

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS DE MAGÍSTER

**Analogías entre azeotropía y aneutropía desde la
teoría molecular**

Autor:
Bastían GONZÁLEZ BARRAMUÑO

Supervisor:
Prof. José Matías GARRIDO
Co-Supervisor:
Prof. Héctor QUINTEROS-LAMA

Tesis de Magíster
Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química

24 de mayo de 2022

Resumen

En el marco de la Ingeniería Química, uno de los fenómenos de no idealidad que suscita mayor interés es la azeotropía. Ante la ocurrencia de esta, una mezcla de varios componentes alcanza una igualdad de concentración en todas sus fases. Lo anterior posee grandes repercusiones en el equilibrio líquido-vapor de una mezcla multicomponente, lo cual puede observarse en los procesos industriales de separación por cambio de fase dada la imposibilidad de separar mezclas en sus condiciones azeotrópicas de presión, concentración y temperatura por destilación simple. Otro efecto de interés es la notoria diferencia entre las condiciones de saturación de una mezcla azeotrópica con respecto a sus componentes puros, lo cual puede ser explotado en pos de la síntesis de combustibles y refrigerantes que permitan generar procesos con un bajo impacto ambiental. La azeotropía en mezclas, es decir, la presencia de un punto estacionario de tensión superficial con respecto a la concentración de sus componentes, puede también permitir la síntesis de compuestos amigables con el medio ambiente. Este es el caso de mezclas refrigerantes, en donde una baja tensión interfacial posee efectos positivos en la transferencia de calor.

Sin embargo, para un diseño racional de nuevos materiales fluidos más amigables con el medio ambiente, debe primero comprenderse acertadamente la termodinámica de los actuales y cómo estos dependen de las condiciones de temperatura, presión, composición y agregación de fase. En esta tesis, examinamos el comportamiento de fase de mezclas azeotrópicas refrigerantes y combustibles, obtenidas mezclando hidrofluorocarburos (HFC) y etanol con alcanos lineales (propano y octano, respectivamente). Los equilibrios líquido-vapor de estos sistemas binarios exhiben una desviación positiva de la ley de Raoult y una desviación negativa de la idealidad superficial (aneotropía) en la interfase. Los equilibrios de fase y las propiedades interfaciales de estos sistemas complejos se estudiaron usando una versión modificada de la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes (SAFT) combinada con la Teoría del Gradiente de Densidad (DGT). Estos resultados teóricos se compararon con dinámica molecular (MD) con el objetivo de describir las características de propiedades físicas indirectas, aunque medibles, capaces de garantizar la presencia de los fenómenos de azeotropía y azeotropía.

El modelo pudo capturar con precisión la naturaleza azeotrópica de los equilibrios de fase y predecir su concentración y presión a temperaturas donde los datos experimentales son limitados. Además, se obtuvieron descripciones precisas de las tensiones interfaciales al compararlas con los datos experimentales disponibles y los resultados de simulación, prediciendo el mínimo encontrado en la tensión superficial en función de la concentración. La dinámica molecular permitió el cálculo de propiedades interfaciales para las que aún no hay datos experimentales disponibles.

Se demuestra que las coordenadas de los sistemas azeotrópicos y aneotrópicos no se condicen en el mismo estado termodinámico de concentración. Esto a diferencia de sistemas ideales Lennard-Jones, en los cuales sí se ha evidenciado esta analogía. Fenomenológicamente, las predicciones muestran que el aneótropo ocurre con una concentración de HFC más baja para los sistemas con R-152a y R-134a en comparación con los sistemas con R-143a y R-125. De acuerdo con los perfiles de densidad calculados por ambos enfoques, no hay una adsorción del refrigerante o el alcano en la interfase para concentraciones de HFC inferiores a la azeotrópica. A valores superiores de esta concentración, se evidencia una adsorción preferencial del propano en la interfase. Este fenómeno se repite para la mezcla de etanol con octano, en donde la adsorción de etanol está limitada por el estado azeotrópico, los puentes de hidrógeno y la orientación que presenta la molécula en la interfase. Finalmente, se concluye que el punto aneotrópico puede definirse como el estado en el que la actividad superficial de ambas moléculas es idéntica, o la adsorción relativa de un componente frente al otro en la interfase se vuelve cero, no teniendo relación con la azeotropía.



Índice general

Índice de Figuras	V
Índice de Tablas	VII
Lista de Abreviaciones	IX
Constantes Físicas	X
Lista de Símbolos	XI
1. Introducción	1
1.1. Fenómenos de azeotropía y aneutropía	1
1.2. Identificación del problema	3
1.3. Hipótesis	4
1.4. Objetivos del estudio	4
2. Caracterización de sistemas de moléculas complejas	5
2.1. Introducción	5
2.2. Ecuaciones de estado	6
2.2.1. La ecuación de estado PC-SAFT	11
2.2.2. La ecuación de estado SAFT-VR-Mie	17
2.3. Teoría del gradiente de densidad	22
2.3.1. Métodos de resolución	27
2.4. Simulación molecular	27
2.4.1. Colectivos termodinámicos	28
2.4.2. Modelos de simulación molecular	29
2.4.3. Tratamiento de interacciones no enlazantes	35
2.4.4. Conceptos de dinámica molecular	37
3. Propiedades interfaciales de mezclas refrigerantes en condición azeotrópica	45
3.1. Introducción	45
3.2. Modelado molecular	47
3.2.1. Modelado según el marco SAFT-VR Mie Eos + DGT	47
3.2.2. Detalles de simulación	48

3.3. Equilibrio líquido-vapor	52
3.4. Propiedades interfaciales	53
3.5. Pseudofluidos	58
4. Efectos de orientaciones y puentes de hidrógeno en mezclas de etanol con octano	61
4.1. Introducción	61
4.2. Modelado molecular	63
4.2.1. Modelado según el marco PC-SAFT EoS + DGT	63
4.2.2. Modelo de simulación	64
4.2.3. Detalles de simulación	65
4.3. Equilibrio líquido-vapor	69
4.4. Propiedades interfaciales	70
4.5. Análisis microscópico: puentes de hidrógeno y orientaciones moleculares	79
5. Conclusiones	86
Bibliografía	89
A. Extensión de la SAFT-VR Mie EoS a mezclas	106



Índice de Figuras

2.1. Clasificación de varios tipos de ecuación de estado, con una ejemplificación de ecuaciones de cada grupo. Adaptado del trabajo de Valderrama [50]	7
2.2. Potencial intermolecular Lennard-Jones.	33
2.3. Representación bidimensional de las condiciones periódicas de contorno	34
3.1. Diagramas $P - x_1, y_1$ para el sistema R-32 (1) + R-290 (2) a 280 K (a), 290 K (b) y 300 K (c). Se presentan: curvas de equilibrio de líquido (—) y de vapor (—) predichas según la SAFT-VR Mie EoS, junto con los resultados de simulación molecular para líquido (□) y vapor (□). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por EoS a cada temperatura.	52
3.2. Diagramas $P - x_1, y_1$, a 290 K, para las mezclas de R-125 (1) y R-290 (2) (a), R-134a (1) y R-290 (2) (b), R-143a (1) y R-290 (2) (c) y R-152a (1) y R-290 (2) (d). Se presentan: curvas de equilibrio de líquido (—) y de vapor (—) predichas según la SAFT-VR Mie EoS, junto con los resultados de simulación molecular para líquido (□) y vapor (□). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por EoS.	53
3.3. Diagramas $\gamma - x_1$ para el sistema R-32 (1) y R-290 (2) a 280 K (a), 290 K (b) y 300 K (c). Se presentan: predicciones según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT (—), datos experimentales obtenidos por Tanaka y Higashi [212] (●) y resultados de simulación molecular (□). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por la DGT a cada temperatura.	54
3.4. Diagramas $\gamma - x_1$, a 290 K, para las mezclas de R-125 (1) y R-290 (2) (a), R-134a (1) y R-290 (2) (b), R-143a (1) y R-290 (2) (c) y R-152a (1) y R-290 (2) (d). Se presentan: predicciones según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT (—) y resultados de simulación molecular (□). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por la DGT.	56
3.5. Perfiles de densidad a 290 K para los componentes de la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2) a $x_1 \approx 0.608$ (a), $x_1 \approx 0.774$ (b) y $x_1 \approx 0.905$ (c). Se presentan: perfiles para R-32 (—) y R-290 (—), predichos según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT, y resultados de simulación molecular para R-32 (●) y R-290 (●).	56

- 3.6. Diagramas $T - \rho$ (a) y $\gamma - T$ (b), generados a lo largo de las coordenadas azeotrópicas, para los pseudofluidos asociados a las mezclas de R-32 (1) y R-290 (2) (—), R-125 (1) y R-290 (2) (—), R-134a (1) y R-290 (2) (—), R-143a (1) y R-290 (2) (—) y R-152a (1) y R-290 (2) (—). Se presentan: predicciones según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT (—) y resultados de simulación molecular (\square) con sus respectivas barras de error. 59
- 4.1. Diagramas $P - x_1, y_1$ para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: curvas de equilibrio de líquido (—) y vapor (—) predichas según la PC-SAFT EoS y resultados de simulación molecular (\square). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por EoS a cada temperatura. 70
- 4.2. Diagramas $\gamma - x_1$ para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (\square), datos experimentales obtenidos por Mejía *et al.* [30] (\circ) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (---) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por la DGT a cada temperatura. 71
- 4.3. Perfiles de densidad para etanol en la mezcla a diferentes valores de x_1 y a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (\bullet) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (.....) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—). 76
- 4.4. Perfiles de densidad para octano en la mezcla a diferentes valores de x_1 y a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (\bullet) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (.....) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—). 77
- 4.5. Adsorciones relativas de cada componente de la mezcla de etanol (1) y octano (2) a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan $\Gamma_1^{(2)}$ (—) y $\Gamma_2^{(1)}$ (—) para: resultados de simulación molecular (\bullet) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (---) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—). 78
- 4.6. Número promedio de puentes de hidrógeno formados por molécula de etanol, en función de x_1 . Se presentan: predicciones obtenidas mediante la PC-SAFT EoS a 298.15 (—), 308.15 (—) y 318.15 K (—) y resultados de simulación molecular (\bullet). 80
- 4.7. Número de puentes de hidrógeno formados por molécula de etanol a lo largo del eje z , a diferentes valores de x_1 y a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (\bullet) y predicciones obtenidas mediante la PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (.....) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—). 81
- 4.8. Diagrama de los ángulos característicos de una molécula de etanol con respecto a la interfase. Se presentan los ángulos definidos en las Ecuaciones 4.6 y 4.7. 82

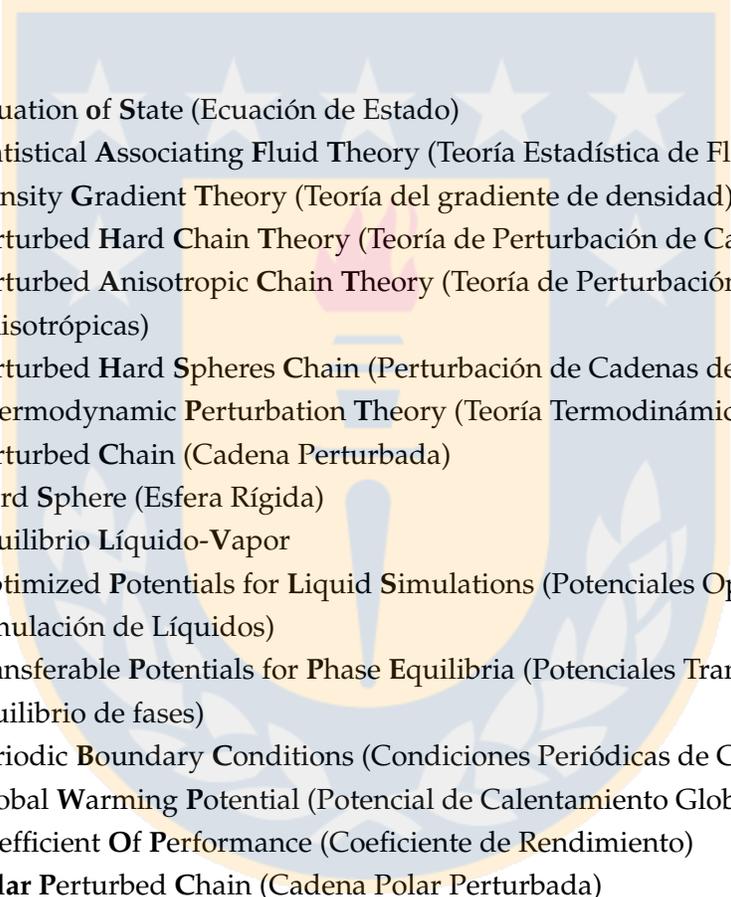
Índice de Tablas

3.1. Parámetros moleculares de la SAFT-VR Mie EoS para los refrigerantes analizados, junto con sus respectivos parámetros de influencia.	48
3.2. Configuraciones iniciales para los sistemas a simular, a 290 K, según las diferentes concentraciones x_1 estudiadas. Todas las cajas de simulación presentan $L_x = L_y = 6.01$ nm.	51
3.3. Resultados de propiedades interfaciales para la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2) a las tres temperaturas de estudio.	55
3.4. Resultados de propiedades interfaciales para el resto de mezclas refrigerantes estudiadas a 290 K.	57
3.5. Parámetros moleculares para los pseudofluidos, obtenidos a 280 K, asociados a las diferentes mezclas binarias de interés. Dados los valores constantes de $m = 2.0$ y $\lambda_r = 6$ en todas las moléculas estudiadas, se consideran $m_x = 2.0$ y $\lambda_{a,x} = 6$ para todos los pseudofluidos.	59
3.6. Resultados de propiedades interfaciales y de ELV para los pseudofluidos asociados a cada mezcla binaria.	60
4.1. Parámetros moleculares de la PC-SAFT EoS para moléculas de etanol [267] y octano [105], junto con sus respectivos parámetros de influencia.	64
4.2. Parámetros moleculares para el etanol según el potencial intermolecular TraPPE-UA.	65
4.3. Parámetros moleculares para el octano según el potencial intermolecular TraPPE-UA.	66
4.4. Configuraciones iniciales para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a simular según las diferentes concentraciones x_1 estudiadas. Se presentan los resultados de densidad de líquido obtenidos según la PC-SAFT EoS. Todas las cajas de simulación presentan $L_x = L_y = 5.51$ nm.	67
4.5. Desviación absoluta promedio para los resultados de tensión interfacial de la mezcla de etanol (1) y octano (2), en relación a los datos experimentales obtenidos por Mejía <i>et al.</i> [30].	72
4.6. Concentraciones azeotrópicas y aneotrópicas predichas y calculadas, según diferentes metodologías, en función de la temperatura.	73
4.7. Resultados de propiedades interfaciales para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a las tres temperaturas de estudio.	75

- 4.8. Orientaciones de las moléculas de etanol relativas a la interfase, en función de la fracción molar de etanol, x_1 , y la temperatura, T . Los ángulos θ_2 y θ_3 se han definido, respectivamente, en las Ecuaciones 4.6 y 4.7. 85

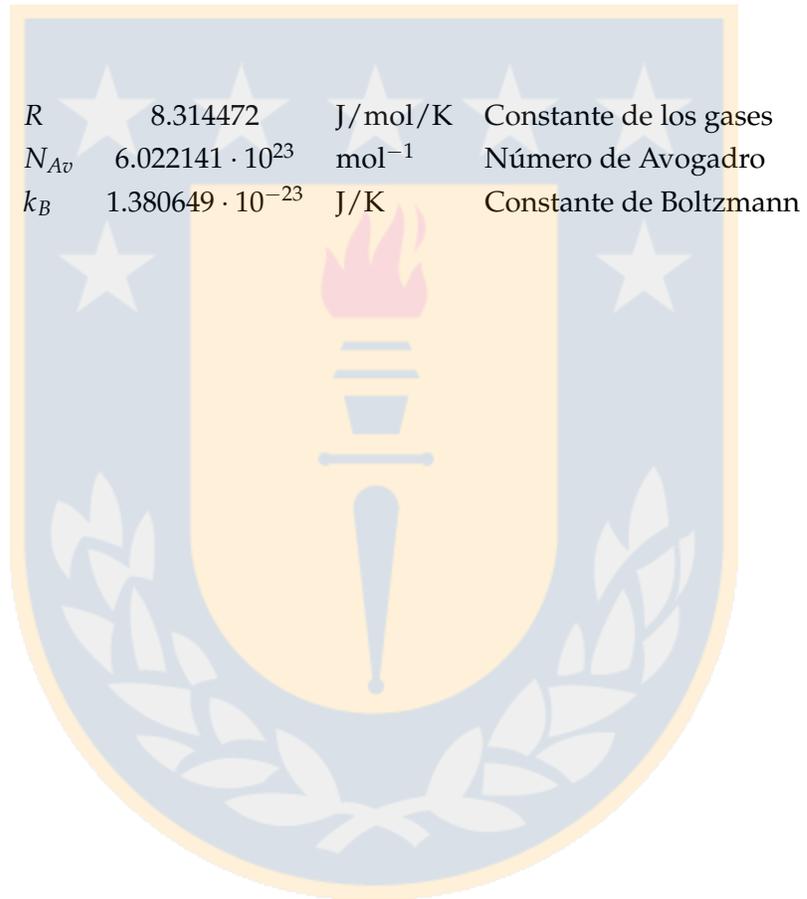


Lista de Abreviaciones



EoS	Equation of State (Ecuación de Estado)
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory (Teoría Estadística de Fluidos Asociantes)
DGT	Density Gradient Theory (Teoría del gradiente de densidad)
PHCT	Perturbed Hard Chain Theory (Teoría de Perturbación de Cadenas Rígidas)
PACT	Perturbed Anisotropic Chain Theory (Teoría de Perturbación de Cadenas Anisotrópicas)
PHSC	Perturbed Hard Spheres Chain (Perturbación de Cadenas de Esferas Rígidas)
TPT	Thermodynamic Perturbation Theory (Teoría Termodinámica de Perturbación)
PC	Perturbed Chain (Cadena Perturbada)
HS	Hard Sphere (Esfera Rígida)
ELV	Equilibrio Líquido-Vapor
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations (Potenciales Optimizados para Simulación de Líquidos)
TraPPE	Transferable Potentials for Phase Equilibria (Potenciales Transferibles para el equilibrio de fases)
PBC	Periodic Boundary Conditions (Condiciones Periódicas de Contorno)
GWP	Global Warming Potential (Potencial de Calentamiento Global)
COP	Coefficient Of Performance (Coeficiente de Rendimiento)
PCP	Polar Perturbed Chain (Cadena Polar Perturbada)
UCEP	Upper Critical End Point (Punto Crítico Superior)
DES	Deep Eutectic Solvent (Solvente Eutéctico Profundo)
ELL	Equilibrio Líquido-Líquido

Constantes Físicas



R	8.314472	J/mol/K	Constante de los gases
N_{Av}	$6.022141 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹	Número de Avogadro
k_B	$1.380649 \cdot 10^{-23}$	J/K	Constante de Boltzmann

Lista de Símbolos

P	Presión termodinámica
T	Temperatura termodinámica
\tilde{v}	Volumen molar
a_{vdW}	Parámetro cohesivo de la vdW-EoS
b_{vdW}	Parámetro de covolumen de la vdW-EoS
σ	Diámetro de colisión
ϵ	Energía de dispersión
Z	Factor de compresibilidad
$a_{vir}^{(i)}$	i-ésimo coeficiente virial
ρ	Densidad molar
\tilde{A}	Energía libre de Helmholtz molar
\tilde{A}^{ideal}	Contribución ideal de energía libre de Helmholtz molar
\tilde{A}^{mono}	Contribución de monómeros de energía libre de Helmholtz molar
\tilde{A}^{chain}	Contribución de cadena de energía libre de Helmholtz molar
\tilde{A}^{assoc}	Contribución asociativa de energía libre de Helmholtz molar
u	Energía potencial
u^{mSW}	Energía potencial por interacción de pozo cuadrado modificado
d^{HS}	Diámetro efectivo de colisión para segmentos de esfera rígida
x_i	Fracción molar del componente i en una mezcla
Λ	Longitud de onda de de Broglie
\tilde{A}^{HS}	Término de esfera rígida para contribución de monómeros de energía libre de Helmholtz
\tilde{A}^{disp}	Término dispersivo para contribución de monómeros de energía libre de Helmholtz
m	Longitud de cadena
\tilde{A}_i^{disp}	Término dispersivo de i-ésimo orden para contribución de monómeros de energía libre de Helmholtz

Z^{HC}	Factor de compresibilidad para cadena de esferas rígidas
η	Densidad reducida
a_i^{disp}, b_i^{disp}	Coefficientes de serie de potencias en cálculo de interacciones dispersivas
g^{HS}	Función de correlación de pares para esferas rígidas
X_A	Fracción de moléculas no asociadas a sitio A
N_Γ	Número de sitios de asociación en conjunto Γ
Δ_{AB}	Fuerza de asociación para componentes entre sitios A y B
g^R	Función de correlación de pares para fluido de referencia
f_{AB}	Función f de Mayer entre sitios A y B
κ_{AB}	Volumen de asociación entre sitios A y B
ϵ_{AB}	Energía de dispersión entre sitios A y B
l_{ij}, k_{ij}	Parámetros ajustables para reglas de combinación en mezclas
u^{Mie}	Energía potencial por interacción de moléculas según el potencial Mie
λ_r, λ_a	Parámetros repulsivos y atractivos del potencial Mie, respectivamente
a_i^m	i -ésimo término de perturbación para el cálculo de la contribución de monómeros
a_1^S	Perturbación de primer orden de la energía libre de un sistema de partículas Sutherland
η_{eff}	Densidad reducida efectiva
K_T^{HS}	Compresibilidad isotérmica de un fluido de esferas rígidas
α	Constante de van der Waals
g^{Mie}	Función de correlación de pares para fluidos Mie
A	Energía libre de Helmholtz total
\tilde{a}	Densidad de energía libre de Helmholtz
c_{ij}	Parámetro de influencia entre componentes i y j en una mezcla
\tilde{a}_0	Densidad de energía libre de Helmholtz para un fluido homogéneo
Ω	Gran potencial termodinámico
μ_i	Potencial químico del componente i en una mezcla
β_{ij}	Parámetro de asimetría para el cálculo del parámetro cruzado de influencia
\mathcal{U}	Energía interna
S	Entropía
Q	Calor transferido
W	Trabajo ejercido
\mathcal{A}	Área interfacial
γ	Tensión interfacial
N	Número de partículas
\underline{r}	Vector de posición para una partícula

$u_{enlaces}$	Contribución de energía potencial por enlaces
$u_{ángulos}$	Contribución de energía potencial por ángulos
$u_{torsión}$	Contribución de energía potencial por torsión
$u_{no-enlazante}$	Contribución de energía potencial por interacciones no enlazantes
k_l	Constante de estiramiento de enlace
l	Longitud de enlace
l_0	Longitud de referencia de enlace
k_θ	Constante característica de ángulos entre enlaces
θ	Ángulo entre enlaces
θ_0	Ángulo de referencia entre enlaces
C_n	Constantes características de torsión en moléculas
ϕ	Ángulo de torsión
δ	Factor de fase para la torsión
q	Carga atómica parcial
u^{LJ}	Energía potencial por interacción de moléculas según el potencial Lennard-Jones
w_i	Masa de la i -ésima partícula en un sistema
\underline{f}_i	Vector de fuerza ejercido sobre la i -ésima partícula
\underline{v}	Vector de velocidad para una partícula
\underline{a}	Vector de aceleración para una partícula
τ_T	Constante de tiempo asociada al control de temperatura
τ_P	Constante de tiempo asociada al control de presión

Capítulo 1

Introducción

1.1. Fenómenos de azeotropía y aneutropía

La determinación de las propiedades de equilibrio de fases para variados sistemas ha sido estudiada en gran medida a lo largo de la literatura [1]. Esto debido a la existencia de fenómenos en mezclas no ideales que resultan de interés tanto práctica como teóricamente. Algunos de estos son la aneutropía, condición en donde se alcanza un punto estacionario en la tensión superficial con respecto a la concentración, y la azeotropía, en donde la concentración de todas las fases de una mezcla multicomponente es la misma, ocasionando que esta se comporte como un compuesto pseudo-puro.

Comparativamente, la azeotropía ha recibido una mayor cantidad de estudios e información que la aneutropía. Esto debido a que determinar las condiciones (temperatura, presión y concentración) a las cuales una mezcla presenta comportamiento azeotrópico constituye un caso clásico para la ingeniería química, dado su interés en numerosos procesos industriales. La principal problemática en torno a este fenómeno es la imposibilidad de separar una mezcla en estado azeotrópico por métodos comunes de destilación, requiriendo así nuevas opciones para esta operación, tal como la destilación azeotrópica [2]. Considerando que la destilación es considerada la operación más importante en la industria química [2], virtualmente con presencia en cualquier planta de procesos [3], la existencia de mezclas azeotrópicas genera un caso común de estudio en la rama de la termodinámica de mezclas.

Por su parte, la aneutropía resulta de interés en los procesos de refrigeración, puesto que una disminución de la tensión interfacial puede repercutir positivamente en la transferencia de calor para líquidos refrigerantes [4, 5]. Esto incentiva la obtención de tensiones mínimas en mezclas a determinadas concentraciones de sus componentes, asociadas a la ocurrencia de aneutropía. Los efectos de la azeotropía en el equilibrio de fases de un sistema también genera interés ante ciertos compuestos por parte de la industria química. Este es el caso de los combustibles fósiles, puesto que la existencia de azeótropos es capaz repercutir en la emisión de compuestos orgánicos volátiles por cambios en la presión de vapor de la mezcla, fenómeno dado para mezclas de etanol con hidrocarburos [6].

La caracterización del equilibrio de mezclas y, más específicamente, de las coordenadas de un azeótropo puede ser realizada mediante el uso de modelos de energía de Gibbs de exceso, tales como los modelos de Wilson [7], NRTL [8] y UNIQUAC [9]. A partir de estos, han podido desarrollarse

metodologías que permiten determinar poliazeótropos en mezclas multicomponente mediante diferentes enfoques, tal como métodos de homotopía [10], formulando un problema de optimización [11] o desarrollando algoritmos a partir de las relaciones del equilibrio de fases [12]. Una desventaja de utilizar metodologías basadas en estos modelos radica en que los resultados obtenidos dependerán de la calidad con la que se hayan ajustado sus parámetros, obtenidos mediante experimentación. Esto conlleva a depender de bases de datos para las propiedades de compuestos, las cuales a la fecha aún resultan limitadas en el caso de mezclas [13, 14]. Las ecuaciones de estado pueden ser consideradas como una alternativa con una dependencia más leve a datos experimentales. En este ámbito, destacan las ecuaciones de estado moleculares, las cuales suelen utilizar conceptos de la mecánica estadística para establecer un vínculo macroscópico-microscópico de utilidad en numerosos estudios [15-17].

Este tipo de ecuaciones puede ser estrechamente comparadas a métodos de simulación molecular. Dichas simulaciones son llevadas a cabo a partir de un potencial de interacción aplicado a un grupo de moléculas. Esto permite caracterizar sistemas de diferentes compuestos sin la necesidad de experimentación, concediendo ventajas tales como determinar propiedades de sustancias en condiciones adversas, como altas presiones o temperaturas [18, 19], o la posibilidad de estudiar directamente el comportamiento microscópico de las moléculas de interés [20].

La simulación molecular puede dividirse en dos ramas de importancia: simulación molecular Monte Carlo y la dinámica molecular. A partir de la simulación molecular Monte Carlo ha surgido, por ejemplo, el colectivo Gibbs Monte Carlo (GEMC, por sus siglas en inglés) [21], el cual ha sido ampliamente utilizado en el cálculo de propiedades interfaciales, siendo además validado para calcular azeótropos de mezclas Lennard-Jones binarias [22]. Por su parte, la dinámica molecular ha sido utilizada en gran medida para el cálculo de propiedades interfaciales [14], estas simulaciones se basan en conceptos de la mecánica estadística y, acompañadas de ecuaciones de estado, proporcionan resultados acordes a lo obtenido experimentalmente [23], entregando a su vez información microscópica del sistema, tal como absorción y orientaciones moleculares. Estudios en simulaciones de dinámica molecular han permitido calcular azeótropos para diferentes mezclas [23]. La aneutropía, por otro lado, ha sido estudiada en menor medida en este ámbito, demostrando estar presente, por ejemplo, para la mezcla de n-heptano + perfluoro-n-hexano [24].

Considerando lo anterior, la determinación de las propiedades interfaciales de un sistema y, por consiguiente, el estudio en el marco de la azeotropía y la aneutropía, deben realizarse simulaciones moleculares para un sistema multicomponente. A esto le sigue la determinación de sus propiedades mediante el análisis posterior de los resultados, tal como utilizando los diagramas de equilibrio de fases. Es en este punto en donde la principal debilidad de la simulación molecular se hace presente, es decir, los altos tiempos de computo en comparación a modelos de exceso o ecuaciones de estado. De esta forma, las tareas a realizar pueden resultar exhaustivas y altamente costosas respecto al consumo de tiempo en situaciones complejas, como sucede en el caso de un sistema con un alto número de componentes, requerido para la ocurrencia de azeotropía y aneutropía.

La alta exigencia computacional presente en la simulación molecular puede ser afrontada al construir la curva azeotrópica de un sistema mediante el análisis de la curva mecánica binodal de este [25]. Esta curva se confecciona utilizando reglas de mezclado para ponderar las propiedades de los componentes de la mezcla a analizar, obteniendo así un compuesto puro hipotético representando

al sistema, denominado pseudofluido. Esto permite determinar los posibles azeótropos y aneótropos de un sistema multicomponente mediante la simulación de este pseudofluido, analizando la existencia de puntos estacionarios en la presión y la tensión superficial, respectivamente.

Ding *et al.* [26] estudiaron el efecto de la azeotropía en la quema de combustibles en compartimientos venteados, encontrando que una composición azeotrópica para estos compuestos permite retrasar su ebullición, evitando regiones de alta temperatura y, con esto, situaciones peligrosas. Por su parte, los líquidos refrigerantes suelen sintetizarse en estado azeotrópico, lo cual les confiere ventajas tales como: una menor degradación por transferencia de calor, una menor temperatura de saturación a la misma presión, en comparación con los componentes puros (fenómeno denominado azeotropía negativa), y la posibilidad de evaporarse o condensar sin cambiar la concentración de sus diferentes fases, evitando así la separación de sus componentes [27].

El fenómeno de aneutropía ha sido observado en estudios sobre la tensión interfacial de variados sistemas, los cuales se han realizado principalmente de manera experimental [28-30]. Usualmente, este fenómeno se presenta en mezclas próximas a una inmiscibilidad de baja temperatura [30], o bien, en mezclas donde los componentes puros poseen tensiones superficiales similares [31]. Esta última condición puede ser relacionada con mezclas azeotrópicas que presentan los denominados puntos Bancroft. En dichos puntos, las presiones de saturación de diferentes compuestos resulta ser igual [32] y suelen presentarse cuando un componente exhibe puentes de hidrógeno o una fuerte polaridad [33], siempre implicando la existencia de azeotropía, salvo en mezclas ideales [34].

Aún considerando este paralelo entre la azeotropía y la aneutropía, no ha sido encontrada una razón que sugiera que las concentraciones a las ambas que ocurren deban coincidir [35]. Por un lado, Defay y Prigogine [36] entregan un detallado análisis acerca de la tensión y adsorción interfaciales exhibidas en mezclas. Los autores han señalado que, en una mezcla multifásica, los fenómenos de azeotropía y aneutropía pueden producirse a iguales concentraciones en el caso de que la concentración interfacial sea igual a las concentraciones de las fases homogéneas. Por otra parte, Fouad y Vega [37] han estudiado la mezcla zeotrópica de R-32 y R-123yf, observando que esta desarrolla el fenómeno de aneutropía y soportando así la idea de que ambos fenómenos no se encuentran necesariamente relacionados. Las evidencias anteriores permiten plantear que ambos fenómenos pueden encontrarse relacionados desde el punto de vista molecular [30], en donde el principal punto de interés constituye la concentración molar a la cual ambos se desarrollan.

1.2. Identificación del problema

Ha sido encontrado con anterioridad que la definición de un pseudofluido asociado a la curva mecánica binodal de una mezcla Lennard-Jones resulta en una simplificación de la determinación de azeotropía [38]. Adicionalmente, ha podido observarse la relación entre los fenómenos de azeotropía y aneutropía para dichas mezclas, obteniéndose que estos ocurren a composiciones al menos similares para las mezclas binarias y prácticamente idénticas para pseudofluidos. Lo anterior permite establecer que sistemas más complejos que los estudiados (moléculas monoatómicas modeladas por el potencial Lennard-Jones) pueden llegar a presentar comportamientos análogos,

lo cual resulta de interés principalmente en el caso de mezclas de hidrocarburos, refrigerantes y alcoholes.

1.3. Hipótesis

En base a lo establecido previamente para mezclas de cadenas Lennard-Jones, se espera que para mezclas de sustancias con estructuras más complejas:

1. La azeotropía y la aneotropía a una temperatura constante se correspondan en el mismo plano estacionario de concentración contra presión y tensión interfacial, respectivamente.
2. La teoría mecánica binodal, con un adecuado tratamiento de reglas de combinación, pueda extenderse a sistemas complejos.
3. La aneotropía y la azeotropía puedan ser correlacionadas con la orientación de las moléculas en vecindades del punto estacionario.

1.4. Objetivos del estudio

Objetivo general

Estudiar por medio de diferentes técnicas de modelado molecular (teoría y simulación) las propiedades interfaciales de mezclas de hidrocarburos, refrigerantes y alcoholes en estado azeotrópico.

Objetivos específicos

- Utilizar la técnica de coexistencia directa en dinámica molecular para simular mezclas que presentan azeotropía y/o aneotropía y obtener su comportamiento interfacial.
- Comparar los resultados obtenidos mediante simulación (por dinámica molecular) con predicciones de ecuación de estado (SAFT) para establecer la sintonía del comportamiento macro y microscópico.
- Aplicar restricciones geométricas de puentes de hidrógeno para calcular las orientaciones y enlaces de hidrógeno a lo largo de la interfase.
- Proporcionar información termodinámica fiable para la modelación y descripción del comportamiento azeotrópico de refrigerantes e hidrocarburos.

Capítulo 2

Caracterización de sistemas de moléculas complejas

2.1. Introducción

La obtención de propiedades macroscópicas de un sistema termodinámico puede remontarse a los estudios de van der Waals en 1873 [39], quien planteó los desarrollos para confeccionar la primera ecuación de estado (o EoS, por sus siglas en inglés). Esta ecuación posee la premisa fundamental de relacionar las variables termodinámicas de un fluido (temperatura, presión y volumen molar) mediante una relación simple. La capacidad de las EoS de vincular entre sí las propiedades físicas de interés para una sustancia o mezcla, de una manera en general compacta, la sitúa como la herramienta más utilizada en la ingeniería química en el modelado de procesos. A partir de la EoS de van der Waals, serían definidas nuevas ecuaciones basadas en descripciones más adecuadas de fluidos reales, con bases teóricas cada vez más sólidas y capaces de cubrir una mayor cantidad de situaciones dadas por moléculas complejas. Entre dichas moléculas, los fenómenos de asociación son comunes y de especial interés, tal como sucede con la ocurrencia de puentes de hidrógeno en mezclas de alcoholes. Estos fenómenos suelen ser abordados, en cuanto a EoS, por la teoría estadística de fluidos asociantes (o SAFT, por sus siglas en inglés), la cual proporciona el sustento para numerosas ecuaciones, adaptadas a cada vez más sustancias.

En adición al modelado de las variables termodinámicas más notables de un fluido, es necesario considerar la existencia de múltiples fases al estudiar dichos sistemas. Una correcta caracterización del comportamiento de las fases de una sustancia permite un correcto modelado de las propiedades macroscópicas y, de esta manera, un diseño optimizado para procesos dentro de la industria química. El concepto fundamental para estudiar sustancias que presentan múltiples fases es el de equilibrio químico, establecido por Gibbs en su segundo trabajo sobre termodinámica [40]. Dicho autor expuso que el equilibrio entre diferentes fases de un sistema puede establecerse según relaciones entre la energía interna, temperatura, entropía, presión y volumen específico de ambas fases. Posteriormente, el autor introdujo el concepto de potencial químico para una nueva condición de equilibrio en mezclas.

La ocurrencia de múltiples fases en un sistema puede ser modelado sin problemas por cualquier EoS. Sin embargo, se requiere de consideraciones adicionales al querer estudiar las propiedades

existentes en la región comprendida entre ambas fases, denominada región interfacial. Estas consideraciones pueden ser cubiertas al trabajar con la teoría del gradiente de densidad (o DGT, por sus siglas en inglés), la cual proporciona nuevas herramientas para incluir en el modelo termodinámico utilizado. Finalmente, un tercer método, cada vez más común en la comparativa con las EoS y la DGT, corresponde a las técnicas de simulación molecular. A partir del modelado computacional de moléculas, basado principalmente en el potencial de interacción entre estas, estas técnicas generan la capacidad de observar directamente su comportamiento microscópico. La utilización conjunta de estas tres técnicas puede generar numerosas posibilidades en el estudio de fenómenos interfaciales, resultando de especial interés los de azeotropía y aneutropía.

2.2. Ecuaciones de estado

El desarrollo que permitió confeccionar la primera EoS fue realizado por Johannes Diderik van der Waals en 1873 [39], en un intento de describir el comportamiento de gases reales a partir de la ecuación de los gases ideales. En paralelo, los desarrollos del físico Max Planck, al obtener una ecuación para relacionar la energía cinética de moléculas con la temperatura absoluta [41], permitieron obtener la forma final de la conocida ecuación de estado de van der Waals (o vdW EoS), dada por

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - b_{vdW}} - \frac{a_{vdW}}{\tilde{v}^2}, \quad (2.1)$$

donde P es la presión del gas, T su temperatura termodinámica, R la constante de los gases, \tilde{v} el volumen molar del gas y a_{vdW} y b_{vdW} los parámetros de la ecuación, correspondiendo respectivamente al parámetro cohesivo y al término de covolumen. Se aprecia cómo la vdW EoS divide la funcionalidad de la presión en dos términos: uno atractivo y otro repulsivo, presentados respectivamente como el primer y segundo término de la Ecuación 2.1. Los parámetros de esta ecuación se definen como [1]

$$a_{vdW} = \frac{2}{3} N_{Av}^2 \pi \sigma^3 \epsilon, \quad b_{vdW} = \frac{2}{3} N_{Av} \pi \sigma^3, \quad (2.2)$$

donde N_{Av} corresponde al número de Avogadro, σ al diámetro de colisión de las moléculas y ϵ a su energía de dispersión. La vdW EoS establece una conexión entre las características macroscópicas observables (T , P y \tilde{v}) y las microscópicas (σ y ϵ), lo cual ha permitido la extensión de esta ecuación al análisis de fluidos en general. Así, se consideran dos efectos [1]:

- Un volumen finito para las moléculas, tal que el fluido que estas forman no sea incompresible. En este sentido, b_{vdW} representa físicamente el mínimo volumen que alcanza 1 mol de dicho fluido en su máximo estado de compresión.
- La presencia de fuerzas de atracción entre moléculas por efecto de las nubes electrónicas que las circundan, las cuales se denominan fuerzas dispersivas. Macroscópicamente, este fenómeno es representado por a_{vdW} .

Posterior al desarrollo de la vdW EoS, se han establecido numerosas ecuaciones con el objetivo de lograr una mejorada descripción del comportamiento termodinámico de los fluidos. Tal como se

señala en la Figura 2.1, pueden establecerse en general tres tipos de EoS: viriales, basadas en la vdW EoS y moleculares.

Las EoS viriales se fundamentan en una expansión polinomial del factor de compresibilidad, $Z = P\bar{v}/(RT)$, en base a la densidad del sistema. El término de virial fue acuñado por primera vez por Clausius en 1870 [42] para denominar la energía potencial promedio de un sistema de partículas discretas, estableciendo adicionalmente el teorema del virial. A partir de esta idea, puede definirse una expansión virial de la presión de un sistema como una serie infinita de potencias en torno a la densidad de este, obteniéndose que

$$Z = \sum_{i=1}^{\infty} a_{vir}^{(i)} \rho^{i-1}, \tag{2.3}$$

donde $a_{vir}^{(i)}$ representa el i-ésimo coeficiente virial y ρ la densidad del sistema. La utilización de esta expansión, hasta su séptimo término, fue inicialmente propuesta por Kamerlingh Onnes [43] como una EoS capaz de modelar el comportamiento termodinámico de fluidos. Las EoS viriales pueden ser modeladas adicionalmente según la mecánica estadística desde el colectivo termodinámico macrocanónico [44]. Algunas ejemplos de ecuaciones que surgen posteriormente a la de Kamerlingh Onnes son la EoS de Beattie-Bridgeman [45], basada en términos de presión cinética y cohesiva definidas desde el virial de Clausius y la BWR EoS (EoS de Benedict, Wenn y Rubin) [46, 47], planteada como una modificación de ocho términos a la Beattie-Bridgeman EoS para obtener mejores representaciones de las propiedades de fluidos a altas densidades. A partir de esta última ecuación, Starling y Han [48] han desarrollado la BWR EoS modificada, o BWRS EoS, incluyendo tres términos adicionales a dicha ecuación de estado con tal de obtener modelados fiables de mezclas de gases de petróleo. Posteriormente, Nishiumi y Saito [49] han modificado la BWRS EoS, agregando cuatro términos a esta para extender su rango de predicción de propiedades termodinámicas a bajas temperaturas.

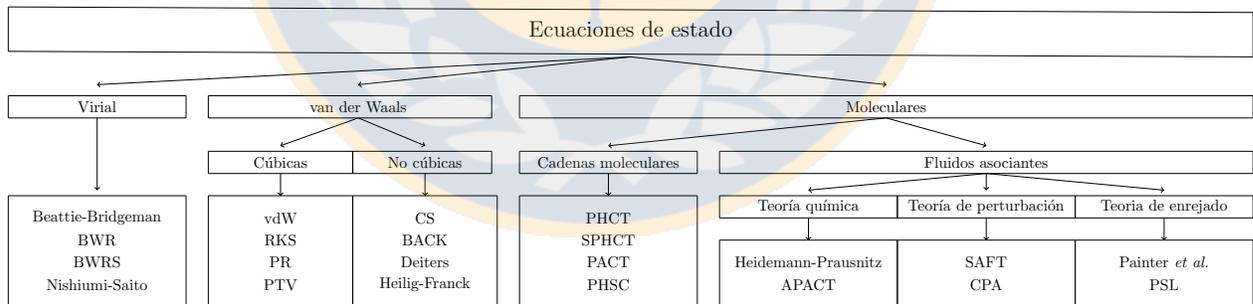


FIGURA 2.1: Clasificación de varios tipos de ecuación de estado, con una ejemplificación de ecuaciones de cada grupo. Adaptado del trabajo de Valderrama [50]

Las EoS del tipo van der Waals se basan en modificaciones de la vdW EoS con tal de reproducir comportamientos de mayor concordancia a observaciones experimentales. Una de las ecuaciones de mayor importancia en este ámbito es la EoS de Redlich y Kwong, o RK EoS, [51], señalada como una modificación empírica a la vdW EoS. La RK EoS es considerada la ecuación de estado con la

mayor cantidad de modificaciones en la literatura [50], entre las cuales destaca la contribución de Wilson [52, 53] para su generalización a mezclas al incluir parámetros dependientes de la temperatura y el factor acéntrico de Pitzer [54, 55]. Posteriormente, Soave [56] generalizó esta noción al incluir un factor adimensional dependiente de la temperatura, definiendo la conocida ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave, o RKS EoS, popular en el modelado de hidrocarburos. Nuevas modificaciones a dicha ecuación fueron propuestas por Peng y Robinson [57], quienes trabajaron el factor adimensional propuesto por Soave y replantearon la dependencia del término atractivo de la ecuación con respecto al volumen, obteniendo la conocida PR EoS. Entre subsiguientes intentos para obtener ecuaciones cúbicas fiables, pueden destacarse la EoS propuesta por Patel y Teja [58], o PT EoS, aplicable a determinados fluidos polares, junto con su posterior modificación realizada por Valderrama [59], o PTV EoS, para reducir su complejidad matemática.

