_3(T, \eta, x_1)^3} - \xi_{0x1}(T, \eta, x_1) \cdot \ln(1 - \xi_3(T, \eta, x_1)) + \xi_0(T, \eta, x_1) \cdot \left(\frac{-\xi_2(T, \eta, x_1)^3}{\xi_3(T, \eta, x_1)^2} \right) \cdot (1 - \xi_3(T, \eta, x_1))^2 \right]$$

Energía Helmholtz de un fluido de cadena dura.

$$a_{hc}(T, \eta, x_1) \equiv m_p(x_1) \cdot a_{hs}(T, \eta, x_1) - x_1 \cdot (m_1 - 1) \cdot \ln(g_{hs1}(T, \eta, x_1)) - (1 - x_1) \cdot (m_2 - 1) \cdot \ln(g_{hs2}(T, \eta, x_1))$$

$$da_{hc1}(T, \eta, x_1) \equiv m_1 \cdot a_{hs}(T, \eta, x_1) + m_p(x_1) \cdot da_{hs1}(T, \eta, x_1) - (m_1 - 1) \cdot \ln(g_{hs1}(T, \eta, x_1)) - x_1 \cdot (m_1 - 1) \cdot \frac{dg_{hs1x1}(T, \eta, x_1)}{g_{hs1}(T, \eta, x_1)} - (1 - x_1) \cdot (m_2 - 1) \cdot \ln(g_{hs2}(T, \eta, x_1))$$

$$da_{hc2}(T, \eta, x_1) \equiv (m_2 \cdot a_{hs}(T, \eta, x_1) + m_p(x_1) \cdot da_{hs2}(T, \eta, x_1)) - (m_2 - 1) \cdot \ln(g_{hs2}(T, \eta, x_1)) - x_1 \cdot (m_1 - 1) \cdot \frac{dg_{hs1x2}(T, \eta, x_1)}{g_{hs1}(T, \eta, x_1)} - (1 - x_1) \cdot (m_2 - 1) \cdot \frac{dg_{hs2x2}(T, \eta, x_1)}{g_{hs2}(T, \eta, x_1)}$$

Energía Helmholtz de dispersión.

$$a_{disp}(T, \eta, x_1) \equiv -2 \cdot \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot I_1(\eta, x_1) \cdot \nu_1(T, x_1) - \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot m_p(x_1) \cdot C_1(\eta, x_1) \cdot I_2(\eta, x_1) \cdot \nu_2(T, x_1) + \nu_{2x1}(T, x_1)$$

$$da_{disp1}(T, \eta, x_1) \equiv -2 \cdot \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot (I_{1x1}(T, \eta, x_1) \cdot v_1(T, x_1) + I_1(\eta, x_1) \cdot dv_{1x1}(T, x_1)) - \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) [(m_1 \cdot C_1(\eta, x_1) \cdot I_2(\eta, x_1) + m_p(x_1))$$

$$da_{disp2}(T, \eta, x_1) \equiv -2 \cdot \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot (I_{1x2}(T, \eta, x_1) \cdot v_1(T, x_1) + I_1(\eta, x_1) \cdot dv_{1x2}(T, x_1)) - \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) [(m_2 \cdot C_1(\eta, x_1) \cdot I_2(\eta, x_1) + m_p(x_1))$$

Contribución de formación de cadena dura al factor de compresibilidad.

$$z_{hc}(T, \eta, x_1) \equiv m_p(x_1) \cdot z_{hs}(T, \eta, x_1) - x_1 \cdot (m_1 - 1) \cdot \frac{\rho dg_{hs1}(T, \eta, x_1)}{g_{hs1}(T, \eta, x_1)} - (1 - x_1) \cdot (m_2 - 1) \cdot \frac{\rho dg_{hs2}(T, \eta, x_1)}{g_{hs2}(T, \eta, x_1)}$$

Contribución del término de dispersión al factor de compresibilidad.

$$z_{disp}(T, \eta, x_1) \equiv -2 \cdot \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot I_{1\eta}(\eta, x_1) \cdot v_1(T, x_1) - \pi \cdot \rho(T, \eta, x_1) \cdot m_p(x_1) \cdot (C_1(\eta, x_1) \cdot I_{2\eta}(\eta, x_1) + C_2(\eta, x_1) \cdot \eta \cdot I_2(\eta, x_1)) \cdot v_2(T, x_1)$$

Expresiones del término de asociación. Alcohol: 2B Huang y Radosz.

$$f_0(T) \equiv \exp\left(\frac{\epsilon a_1}{T}\right) - 1 \quad \Delta_{AB}(T, \eta, x_1) \equiv \sigma_1^3 \cdot g_{hs1}(T, \eta, x_1) \cdot \kappa_1 \cdot \left(\exp\left(\frac{\epsilon a_1}{T}\right) - 1\right)$$

$$aa(T, \eta, x_1) \equiv x_1 \rho(T, \eta, x_1) \cdot \Delta_{AB}(T, \eta, x_1)$$

$$X_A(T, \eta, x_1) \equiv \begin{cases} \frac{-1 + (1 + 4 \cdot aa(T, \eta, x_1))^{0.5}}{2 \cdot aa(T, \eta, x_1)} \\ 1 \text{ if } x_1 = 0 \end{cases}$$

$$a_{assoc}(T, \eta, x_1) \equiv x_1 \cdot 2 \cdot \left(\ln(X_A(T, \eta, x_1)) - \frac{X_A(T, \eta, x_1)}{2} + \frac{1}{2} \right)$$

Contribución del término de asociación al factor de compresibilidad.

$$z_{assoc}(T, \eta, x_1) \equiv \frac{-1}{2} \cdot \left(1 + \frac{\rho dg_{hs1}(T, \eta, x_1)}{g_{hs1}(T, \eta, x_1)} \right) \cdot x_1 \cdot 2 \cdot (1 - X_A(T, \eta, x_1))$$

Potenciales químicos y presión.

Potencial químico de asociación.

$$\mu_{as1}(T, \eta, x_1) \equiv 2 \cdot \ln(X_A(T, \eta, x_1)) - \frac{2}{2} \cdot x_1 \cdot (1 - X_A(T, \eta, x_1)) \cdot \frac{dg_{hs1x1}(T, \eta, x_1)}{g_{hs1}(T, \eta, x_1)}$$

$$\mu_{as2}(T, \eta, x_1) \equiv -\frac{2}{2} \cdot x_1 \cdot (1 - X_A(T, \eta, x_1)) \cdot \frac{dg_{hs1x2}(T, \eta, x_1)}{g_{hs1}(T, \eta, x_1)}$$

Ecuación para presión.

$$zr(T, \eta, x_1) \equiv 1 + z_{hc}(T, \eta, x_1) + z_{disp}(T, \eta, x_1) + z_{assoc}(T, \eta, x_1)$$

$$pr(T, \eta, x_1) \equiv zr(T, \eta, x_1) \cdot R \cdot T \cdot \rho_m(T, \eta, x_1)$$

Potenciales químicos residuales.

$$\mu_1(T, \eta, x_1) \equiv \left[\begin{array}{l} a_{hc} \leftarrow a_{hc}(T, \eta, x_1) \\ ad \leftarrow a_{disp}(T, \eta, x_1) \\ a_{ass} \leftarrow a_{assoc}(T, \eta, x_1) \\ ar \leftarrow a_{hc} + ad + a_{ass} \\ a_{hc1} \leftarrow da_{hc1}(T, \eta, x_1) \\ ad1 \leftarrow da_{disp1}(T, \eta, x_1) \\ \mu_{as1} \leftarrow \mu_{as1}(T, \eta, x_1) \\ ar1 \leftarrow a_{hc1} + ad1 + \mu_{as1} \\ x_{ah} \leftarrow x_1 da_{hc1}(T, \eta, x_1) + (1 - x_1) da_{hc2}(T, \eta, x_1) \\ x_{ad} \leftarrow x_1 da_{disp1}(T, \eta, x_1) + (1 - x_1) da_{disp2}(T, \eta, x_1) \\ x_{as} \leftarrow x_1 \cdot \mu_{as1}(T, \eta, x_1) + (1 - x_1) \cdot \mu_{as2}(T, \eta, x_1) \\ x_{ar} \leftarrow x_{ah} + x_{ad} + x_{as} \\ z_r \leftarrow z_r(T, \eta, x_1) \\ [ar + ar1 - x_{ar} + (z_r - 1)] \end{array} \right.$$