Adicionalmente, destacan las EoS del tipo van der Waals no cúbicas, las cuales se basan en la teoría de van der Waals aumentada [60, 61] y suelen complementarse con métodos numéricos y de simulación molecular. En esta, se plantea una expansión de perturbación de primer orden para obtener la energía libre de un fluido, utilizando como referencia un sistema de esferas rígidas. La teoría de van der Waals aumentada mantiene similitudes con la teoría original del autor, contando con términos atractivos y repulsivos para la descripción de la presión del sistema analizado. Una de las EoS más aplicadas dentro de esta idea es la propuesta por Carnahan y Starling [62], o CS EoS, la cual utiliza un desarrollo virial aproximado de esferas rígidas para obtener una funcionalidad del factor de compresibilidad con respecto a la densidad del fluido. Boublík [63] ha realizado una generalización del modelo de Carnahan y Starling para cuerpos rígidos convexos y, ante esto, Chen y Kreglewski [64] han combinado este trabajo con las series de potencias propuestas por Alder *et al.* [61], estableciendo así la EoS de Boublík-Alder-Chen-Kreglewski, o BACK EoS. Subsiguientes ecuaciones que pueden destacarse dentro de este grupo son la EoS semiempírica de Deiters [65-67], la EoS de Heilig y Franck [68] y la EoS cuártica de Soave [69].

Finalmente, las EoS moleculares se basan en el comportamiento microscópico del sistema estudiado, considerando las fuerzas de interacción que se presentan entre las moléculas. Estas ecuaciones se han utilizado en conjunto con la mecánica estadística y la simulación molecular para generar modelos que toman en cuenta efectos moleculares tales como momentos dipolares e interacciones complejas [70].

Las EoS macroscópicas (tanto viriales como basadas en la vdW EoS) se basan en el ajuste de parámetros a datos experimentales para su implementación, gatillando diferentes problemas. Uno de ellos es el relativamente bajo sentido físico de estos parámetros ajustables, acotando la capacidad predictiva de la ecuación a un determinado rango de propiedades termodinámicas. Este problema suele dificultar el cálculo de equilibrios de fases, lo cual ha sido estudiado mediante la definición de una EoS cúbica generalizada [71-73]. Pese a los numerosos estudios y mejoras que puedan plantearse para las EoS macroscópicas, la mayor problemática presente en estas ecuaciones es el no considerar interacciones complejas entre las moléculas en sus planteamientos, tales como interacciones polares o puentes de hidrógeno. Esto causa que, si bien puede recurrirse a un ajuste de datos experimentales, las posibles extrapolaciones a realizar carecerán de fiabilidad al no analizarse explícitamente dichas interacciones.

Considerando la problemática anterior, surgen las EoS moleculares basándose en la utilización de un modelo de interacción entre las moléculas del sistema, en el cual se plantean las ecuaciones mecánicas estadísticas a resolver. En contraste con las EoS macroscópicas, las EoS moleculares poseen una notable capacidad predictiva debido a que se consideran explícitamente los diferentes efectos moleculares presentes. Esto dota a estas ecuaciones de un gran atractivo debido a su aplicabilidad bajo variadas condiciones, pero, a su vez, las lleva a su principal desventaja: una definición matemática de mayor complejidad.

Estas ecuaciones pueden dividirse en dos grupos con diferentes bases teóricas: EoS para cadenas de moléculas y EoS para fluidos asociantes [50]. Las EoS para cadenas de moléculas se originan en base a la teoría de Prigogine [74], cuya premisa consiste en que los movimientos rotacionales y vibracionales de una cadena de moléculas posee una dependencia con la densidad. Basada en esta idea, fue desarrollada la teoría de perturbación de cadenas rígidas (PHCT, por sus siglas en inglés) [75] y, por consiguiente, su respectiva ecuación de estado. La PHCT EoS ha sido establecida con tal de obtener una ecuación teórica válida para moléculas simples y complejas, tanto a bajas como altas densidades, cumpliendo además con la ley de los gases ideales en el límite de densidad cero. Esta EoS resulta efectiva tanto para gases como líquidos y ha servido como base para desarrollar EoS más flexibles [76]. Kim *et al.* [77] han obtenido una versión simplificada de la PHCT EoS (denominada como SPHCT EoS) al reemplazar, para dicha ecuación, la parte atractiva de la función de partición por el modelo propuesto por Lee *et al.* [78]. La SPHCT EoS demuestra obtener valores de densidad y presión de vapor tan precisos como los de la PHCT EoS, contando además con una mayor simplicidad. Por su parte, Vimalchand y Donohue [79] han desarrollado su teoría de perturbación de cadenas anisotrópicas (o PACT, por sus siglas en inglés) basados en la teoría de Prigogine [74] y en observaciones a la PHCT EoS. De esta manera, los autores desarrollaron la PACT EoS modificando las funciones de partición de la PHCT EoS para incluir efectos de anisotropía, permitiendo predicciones fiables para moléculas poliméricas con interacciones anisotrópicas. Otra ecuación a destacar es la EoS basada en la perturbación de cadenas de esferas rígidas (PHSC EoS, por sus siglas en inglés) [80], obtenida a partir de la resolución de la ecuación integral de Percus-Yevick [81, 82] por parte de Chiew [83]. En esta EoS, de la cual puede destacarse su simplicidad matemática, se han añadido los resultados obtenidos por Carnahan y Starling [62] para obtener una ecuación capaz de modelar cadenas de moléculas según el concepto de esferas rígidas.

Por su parte, las EoS para fluidos asociantes surgen al considerar la influencia de la asociación intermolecular producto de interacciones específicas. Pueden, en este caso, distinguirse tres principios para desarrollar EoS para fluidos asociantes [84]: la teoría química, la teoría de perturbación y la teoría de enrejado (usualmente denominada *lattice theory*). A partir de la teoría química, Heidemann y Prausnitz [85] fueron los primeros en resolver relaciones de equilibrio químico para incorporarlo en una EoS, lo cual realizaron en torno a la formación de conglomerados moleculares. Dentro de las EoS basadas en la teoría química, también puede encontrarse la propuesta por Ikononou y Donohue [86], quienes, con tal de obtener una ecuación que considere la formación de puentes de hidrógeno, incorporaron modelos de equilibrio infinito y de monómero-dímero a la PACT EoS, planteando así la EoS basada en la teoría asociante de perturbación de cadenas anisotrópicas, o APACT EoS, una de las primeras EoS asociantes.

Las EoS basadas en la teoría de enrejado consideran diferentes sitios entre los cuales se consideran fuerzas específicas para tener en cuenta efectos polares y puentes de hidrógeno [84]. Dentro de estos conceptos, Painter *et al.* [87] han obtenido, en base al modelo de enrejado propuesto por Flory [88, 89], expresiones para funciones de mezclado para polímeros que desarrollan puentes de hidrógeno. Por su parte, Panayiotou y Sanchez [90], nuevamente en torno al fenómeno de puentes de hidrógeno, presentaron una EoS para modelar sistemas con cualquier cantidad de este tipo de enlace, incluyendo adicionalmente polímeros autoasociantes. Este modelo hace la distinción entre fuerzas intermoleculares físicas y químicas, las cuales representan, respectivamente, las interacciones vdW y de puentes de hidrógeno, ambas caracterizadas por sus funciones de partición. La forma funcional para las interacciones físicas es obtenida según la función de partición de enrejado de fluidos propuesta inicialmente por Sanchez y Lacombe [91-94], mientras que la función de partición para la asociación es calculada según la distribución de puentes de hidrógeno entre los diferentes grupos funcionales del enrejado.

Finalmente, dentro de las EoS basadas en la teoría de perturbación, una de las premisas de mayor importancia es la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT, por sus siglas en inglés). Los primeros planteamientos que permitieron desarrollar la SAFT surgieron a partir de la teoría de perturbación de Wertheim [95-98], para posteriormente ser desarrollada su respectiva ecuación de estado (la SAFT EoS) por Chapman *et al.* [99, 100]. La sólida base mecánica estadística de la SAFT permite realizar numerosas comparaciones con técnicas de simulación molecular [84], confiriéndole una ventaja por sobre otros métodos de ecuación de estado. Observando resultados obtenidos de la SAFT, Kontogeorgis *et al.* [101] combinaron una EoS cúbica simple (la RKS EoS) con un término de asociación similar al de la SAFT EoS, desarrollando así la EoS cúbica más asociación (o CPA EoS, por sus siglas en inglés), con el objetivo de acoplar los antecedentes teóricos de la teoría de perturbación a la simplicidad de una EoS cúbica.

La teoría de perturbación de Wertheim [95-98] plantea relaciones para sistemas cuyas moléculas tienden a asociarse en diferentes conjuntos producto de las fuerzas direccionales presentes. A grandes rasgos, esta teoría plantea una reformulación de la termodinámica estadística para moléculas que tienden a la asociación en cadenas. Luego, a partir de la teoría de perturbación termodinámica (TPT, por sus siglas en inglés), pueden desarrollarse expresiones para la energía libre de Helmholtz del sistema. La SAFT EoS se basa en un desarrollo de la energía libre a través de varias contribuciones dadas por los efectos microscópicos. Se consideran, de esta forma, interacciones de dispersión (atractivas y repulsivas), la forma de las moléculas y las interacciones específicas de asociación. Ante esto, la energía libre de Helmholtz por mol, \tilde{A} , de un sistema de moléculas asociativas se ha planteado como

$$\tilde{A} = \tilde{A}^{ideal} + \tilde{A}^{mono} + \tilde{A}^{chain} + \tilde{A}^{assoc}, \quad (2.4)$$

donde puede observarse que la energía libre del sistema estudiado puede dividirse en contribuciones de diferente naturaleza. \tilde{A}^{ideal} corresponde a la contribución de energía por parte de un gas ideal, \tilde{A}^{mono} a la contribución debida a las interacciones no enlazantes entre los monómeros constituyentes de las moléculas, \tilde{A}^{chain} a la contribución por formación de cadenas a partir de los monómeros y \tilde{A}^{assoc} a la contribución por asociación intermolecular, dada por interacciones específicas.

Se han definido variadas versiones de esta ecuación a lo largo del tiempo para describir diferentes modelos de fluidos, manteniéndose la estructura básica presentada en la Ecuación 2.4 con diferencias en el término de referencia para los monómeros. Entre las versiones de la SAFT EoS de mayor importancia se encuentran la SAFT-HS EoS [102, 103], la cual utiliza un potencial de esfera rígida como referencia, PC-SAFT EoS [104, 105], basada en el potencial de pozo cuadrado, la SAFT-VR EoS [106, 107], con un potencial de rango variable del tipo pozo cuadrado, y la Soft-SAFT EoS [108, 109], basada en el potencial Lennard-Jones. Para el caso de interés, han sido estudiadas dos de dichas ecuaciones de estado: la PC-SAFT EoS y la SAFT-VR Mie EoS.

2.2.1. La ecuación de estado PC-SAFT

La ecuación de estado SAFT basada en la perturbación de cadenas (o PC-SAFT EoS, por sus siglas en inglés) [104, 105] encuentra su fundamento en el potencial de pozo cuadrado modificado, sugerido por Chen y Kreglewski [64] según

$$u^{mSW}(r) \begin{cases} \rightarrow \infty, & r < (\sigma - s_1^{SW}) \\ = 3\epsilon, & (\sigma - s_1^{SW}) \leq r < \sigma \\ = -\epsilon, & \sigma \leq r < \lambda^{SW}\sigma \\ = 0, & r \geq \lambda^{SW}\sigma, \end{cases} \quad (2.5)$$

donde $u^{mSW}(r)$ corresponde a la energía potencial generada por dos segmentos interactuantes de igual especie, r a la distancia entre los centros de dichos segmentos, σ al diámetro de colisión entre estos, ϵ a la profundidad de pozo para estos, λ^{SW} al espesor reducido de pozo y s_1^{SW} al parámetro adicional del potencial. Si bien este goza de gran simplicidad, la adición de la función escalón dada para $r < \sigma$ permite contar con el factor de repulsión suave para el modelado de moléculas reales.

Adicionalmente al diámetro de colisión, σ , para cada molécula, se considera en este caso un fluido de referencia con un diámetro de segmento dependiente de la temperatura. Al utilizarse una cadena de esferas rígidas (HS, por sus siglas en inglés) como fluido de referencia, este diámetro efectivo de colisión para los segmentos de cadena está dado por

$$d_{ii}^{HS} = \sigma_{ii} \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_{ii}}{k_B T}\right) \right], \quad (2.6)$$

donde ϵ_{ii} y σ_{ii} representan, respectivamente, los parámetros energéticos y de tamaño para el componente i , k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La definición de los diferentes términos para la PC-SAFT-EoS está dada por la Ecuación 2.4, en donde puede tratarse cada término por separado con tal de obtener las formas funcionales de interés. La energía libre de Helmholtz para una mezcla ideal de N_c componentes está dada por

$$\frac{\tilde{A}^{ideal}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln(\rho_i \Lambda_i^3) - 1, \quad (2.7)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i de la mezcla, ρ_i su densidad dentro de la cadena y Λ_i la longitud de onda de de Broglie para este. En el caso de \tilde{A}^{mono} , este puede separarse en dos

términos de interacción según la TPT: uno de referencia y otro de perturbación. En su definición, Chapman *et al.* [100] han utilizado el potencial de esfera rígida para el término de referencia y un término de dispersión para la perturbación. Lo anterior permite definir el término de contribución por interacción entre monómeros como

$$\tilde{A}^{mono} = \tilde{A}^{HS} + \tilde{A}^{disp}. \quad (2.8)$$

El término de esfera rígida puede ser obtenido a partir de la resolución de la ecuación de Percus-Yevick [81, 82], o bien, mediante la CS-EoS [62]. De esta forma, una expresión para dicho término está dada por [110]

$$\frac{\tilde{A}^{HS}}{RT} = \frac{m}{\zeta_0} \left(\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right), \quad (2.9)$$

donde m corresponde a la longitud de cadena de la mezcla de moléculas y

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i^{N_c} x_i m_i (d_{ii}^{HS})^n, \quad (2.10)$$

siendo ρ la densidad molar del sistema y m_i el número de segmentos de cadena que posee el componente i . Para el término de dispersión, pueden ser obtenidas expresiones en torno a correlaciones a resultados de simulación molecular [100]. Otros posibles tratamientos para este término pueden darse según la versión SAFT utilizada. En el caso de la ecuación de estado PC-SAFT, este se plantea como una adición entre términos de perturbación de primer y segundo orden, \tilde{A}_1^{disp} y \tilde{A}_2^{disp} , respectivamente, tal que

$$\frac{\tilde{A}^{disp}}{RT} = \frac{\tilde{A}_1^{disp}}{RT} + \frac{\tilde{A}_2^{disp}}{RT}, \quad (2.11)$$

Barker y Henderson [111] han desarrollado expresiones para estas contribuciones en el caso de moléculas esféricas, ante lo cual Gross y Sadowski [104] han realizado una extensión a cadenas de moléculas esféricas, dada por

$$\frac{\tilde{A}_1^{disp}}{RT} = 2\pi\rho m^2 \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \sigma^3 I_1^{disp}, \quad (2.12)$$

$$\frac{\tilde{A}_2^{disp}}{RT} = -\pi\rho m \left(1 + Z^{HC} + \rho \frac{\partial Z^{HC}}{\partial \rho} \right)^{-1} m^2 \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \sigma^3 I_2^{disp}, \quad (2.13)$$

donde Z^{HC} es el factor de compresibilidad para cadenas homonucleares compuestas por esferas rígidas e I_1^{disp} , I_2^{disp} son integrales dependientes del potencial de interacción intermolecular y de la función de distribución radial promedio entre segmentos de la cadena, g^{HC} . El factor de compresibilidad dado en la Ecuación 2.13 puede expresarse en torno a la densidad reducida de los segmentos como

$$1 + Z^{HC} + \rho \frac{\partial Z^{HC}}{\partial \rho} = 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}, \quad (2.14)$$

donde $\eta = \zeta_3$ representa la densidad reducida del fluido analizado. Por su parte, expresiones para g^{HC} se encuentran disponibles en la literatura [112, 113], sin embargo, estas resultan extensas en su definición y, por consiguiente, en su integración. Puede realizarse una simplificación en cuanto a la baja dependencia de g^{HC} con respecto a la temperatura, ante lo cual I_1^{disp} y I_2^{disp} pueden expresarse como series de potencias en torno a η , teniéndose que

$$I_1^{disp} = \sum_{i=0}^6 a_i^{disp}(m) \eta^i, \quad (2.15)$$

$$I_2^{disp} = \sum_{i=0}^6 b_i^{disp}(m) \eta^i, \quad (2.16)$$

en donde a_i^{disp} y b_i^{disp} corresponden a los coeficientes de las series de potencias, dependientes de la longitud de cadena m . Basados en la teoría de perturbación de punto adherente de Cummings y Steel [114, 115], Liu y Hu [116] han desarrollado una expresión que resulta precisa en el modelado de estos coeficientes de series de potencias en torno a la longitud de cadena. Esta expresión toma en cuenta la unión de un segmento con su segmento vecino más cercano, en conjunto con el posible enlazamiento de dicho vecino al siguiente segmento vecino más cercano. Así, estas expresiones están dadas por

$$a_i^{disp} = a_{0i}^{disp} + \frac{m-1}{m} a_{1i}^{disp} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i}^{disp}, \quad (2.17)$$

$$b_i^{disp} = b_{0i}^{disp} + \frac{m-1}{m} b_{1i}^{disp} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i}^{disp}, \quad (2.18)$$

donde a_{ji}^{disp} y b_{ji}^{disp} , con $j \in \{0, 1, 2\}$, corresponden a constantes del modelo, las cuales pueden ser obtenidas en torno a datos experimentales. Este ejercicio ha sido realizado por Gross y Sadowski [105] en torno a datos de presión de vapor y volúmenes de líquido, vapor y fluido supercrítico para alcanos lineales. Las constantes obtenidas por los autores corresponden a parámetros universales, permitiendo su aplicación a diferentes longitudes de cadena.

La contribución de energía dada por la formación de cadenas está dada por la expresión propuesta independientemente por Wertheim [95] y Chapman [99], teniéndose que

$$\frac{\tilde{A}^{chain}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i (1 - m_i) \ln \left(g_{ii}^{HS}(d_{ii}^{HS}) \right), \quad (2.19)$$

donde g_{ii}^{HS} es la función de correlación de pares para esferas rígidas de tamaños similares, evaluada para los diferentes segmentos de la cadena. Esta evaluación se realiza para el diámetro efectivo de colisión de esfera rígida, d_{ii}^{HS} . Para una mezcla de esferas rígidas, g_{ii}^{HS} es certeramente descrita por [117, 118]

$$g_{ii}^{HS}(\sigma_{ii}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3\sigma_{ii}\zeta_2}{2(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\sigma_{ii}^2 \zeta_2^2}{2(1 - \zeta_3)^3}. \quad (2.20)$$

Finalmente, debe definirse una expresión para modelar la contribución de energía por asociación entre moléculas. Diferentes enfoques para el modelado de este fenómeno pueden encontrarse en la literatura [100, 119]. Un ejemplo de esto es la aproximación cuasi-química de Guggenheim [120], en donde se modela la estructura del fluido analizado como la estructura de enrejado de un sólido. Diferentes modelos termodinámicos de coeficientes de actividad, tal como los modelos de Wilson [7], NRTL [9] y UNIQUAC [8], se basan en esta premisa.

Con tal de evitar las simplificaciones implicadas en la estructura del líquido analizado, puede recurrirse a los conceptos de la mecánica estadística para modelar los fenómenos de asociación entre moléculas. Similarmente a la obtención de la contribución de esfera rígida, se ha resuelto la ecuación de Percus-Yevick para diferentes tipos de asociación [114, 121]. Por su parte, Wertheim [95, 96] introduce expansiones en torno a dos valores de densidad para un sistema de cadenas: la densidad total de la cadena y la densidad del monómero. Esta teoría ha sido tratada en un inicio para moléculas rígidas con un sitio atractivo, para luego ser extendida a múltiples sitios de enlazamiento por molécula [97, 98].

Ante la simplicidad de la teoría de asociación basada en la TPT de Wertheim, Jackson *et al.* [119] han planteado dicha teoría en la obtención de las propiedades termodinámicas de moléculas esféricas rígidas con sitios atractivos. De esta manera, la contribución energética por asociación puede describirse como una suma sobre todos los $N_{\Gamma}^{(i)}$ sitios de asociación en el conjunto $\Gamma^{(i)}$ de la cadena i , teniéndose la relación dada por [70]

$$\frac{\tilde{A}^{assoc}}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \sum_{A \in \Gamma^{(i)}} \left(\ln X_A^{(i)} - \frac{X_A^{(i)}}{2} \right) + \frac{1}{2} N_{\Gamma}^{(i)}, \quad (2.21)$$

donde $X_A^{(i)}$ representa la fracción de moléculas de especie i no asociadas al sitio A . La Ecuación 2.21 puede ser desarrollada para diferentes tipos de moléculas que presentan asociación. Casos ampliamente utilizados corresponden a moléculas con uno o dos sitios de asociación, los cuales pueden representarse, respectivamente, por

$$\frac{\tilde{A}^{assoc}}{RT} = \ln X_A - \frac{X_A}{2} + \frac{1}{2}, \quad (2.22)$$

$$\frac{\tilde{A}^{assoc}}{RT} = \ln X_A - \frac{X_A}{2} + \ln X_B - \frac{X_B}{2} + 1, \quad (2.23)$$

donde X_B representa la fracción de moléculas no asociadas al sitio B . Las expresiones para dichas fracciones pueden describirse según la ecuación de acción de masas como

$$X_A^{(i)} = \left(\sum_{k=1}^{N_c} x_k \rho_k \sum_{B \in \Gamma^{(k)}} X_B^{(k)} \Delta_{AB}^{ik} \right)^{-1}, \quad (2.24)$$

donde $\Delta_{AB}^{(ik)}$ es la fuerza de asociación entre los componentes i y k en los puntos asociantes A y B , definida como

$$\Delta_{AB}^{(ik)} = \int g_{ik}^R(r_{12}) f_{AB}^{(ik)}(r_{12}) dr_{12}. \quad (2.25)$$

Se aprecia cómo esta fuerza de asociación corresponde a una integral sobre todas las posibles orientaciones relativas de dos moléculas. Dicha integral toma en cuenta la función de correlación de pares para un fluido de referencia, g_{ij}^R , y la función f de Mayer del potencial de interacción para los sitios A y B , $f_{AB}^{(ik)}$. Adicionalmente, \overline{dr}_{12} representa un promedio no ponderado sobre todas las orientaciones y una integración sobre las separaciones de las moléculas 1 y 2. La función f de Mayer para los sitios asociantes A y B está dada por

$$f_{AB}^{(ij)} = \exp\left(\frac{-u_{AB}(r_{AB})}{k_B T}\right) - 1, \quad (2.26)$$

en donde u_{AB} representa el potencial de interacción entre los sitios A y B . Una vez definido el fluido de referencia para el caso, es posible utilizar la expresión dada en la Ecuación 2.25 para el cálculo de X_A en la Ecuación 2.24. Considerando una mezcla de esferas rígidas como fluido de referencia, la Ecuación 2.25 puede escribirse como

$$\Delta_{AB}^{(ik)} = 4\pi \int g_{ik}^{HS}(r_{12}) \langle f_{AB}^{(ik)}(r_{12}) \rangle_{\omega_1, \omega_2} r_{12}^2 dr_{12}, \quad (2.27)$$

donde $\langle f_{AB}^{(ik)}(r_{12}) \rangle_{\omega_1, \omega_2}$ representa un promedio de ángulo para la función f de Mayer sobre todas las orientaciones ω_1 y ω_2 de las moléculas 1 y 2, respectivamente. Para el caso en donde los sitios de asociación interactúan mediante el potencial de pozo cuadrado, puede establecerse una forma analítica simple para la ponderación presentada de la función f de Mayer [97]. Adicionalmente, se asume que $r_{12}^2 g_{ik}^{HS}(r_{12})$ es constante e igual a $(d_{ii}^{HS})^2 \cdot g_{ii}^{HS}(d_{ii}^{HS})$, lo cual permite expresar la Ecuación 2.27 como

$$\Delta_{AB} = 4\pi g_{ii}^{HS}(d_{ii}^{HS}) \kappa_{AB} F_{AB}, \quad (2.28)$$

donde κ_{AB} es el volumen de asociación, correspondiendo a una medida del volumen disponible para la formación de enlaces entre los sitios A y B en ambas moléculas interactuantes, g_{ii}^{HS} ha sido definida en la Ecuación 2.20 y

$$F_{AB} = \exp\left(\frac{\epsilon_{AB}}{k_B T}\right) - 1, \quad (2.29)$$

donde ϵ_{AB} corresponde a la energía de dispersión entre los sitios A y B . La expresión analítica obtenida demuestra representaciones fiables de Δ_{AB} a densidades moderadas [119]. Para densidades bajas, dicha aproximación tiende a subestimar el valor verdadero, mientras que para altas densidades se tiene el comportamiento contrario. Aún contando con esto, Jackson *et al.* [119] han analizado las diferencias entre el valor aproximado de esta variable y su valor real, encontrando que dichas diferencias suelen ser pequeñas.

Una vez definida una expresión para la fuerza de asociación, es posible determinar el valor de las fracciones $X_A^{(i)}$ según la Ecuación 2.24. En general, la obtención de esta fracción es dada por un procedimiento iterativo [119], sin embargo, en casos en donde se consideran uno o dos sitios de interacción por molécula, pueden ser obtenidas expresiones analíticas para dicha variable. Si se

considera un modelo de asociación simétrico, en donde $X_A = X_B$, para moléculas con dos sitios de asociación, X_A es descrita por

$$X_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta_{AB}}}{2\rho\Delta_{AB}}. \quad (2.30)$$

Ya definida la contribución por asociación, todos los términos del modelo PC-SAFT se encuentran completamente definidos. Puede observarse la importancia de cinco parámetros fundamentales en el modelado de moléculas que presentan asociación: la longitud de cadena, m , la energía de dispersión, ϵ , el diámetro de colisión, σ , la energía de dispersión entre segmentos asociantes, ϵ_{AB} y el volumen de asociación, κ_{AB} .

Resta considerar que las definiciones entregadas para las contribuciones de energía de esta EoS utilizan parámetros definidos para un determinado tipo de molécula (σ_{ii} , ϵ_{ii}). Si bien la contribución ideal de energía dada por la Ecuación 2.7 puede ser aplicada directamente a una mezcla, los planteamientos realizados para obtener las Ecuaciones 2.8, 2.19 y 2.21 son únicamente aplicables a compuestos puros. Esta dificultad hace necesario un análisis adicional para una extensión de la PC-SAFT-EoS a sistemas de varios componentes, el cual puede realizarse mediante el uso de reglas de mezclado. Un tipo de regla de mezclado, con una formulación simple son las reglas de mezclado van der Waals 1, cuya funcionalidad está dada por [122]

$$m_x = \sum_{i=1}^{N_c} x_i m_i, \quad (2.31)$$

$$\sigma_x^3 = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} m_i m_j x_i x_j \sigma_{ij}^3}{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} m_i m_j x_i x_j}, \quad (2.32)$$

$$\epsilon_x = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} m_i m_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sigma_x^3 \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} m_i m_j x_i x_j}. \quad (2.33)$$

Tal como se observa de estas reglas, se presentan los denominados parámetros cruzados de una mezcla: σ_{ij} y ϵ_{ij} , los cuales se aplican al potencial de interacción intermolecular para caracterizar la interacción entre las moléculas de diferente especie i y j . La obtención de estos parámetros puede realizarse a través de reglas de combinación, en donde una de las más comunes corresponden a las reglas Lorentz-Berthelot [123, 124], dadas por

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} (1 - l_{ij}), \quad (2.34)$$

$$\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}, \quad (2.35)$$

donde los parámetros l_{ij} y k_{ij} se ajustan con tal de obtener una descripción óptima de la mezcla.

2.2.2. La ecuación de estado SAFT-VR-Mie

Un enfoque diferente puede darse para caracterizar moléculas según la ecuación de estado SAFT-VR-Mie. Esta ha sido propuesta inicialmente por Gil-Villegas *et al.* [106], quienes establecieron una ecuación para modelar cadenas de moléculas que interactúan según potenciales de rango variable. Posteriormente, Lafitte *et al.* [125] han señalado ciertas deficiencias en la EoS previamente propuesta, tal como una pobre estimación de la compresibilidad isotérmica de la fase líquida de n-alcános pesados. Ante esto, los autores han propuesto un procedimiento de ajuste de datos, en torno a velocidad del sonido y densidades líquidas y de saturación, para estimar nuevos parámetros para alcános lineales, definiendo así la denominada SAFT-VR Mie EoS 2006. Más tarde, Lafitte *et al.* [126] han propuesto una reformulación para dicha EoS. En esta, se plantea una nueva expresión para la función de distribución radial para monómeros y una expansión de la serie de energía libre para estos, considerando hasta un tercer término (en lugar de los típicos dos términos). Siendo probada en numerosos tipos de moléculas, esta EoS entrega excelentes resultados para el cálculo de propiedades de equilibrio líquido-vapor [126].

Tal como su nombre lo indica, la SAFT-VR Mie EoS basa su definición en monómeros que interactúan según el potencial generalizado Mie [127]. En este, se consideran partículas con diámetro de colisión σ y energía de dispersión ϵ , tal que la energía potencial entre ambas se modela según

$$u^{Mie}(r) = C^{Mie} \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right), \quad (2.36)$$

donde λ_r y λ_a representan respectivamente los parámetros repulsivos y atractivos del potencial y

$$C^{Mie} = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\lambda_a / (\lambda_r - \lambda_a)}, \quad (2.37)$$

asegurando así que el mínimo de energía se encuentre en $r = \epsilon$. El uso de las variables λ_r y λ_a en este potencial permite variar la rigidez de las moléculas involucradas, posibilitando una mayor flexibilidad en la obtención de propiedades de equilibrio.

El planteamiento básico para esta ecuación consiste en una descomposición de la energía libre de Helmholtz dada por la Ecuación 2.4. Se considera que la contribución ideal corresponde a la definida en la Ecuación 2.7. Por su parte, la contribución de monómeros, \tilde{A}^{mono} , se fundamenta en la TPT de Barker y Henderson [111, 128]. En esta, se plantea que la energía libre residual entre monómeros puede describirse como una serie de potencias según

$$\frac{\tilde{A}^{mono}}{RT} = \sum_{n=0}^{\infty} (\beta)^n a_n^m, \quad (2.38)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, a_0^m es el término de referencia según la TPT y a_n^m son los términos de perturbación de n-ésimo orden. Barker y Henderson [111, 128] han demostrado que, al considerar un sistema de esferas rígidas de diámetro, d^{HS} , tal que

$$d^{HS} = \int_0^{\sigma} \left(1 - e^{-\beta u^{Mie}(r)} \right) dr, \quad (2.39)$$

es posible aproximar las propiedades del sistema de referencia a las de un sistema de esferas rígidas. Lafitte *et al.* [126] han propuesto truncar la serie dada en la Ecuación 2.38 al tercer orden, en lugar de la elección típica de utilizar solo hasta el segundo orden. De esta manera, es posible obtener reproducciones precisas del punto crítico para sistemas modelados por el potencial Mie. Considerando esto, la contribución de energía libre de monómeros está dada por un término de referencia de esfera rígida y tres términos de perturbación, tal que

$$\frac{\tilde{A}^{mono}}{RT} = \frac{\tilde{A}^{HS}}{RT} + a_1^m + a_2^m + a_3^m. \quad (2.40)$$

El término de esfera rígida, \tilde{A}^{HS} , puede ser obtenido a partir de la CS EoS [62]. De esta forma, se considera para este la expresión presentada en la Ecuación 2.9. Por su parte, las relaciones para los diferentes términos de perturbación son obtenidos en torno a conceptos mecánico estadísticos. Con tal de obtener relaciones algebraicas simples, Lafitte *et al.* [126] han planteado desarrollos de las diferentes integrales que los términos de energía presentan en su definición. Para el primer término, se tiene que

$$a_1^m = I_{1A}^m + I_{1B}^m, \quad (2.41)$$

donde las integrales I_{1A}^m e I_{1B}^m dependen de la función de distribución radial para esferas rígidas y del potencial Mie de interacción. Estas poseen formas analíticas dadas por

$$I_{1A}^m = C^{Mie} \left(x_0^{\lambda_a} a_1^S(\eta; \lambda_a) - x_0^{\lambda_r} a_1^S(\eta; \lambda_r) \right), \quad (2.42)$$

$$I_{1B}^m = C^{Mie} \left(x_0^{\lambda_a} B(\eta; \lambda_a) - x_0^{\lambda_r} B(\eta; \lambda_r) \right), \quad (2.43)$$

donde $x_0 = \sigma/d^{HS}$,

$$B(\eta; \lambda) = 12\eta\epsilon \left(\frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} I_\lambda(\lambda) - \frac{9\eta(1 + \eta)}{2(1 - \eta)^3} J_\lambda(\lambda) \right), \quad (2.44)$$

$$I_\lambda(\lambda) = -\frac{(x_0)^{3-\lambda} - 1}{\lambda - 3}, \quad (2.45)$$

$$J_\lambda(\lambda) = -\frac{(x_0)^{4-\lambda}(\lambda - 3) - (x_0)^{3-\lambda}(\lambda - 4) - 1}{(\lambda - 3)(\lambda - 4)}. \quad (2.46)$$

Adicionalmente, a_1^S corresponde a la perturbación de primer orden de la energía libre de un sistema de partículas Sutherland, tal que

$$a_1^S(\eta; \lambda) = 12\epsilon\eta \int_1^\infty \left(-\frac{1}{x^\lambda} \right) g^{HS}(xd)x^2 dx. \quad (2.47)$$

Ha sido obtenida una expresión analítica para esta integral según una densidad efectiva, η_{eff} . Así, se tiene que

$$a_1^S = -12\epsilon\eta \left(\frac{1}{\lambda - 3} \right) \frac{1 - \eta_{eff}(\eta; \lambda)/2}{(1 - \eta_{eff}(\eta; \lambda))^3}, \quad (2.48)$$

donde η_{eff} puede ser obtenido para diferentes valores de η y λ . Se ha propuesto para este caso una funcionalidad aplicable en un amplio rango de valores para λ , pudiendo caracterizar así sistemas de una naturaleza altamente repulsiva. Esta expresión está dada por

$$\eta_{eff}(\eta; \lambda) = \sum_{i=1}^4 c_i(\lambda)(\eta)^i, \quad (2.49)$$

donde

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.81096 & 1.7888 & -37.578 & 92.284 \\ 1.0205 & -19.341 & 151.26 & -463.50 \\ -1.9057 & 22.845 & -228.14 & 973.92 \\ 1.0885 & -6.1962 & 106.98 & -677.64 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Estos valores obtenidos generan, tal como señalan los autores, una excelente representación de a_1^S en todo el rango de valores de λ , siendo aplicables para $5 \leq \lambda \leq 100$.

La determinación de una expresión algebraica para a_2^m es similar a lo realizado para a_1^m , obteniéndose que

$$a_2^m = \frac{1}{2} K_T^{HS} (1 + \chi) \epsilon \left(C^{Mie} \right)^2 \left[x_0^{2\lambda_a} \left(a_1^S(\eta; 2\lambda_a) + B(\eta; 2\lambda_a) \right) - 2x_0^{\lambda_a + \lambda_r} \left(a_1^S(\eta; \lambda_a + \lambda_r) + B(\eta; \lambda_a + \lambda_r) \right) + x_0^{2\lambda_r} \left(a_1^S(\eta; 2\lambda_r) + B(\eta; 2\lambda_r) \right) \right], \quad (2.51)$$

donde K_T^{HS} corresponde a la compresibilidad isotérmica del fluido de esferas rígidas de referencia, dada por [62]

$$K_T^{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4}. \quad (2.52)$$

Por su parte, χ corresponde a un factor de corrección, el cual, en este caso, se encuentra expresado como

$$\chi = f_1^m(\alpha) \eta x_0^3 + f_2^m(\alpha) (\eta x_0^3)^5 + f_3^m(\alpha) (\eta x_0^3)^8, \quad (2.53)$$

donde las funciones f_1^m , f_2^m y f_3^m dependen de los parámetros atractivo y repulsivo del potencial Mie a través de la constante de van der Waals, α , dada, para dicho potencial, por

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon \sigma^3} \int_{\sigma}^{\infty} u^{Mie}(r) r^2 dr = C^{Mie} \left(\frac{1}{\lambda_a - 3} - \frac{1}{\lambda_r - 3} \right). \quad (2.54)$$

Funciones pertenecientes a esta serie también son utilizadas en la determinación del tercer y último término de perturbación, a_3^m . Para este, se ha hecho uso de la relación establecida por Espindola-Heredia *et al.* [129], quienes establecieron términos de perturbación a partir de simulaciones moleculares por Monte Carlo. Así, se define la expresión, independiente de la temperatura,

$$a_3^m = -\epsilon^3 f_4^m(\alpha) \eta x_0^3 \exp \left(f_5^m(\alpha) \eta x_0^3 + f_6^m(\alpha) \eta^2 x_0^6 \right). \quad (2.55)$$

Para determinar las diferentes funciones f_i^m , se ha utilizado un proceso de ajuste de datos de simulación para el término a_2^m y de datos de equilibrio líquido-vapor (o ELV) y punto crítico para diferentes potenciales Mie. La expresión presentada es

$$f_i(\alpha) = \frac{\sum_{n=0}^3 \phi_{i,n} \alpha^n}{1 + \sum_{n=4}^6 \phi_{i,n} \alpha^{n-3}} \quad ; \quad i = \{1, \dots, 6\}, \quad (2.56)$$

donde los coeficientes $\phi_{i,n}$ son determinados mediante diferentes procedimientos de ajuste. Para $i = \{1, 2, 3\}$, se realiza un ajuste a datos de a_2^m y de ELV, ambos obtenidos por simulación molecular. Por su parte, los valores para $i = \{4, 5, 6\}$ son estimados de datos de ELV, incluyendo datos críticos de temperatura y densidad. Los resultados para estos coeficientes pueden encontrarse en el trabajo original [126].

Ya definida la contribución por monómeros Mie, se procede a definir la contribución por formación de cadenas, \tilde{A}^{chain} . Se utiliza para este caso la expresión dada en la Ecuación 2.19, con la diferencia de que se utiliza la función de distribución radial para fluidos Mie. De esta forma,

$$\frac{\tilde{A}^{chain}}{RT} = (1 - m) \ln \left(g^{Mie}(\sigma) \right), \quad (2.57)$$

en donde se aprecia que la RDF es evaluada en el diámetro de colisión de las esferas. Esta función es obtenida según [128]

$$g^{Mie}(\sigma) = g^{HS}(\sigma) \exp \left(\beta \epsilon \frac{g_1(\sigma)}{g^{HS}(\sigma)} + (\beta \epsilon)^2 \frac{g_2(\sigma)}{g^{HS}(\sigma)} \right), \quad (2.58)$$

donde g^{HS} corresponde a la RDF de un sistema de esferas rígidas de diámetro d^{HS} y g_1, g_2 corresponden a las contribuciones de primer y segundo orden, respectivamente. El término g_d^{HS} puede ser obtenido según la expresión propuesta por Boublík [130]. Esta resulta efectiva para $1 < x_0 < \sqrt{2}$ y está dada por

$$g^{HS}(\sigma) = g^{HS}(x_0 d^{HS}) = \exp \left(k_0 + k_1 x_0 + k_2 (x_0)^2 + k_3 (x_0)^3 \right), \quad (2.59)$$

donde los coeficientes k_i , dependientes de la densidad, están dados por

$$k_0 = -\ln(1 - \eta) + \frac{42\eta - 39\eta^2 + 9\eta^3 - 2\eta^4}{6(1 - \eta)^3}, \quad (2.60)$$

$$k_1 = \frac{\eta^4 + 6\eta^2 - 12\eta}{2(1 - \eta)^3}, \quad (2.61)$$

$$k_2 = \frac{-3\eta^2}{8(1 - \eta)^2}, \quad (2.62)$$

$$k_3 = \frac{-\eta^4 + 3\eta^2 + 3\eta}{6(1-\eta)^3}. \quad (2.63)$$

Por su parte, las contribuciones de primer y segundo orden pueden ser obtenidas desde una representación de la presión según el teorema virial de Clausius y utilizando su relación con la energía libre de Helmholtz, $P = -(\partial A/\partial V)_{N,T}$ [128]. A partir de este procedimiento, es posible obtener relaciones integrales para dichas contribuciones. Si bien g_1 puede ser evaluada de manera simple a través de una integración de g^{HS} , el término g_2 requiere del complejo computo de g_1 sobre $r \in [\sigma, \infty]$. Dada esta característica, han sido obtenidas expresiones algebraicas para ambas funciones, teniéndose que

$$g_1(\sigma) \approx g_1(d^{HS}) = \frac{1}{2\pi\epsilon (d^{HS})^3} \left(3 \frac{\partial a_1^m}{\partial \rho_s} - C^{Mie} \lambda_a x_0^{\lambda_a} \frac{a_1^S(\eta; \lambda_a) + B(\eta; \lambda_a)}{\rho_s} + C^{Mie} \lambda_r x_0^{\lambda_r} \frac{a_1^S(\eta; \lambda_r) + B(\eta; \lambda_r)}{\rho_s} \right), \quad (2.64)$$

$$g_2(\sigma) \approx g_2(d^{HS}) = (1 + \gamma^{VR}) g_2^{MCA}(d^{HS}), \quad (2.65)$$

donde $\rho_s = m/V$ representa la densidad de segmentos, γ^{VR} un factor de corrección dependiente de la densidad y la temperatura, expresado como

$$\gamma^{VR} = \phi_{7,0} (-\tanh((\phi_{7,1}(\phi_{7,2} - \alpha)) + 1) \eta x_0^3 \theta \exp(\phi_{7,3} \eta x_0^3 + \phi_{7,4} \eta^2 x_0^6)), \quad (2.66)$$

y g_2^{MCA} está dado por

$$g_2^{MCA}(d^{HS}) = \frac{1}{2\pi\epsilon (d^{HS})^3} \left(3 \frac{\partial}{\partial \rho_s} \left(\frac{a_2^m}{1+\chi} \right) - \epsilon K_T^{HS} (C^{Mie})^2 \lambda_r x_0^{2\lambda_r} \frac{a_1^S(\eta; 2\lambda_r) + B(\eta; 2\lambda_r)}{\rho_s} + \epsilon K_T^{HS} (C^{Mie})^2 (\lambda_r + \lambda_a) x_0^{\lambda_r + \lambda_a} \frac{a_1^S(\eta; \lambda_r + \lambda_a) + B(\eta; \lambda_r + \lambda_a)}{\rho_s} - \epsilon K_T^{HS} (C^{Mie})^2 \lambda_a x_0^{2\lambda_a} \frac{a_1^S(\eta; 2\lambda_a) + B(\eta; 2\lambda_a)}{\rho_s} \right). \quad (2.67)$$

Es de importancia recalcar que estas expresiones algebraicas solo resultan válidas en el rango para el cual ha sido parametrizado a_1^S , *i.e.*, para potenciales Mie cuyos parámetros atractivos y repulsivos se encuentran en el rango de $5 \leq \lambda \leq 100$.

Finalmente, los conceptos que rigen la contribución por asociación son los ya presentados para la PC-SAFT EoS. Así, la contribución asociativa, \hat{A}^{assoc} , se encuentra modelada según la Ecuación 2.21. Ya definidas todas las contribuciones necesarias, debe ser planteado un modelo capaz de predecir propiedades para mezclas multicomponente. En este ámbito, la SAFT-VR Mie EoS cuenta con una mayor complejidad que la PC-SAFT EoS, definiendo parámetros cruzados y reglas de combinación desde las bases del modelo de interacción. La extensión de la presente EoS a mezclas se presenta en el Apéndice A.

2.3. Teoría del gradiente de densidad

Un factor importante en el estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos es la presencia de inhomogeneidad, la cual implica la aparición de fenómenos interfaciales. La teoría del gradiente de densidad (o DGT, por sus siglas en inglés), resulta ser versátil en el análisis de estos fenómenos, permitiendo predicciones de alta exactitud para el equilibrio de fases y propiedades interfaciales para mezclas multicomponente [131]. Esta teoría fue planteada en un principio por van der Waals [132], sin embargo, se ha implementado para la modelación de propiedades de mezclas fluidas solo después de la reformulación de Cahn y Hilliard [133].

La DGT considera que un fluido a condiciones constantes de temperatura, volumen y número de partículas se distribuye espacialmente de manera de minimizar su energía libre de Helmholtz. De este modo, los fundamentos de esta teoría se centran en expresar dicha energía libre, A , para un sistema inhomogéneo según

$$A(\underline{\rho}) = \int_V \tilde{a}(\underline{\rho}) dV, \quad (2.68)$$

donde \tilde{a} representa la densidad de energía de Helmholtz y $\underline{\rho} = [\rho_1, \dots, \rho_{N_c}]$ el vector de densidades de cada componente de la mezcla. En este enfoque, se asume que el gradiente de composición es pequeño en comparación al recíproco de la distancia intermolecular y que la densidad, ρ , y sus derivadas son variables independientes. Un desarrollo en serie de Taylor para \tilde{a} , junto con el uso del teorema de la divergencia permite obtener la forma funcional para este término, dada por

$$\tilde{a}(\underline{\rho}) = \tilde{a}_0(\underline{\rho}) + \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{2} c_{ij} \nabla \rho_i \cdot \nabla \rho_j, \quad (2.69)$$

donde \tilde{a}_0 representa la densidad de energía de Helmholtz para el fluido homogéneo a una densidad local y c_{ij} a los denominados parámetros de influencia, cuya interpretación física está relacionada con la estructura molecular de la interfase y, esencialmente, determinan la respuesta de los gradientes de densidad local, $(\nabla \rho)$, a las desviaciones de los potenciales químicos en el estado homogéneo. Para caracterizar completamente la energía libre de Helmholtz del sistema, mediante la inserción de la Ecuación 2.69 en la Ecuación 2.68, es necesario determinar la funcionalidad de la densidad de los diversos componentes a lo largo de las coordenadas espaciales. Esto puede obtenerse mediante la definición del gran potencial termodinámico, Ω , el cual, en función de la energía libre de Helmholtz, está dado por [134]

$$\Omega(\underline{\rho}) = \tilde{a}_0(\underline{\rho}) - \sum_{i=1}^{N_c} \rho_i \mu_i^0, \quad (2.70)$$

donde $\mu_i = (\partial \tilde{a}_0 / \partial \rho_i)_{T, V, \rho_i \neq \rho_j}$ representa el potencial químico para el componente i y el superíndice 0 indica que la propiedad se encuentra evaluada en una condición de equilibrio de fases. Este potencial termodinámico, expresado como energía por unidad de volumen, representa la diferencia entre las energías libres de Helmholtz y Gibbs y se encuentra sujeto a las siguientes condiciones:

$$\Omega^0 = -P^0, \quad (2.71)$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i}\right)_{T^0, V^0} = \mu_i - \mu_i^0, \quad (2.72)$$

$$\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\rho_i^2}\right)_{T^0, V^0} > 0. \quad (2.73)$$

La utilización del gran potencial en este desarrollo permite obtener una de las expresiones más generales de la teoría del gradiente [131], válida para diversas geometrías de interfase, tal como esféricas o planas. Esta modela los gradientes de densidad de los componentes de la mezcla a través de la ecuación dada por

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i}\right)_{T^0, V^0} = \mu_i - \mu_i^0 = \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{2} \frac{\partial c_{kj}}{\partial\rho_i} \nabla\rho_k \cdot \nabla\rho_j + \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} c_{kj} \nabla\rho_j\right) \quad ; \quad i \in \{1, \dots, N_c\}. \quad (2.74)$$

Dentro de este desarrollo, pueden realizarse ciertas simplificaciones con tal de obtener un modelo más fácil de trabajar [135-138]. La primera es considerar que la interfase corresponde a un plano que divide ambas fases homogéneas, esta asunción permite establecer que la densidad de cada componentes solo dependerá del eje z establecido (perpendicular al plano interfacial), ignorando posibles gradientes en otros ejes y posibilitando escribir las derivadas parciales con respecto a z como derivadas totales. Una segunda simplificación es considerar que el parámetro c_{kj} , usualmente dependiente de la temperatura y la composición, no depende de esta última variable. Siguiendo el criterio de la mínima energía aplicado a la Ecuación 2.69 y considerando las suposiciones anteriores en la Ecuación 2.74, las densidades de equilibrio de cada uno de los componentes, $\rho_i(z)$, deben satisfacer el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales de Euler-Lagrange:

$$\sum_{j=1}^{N_c} c_{ij} \frac{d^2\rho_j}{dz^2} = \mu_i(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n) - \mu_i^0 = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i}\right)_{T^0, V^0} \quad ; \quad i \in \{1, \dots, N_c\}, \quad (2.75)$$

donde $\mu_i = (\partial a_0 / \partial \rho_i)_{T, V, \rho_j \neq i}$, y μ_i^0 representa el potencial químico del componente i en la fase homogénea. Esta relación describe el conjunto de N_c ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden que modelan los perfiles de densidad de cada componente. Para resolver este problema, es necesario el cálculo de los parámetros de influencia cruzados de las mezclas, c_{ij} , los cuales son obtenidos por la regla de combinación del promedio geométrico [135], dada por

$$c_{ij} = (1 - \beta_{ij}) \sqrt{c_i c_j}, \quad (2.76)$$

donde β_{ij} es un parámetro de asimetría ajustable a datos experimentales de tensión superficial de cada mezcla binaria. En el caso en que $\beta_{ij} = 0$, es posible simplificar en gran medida el problema tratado, reduciendo el sistema de ecuaciones diferenciales a un sistema de ecuaciones algebraicas [136, 138, 139]. Por su parte, si se considera que $\beta_{ij} \neq 0$, debe resolverse el conjunto de ecuaciones diferenciales generado en la Ecuación 2.75. Las condiciones de contorno en este caso están dadas por

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} \rho_i = \rho_i^\alpha, \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \rho_i = \rho_i^\beta, \quad (2.77)$$

siendo ρ_i^α y ρ_i^β las densidades del componente i en ambas fases presentes. Otra relación de importancia puede ser obtenida a partir de la Ecuación 2.75. Si esta es multiplicada por $d\rho_i/dz$, sumada sobre todos los valores de i (desde 1 a N_c) e integrada con respecto a z , es posible obtener que

$$\Delta\Omega = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \frac{1}{2} c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz}, \quad (2.78)$$

donde $\Delta\Omega = \Omega - \Omega^0 = \Omega + P^0$.

La DGT también puede ser utilizada en la descripción de la tensión interfacial en un sistema inhomogéneo. El procedimiento para obtener una expresión para esta tensión se basa en un análisis de la variación diferencial en la energía libre de Helmholtz para el sistema, dada por

$$dA = d\mathcal{U} - TdS - SdT, \quad (2.79)$$

donde \mathcal{U} representa la energía interna del sistema y S su entropía. Estas variables pueden definirse diferencialmente según

$$d\mathcal{U} = \delta Q + \delta W, \quad (2.80)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q^{irrev}}{T}, \quad (2.81)$$

donde Q es el calor transferido desde o hacia el sistema, W el trabajo ejercido por o hacia este y Q^{irrev} el calor transferido irreversiblemente. Se considera que el trabajo existente en el sistema analizado ocurre entre las dos fases fluidas α y β , con la adición de una interfase de área \mathcal{A}_s . De esta manera, la variación diferencial de trabajo puede ser definida para este caso como

$$\partial W = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma d\mathcal{A}_s, \quad (2.82)$$

donde V^α y V^β corresponden a los volúmenes ocupados por cada fase y γ a la tensión interfacial. Tal como ha sido planteado anteriormente, la DGT considera un sistema en el colectivo NVT , esto es, con número de partículas, volumen y temperatura constante. Considerando dichas variables como constantes, con la adición de que se supone una nula transferencia de calor, pueden combinarse las Ecuaciones 2.79, 2.80, 2.81 y 2.82 para obtener que

$$dA = \gamma d\mathcal{A}_s \implies \gamma = \left(\frac{\partial A}{\partial \mathcal{A}_s} \right)_{N,V,T}. \quad (2.83)$$

Al aplicar este resultado obtenido en la Ecuación 2.68, puede obtenerse la conocida relación para el cálculo de la tensión interfacial, dada por

$$\gamma = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \int_{-\infty}^{+\infty} c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} dz. \quad (2.84)$$

Se aprecia en esta ecuación la necesidad de caracterizar previamente los perfiles de densidad para la obtención de la tensión interfacial del sistema. Adicionalmente, por inspección de las Ecuaciones 2.69 y 2.84, se revela que el cálculo de $\rho_i(z)$ y γ depende del parámetro de influencia del fluido inhomogéneo, c_{ij} , y la densidad de energía libre del fluido homogéneo, $a_0(z)$. Puede resultar conveniente trabajar en intervalos acotados para la obtención de la tensión interfacial. Para esto, puede ser desarrollada una relación entre los diferenciales dz y $d\rho_i$ mediante la Ecuación 2.75. De esta manera, puede ser demostrado que [131]

$$dz = \sqrt{\frac{1}{2\Delta\Omega} \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i. \quad (2.85)$$

Reemplazar esta relación en la Ecuación 2.84 permite obtener una integral dependiente de la densidad del componente i , dada por

$$\gamma = \int_{\rho_i^\alpha}^{\rho_i^\beta} \left(\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \right) \sqrt{\frac{1}{2\Delta\Omega} \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i, \quad (2.86)$$

en donde se han utilizado las condiciones de contorno expuestas en la Ecuación 2.77. Reemplazando la Ecuación 2.78 en la Ecuación 2.86, puede ser obtenida una integral a evaluar con respecto a la densidad del componente i . Esta una las condiciones de equilibrio de ambas fases y está dada por

$$\gamma = \int_{\rho_i^\alpha}^{\rho_i^\beta} 2\Delta\Omega \sqrt{\frac{1}{2\Delta\Omega} \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i = \int_{\rho_i^\alpha}^{\rho_i^\beta} \sqrt{2(\Omega - \Omega^0) \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} c_{kj} \frac{d\rho_k}{d\rho_i} \frac{d\rho_j}{d\rho_i}} d\rho_i. \quad (2.87)$$

Obtenida esta expresión, es posible realizar una integración acotada entre ambas fases, en lugar de una integral no acotada en la coordenada z . Una vez definidos los perfiles de densidad, junto con el gran potencial termodinámico, resta utilizar los respectivos valores para los parámetros de influencia. El cálculo exacto de estos últimos es complejo, pues requiere una estimación de la función de distribución radial de las sustancias puras en el estado homogéneo [134, 140]. En moléculas complejas, suele resultar efectivo el estimar estos parámetros según ajustes a datos experimentales de tensión interfacial, a lo cual diferentes correlaciones han sido propuestas [135, 141, 142]. Sin embargo, Miqueu *et al.* [143] plantean cómo estas pueden presentar problemas tales como una aplicabilidad en acotados intervalos de temperaturas y tendencias no encontradas entre diferentes resultados obtenidos. Ante esto, dichos autores proponen una correlación en torno a un ajuste a datos de tensión interfacial para sustancias no polares. Otra alternativa es una descripción molecular de los componentes puros en torno a su potencial de interacción intermolecular, tal como describen Garrido *et al.* [144]. Los autores proponen, para fluidos puros modelados según el potencial de interacción Mie (dado en la Ecuación 2.36), la relación dada por

$$\sqrt{\frac{c_{ii}}{N_{Av}^2 \epsilon_{ii} \sigma_{ii}^5}} = m_i (0.12008 + 2.21979\alpha), \quad (2.88)$$

donde α corresponde a la constante de vdW, definida en la Ecuación 2.54 para el potencial Mie. Dados los parámetros utilizados, esta metodología permite establecer una compatibilidad entre métodos de EoS y DGT, además de permitir su aplicación a métodos de simulación molecular.

El problema generado por la DGT puede ser abordado según diferentes relaciones. Estas dependen de si se trabaja con componentes puros o mezclas y, en este último caso, del valor del parámetro β_{ij} . Para fluidos puros, la Ecuación 2.75 es simplificada a

$$c \frac{d^2 \rho}{dz^2} = \mu(\rho) - \mu^0, \quad (2.89)$$

siendo c el parámetro de influencia para el fluido y utilizándose las condiciones de contorno dadas en la Ecuación 2.77. Una vez computado el perfil de densidad, es posible realizar la integración para obtener la tensión interfacial. A partir de la Ecuación 2.87, dicha tensión para un fluido puro es obtenida según

$$\gamma = \int_{\rho^\alpha}^{\rho^\beta} \sqrt{2c\Delta\Omega} d\rho, \quad (2.90)$$

donde en este caso $\Delta\Omega = \tilde{a}_0 - \rho\mu^0 + P^0$. Por otro lado, para mezclas binarias la Ecuación 2.75 es tratada como un sistema de ecuaciones dado por

$$c_{11} \frac{d^2 \rho_1}{dz^2} + c_{12} \frac{d^2 \rho_2}{dz^2} = \mu_1(\rho_1, \rho_2) - \mu_1^0, \quad (2.91)$$

$$c_{21} \frac{d^2 \rho_1}{dz^2} + c_{22} \frac{d^2 \rho_2}{dz^2} = \mu_2(\rho_1, \rho_2) - \mu_2^0, \quad (2.92)$$

donde las condiciones de contorno están nuevamente dadas por la Ecuación 2.77. En este punto, es necesario utilizar la regla de combinación geométrica dada por la Ecuación 2.76. Dado esto, puede notarse que $c_{12} = c_{21}$, con tal de simplificar el sistema a tratar. Nuevamente, la tensión interfacial es obtenida a partir de la Ecuación 2.87, teniéndose que

$$\gamma = \int_{\rho_2^\alpha}^{\rho_2^\beta} \sqrt{2\Delta\Omega \left(c_{11} \left(\frac{d\rho_1}{d\rho_2} \right)^2 + 2(1 - \beta_{12}) \sqrt{c_{11}c_{22}} \frac{d\rho_1}{d\rho_2} + c_{22} \right)} d\rho_2, \quad (2.93)$$

en donde se ha utilizado el componente 2 como referencia para la integración. Puede hacerse la distinción entre los casos en cuando $\beta_{12} = 0$ y cuando $\beta_{12} \neq 0$. Para el primero, puede realizarse una gran simplificación con tal de no resolver un problema de valores de contorno. Al multiplicar las Ecuaciones 2.91 y 2.92 por $\sqrt{c_{22}}$ y $\sqrt{c_{11}}$, respectivamente, y luego restarlas entre si, es posible obtener que

$$\sqrt{c_{22}} \left(\mu_1(\underline{\rho}) - \mu_1^0 \right) = \sqrt{c_{11}} \left(\mu_2(\underline{\rho}) - \mu_2^0 \right), \quad (2.94)$$

lo cual representa el conocido método del componente de referencia. Finalmente, en el caso en donde $\beta_{12} \neq 0$, es necesario resolver directamente el problema de valores de contorno. Ante esto, resulta de importancia el generar un algoritmo capaz de tratar el problema de propiedades interfaciales.

2.3.1. Métodos de resolución

La problemática en resolver las relaciones planteadas en la Ecuación 2.75 no se centra en torno a la resolución de este sistema, sino en el tratamiento del dominio no acotado del problema para z . Una opción principal puede ser definir un espesor interfacial L con tal de trabajar en el intervalo acotado $[-L/2, L/2]$, sin embargo, esta se considera altamente inestable [138]. Otra alternativa es realizar un cambio de variable en torno a z . Por ejemplo, el uso de la función $\tanh(z)$ permite trabajar en un intervalo finito, no obstante, este enfoque puede conducir a un número infinito de soluciones y resulta difícil de generalizar a sistemas de múltiples componentes [138]. Otra posible alternativa es reemplazar z por una llamada función de trayectoria. La densidad de un componente como variable de referencia ha sido utilizado en algunos trabajos [136, 138, 139] y, aunque funciona muy bien en la mayoría de los sistemas, ha mostrado deficiencias en los casos en se que presentan cambios súbitos de dicha variable.

Dada la distinción en el tratamiento de la DGT según el valor de β_{ij} , diferentes algoritmos pueden ser definidos según el caso a tratar. Cuando $\beta_{ij} = 0$, es una práctica común el utilizar, como variable independiente, una que cambie monótonamente entre ambas fases en equilibrio, tal como la densidad de uno de los componentes [145, 146]. Sin embargo, esto no resulta conveniente al tratar con sistemas que presentan características complejas, tales como máximos en densidad debido a un enriquecimiento en la interfase. Una alternativa es definir una función de trayectoria entre ambas fases, tal como la propuesta por Liang *et al.* [147]. Esta función resulta robusta en la resolución de las ecuaciones planteadas por la DGT, a la vez que elimina la necesidad de elegir un componente de referencia para la solución de los perfiles de densidad.

Por su parte, un valor de $\beta_{ij} \neq 0$ hace necesaria la utilización de algoritmos de mayor complejidad. En estos casos, utilizar un componente de referencia es uno de los métodos más populares, sin embargo, esto debe ser complementado por la resolución del problema de valores de contorno para los perfiles de densidad. Un ejemplo de algoritmos robustos para este procedimiento es la inclusión de un término de evolución temporal para las densidades [148, 149]. Esto permite una convergencia estable en las soluciones obtenidas, a la vez que se asegura una correcta elección del espesor interfacial en las condiciones de contorno. La principal desventaja en estos casos es una notable complejidad en la resolución del problema, haciendo necesarias consideraciones adicionales dado que se considera un sistema abierto. Adicionalmente, esta metodología requiere de un valor fijo de espesor interfacial, dando la posibilidad de altos tiempos de computo al definir un valor innecesariamente alto para este. Otra forma efectiva de tratar el problema generado por la DGT es utilizar el método propuesto por Liang y Michelsen [150], en donde se utiliza una combinación de cuadratura de Gauss-Lobatto y aproximaciones polinomiales basadas en interpolación de Lagrange, a su vez definiendo un criterio para un espesor interfacial adecuado.

2.4. Simulación molecular

La simulación molecular corresponde a la aplicación computacional de la mecánica estadística, la cual plantea, entre otras ideas, que las propiedades macroscópicas observables de un sistema no dependen fuertemente de la dinámica de todas las partículas que lo componen, sino de propiedades microscópicas ponderadas en torno a dicha dinámica. Esta ponderación, realizada mediante

técnicas estadísticas, establece un vínculo entre el comportamiento microscópico y macroscópico de un sistema de partículas, permitiendo la caracterización de su termodinámica (además de otras características) a partir de una base sólida.

La simulación molecular surge como la idea de modelar un sistema mediante métodos computacionales e imponiendo las restricciones necesarias para que las mediciones a realizar puedan compararse a lo obtenido experimentalmente. Previo al desarrollo de este tópico, la única forma de predecir el comportamiento de una sustancia molecular ante diversas condiciones era mediante los modelos teóricos, un ejemplo de esto es la modelación de fluidos a través de ecuaciones de estado [18, 19].

A diferencia de experimentos comunes, en donde pueden realizarse mediciones de variables como la temperatura, densidad y presión, para un experimento en un sistema simulado computacionalmente pueden obtenerse únicamente mediciones directas de variables microscópicas tales como la posición y velocidad de las partículas presentes. Debido a esto, el estudio de los sistemas generados por simulación molecular se fundamentan en los principios de la mecánica estadística, la cual permite relacionar las variables microscópicas obtenidas con propiedades termodinámicas, estructurales y dinámicas de interés, las cuales pueden ser analizadas y comparadas con datos obtenidos por otros medios.

En el ámbito del vínculo microscópico-macroscópico que la simulación molecular establece, un concepto fundamental es el de colectivos termodinámicos. Estos se definen como una colección de sistemas que comparten iguales valores para propiedades macroscópicas dadas (temperatura, volumen, presión, número de partículas, entre otras). A partir de estos colectivos termodinámicos, es posible plantear ponderaciones para obtener las propiedades de interés según el estudio realizado [151]. De esta manera, la elección de un colectivo en específico se basa en el control de variables microscópicas para la obtención de condiciones termodinámicas deseadas.

2.4.1. Colectivos termodinámicos

El enlace entre los observables microscópicos y macroscópicos que la mecánica estadística es capaz de generar puede ser analizado según los denominados colectivos termodinámicos. Dichos colectivos se definen como una colección imaginaria de sistemas, cada uno con un diferente estado microscópico, descritos por el mismo Hamiltoniano, el cual se define, brevemente, como la energía total del sistema expresada en torno según las posiciones y velocidades de cada partícula. En un sentido simplificado, cada colectivo termodinámico puede ser representado por la elección de diferentes variables macroscópicas, las cuales se mantienen constantes para el sistema estudiado.

En sus fundamentos mecánico-estadísticos, cada colectivo termodinámico se encuentra asociado a una determinada función de partición, la cual define una medida para el número de posibles estados microscópicos que puede alcanzar un sistema. Estas funciones de partición constituyen la base para diferentes demostraciones de importancia [151], tales como el teorema clásico del virial, las condiciones para el equilibrio térmico y la ley de los gases ideales. En el marco de la termodinámica, se define para cada colectivo una única función de estado de las variables fijadas para el caso, con el fin de establecer el comportamiento de interés.

El colectivo termodinámico más simple y fundamental corresponde al de un sistema aislado de N partículas en un contenedor de volumen V y con una energía total E . Este colectivo recibe el nombre de colectivo microcanónico, y provee de un punto inicial para derivar el resto de colectivos de equilibrio; la función de estado en este caso es la entropía, $S(N, V, E)$. Para este colectivo, puede señalarse la desventaja de que las condiciones de energía constante no son las que se encuentran presentes en los experimentos clásicos; ante esto, es posible definir nuevos colectivos con tal de obtener condiciones más cercanas a lo observado en experimentos clásicos.

Otro colectivo interesante es el colectivo canónico, en el cual se considera un sistema en condiciones constantes de número de partículas, N , volumen, V y temperatura, T . En este caso, la función de estado corresponde a la energía libre de Helmholtz, $A(N, V, T)$. Puede apreciarse cómo estas son las condiciones en que se encuentra definida la teoría del gradiente de densidad, expuesta en la Sección 2.3, la cual también utiliza la energía libre de Helmholtz en sus fundamentos.

La condición de presión constante también resulta de interés y puede ser conseguida en el colectivo isotérmico-isobárico. En este, se considera un sistema de N partículas a una presión P y temperatura T . La función de estado definida para este caso corresponde a la energía libre de Gibbs, $G(N, P, T)$. Un último colectivo a destacar es el colectivo macrocanónico, en donde se consideran valores fijos de potencial químico, μ , volumen, V y temperatura, T , siendo la función de estado para este caso la cantidad $-PV$. A diferencia del resto de colectivos, el colectivo macrocanónico establece condiciones de número de partículas variable, teniéndose así un sistema abierto no definido según variaciones discretas para N .

2.4.2. Modelos de simulación molecular

Los modelos de simulación molecular resultan esenciales para definir un sistema de moléculas por medio de la simulación computacional. Estos se componen por dos conceptos: un modelo para interacciones moleculares y uno para interacciones sistema-entorno. El modelo de interacciones moleculares es representado por una función intermolecular de energía potencial o, equivalentemente, un campo de fuerza, el cual describe implícitamente la geometría de las moléculas individuales. Por otro lado, el modelo de interacciones sistema-entorno caracteriza la forma en que las moléculas interactúan con el medio en que se encuentran, el modelo utilizado en este caso varía dependiendo de la situación física a estudiar.

Diferentes campos de fuerza han sido establecidos en la literatura, poseyendo diferentes bases en su definición. Entre los más reconocidos se encuentra el potencial MM2 [152], centrado en hidrocarburos y basado en una consideración detallada de la energía torsional de las moléculas. Posteriormente, se han establecido modificaciones a este potencial, esto en torno a mejoras estructurales, definiendo así el campo de fuerza MM3 [153-155] y, más tarde, el MM4 [156]. En el ámbito del modelado de hidrocarburos, otro modelo de campo de fuerza a destacar es la familia de potenciales optimizados para simulación de líquidos (u OPLS, por sus siglas en inglés) [157], los cuales han sido obtenidos en base a ajustes de parámetros según datos experimentales de hidrocarburos de diferente naturaleza. Para el modelado de alcanos, puede destacarse el potencial NERD [158], con parámetros ajustados con tal de obtener valores óptimos de densidades de saturación. Para este tipo de moléculas, destaca también la familia de potenciales transferibles para el equilibrio de

fases (o TraPPE, por sus siglas en inglés) [159], propuesta inicialmente para alcanos lineales según un ajuste a datos de presión de vapor y densidades de líquido saturado. Estos modelos han sido definidos en su principio para el modelado de grupos metileno y metilo, siendo posteriormente extendidos a alcanos ramificados [160], alquenos [161], alcoholes [162], entre otros.

Fuera del ámbito de los hidrocarburos, se tiene el potencial SET [163], desarrollado para modelar α -olefinas, con parámetros optimizados según el principio de estados correspondientes. Finalmente, nuevos modelos de campo de fuerza pueden surgir en base a nuevas caracterizaciones de los átomos que componen las moléculas estudiadas. Un ejemplo de esto es el modelo FFLUX [164, 165], el cual define átomos según una topología basada en conceptos de mecánica cuántica, generando un potencial que no requiere parámetros moleculares y capaz de trabajar en sistemas de hasta 10^5 átomos de una forma eficiente. Dentro de todo, resulta de interés el utilizar modelos de campo de fuerza capaces de reproducir efectos complejos que suelen observarse en el campo de la química. Esto con tal de obtener un mejor entendimiento acerca de estructuras moleculares [166].

Modelo de interacciones moleculares o campo de fuerza

En el contexto de una simulación molecular, un campo de fuerza corresponde a la forma funcional que describe la energía potencial en un sistema de partículas. Usualmente, estos constan de tres términos asociados a los enlaces que unen los diferentes átomos de una molécula y de un término asociado a las interacciones entre diferentes moléculas [18]. La suma de estos diferentes componentes puede establecerse como

$$u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum u_{\text{enlaces}} + \sum u_{\text{ángulos}} + \sum u_{\text{torsión}} + \sum u_{\text{no-enlazante}}, \quad (2.95)$$

donde u es la energía potencial del sistema, la cual es función del vector posición \mathbf{r} para las N partículas presentes y es descrita por la suma de diferentes contribuciones de energía potencial asociadas a la estructura molecular del sistema. El primer término del lado derecho de la Ecuación 2.95, $\sum u_{\text{enlaces}}$, describe la suma de las interacciones entre pares de átomos de cada molécula por medio del enlace que los une. El término $\sum u_{\text{ángulos}}$ corresponde a la suma de las interacciones asociadas a los ángulos de enlace formados por cada trío de átomos en una misma molécula. El tercero, $\sum u_{\text{torsión}}$, se asocia a la torsión, dada por la rotación de los enlaces causada por cada grupo de cuatro átomos unidos en una misma molécula. Finalmente, $\sum u_{\text{no-enlazante}}$ corresponde a la suma de las interacciones no enlazantes de sistema, tanto entre moléculas como átomos, describiendo particularmente las interacciones electrostáticas y de repulsión-dispersión.

Según la complejidad de su definición, los campos de fuerza pueden dividirse, en general, en tres clases. Los de clase I resultan poseer la mayor simplicidad, considerando aproximaciones armónicas para los términos enlazantes y términos simplificados para interacciones electrostáticas. Para los potenciales de clase II, se añaden términos antiarmónicos o cúbicos a las interacciones por enlace. Finalmente, los campos de fuerza de clase III incluyen representaciones precisas de interacciones electrostáticas y de polarizabilidad [18]. Para el caso de los potenciales de clase I, pueden exponerse los diferentes elementos ínter e intramoleculares presentes, caracterizando así los campos de fuerza más comunes que rigen las interacciones de un sistema.

■ Potenciales intramoleculares o enlazantes

El primer término de la Ecuación 2.95, la contribución de estiramiento o contracción de enlace, consiste en la descripción de los cambios de energía al variar la longitud del enlace entre átomos con respecto a una longitud de referencia dada. Este término posee variadas formas funcionales, siendo una de las más comunes el potencial de Morse [167], descrito como

$$u_{enlaces}(l) = D_e \left[1 - e^{-a(l-l_0)} \right]^2, \quad (2.96)$$

donde l corresponde al largo del enlace, l_0 a su longitud de referencia, D_e a la profundidad de pozo del potencial y a a una constante dada por la frecuencia de vibración del enlace y de la masa reducida de la molécula. Dado que se requieren tres parámetros para definirlo, el potencial de Morse resulta poco eficiente en términos computacionales. Adicionalmente, debido a que los enlaces no suelen desplazarse de su longitud de equilibrio, la contribución de este potencial es usualmente baja, siendo más conveniente utilizar una expresión más simple. Una aproximación es utilizar la ley de Hooke para describir la contribución de enlaces, tal que

$$u_{enlaces}(l) = \frac{1}{2} k_l (l - l_0)^2, \quad (2.97)$$

donde k_l es la constante de estiramiento del enlace. Este modelo de potencial armónico resulta efectivo para situaciones cercanas al mínimo de energía, en donde $l \approx l_0$. Esta efectividad se ve reducida en situaciones lejanas al equilibrio, en donde las vibraciones moleculares desplazan la longitud del enlace. Estos efectos, sin embargo, suelen ser de baja magnitud en comparación a otras interacciones, a menos que se busque modelar longitudes de enlace con precisiones de alrededor de los 0.001 Å [167].

El segundo término de la Ecuación 2.95, la contribución de flexión de ángulo, se basa en el mismo concepto que la contribución de estiramiento o contracción de enlace. Así, la energía dada según el ángulo formado por tres moléculas varía según las desviaciones de un determinado ángulo de referencia, θ_0 . Frecuentemente, se describe esta situación mediante la ley de Hooke o de potencial armónico [167], dada por

$$u_{ángulos}(\theta) = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (2.98)$$

donde la contribución de cada enlace es caracterizada por una constante, k_θ , y un valor de referencia, θ_0 . Tanto dentro de este potencial como en el de estiramiento y contracción de enlace se requiere de altas energías para producir variaciones con respecto al equilibrio y, así, un aumento en su contribución al campo de fuerza. Dado a esto, la variación en la estructura y energía del sistema está principalmente dada por las contribuciones torsionales y no enlazantes.

El tercer término de la Ecuación 2.95 describe la contribución del potencial de torsión. Esta suele utilizarse en la modelación de moléculas flexibles y extensas, tal como cadenas de hidrocarburos, en donde la rotación en torno a los enlaces juega un papel importante dentro de los cambios en el

estado del sistema. El potencial de torsión suele modelarse como una expansión cosinusoidal en serie [167], descrita como

$$u_{\text{torsión}}(\phi) = \sum_{n=0}^N \frac{C_n}{2} [1 + \cos(n\phi + \delta)] , \quad (2.99)$$

donde ϕ es el ángulo de torsión, δ es el factor de fase que determina dónde el ángulo torsión pasa por su mínimo valor y C_n son las constantes fijadas para cada molécula. Dado que la importancia de las interacciones por torsión tiende a ser mayor en moléculas extensas, no todos los modelos de potencial las incluyen.

■ Potenciales intermoleculares o no enlazantes

En adición a las relaciones causadas por los enlaces, las moléculas y átomos interactúan por medio de fuerzas no enlazantes, cuya contribución al campo de fuerza está dada por el cuarto término de la suma en la Ecuación 2.95. Las fuerzas no enlazantes no dependen de relaciones entre átomos dadas por sus enlaces, si no de interacciones a través del espacio, y, en adición a las enlazantes, resultan fundamentales al determinar la estructura de diferentes especies moleculares. Una distinción de importancia para distinguir fuerzas intermoleculares está dada según su comportamiento con respecto a la distancia entre partículas, definiéndose así las fuerzas de largo y corto rango. La energía dada por las interacciones de largo rango presenta una relación inversa con la distancia intermolecular ($u \sim r^{-1}$), mientras que para las interacciones de corto rango la energía exhibe una disminución exponencial con dicha distancia ($u \sim e^{-Cr}$).

Las fuerzas de largo rango reciben su nombre debido a que se encuentran presentes a grandes separaciones entre moléculas, siendo las de mayor importancia la fuerza electrostática, la inducción y la dispersión [168]. Las interacciones electrostáticas surgen a partir del concepto de una distribución desigual de carga en una molécula, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos que la componen [167]. Para modelar este fenómeno de forma simple, pueden definirse cargas parciales atómicas a lo largo de cada molécula estudiada, calculándose así las interacciones electrostáticas entre estas por medio de la ley de Coulomb. De esta forma, el potencial electrostático puede definirse como

$$u^E(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} , \quad (2.100)$$

donde N_A y N_B son el número de cargas parciales en cada molécula, q_i y q_j las cargas atómicas parciales, ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío y r_{ij} la distancia entre las cargas. El uso de este potencial permite caracterizar, entre otros, sistemas conformados por iones o moléculas dipolares. Por su parte, las interacciones por inducción surgen debido a la distorsión por parte de una molécula del campo eléctrico de sus vecinos circundantes, siendo esta interacción siempre de naturaleza atractiva. Finalmente, las interacciones dispersivas, explicadas por primera vez por Fritz Wolfgang London en base a conceptos de mecánica cuántica [169], se encuentran asociadas a la correlación del movimiento de electrones entre moléculas que interactúan.

Las interacciones de corto rango surgen a distancias en donde las funciones de onda de las moléculas interactuantes se superponen significativamente, haciendo posible el intercambio de electrones

[168]. La fuerza más destacable en este caso es la de intercambio-repulsión, la cual combina dos efectos. El primero de estos corresponde a una atracción, dada por el aumento en la movilidad de los electrones una vez las moléculas se acercan entre si. El segundo corresponde a la repulsión dada por el principio de exclusión de Pauli, impidiendo que dos electrones posean el mismo conjunto de números cuánticos, lo cual provoca una adaptación de la función de onda y con esto un costo energético.

Como es de suponer, un modelo intermolecular únicamente dado por las interacciones electrostáticas no resulta viable, pues este no es capaz de describir todas las interacciones no enlazantes de un sistema. Tal es el caso de gases nobles, los cuales, si bien poseen momentos polares nulos, son capaces de interactuar entre si, exhibiendo cambios de fases y desviaciones de la ley de gases ideales [167]. Estas desviaciones fueron cuantificadas inicialmente por van der Waals, por lo que las interacciones que dan lugar a estos fenómenos reciben su nombre. Estas engloban las interacciones por dispersión y por intercambio-repulsión, estableciendo un potencial de utilidad tanto a corto como largo rango.

Las interacciones van der Waals pueden ser calculadas mediante la mecánica cuántica, sin embargo, una expresión simple resulta más adecuada para su utilización en la suma de contribuciones para el campo de fuerza. Una de las funcionalidades que resulta de utilidad es el potencial generalizado Mie [127], dado en la Ecuación 2.36. La forma más conocida entre de este potencial es el potencial Lennard-Jones 12-6 [170], dado por

$$u^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.101)$$

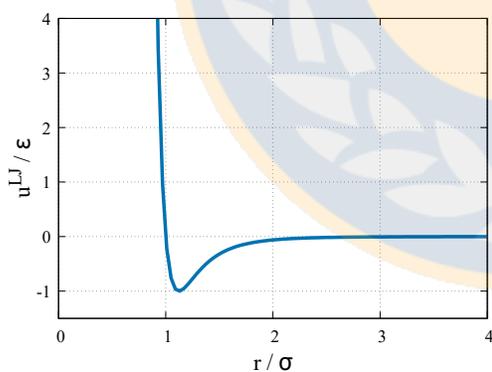


FIGURA 2.2: Potencial intermolecular Lennard-Jones.

donde r_{ij} es la distancia entre los cuerpos que interactúan y σ_{ij} y ϵ_{ij} el diámetro de colisión y la energía de dispersión de estos, respectivamente. La Figura 2.2 muestra esquemáticamente la funcionalidad de este potencial, en donde se aprecia que el dominio de las fuerzas repulsivas y atractivas se representan por valores positivos y negativos para u^{LJ}/ϵ , respectivamente. Para valores de $r \rightarrow \infty$ puede observarse que el valor del potencial tiene a cero negativo, simbolizando una atracción cada vez menor entre las partículas a medida que estas se alejan. Cuando estas se acercan, las fuerzas atractivas son cada vez mayores, alcanzando un máximo en $r = 2^{1/6}\sigma$, lo cual se simboliza

como un valor de $u^{LJ} = -\epsilon$ para el potencial. Si las partículas continúan acercándose, las fuerzas repulsivas comienzan a exhibir su efecto, disminuyendo continuamente el impacto de las fuerzas atractivas. Este comportamiento se mantiene hasta un valor de $r = \sigma$, en donde las fuerzas repulsivas terminan por aumentar notoriamente, provocando un cambio de signo en el potencial. Posteriores acercamientos entre las partículas aumentarán en gran medida el valor del potencial,

hasta un límite en $r \rightarrow 0$, en donde $u^{LJ} \rightarrow +\infty$, simbolizando una repulsión infinita entre moléculas solapadas.

El potencial Lennard-Jones resulta fiable para determinar las interacciones van der Waals entre átomos de la misma especie, sin embargo, en el caso de sistemas con diferentes especies se requiere computar los parámetros cruzados σ_{ij} y ϵ_{ij} . En general, una mezcla de N especies atómicas requiere de $N(N - 1)/2$ pares de parámetros de interacción entre átomos diferentes [167]. Dado el gran coste requerido para determinar los parámetros cruzados, es común recurrir a reglas de mezclado, las cuales permiten obtenerlos a partir de los parámetros de los átomos puros. Una de las reglas de mezclado más comunes son las reglas Lorentz-Berthelot [123, 124], dadas en la Sección 2.2 por las Ecuaciones 2.34 y 2.35.

Finalmente, solo considerando los potenciales electrostáticos y de Lennard-Jones, es posible determinar la contribución de interacciones no enlazantes como $u_{no-enlazante} = u^E + u^{LJ}$.

Modelo de interacción sistema-entorno

El modelo de interacción sistema-entorno de una simulación caracteriza las condiciones de contorno del sistema, indicando, tal como se ha establecido anteriormente, cómo las moléculas interactúan con el medio en que se encuentran. Si se busca simular estructuras que requieren de una baja cantidad de moléculas, tal como cristales, las fuerzas cohesivas entre estas suelen ser suficientes para mantener al sistema unido en el transcurso de la simulación. Este no es el caso en una simulación de fluidos, por lo que se utiliza un potencial externo representando un contenedor para el sistema, evitando así que las moléculas se dispersen de manera incontrolable, este potencial suele conocerse como caja de simulación [171].

En primera instancia, la utilización de una caja de simulación para analizar fluidos no resulta satisfactoria debido a la existencia de moléculas que se encontrarán cercanas a la superficie de esta, introduciendo el factor de una fuerza externa sobre estas y afectando las mediciones de las variables de interés. Este problema ha sido resuelto mediante el uso de condiciones periódicas de contorno (o PBC, por sus siglas en inglés), las cuales consisten en replicar la caja de simulación en todas direcciones para formar un arreglo infinito [18]. Tal como se observa en la representación de la

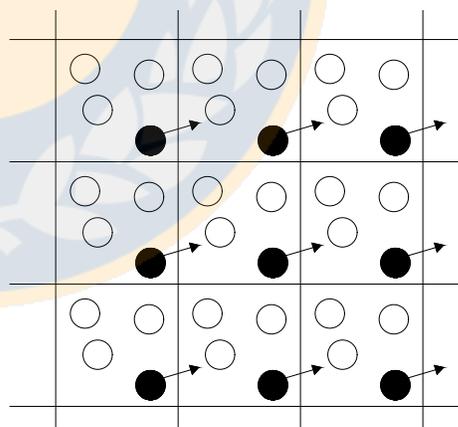


FIGURA 2.3: Representación bidimensional de las condiciones periódicas de contorno

Figura 2.3, a medida que una molécula se mueve en la caja original, ubicada al centro del arreglo, su imagen en cada caja replicada se mueve de manera exactamente igual. No se consideran fronteras entre estas cajas, por lo que si una molécula sale de una por una determinada cara, una de sus imágenes ingresa a través de la cara opuesta, manteniendo la densidad de moléculas en

todas las cajas. Este arreglo permite que no hayan moléculas en la superficie del contenedor, evitando influencias externas no deseadas a la vez que se utiliza un número relativamente reducido de partículas.

La efectividad de este método depende del potencial intermolecular utilizado y del fenómeno investigado. Para fluidos Lennard-Jones, el uso de una caja de simulación cuya menor arista sea seis veces el diámetro molecular de una de las partículas es suficiente para modelar un sistema sin influencias inherentes a la configuración periódica. La utilización de potenciales de largo rango, tal como al tratar con iones o moléculas dipolares, o de sistemas con menos de 100 partículas, requieren la definición de metodologías específicas debido a los efectos inducidos por las condiciones periódicas [18].

2.4.3. Tratamiento de interacciones no enlazantes

El aspecto que más tiempo suele consumir en cualquier simulación es el cómputo de los términos no enlazantes del campo de fuerza entre moléculas. Considerando que más del 90% del tiempo requerido por un código de simulación es utilizado en la evaluación de estos campos de fuerza [172], es requerido un apropiado tratamiento de estas interacciones con tal de obtener simulaciones optimizadas.

La definición de las PBC presentadas previamente debe ser considerada en el cómputo del potencial total de la simulación. Esto se debe a que, además de tenerse en cuenta las moléculas presentes en la caja original, deben considerarse en un principio las imágenes de estas en las subsecuentes réplicas de dicha caja, teniéndose así un infinito número de términos y con esto un problema imposible de tratar en la práctica. Esta problemática puede solucionarse mediante el truncamiento del potencial intermolecular, en donde existen tres caminos [19]: convención de mínima imagen, truncamiento simple y truncamiento y cambio.

En la convención de mínima imagen, se considera que la molécula estudiada solo interactúa con las imágenes periódicas más cercanas de las otras moléculas presentes en la simulación. Esta es principalmente utilizada en las simulaciones moleculares Monte Carlo y fue definida por primera vez por Metrópolis *et al.* [173]. Por su parte, el truncamiento simple de un potencial intermolecular u consiste en reemplazar dicho potencial por u^{tr} , dado por

$$u^{tr}(r) = \begin{cases} u(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.102)$$

donde r_c representa el denominado radio de corte. Este radio suele considerarse menor a la mitad del lado de menor longitud de la caja de simulación, logrando concordancia con la convención de mínima imagen. Este método también es recomendable para simulaciones por Monte Carlo, debido a la discontinuidad observada en el potencial truncado [19]. La tercera opción, el truncamiento y cambio del potencial, es el más recomendable para simulaciones por dinámica molecular, teniéndose un potencial continuo en todo su dominio, u^{tr-sh} , dado por

$$u^{tr-sh}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.103)$$

Estas técnicas en torno a un radio de corte permiten reducir ampliamente el tiempo de cómputo para el cálculo de las fuerzas presentes en el sistema. Sin embargo, el truncar el potencial hasta un determinado radio de corte ocasiona que una parte de este no se utilice en la caracterización de las interacciones intermoleculares, afectando los resultados a obtener. Esto puede observarse en la Figura 2.2, donde si bien el potencial se acerca asintóticamente a cero, existirá un determinado valor ignorado para este. En ciertos casos, la parte ignorada del potencial no posee un gran efecto en los cálculos, tal como en el caso del potencial Lennard-Jones. Para dicho potencial, el valor de $r_c = 2.5\sigma$ solo representa un 1.6 % de la profundidad de pozo, ϵ , no se observándose un gran efecto en la información ignorada mediante el truncamiento [18]. Aún considerando lo anterior, suele ser necesario aplicar correcciones de largo rango para recuperar la información perdida, permitiendo cálculos más acertados en variables como la energía total o la presión. Estas correcciones suelen basarse en una función de distribución de pares [18], la cual encuentra su definición en la mecánica estadística.

Un programa de simulación molecular, ya sea por dinámica molecular o por Monte Carlo, requiere evaluar la separación entre cada par de moléculas para determinar si estas se encuentran efectivamente a una distancia menor al radio de corte. El realizar esta operación puede resultar altamente costoso en sistemas grandes, por lo que se recurre a las denominadas listas de vecinos, útiles para ambos métodos de simulación y cuya implementación ha sido propuesta por Verlet en 1967 [174]. Esta consiste en mantener una lista de vecinos de cada molécula en base a un radio r_l definido para su posición, la cual se actualiza en intervalos. En cada intervalo, solo son analizadas las moléculas dentro de esta lista para el cálculo del potencial intermolecular, evitando así el análisis de todas las moléculas presentes en cada caso.

La definición de un radio de corte resulta útil en el tratamiento de interacciones de corto rango, que decaen a distancias relativamente cortas con respecto al tamaño de las moléculas de estudio. Sin embargo, debe también considerarse la existencia de las fuerzas de largo rango, principalmente en cuanto a interacciones electrostáticas. El lento decaimiento de estas fuerzas con la distancia, en comparación a las interacciones de corto rango, puede presentar variados inconvenientes en una simulación molecular. Esto se da en torno a la utilización de las PBC, debido a que el rango de interacción de las fuerzas de largo rango suele ser mayor a la mitad de cualquier dimensión de una caja de simulación, posibilitando la interacción de una molécula con sus replicas en cajas vecinas [18].