$$\mu_2(T, \eta, x_1) \equiv \left[\begin{array}{l} a_{hc} \leftarrow a_{hc}(T, \eta, x_1) \\ ad \leftarrow a_{disp}(T, \eta, x_1) \\ a_{ass} \leftarrow a_{assoc}(T, \eta, x_1) \\ ar \leftarrow a_{hc} + ad + a_{ass} \\ a_{hc2} \leftarrow da_{hc2}(T, \eta, x_1) \\ ad2 \leftarrow da_{disp2}(T, \eta, x_1) \\ \mu_{as2} \leftarrow \mu_{as2}(T, \eta, x_1) \\ ar2 \leftarrow a_{hc2} + ad2 + \mu_{as2} \\ x_{ah} \leftarrow x_1 da_{hc1}(T, \eta, x_1) + (1 - x_1) da_{hc2}(T, \eta, x_1) \\ x_{ad} \leftarrow x_1 da_{disp1}(T, \eta, x_1) + (1 - x_1) da_{disp2}(T, \eta, x_1) \\ x_{as} \leftarrow x_1 \cdot \mu_{as1}(T, \eta, x_1) + (1 - x_1) \cdot \mu_{as2}(T, \eta, x_1) \\ x_{ar} \leftarrow x_{ah} + x_{ad} + x_{as} \\ z_r \leftarrow z_r(T, \eta, x_1) \\ [ar + ar2 - x_{ar} + (z_r - 1)] \end{array} \right.$$

Cálculo de volúmenes molares.

$$F_p(T, p, \eta, x_1) \equiv \frac{z_r(T, \eta, x_1) \cdot R \cdot T}{p \cdot v_m(T, \eta, x_1)} - 1$$

Estimados iniciales: gas ideal fase vapor y el covolumen de mezcla.

$$\eta_v(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta_0 \leftarrow 10^{-10} \\ \text{root}(Fp(T, p, \eta_0, x_1), \eta_0) \end{cases} \quad \eta_l(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta_1 \leftarrow 0.5 \\ \text{root}(Fp(T, p, \eta_1, x_1), \eta_1) \end{cases}$$

$$v_l(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta \leftarrow \eta_l(T, p, x_1) \\ \frac{1}{\rho_m(T, \eta, x_1)} \end{cases} \quad v_v(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta \leftarrow \eta_v(T, p, x_1) \\ \frac{1}{\rho_m(T, \eta, x_1)} \end{cases}$$

$$z_v(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot v_v(T, p, x_1)}{R \cdot T} \quad z_l(T, p, x_1) \equiv \frac{p \cdot v_l(T, p, x_1)}{R \cdot T}$$

Coefficientes de fugacidad.

$$\Phi_{2V}(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta \leftarrow \eta_v(T, p, x_1) \\ \exp(\mu r_2(T, \eta, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1V}(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta \leftarrow \eta_v(T, p, x_1) \\ \exp(\mu r_1(T, \eta, x_1) - \ln(z_v(T, p, x_1))) \end{cases}$$

$$\Phi_{2L}(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta \leftarrow \eta_l(T, p, x_1) \\ \exp(\mu r_2(T, \eta, x_1) - \ln(z_l(T, p, x_1))) \end{cases}$$

$$\Phi_{1L}(T, p, x_1) \equiv \begin{cases} \eta \leftarrow \eta_l(T, p, x_1) \\ \exp(\mu r_1(T, \eta, x_1) - \ln(z_l(T, p, x_1))) \end{cases}$$

Presión de saturación.

$$K_1(T, p, x_1, y_1) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1)}{\Phi_{1V}(T, p, y_1)} \quad K_2(T, p, x_1, y_1) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1)}{\Phi_{2V}(T, p, y_1)}$$

$$K_{1L}(T, p, x_1, y_1) \equiv \frac{\Phi_{1L}(T, p, x_1)}{\Phi_{1L}(T, p, y_1)} \quad K_{2L}(T, p, x_1, y_1) \equiv \frac{\Phi_{2L}(T, p, x_1)}{\Phi_{2L}(T, p, y_1)}$$

$$F_1(T, p) \equiv K_1(T, p, 1, 1) - 1$$

$$F_2(T, p) \equiv K_2(T, p, 0, 0) - 1$$

$$p_0 \equiv 35\text{Pa} \quad T_0 \equiv 373\text{K}$$

$$p_{s1}(T) \equiv \text{root}(F_1(T, p_0), p_0) \quad p_{s2}(T) \equiv \text{root}(F_2(T, p_0), p_0)$$

$$T_{s1}(p) \equiv \text{root}(F_1(T_0, p), T_0) \quad T_{s2}(p) \equiv \text{root}(F_2(T_0, p), T_0)$$