Una posible solución es la utilización de una caja de simulación con dimensiones suficientemente grandes para evitar dichos problemas, sin embargo, esto no resulta conveniente debido al aumento del tiempo de cómputo que esto conlleva. Una metodología ampliamente utilizada para el tratamiento de interacciones electrostáticas es la suma de Ewald [175]. Esta se basa en considerar las interacciones de cierta carga con todas las otras cargas presentes, tanto en la caja de simulación central como en cajas contiguas. En este método, se asume que cada punto de carga se encuentra rodeado de una distribución de carga de igual magnitud y de signo opuesto, considerándose dicha distribución como una distribución gaussiana. Posteriormente, se agrega una distribución de carga con la misma forma a la anterior y con el mismo signo que la carga original, con el objetivo de neutralizar los efectos de la primera distribución. Este procedimiento de adición se realiza en el espacio recíproco, sumando así la transformada de Fourier de la segunda distribución. Existen

numerosos métodos basados en la suma de Ewald, pudiendo considerarse el método de malla de partículas de Ewald [176] y el método de malla de partículas flexibles de Ewald [177].

Ya analizados los diferentes modelos que rigen las interacciones presentes en un sistema simulado, puede estudiarse la aplicación de estos en las metodologías de simulación molecular. Dado que se busca trabajar con la simulación por dinámica molecular, es conveniente exponer los diferentes conceptos que se presentan en esta.

2.4.4. Conceptos de dinámica molecular

La dinámica molecular consiste en determinar las características de equilibrio y transporte de un sistema clásico de varios cuerpos, es decir, un sistema cuyas partículas constituyentes obedecen las leyes de la mecánica clásica. De esta forma, la premisa fundamental de la dinámica molecular consiste en caracterizar un sistema a través del cálculo de la dinámica dada por cada partícula, teniendo así un método determinístico, en donde el estado del sistema en cualquier tiempo futuro puede ser predicho por el estado actual.

Para obtener las propiedades físicas de un sistema caracterizado por un problema de múltiples cuerpos, es necesario computar las diferentes funciones de partición generadas según el caso estudiado, pudiendo posteriormente determinarse las características de dicho problema. La existencia de una gran cantidad de partículas, junto con interacciones no lineales, hacen de esta una tarea imposible de resolver solo utilizando técnicas analíticas [151]. La dinámica molecular consiste en emplear aproximaciones numéricas para caracterizar el sistema deseado, aproximaciones numéricas generadas en torno a resolver ecuaciones de movimiento para cada una de las partículas presentes.

En una simulación por dinámica molecular, deben plantearse las ecuaciones de movimiento e integrarlas según un paso de tiempo definido, junto con esto, debe considerarse la configuración del sistema y las variables termodinámicas presentes, optimizando además el coste computacional.

Ecuaciones de movimiento y su integración

La base de una simulación por dinámica molecular reside en integrar las ecuaciones de movimiento definidas para las moléculas a través de intervalos de tiempo, por lo que el primer paso a realizar en este procedimiento es plantear dichas ecuaciones. Considerando un sistema simple en donde los átomos son representados como puntos de masa, es posible obtener una ecuación que modela la dinámica de cada uno de estos utilizando la segunda ley de Newton, dada por

$$w_i \frac{d^2 \underline{r}_i}{dt^2} = \underline{f}_i, \quad (2.104)$$

donde w_i representa la masa del i -ésimo átomo, \underline{r}_i su vector posición y \underline{f}_i el vector de fuerza ejercido sobre este. Dado que el campo de fuerza a través del cual interactúan los átomos ha sido definido anteriormente en la Ecuación 2.95, la fuerza ejercida sobre cada uno de estos puede ser obtenida mediante la relación

$$\underline{f}_i = -\nabla_{\underline{r}_i} u(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N). \quad (2.105)$$

El campo de fuerza presentado depende únicamente de la posición de los átomos del sistema, por lo que la determinación de su gradiente se realiza solo en las coordenadas espaciales de cada átomo. Se ha utilizado el subíndice \underline{r}_i para indicar que la derivación se realiza solo con respecto a la posición del i -ésimo átomo. Así, la ecuación que modela la dinámica de cada cuerpo en el sistema será

$$w_i \frac{d^2 \underline{r}_i}{dt^2} = -\nabla_{\underline{r}_i} u(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N). \quad (2.106)$$

La Ecuación 2.106 plantea el comportamiento dinámico básico del sistema a simular. Esto permite que sus sucesivas configuraciones atómicas puedan obtenerse integrando las ecuaciones de movimiento a lo largo del tiempo, pudiendo determinarse el estado del sistema en cualquier momento dado. El problema generado consiste en resolver esta ecuación a partir de un conjunto de valores iniciales establecidos y, dada su extensión en la resolución, se recurre a soluciones numéricas.

Han sido diseñados numerosos algoritmos para la integración de la Ecuación 2.106. En general, se prefiere el uso de algoritmos que posean precisión para largos pasos de tiempo, permitiendo una menor cantidad de evaluaciones de interacciones por unidad de tiempo de la simulación, y simples de programar y aplicar. Bajo estas consideraciones, el algoritmo de Verlet resulta ser uno de los más utilizados [18, 19]. Este algoritmo recae en la categoría de algoritmos basados en la aproximación de diferencias finitas, en las cuales se reemplazan los diferenciales de posición y tiempo por diferencias finitas, o pasos, en estas variables. Esta idea se fundamenta en expansiones en serie de Taylor alrededor de los puntos $t - \delta t$ y $t + \delta t$ estudiados, obteniéndose aproximaciones en la vecindad de estos, dadas por

$$\underline{r}_i(t - \delta t) \approx \underline{r}_i(t) - \underline{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \underline{a}_i(t) \delta t^2, \quad (2.107)$$

$$\underline{r}_i(t + \delta t) \approx \underline{r}_i(t) + \underline{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \underline{a}_i(t) \delta t^2, \quad (2.108)$$

donde \underline{v}_i corresponde a la velocidad del átomo i (la primera derivada de su posición con respecto al tiempo) y \underline{a}_i a la aceleración de este (la segunda derivada de su posición con respecto al tiempo). De esta forma, puede obtenerse la posición del átomo i en el tiempo $t + \delta t$ sin depender de la velocidad mediante la suma de las Ecuaciones 2.107 y 2.108, obteniendo

$$\underline{r}_i(t + \delta t) = 2\underline{r}_i(t) - \underline{r}_i(t - \delta t) + \frac{f_i(t)}{w_i} \delta t^2, \quad (2.109)$$

donde la aceleración, $\underline{a}_i(t)$, ha sido expresada según se ha establecido en la Ecuación 2.104. Así, en cada paso se computan las interacciones presentes para obtener la fuerza neta ejercida sobre el átomo. Cabe destacar que esta fuerza se asume constante durante cada paso de tiempo. A su vez, la velocidad del átomo estudiado es obtenida a partir de la diferencia de las Ecuaciones 2.107 y 2.108, teniéndose que

$$\underline{v}_i(t) = \frac{\underline{r}_i(t + \delta t) - \underline{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (2.110)$$

Las expresiones dadas por las Ecuaciones 2.109 y 2.110 poseen errores del orden de δt^4 y δt^2 , respectivamente. El algoritmo de Verlet suele presentar la desventaja de un tratamiento poco práctico

en el cálculo de la velocidad, pudiendo inducir a imprecisiones numéricas. Uno de los algoritmos más simples que suelen servir como alternativa al algoritmo de Verlet es el algoritmo leap-frog o de medio paso [178], el cual presenta las relaciones

$$\underline{v}_i \left(t + \frac{\delta t}{2} \right) = \underline{v}_i \left(t - \frac{\delta t}{2} \right) + \underline{a}_i(t) \delta t, \quad (2.111)$$

$$\underline{r}_i(t + \delta t) = \underline{r}_i(t) + \underline{v}_i \left(t + \frac{\delta t}{2} \right) \delta t. \quad (2.112)$$

Este algoritmo almacena las posiciones $\underline{r}_i(t)$ y aceleraciones $\underline{a}_i(t)$ junto con velocidades a la mitad del paso de integración, $\underline{v}_i(t - \delta t/2)$. Se implementa en primer lugar la Ecuación 2.111 para determinar la velocidad $\underline{v}_i(t + \delta t/2)$ y así utilizarla en la Ecuación 2.112. Este método resulta algebraicamente equivalente al algoritmo de Verlet, obteniéndose además una mayor precisión computacional debido a que no se realiza la diferencia entre grandes cantidades para obtener una pequeña. Sin embargo, puede verse que las velocidades obtenidas no se encuentran definidas al mismo tiempo que las posiciones, imposibilitando el cálculo de energía total únicamente mediante este algoritmo. Dado lo anterior, suele preferirse aún el algoritmo de Verlet en cuanto al manejo de las velocidades [19].

En un sistema conformado por moléculas poliatómicas, la existencia de enlaces entre los átomos de estas hace necesario contar con consideraciones adicionales. Este problema ha sido tratado mediante la definición de las denominadas restricciones de enlace, en las cuales se reemplaza la vibración de alta frecuencia de estos por restricciones de un enlace rígido de longitud constante, pudiendo también restringirse el ángulo que este forma con respecto a las moléculas. Considerando dichas restricciones, se han desarrollado diversos algoritmos encargados de la integración de las ecuaciones de movimiento. Uno ampliamente utilizado es el algoritmo SHAKE [179], el cual se basa en establecer l restricciones holonómicas σ_k^{SHAKE} (solo dependientes de las posiciones de las partículas), tal que

$$\sigma_k^{SHAKE}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = 0, \quad k = \{1, \dots, l\}. \quad (2.113)$$

La fuerza total que actúa sobre el átomo i puede dividirse en dos contribuciones, la fuerza \underline{f}_i dada por el potencial total mediante la Ecuación 2.105 y la fuerza \underline{g}_i proveniente de todas las restricciones σ_k^{SHAKE} relacionadas con este, dada por

$$\underline{g}_i = - \sum_{k=1}^l \lambda_k^{SHAKE}(t) \nabla_{\underline{r}_i} \sigma_k^{SHAKE} \quad (2.114)$$

donde λ_k^{SHAKE} corresponde al k -ésimo multiplicador de Lagrange utilizado en este algoritmo, dependiente del tiempo. Al resolver las ecuaciones de movimiento considerando este enfoque lagrangiano, las restricciones impuestas han demostrado solo cumplirse al tiempo inicial, para posteriormente exhibir un error acumulativo que desvía cada vez más los valores de, en este caso, la longitud del enlace [179]. Bajo esta consideración, el algoritmo SHAKE desarrolla una parametrización en torno a una variable γ^{SHAKE} , tal que las restricciones impuestas se cumplan perfectamente en cada paso de integración.

Otro algoritmo utilizado ampliamente ha sido el desarrollado posteriormente por Hess *et al.* [180], conocido como LINCS. Este algoritmo reinicia los enlaces a sus longitudes impuestas después de cada paso de integración no restringido, utilizando un enfoque matricial generalizado en la resolución de las ecuaciones. El algoritmo LINCS ha demostrado ser cuatro veces más rápido que SHAKE, con la desventaja de que solo puede restringir longitudes de enlace y ángulos aislados de estos [181].

Configuración inicial

El primer paso para iniciar un experimento de simulación molecular consiste en establecer una configuración inicial para el sistema. En el caso de las simulaciones por dinámica molecular, esta debe incluir los valores iniciales de las posiciones y orientaciones. Luego, deben aplicarse los algoritmos de integración anteriormente definidos, incluyendo las velocidades lineales y angulares iniciales para las moléculas [18]. El método más simple para definir una configuración inicial en un sistema consiste en insertar moléculas aleatoriamente en la caja de simulación. Sin embargo, esta metodología resulta poco práctica ante la posibilidad de que se produzcan superposiciones entre estas, generando, producto de los potenciales intermoleculares, grandes fuerzas dentro del sistema y dificultando la integración de las ecuaciones de movimiento.

De esta forma, es un procedimiento estándar en la simulación de fluidos el establecer una configuración inicial en un estado similar al deseado, eligiendo una configuración capaz de cambiar rápidamente su estructura. Esto puede lograrse al iniciar con un enrejado (o lattice) de moléculas. Una de las configuraciones lattice que puede lograr esto son los sistemas cristalinos cúbicos, los cuales han sido las configuraciones iniciales de numerosas simulaciones de fluidos, principalmente la configuración FCC (o Face-Centered Cubic). Esta consiste en ubicar las partículas estudiadas en las aristas de un cubo definido por coordenadas cartesianas, adicionalmente, se añaden partículas en el centro de cada cara de este. Lo anterior asegura una distancia mínima entre dichas partículas, evitando así grandes fuerzas actuando en la simulación. La estructura debe ser elegida tal que esta posea la densidad del sistema buscado. Este procedimiento resulta efectivo para la simulación de moléculas simples, sin embargo, ante sistemas de mayor complejidad es necesario considerar diversos factores dependiendo del caso, tal como orientaciones de las moléculas [18].

Controladores de la simulación: barostatos y termostatos

Tal como se ha expuesto en la Sección 2.4.1, los colectivos termodinámicos permiten caracterizar sistemas microscópicos mediante la elección de variables termodinámicas de interés. Estas variables pueden considerarse como parámetros de control, que especifican las condiciones a las que se realiza el experimento [182]. De esta forma, la relación de dichos colectivos con las técnicas de dinámica molecular se establece por medio de los denominados controladores de simulación, siendo los principales los barostatos y termostatos. La aplicación de los diferentes colectivos en la simulación molecular se resume como:

- **Colectivo microcanónico (NVE):** En el caso de las simulaciones por dinámica molecular, este es el colectivo que se define por defecto al no incluir tratamientos adicionales a los de las ecuaciones de movimiento. Adicionalmente, otra variable que se conserva en este tipo de

simulaciones es el momentum, \underline{p} , consiguiendo un colectivo ligeramente diferente al microcanónico [19].

- **Colectivo canónico (NVT):** En este caso, la condición de temperatura constante ocasiona fluctuaciones en la energía del sistema, haciendo necesario mecanismos para introducir estas últimas y lograr este colectivo [183].
- **Colectivo macrocanónico o gran canónico (μVT):** Dado que en este caso se considera el potencial químico, μ , el para el sistema simulado se dificulta [184]. Esto puesto que su variación se asocia a sistemas abiertos, en donde el número de partículas no se conserva. En dinámica molecular, es posible modelar este colectivo mediante una reformulación del hamiltoniano del sistema [185].
- **Colectivo isobárico-isotérmico (NPT):** Similarmente al colectivo canónico, ocurren fluctuaciones de energía del sistema, con la adición de fluctuaciones en su entalpía. Han sido desarrollados métodos tanto estocásticos [183] como determinísticos [186] para afrontar esta situación.

Inicialmente, los algoritmos de integración de las ecuaciones de movimiento se han desarrollado en el colectivo microcanónico. Sin embargo, dependiendo del experimento a realizar, puede ser conveniente utilizar colectivos diferentes a este. Ciertas aplicaciones pueden requerir el uso de temperatura o presión constante, pudiendo utilizar los colectivos *NVT* y *NPT*, respectivamente. Al trabajar en un colectivo diferente al *NVE*, es necesario modificar las ecuaciones de movimiento integradas, lo cual puede lograrse trabajando con un enfoque en el lagrangiano o del hamiltoniano del sistema. Dentro de esta premisa, surgen los denominados termostatos y barostatos. Algunos de los termostatos más utilizados son:

- **Termostato de Nosé-Hoover**

Una primera definición para este termostato fue realizada por Nosé [187], sin embargo, es estándar utilizar la versión posteriormente modificada por Hoover [188]. La formulación de este algoritmo se basa en el uso de un lagrangiano extendido para el sistema, lo cual permite la realización de simulaciones sujetas a una restricción (temperatura constante para este caso). Bajo esta formulación, las ecuaciones de movimiento para las moléculas son reemplazadas por

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \frac{f_i}{w_i} - \frac{p_{\xi,T}(t)}{Q_\xi} \frac{dr_i}{dt} \quad (2.115)$$

Este cambio en la dinámica del sistema se ha obtenido introduciendo un coeficiente de fricción termodinámico, ξ_T , y un parámetro de masa efectiva asociada al baño térmico, Q_ξ , el cual determina la fuerza del acoplamiento para la restricción de temperatura constante. El coeficiente ξ_T es una cantidad dinámica con su propio momentum, $p_{\xi,T}$, y dinámica modelada por una ecuación diferencial ordinaria de primer orden dada por

$$\frac{dp_{\xi,T}(t)}{dt} = (T - T_0) \quad (2.116)$$

donde T_0 corresponde a la temperatura de referencia. La implementación de este termostato no resulta en la conservación de la energía del sistema, si no en la del Hamiltoniano aumentado de Nosé, $H_{Nosé}$, dado por [187]

$$H_{Nosé} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i \cdot p_i}{2w_i} + u(r^N) + \frac{p_{\xi,T}^2}{2Q_{\xi}} + N_f k_B T_{\xi T}, \quad (2.117)$$

donde N_f es el número de grados de libertad.

■ Termostato de Berendsen

El termostato de Berendsen [189, 190] simula la transferencia de calor entre el sistema y un baño térmico externo a temperatura constante T_0 , transferencia dada por una cinética de primer orden. Lo anterior resulta en que la temperatura del sistema varíe según la relación

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T}, \quad (2.118)$$

donde τ_T es la constante de tiempo que permite caracterizar el tiempo de acoplamiento de la condición de temperatura constante. Este algoritmo posee la ventaja de controlar la influencia del baño térmico en la dinámica del sistema a través del parámetro τ_T . Para valores bajos de este se obtiene una lenta variación en T en conjunto con una baja influencia del termostato en la dinámica del sistema, el caso contrario sucede al utilizarse un alto valor de τ_T . Adicionalmente, este termostato realiza un escalamiento de las velocidades a cada paso de integración. De esta forma, del paso j al $j + 1$ se plantea:

$$v_{j+1} = \lambda_T v_j. \quad (2.119)$$

El factor de escalamiento, λ_T , se define como

$$\lambda_T = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (2.120)$$

donde Δt es el paso de tiempo de integración. Considerando las definiciones dadas dentro del algoritmo del termostato de Berendsen, se presenta la dificultad de que este no se encuentra asociado a un colectivo termodinámico en especial, pues no conserva una variable termodinámica específica, induciendo a errores que aumentan a medida que el sistema simulado posee menos moléculas [181].

■ Termostato por reescalamiento de velocidades

A partir de las dificultades presentadas en la implementación del termostato de Berendsen, Bussi *et al.* [191] han planteado el termostato de reescalamiento de velocidades, el cual permite realizar simulaciones por dinámica molecular en el colectivo NVT . Esta metodología utiliza fundamentos determinísticos, análogos a los utilizados por Berendsen, complementados con un factor estocástico. De esta manera, se modela la variación diferencial para la energía cinética del sistema como

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \sqrt{\frac{K K_0}{N_f}} \frac{dW_{\xi}}{\sqrt{\tau_T}}, \quad (2.121)$$

donde \mathcal{K}_0 representa la energía cinética a la temperatura objetivo y dW_ξ el diferencial que representa el término estocástico del modelo. Puede verse que en el caso en que $dW = 0$, la Ecuación 2.121 arroja la definición del termostato de Berendsen.

En cuanto a barostatos, el primer método de presión constante fue propuesto por Andersen [183]. En este, se permiten fluctuaciones del volumen del sistema, determinándose su valor promedio según un balance entre el estrés interno y la presión externa de referencia. Este barostato ocasiona que el sistema se aproxime al colectivo isobárico-isentálpico (HPN). Entre los algoritmos más aplicados en el uso de barostatos pueden encontrarse:

■ **Barostato de Parrinello-Rahman**

En el estudio de cristales expuestos a efectos de estrés, Parrinello y Rahman [192] definieron una reformulación lagrangiana para el sistema de interés. Los autores establecieron un algoritmo más robusto que el desarrollado por Andersen [183], posibilitando cambiar tanto el volumen como la forma de la caja de simulación. Esto se establece en torno a la aplicación sobre el sistema una presión hidrostática constante. De esta forma, la variación en la matriz que contiene los vectores representantes de la caja de simulación, \underline{b} , puede describirse como [193]

$$\frac{d^2 \underline{b}}{dt^2} = V \underline{W}_{PR}^{-1} (\underline{b}')^{-1} (P - P_0), \quad (2.122)$$

siendo P_0 la presión de referencia y \underline{W}_{PR} la matriz que determina la intensidad del control de presión, cuyos elementos están dados por

$$\left(\underline{W}_{PR}^{-1} \right)_{ij} = \frac{4\pi^2 K_{T,ij}}{3\tau_p^2 L_{max}}, \quad (2.123)$$

donde K_T representa la compresibilidad isotérmica del fluido, τ_p la constante de tiempo del barostato y L_{max} la mayor longitud de la caja de simulación. Por su parte, las ecuaciones de movimiento son modificadas tal que

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{f_i}{w_i} - \left(\underline{b}^{-1} \left(\underline{b} \frac{d\underline{b}'}{dt} + \frac{d\underline{b}}{dt} \underline{b}' \right) (\underline{b}')^{-1} \right) \underline{b}^{-1}. \quad (2.124)$$

■ **Barostato de Berendsen**

El fundamento de este algoritmo se basa en simular, en torno al sistema, un baño de presión. Se añade un término extra a las ecuaciones de movimiento, tal que [189]

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p}. \quad (2.125)$$

En este caso, se define un reescalamiento proporcional de velocidad de las partículas y volumen del sistema a cada paso de integración, Δt . Ambas variables son reescaladas por un factor λ_p , dado por

$$\lambda_p = 1 - \frac{K_T \Delta t}{3\tau_p} (P_0 - P). \quad (2.126)$$

Este valor puede ser computado de manera aproximada, dado que solo afecta la precisión de valores no críticos de τ_p , no teniendo efectos en la dinámica molecular del sistema. Al igual que en el caso de su termostato, el barostato de Berendsen no genera exactamente un colectivo isobárico. De esta manera, utilizar tanto el barostato como termostato de Berendsen para lograr el colectivo *NPT* puede generar errores de aproximación, principalmente en sistemas pequeños.

- **Barostato de Martyna *et al.***

Con tal de generar simulaciones en el colectivo *NPT*, Martyna *et al.* [194] han propuesto tres diferentes métodos: dilatación uniforme, flexibilidad total de la caja de simulación y un esquema híbrido. La dilatación uniforme, que consta de mayor interés para este caso, se basa en una modificación de las ecuaciones de movimiento propuestas por Hoover [188]. En esta, se propone reemplazar dichas ecuaciones por

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{w_i} + \frac{p_{\xi,P}}{W_{\xi}} r_i, \quad (2.127)$$

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{f_i}{w_i} - \left(1 + \frac{n_d}{N_f}\right) \frac{p_{\xi,P}}{W_{\xi}} p_i - \frac{p_{\xi,T}}{Q_{\xi}} p_i, \quad (2.128)$$

donde $p_{\xi,P}$ y $p_{\xi,T}$ representan los momentum asociados al control de presión y temperatura, respectivamente y n_d es el número de dimensiones del sistema. Adicionalmente, puede observarse la inclusión de un término estocástico, W_{ξ} , para el control de presión y de un parámetro asociado al baño término, Q_{ξ} . En este caso, el volumen del sistema varía según

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV p_{\xi,P}}{W_{\xi}}. \quad (2.129)$$

La utilización de esta modificación permite generar el colectivo *NPT* en un rango más amplio de condiciones, con respecto al algoritmo implementado por Hoover [188]. Por su parte, mayor información acerca de los métodos de flexibilidad total de la caja de simulación y de esquema híbrido pueden ser encontrados en el trabajo original.

Capítulo 3

Propiedades interfaciales de mezclas refrigerantes en condición azeotrópica

Se han investigado las propiedades interfaciales y de equilibrio líquido-vapor para diferentes mezclas de gases fluorados refrigerantes. Se ha planteado la SAFT-VR Mie EoS, en conjunto con la DGT y simulaciones moleculares por dinámica molecular bajo el mismo potencial molecular. Adicionalmente, se ha utilizado el concepto mecánico binodal para caracterizar fluidos puros hipotéticos con una configuración termodinámica análoga a las mezclas en condición azeotrópica. Esta metodología ha demostrado una gran utilidad en el análisis de las mezclas de interés, posibilitando una caracterización simplificada para estas. Por su parte, una comparativa entre las condiciones azeotrópicas y azeotrópicas ha demostrado que ambos fenómenos no se desarrollan a iguales concentraciones para el caso analizado. La azeotropía ha demostrado una clara relación con cambios en el perfil de densidad para el R-290, teniéndose un fenómeno de enriquecimiento interfacial asociado al reordenamiento de estas moléculas.

3.1. Introducción

El desarrollo de refrigerantes de cuarta generación constituye un caso de interés para la industria actual. Este esfuerzo por progreso puede remontarse hasta el trabajo publicado por Molina y Rowland [195], en donde el uso de refrigerantes de tercera generación, *i.e.* clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclofluorocarbonos (HCFCs), fue puesto en duda por su incidencia sobre la destrucción catalizada de la capa de ozono. Este suceso motivó a numerosos gobiernos a firmar el Protocolo de Montreal [196], planteando así el reemplazo de los CFCs por HCFCs y, a largo plazo, de estos últimos por hidrofluorocarbonos (HFCs). Posteriormente, la preocupación en torno al uso de refrigerantes cambió su foco hacia el calentamiento global. En este ámbito, resulta de especial interés el índice de potencial de calentamiento global (o GWP, por sus siglas en inglés) medido para diferentes HFCs. Esto ha sido afrontado por numerosas medidas en el mundo, prohibiendo y controlando el uso de refrigerantes según sus características nocivas para el medio ambiente [197, 198]. Para el caso de los HFCs, pueden destacarse la aplicación de impuestos a su uso en países escandinavos [198] y el Protocolo de Kyoto [199], en el cual se proporcionan cantidades máximas a emitir para dichos compuestos, en adición a otros gases de efecto invernadero.

Por el lado de la ingeniería química, surge la posibilidad de optimizar sistemas de refrigeración mediante el estudio de las propiedades de estos compuestos. En este ámbito, las propiedades de equilibrio de fases resultan clave en el modelado termodinámico cuando ocurren cambios de fase, tal como en el caso de la aplicación de refrigerantes. Puede realizarse una diferenciación física de tipos de refrigerantes, según si estos presentan o no azeotropía. Las mezclas zeotrópicas, que no presentan dicho fenómeno, permiten mejorar el coeficiente de rendimiento (o COP, por sus siglas en inglés) de los ciclos de refrigeración gracias a su capacidad de cambiar de fase de manera no isotérmica [200]. Adicionalmente, este tipo de refrigerantes resulta útil en bombas de calor y sistemas de refrigeración, pues su comportamiento termodinámico, cercano al ideal, asegura diferencias de temperatura relativamente constantes con el fluido de transferencia de calor. Así, en comparación con refrigerantes puros, se obtiene una menor razón de presiones entre las diferentes etapas del sistema, ahorrando energía [201]. Sin embargo, se ha encontrado experimentalmente una gran disminución, en comparación a los componentes puros, del coeficiente de transferencia de calor para numerosas mezclas zeotrópicas binarias [202]. Adicionalmente, estas mezclas pueden sufrir de problemas de fraccionamiento si se presenta una fuga en el sistema. Estas características pueden ser resueltas mediante el uso de refrigerantes en estado azeotrópico, dado su comportamiento similar al de una sustancia pura [27]. Este comportamiento le otorga a la mezcla la posibilidad de evaporarse y condensar sin cambiar la concentración en sus diferentes fases, evitando así la separación de sus componentes. Adicionalmente, una mezcla azeotrópica elegida correctamente alcanza, a una presión de operación dada, temperaturas de saturación más bajas que las de sus respectivos componentes puros, lo cual resulta útil en sistemas de refrigeración de bajas temperaturas. Al mismo tiempo, la mezcla de compuestos puede mitigar características negativas de algunos de estos, tal como la inflamabilidad del R-125a [203].

Junto con la azeotropía, la aneotropía puede resultar interesante en el estudio de refrigerantes. Esto se debe a que la tensión superficial afecta el coeficiente de transferencia de calor en las etapas de vaporización y condensación [204, 205]. Ante una ebullición del fluido, se ha establecido que una disminución de la tensión puede fomentar el crecimiento de burbujas de vapor, y con ello aumentar así el calor transferido [4, 5]. Dado esto, la confección de mezclas refrigerantes puede ser realizada mediante la caracterización de valores mínimos de tensión interfacial en relación a los componentes puros. Adicionalmente, un conocimiento más detallado de la tensión interfacial, junto con su comportamiento no ideal ante la ocurrencia de aneotropía, puede permitir posteriores análisis en cuanto a las interacciones moleculares que relacionan las propiedades interfaciales [31].

En la determinación de propiedades termodinámicas para refrigerantes, los modelos cúbicos como la PR EoS representan modelos con una remarcable simplicidad [206, 207]. Sin embargo, dado que dichos modelos se basan en parámetros empíricos con un sentido físico limitado, su capacidad de modelado molecular se ve reducida. En este ámbito, las ecuaciones moleculares muestran resultados prometedores en cuanto a la predicción de azeotropía [208-210] y aneotropía [37, 210]. Un ejemplo de esto es en la caracterización de la mezcla zeotrópica de R-32 y R-1234yf, realizada por Fouad y Vega [37] mediante la Polar PC-SAFT EoS en conjunto con la DGT. Los resultados obtenidos han indicado que dicho sistema desarrolla aneotropía, soportando así la idea de que las concentraciones azeotrópicas y aneotrópicas no se encuentran necesariamente relacionadas. Otra ecuación que resulta de interés es la SAFT-VR Mie EoS [126]. Esta posee el aspecto de único de poder transferir directamente los parámetros utilizados en el modelado de compuestos puros y

mezclas a simulaciones moleculares, posibilitando la realización de esta sin modificaciones adicionales [211]. Lo anterior asegura una gran concordancia al analizar sistemas por diferentes métodos de modelado molecular.

En esta tesis, se han seleccionado cinco diferentes mezclas de refrigerantes, compuestas por hidrofluorocarbonos (R-32, R-125, R-134a, R-143a y R-152a) y R-290 como el representante alcano. Entre dichos componentes, el R-32 goza de un especial interés dado su bajo índice GWP y su potencial superior como refrigerante [212]. El análisis de estas mezclas ha sido realizado mediante simulación molecular por dinámica molecular, junto con la SAFT-VR Mie EoS. El concepto de curva mecánica binodal ha sido usado para caracterizar la azeotropía que cada sistema muestra desarrollar, permitiendo definiciones simplificadas según parámetros moleculares para pseudofluidos puros. Adicionalmente, la utilización de un pseudofluido que reproduzca la condición azeotrópica de las mezclas permite la caracterización exacta del estado azeotrópico. Esto ofrece un marco útil para estudiar dicho fenómeno.

3.2. Modelado molecular

Las cinco mezclas azeotrópicas de refrigerantes estudiadas, compuestas por R-32, R-125, R-134a, R-143a, R-152a y R-290, han sido modeladas mediante la SAFT-VR Mie EoS, expuesta en la Sección 2.2.2, junto con simulaciones moleculares por dinámica molecular. Adicionalmente, se ha aplicado la DGT, expuesta en la Sección 2.3, para la obtención de propiedades interfaciales.

3.2.1. Modelado según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT

Se ha implementado la extensión a mezclas de la SAFT-VR Mie EoS, presentada en el Apéndice A, para los sistemas a estudiar. De esta forma, ha sido necesario definir los parámetros moleculares correspondientes a dicha EoS, *i.e.*, el número de segmentos por cadena, m , el diámetro de colisión, σ , la energía de dispersión, ϵ , y los parámetros atractivo, λ_{ar} y repulsivo, λ_{rr} , del potencial. Los HFCs analizados cuentan con un átomo electronegativo, *i.e.*, flúor, por lo que pueden presentar el fenómeno de asociación inducido. Sin embargo, las moléculas analizadas no cuentan con átomos de hidrógeno unidos a un átomo electronegativo, por lo que la ocurrencia de puentes de hidrógeno, y con esto la asociación intermolecular, no ha sido considerada. Adicionalmente, la inclusión de parámetros asociativos en hidrofluorocarbonos no suele demostrar una mejoría en la precisión de modelos de ecuación de estado [213, 214]. Dado esto, no se ha requerido de los parámetros característicos de dicho fenómeno (ϵ_{AB} y κ_{AB}). Los parámetros moleculares a utilizar han sido obtenidos según el principio de estados correspondientes propuesto por Mejía *et. al.* [215], el cual se basa en moléculas modeladas por el potencial Mie. Se han utilizado valores previamente calculados para compuestos halocarbonados [214], lo cual ha demostrado entregar buenas predicciones de equilibrio de fases a presiones inferiores a la presión crítica.

Para el estudio de las mezclas binarias, se han utilizado los parámetros moleculares cruzados dados en las Ecuaciones A.3, A.4 y A.5. En este ámbito, se ha utilizado un valor universal de $k_{12} = 0.078$. Este valor se ha ajustado previamente para reproducir el punto crítico superior (o

UCEP, por sus siglas en inglés) presente en la mezcla de R-125 y R-600 [216] y, luego, ha sido transferido a las mezclas de interés para este trabajo. Lo anterior mejora la exactitud en la predicción de azeotropía, tal como han discutido por Fouad y Vega [35] y McCabe *et al.* [217].

Se ha utilizado la teoría del gradiente de densidad para tratar las propiedades interfaciales. Para esto, se ha recurrido al paquete de programas SGTPy [211]. Este se encuentra implementado para la SAFT-VR Mie EoS utilizada, ante lo cual solo se requiere de los parámetros moleculares. Con tal de obtener un modelo predictivo, se ha utilizado un valor de $\beta_{12} = 0$ en el cálculo de c_{12} . A partir de este valor de β_{12} , las ecuaciones dadas por la DGT han sido resueltas según el algoritmo propuesto por Liang *et al.* [147]. Finalmente, los parámetros de influencia de cada componente puro han sido calculados mediante la Ecuación 2.88, lo cual permite una caracterización basada, nuevamente, en el potencial de interacción utilizado. Los parámetros obtenidos para cada refrigerante, tanto para la EoS como para la DGT, se presentan en la Tabla 3.1. Puede destacarse que la longitud de cadena se considera como $m = 2$ para todas las moléculas estudiadas. Esto se relaciona con una pérdida de precisión de la SAFT-VR Mie EoS al utilizar longitudes diferentes a este valor para haloalcanos [214].

TABLA 3.1: Parámetros moleculares de la SAFT-VR Mie EoS para los refrigerantes analizados, junto con sus respectivos parámetros de influencia.

Refrigerante	Nomenclatura IUPAC	m	λ_r	λ_a	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	$c \cdot 10^{20}$ [J · m ⁵ /mol ²]
R-290	n-propano	2.0	11.816	6.0	3.6531	205.575	11.9877
R-32	difluorometano	2.0	17.677	6.0	3.0655	249.779	3.7893
R-125	pentafluoroetano	2.0	19.755	6.0	3.7421	254.231	9.4128
R-134a	1,1,1,2-tetrafluoroetano	2.0	21.627	6.0	3.6784	291.358	9.1464
R-143a	1,1,1-trifluoroetano	2.0	16.671	6.0	3.6119	238.598	8.7198
R-152a	1,1-difluoroetano	2.0	17.537	6.0	3.5104	273.701	8.2407

En adición al marco SAFT-VR Mie EoS + DGT, se ha aplicado la simulación molecular por dinámica molecular en los sistemas de interés. Ante esto, se presentan las consideraciones aplicadas para esta técnica.

3.2.2. Detalles de simulación

Las moléculas han sido definidas según un modelo *Coarse Grained* (CG), el cual considera que estas se componen por dos esferas tangencialmente unidas. En este ámbito, se ha planteado una longitud fija de enlace igual al diámetro de colisión, σ , para cada molécula. El potencial de interacción corresponde al potencial Mie, utilizando los mismos parámetros aplicados para la SAFT-VR Mie EoS y dados en la Tabla 3.1. Este potencial ha sido tabulado para su implementación en el paquete de software GROMACS [218-220], trabajando así las simulaciones de interés por dinámica molecular.

Para obtener sistemas en ELV, se han equilibrado independientemente las fases presentes a sus respectivas condiciones de temperatura, densidad y concentración. Dichas condiciones de interés

se encuentran dadas por diferentes temperaturas, asociadas a los cálculos por EoS, y a concentraciones relativas a la ocurrencia de azeotropía. Cada una de estas fases han sido desarrolladas en el colectivo *NVT*, permitiendo la obtención de las condiciones de temperatura y densidad deseadas. Posteriormente, estas cajas han sido unidas, generando así un sistema bifásico que es desarrollado en el mismo colectivo termodinámico. Esta estrategia resulta útil para el caso de estudio, debido a que se ha utilizado un modelo CG para todas las moléculas. Dicho modelo permite definir moléculas de cadenas relativamente cortas, facilitando la unión de ambas fases para la simulación de su interfase.

Se han utilizado seis concentraciones para cada mezcla estudiada, definiendo una de ellas en las cercanías del azeótropo según el caso. Dado el mayor interés en la mezcla de R-32 y R-290 [212], esta ha sido estudiada a tres diferentes temperaturas, *i.e.* para $T \in \{280, 290, 300\}$ K. Por su parte, el resto de mezclas binarias han sido estudiadas a $T = 290$ K. De esta manera, se han obtenido valores de concentración tanto mayores como menores a la fracción molar azeotrópica. Las condiciones de temperatura y concentración han sido evaluadas mediante la SAFT-VR Mie EoS, calculando los valores requeridos de densidad de vapor y líquido.

Las cajas de simulación se han definido con dimensiones $L_x = L_y = 6.01$ nm, con tal de obtener un valor constante de área interfacial, \mathcal{A} , a lo largo de la simulación. En cuanto al valor de L_z , este resulta variar dependiendo de la fracción molar y fase estudiada. El número de sitios a utilizar en la fase líquida ha sido escogido de manera que $L_z^L = 2L_x \approx 12$ nm, mientras que para la fase vapor ha sido tal que $L_z^V \approx 13$ nm. Considerando esto, se han estudiado más de 3000 moléculas para todas las fracciones molares. Las configuraciones iniciales para las cajas de líquido y vapor se presentan en la Tabla 3.2, señalándolas para cada valor de x_1 e y_1 .

El procedimiento para definir cada fase resulta ser igual en todos las simulaciones. Las moléculas han sido introducidas en sus respectivas cajas de simulación mediante el software packmol [221], formando una estructura FCC para estas y, así, asegurando configuraciones sin solapamiento. Obtenidas estas configuraciones iniciales, se procedió a trabajar la dinámica molecular de cada sistema, utilizándose el paquete de software GROMACS [218-220]. En primer lugar, se realizó una minimización de energía con tal de eliminar posibles regiones de alta energía potencial, causadas por cercanía entre moléculas. Esta minimización ha consistido en utilizar el algoritmo del descenso más pronunciado (o *steepest descent*), con una tolerancia de 250 kJ/mol/nm, a intervalos de 0.001 nm y con un máximo de 500000 pasos. Las listas de vecinos han sido actualizadas a cada paso de minimización, utilizando un método de enrejado simple y con un radio de corte de 2.55 nm. En cuanto al tratamiento de interacciones no enlazantes, se han utilizado radios de corte de 2.55 nm, para interacciones vdW. Cabe destacar que no se han considerado interacciones electrostáticas, dada la ausencia de fenómenos de asociación por puentes de hidrógeno en los sistemas. Finalmente, se han considerado PBC en todas las direcciones. Estas configuraciones son iguales tanto para las simulaciones de vapor como de líquido.

Una vez completadas las minimizaciones de energía, se ha procedido a dejar evolucionar cada sistema en el colectivo *NVT*. Se ha utilizado el algoritmo leap-frog [178], durante un tiempo de 1 ns y a pasos de 2 fs. Las listas de vecinos se han actualizado cada 5 pasos de integración, con un radio de corte de 2.55 nm. Este mismo valor de radio de corte se ha definido para las interacciones

vdW entre partículas. El control de temperatura ha sido realizado mediante el termostato Nosé-Hoover [188], con una constante de tiempo de 1 ps y ajustando la temperatura de referencia según el caso.

Mediante el procedimiento anterior, se obtienen dos cajas de simulación según cada concentración x_1 estudiada. Para construir el sistema bifásico buscado, se han unido las configuraciones obtenidas de ambas fases, ubicando la configuración de la fase líquida entre dos copias de la configuración de fase vapor a lo largo del eje z . Se ha realizado para este sistema bifásico una minimización de energía análoga a las realizadas para las fases independientes, para luego desarrollar el sistema en el conjunto NVT por un tiempo de 30 ns. Todas las configuraciones de simulación para este caso son iguales a las de las fases independientes.

Esta serie de simulaciones moleculares permite confeccionar cada sistema binario de estudio. A partir de estos, han sido obtenidas las propiedades interfaciales y de ELV. Se han utilizado los últimos 20 ns de cada simulación como tiempo de producción para la obtención de los datos de simulación buscados. El proceso ha consistido en dividir el tiempo de producción en veinte bloques de tiempo iguales de 1 ns, para los cuales las condiciones termodinámicas a analizar, *i.e.*, componentes del tensor de presión, son ponderadas. Estas propiedades son calculadas a intervalos de 20 ps en cada bloque, generándose así bloques con cien datos a considerar. El error estadístico es deducido de $\bar{\sigma}/\sqrt{M_B}$, siendo $\bar{\sigma}$ la varianza del promedio de los bloques y $M_B = 20$ el número de bloques. De esta manera, la tensión interfacial puede ser obtenida según la ruta mecánica [222] dada por

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(\langle P_{zz} \rangle - \frac{\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle}{2} \right), \quad (3.1)$$

donde el factor de 1/2 se utiliza debido a la formación de dos interfases para las simulaciones obtenidas y $\langle P_{ii} \rangle$ representa el promedio del componente P_{ii} del tensor de presión, calculado durante el proceso de producción. En este ámbito, la presión de saturación para cada sistema ha sido calculada como $\langle P_{zz} \rangle$, en consistencia con las simulaciones realizadas. En cuanto al tratamiento de la densidad, esta ha sido modelada en la interfase según un ajuste a un perfil hiperbólico, dado por

$$\rho(z) = \frac{\rho^L + \rho^V}{2} - \frac{\rho^L - \rho^V}{2} \tanh \left(\frac{\alpha_{IF}(z - z_0)}{d_{IF}} \right), \quad (3.2)$$

donde z_0 representa la posición de la superficie divisoria de Gibbs y, por su parte, se condiciona $\alpha_{IF} = 2 \tanh^{-1}(0.80)$ para que d_{IF} corresponda al espesor interfacial 10-90. Se ha realizado una ponderación del perfil de densidad de cada sistema en torno al tiempo de producción utilizado, considerando pasos de tiempo de 20 ps. A partir de esto, se han realizado 250 particiones, de igual magnitud, del largo L_z en cada caja de simulación y se ha medido la densidad promedio en cada una de estas. Al asociar la densidad obtenida con el valor en el eje z para su respectiva partición ha sido posible determinar las densidades promedio de cada fase y, así, los perfiles de densidad. Estos datos han sido ajustados mediante una minimización de mínimos cuadrados para la Ecuación 3.2, obteniendo así los valores de los parámetros z_0 y d_{IF} .

TABLA 3.2: Configuraciones iniciales para los sistemas a simular, a 290 K, según las diferentes concentraciones x_1 estudiadas. Todas las cajas de simulación presentan $L_x = L_y = 6.01$ nm.

x_1	y_1	L_z^L [nm]	L_z^V [nm]	N_1^L	N_2^L	N_1^V	N_2^V	N_T
R-32 (1) + R-290 (2)								
0.15	0.39	12.21	13.36	473	2677	73	115	3526
0.30	0.55	12.11	13.11	983	2292	132	106	3751
0.45	0.65	12.23	13.12	1575	1925	177	98	4050
0.60	0.71	12.21	13.30	2250	1500	213	87	4350
0.78	0.78	12.19	13.22	3276	924	238	67	4810
0.90	0.85	12.12	13.07	4140	460	247	43	5180
R-125 (1) + R-290 (2)								
0.10	0.26	12.47	13.35	300	2700	42	118	3320
0.25	0.43	12.54	13.43	725	2175	86	114	3300
0.40	0.52	12.72	13.67	1140	1710	116	109	3300
0.55	0.59	12.77	13.33	1540	1260	136	94	3260
0.65	0.64	12.63	13.21	1788	962	148	82	3210
0.80	0.79	12.36	13.37	2160	540	174	46	3140
R-134a (1) + R-290 (2)								
0.10	0.19	12.28	13.35	300	2700	26	112	3276
0.25	0.32	12.45	13.14	750	2250	48	102	3300
0.40	0.40	12.48	13.28	1200	1800	62	93	3310
0.55	0.46	12.36	13.49	1650	1350	71	84	3310
0.70	0.52	12.12	13.33	2100	900	76	69	3290
0.85	0.64	11.80	13.24	2550	450	79	46	3250
R-143a (1) + R-290 (2)								
0.10	0.26	12.32	13.64	300	2700	42	118	3320
0.25	0.43	12.53	13.44	750	2250	81	109	3380
0.40	0.52	12.70	13.11	1200	1800	106	99	3410
0.55	0.59	12.74	13.73	1650	1350	133	92	3450
0.65	0.64	12.69	13.60	1950	1050	145	80	3450
0.80	0.79	12.50	13.33	2400	600	170	45	3430
R-152a (1) + R-290 (2)								
0.10	0.19	12.27	15.08	305	2745	28	122	3350
0.25	0.32	12.33	15.14	775	2325	52	111	3426
0.40	0.40	12.27	15.09	1260	1890	66	99	3480
0.55	0.46	12.28	15.20	1788	1462	74	89	3576
0.70	0.52	12.35	15.26	2380	1020	81	74	3710
0.85	0.64	12.33	15.23	3018	532	86	49	3820

3.3. Equilibrio líquido-vapor

Los resultados de ELV para la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2) se presentan en la Figura 3.1. Puede apreciarse cómo los métodos de simulación molecular y de la SAFT-VR Mie EoS logran una concordancia aceptable. Esta concordancia resulta esperable, dado que ambas metodologías se basan en el mismo potencial intermolecular. Adicionalmente, como es de esperar, se observa una variación en la concentración azeotrópica para cada diagrama, la cual se incrementa con la temperatura. Tal como se indica en la figura, la SAFT-VR Mie EoS predice concentraciones azeotrópicas de $x_1^{Az} = 0.770, 0.780$ y 0.790 a 280, 290 y 300 K, respectivamente. Para los resultados de simulación molecular, la azeotropía ocurre en intervalos de x_1 según los datos obtenidos. Dado esto, puede observarse que dicha concentración, x_1^{Az} , se encontrará en $[0.620(1)^1, 0.905(3)]$, $[0.608(1), 0.905(4)]$ y $[0.5989(3), 0.905(4)]$ a las respectivas temperaturas. Pueden también definirse la concentración azeotrópica de cada simulación como el punto que predice una máxima presión, con tal de obtener comparativas con los resultados dados por otros métodos. Dado esto, los valores de dichas concentraciones han resultado en $x_1^{Az} = 0.783(1), 0.774(1)$ y $0.786(4)$ a 280, 290 y 300 K, respectivamente. Considerando estos valores, se observa que la tendencia de x_1^{Az} a aumentar con la temperatura no se cumple para este caso, lo cual puede asociarse a la ocurrencia de azeotropía en estas concentraciones cercanas a x_1^{Az} , tal como se define según los intervalos anteriores. Aún así, puede remarcarse la gran cercanía entre las predicciones de azeotropía según ambos métodos.

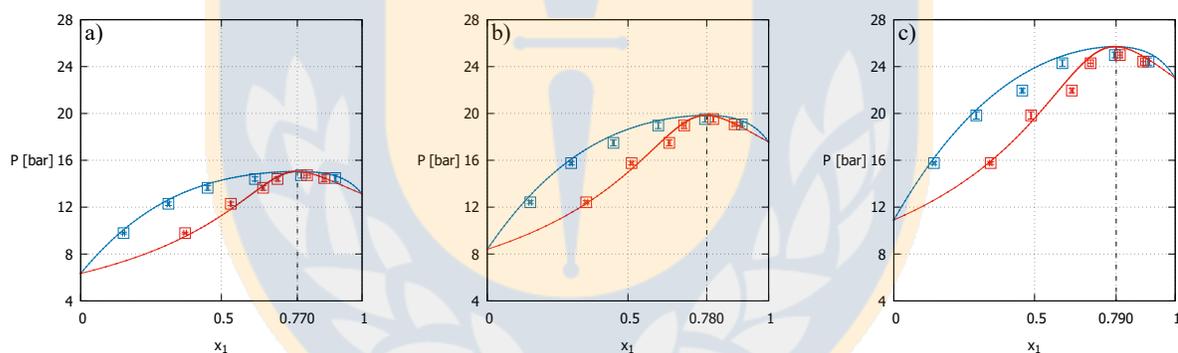


FIGURA 3.1: Diagramas $P - x_1, y_1$ para el sistema R-32 (1) + R-290 (2) a 280 K (a), 290 K (b) y 300 K (c). Se presentan: curvas de equilibrio de líquido (—) y de vapor (—) predichas según la SAFT-VR Mie EoS, junto con los resultados de simulación molecular para líquido (\square) y vapor (\square). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por EoS a cada temperatura.

En adición a la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2), se ha estudiado el ELV para diferentes mezclas de refrigerantes con R-290. Los resultados para estos casos se presentan en la Figura 3.2. Nuevamente, se aprecia una buena concordancia entre la EoS y la simulación molecular a lo largo de todo el rango de concentración. Estos resultados demuestran la efectividad del principio de estados correspondientes utilizado para los parámetros moleculares. Al utilizar la EoS, las mezclas de R-290

¹La cantidad 0.620(1) representa 0.783 ± 0.001 .

con R-125, R-134a, R-143a y R-152a, han desarrollado azeotropía a concentraciones de $x_1^{Az} = 0.640$, 0.400, 0.653 y 0.379, respectivamente. En el caso de las simulaciones moleculares, estas concentraciones han resultado, para las respectivas mezclas, en $x_1^{Az} = 0.535(5)$, 0.396(1), 0.5930(2) y 0.295(2). Al igual que para la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2), se aprecia una buena correspondencia entre los valores arrojados por ambos métodos.

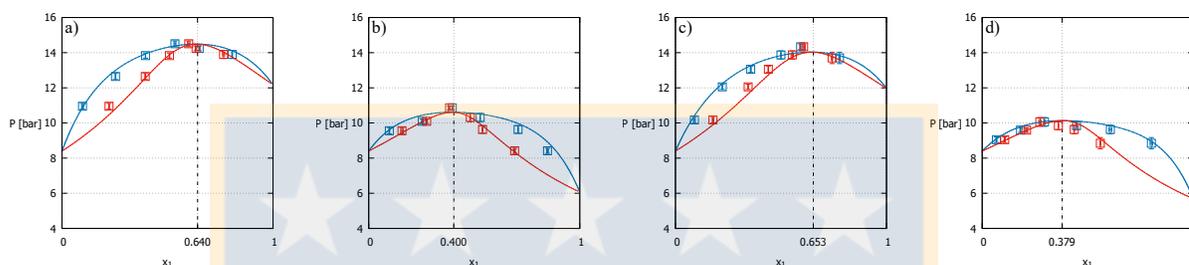


FIGURA 3.2: Diagramas $P - x_1, y_1$, a 290 K, para las mezclas de R-125 (1) y R-290 (2) (a), R-134a (1) y R-290 (2) (b), R-143a (1) y R-290 (2) (c) y R-152a (1) y R-290 (2) (d). Se presentan: curvas de equilibrio de líquido (—) y de vapor (—) predichas según la SAFT-VR Mie EoS, junto con los resultados de simulación molecular para líquido (□) y vapor (□). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por EoS.

3.4. Propiedades interfaciales

Con tal de comparar los planos $P - x_1$ y $\gamma - x_1$, respectivamente en cuanto a la ocurrencia de azeotropía y aneotropía, se han estudiado las tensiones interfaciales para las mezclas de refrigerantes. Los resultados para la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2) se presentan en la Figura 3.3, en donde se aprecia cómo, nuevamente, los resultados de simulación molecular y del marco SAFT-VR Mie EoS + DGT logran una concordancia aceptable. Puede notarse que la mezcla azeotrópica de interés genera, adicionalmente, el fenómeno de aneotropía. Este comportamiento ha sido comparado con los datos experimentales reportados por Tanaka y Higashi [212], obteniéndose una relativa cercanía con los resultados presentados, principalmente con el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT. Tal como se indica, el marco entre la EoS y la DGT predice concentraciones aneotrópicas de $x_1^{An} = 0.571$, 0.586 y 0.606, a 280, 290 y 300 K, respectivamente. En el caso de las simulaciones moleculares, estas concentraciones toman valores de, aproximadamente, 0.620(1), 0.608(1) y 0.5989(3), a las respectivas temperaturas.

En comparación con las concentraciones azeotrópicas obtenidas previamente, las concentraciones aneotrópicas muestran una relativa diferencia según ambos métodos estudiados. Esto permite afirmar que, efectivamente, la azeotropía y aneotropía no se desarrollan necesariamente a iguales valores de concentración. Cabe destacar que esta hipótesis ha sido previamente reafirmada por Fouad y Vega [37], quienes han demostrado que un punto aneotrópico puede desarrollarse en ausencia de azeotropía. Si bien se da esta situación, puede reconocerse una tendencia relativamente similar en ambos fenómenos, en donde las concentraciones a las cuales ocurren aumentan ante mayores valores de temperatura. Adicionalmente, la diferencia entre las concentraciones a las cuales ambos

fenómenos se desarrollan muestra un valor bajo. En el caso de las simulaciones, puede observarse que x_1^{Az} y x_1^{An} se encuentran a un punto de diferencia. Por su parte, los resultados dados por la EoS demuestran una diferencia más marcada entre ambas. La comparativa entre resultados de ELV y propiedades interfaciales de la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2), para las simulaciones moleculares, se presenta en la Tabla 3.3. Los resultados obtenidos se complementan con los valores calculados para el espesor interfacial de la mezcla, d_{IF} , en cuanto al ajuste de la Ecuación 3.2. Tal como se aprecia, este espesor resulta aumentar con la temperatura a iguales valores de concentración, lo cual se encuentra en buena concordancia con la teoría de comportamiento interfacial [223]. Por otro lado, estos tienden a grandes fluctuaciones con respecto a la concentración x_1 , lo cual permite dilucidar una nula relación con los fenómenos de aneutropía y azeotropía.

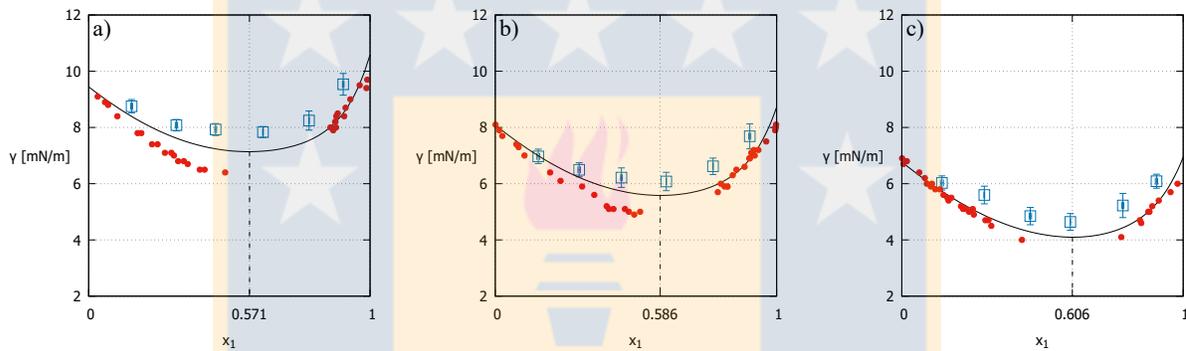


FIGURA 3.3: Diagramas $\gamma - x_1$ para el sistema R-32 (1) y R-290 (2) a 280 K (a), 290 K (b) y 300 K (c). Se presentan: predicciones según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT (—), datos experimentales obtenidos por Tanaka y Higashi [212] (●) y resultados de simulación molecular (□). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por la DGT a cada temperatura.

Similarmente a lo realizado para el ELV, se han analizado diferentes mezclas de refrigerantes con R-290. Esto se presenta en la Figura 3.4. Se aprecia una gran concordancia entre ambos métodos de modelado molecular, lo cual permite destacar la efectividad de la Ecuación 2.88 para obtener parámetros de influencia desde una base teórica, en conjunto con el principio de estados correspondientes utilizado. Para cada una de estas mezclas, han sido obtenidos diferentes resultados para la comparación entre las concentraciones azeotrópicas y aneutrópicas. Tal como predice el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT, las mezclas de R-290 con R-125, R-134a, R-143a y R-152a desarrollan aneutropía a concentraciones de $x_1^{An} = 0.707, 0.455, 0.667$ y 0.333 , respectivamente. En comparación, las simulaciones han entregado valores de $x_1^{An} = 0.650(2), 0.396(1), 0.4998(2)$ y $0.295(2)$ para las respectivas mezclas. Para las predicciones por EoS, se observa que las concentraciones aneutrópicas y azeotrópicas resultan similares, mas bien no iguales. Esta tendencia vuelve a repetirse para las simulaciones moleculares, con la excepción de las mezclas de R-290 con R-134a y R-152a, en donde ambos fenómenos muestran ocurrir a la misma concentración. Los resultados obtenidos para estas mezclas, tanto de ELV como de propiedades interfaciales, se presentan en la Tabla 3.4.

Si bien aún no ha podido verificarse la influencia de la azeotropía en el comportamiento de tensión

TABLA 3.3: Resultados de propiedades interfaciales para la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2) a las tres temperaturas de estudio.

x_1	y_1	P [bar]	ρ_1^L [mol/L]	ρ^L [mol/L]	ρ_1^V [mol/L]	ρ^V [mol/L]	d_{IF} [nm]	γ [mN/m]
$T = 280$ K								
0.153(4)	0.371(5)	9.79(8)	1.87(6)	12.2(1)	0.18(2)	0.48(6)	0.8013	8.8(2)
0.312(4)	0.534(2)	12.3(2)	4.1(1)	13.0(2)	0.31(3)	0.59(6)	0.7301	8.1(2)
0.451(3)	0.648(4)	13.7(2)	6.2(2)	13.8(3)	0.44(4)	0.68(6)	0.7202	7.9(2)
0.620(1)	0.699(4)	14.4(2)	9.4(2)	15.1(4)	0.48(4)	0.69(6)	0.7638	7.8(2)
0.783(1)	0.81(1)	14.7(2)	13.1(1)	16.7(2)	0.56(4)	0.70(6)	0.8298	8.2(3)
0.905(3)	0.866(7)	14.45(3)	16.6(2)	18.4(2)	0.63(4)	0.73(5)	0.7984	9.5(4)
$T = 290$ K								
0.153(5)	0.352(5)	12.4(1)	1.81(9)	11.8(2)	0.22(2)	0.62(5)	0.8573	7.0(3)
0.298(4)	0.513(5)	15.8(1)	3.7(1)	12.5(2)	0.39(3)	0.77(6)	0.7602	6.5(2)
0.448(3)	0.647(4)	17.5(3)	5.9(2)	13.2(3)	0.57(4)	0.88(6)	0.8381	6.2(3)
0.608(1)	0.700(7)	19.0(3)	8.77(9)	14.4(2)	0.67(5)	0.96(8)	0.7935	6.1(3)
0.774(1)	0.803(1)	19.5(3)	12.4(1)	16.0(2)	0.82(7)	1.02(8)	0.8304	6.6(3)
0.905(4)	0.879(9)	19.1(2)	16.0(1)	17.7(2)	0.87(5)	0.99(6)	0.8394	7.7(4)
$T = 300$ K								
0.142(5)	0.344(4)	15.8(1)	1.62(9)	11.4(2)	0.27(3)	0.79(6)	0.9446	6.0(3)
0.293(1)	0.488(2)	19.8(3)	3.52(7)	12.0(2)	0.49(3)	1.00(7)	0.8803	5.6(3)
0.457(4)	0.633(4)	22.0(2)	5.8(2)	12.8(2)	0.69(4)	1.10(7)	1.8347	4.8(3)
0.5989(3)	0.70(1)	24.3(3)	8.2(2)	13.6(3)	0.86(5)	1.23(8)	1.4087	4.6(3)
0.786(4)	0.803(9)	25.0(2)	12.1(1)	15.4(2)	1.01(5)	1.25(8)	0.8472	5.2(4)
0.905(4)	0.886(9)	24.4(3)	15.3(2)	16.9(3)	1.13(7)	1.3(1)	0.9320	6.1(3)

interfacial, se han estudiado sus posibles efectos en el reordenamiento interfacial por medio de los perfiles de densidad. Con tal de analizar estos efectos, se han confeccionado tres perfiles de densidad para la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2). Estos perfiles se han definido para tres casos de interés: $x_1 < x_1^{Az}$, $x_1 \approx x_1^{Az}$ y $x_1 > x_1^{Az}$. Los resultados para este análisis, realizado a 290 K, se presentan en la Figura 3.5, la cual detalla los valores utilizados para x_1 , según el caso. Al aumentar el valor de x_1 , puede apreciarse un cambio cualitativo (además de cuantitativo) en el perfil para R-290. Mientras $x_1 < x_1^{Az}$, dicho perfil posee la clásica forma funcional hiperbólica, modelada según la función $\tanh(z)$. Por su parte, para $x_1 > x_1^{Az}$, comienza a experimentarse un enriquecimiento interfacial para este componente, eliminándose la naturaleza hiperbólica de su perfil. Este enriquecimiento muestra ser leve, siendo apreciado principalmente en la predicción generada por la DGT. Puede destacarse que los resultados obtenidos no coinciden con los presentados por Fouad y Vega [35], en donde el leve enriquecimiento para R-32, predicho por los autores a bajos valores de x_1 , se encuentra ausente para este caso. En cuanto al fenómeno de aneutropía, no ha sido observado un claro efecto de este en el comportamiento de los perfiles de densidad.

Diferentes y completos análisis para el fenómeno de enriquecimiento pueden encontrarse en la literatura [224-226], sin embargo, solo algunos trabajos gozan de un intento en explicarlo desde el punto de vista molecular [227, 228]. Naturalmente, la presencia de un azeótropo positivo para el

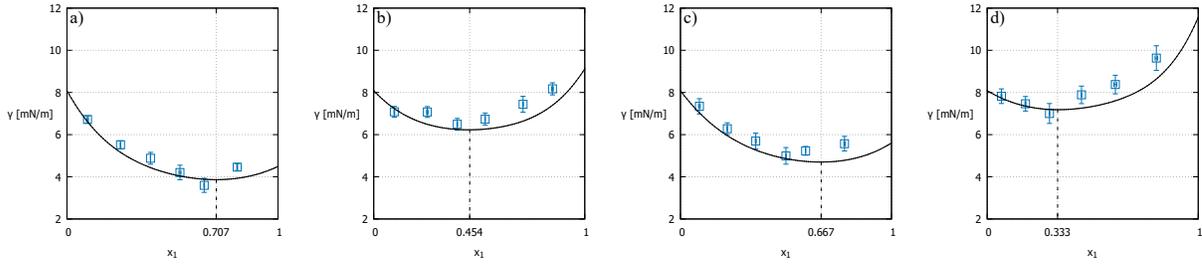


FIGURA 3.4: Diagramas $\gamma - x_1$, a 290 K, para las mezclas de R-125 (1) y R-290 (2) (a), R-134a (1) y R-290 (2) (b), R-143a (1) y R-290 (2) (c) y R-152a (1) y R-290 (2) (d). Se presentan: predicciones según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT (—) y resultados de simulación molecular (\square). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por la DGT.

sistema viene dado por una baja afinidad molecular entre el R-32 y el R-290 [229], la cual puede ser atribuida a las diferencias en sus parámetros moleculares. Considerando esto, la ocurrencia de azeotropía puede traducirse en la existencia de condiciones de concentración que generan una baja estabilidad del fluido. La adsorción interfacial de R-290, el componente que se encuentra en una menor razón para $x_1 > x_1^{Az}$, puede ser explicada desde este punto de vista. Una composición mayoritaria de R-32 en ambas fases puede restringir la movilidad de las moléculas de R-290 al encontrarse cerca de la concentración azeotrópica, minimizando su energía interfacial en lugar de mantenerse constante con respecto a las fases homogéneas. Lo anterior se encuentra en concordancia con los planteamientos dados por Defay y Prigogine [36], quienes han establecido que los cambios en la actividad interfacial pueden asociarse a un reordenamiento del fluido. De esta forma, dicho reordenamiento puede asociarse a la ocurrencia de azeotropía para el presente caso.

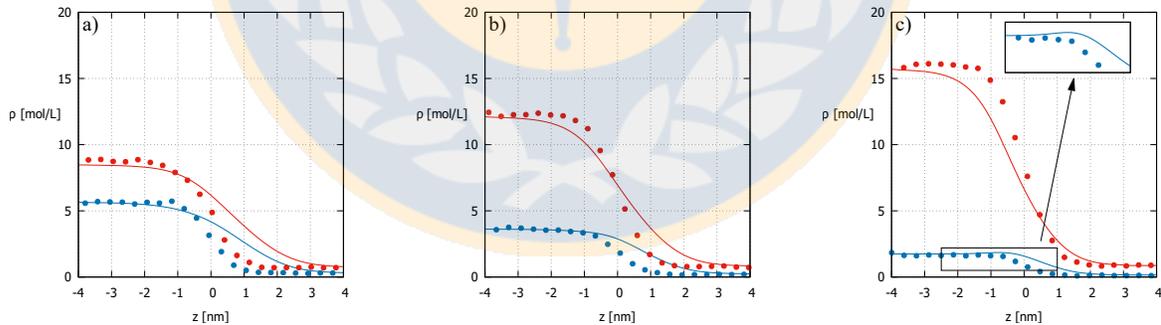


FIGURA 3.5: Perfiles de densidad a 290 K para los componentes de la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2) a $x_1 \approx 0.608$ (a), $x_1 \approx 0.774$ (b) y $x_1 \approx 0.905$ (c). Se presentan: perfiles para R-32 (—) y R-290 (—), predichos según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT, y resultados de simulación molecular para R-32 (●) y R-290 (●).

TABLA 3.4: Resultados de propiedades interfaciales para el resto de mezclas refrigerantes estudiadas a 290 K.

x_1	y_1	P [bar]	ρ_1^L [mol/L]	ρ^L [mol/L]	ρ_1^V [mol/L]	ρ^V [mol/L]	γ [mN/m]
R-125 (1) + R-290 (2)							
0.097(4)	0.223(2)	11.0(2)	1.07(6)	11.0(2)	0.122(6)	0.54(2)	6.7(2)
0.254(1)	0.395(1)	12.6(2)	2.69(3)	10.59(8)	0.24(1)	0.62(3)	5.5(2)
0.3958(5)	0.509(2)	13.8(1)	4.10(5)	10.4(1)	0.37(2)	0.73(3)	4.9(3)
0.535(5)	0.601(6)	14.5(2)	5.43(5)	10.1(2)	0.44(1)	0.73(3)	4.2(3)
0.650(2)	0.635(3)	14.2(1)	6.55(4)	10.07(9)	0.49(2)	0.77(3)	3.6(3)
0.807(2)	0.766(5)	13.9(2)	8.15(6)	10.10(9)	0.60(2)	0.79(3)	4.5(2)
R-134a (1) + R-290 (2)							
0.098(2)	0.158(6)	9.6(2)	1.09(2)	11.17(5)	0.077(6)	0.49(2)	7.1(3)
0.254(4)	0.275(3)	10.1(1)	2.81(8)	11.1(1)	0.148(9)	0.54(3)	7.1(3)
0.396(1)	0.383(1)	10.9(1)	4.38(6)	11.1(1)	0.22(1)	0.59(3)	6.5(3)
0.5281(4)	0.481(2)	10.3(2)	5.90(6)	11.2(1)	0.25(1)	0.51(2)	6.7(3)
0.708(1)	0.540(1)	9.6(2)	8.05(4)	11.37(8)	0.26(1)	0.49(2)	7.4(4)
0.847(4)	0.691(4)	8.4(1)	9.91(9)	11.7(2)	0.28(1)	0.40(2)	8.2(3)
R-143a (1) + R-290 (2)							
0.090(4)	0.178(3)	10.2(2)	1.19(7)	11.1(2)	0.111(7)	0.53(2)	7.3(4)
0.2219(6)	0.344(1)	12.1(2)	2.82(3)	10.95(8)	0.24(1)	0.62(3)	6.3(3)
0.357(2)	0.440(1)	13.1(2)	4.4(1)	10.9(2)	0.34(1)	0.70(3)	5.7(4)
0.4998(2)	0.553(5)	13.9(2)	5.97(7)	10.9(1)	0.44(1)	0.73(3)	5.0(4)
0.5930(2)	0.608(8)	14.3(2)	6.92(7)	10.8(1)	0.55(1)	0.84(3)	5.2(2)
0.778(3)	0.742(3)	13.7(3)	8.90(7)	11.0(1)	0.59(2)	0.76(3)	5.6(3)
R-152a (1) + R-290 (2)							
0.067(2)	0.107(3)	9.0(2)	1.14(4)	11.35(9)	0.07(1)	0.47(3)	7.8(3)
0.181(2)	0.210(5)	9.6(1)	2.94(7)	11.5(2)	0.15(1)	0.52(2)	7.5(3)
0.295(2)	0.273(5)	10.1(3)	4.64(7)	11.8(1)	0.18(1)	0.49(2)	7.0(5)
0.4469(6)	0.361(1)	9.8(2)	6.8(2)	12.2(3)	0.221(9)	0.47(2)	7.9(4)
0.607(7)	0.4361(4)	9.6(2)	8.94(7)	12.7(2)	0.24(1)	0.44(2)	8.4(4)
0.802(6)	0.560(2)	8.8(3)	11.5(1)	13.3(2)	0.26(1)	0.40(2)	9.6(6)

3.5. Pseudofluidos

Para las mezclas analizadas se han presentado diferentes propiedades de interés, *i.e.*, la ocurrencia de mínimos en tensión interfacial con respecto a la concentración y cambios en la naturaleza de los perfiles de densidad una vez desarrollada la azeotropía. Considerando esto, resulta de importancia el caracterizar correctamente la concentración azeotrópica en mezclas de refrigerantes. Esto puede realizarse utilizando el concepto mecánico binodal propuesto por Segura [25]. Tal como plantea dicho autor, la mezcla en condiciones azeotrópicas posee la misma configuración termodinámica que un denominado pseudofluido puro. La base para obtener dicho pseudofluido está dada por la utilización de correctas reglas de mezclado para los parámetros moleculares de cada componente.

Los parámetros de longitud de cadena, m_x , diámetro de colisión, σ_x , y de energía de dispersión, ϵ_x , para este pseudofluido pueden ser obtenidos según las reglas de mezclado vdW-1, las cuales se presentan en las Ecuaciones 2.31, 2.32 y 2.33. Por su parte, el potencial de interacción Mie requiere de los parámetros atractivo, λ_a , y repulsivo, λ_r , generando la necesidad de nuevas reglas de mezclado. Dado que se considera un parámetro atractivo global e igual para todos los componentes, se obtiene que $\lambda_{a,x} = 6$. Por su parte, el parámetro $\lambda_{r,x}$ puede ser obtenido de una regla de mezclado propuesta para la constante de vdW. Dado que el parámetro cruzado α_{12} es obtenido de una forma similar a ϵ_{12} , *i.e.*, mediante una regla geométrica aplicada a los componentes puros, puede plantearse que la constante de vdW para un pseudofluido, α_x puede obtenerse análogamente a ϵ_x , definido en la Ecuación 2.33. De esta forma, una posible regla de mezclado para α_x es

$$\alpha_x = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} m_i m_j x_i x_j \alpha_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sigma_x^3 \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} m_i m_j x_i x_j}, \quad (3.3)$$

donde, consistentemente con el trabajo de Lafitte [126], se considera el parámetro cruzado $\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j}$. Con todos los parámetros definidos, es posible caracterizar, a diferentes valores de x_1 , un pseudofluido puro asociado al sistema de interés. Estos parámetros pueden ser utilizados tanto en la EoS como en técnicas de simulación molecular, generando así una posible comparativa entre ambos métodos de modelado. Para cada mezcla de refrigerantes, se han confeccionado pseudofluidos a lo largo de la curva de coordenadas azeotrópicas, generando así fluidos puros de una caracterización simplificada. Cabe destacar que la dependencia de los parámetros moleculares para estos fluidos con la concentración del sistema hace necesario calcular sus valores a cada temperatura. Los parámetros obtenidos para los pseudofluidos, a 280 K, se presentan en la Tabla 3.5, junto con las concentraciones azeotrópicas de cada mezcla a dicha temperatura.

Una vez definidos los parámetros moleculares, resta aplicar la SAFT-VR Mie, en conjunto con la DGT y simulaciones moleculares, para obtener las propiedades interfaciales y de ELV. Esto se presenta en la Figura 3.6, en torno a los diagramas $T - \rho$ y $\gamma - T$ para los pseudofluidos. Estos diagramas se complementan con los resultados presentados en la Tabla 3.6. Dichos resultados demuestran una gran concordancia entre las metodologías estudiadas para la descripción de pseudofluidos azeotrópicos. Esto permite concluir que el concepto mecánico binodal, aplicado a las

mezclas de refrigerantes estudiadas, posee una gran efectividad al momento de caracterizar el fenómeno de azeotropía. Cabe destacar que los resultados obtenidos son fuertemente dependientes de las reglas de mezclado planteadas, principalmente de la presentada en la Ecuación 3.3. Esta descripción para fluidos hipotéticos ha sido, adicionalmente, potenciada gracias a la utilización de la SAFT-VR Mie EoS, la cual confiere transferibilidad entre ecuaciones de estado y simulaciones moleculares. Nuevamente, se destaca la gran utilidad del principio de estados correspondientes en la obtención de parámetros moleculares, junto con una satisfactoria obtención de parámetros de influencia desde la Ecuación 2.88.

TABLA 3.5: Parámetros moleculares para los pseudofluidos, obtenidos a 280 K, asociados a las diferentes mezclas binarias de interés. Dados los valores constantes de $m = 2.0$ y $\lambda_r = 6$ en todas moléculas estudiadas, se consideran $m_x = 2.0$ y $\lambda_{a,x} = 6$ para todos los pseudofluidos.

Sistema asociado	x_1^{Az}	$\lambda_{r,x}$	$\sigma_x \text{ \AA}$	$\epsilon_x/k_B [\text{K}]$	$c_x \cdot 10^{20} [\text{J} \cdot \text{m}^5/\text{mol}^2]$
R-32 (1) + R-290 (2)	0.7689	16.190	3.2110	228.702	4.7856
R-125 (1) + R-290 (2)	0.6293	16.517	3.7093	227.739	9.6005
R-134a (1) + R-290 (2)	0.3877	15.189	3.6629	228.183	9.8841
R-143a (1) + R-290 (2)	0.6461	14.831	3.6265	218.553	9.2504
R-152a (1) + R-290 (2)	0.3716	13.775	3.6007	220.262	9.8068

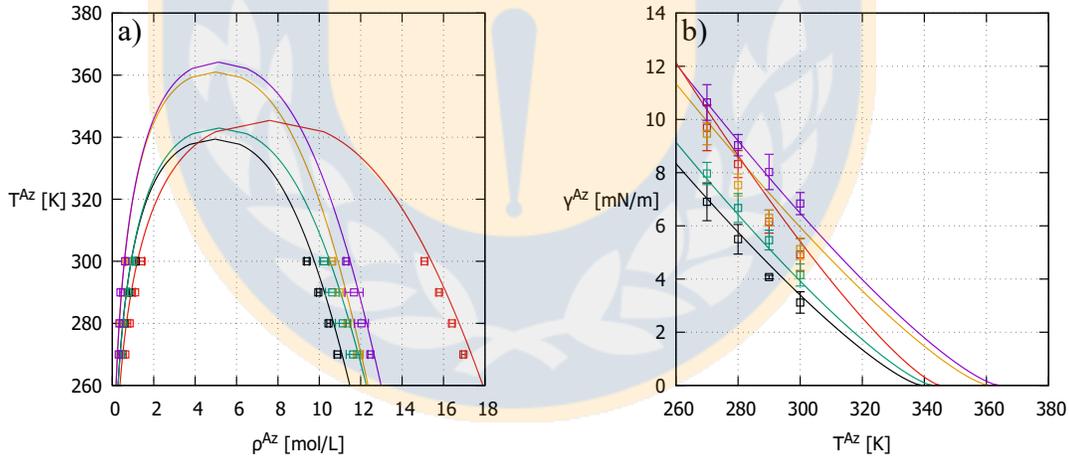


FIGURA 3.6: Diagramas $T - \rho$ (a) y $\gamma - T$ (b), generados a lo largo de las coordenadas azeotrópicas, para los pseudofluidos asociados a las mezclas de R-32 (1) y R-290 (2) (—), R-125 (1) y R-290 (2) (—), R-134a (1) y R-290 (2) (—), R-143a (1) y R-290 (2) (—) y R-152a (1) y R-290 (2) (—). Se presentan: predicciones según el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT (—) y resultados de simulación molecular (\square) con sus respectivas barras de error.

TABLA 3.6: Resultados de propiedades interfaciales y de ELV para los pseudofluidos asociados a cada mezcla binaria.

T [K]	ρ^L [mol/L]	ρ^V [mol/L]	γ [mN/m]
R-32 (1) + R-290 (2)			
270	16.96(9)	0.63(5)	9.7(9)
280	16.4(1)	0.83(5)	8.3(5)
290	15.8(1)	1.10(2)	6.2(4)
300	15.1(2)	1.4(1)	4.9(6)
R-125 (1) + R-290 (2)			
270	10.9(1)	0.427(9)	6.9(7)
280	10.44(8)	0.57(2)	5.5(6)
290	9.95(8)	0.82(1)	4.08(6)
300	9.4(1)	1.13(3)	3.1(4)
R-134a (1) + R-290 (2)			
270	11.9(2)	0.378(9)	9.5(4)
280	11.4(1)	0.39(1)	7.5(4)
290	11.0(2)	0.59(1)	6.3(3)
300	10.6(1)	0.69(2)	5.1(4)
R-143a (1) + R-290 (2)			
270	11.6(3)	0.41(3)	8.0(4)
280	11.1(3)	0.53(1)	6.7(5)
290	10.6(3)	0.76(1)	5.5(4)
300	10.2(2)	0.99(2)	4.2(4)
R-152a (1) + R-290 (2)			
270	12.5(1)	0.31(4)	10.6(7)
280	12.0(3)	0.34(1)	9.0(4)
290	11.7(4)	0.39(4)	8.0(7)
300	11.3(1)	0.62(2)	6.8(4)

Capítulo 4

Efectos de orientaciones y puentes de hidrógeno en mezclas de etanol con octano

Se han investigado las propiedades interfaciales para la mezcla de etanol (1) y octano (2) en el marco de los fenómenos de azeotropía y aneotropía. Para esto, se ha hecho uso de la PC-SAFT EoS, en combinación con la DGT, la cual ha sido contrastada con resultados de simulación por dinámica molecular. Adicionalmente, esta última herramienta ha permitido realizar una caracterización microscópica de la mezcla de interés, estudiándose así los fenómenos de asociación y orientación experimentados por el etanol. Se ha planteado que la azeotropía puede encontrarse relacionada a un efecto moderador en la adsorción interfacial de etanol, lo cual se ha respaldado en resultados de densidad interfacial y número de puentes de hidrógeno. Por su parte, es posible plantear la existencia de un efecto positivo de la aneotropía en la asociación molecular. Para sostener esta hipótesis, sin embargo, los resultados demuestran que se requiere información adicional. Por último, se han analizado las orientaciones moleculares de etanol respecto a la interfase líquido-vapor. Los resultados para este caso indican que la azeotropía no posee un notorio efecto en la distribución de dichas orientaciones, mientras que la aneotropía muestra una cierta correlación con una preferencia a orientaciones hacia la interfase.

4.1. Introducción

Debido a factores que alteran su idealidad, las mezclas de alcoholes y alcanos representan sistemas de un modelado complejo. Un factor de importancia es la asociación por enlaces de hidrógeno que experimentan los alcoholes al añadirse a solventes apolares e inertes [230], tales como los alcanos. Este fenómeno provoca la formación de conglomerados moleculares en la mezcla, cuyo tamaño fluctúa desde monómeros, a bajas concentraciones de alcoholes, hasta conformaciones de mayor tamaño a altas concentraciones de estos [231-233].

En adición a los fenómenos de puentes de hidrógeno, la ocurrencia de azeotropía complejiza aún más el tratamiento de estos sistemas. La separación de mezclas de alcoholes y alcanos se torna compleja debido a la formación de azeótropos y a la cercanía de sus puntos de ebullición, no pudiéndose realizar por destilación simple [234]. Dicha separación ha sido realizada fructíferamente

en la literatura mediante extracción líquido-líquido, tanto utilizando líquidos iónicos [235, 236] como solvantes eutécticos profundos (o DES, por sus siglas en inglés) [237].

El etanol no se encuentra exento de estos fenómenos, experimentando autoasociación por puentes de hidrógeno [238] y ocurrencia de azeotropía en mezclas con hidrocarburos [239-243]. La adición de este compuesto a gasolinas permite generar una menor cantidad de emisiones reguladas [244] y puede ser utilizado para aumentar el octanaje de estas. Esta última característica le confiere al etanol un importante rol en los procesos de refinería en cuanto a la progresiva eliminación del plomo en la gasolina [245, 246]. Adicionalmente, el etanol puede ser producido a partir de numerosas fuentes de energía renovable [247] y cuenta con una baja razón carbono/hidrógeno, lo cual otorga una mayor cantidad de vapor de agua en la combustión [248, 249]. Estas propiedades hacen del etanol un compuesto utilizado en gran medida como componente de gasolinas comerciales [250], gatillando el interés, y con esto numerosos estudios, en cuanto a sus efectos en dichas mezclas [251].

Considerando lo anterior, las mezclas binarias de etanol y alcanos son usuales en cuanto a la industria del combustible [252, 253], siendo común su uso para replicar dichas sustancias [254]. En lo que respecta a alcanos, el *n*-octano resulta especialmente interesante debido a la desviación negativa de su tensión interfacial al mezclarse con etanol [30], lo cual no muestra suceder al utilizar alcanos de cadenas más largas [252]. Considerando esta desviación negativa, implicando la ocurrencia de aneotropía, y el comportamiento azeotrópico que demuestra presentar [241], la mezcla de etanol y *n*-octano constituye un sistema interesante para el estudio de comportamientos relacionados con estos fenómenos.

Se ha establecido previamente cómo las ecuaciones de estado representan una base potente para la obtención de propiedades termodinámicas. De esta forma, con tal de obtener reproducciones fiables del comportamiento de la mezcla de etanol y *n*-octano, es de importancia plantear correctamente el tipo de ecuación de estado a utilizar. Dentro de la literatura, ha sido comprobada la capacidad de las EoS basadas en la SAFT de modelar satisfactoriamente los fenómenos de asociación y, con esto, la ocurrencia de comportamiento altamente no ideal [255-257]. Polishuk y Garrido [258] han estudiado el desempeño de diferentes modelos SAFT en mezclas de metanol con alcanos lineales, encontrando que EoS tales como SAFT-HR [102, 103], SAFT-VR-SW [259], SAFT-VR Mie 2006 [125] y Soft-SAFT [108, 109] no establecen reproducciones fiables del comportamiento termodinámico de estos sistemas. En el marco de esta comparativa, el modelo SAFT que mejor ha resultado desempeñarse es del tipo PC-SAFT [104, 105], más específicamente, el enfoque CP-PC-SAFT [260], basado en una revisión de la ecuación PC-SAFT para obtener parámetros moleculares de forma numérica a partir de puntos críticos. Si bien cabe destacar que la SAFT-VR Mie EoS cuenta con una notable transferibilidad de sus parámetros a simulaciones moleculares [211], resulta de interés un modelado fiable para la obtención de las propiedades de la mezcla de interés. Adicionalmente, se ha demostrado previamente la capacidad de la PC-SAFT EoS en la predicción del comportamiento de fases para alcoholes [257, 261] y sus mezclas con *n*-alcanos [255-257, 262-264], generando además resultados confiables en cuanto a sus fenómenos de asociación [263]. Ante estos resultados, puede plantearse la conveniencia de utilizar la PC-SAFT EoS para tratar el sistema de etanol y octano.

Se ha modelado la mezcla de etanol (1) y octano (2) a tres temperaturas de estudio: 298.15 K, 308.15 K y 318.15 K. De esta forma, ha sido posible establecer una comparativa con los resultados experimentales de tensión interfacial entregados por Mejía *et al.* [30]. La PC-SAFT EoS ha sido complementada por la DGT en la obtención de propiedades interfaciales, ambas metodologías han sido comparadas con resultados de simulación molecular por dinámica molecular utilizando el potencial de átomos unidos. Dadas las interacciones específicas que presentan las moléculas de etanol, producto de su capacidad de formar puentes de hidrógeno, se ha utilizado un modelo de átomos unidos para ambos componentes de la mezcla. Considerando esto, ha sido posible realizar un estudio microscópico del comportamiento molecular relativo a las condiciones azeotrópicas y aneotrópicas.

4.2. Modelado molecular

Tal como ha sido establecido, las técnicas de simulación molecular permiten observar el comportamiento microscópico de un sistema, pudiendo a su vez relacionarlo con los observables macroscópicos. En este ámbito, surge el interés en estudiar el comportamiento molecular relacionado con los fenómenos de azeotropía y aneotropía. Se ha analizado la mezcla de etanol y octano mediante la ecuación de estado PC-SAFT, la teoría del gradiente de densidad y simulación por dinámica molecular.

4.2.1. Modelado según el marco PC-SAFT EoS + DGT

Dada la mezcla de etanol y octano de interés, el modelado por ecuación de estado ha sido realizado mediante de la PC-SAFT EoS, presentada en la Sección 2.2.1. Para esto, se han definido los parámetros moleculares propios de cada componente, *i.e.* el número de segmentos por cadena, m , el diámetro de colisión, σ , y la energía de dispersión, ϵ . El fenómeno de asociación solo se encuentra presente en las moléculas de etanol, dada la existencia de su grupo hidróxido. En este ámbito, se ha considerado un esquema asociativo del tipo 2B, dado su mejor desempeño, en comparación con el esquema 3B, en el cálculo de ELV para alcoholes al utilizar EoS basadas en la teoría SAFT [265, 266]. Considerando esto, se han aplicado, para el etanol, los parámetros adicionales de energía de dispersión entre sitios, ϵ_{AB} , y de volumen de asociación, κ_{AB} . Se han empleado, para este componente, los parámetros obtenidos por Nguyenhuynh [267], los cuales han sido calculados en torno al modelado de equilibrio líquido-líquido (o ELL) tanto a bajas como altas presiones. Estos parámetros han demostrado una mayor efectividad que los reportados por Gross y Sadowski [268] en el modelado del ELV para metanol y ELL para etanol. La elección de estos parámetros se ha basado en que un correcto modelado del ELL, y con esto la inmiscibilidad de la mezcla, resulta indispensable en el estudio de la aneotropía. Por su parte, los parámetros moleculares para el octano han sido obtenidos del trabajo de Gross y Sadowski [105]. Para el estudio de la mezcla binaria, ha sido necesaria la obtención de los parámetros l_{12} y k_{12} de las reglas de mezclado dadas por las Ecuaciones 2.34 y 2.35. Para esto, se ha considerado valores de $l_{12} = 0$ y $k_{12} = 0.0015c_N + 0.0183$, donde c_N es el número de átomos de carbono en el alcano. Esta última correlación ha sido obtenida por Nguyenhuynh [267], mediante un ajuste de puntos críticos superiores de temperatura (UCEP por su sigla en inglés) y generalizado a mezclas de etanol con alcanos.

Las propiedades interfaciales han sido modeladas según la teoría del gradiente de densidad, expuesta en la Sección 2.3. Al igual que en el caso de los refrigerantes estudiados en el Capítulo 3, la DGT ha sido implementada utilizando el paquete de programas SGTPy [211]. Dado que este se encuentra definido en torno a la SAFT-VR Mie EoS, se ha requerido del uso de configuraciones adicionales para incorporar la PC-SAFT EoS utilizada en la resolución de la DGT. Para el cálculo del parámetro de influencia cruzado, c_{12} , se ha utilizado tanto un valor de $\beta_{12} = 0$ como de $\beta_{12} = 0.00234$. El primer caso se ha realizado con tal de definir un modelo puramente predictivo en el cálculo de propiedades interfaciales. Adicionalmente, se ha hecho uso del algoritmo propuesto por Liang *et al.* [147] para la resoluciones de las ecuaciones dadas por la DGT. Por su parte, el uso de $\beta_{12} \neq 0$ ha sido aplicado una vez obtenidos los resultados del estudio, con tal de realizar comparativas en cuanto a estos. En este caso, el algoritmo utilizado ha sido el propuesto por Liang y Michelsen [150]. Finalmente, los parámetros de influencia de cada componente, c_{ii} , fueron ajustados con tal de minimizar el error en la descripción de la tensión interfacial para cada componente puro. Todos los parámetros utilizados para cada especie, tanto para la PC-SAFT EoS como para la DGT, se detallan en la Tabla 4.1.