Ecuación del flash

```

ELL(T,p,z,x2,y1) ≡
x1 ← 1 - x2
w1 ← y1
x2 ← 1 - x1
w2 ← 1 - w1
kk1 ← K1L(T,p,x1,w1)
kk2 ← K2L(T,p,x1,w1)
k1 ← kk1 - 1
k2 ← kk2 - 1
a ← 1 - z
a ←  $\frac{-a}{k1} + \frac{a-1}{k2}$ 
a0 ← a
it ← 0
kac ← 0
a ← if(a < 0, 0, if(a > 1, 1, a))
while it < 1000000
  it ← it + 1
  aa ← a0
  a0 ← a
  an ← a
  for m ∈ 1.. 10000
    ff ←  $\frac{z \cdot k1}{a \cdot k1 + 1} + \frac{(1-z) \cdot k2}{a \cdot k2 + 1}$ 
    df ←  $-z \cdot \left(\frac{k1}{a \cdot k1 + 1}\right)^2 - (1-z) \cdot \left(\frac{k2}{a \cdot k2 + 1}\right)^2$ 
    break if |ff| < 10-8
    da ←  $\frac{ff}{df}$ 
    an ← a - da
    an ← if  $\left[an \geq \frac{-1}{k1}, a + \frac{\left(\frac{1}{k1} + a\right)}{2}\right], \text{if} \left[an \leq \frac{-1}{k2}, a + \frac{\left(\frac{1}{k2} + a\right)}{2}\right], an$ 
    a ← an
  x1 ←  $\frac{z}{a \cdot k1 + 1}$ 
  x2 ←  $\frac{1-z}{a \cdot k2 + 1}$ 
  w1 ← kk1 · x1
  w2 ← kk2 · x2
  sx ← x1 + x2
  sw ← w1 + w2
  x1 ←  $\frac{x1}{sx}$ 
  x2 ←  $\frac{x2}{sx}$ 
  w1 ←  $\frac{w1}{sw}$ 
  w2 ←  $\frac{w2}{sw}$ 
  s1 ← ss
  ss ← 0
  kk1 ← K1L(T,p,x1,w1)
  kk2 ← K2L(T,p,x1,w1)
  k1 ← kk1 - 1
  k2 ← kk2 - 1
  fix1 ← Φ1L(T,p,x1)
  fiw1 ← Φ1L(T,p,w1)
  fix2 ← Φ2L(T,p,x1)
  fiw2 ← Φ2L(T,p,w1)
  ss ← |fix1 · x1 - fiw1 · w1| + |fix2 · x2 - fiw2 · w2|
  break if ss ≤ 10-8
   $\begin{pmatrix} x2 \\ w1 \end{pmatrix}$ 

```

Minimización de Gibbs

$$a_{\text{res}}(T, p, x_1) := a_{\text{hc}}(T, \eta_1(T, p, x_1), x_1) + a_{\text{disp}}(T, \eta_1(T, p, x_1), x_1) + a_{\text{assoc}}(T, \eta_1(T, p, x_1), x_1)$$

$$a_r(T, p, x_1) := x_1 \cdot \ln(x_1) + (1 - x_1) \cdot \ln(1 - x_1) + a_{\text{res}}(T, p, x_1)$$

$$G_r(T, p, x_1) := a_r(T, p, x_1) + z_1(T, p, x_1) + \ln(z_1(T, p, x_1))$$

$$\text{Fgr}(T, p, x_1) := \frac{d}{dx_1} G_r(T, p, x_1)$$

$$\text{PL1}(T, p) := \begin{cases} x_2 \leftarrow .002 \\ \text{root}(\text{Fgr}(T, p, 1 - x_2), x_2) \end{cases}$$

$$\text{PL2}(T, p) := \begin{cases} w_1 \leftarrow 0.05 \\ \text{root}(\text{Fgr}(T, p, w_1), w_1) \end{cases}$$