TABLA 4.1: Parámetros moléculares de la PC-SAFT EoS para moléculas de etanol [267] y octano [105], junto con sus respectivos parámetros de influencia.

Molécula	m	σ [Å]	ϵ/k_B [K]	ϵ_{AB}/k_B [K]	κ_{AB}	$c \cdot 10^{20}$ [J · m ⁵ / mol ²]
Etanol	3.1139	2.8913	189.92	2222.27	0.08388	5.8183
Octano	3.8176	3.8373	242.78	-	-	62.0105

En adición al modelado mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT, los sistemas de etanol y octano han sido estudiados mediante técnicas de simulación molecular por dinámica molecular, expuestas en la Sección 2.4. De esta manera, es necesario especificar el modelo de interacción utilizado y los detalles involucrados en el procedimiento de simulación.

4.2.2. Modelo de simulación

Se ha utilizado un modelo simulación molecular de átomos unidos para obtener las propiedades de equilibrio e interfaciales de la mezcla de etanol y octano a diferentes temperaturas. La utilización de dicho modelo hace posible la observación del comportamiento microscópico de las moléculas presentes, junto con su posterior asociación con los fenómenos de azeotropía y aneotropía. Los parámetros moleculares requeridos para este modelo fueron obtenidos de la familia de potenciales TraPPE-UA, presentada en la sección 2.4.2. Esta elección se basa en que los parámetros moleculares dados por estos potenciales han resultado efectivos en relación a otros campos de fuerza de átomos unidos disponibles, tal como los modelos OPLS [157], SET [163] o NERD [158].

Los potenciales TraPPE-UA modelan las interacciones entre moléculas utilizando tanto contribuciones enlazantes como no enlazantes. Para las primeras, utiliza los conocidos potenciales de enlaces, ángulos y torsión. Por su parte, las interacciones no enlazantes son modeladas por una conjunción entre el potencial LJ y, si se busca modelar moléculas polares, un potencial electrostático dado por la ley de Coulomb. Ante estas consideraciones, los diferentes parámetros del modelo de átomos unidos a utilizar pueden ser obtenidos según la información dada por los autores [159, 162].

Las Tablas 4.2 y 4.3 presentan, respectivamente, los parámetros moleculares para el modelado de etanol y octano. Puede destacarse cómo, para esta última molécula, se consideran dos especies de pseudoátomos, CH₂ y CH₃, sin cargas parciales y cuyas interacciones intermoleculares solo están dadas por el potencial Lennard-Jones. El modelo para moléculas de etanol cuenta con una mayor complejidad, considerando cuatro especies de pseudoátomos e interacciones electrostáticas en torno al grupo OH.

TABLA 4.2: Parámetros moleculares para el etanol según el potencial intermolecular TraPPE-UA.

Interacciones de enlace				
Tipo	Longitud [Å]			
CH ₃ – CH ₂	1.54			
CH ₂ – OH	1.43			
O – H	0.945			
Interacciones de ángulo				
Tipo	θ [rad]	k_θ/k_B [K/rad ²]		
CH ₃ – (CH ₂) – OH	1.911	50400		
CH ₂ – (O) – H	1.894	55400		
Interacciones de torsión				
Tipo	c_0/k_B [K]	c_1/k_B [K]	c_2/k_B [K]	c_3/k_B [K]
CH ₃ – CH ₂ – O – H	0.00	209.82	-29.17	187.93
Interacciones no enlazantes				
Pseudoátomo	ϵ/k_B [K]	σ [nm]	q [e]	
CH ₃	98	0.375	0.0	
CH ₂	46	0.395	0.265	
O	93	0.302	-0.700	
H	0.0	0.0	0.435	

4.2.3. Detalles de simulación

Una vez definido el potencial de interacción para la mezcla, se ha procedido a estudiar sus propiedades a diferentes temperaturas y concentraciones de sus componentes. Para simular una interfase de moléculas, puede considerarse el equilibrar independientemente ambas fases de interés, a las condiciones deseadas de temperatura, densidad y concentración, para luego unir las y formar el sistema de estudio. Sin embargo, esta técnica no resulta apropiada en el estudio de moléculas complejas [172]. Este es el caso de las moléculas de octano consideradas, las cuales, según el modelo

TABLA 4.3: Parámetros moleculares para el octano según el potencial intermolecular TraPPE-UA.

Interacciones de enlace				
Tipo	Longitud [Å]			
CH ₃ – CH ₂	1.54			
CH ₂ – CH ₂	1.54			

Interacciones de ángulo		
Tipo	θ [rad]	k_θ/k_B [K/rad ²]
CH ₃ – (CH ₂) – CH ₂	1.990	62500
CH ₂ – (CH ₂) – CH ₂	1.990	62500

Interacciones de torsión				
Tipo	c_0/k_B [K]	c_1/k_B [K]	c_2/k_B [K]	c_3/k_B [K]
CH ₃ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₂	0.00	355.03	-68.19	791.32
CH ₂ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₂	0.00	355.03	-68.19	791.32

Interacciones no enlazantes			
Pseudoátomo	ϵ/k_B [K]	σ [nm]	q [e]
CH ₃	98	0.375	0.0
CH ₂	46	0.395	0.0

TraPPE-UA, cuentan con una cantidad relativamente alta de pseudoátomos en su estructura. Otra posibilidad es la técnica de quench en temperatura [269]. Para este procedimiento, se equilibra un fluido con una densidad promedio entre ambas fases a una temperatura supercrítica. Luego, se disminuye la temperatura de este sistema a condiciones en donde exista un equilibrio de fases, generando un sistema mecánicamente inestable que se separa en fases coexistentes. La problemática en este caso se da en el marco de la azeotropía, dado que en condiciones cercanas a este fenómeno, la concentración de ambas fases es similar. La ausencia de gradientes de concentración a lo largo de la simulación puede dar pie a una difusión dificultada de las moléculas estudiadas y, luego, a la obtención de un sistema homogéneo en las cercanías de la concentración azeotrópica. Considerando ambas situaciones, se ha utilizado un procedimiento de quench en volumen [270]. En este caso, se realiza una simulación de todas las moléculas de interés a la densidad esperada del líquido. Posteriormente, la caja de simulación se expande a lo largo del eje z , permitiendo la evaporación de ciertas moléculas hacia el nuevo espacio vacío. Este procedimiento permite estudiar sistemas azeotrópicos sin la restricción dada por la igualdad en la concentración de ambas fases.

Para trabajar la mezcla binarias de etanol (1) y octano(2), se han definido seis concentraciones dadas por $x_1 \in \{0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 0.90\}$, considerando además los componentes puros

($x_1 = 0$ y $x_1 = 1$). Estos sistemas se han estudiado a $T \in \{298.15, 308.15, 318.15\}$ K, teniéndose así mezclas con concentraciones x_1 menores y mayores a la concentración azeotrópica a cada temperatura. Para definir las configuraciones iniciales de cada sistema, se han evaluado las condiciones de fracción molar, a 308.15 K, mediante la PC-SAFT EoS. Lo anterior permite obtener los valores de densidad de líquido requeridos para iniciar las simulaciones moleculares. Posteriormente, se han utilizado dichas configuraciones a diferentes temperaturas para estudiar el resto de mezclas de interés.

Se han definido cajas de simulación con $L_x = L_y = 5.51$ nm, con tal de obtener un valor constante del área interfacial, \mathcal{A} , a lo largo de la simulación. En el caso de L_z , este valor resulta variar dependiendo del procedimiento realizado. El número de sitios para cada molécula ha sido escogido de manera que $L_z = 2L_x \approx 11$ nm, obteniendo entre 9600 y 13600 para todas las concentraciones. Dado que para las moléculas de etanol y octano se consideran, respectivamente, cuatro y ocho sitios, todos los sistemas estudiados cuentan con más de mil moléculas. Esto se presenta en la Tabla 4.4, la cual señala las configuraciones iniciales obtenidas en función de x_1 .

TABLA 4.4: Configuraciones iniciales para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a simular según las diferentes concentraciones x_1 estudiadas. Se presentan los resultados de densidad de líquido obtenidos según la PC-SAFT EoS. Todas las cajas de simulación presentan $L_x = L_y = 5.51$ nm.

x_1	ρ^L [mol/L]	L_z [nm]	N_1	N_2	N
0.00	5.9994	11.02217	0	1209	1209
0.15	6.6258	11.02018	200	1135	1335
0.30	7.4177	11.02344	448	1047	1495
0.45	8.4310	11.02200	765	934	1699
0.60	9.7682	11.01940	1181	787	1968
0.75	11.6089	11.02013	1754	585	2339
0.90	14.2954	11.01902	2592	288	2880
1.00	16.8888	11.02072	3403	0	3403

Las moléculas han sido introducidas en sus respectivas cajas de simulación mediante el software packmol [221], formando una estructura FCC para estas y, así, asegurando configuraciones sin solapamiento. Obtenidas estas configuraciones iniciales, se procedió a trabajar la dinámica molecular de cada sistema, utilizándose el paquete de software GROMACS [218-220]. En primer lugar, se realizó una minimización de energía con tal de eliminar posibles regiones de alta energía potencial, causadas por una cercanía entre moléculas. Esta minimización ha consistido en utilizar el algoritmo del descenso más pronunciado (o steepest descent), con una tolerancia de 1 kJ/mol/nm, a intervalos de 0.01 nm y con un máximo de 50000 pasos. Las listas de vecinos han sido actualizadas a cada paso de minimización, utilizando un método de enrejado simple y con un radio de corte de 2.5 nm. En cuanto al tratamiento de interacciones no enlazantes, se han utilizado radios de corte de 2.5 nm, tanto para interacciones electrostáticas como vdW. Finalmente, se han considerado PBC en todas las direcciones.

Una vez concluida la minimización de energía en cada sistema, se ha procedido a dejarlos evolucionar en el colectivo *NPT*, con el objetivo de estabilizar el fluido. Se ha utilizado el algoritmo leap-frog [178], durante un tiempo de 2.5 ns y a pasos de 1 fs. Para el tratamiento de los enlaces presentes, se ha utilizado el algoritmo LINCS [180]. Por su parte, las listas de vecinos se han configurado de la misma manera que en la minimización de energía, actualizándose a cada paso de integración y con un radio de corte de 2.5 nm, el cual es utilizado para truncar las interacciones no enlazantes. Las interacciones electrostáticas, dadas por la presencia del grupo hidróxido de las moléculas de etanol, han sido tratadas mediante el método de malla de partículas flexibles de Ewald [177]. Para el caso específico del octano puro, las interacciones moleculares solo se encuentran dadas por interacciones de vdW, por lo que estas han sido aplicadas mediante un truncamiento simple de 2.5 nm de radio de corte. El control de temperatura ha sido realizado mediante el termostato Nosé-Hoover [188], utilizando una constante de tiempo de 2 ps y una temperatura de referencia de 308.15 K en todo los casos. El control de presión ha sido realizado mediante el barostato de Parrinello-Rahman [192, 193], con una constante de tiempo de 1 ps, una presión de referencia de 1.01 bar y considerando una compresibilidad de $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$. Finalmente, se utilizaron PBC en todas las direcciones y correcciones dispersivas de largo rango para energía y presión [181]. Estas se basan en una integración del potencial de interacción y del virial, respectivamente para la energía y la presión, asumiendo una función de distribución radial igual a uno para radios mayores al radio de corte.

Ya desarrollado cada sistema estudiado, ha procedido a realizarse la expansión de volumen de cada uno. La dimensión $L_z \approx 11 \text{ nm}$ ha sido incrementada hasta 33 nm, trasladando el centro de masa del sistema tal que este se ubique en el centro de la nueva caja de simulación. Una vez realizada esta expansión, cada sistema se ha dejado evolucionar en el colectivo *NVT*. Se ha utilizado el algoritmo leap-frog, con un tiempo de 10 ns y a pasos de 1 fs. El tratamiento de enlaces y de interacciones no enlazantes ha sido aplicado análogamente a lo precisado en las simulaciones en el colectivo *NPT*. Las listas de vecinos han sido analizadas análogamente a este último colectivo, con la diferencia de que estas se han actualizado cada 10 pasos de integración. El control de temperatura ha sido aplicado mediante el algoritmo de reescalamiento de velocidades [191], con una constante de tiempo de 0.05 ps y una temperatura de referencia de 308.15 K. Nuevamente, se han utilizado PBC en todas las direcciones.

Una vez desarrollados todos estos sistemas, se ha procedido a trabajar a las temperaturas de 298.15 K y 318.15 K. Para esto, el termostato de cada sistema ha sido ajustado a su respectiva temperatura de referencia. Posteriormente, cada uno se ha dejado evolucionar por 45 ns adicionales, estableciéndose así 8 sistemas a cada temperatura de estudio. Todas las configuraciones de simulación resultan idénticas a las de la previa simulación en el colectivo *NVT*, con la única diferencia en la temperatura del termostato según el caso.

Al igual que en el estudio de refrigerantes, realizado en el Capítulo 3, todas las simulaciones efectuadas han sido acompañadas de un tratamiento estadístico para los resultados de densidad y tensión interfacial. Los últimos 15 ns de cada simulación han sido divididos en diez bloques de tiempo iguales de 1.5 ns, para los cuales las propiedades termodinámicas de interés son analizadas. Dichas propiedades son medidas a intervalos de 1 ps, generándose así mil quinientos datos a considerar por bloque. El error estadístico es deducido de $\bar{\sigma} / \sqrt{M_B}$, siendo $\bar{\sigma}$ la varianza

del promedio de los bloques y $M_B = 10$ el número de bloques. La tensión interfacial ha sido determinada según la ruta mecánica [222], determinando la desviación entre los componentes normales (P_{zz}) y tangenciales (P_{xx} , P_{yy}) del tensor de presión. Dicha ruta está dada por [271]

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(\langle P_{zz} \rangle - \frac{\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle}{2} \right), \quad (4.1)$$

donde el factor $1/2$ se utiliza debido a la formación de dos interfaces y $\langle P_{ii} \rangle$ representa el promedio del componente P_{ii} del tensor de presión, calculado durante el proceso de producción. En este ámbito, la presión de saturación para cada sistema ha sido calculada como $\langle P_{zz} \rangle$, en consistencia con las simulaciones realizadas. En cuanto al tratamiento de la densidad, esta ha sido modelada en la interfase según un ajuste a un perfil hiperbólico, dado por

$$\rho(z) = \frac{\rho^L + \rho^V}{2} - \frac{\rho^L - \rho^V}{2} \tanh \left(\frac{\alpha_{IF}(z - z_0)}{d_{IF}} \right), \quad (4.2)$$

donde z_0 es la posición de la superficie divisoria de Gibbs y $\alpha_{IF} = 2 \tanh^{-1}(0.80)$ se condiciona para que d_{IF} corresponda al espesor interfacial 10-90. Se ha realizado una ponderación del perfil de densidad de cada sistema en torno al tiempo de producción utilizado, considerando pasos de tiempo de 1 ps. A partir de esto, se han realizado 250 particiones, de igual magnitud, del largo L_z en cada caja de simulación y se ha medido la densidad promedio en cada una de estas. Al asociar la densidad obtenida con el valor en el eje z para su respectiva partición ha sido posible determinar las densidades promedio de cada fase y, así, los perfiles de densidad. Estos datos han sido ajustados mediante una minimización de mínimos cuadrados para la Ecuación 4.2, obteniendo así los valores de los parámetros z_0 y d_{IF} .

Finalmente, la desviación absoluta entre datos experimentales [30] y calculados, tanto por simulación molecular como por el marco PC-SAFT EoS + DGT, ha sido determinada como

$$AD = \frac{|M^{calc} - M^{exp}|}{M^{exp}} \quad (4.3)$$

donde M^{exp} representa la medición de la variable M por métodos experimentales, mientras que M^{calc} representa la medición obtenida mediante los métodos de modelado utilizados. A partir de esta definición, es posible obtener la desviación absoluta promedio (AAD, por sus siglas en inglés) para la variable M ante una cantidad N de datos, dada por:

$$AAD_M \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N AD_i = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|M_i^{calc} - M_i^{exp}|}{M_i^{exp}} \quad (4.4)$$

4.3. Equilibrio líquido-vapor

Se ha estudiado el equilibrio de fases para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a tres temperaturas de interés. Para esto, se han confeccionado diagramas $P - x_1, y_1$, los cuales se presentan en la Figura 4.1. Tal como se aprecia, todos los sistemas presentan azeotropía positiva, la cual es modelada

consistentemente entre los resultados de simulación molecular y las predicciones generadas por la PC-SAFT EoS. La Tabla 4.7 presenta detalladamente los valores de fracciones molares y presión obtenidos por las simulaciones moleculares. Estos valores muestran una predicción más consistente para x_1 que para y_1 , mostrando así la dificultad por parte de las simulaciones moleculares en el modelado de la fase vaporizada de la mezcla. Dicha dificultad puede ser asociada a la presencia de interacciones entre moléculas de etanol, lo cual puede dificultar su difusión desde el seno del líquido a la fase vaporizada.

La PC-SAFT EoS predice concentraciones azeotrópicas de $x_1^{Az} = 0.845, 0.854$ y 0.865 a $298.15\text{ K}, 308.15\text{ K}$ y 318.15 K , respectivamente. Por su parte, las simulaciones moleculares han arrojado, en cuanto a este fenómeno, concentraciones de $0.78(2), 0.83(1)$ y $0.74(1)$, a las respectivas temperaturas. La diferencia en las concentraciones azeotrópicas predichas por cada método puede relacionarse al carácter predictivo de los parámetros energéticos del modelo TraPPE-UA. Esta comparativa se presenta en la Tabla 4.6.

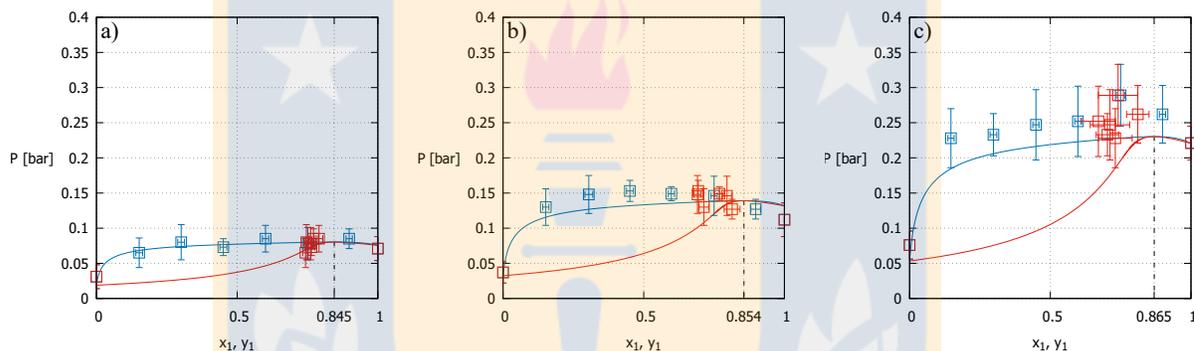


FIGURA 4.1: Diagramas $P - x_1, y_1$ para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: curvas de equilibrio de líquido (—) y vapor (—) predichas según la PC-SAFT EoS y resultados de simulación molecular (\square). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones azeotrópicas para las predicciones por EoS a cada temperatura.

4.4. Propiedades interfaciales

En adición al fenómeno de azeotropía para la mezcla de etanol (1) y octano (2), han sido analizadas las propiedades interfaciales de esta. Los resultados para las variables de interés, *i.e.* espesor interfacial, tensión interfacial y densidades de líquido y vapor, se presentan en la Tabla 4.7 en función de la fracción molar de etanol, x_1 , y de la temperatura. Análogamente al caso de las mezclas de refrigerantes estudiadas en el Capítulo 3, el espesor interfacial, d_{IF} , tiende a un aumento con la temperatura para concentraciones constantes del sistema. A su vez, las altas fluctuaciones obtenidas para su valor al variar la concentración x_1 permiten dilucidar una baja influencia de los fenómenos de azeotropía y aneotropía en esta variable.

Los resultados de tensión interfacial obtenidos por las simulaciones moleculares, en comparación con datos experimentales [30] y el marco PC-SAFT EoS + DGT, se presentan en la Figura 4.2. La

DGT ha sido implementada tanto de manera predictiva, *i.e.*, utilizando $\beta_{12} = 0$, como desde un ajuste a los datos experimentales analizados [30], *i.e.*, con $\beta_{12} \neq 0$. Para este último caso, se ha obtenido un valor de $\beta_{12} = 0.00234$, el cual consigue minimizar el error total al considerar las tres temperaturas de estudio. Una comparativa entre ambos enfoques de la DGT se presenta en la Figura 4.2, en donde se aprecia una diferencia poco significativa entre estos. Adicionalmente, ambas metodologías se encuentran en una buena concordancia con los datos experimentales presentados por Mejía *et al.* [30], siendo capaces de desarrollar el fenómeno de aneotropía. Dado esto, puede concluirse que, al menos en cuanto al modelado de tensión interfacial, el marco PC-SAFT EoS + DGT resulta suficientemente efectivo al ser utilizado de manera puramente predictiva para la mezcla de interés.

En cuanto a los resultados por simulación molecular, estos muestran la capacidad de predecir el comportamiento no ideal de la tensión interfacial de la mezcla. Para este caso, pueden apreciarse ciertas diferencias cualitativas con los datos experimentales. A 298.15 K y 308.15 K los resultados de simulación presentan cambios en la concavidad de las curvas de tensión interfacial, comportamiento no apreciado experimentalmente. Esta situación no se encuentra dada a 318.15 K, en donde puede dilucidarse una concavidad positiva para γ en todo el intervalo de concentración.

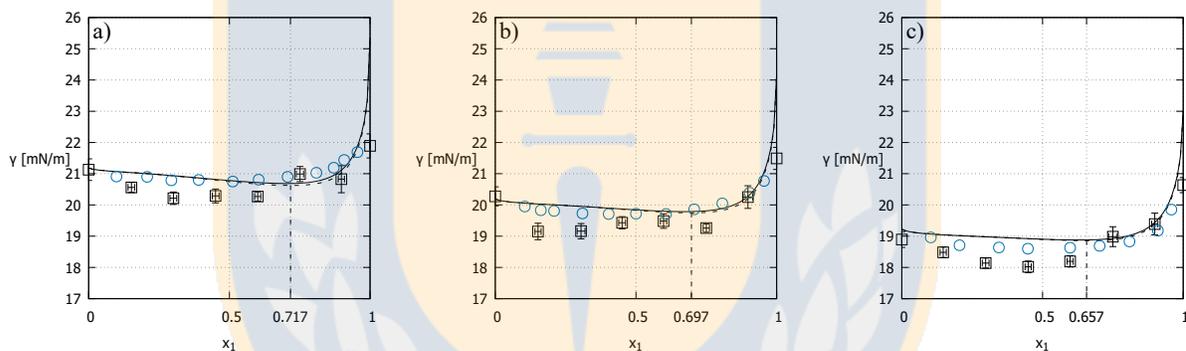


FIGURA 4.2: Diagramas $\gamma - x_1$ para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (\square), datos experimentales obtenidos por Mejía *et al.* [30] (\circ) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (- - -) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—). Se incluyen barras de error para los resultados de simulación y las concentraciones aneotrópicas para las predicciones por la DGT a cada temperatura.

En el trabajo realizado por Mejía *et al.* [30], los datos experimentales para la mezcla han sido ajustados mediante una expansión empírica Scott-Myers [272]. Esta ha arrojado un excelente ajuste a dichos datos, junto con concentraciones aneotrópicas de $x_1^{An} = 0.464, 0.418$ y 0.499 a 298.15 K, 308.15 K y 318.15 K, respectivamente. Estos valores muestran diferir notoriamente de las concentraciones aneotrópicas obtenidas según el marco PC-SAFT EoS + DGT, el cual entrega valores de $x_1^{An} = 0.717, 0.697$ y 0.782 a las respectivas temperaturas. Estas concentraciones resultan prácticamente iguales para $\beta_{12} = 0$ y $\beta_{12} \neq 0$. En contraste, las simulaciones moleculares arrojan concentraciones aneotrópicas con una gran concordancia con los datos experimentales, teniéndose

valores de $x_1^{An} = 0.43(2)$, $0.42(2)$ y $0.45(2)$ a las respectivas temperaturas. Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 4.6.

En general, ambos métodos de modelado molecular logran describir satisfactoriamente el comportamiento de la tensión interfacial para los sistemas estudiados. Dada la estrecha relación entre las propiedades interfaciales e interacciones moleculares [17], es posible recalcar la capacidad predictiva de ambas metodologías. Dicha capacidad se basa en la notoria diferenciación entre moléculas de octano y etanol en cuanto a las interacciones electrostáticas que estas últimas son capaces de generar. La Tabla 4.5 presenta las desviaciones absolutas promedio para los resultados de simulación molecular, AAD_{MD} , y del marco PC-SAFT EoS + DGT, tanto para $\beta_{12} = 0$, $AAD_{DGT, \beta=0}$, como para $\beta_{12} \neq 0$, $AAD_{DGT, \beta \neq 0}$. Tal como se aprecia, los resultados de simulación arrojan un error máximo de 4.23 %, mientras que el máximo error alcanzado por parte de la DGT es de un 2.65 %. Adicionalmente, como es de esperar, se obtiene una tendencia a la disminución en el error al utilizar un valor ajustado del parámetro β_{12} .

TABLA 4.5: Desviación absoluta promedio para los resultados de tensión interfacial de la mezcla de etanol (1) y octano (2), en relación a los datos experimentales obtenidos por Mejía *et al.* [30].

T [K]	% AAD_{MD}	% $AAD_{DGT, \beta=0}$	% $AAD_{DGT, \beta \neq 0}$
298.15	4.23	2.50	2.41
308.15	3.43	2.26	2.21
318.15	4.51	2.58	2.65

Tal como establecen los resultados anteriores, las concentraciones aneotrópicas se producen a valores notoriamente distintos a las azeotrópicas para ambos métodos estudiados. De esta manera, es claro que, al igual que en el caso de las mezclas de refrigerantes previamente estudiadas, los fenómenos de azeotropía y aneotropía no se desarrollan necesariamente a iguales concentraciones. Lo anterior se aprecia claramente en la Tabla 4.6, la cual presenta los valores para dichas concentraciones según todas las metodologías contempladas. Resulta interesante destacar la capacidad de la simulación molecular para obtener valores de x_1^{An} consistentes con los datos experimentales. Por su parte, la DGT ha demostrado para el caso una clara sobreestimación de dichas concentraciones. Dadas sus diferencias, x_1^{Az} y x_1^{An} pueden presentar diferentes efectos en el comportamiento interfacial.

Los perfiles de densidad para cada componente de la mezcla, a diferentes valores de x_1 , se presentan en las Figuras 4.3 y 4.4. En estas, se comparan los resultados obtenidos para las simulaciones moleculares y para el marco PC-SAFT EoS + DGT, tanto con $\beta_{12} = 0$ como con $\beta_{12} \neq 0$. Adicionalmente, los resultados para el espesor interfacial se reportan en la Tabla 4.7. Para este, puede destacarse un determinado aumento en su valor al aumentar la temperatura y, en ciertos casos, la fracción molar de etanol. En general, no se aprecia una fuerte funcionalidad con x_1 , generándose variaciones tanto positivas como negativas con respecto a esta variable. La azeotropía y la aneotropía no muestran, por su parte, claros efectos en el espesor interfacial de la mezcla.

Pueden observarse dos principales características en los perfiles de densidad obtenidos por las predicciones del marco PC-SAFT EoS + DGT: (a) un notorio fenómeno de adsorción para el etanol y

TABLA 4.6: Concentraciones azeotrópicas y aneotrópicas predichas y calculadas, según diferentes metodologías, en función de la temperatura.

		x_1^{Az}	
T [K]	MD	PC-SAFT EoS	
298.15	0.78(2)	0.845	
308.15	0.83(1)	0.854	
318.15	0.74(1)	0.865	

		x_1^{An}		
T [K]	MD	PC-SAFT EoS + DGT	Experimental[30]	
298.15	0.43(2)	0.717	0.464	
308.15	0.42(1)	0.697	0.418	
318.15	0.45(2)	0.657	0.499	

(b) abruptos cambios de la densidad de octano, representando la existencia tanto de adsorción como de desorción para este componente a lo largo de la interfase. Considerando los planteamientos dados por Liang *et al.* [147], esta última característica resulta problemática, pues dichos cambios de densidad sugieren que el uso de $\beta_{12} = 0$ no es recomendable para el sistema tratado. Dado que la DGT supone gradientes de densidad despreciables con respecto al recíproco de la distancia intermolecular, grandes oscilaciones de densidad en la interfase rompen dicha premisa fundamental. Ante esto, ha sido considerado el ajuste del parámetro β para los sistemas de interés, lo cual ha sido presentado previamente en el análisis de la tensión interfacial. Al utilizar $\beta_{12} = 0.00234$, se aprecia cómo la naturaleza oscilatoria previamente observada para el octano se ve moderada para bajos valores de x_1 . Sin embargo, para altos valores de x_1 , los cambios en el perfil de densidad de octano se vuelven similares a los obtenidos según $\beta_{12} = 0$. Resulta cuestionable la posibilidad de que el octano desarrolle tanto adsorción como desorción a lo largo de la interfase, por lo que los resultados obtenidos reflejan una posible limitación por parte de la PC-SAFT EoS, o de la DGT, en el modelado de la mezcla analizada.

Para ambas consideraciones de la DGT, el enriquecimiento presentado en los perfiles de densidad de etanol demuestran una clara disminución para valores de $x_1 > x_1^{Az}$. Similarmente al caso de los refrigerantes estudiados en el Capítulo 3, la azeotropía demuestra estar correlacionada con un cambio en la acumulación interfacial de moléculas. Esta situación no se encuentra dada para los perfiles de octano, en donde una gran acumulación interfacial puede ser observada a todos los valores de x_1 . Ni la azeotropía ni la aneotropía demuestran un efecto en los perfiles de este componente. Inclusive, tanto la adsorción como la desorción de octano en la interfase muestran aumentar su magnitud, aparentemente sin cota superior, ante aumentos de x_1 . En cuanto a la aneotropía, no se aprecia un claro efecto en ninguno de los perfiles predichos por el marco PC-SAFT EoS + DGT.

La simulación molecular muestra tendencias a la adsorción interfacial del etanol, lo cual se encuentra en concordancia con los resultados del marco PC-SAFT EoS + DGT. Dicha concordancia

resulta notablemente mayor a bajas concentraciones de etanol, x_1 . Por otro lado, al aumentar esta concentración, las simulaciones moleculares demuestran un enriquecimiento notablemente menor al predicho por la DGT. Considerando las concentraciones azeotrópicas ($x_1^{Az} = 0.78(2)$ a 298.15 K, $x_1^{Az} = 0.86(1)$ a 308.15 K y $x_1^{Az} = 0.74(1)$ a 318.15 K), puede dilucidarse, nuevamente, un efecto moderador de la azeotropía en el enriquecimiento interfacial de etanol. En el caso de las concentraciones aneotrópicas ($x_1^{An} = 0.43(2)$ a 298.15 K, $x_1^{An} = 0.42(1)$ a 308.15 K y $x_1^{An} = 0.45(2)$ a 318.15 K), puede resaltarse un cierto aumento en la acumulación de etanol en la interfase en las cercanías de x_1^{An} , lo cual resulta más evidente a 298.15 K. Sin embargo, la tendencia generada por los perfiles en cuanto a este fenómeno no resulta suficientemente clara para afirmar esta hipótesis.

La principal discordancia entre las simulaciones moleculares y el marco PC-SAFT EoS + DGT puede observarse en los perfiles de densidad de octano, siendo lo más llamativo la ausencia de desorción en los perfiles por parte de la simulación molecular. En cuanto al fenómeno de azeotropía, puede observarse una tendencia al enriquecimiento interfacial de octano una vez alcanzada x_1^{Az} , lo cual puede compararse con observaciones previas que indican que el componente que presenta enriquecimiento cambia una vez alcanzada la concentración azeotrópica del sistema [17]. Sin embargo, la presencia de perfiles de octano con enriquecimiento para concentraciones de etanol menores a la azeotrópica evita un planteamiento de esta premisa para el caso. Similarmente al caso del etanol, la aneotropía no demuestra un claro efecto en los perfiles de densidad de octano.

En adición a la tensión interfacial y los perfiles de densidad, se han determinado las isothermas de adsorción de Gibbs del componente i con respecto al componente j , $\Gamma_i^{(j)}$, en la mezcla. Para esto, puede plantearse la funcionalidad de $\Gamma_i^{(j)}$ con respecto a los perfiles de densidad que se desarrollan en la interfase. Así, para una mezcla que experimenta un equilibrio entre fases α y β [273],

$$\Gamma_i^{(j)} = -(\rho_i^\alpha - \rho_i^\beta) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\rho_j(z) - \rho_j^\alpha}{\rho_j^\alpha - \rho_j^\beta} - \frac{\rho_i(z) - \rho_i^\alpha}{\rho_i^\alpha - \rho_i^\beta} \right) dz. \quad (4.5)$$

Esta integración puede realizarse tanto para los perfiles predichos por el marco PC-SAFT EoS + DGT como para las simulaciones por dinámica molecular. Estos resultados se presentan en la Figura 4.5 en función de la concentración x_1 . Como es de esperar, la inclusión del parámetro $\beta \neq 0$ en la DGT no produce un gran efecto en las isothermas de adsorción, esto dado por una diferencia relativamente baja en los perfiles de densidad obtenidos. Puede relacionarse el enriquecimiento de uno de los componentes con una adsorción positiva de este en la interfase. En este ámbito, el efecto de un menor enriquecimiento producido por la utilización de $\beta \neq 0$ se traduce en menores valores del modulo de ambas isothermas. Adicionalmente, se aprecia cómo, para todas las temperaturas, $\Gamma_1^{(2)} = \Gamma_2^{(1)} = 0$ para $x_1 = x_1^{An}$, lo cual se encuentra en concordancia con la condición de adsorciones relativas nulas al alcanzarse una tensión interfacial mínima [273].

Las discrepancias observadas entre los perfiles de densidad obtenidos según las simulaciones moleculares y la DGT permite explicar la clara diferencia entre las adsorciones obtenidas según cada método. Esto debido a la sensibilidad de la densidad al integrar la Ecuación 4.5. Aún considerando lo anterior, puede apreciarse una buena consistencia cualitativa entre los resultados presentados. Principalmente en cuanto al rol de la aneotropía en el cambio de signo de las adsorciones relativas. Por su parte, la ocurrencia de azeotropía no demuestra un claro efecto en estas variables.

TABLA 4.7: Resultados de propiedades interfaciales para la mezcla de etanol (1) y octano (2) a las tres temperaturas de estudio.

x_1	y_1	P [bar]	ρ_1^L [mol/L]	ρ^L [mol/L]	ρ_1^V [mol/L]	ρ^V [mol/L]	d_{IF} [nm]	γ [mN/m]
$T = 298.15\text{ K}$								
0	0	0.03(2)	0	6.14(5)	0	0.001(1)	0.3501	21.1(3)
0.15(2)	0.74(1)	0.07(2)	0.9(2)	6.7(2)	0.003(1)	0.004(2)	0.3596	20.6(2)
0.30(1)	0.746(9)	0.08(3)	2.1(3)	7.4(4)	0.004(2)	0.005(3)	0.3648	20.2(2)
0.44(1)	0.76(1)	0.07(1)	3.6(3)	8.4(4)	0.003(1)	0.004(2)	0.3830	20.3(2)
0.60(1)	0.79(1)	0.09(2)	5.9(8)	10.1(1)	0.003(1)	0.005(2)	0.3662	20.3(1)
0.75(1)	0.76(1)	0.08(2)	9(1)	12.1(1)	0.003(1)	0.004(2)	0.3963	21.0(2)
0.90(1)	0.77(1)	0.09(1)	13.2(2)	14.5(3)	0.003(2)	0.004(3)	0.4010	20.8(4)
1	1	0.07(2)	16.9(1)	16.9(1)	0.003(2)	0.003(2)	0.3058	21.9(4)
$T = 308.15\text{ K}$								
0	0	0.04(2)	0	6.07(5)	0	0.003(2)	0.3588	20.3(3)
0.15(2)	0.71(2)	0.13(3)	0.9(1)	6.6(1)	0.004(2)	0.007(3)	0.3596	19.2(3)
0.31(1)	0.69(1)	0.15(3)	2.1(5)	7.4(6)	0.005(3)	0.007(4)	0.3580	19.2(2)
0.45(1)	0.69(2)	0.15(2)	3.5(4)	8.2(6)	0.006(2)	0.008(3)	0.4225	19.4(2)
0.60(1)	0.77(2)	0.15(1)	6(1)	10(1)	0.006(2)	0.008(3)	0.4981	19.5(2)
0.75(1)	0.80(2)	0.15(3)	8.9(3)	11.7(4)	0.005(2)	0.007(3)	0.4425	19.3(1)
0.90(2)	0.81(3)	0.13(1)	13.0(5)	14.3(7)	0.005(2)	0.007(3)	0.3459	20.3(4)
1	1	0.11(2)	16.7(1)	16.7(1)	0.006(2)	0.006(2)	0.3061	21.5(4)
$T = 318.15\text{ K}$								
0	0	0.076(2)	0.0	5.99(4)	0	0	0.4508	18.9(3)
0.15(1)	0.73(6)	0.23(4)	0.9(1)	6.6(2)	0.007(3)	0.011(4)	0.6891	18.5(2)
0.30(1)	0.70(4)	0.23(3)	2.1(3)	7.3(4)	0.008(3)	0.011(4)	0.5600	18.1(2)
0.45(1)	0.71(7)	0.25(5)	3.7(2)	8.3(3)	0.008(3)	0.012(4)	0.4075	18.0(2)
0.60(1)	0.67(6)	0.25(5)	5.7(6)	9.6(8)	0.009(3)	0.013(4)	0.4090	18.2(2)
0.75(2)	0.74(7)	0.29(4)	8.8(3)	11.6(4)	0.009(4)	0.013(5)	0.3934	19.0(3)
0.90(1)	0.81(4)	0.26(4)	12.8(3)	14.1(5)	0.009(3)	0.012(5)	0.3671	19.4(3)
1	1	0.22(2)	16.5(1)	16.5(1)	0.009(3)	0.009(3)	0.3842	20.6(2)

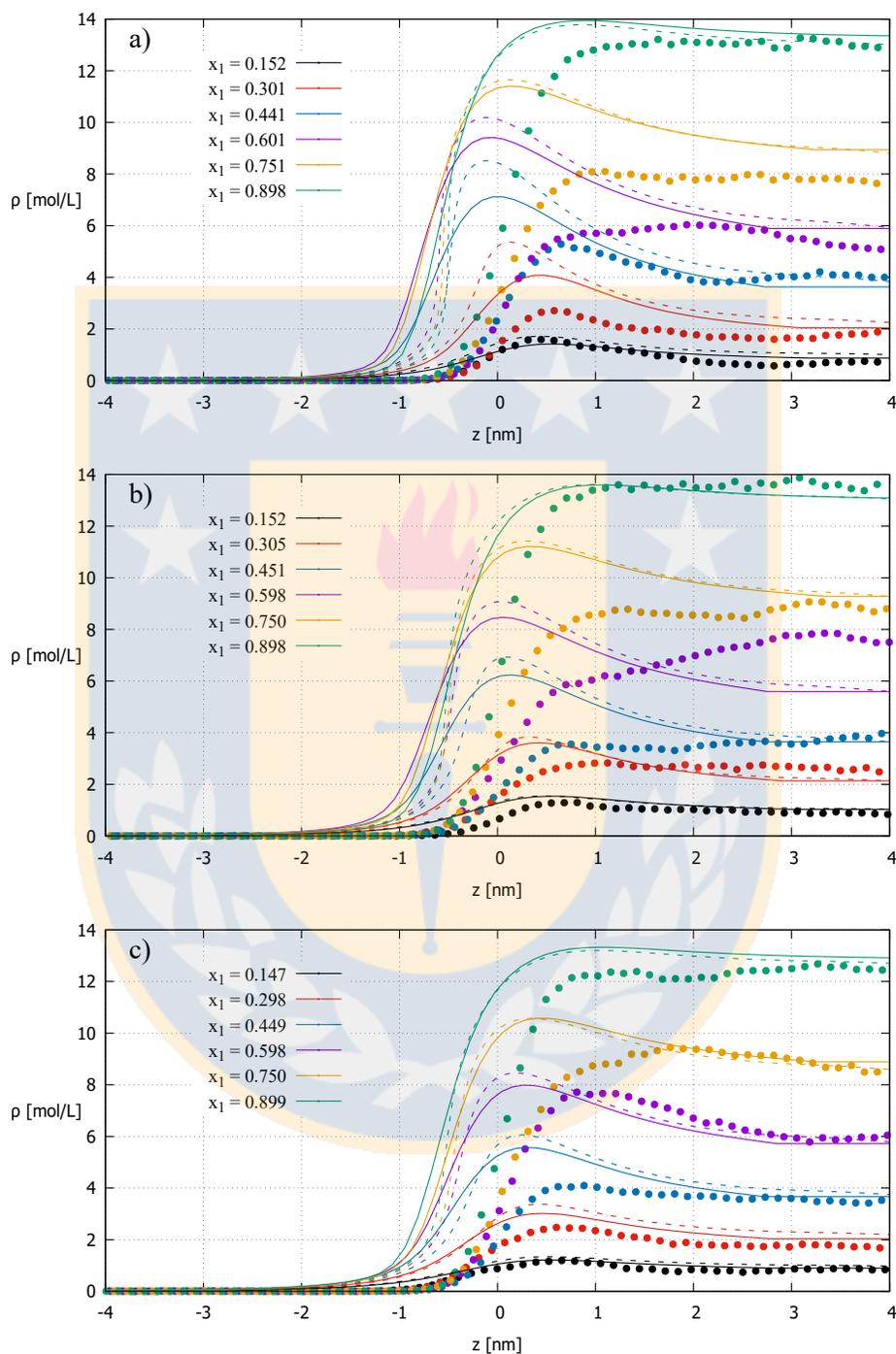


FIGURA 4.3: Perfiles de densidad para etanol en la mezcla a diferentes valores de x_1 y a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (●) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (⋯) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—).

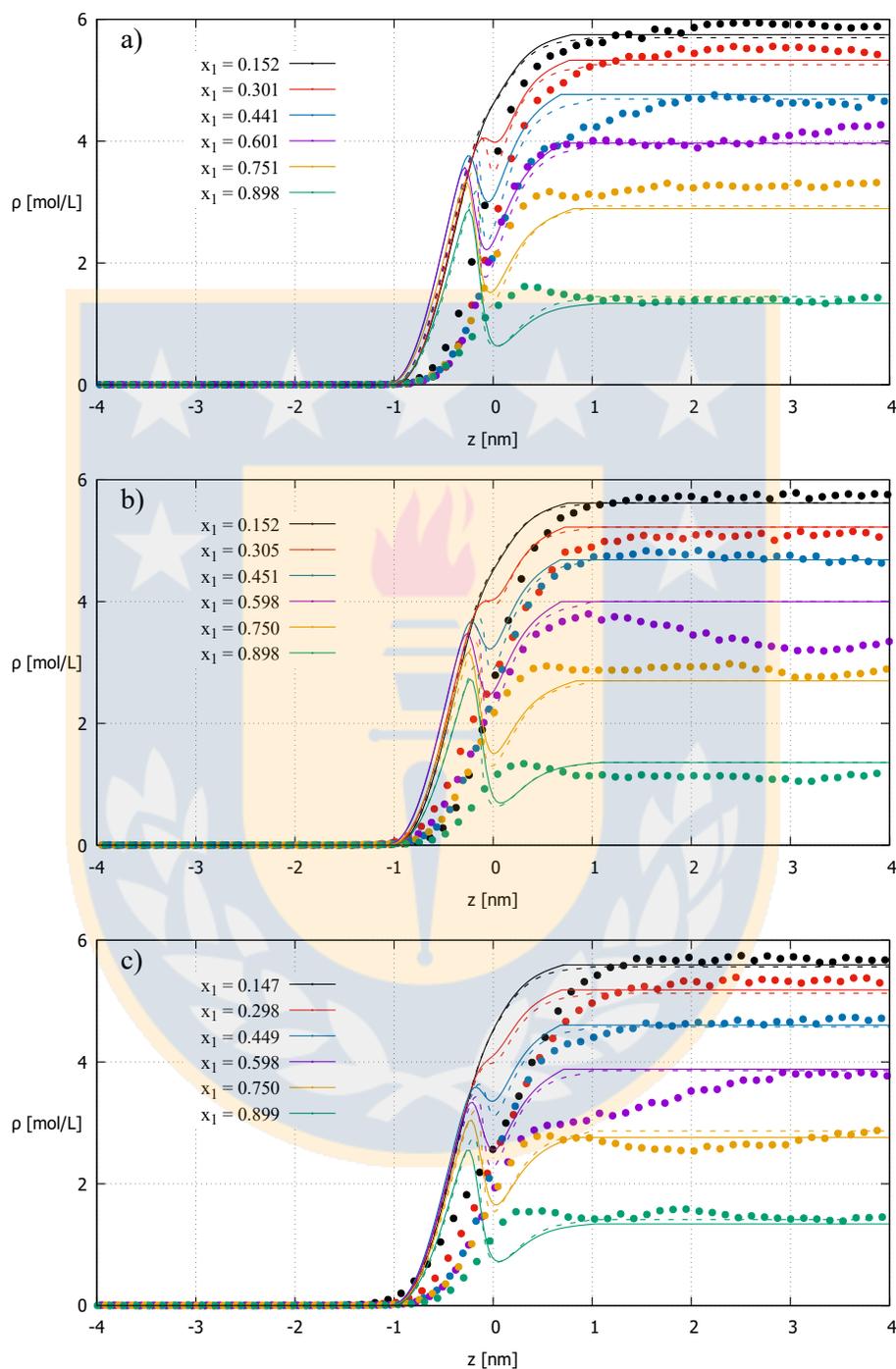


FIGURA 4.4: Perfiles de densidad para octano en la mezcla a diferentes valores de x_1 y a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (●) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (⋯) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—).

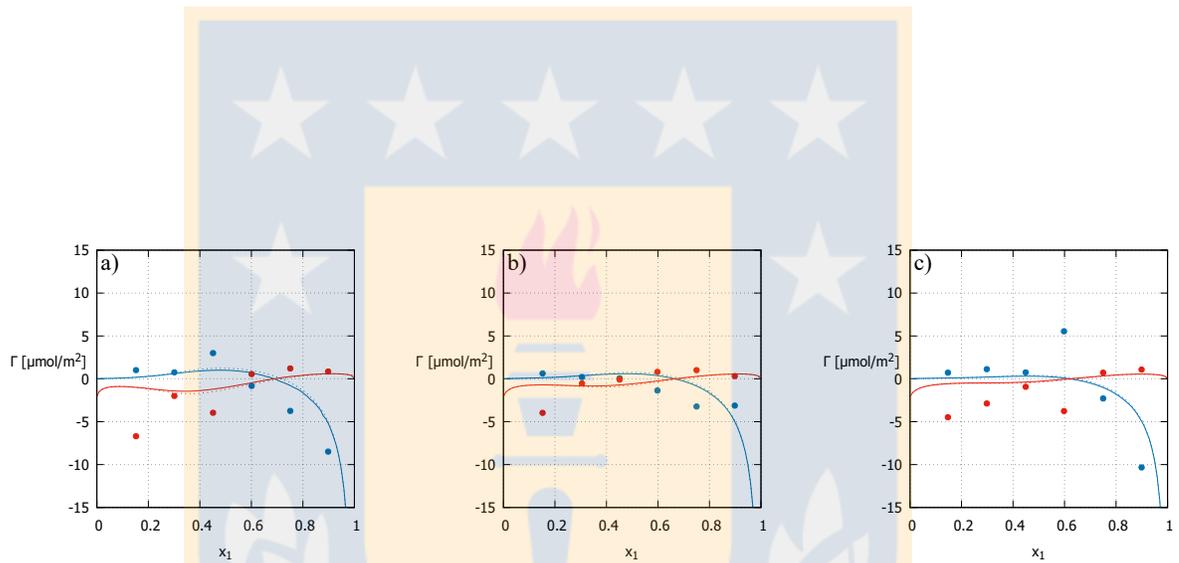


FIGURA 4.5: Adsorciones relativas de cada componente de la mezcla de etanol (1) y octano (2) a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan $\Gamma_1^{(2)}$ (—) y $\Gamma_2^{(1)}$ (—) para: resultados de simulación molecular (●) y predicciones obtenidas mediante el marco PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (- - -) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—).

4.5. Análisis microscópico: puentes de hidrógeno y orientaciones moleculares

La técnica de simulación por dinámica molecular ha permitido el análisis microscópico de las moléculas de etanol presentes en las mezclas de interés. En este ámbito, han sido estudiados dos conceptos: el fenómeno de asociación por puentes de hidrógeno y las orientaciones moleculares relativas a la interfase.

Los puentes de hidrógeno han sido analizados tanto por la PC-SAFT EoS como por simulación molecular. Para la primera, se han utilizado los conceptos de asociación que dicha ecuación facilita, permitiendo estudiar la cantidad de puentes de hidrógeno para cada condición de estudio. Por su parte, en la simulación molecular ha sido considerada la geometría en torno al grupo hidróxido de cada molécula. Las interacciones buscadas son modeladas como $O - H \cdots O'$, siendo $O - H$ el grupo hidróxido de la molécula donante del enlace y O' el átomo de oxígeno de la molécula aceptora del enlace. En el cálculo del número de puentes de hidrógeno en cada sistema, se han utilizado las restricciones definidas por Ferrando *et al.* [274]. En estas, la existencia de un puente de hidrógeno es posible al cumplir una distancia $O \cdots O'$ entre 2.5 y 3.5 Å y un ángulo $O - H \cdots O'$ entre 120 y 180°.

La Figura 4.6 presenta el número promedio de puentes de hidrógeno formados por molécula de etanol, \bar{n}_{HB} , calculados a partir de las diferentes metodologías contempladas. En el caso de la simulación molecular, se ha obtenido un valor promedio para \bar{n}_{HB} a lo largo de la fase líquida de cada simulación, dada la baja influencia de la fase vapor en el fenómeno. Por su parte, las predicciones generadas por la PC-SAFT EoS se basan en utilizar las fracciones de moléculas asociadas en cada sistema, X_A y X_B . Puede apreciarse cómo, según ambas metodologías y a todas las temperaturas, \bar{n}_{HB} tiende a aumentar al acercarse a la concentración de etanol puro, limitadas por $\bar{n}_{HB} \approx 0.95$. Dado este valor, puede intuirse que las moléculas de etanol puro estudiadas tienen a estar asociadas, en su fase líquida, a menos de un puente de hidrógeno en promedio. A su vez, el número de enlaces por molécula disminuye al aumentar la temperatura, evidenciando el claro efecto de esta sobre la asociación. Este comportamiento se encuentra en concordancia con resultados previamente reportados para alcoholes, en donde un aumento de la temperatura debilita las interacciones por puente de hidrógeno, disminuyendo así el tamaño de posibles conglomerados de estos [275]. Como comparativa entre ambos métodos de modelado molecular, puede destacarse que la simulación molecular tiende a sobreestimar, con respecto a la EoS, el número de enlaces por molécula. Esta sobreestimación muestra ser menor a altos valores de x_1 , valores para los cuales ambos métodos logran predecir un acercamiento de \bar{n}_{HB} entre las tres temperaturas dadas.

Al extender los cálculos realizados mediante la EoS a los perfiles de densidad generados por la DGT, es posible obtener perfiles para el número de puentes de hidrógeno formados por molécula, n_{HB} , a lo largo del eje z . Con tal de obtener un valor relativo a la fase líquida, $n_{HB}(z)$ ha sido obtenido normalizando el número de puentes de hidrógeno a cada valor de z por el número de moléculas promedio en las particiones de la fase líquida. Los resultados de este ejercicio se presentan en la Figura 4.7 como una comparativa entre las simulaciones moleculares y el marco PC-SAFT EoS + DGT. Para este último, se aprecia que, tanto para $\beta_{12} = 0$ como $\beta_{12} \neq 0$, concentraciones de

etanol de $x_1 \approx 0.30$ y $x_1 \approx 0.45$ ocasionan un notorio máximo en el perfil obtenido. Valores superiores para x_1 ven reducido este comportamiento y, para $x_1 \approx 0.9$, no se observan fenómenos de máximos. Los valores máximos de n_{HB} generados en la interfase dejan de manifiesto que, en esta región, las moléculas de etanol tienden a asociarse en promedio a más de un puente de hidrógeno. Esto permite intuir una preferencia a la formación de conglomerados moleculares, formados gracias a puentes de hidrógeno, en la cercanía a la interfase, lo cual muestra suceder principalmente a bajos valores de x_1 para la mezcla. Nuevamente, se observa un claro efecto de la temperatura en el comportamiento de n_{HB} , generando perfiles con menores valores máximos a mayores valores de esta. Debido al ya mencionado efecto de la temperatura sobre la formación de conglomerados moleculares [275], este efecto resulta esperable. En relación con el fenómeno de azeotropía y los resultados dados por la DGT, es interesante destacar que el fenómeno de máximos en n_{HB} cesan al tenerse $x_1 > x_1^{Az}$. En este ámbito, puede plantearse que una cercanía con la condición azeotrópica ocasiona una disminución del número de puentes de hidrógeno en la interfase. Esto se encuentra en concordancia con la observación anterior, acerca de su efecto moderador en la adsorción interfacial de etanol. En el caso de la azeotropía, no se observa un claro efecto en la interfase para los resultados anteriores.

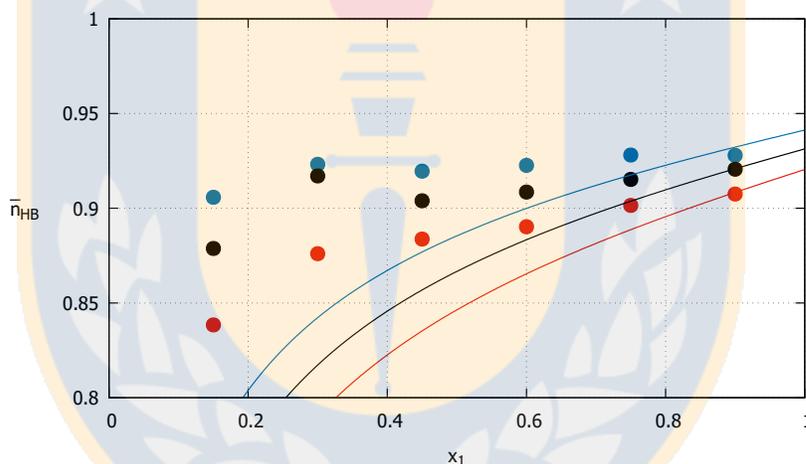


FIGURA 4.6: Número promedio de puentes de hidrógeno formados por molécula de etanol, en función de x_1 . Se presentan: predicciones obtenidas mediante la PC-SAFT EoS a 298.15 (—), 308.15 (—) y 318.15 K (—) y resultados de simulación molecular (●).

Se han dado tendencias similares para los resultados por simulación molecular. Para estos casos, se aprecia nuevamente una tendencia a la disminución de n_{HB} a medida que aumenta la temperatura. En cuanto al comportamiento interfacial, puede destacarse la existencia de aumentos en n_{HB} para concentraciones de etanol inferiores a la azeotrópica. Este comportamiento resulta notoriamente marcado a 298.15 K y en menor medida a 308.15 K y 318.15 K. Dado esto, es posible plantear, nuevamente, una relación entre la azeotropía y la disminución en actividad asociativa en la interfase. Sin embargo, dado que se considera solo un conjunto de datos para $x_1 > x_1^{Az}$, dicha relación no resulta del todo clara para el caso.

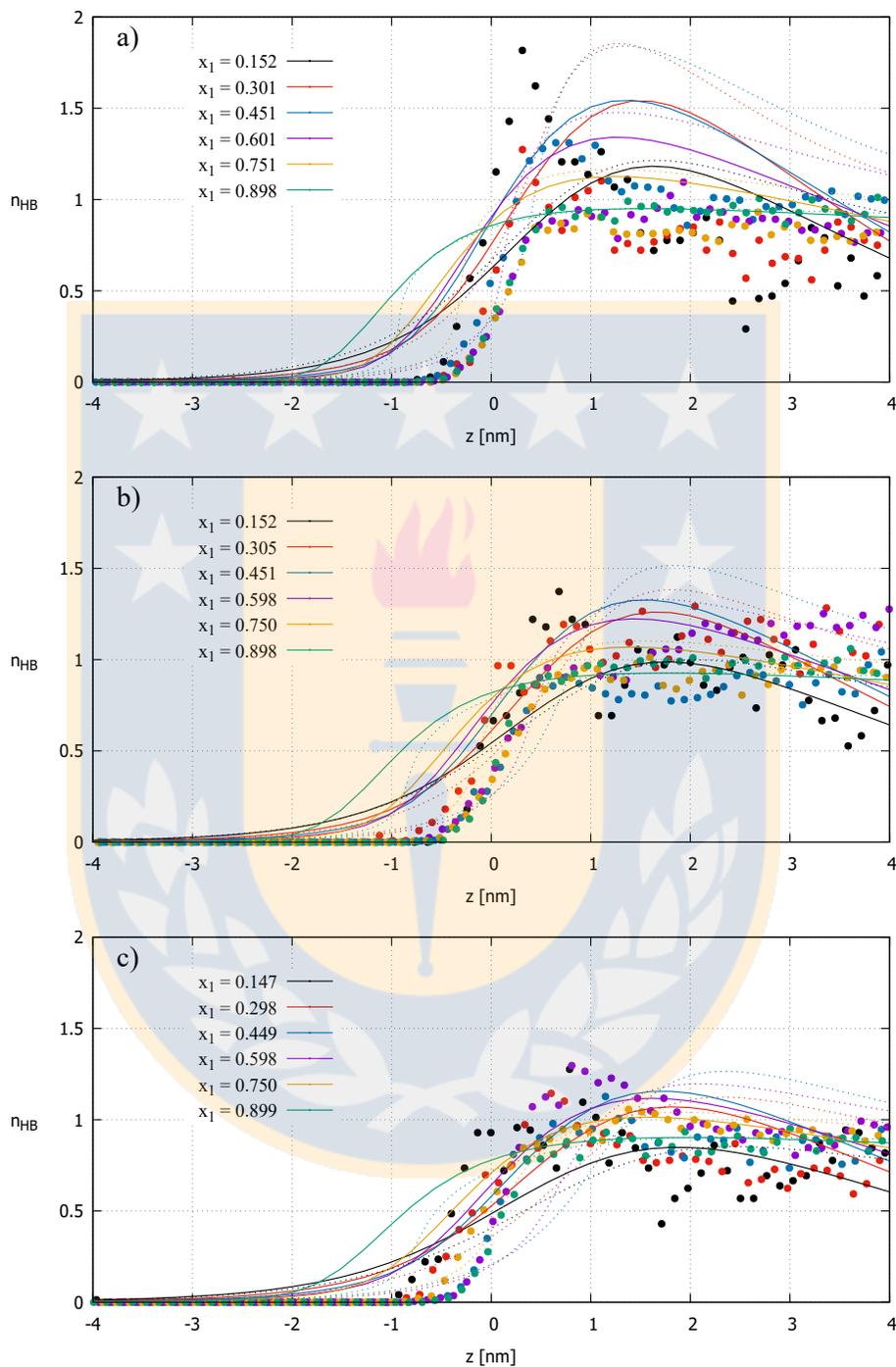


FIGURA 4.7: Número de puentes de hidrógeno formados por molécula de etanol a lo largo del eje z , a diferentes valores de x_1 y a 298.15 K (a), 308.15 K (b) y 318.15 K (c). Se presentan: resultados de simulación molecular (●) y predicciones obtenidas mediante la PC-SAFT EoS + DGT con $\beta_{12} = 0$ (⋯) y $\beta_{12} = 0.00234$ (—).

Con respecto a la aneotropía, no se aprecia claramente un efecto positivo en n_{HB} para la región interfacial, tal como ha sido planteado en cuanto a su relación con el enriquecimiento de etanol. Contradictoriamente con esta hipótesis, se observa que, en los rangos en donde $x_1 \approx x_1^{An}$, los valores de n_{HB} tienden a una disminución en la interfase.

Las orientaciones moleculares relativas a la interfase han sido estudiadas exclusivamente mediante la simulación molecular. Para esto, se han definido tres ángulos característicos para el grupo hidróxido de cada molécula de etanol: θ_1 , θ_2 y θ_3 . Dichos ángulos son determinados en torno a cuatro vectores unitarios de interés: \underline{OH} , el cual une el átomo O al átomo H, \underline{OC} , que une el átomo O al grupo CH_2 , \underline{n} , vector normal a la interfase (desde el líquido al vapor), y \underline{u} , vector normal al plano formado por \underline{OH} y \underline{OC} . θ_1 es el ángulo formado entre \underline{OH} y \underline{OC} . Según el potencial TraPPE utilizado, dicho ángulo posee un valor constante de 1.894 rad, tal como se presenta en la Tabla 4.2. La orientación del grupo hidróxido con respecto a la interfase es modelada según el ángulo θ_2 , dado por

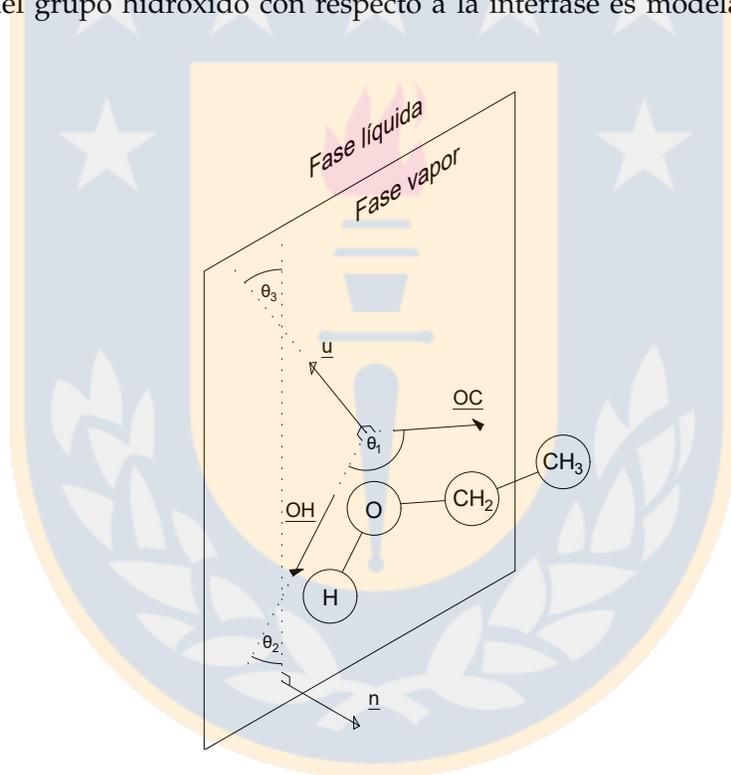


FIGURA 4.8: Diagrama de los ángulos característicos de una molécula de etanol con respecto a la interfase. Se presentan los ángulos definidos en las Ecuaciones 4.6 y 4.7.

$$\theta_2 = \arcsin(\underline{n} \cdot \underline{OH}), \quad (4.6)$$

en donde se utiliza la función arcoseno restringida, de manera que $\theta_2 \in [-\pi/2, \pi/2]$. En este intervalo, valores positivos para dicho ángulo indican que el grupo hidróxido se orienta hacia la fase vapor, mientras que para valores negativos este se orienta hacia la fase líquida. Finalmente, θ_3

representa el ángulo formado entre la interfase y el vector \underline{u} , siendo definido como

$$\theta_3 = \arcsin(\underline{u} \cdot \underline{n}). \quad (4.7)$$

Al igual que para θ_2 , el valor de este ángulo se encuentra acotado entre $-\pi/2$ y $\pi/2$. Ambos valores extremos indican que el plano molecular se orienta paralelamente a la interfase.

Considerando lo anterior, es posible caracterizar la orientación de las moléculas de etanol en base a las diferentes combinaciones entre θ_2 y θ_3 . Los resultados obtenidos a las diferentes concentraciones y temperaturas de interés se presentan en la Tabla 4.8. En esta, se presenta la densidad relativa de moléculas de etanol que exhiben una determinada combinación de ángulos θ_2 y θ_3 . Puede apreciarse que, para concentraciones de $x_1 \approx 0.15$ y $x_1 \approx 0.30$, la distribución de ambos ángulos tiene a ser relativamente aleatoria a las tres temperaturas de estudio. Al aumentar la concentración de etanol a $x_1 \approx 0.45$, es posible observar una preferencia de las moléculas a poseer orientaciones caracterizadas por diferentes combinaciones aproximadas de $(\theta_2, \theta_3) = (\pm\pi/4, \pm\pi/4)$. Esto representa una tendencia a moléculas de etanol orientadas tanto a favor como en contra de la interfase, manifestando el efecto del ELV a nivel microscópico. La tendencia a esta combinación de ángulos se repite para valores mayores de concentración de etanol, pudiendo relacionarse con la formación de conglomerados de etanol cercanos a la interfase, gracias a la formación de puentes de hidrógeno en esta. En este ámbito, la temperatura no muestra un papel tan claro como en resultados anteriores, no apreciándose una gran evidencia de cambios en la distribución de ángulos a medida que esta cambia.

El efecto de la azeotropía en las orientaciones moleculares puede ser estudiado en torno a estos diagramas de ángulos. Considerando que este fenómeno se genera para $x_1 \in [0.75, 0.90]$, puede destacarse que para ambas concentraciones no existe un notorio cambio en las orientaciones observadas. Considerando esto, es posible afirmar que la azeotropía puede ser correlacionada a una disminución en la actividad interfacial, mas no señalada como la causa de esta.

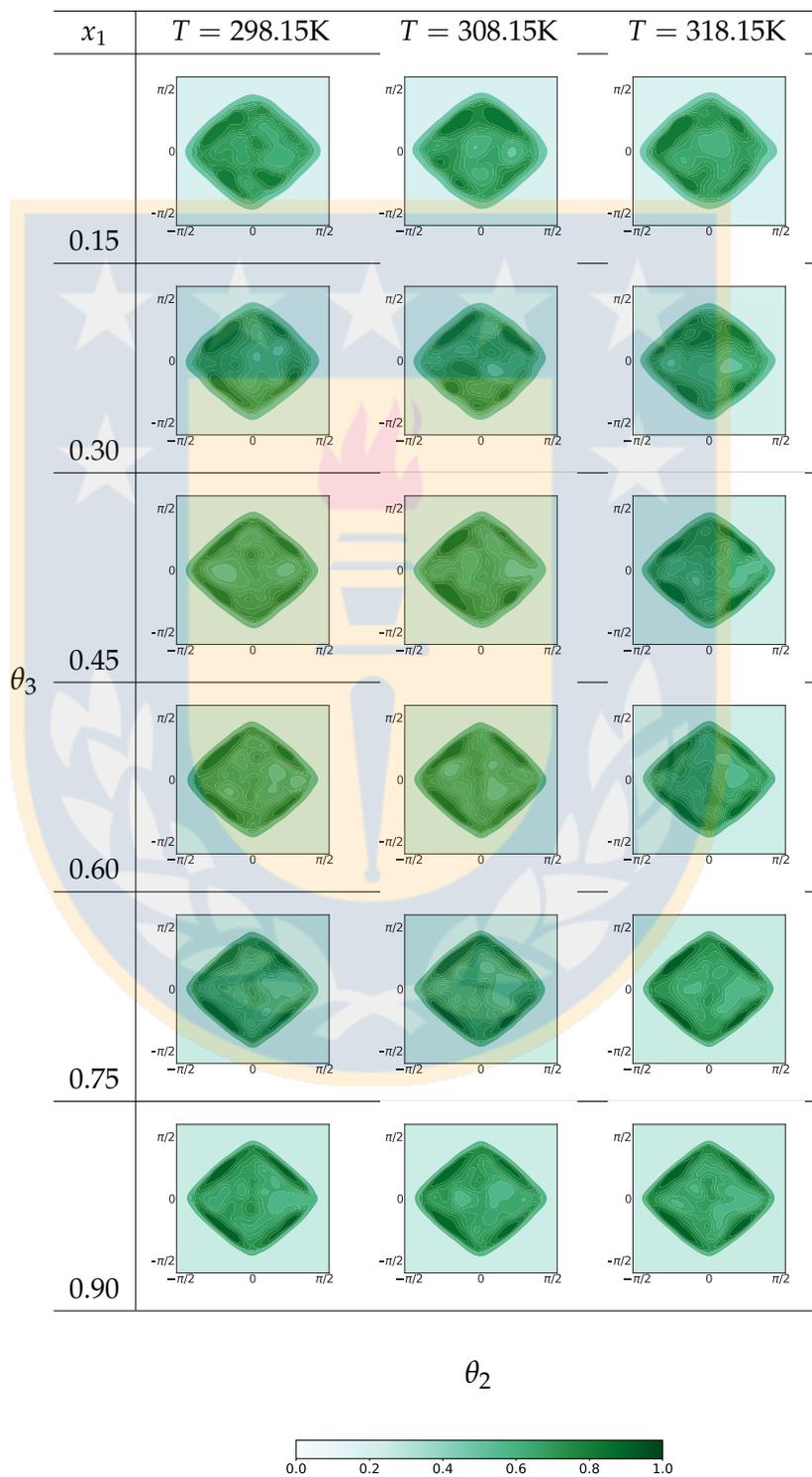
Similarmente, es posible comparar los resultados de orientaciones antes y después de alcanzarse la concentración azeotrópica. Para las tres temperaturas estudiadas, se aprecia cómo, en las cercanías de $x_1 \approx 0.30$ y $x_1 \approx 0.45$ (dentro del rango en donde se desarrolla azeotropía), las orientaciones moleculares cambian rápidamente hacia la interfase. Este cambio muestra ser abrupto con respecto a otros valores de concentración, por lo que nuevamente puede establecerse una correlación entre la azeotropía y el aumento en el enriquecimiento de etanol en la interfase. La tensión interfacial, γ , puede poseer una gran influencia en estos resultados, dada su relación con la azeotropía. En este ámbito, la tendencia a la disminución en γ puede ser relacionada a la distribución relativamente aleatoria de los ángulos θ_2 y θ_3 , *i.e.*, para $x_1 \in [0.15, 0.30]$. Una vez se obtiene una preferencia más clara por orientaciones hacia la interfase, *i.e.*, para $x_1 \approx 0.45$, se detecta una tendencia a tensiones interfaciales constantes con x_1 . Finalmente, el aumento en esta tensión se encuentra caracterizado por una concentración cada vez mayor de moléculas orientadas hacia la interfase, *i.e.*, para $x_1 > 0.60$. La disminución en γ a bajos valores de x_1 puede encontrarse relacionada a un debilitamiento de la estructura del octano líquido una vez adicionado el etanol. Esto debido a las diferencias en tamaño y capacidad de asociación de ambos compuestos, lo cual puede repercutir en una baja estabilidad total de la mezcla. Por su parte, el aumento en γ una vez x_1 alcanza valores mayores puede ser explicado a partir de la existencia de una cantidad cada vez mayor de interacciones por

punto de hidrógeno en la interfase y, con esto, la formación de conglomerados de etanol en esta. De esta manera, los fenómenos asociativos presentados por el etanol permiten aumentar la tensión interfacial del sistema y aminorar la disminución en estabilidad del líquido dada por diferencias estructurales entre sus componentes.

Finalmente, puede establecerse un balance entre el efecto negativo de T y positivo de x_1 en la formación enlaces por puente de hidrógeno. Tal como señalan los resultados generales, los cambios en las orientaciones al variar x_1 muestran ser de una magnitud notoriamente mayor a los obtenidos por variaciones en T . Esto permite establecer una mayor influencia de la concentración de etanol en la distribución de la orientación para el sistema analizado.



TABLA 4.8: Orientaciones de las moléculas de etanol relativas a la interfase, en función de la fracción molar de etanol, x_1 , y la temperatura, T . Los ángulos θ_2 y θ_3 se han definido, respectivamente, en las Ecuaciones 4.6 y 4.7.



Capítulo 5

Conclusiones

Las propiedades interfaciales de diferentes sistemas azeotrópicos han sido estudiadas mediante diferentes métodos de modelado molecular. En este ámbito, fue comparado el rendimiento obtenido según simulaciones moleculares por dinámica molecular con ecuaciones de estado basadas en la SAFT, en combinación con la DGT. Lo anterior ha generado una concordancia, en general, satisfactoria.

En sistemas conformados por refrigerantes, ha sido utilizada la SAFT-VR Mie EoS para la obtención de propiedades termodinámicas. Las condiciones azeotrópicas y aneotrópicas predichas por esta EoS se encuentran en gran concordancia con los resultados obtenidos por simulación molecular. El principal resultado para este caso es la notoria diferencia entre las concentraciones a las cuales ocurren ambos fenómenos, debilitando así la hipótesis de que estas deben ser iguales. La azeotropía ha demostrado una clara relación en los perfiles de densidad de la mezcla de R-32 (1) y R-290 (2). Para esta, se genera un enriquecimiento interfacial a concentraciones de R-32 mayores a la azeotrópica, lo cual ha sido asociado a un reordenamiento interfacial de las moléculas de R-290.

El concepto mecánico binodal ha demostrado una gran utilidad en la descripción de los fenómenos de azeotropía y aneotropía para las mezclas de refrigerantes. La concordancia entre las simulaciones y el marco SAFT-VR Mie EoS + DGT ha resultado satisfactoria, demostrando la utilidad de esta metodología en moléculas relativamente complejas. Al resolver las coordenadas azeotrópicas a diferentes condiciones termodinámicas, ha sido posible definir un pseudofluido asociado estrechamente a dicho fenómeno. La transferibilidad de la SAFT-VR Mie EoS a métodos de simulación molecular ha sido de gran utilidad para este caso, otorgando una potente herramienta al analizar condiciones azeotrópicas.

Por su parte, se han estudiado las propiedades relativas a la interfase de la mezcla de etanol y octano a 298.15 K, 308.15 K y 318.15 K. Para este caso, se ha utilizado la simulación por dinámica molecular y la PC-SAFT EoS, en conjunto con la DGT. Los resultados de ELV han demostrado una razonable concordancia entre ambos métodos de modelado molecular, con descripciones aceptables del fenómeno de azeotropía. En cuanto a la aneotropía, los resultados han demostrado seguir la tendencia dada por los datos experimentales presentados. En comparación con dichos datos, los resultados del marco PC-SAFT EoS + DGT han demostrado el mejor desempeño, con valores de desviaciones absolutas menores a la simulación molecular. Sin embargo, las tensiones interfaciales mínimas para concentraciones intermedias, predichas según esta última metodología, resultan más consistentes con la data experimental. Tanto para las simulaciones moleculares como para

la DGT con $\beta_{12} = 0$ y $\beta_{12} \neq 0$, se ha obtenido que las concentraciones a las cuales ocurren los fenómenos de azeotropía y aneotropía difieren notablemente.

La principal motivación para implementar la DGT con $\beta_{12} \neq 0$ ha sido el comportamiento de los perfiles de densidad para octano. En estos, se ha apreciado que, para $\beta_{12} = 0$, se obtienen grandes oscilaciones de la densidad en la región interfacial. Tal como proponen Liang *et al.* [147], este comportamiento puede indicar que el uso de $\beta_{12} = 0$ no resulta conveniente para el sistema de interés. En este ámbito, la utilización de $\beta_{12} \neq 0$ ha resultado moderar los cambios de densidad para octano a bajos valores de x_1 . En comparación al marco PC-SAFT EoS + DGT, los perfiles de densidad obtenidos por simulación molecular no han mostrado seguir tendencias tan marcadas hacia la adsorción interfacial. Para estas, se aprecia cómo el enriquecimiento interfacial suele ser notoriamente menor a valores intermedios de x_1 , en conjunto con perfiles de octano sin grandes cambios de densidad en la región interfacial. Al analizar los resultados de simulación molecular, la azeotropía ha demostrado estar correlacionada con una disminución en la adsorción interfacial de etanol, teniéndose que esta se inhibe notablemente al alcanzarse la concentración azeotrópica. No se ha observado, por su parte, un claro efecto de la aneotropía en los perfiles de densidad. Para el etanol, ha sido planteado que esta podría fomentar la adsorción interfacial, sin embargo, dicha hipótesis requiere de información más detallada de los perfiles de densidad, en conjunto con una mayor cantidad de simulaciones moleculares en la vecindad de la concentración a la cual se desarrolla el fenómeno.

Se han utilizado la PC-SAFT EoS y la simulación molecular para estudiar la ocurrencia de puentes de hidrógeno en los sistemas de interés. Un análisis del número de puentes de hidrógeno por molécula de etanol, n_{HB} , señala cómo la simulación molecular tiende a una sobreestimación de esta variable con respecto a la EoS. La disminución de n_{HB} con la temperatura ha sido un resultado esperado para ambos métodos, dado el efecto negativo de esta en la formación de enlaces por puente de hidrógeno. A lo largo de la región interfacial, se ha observado, según ambos métodos, la presencia de valores máximos para n_{HB} . Dicho fenómeno ha demostrado cesar al tenerse concentraciones de etanol mayores a la azeotrópica. Esto ha sido asociado a la hipótesis de la azeotropía como un fenómeno moderador del enriquecimiento interfacial de etanol. En relación con la aneotropía, no se ha apreciado un claro efecto en n_{HB} .

Finalmente, se ha utilizado exclusivamente la técnica de simulación molecular para estudiar las orientaciones de etanol con respecto a la interfase líquido-vapor. Para este caso, un aumento en x_1 demuestra un efecto positivo en la cantidad de moléculas que se orientan hacia la interfase. La azeotropía no ha demostrado un claro efecto en estos resultados, manteniéndose la tendencia a moléculas orientadas a la interfase antes y después de alcanzarse la concentración azeotrópica. Ante esto, puede destacarse que la correlación de este fenómeno con la disminución en el enriquecimiento interfacial no se aplica a las orientaciones de etanol relativas a la interfase. Por su parte, la ocurrencia de aneotropía se corresponde con un notorio cambio de estas orientaciones. Esto se encuentra en concordancia con el planteamiento de una relación entre la aneotropía y el aumento en la adsorción interfacial de etanol. Se ha analizado la variación en la tensión interfacial del sistema con respecto a las orientaciones presentadas, encontrándose que un aumento en esta puede asociarse a una mayor cantidad de moléculas orientadas hacia la interfase y, con esto, a la formación de conglomerados de etanol en esta. Por otro lado, las disminuciones en la tensión han

sido explicadas en torno a una baja sinergia entre las estructuras del octano y el etanol para bajas concentraciones de este último. Ante esto, puede concluirse que dicha baja en tensión interfacial es contrarrestada por la formación de puentes de hidrógeno y conglomerados moleculares de etanol. Adicionalmente, ha sido determinado que la concentración de etanol posee una mayor influencia en las orientaciones moleculares que la temperatura.

Los resultados obtenidos, tanto para mezclas de refrigerantes como para la mezcla de etanol y octano, permiten dilucidar claras diferencias con los sistemas de cadenas Lennard-Jones previamente estudiados [38]. Puede concluirse que, para este caso, la aneotropía y la azeotropía no se corresponden necesariamente en el mismo plano estacionario de concentración. Adicionalmente, ha podido establecerse, para las mezclas de interés, un vínculo de la azeotropía con el enriquecimiento interfacial. Esta influencia ha podido explicarse en torno al reordenamiento molecular de especies, en el caso de las mezclas de refrigerantes, y a partir de los fenómenos de asociación presentes para la mezcla de etanol y octano.



Bibliografía

- [1] H. Segura. *Termodinámica de Procesos Químicos*. Universidad de Concepción.
- [2] V. N. Kiva, E. K. Hilmen y S. Skogestad. "Azeotropic phase equilibrium: A survey". *Chemical Engineering Science* 58.10 (2003), 1903-1953.
- [3] S. Widagdo y W. D. Seider. "Azeotropic Distillation". *AIChE Journal* 42.1 (1996), 96-130. ISSN: 00011541.
- [4] A. I. Morgan, L. A. Bromley y C. R. Wilke. "Effect of Surface Tension on Heat Transfer in Boiling". *Industrial and Engineering Chemistry* 41.12 (1949), 2767-2769. ISSN: 0019-7866.
- [5] M. H. Kim, J. Pettersen y C. W. Bullard. *Fundamental process and system design issues in CO2 vapor compression systems*. Vol. 30. 2. 2004, 119-174. ISBN: 8242869308.
- [6] E. W. de Menezes, R. Cataluña, D. Samios y R. da Silva. "Addition of an azeotropic ET-BE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines". *Fuel* 85.17-18 (2006), 2567-2577. ISSN: 00162361.
- [7] G. M. Wilson. "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing". *Journal of the American Chemical Society* 86.2 (1964), 127-130. ISSN: 15205126.
- [8] H. Renon y J. M. Prausnitz. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures". *AIChE Journal* 14.1 (1968), 135-144.
- [9] D. S. Abrams y J. M. Prausnitz. "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems". *AIChE Journal* 21.1 (1975), 116-128. ISSN: 15475905.
- [10] Z. T. Fidkowski, M. F. Malone y M. F. Doherty. "Computing azeotropes in multicomponent mixtures". *Computers and Chemical Engineering* 17.12 (1993), 1141-1155. ISSN: 00981354.
- [11] S. T. Harding, C. D. Maranas, C. M. McDonald y C. A. Floudas. "Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36.1 (1997), 160-178. ISSN: 08885885.
- [12] R. G. Chapman y S. P. Goodwin. "A general algorithm for the calculation of azeotropes in fluid mixtures". *Fluid Phase Equilibria* 85.C (1993), 55-69. ISSN: 03783812.
- [13] J. J. Jasper. "The Surface Tension of Pure Liquid Compounds". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1.4 (1972), 841-1010. ISSN: 15297845.
- [14] S. Becker, S. Werth, M. Horsch, K. Langenbach y H. Hasse. "Interfacial tension and adsorption in the binary system ethanol and carbon dioxide: Experiments, molecular simulation and density gradient theory". *Fluid Phase Equilibria* 427 (2016), 476-487. ISSN: 03783812.
- [15] F. Tumakaka y G. Sadowski. "Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of state to polar systems". *Fluid Phase Equilibria* 217 (2004), 233-239.
- [16] S. Aparicio. "Phase equilibria in perfluoroalkane + alkane binary systems from PC-SAFT equation of state". *Journal of Supercritical Fluids* 46.1 (2008), 10-20.
- [17] E. Schäfer, G. Sadowski y S. Enders. "Interfacial tension of binary mixtures exhibiting azeotropic behavior: Measurement and modeling with PCP-SAFT combined with Density Gradient Theory". *Fluid Phase Equilibria* 362 (2014), 151-162. ISSN: 03783812.

- [18] M. P. Allen y D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. 2.^a ed. Oxford University Press, 2017. ISBN: 9780198803195.
- [19] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications (Computational Science Series, Vol 1)*. Ed. por Daan Frenkel, Michael Klein, Michele Parrinello y Berend Smit. 2.^a ed. Academic Press, 2002, 664. ISBN: 9780080519982.
- [20] M. Matsumoto e Y. Kataoka. "Molecular orientation near liquid – vapor interface of methanol: Simulational study". *Journal of Chemical Physics* 90 (1989), 2398.
- [21] A. Z. Panagiotopoulos. "Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble". *Molecular Physics* 61.4 (1987), 813-826.
- [22] D. Li, Z. Gao, N. K. Vasudevan, H. Li, X. Gao, X. Li y L. Xi. "Molecular Mechanism for Azeotrope Formation in Ethanol/Benzene Binary Mixtures through Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation". *Journal of Physical Chemistry B* 124.16 (2020), 3371-3386. ISSN: 15205207.
- [23] S. Stephan, K. Langenbach y H. Hasse. "Interfacial properties of binary Lennard-Jones mixtures by molecular simulation and density gradient theory". *Journal of Chemical Physics* 150.17 (2019). ISSN: 00219606.
- [24] H. Domínguez, A. J. Haslam, G. Jackson y E. A. Müller. "Modelling and understanding of the vapour-liquid and liquid-liquid interfacial properties for the binary mixture of n-heptane and perfluoro-n-hexane". *Journal of Molecular Liquids* 185 (2013), 36-43. ISSN: 01677322.
- [25] H. Segura, J. Wisniak, P. G. Toledo y A. Mejía. "Prediction of azeotropic behavior using equations of state". *Fluid phase equilibria* 166.2 (1999), 141-162.
- [26] Y. Ding, F. Lin, S. Lu, Q. He, C. Wang y R. Zhou. "The effect of azeotropic blended fuel on combustion characteristics in a ceiling vented compartment". *Fuel* 189 (2017), 1-7. ISSN: 00162361.
- [27] Y. Zhao, Z. Li, X. Zhang, X. Wang, X. Dong, B. Gao, M. Gong y J. Shen. "Azeotropic refrigerants and its application in vapor compression refrigeration cycle". *International Journal of Refrigeration* 108 (2019), 1-13. ISSN: 01407007.
- [28] I. A. McLure, B. Edmonds y M. Lal. "Extremes in surface tension of fluorocarbon+ hydrocarbon mixtures". *Nature Physical Science* 241.107 (1973), 71-71.
- [29] J. Aracil, G. Luengo, B. S. Almeida, M. M. Telo da Gama, R. G. Rubio y M. Diaz Pena. "Surface properties of mixtures of molecular fluids: an experimental and theoretical study of carbon disulfide+ dichloromethane and carbon disulfide+ carbon tetrachloride". *The Journal of Physical Chemistry* 93.8 (1989), 3210-3218.
- [30] A. Mejía, M. Cartes y H. Segura. "Interfacial tensions of binary mixtures of ethanol with octane, decane, dodecane, and tetradecane". *Journal of Chemical Thermodynamics* 43.9 (2011), 1395-1400. ISSN: 00219614.
- [31] I. A. McLure, R. Whitfield y J. Bowers. "Usual and unusual surface tensions of perfluorocarbon-containing binary liquid mixtures near a critical endpoint". *Journal of Colloid and Interface Science* 203.1 (1998), 31-40. ISSN: 00219797.
- [32] J. S. Rowlinson y F. L. Swinton. *Liquids and Liquid Mixtures*. Ed. por A. D. Buckingham, P. Perlmutter y S. Danishefsky. 3.^a ed. London, 1982. ISBN: 9781483140674.
- [33] J. R. Elliott y J. C. Rainwater. "The Bancroft point and vapor-liquid equilibria in the system benzene + isopropanol". *Fluid Phase Equilibria* 175.1-2 (2000), 229-236. ISSN: 03783812.

- [34] P. H. van Konynenburg y R. L. Scott. "Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 298.1442 (1980), 495-540.
- [35] W. A. Fouad y L. F. Vega. "The phase and interfacial properties of azeotropic refrigerants: The prediction of azeotropes from molecular theory". *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.13 (2017), 8977-8988. ISSN: 14639076.
- [36] R. Defay e I. Prigogine. *Surface Tension and Adsorption*. London: Longmans, Green & CO LTD, 1966.
- [37] W. A. Fouad y L. F. Vega. "On the anomalous composition dependence of viscosity and surface tension in refrigerant blends". *Journal of Molecular Liquids* 268 (2018), 190-200. ISSN: 01677322.
- [38] B. González. *Propiedades interfaciales de mezclas de cadenas Lennard-Jones en estado azeotrópico*. 2021.
- [39] J. D. van der Waals. "Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand". Tesis doct. University of Leiden, 1873.
- [40] M. J. Klein. "The Physics of J. Willard Gibbs in his Time". *Physics Today* 43.9 (1990), 40-48. ISSN: 19450699.
- [41] J. O. Valderrama. "The legacy of Johannes Diderik van der Waals, a hundred years after his Nobel Prize for physics". *Journal of Supercritical Fluids* 55.2 (2010), 415-420. ISSN: 08968446.
- [42] R. Clausius. "On a Mechanical Theorem applicable to Heat". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 40.265 (1870), 122-127.
- [43] H. Kamerlingh Onnes. "Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series". *KNAW Proceedings* 4 (1902), 125-147.
- [44] J. P. M. Trusler. "The virial equation of state". *Experimental Thermodynamics*. Vol. 5. 2000, 35-74. ISBN: 97804444503848.
- [45] J. A. Beattie y O. C. Bridgeman. "A New Equation of State for Fluids". *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 63.5 (1928), 229. ISSN: 01999818.
- [46] M. Benedict, G. B. Webb y L. C. Rubin. "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I. Methane, ethane, propane and n-butane". *The Journal of Chemical Physics* 8.4 (1940), 334-345. ISSN: 00219606.
- [47] M. Benedict, G. B. Webb y L. C. Rubin. "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures: II. Mixtures of methane, ethane, propane, and n-butane". *The Journal of Chemical Physics* 10.12 (1942), 747-758. ISSN: 00219606.
- [48] K. E. Starling y Han M. S. "Thermo Data Refined For LPG-14. Mixtures". *Hydrocarbon Processing* 51 (1972), 129-132.
- [49] H. Nishiumi y S. Saito. "An improved generalized BWR equation of state applicable to low reduced temperatures". *Journal of Chemical Engineering of Japan* 8.5 (1975), 356-360. ISSN: 00219592.
- [50] J. O. Valderrama. "The state of the cubic equations of state". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42.8 (2003), 1603-1618. ISSN: 08885885.
- [51] O. Redlich y J. N. S. Kwong. "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions." *Chemical Reviews* 44.1 (1949), 233-244. ISSN: 0009-2665.
- [52] G. M. Wilson. "Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State". *Advances in Cryogenic Engineering* 168.1 (1964), 168-176.

- [53] G. M. Wilson. "Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich-Kwong Equation of State". *Advances in Cryogenic Engineering*. 2. Boston, MA: Springer US, 1966, 392-400.
- [54] K. S. Pitzer. "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients". *Journal of the American Chemical Society* 77.13 (1955), 3427-3433. ISSN: 15205126.
- [55] K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins y D. E. Petersen. "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization". *Journal of the American Chemical Society* 77.13 (1955), 3433-3440. ISSN: 15205126.
- [56] G. Soave. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". *Chemical Engineering Science* 27.6 (1972), 1197-1203. ISSN: 00092509.
- [57] D. Y. Peng y D. B. Robinson. "A New Two-Constant Equation of State". *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1 (1976), 59-64. ISSN: 0196-4313.
- [58] N. C. Patel y A. S. Teja. "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures". *Chemical Engineering Science* 37.3 (1982), 463-473. ISSN: 00092509.
- [59] J. O. Valderrama. *A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures*. 1990.
- [60] B. J. Alder y C. E. Hechi. "Studies in molecular dynamics. V. Hard-sphere distribution functions and an augmented van der waals theory". *The Journal of Chemical Physics* 50.5 (1969), 2032-2037. ISSN: 00219606.
- [61] B. J. Alder, D. A. Young y M. A. Mark. "Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for the Square Well Fluid". *Journal of Chemical Physics* 56.6 (1972), 3013-3029. ISSN: 10897690.
- [62] N. F. Carnahan y K. E. Starling. "Equation of state for nonattracting rigid spheres". *The Journal of Chemical Physics* 51.2 (1969), 635-636. ISSN: 00219606.
- [63] T. Boublík. "Hard convex body equation of state". *The Journal of Chemical Physics* 63.9 (1975), 4084. ISSN: 00219606.
- [64] S. S. Chen y A. Kreglewski. "Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids". *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 81.10 (1977), 1048-1052. ISSN: 0005-9021.
- [65] U. K. Deiters. "A new semiempirical equation of state for fluids—I. Derivation". *Chemical Engineering Science* 36.7 (1981), 1139-1146. ISSN: 00092509.
- [66] U. K. Deiters. "A new semiempirical equation of state for fluids—II". *Chemical Engineering Science* 36.7 (1981), 1147-1151. ISSN: 00092509.
- [67] U. K. Deiters. "A new semiempirical equation of state for fluids—III Application to phase equilibria in binary mixtures". *Chemical Engineering Science* 37.6 (1982), 855-861. ISSN: 00092509.
- [68] M. Heilig y E. U. Franck. "Calculation of Thermodynamic Properties of Binary Fluid Mixtures to High Temperatures and High Pressures". *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 93.8 (1989), 898-905.
- [69] G. Soave. "A non-cubic equation of state for PVT and phase equilibrium calculations (pure compounds)". *Fluid Phase Equilibria* 56.1 (1990), 39-57. ISSN: 03783812.

- [70] F. J. Blas. "Aplicación de las técnicas de modelización molecular al cálculo del equilibrio de fases de sistemas de multicomponentes y caracterización de materiales absorbentes". Tesis doct. Universitat Rovira i Virgili, 2000.
- [71] H. Segura, D. Seiltgens, A. Mejía, F. Llovell y L. F. Vega. "An accurate direct technique for parameterizing cubic equations of state. Part I. Determining the cohesion temperature function in the low-temperature range". *Fluid Phase Equilibria* 265.1-2 (2008), 66-83. ISSN: 03783812.
- [72] H. Segura, D. Seiltgens, A. Mejía, F. Llovell y L. F. Vega. "An accurate direct technique for parameterizing cubic equations of state. Part II. Specializing models for predicting vapor pressures and phase densities". *Fluid Phase Equilibria* 265.1-2 (2008), 155-172. ISSN: 03783812.
- [73] F. Llovell, L. F. Vega, D. Seiltgens, A. Mejía y H. Segura. "An accurate direct technique for parametrizing cubic equations of state. Part III. Application of a crossover treatment". *Fluid Phase Equilibria* 264.1-2 (2008), 201-210. ISSN: 03783812.
- [74] I. Prigogine. *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1957.
- [75] S. Beret y J. M. Prausnitz. "Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules". *AIChE Journal* 21.6 (1975), 1123-1132. ISSN: 15475905.
- [76] Y. S. Wei y R. J. Sadus. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". *AIChE Journal* 46.1 (2000), 169-196. ISSN: 00011541.
- [77] C. H. Kim, P. Vimalchand, M. D. Donohue y S. I. Sandler. "Local composition model for chainlike molecules: A new simplified version of the perturbed hard chain theory". *AIChE Journal* 32.10 (1986), 1726-1734. ISSN: 15475905.
- [78] K. H. Lee, M. Lombardo y S. I. Sandler. "The generalized van der Waals partition function. II. Application to the square-well fluid". *Fluid Phase Equilibria* 21.3 (1985), 177-196. ISSN: 03783812.
- [79] P. Vimalchand y M. D. Donohue. "Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory". *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 24.2 (1985), 246-257. ISSN: 01964313.
- [80] Y. Song, S. M. Lambert y J. M. Prausnitz. "A Perturbed Hard-Sphere-Chain Equation of State for Normal Fluids and Polymers". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 33.4 (1994), 1047-1057. ISSN: 15205045.
- [81] J. K. Percus y G. J. Yevick. "Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates". *Physical Review* 110.1 (1958), 1-13. ISSN: 0031-899X.
- [82] J. L. Lebowitz. "Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres". *Physical Review* 133.4A (1964), A895.
- [83] Y. C. Chiew. "Percus-Yevick integral-equation theory for athermal hard-sphere chains". *Molecular Physics* 70.1 (1990), 129-143. ISSN: 0026-8976.
- [84] I. G. Economou y M. D. Donohue. "Equations of state for hydrogen bonding systems". *Fluid Phase Equilibria* 116.1-2 (1996), 518-529. ISSN: 03783812.
- [85] R. A. Heidemann y J. M. Prausnitz. "A van der Waals type equation of state for fluids with associating molecules". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 73.6 (1976), 1773-1776. ISSN: 00278424.

- [86] G. D. Ikononou y M. D. Donohue. "Thermodynamics of hydrogen-bonded molecules: The associated perturbed anisotropic chain theory". *AIChE Journal* 32.10 (1986), 1716-1725. ISSN: 15475905.
- [87] P. C. Painter, J. Graf y M. M. Coleman. "A lattice model describing hydrogen bonding in polymer mixtures". *The Journal of Chemical Physics* 92.10 (1990), 6166-6174. ISSN: 00219606.
- [88] P. J. Flory. "Thermodynamics of high polymer solutions". *The Journal of Chemical Physics* 10.1 (1942), 51-61. ISSN: 00219606.
- [89] P. J. Flory. "Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions". *The Journal of Chemical Physics* 12.11 (1944), 425-438. ISSN: 00219606.
- [90] C. G. Panayiotou e I. C. Sanchez. "Hydrogen bonding in fluids: an equation-of-state approach". *The Journal of Physical Chemistry* 95.24 (1991), 10090-10097. ISSN: 0022-3654.
- [91] I. C. Sanchez y R. H. Lacombe. "An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids". *Journal of Physical Chemistry* 80.21 (1976), 2352-2362. ISSN: 00223654.
- [92] R. H. Lacombe e I. C. Sanchez. "Statistical thermodynamics of fluid mixtures". *Journal of Physical Chemistry* 80.23 (1976), 2568-2580. ISSN: 00223654.
- [93] I. C. Sanchez y R. H. Lacombe. "Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions". *Macromolecules* 11.6 (1978), 1145-1156. ISSN: 15205835.
- [94] C. G. Panayiotou. "Lattice-fluid theory of polymer solutions". *Macromolecules* 20.4 (1987), 861-871. ISSN: 0024-9297.
- [95] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics". *Journal of Statistical Physics* 35.1-2 (1984), 19-34. ISSN: 00224715.
- [96] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations". *Journal of Statistical Physics* 35.1-2 (1984), 35-47. ISSN: 00224715.
- [97] M. S. Wertheim. "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites". *Journal of Statistical Physics* 42.3-4 (1986), 459-476.
- [98] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization". *Journal of Statistical Physics* 42.3-4 (1986), 477-492. ISSN: 00224715.
- [99] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz. "SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids". *Fluid Phase Equilibria* 52.C (1989), 31-38. ISSN: 03783812.
- [100] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz. "New reference equation of state for associating liquids". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29.8 (1990), 1709-1721. ISSN: 08885885.
- [101] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis y D. P. Tassios. "An equation of state for associating fluids". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35.11 (1996), 4310-4318. ISSN: 08885885.
- [102] S. H. Huang y M. Radosz. "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 29.11 (1990), 2284-2294. ISSN: 15205045.
- [103] S. H. Huang y M. Radosz. "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30.8 (1991), 1994-2005. ISSN: 15205045.

- [104] J. Gross y G. Sadowski. "Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: An equation of state for square-well chains". *Fluid Phase Equilibria* 168.2 (2000), 183-199. ISSN: 03783812.
- [105] J. Gross y G. Sadowski. "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40.4 (2001), 1244-1260. ISSN: 08885885.
- [106] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, Stuart J. Mills, G. Jackson y A. N. Burgess. "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range". *Journal of Chemical Physics* 106.10 (1997), 4168-4186. ISSN: 00219606.
- [107] A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson y A. N. Burgess. "SAFT-VRE: Phase behavior of electrolyte solutions with the statistical associating fluid theory for potentials of variable range". *Journal of Physical Chemistry B* 103.46 (1999), 10272-10281. ISSN: 15206106.
- [108] F. J. Blas y L. F. Vega. "Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37.2 (1998), 660-674.
- [109] F. J. Blas y L. F. Vega. "Critical behavior and partial miscibility phenomena in binary mixtures of hydrocarbons by the statistical associating fluid theory". *Journal of Chemical Physics* 109.17 (1998), 7405-7413. ISSN: 00219606.
- [110] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling y T. W. Leland. "Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres". *The Journal of Chemical Physics* 54.4 (1971), 1523-1526. ISSN: 00219606.
- [111] J. A. Barker y D. Henderson. "Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids". *The Journal of Chemical Physics* 47.11 (1967), 4714-4721. ISSN: 00219606.
- [112] Y. Tang y B. C. Y. Lu. "Direct calculation of radial distribution function for hard-sphere chains". *Journal of Chemical Physics* 105.18 (1996), 8262-8265. ISSN: 00219606.
- [113] J. Chang y H. Kim. "Analytical expression for the correlation function of a hard sphere chain fluid". *Molecular Physics* 96.12 (1999), 1789-1794. ISSN: 13623028.
- [114] P. T. Cummings y G. Stell. "Statistical mechanical models of chemical reactions". *Molecular Physics* 51.2 (1984), 253-287. ISSN: 0026-8976.
- [115] P. T. Cummings y G. Stell. "Statistical mechanical models of chemical reactions II. Analytic solution of the Percus-Yevick approximation for a model of homogeneous association". *Molecular Physics* 55.1 (1985), 33-48. ISSN: 13623028.
- [116] H. Liu e Y. Hu. "Molecular thermodynamic theory for polymer systems. II. Equation of state for chain fluids". *Fluid Phase Equilibria* 122.1-2 (1996), 75-97. ISSN: 03783812.
- [117] T. Boublík. "Hard-Sphere Equation of State". *The Journal of Chemical Physics* 53.1 (1970), 471-472. ISSN: 0021-9606.
- [118] W. G. Chapman, G. Jackson y K. E. Gubbins. "Phase equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites". *Molecular Physics* 65.5 (1988), 1057-1079. ISSN: 13623028.
- [119] G. Jackson, W. G. Chapman y K. E. Gubbins. "Phase equilibria of associating fluids spherical molecules with multiple bonding sites". *Molecular Physics* 65.1 (1988), 1-31. ISSN: 13623028.
- [120] E. A. Guggenheim. *Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys*. Oxford, 1952, 279.

- [121] P. T. Cummings y L. Blum. "Analytic solution of the molecular Ornstein-Zernike equation for nonspherical molecules. Spheres with anisotropic surface adhesion". *The Journal of Chemical Physics* 84.3 (1986), 1833-1842. ISSN: 00219606.
- [122] S. I. Sandler y H. Orbey. "Mixing and combining rules". *Experimental Thermodynamics* 5 (2000), 321-357. ISSN: 18745644.
- [123] H. A. Lorentz. "Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase". *Annalen der Physik* 248.1 (1881), 127-136. ISSN: 15213889.
- [124] D. Berthelot. "Sur le mélange des gaz". *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 126 (1898), 1703-1706.
- [125] T. Lafitte, D. Bessieres, M. M. Piñeiro y J. L. Daridon. "Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach". *Journal of Chemical Physics* 124.2 (2006). ISSN: 00219606.
- [126] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller y G. Jackson. "Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments". *The Journal of Chemical Physics* 139.15 (2013), 154504. ISSN: 0021-9606.
- [127] G. Mie. "Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper". *Annalen der Physik* 316.8 (1903), 657-697. ISSN: 00033804.
- [128] J. A. Barker y D Henderson. "What is "liquid"? Understanding the states of matter". *Reviews of Modern Physics* 48.4 (1976), 587-671. ISSN: 0034-6861.
- [129] R. Espíndola-Heredia, F. Del Río y A. Malijevsky. "Optimized equation of the state of the square-well fluid of variable range based on a fourth-order free-energy expansion". *Journal of Chemical Physics* 130.2 (2009), 1-14. ISSN: 00219606.
- [130] T. Boublík. "Background correlation functions in the hard sphere systems". *Molecular Physics* 59.4 (1986), 775-793. ISSN: 0026-8976.
- [131] H. Cárdenas. "Equilibrio de fases y propiedades interfaciales para mezclas binarias y ternarias". Tesis doct. Universidad de Concepción, 2015.
- [132] J. D. van der Waals. "The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density". *Zeit. Phys. Chem.* 13 (1894), 675-725. ISSN: 00224715.
- [133] J. W. Cahn y J. E. Hilliard. "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy". *The Journal of Chemical Physics* 28.2 (1958), 258-267. ISSN: 00219606.
- [134] V. Bongiorno, L. E. Scriven y H. T. Davis. "Molecular theory of fluid interfaces". *Journal of Colloid And Interface Science* 57.3 (1976), 462-475. ISSN: 00219797.
- [135] B. S. Carey, L. E. Scriven y H. T. Davis. "Semiempirical theory of surface tensions of pure normal alkanes and alcohols". *AIChE Journal* 24.6 (1978), 1076-1080. ISSN: 15475905.
- [136] B. S. Carey, L. E. Scriven y H. T. Davis. "Semiempirical theory of surface tension of binary systems". *AIChE Journal* 26.5 (1980), 705-711. ISSN: 15475905.
- [137] B. F. McCoy y H. T. Davis. "Free-energy theory of inhomogeneous fluids". *Physical Review A* 20.3 (1979), 1201-1207. ISSN: 10502947.
- [138] C. Miqueu, B. Mendiboure, C. Graciaa y J. Lachaise. "Modelling of the surface tension of binary and ternary mixtures with the gradient theory of fluid interfaces". *Fluid Phase Equilibria* 218.2 (2004), 189-203. ISSN: 03783812.
- [139] P. M.W. Cornelisse, C. J. Peters y J. De Swaan Arons. "On the fundamentals of the gradient theory of van der Waals". *Journal of Chemical Physics* 106.23 (1997), 9820-9834. ISSN: 00219606.

- [140] A. J. M. Yang, P. D. Fleming y J. H. Gibbs. "Molecular theory of surface tension". *The Journal of Chemical Physics* 64.9 (1976), 3732-3747. ISSN: 00219606.
- [141] P. M. W. Cornelisse. "The Square Gradient Theory Applied - Simultaneous Modelling of Interfacial Tension and Phase Behaviour". Tesis doct. 1997.
- [142] Y. X. Zuo y E. H. Stenby. "Calculation of interfacial tensions with gradient theory". *Fluid Phase Equilibria* 132.1-2 (1997), 139-158. ISSN: 03783812.
- [143] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Graciaa y J. Lachaise. "Modelling of the surface tension of pure components with the gradient theory of fluid interfaces: A simple and accurate expression for the influence parameters". *Fluid Phase Equilibria* 207.1-2 (2003), 225-246. ISSN: 03783812.
- [144] J. M. Garrido, A. Mejía, M. M. Piñeiro, F. J. Blas y E. A. Müller. "Interfacial tensions of industrial fluids from a molecular-based square gradient theory". *AIChE Journal* 62.5 (2016), 1781-1794. ISSN: 0001-1541.
- [145] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Graciaa y J. Lachaise. "Modeling of the Surface Tension of Multicomponent Mixtures with the Gradient Theory of Fluid Interfaces". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.9 (2005), 3321-3329. ISSN: 0888-5885.
- [146] J. Mairhofer y J. Gross. "Modeling of interfacial properties of multicomponent systems using density gradient theory and PCP-SAFT". *Fluid Phase Equilibria* 439 (2017), 31-42. ISSN: 03783812.
- [147] X. Liang, M. L. Michelsen y G. M. Kontogeorgis. "Pitfalls of using the geometric-mean combining rule in the density gradient theory". *Fluid Phase Equilibria* 415 (2016), 75-83. ISSN: 03783812.
- [148] Z. Qiao y S. Sun. "Two-Phase Fluid Simulation Using a Diffuse Interface Model with Peng-Robinson Equation of State". *SIAM Journal on Scientific Computing* 36.4 (2014), B708-B728. ISSN: 1064-8275.
- [149] X. Mu, F. Frank, F. O. Alpak y W. G. Chapman. "Stabilized density gradient theory algorithm for modeling interfacial properties of pure and mixed systems". *Fluid Phase Equilibria* 435 (2017), 118-130. ISSN: 03783812. arXiv: 1608.02535.
- [150] X. Liang y M. L. Michelsen. "General approach for solving the density gradient theory in the interfacial tension calculations". *Fluid Phase Equilibria* 451 (2017), 79-90. ISSN: 03783812.
- [151] M. E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. New York: Oxford University Press, 2010. ISBN: 978-0-19-852526-4.
- [152] N. L. Allinger. "Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms". *Journal of the American Chemical Society* 99.25 (1977), 8127-8134. ISSN: 15205126.
- [153] N. L. Allinger, Y. H. Yuh y J. H. Lii. "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1". *Journal of the American Chemical Society* 111.23 (1989), 8551-8566. ISSN: 0002-7863.
- [154] J. H. Lii y N. L. Allinger. "Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics". *Journal of the American Chemical Society* 111.23 (1989), 8566-8575. ISSN: 15205126.
- [155] J. H. Lii y N. L. Allinger. "Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 3. The van der Waals' Potentials and Crystal Data for Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons". *Journal of the American Chemical Society* 111.23 (1989), 8576-8582. ISSN: 15205126.

- [156] N. L. Allinger, K. Chen y J. H. Lii. "An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons". *Journal of Computational Chemistry* 17.5-6 (1996), 642-668. ISSN: 01928651.
- [157] W. L. Jorgensen, J. D. Madura y C. J. Swenson. "Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons". *Journal of the American Chemical Society* 106.22 (1984), 6638-6646. ISSN: 15205126.
- [158] S. K. Nath, F. A. Escobedo y J. J. De Pablo. "On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes". *Journal of Chemical Physics* 108.23 (1998), 9905-9911. ISSN: 00219606.
- [159] M. G. Martin y J. I. Siepmann. "Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes". *Journal of Physical Chemistry B* 102.14 (1998), 2569-2577. ISSN: 15206106.
- [160] M. G. Martin y J. I. Siepmann. "Novel configurational-bias Monte Carlo method for branched molecules. Transferable potentials for phase equilibria. 2. United-atom description of branched alkanes". *Journal of Physical Chemistry B* 103.21 (1999), 4508-4517. ISSN: 15206106.
- [161] C. D. Wick, M. G. Martin y J. I. Siepmann. "Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom description of linear and branched alkenes and alkylbenzenes". *Journal of Physical Chemistry B* 104.33 (2000), 8008-8016. ISSN: 10895647.
- [162] B. Chen, J. J. Potoff y J. I. Siepmann. "Monte Carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. Transferable potentials for phase equilibria. 5. United-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols". *Journal of Physical Chemistry B* 105.15 (2001), 3093-3104. ISSN: 10895647.
- [163] T. Spyriouni, I. G. Economou y D. N. Theodorou. "Molecular simulation of α -olefins using a new united-atom potential model: Vapor-liquid equilibria of pure compounds and mixtures". *Journal of the American Chemical Society* 121.14 (1999), 3407-3413. ISSN: 00027863.
- [164] P. L. A. Popelier. "Molecular simulation by knowledgeable quantum atoms". *Physica Scripta* 91.3 (2016). ISSN: 14024896.
- [165] B. C. B. Symons, M. K. Bane y P. L. A. Popelier. "DL_FFLUX: a parallel, quantum chemical topology force field". *Journal of Chemical Theory and Computation* 17.11 (2021), 7043-7055.
- [166] N. L. Allinger. "Understanding molecular structure from molecular mechanics". *Journal of Computer-Aided Molecular Design* 25.4 (2011), 295-316. ISSN: 0920654X.
- [167] A. R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. 2.^a ed. Pearson Education Limited, 2001. ISBN: 0-582-38210-6.
- [168] A. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. 2.^a ed. Oxford: Oxford University Press, 2013. ISBN: 9780199672394.
- [169] F. London. "Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte". *Zeitschrift für Physik* 63.3-4 (1930), 245-279. ISSN: 14676435.
- [170] J. E. Lennard-Jones. "Cohesion". *Proceedings of the Physical Society* 43.5 (1931), 461. ISSN: 00280836.
- [171] J. M. Haile. *Molecular dynamics simulation: elementary methods*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [172] E. A. Muller, Å. Ervik y A. Mejía. "A Guide to Computing Interfacial Properties of Fluids from Molecular Simulations". *Living Journal of Computational Molecular Science* 2.1 (2021), 1-27.
- [173] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller. "Equation of state calculations by fast computing machines". *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (1953), 1087-1092. ISSN: 00219606.

- [174] L. Verlet. "Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules". *Physical Review* 159.1 (1967), 98-103. ISSN: 0031-899X.
- [175] P. P. Ewald. "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale". *Annalen der Physik* 369.3 (1921), 253-287. ISSN: 15213889.
- [176] T. Darden, D. York y L. G. Pedersen. "Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems". *The Journal of Chemical Physics* 98.12 (1993), 10089-10092. ISSN: 00219606.
- [177] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee y L. G. Pedersen. "A smooth particle mesh Ewald method". *The Journal of Chemical Physics* 103.19 (1995), 8577-8593. ISSN: 00219606.
- [178] M. A. Cuendet y W. F. Van Gunsteren. "On the calculation of velocity-dependent properties in molecular dynamics simulations using the leapfrog integration algorithm". *Journal of Chemical Physics* 127.18 (2007). ISSN: 00219606.
- [179] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti y H. J. C. Berendsen. "Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes". *Journal of Computational Physics* 23.3 (1977), 327-341. ISSN: 10902716.
- [180] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen y J. G. E. M. Fraaije. "LINCS: A Linear Constraint Solver for molecular simulations". *Journal of Computational Chemistry* 18.12 (1997), 1463-1472. ISSN: 01928651.
- [181] M. J. Abraham, D. van der Spoel, E. Lindahl y B. Hess. "GROMACS User Manual version 5.0.7" (2015). ISSN: 0010-468X. arXiv: arXiv:1011.1669v3.
- [182] M. E. Tuckerman y G. J. Martyna. "Understanding Modern Molecular Dynamics: Techniques and Applications". *The Journal of Physical Chemistry B* 104.2 (2000), 159-178. ISSN: 1520-6106.
- [183] H. C. Andersen. "Molecular Dynamics Simulations at Constant Temperature and/or Pressure". *The Journal of Chemical Physics* 72.4 (1980), 2384-2393.
- [184] H. Eslami y F. Müller-Plathe. "Molecular Dynamics Simulation in the Grand Canonical Ensemble". *Journal of Computational Chemistry* 28.10 (2007), 1763-1773. ISSN: 01928651.
- [185] G. C. Lynch y B. M. Pettitt. "Grand Canonical Ensemble Molecular Dynamics Simulations: Reformulation of Extended System Dynamics Approaches". *The Journal of Chemical Physics* 107.20 (1997), 8594-8610. ISSN: 00219606.
- [186] D. J. Evans y G. P. Morriss. "Isothermal-isobaric molecular dynamics". *Chemical Physics* 77.1 (1983), 63-66. ISSN: 03010104.
- [187] S. Nosé. "A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble". *Molecular Physics* 52.2 (1984), 255-268. ISSN: 0026-8976.
- [188] W. G. Hoover. "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions". *Physical Review A* 31.3 (1985), 1695-1697. ISSN: 0556-2791.
- [189] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola y J. R. Haak. "Molecular dynamics with coupling to an external bath". *The Journal of Chemical Physics* 81.8 (1984), 3684-3690. ISSN: 00219606.
- [190] H. J. C. Berendsen. "Transport Properties Computed by Linear Response through Weak Coupling to a Bath". *Computer Simulation in Materials Science*. 1991, 139-155.
- [191] G. Bussi, D. Donadio y M. Parrinello. "Canonical sampling through velocity rescaling". *Journal of Chemical Physics* 126.1 (2007), 014101. ISSN: 00219606. arXiv: 0803.4060.

- [192] M. Parrinello y A. Rahman. "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method". *Journal of Applied Physics* 52.12 (1981), 7182-7190. ISSN: 00218979.
- [193] S. Nosé y M. L. Klein. "Constant Pressure Molecular Dynamics for Molecular Systems". *Molecular Physics* 50.5 (1983), 1055-1076. ISSN: 0026-8976.
- [194] G. J. Martyna, D. J. Tobias y M. L. Klein. "Constant pressure molecular dynamics algorithms". *The Journal of Chemical Physics* 101.5 (1994), 4177-4189. ISSN: 00219606.
- [195] M. J. Molina y F. S. Rowland. "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone". *Nature* 249.5460 (1974), 810-812. ISSN: 0028-0836.
- [196] United Nations. "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer". New York, 1987.
- [197] J. M. Calm. "The next generation of refrigerants - Historical review, considerations, and outlook". *International Journal of Refrigeration* 31.7 (2008), 1123-1133. ISSN: 01407007.
- [198] A. Cavallini, C. Zilio y J. S. Brown. "Sustainability with prospective refrigerants". *International Journal of Energy Research* 38.3 (2013), 285-298. ISSN: 0363907X.
- [199] United Nations. "Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change". New York, 1997.
- [200] X. Jin y X. Zhang. "A new evaluation method for zeotropic refrigerant mixtures based on the variance of the temperature difference between the refrigerant and heat transfer fluid". *Energy Conversion and Management* 52.1 (2011), 243-249. ISSN: 01968904.
- [201] A. Bensafi y G. G. Haselden. "Wide-boiling refrigerant mixtures for energy saving". *International Journal of Refrigeration* 17.7 (1994), 469-474. ISSN: 01407007.
- [202] C. Kondou, D. Baba, F. Mishima y S. Koyama. "Flow boiling of non-azeotropic mixture R32/R1234ze(E) in horizontal microfin tubes". *International Journal of Refrigeration* 36.8 (2013), 2366-2378. ISSN: 01407007.
- [203] G. Morrison y M. O. McLinden. "Azeotropy in refrigerant mixtures". *International Journal of Refrigeration* 16.2 (1993), 129-138. ISSN: 01407007.
- [204] J. W. Rose. "Surface tension effects and enhancement of condensation heat transfer". *Chemical Engineering Research and Design* 82.4 (2004), 419-429. ISSN: 02638762.
- [205] C. Kondou, R. Nagata, N. Nii, S. Koyama e Y. Higashi. "Surface tension of low GWP refrigerants R1243zf, R1234ze(Z), and R1233zd(E)". *International Journal of Refrigeration* 53 (2015), 80-89. ISSN: 01407007.
- [206] J. X. Chen, P. Hu y Z. S. Chen. "Study on the interaction coefficients in PR equation with vdW mixing rules for HFC and HC binary mixtures". *International Journal of Thermophysics* 29.6 (2008), 1945-1953. ISSN: 0195928X.
- [207] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Zhang, H. Guo y J. Wu. "Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method". *Fluid Phase Equilibria* 425 (2016), 72-83. ISSN: 03783812.
- [208] D. NguyenHuynh, C. T. Q. Mai, S. T. K. Tran, X. T. T. Nguyen y O. Baudouin. "Modelling of phase behavior of ammonia and its mixtures using the mg-SAFT". *Fluid Phase Equilibria* 523 (2020), 112689. ISSN: 03783812.
- [209] E. Schäfer, G. Sadowski y S. Enders. "Calculation of complex phase equilibria of DMF/alkane systems using the PCP-SAFT equation of state". *Chemical Engineering Science* 115 (2014), 49-57. ISSN: 00092509.

- [210] W. A. Fouad y L. F. Vega. "Next generation of low global warming potential refrigerants: Thermodynamic properties molecular modeling". *AIChE Journal* 64.1 (2017), 250-262. ISSN: 00011541.
- [211] A. Mejía, E. A. Müller y G. Chaparro Maldonado. "SGTPy: A Python Code for Calculating the Interfacial Properties of Fluids Based on the Square Gradient Theory Using the SAFT-VR Mie Equation of State". *Journal of Chemical Information and Modeling* (2021). ISSN: 15205142.
- [212] K. Tanaka e Y. Higashi. "Measurements of the Surface Tension for the R290 + R32 Mixture". *Journal of Chemical and Engineering Data* 54.6 (2009), 1656-1659. ISSN: 0021-9568.
- [213] J. P. L. Santos, F. W. Tavares y M. Castier. "Vapor-liquid equilibrium calculations for refrigerant mixtures with the Mattedi-Tavares-Castier EOS". *Fluid Phase Equilibria* 296.2 (2010), 133-139. ISSN: 03783812.
- [214] I. Polishuk, A. Chiko, E. Cea-Klapp y J. M. Garrido. "Implementation of CP-PC-SAFT and CS-SAFT-VR-Mie for Predicting Thermodynamic Properties of C1-C3Halocarbon Systems. I. Pure Compounds and Mixtures with Nonassociating Compounds". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 60.26 (2021), 9624-9636. ISSN: 15205045.
- [215] A. Mejía, C. Herdes y E. A. Müller. "Force fields for coarse-grained molecular simulations from a corresponding states correlation". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53.10 (2014), 4131-4141. ISSN: 15205045.
- [216] L. Fedele, S. Bobbo, R. Camporese y R. Stryjek. "VLE measurements and correlation for the pentafluoroethane (R125) + n-butane (R600) system". *Fluid Phase Equilibria* 222-223 (2004), 283-289. ISSN: 03783812.
- [217] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson. "Predicting the high-pressure phase equilibria of binary mixtures of n-alkanes using the SAFT-VR approach". *International Journal of Thermophysics* 19.6 (1998), 1511-1522. ISSN: 0195928X.
- [218] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel y R. van Drunen. "GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation". *Computer Physics Communications* 91.1-3 (1995), 43-56. ISSN: 00104655.
- [219] E. Lindahl, B. Hess y D. van der Spoel. "GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis". *Journal of Molecular Modeling* 7.8 (2001), 306-317. ISSN: 16102940.
- [220] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark y H. J. C. Berendsen. "GROMACS: Fast, flexible, and free". *Journal of Computational Chemistry* 26.16 (2005), 1701-1718. ISSN: 01928651.
- [221] L. Martínez, R. Andrade, E. G Birgin y J. M. Martínez. "PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations". *Journal of computational chemistry* 30 (2009), 2157-2164. ISSN: 1096-987X.
- [222] H Hulshof. "The direct deduction of the capillarity constant γ as a surface tension". *Ann. Phys* 4 (1901), 165-186.
- [223] J. S. Rowlinson y B. Widom. *Molecular theory of capillarity*. Vol. 167. 1-2. 1982. ISBN: 0486425444.
- [224] S. Werth, M. Kohns, K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch y H. Hasse. "Interfacial and bulk properties of vapor-liquid equilibria in the system toluene + hydrogen chloride + carbon dioxide by molecular simulation and density gradient theory + PC-SAFT". *Fluid Phase Equilibria* 427 (2016), 219-230. ISSN: 03783812.

- [225] C. Bühl y S. Enders. "Prediction of Interfacial Properties of Ternary, Sulfur-containing Mixtures". *Journal of Chemical and Engineering Data* 61.12 (2016), 4261-4269. ISSN: 15205134.
- [226] S. Stephan y H. Hasse. "Enrichment at vapour-liquid interfaces of mixtures: establishing a link between nanoscopic and macroscopic properties". *International Reviews in Physical Chemistry* 39.3 (2020), 319-349. ISSN: 1366591X.
- [227] S. Mohammed y G. A. Mansoori. "Molecular insights on the interfacial and transport properties of supercritical CO₂/brine/crude oil ternary system". *Journal of Molecular Liquids* 263.2017 (2018), 268-273. ISSN: 01677322.
- [228] S. Mohammed y G. A. Mansoori. "Effect of CO₂ on the Interfacial and Transport Properties of Water/Binary and Asphaltenic Oils: Insights from Molecular Dynamics". *Energy and Fuels* 32.4 (2018), 5409-5417. ISSN: 15205029.
- [229] R. J. Silbey, R. A. Alberty y M. G. Bawendi. *Physical Chemistry*. 4.^a ed. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [230] G. M. Førland, F. O. Libnau, O. M. Kvalheim y H. Høiland. "Self-Association of Medium-Chain Alcohols in n-Decane Solutions". *Applied Spectroscopy* 50.10 (1996), 1264-1272. ISSN: 0003-7028.
- [231] A. N. Fletcher y C. A. Heller. "Self-association of alcohols in nonpolar solvents". *Journal of Physical Chemistry* 71.12 (1967), 3742-3756. ISSN: 00223654.
- [232] S. Pérez-Casas, L. M. Trejo y M. Costas. "Self-association of phenols in inert solvents. Apparent heat capacities of phenol, substituted phenols and aromatic alcohols in n-heptane". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87.11 (1991), 1733-1738. ISSN: 0956-5000.
- [233] M. Iwahashi, Y. Hayashi, N. Hachiya, H. Matsuzawa y H. Kobayashi. "Self-association of octan-1-ol in the pure liquid state and in decane solutions as observed by viscosity, self-diffusion, nuclear magnetic resonance and near-infrared spectroscopy measurements". *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89.4 (1993), 707-712. ISSN: 09565000.
- [234] L. Laroche, H. W. Andersen, M. Morari y N. Bekiaris. "Homogeneous azeotropic distillation: Comparing entrainers". *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69.6 (1991), 1302-1319. ISSN: 00084034.
- [235] A. B. Pereiro y A. Rodríguez. "Separation of ethanol-heptane azeotropic mixtures by solvent extraction with an ionic liquid". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48.3 (2009), 1579-1585. ISSN: 08885885.
- [236] N. M. Aranda y B. González. "Cation effect of ammonium imide based ionic liquids in alcohols extraction from alcohol-alkane azeotropic mixtures". *Journal of Chemical Thermodynamics* 68 (2014), 32-39. ISSN: 00219614.
- [237] H. S. Esfahani, A. Khoshshima y G. Pazuki. "Choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractant for the efficient extraction of 1-butanol or 2-butanol from azeotropic n-heptane + butanol mixtures". *Journal of Molecular Liquids* 313 (2020), 113524. ISSN: 01677322.
- [238] F. Schwager, E. Marand y R. M. Davis. "Determination of self-association equilibrium constants of ethanol by FTIR spectroscopy". *Journal of Physical Chemistry* 100.50 (1996), 19268-19272. ISSN: 00223654.
- [239] B. Waluyo, I. N.G. Wardana, L. Yuliati y M. N. Sasongko. "The role of molecule cluster on the azeotrope and boiling points of isooctane-ethanol blend". *Fuel* 215. November 2017 (2018), 178-186. ISSN: 00162361.

- [240] N. van Nhu, A. Liu, P. Sauermann y F. Kohler. "On the thermodynamics of ethanol + hexane at elevated temperatures and pressures". *Fluid Phase Equilibria* 145.2 (1998), 269-285. ISSN: 03783812.
- [241] M. Goral, P. Oracz, A. Skrzecz, A. Bok y A. Maczynski. "Recommended vapor-liquid equilibrium data. Part 1: Binary n-alkanol-n-alkane systems". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31.3 (2002), 701-748. ISSN: 00472689.
- [242] X. Gao, X. Li, J. Zhang, J. Sun y H. Li. "Influence of a microwave irradiation field on vapor-liquid equilibrium". *Chemical Engineering Science* 90 (2013), 213-220. ISSN: 00092509.
- [243] A. Hull, B. Kronberg, J. Van Stam, I. Golubkov y J. Kristensson. "Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures. 1. ethanol + 1-butanol, ethanol + octane, 1-butanol + octane". *Journal of Chemical and Engineering Data* 51.6 (2006), 1996-2001. ISSN: 00219568.
- [244] J. Badra, A. S. AlRamadan y S. M. Sarathy. "Optimization of the octane response of gasoline/ethanol blends". *Applied Energy* 203.March 2007 (2017), 778-793. ISSN: 03062619.
- [245] A. Pucci. "Phase equilibria of alkanol/alkane mixtures in new oil and gas process development". *Pure and Applied Chemistry* 61.8 (1989), 1363-1372. ISSN: 13653075.
- [246] C. P. Cooney, Yeliana, J. J. Worm y J. D. Naber. "Combustion characterization in an internal combustion engine with ethanol - Gasoline blended fuels varying compression ratios and ignition timing". *Energy and Fuels* 23.5 (2009), 2319-2324. ISSN: 08870624.
- [247] M. Koç, Y. Sekmen, T. Topgül y H. S. Yücesu. "The effects of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine". *Renewable Energy* 34.10 (2009), 2101-2106. ISSN: 09601481.
- [248] M. K. Balki y C. Sayin. "The effect of compression ratio on the performance, emissions and combustion of an SI (spark ignition) engine fueled with pure ethanol, methanol and unleaded gasoline". *Energy* 71 (2014), 194-201. ISSN: 03605442.
- [249] P. F. Fleming. "Gas". *Plant Engineer's Handbook*. Elsevier, 2001. Cap. 19, 285-319.
- [250] V. F. Andersen, J. E. Anderson, T. J. Wallington, S. A. Mueller y O. J. Nielsen. "Vapor pressures of alcohol-gasoline blends". *Energy and Fuels* 24.6 (2010), 3647-3654. ISSN: 08870624.
- [251] A. S. AlRamadan, S. M. Sarathy y J. Badra. "Unraveling the octane response of gasoline/ethanol blends: Paving the way to formulating gasoline surrogates". *Fuel* 299.April (2021), 120882. ISSN: 00162361.
- [252] L. Segade, J. J. De Llano, M. Domínguez-Pérez, O. Cabeza, M. Cabanas y E. Jiménez. "Density, surface tension, and refractive index of octane + 1-alkanol mixtures at T = 298.15 K". *Journal of Chemical and Engineering Data* 48.5 (2003), 1251-1255. ISSN: 00219568.
- [253] T. Hillenbrand y D. Brüggemann. "Evaporation of free falling droplets of binary alkane-ethanol blends". *Fuel* 274.May 2019 (2020), 117869. ISSN: 00162361.
- [254] B. M. Masum, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, I. M. Rizwanul Fattah, S. M Palash y M. J. Abedin. "Effect of ethanol-gasoline blend on NO_x emission in SI engine". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24 (2013), 209-222. ISSN: 13640321.
- [255] M. Yarrison y W. G. Chapman. "A systematic study of methanol + n-alkane vapor-liquid and liquid-liquid equilibria using the CK-SAFT and PC-SAFT equations of state". *Fluid Phase Equilibria* 226.1-2 (2004), 195-205. ISSN: 03783812.
- [256] M. Mourah, D. NguyenHuynh, J. P. Passarello, J. C. de Hemptinne y P. Tobaly. "Modelling LLE and VLE of methanol+n-alkane series using GC-PC-SAFT with a group contribution kij". *Fluid Phase Equilibria* 298.1 (2010), 154-168. ISSN: 03783812.

- [257] A. J. De Villiers, C. E. Schwarz, K. G. Chobanov y A. J. Burger. "Application of sPC-SAFT-JC and sPC-SAFT-GV to phase equilibria predictions of alkane/alcohol, alcohol/alcohol, and water/alcohol binary systems". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53.14 (2014), 6065-6075. ISSN: 15205045.
- [258] I. Polishuk y J. M. Garrido. "Comparison of SAFT-VR-Mie and CP-PC-SAFT in predicting phase behavior of associating systems IV. Methanol-aliphatic hydrocarbons". *Journal of Molecular Liquids* 291 (2019). ISSN: 01677322.
- [259] C. McCabe y G. Jackson. "SAFT-VR modelling of the phase equilibrium of long-chain n-alkanes". *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.9 (1999), 2057-2064. ISSN: 14639076.
- [260] I. Polishuk. "Standardized critical point-based numerical solution of statistical association fluid theory parameters: The perturbed chain-statistical association fluid theory equation of state revisited". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53.36 (2014), 14127-14141. ISSN: 15205045.
- [261] D. Nguyenhuynh, S. T. K. Tran y C. T. Q. Mai. "Predicting the Phase Behavior of Alcohols, Aromatic Alcohols, and Their Mixtures Using the Modified Group-Contribution Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 58.36 (2019), 16963-16977. ISSN: 15205045.
- [262] N. M. Al-Saifi, E. Z. Hamad y P. Englezos. "Prediction of vapor-liquid equilibrium in water-alcohol-hydrocarbon systems with the dipolar perturbed-chain SAFT equation of state". *Fluid Phase Equilibria* 271.1-2 (2008), 82-93. ISSN: 03783812.
- [263] W. A. Fouad, L. Wang, A. Haghmoradi, S. K. Gupta y W. G. Chapman. "Understanding the Thermodynamics of Hydrogen Bonding in Alcohol-Containing Mixtures: Self Association". *Journal of Physical Chemistry B* 119.44 (2015), 14086-14101. ISSN: 15205207.
- [264] B. D. Marshall. "A PC-SAFT model for hydrocarbons V: Alcohol-hydrocarbon phase behavior with application to petroleum pseudo-components". *Fluid Phase Equilibria* 507 (2020), 112420. ISSN: 03783812.
- [265] P. C. V. Tybjerg, G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen y E. H. Stenby. "Phase equilibria modeling of methanol-containing systems with the CPA and sPC-SAFT equations of state". *Fluid Phase Equilibria* 288.1-2 (2010), 128-138. ISSN: 03783812.
- [266] A. J. De Villiers, C. E. Schwarz y A. J. Burger. "New association scheme for 1-alcohols in alcohol/water mixtures with sPC-SAFT: The 2C association scheme". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50.14 (2011), 8711-8725. ISSN: 08885885.
- [267] D. NguyenHuynh. "Correlation and prediction of liquid-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon mixtures using PC-SAFT equation of state at high pressure up to 150 MPa". *Fluid Phase Equilibria* 425 (2016), 206-214. ISSN: 03783812.
- [268] J. Gross y G. Sadowski. "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems". *Industrial and Engineering Chemistry* 41.22 (2002), 5510-5515. ISSN: 0888-5885.
- [269] F. Martínez-Veracoechea y E. A. Müller. "Temperature-quench molecular dynamics simulations for fluid phase equilibria". *Molecular Simulation* 31.1 (2005), 33-43. ISSN: 08927022.
- [270] C. D. Holcomb, P. Clancy y J. A. Zollweg. "A critical study of the simulation of the liquid-vapour interface of a Lennard-Jones fluid". *Molecular Physics* 78.2 (1993), 437-459. ISSN: 0026-8976.

- [271] J. H. Irving y J. G. Kirkwood. "The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics". *The Journal of Chemical Physics* 18.6 (1950), 817-829. ISSN: 00219606.
- [272] D. B. Myers y R. L. Scott. "Thermodynamic functions for nonelectrolyte solutions". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55.7 (1963), 43-46.
- [273] M. M. Telo Da Gama, R. Evans y H. H. Wills. "The structure and surface tension of the liquid-vapour interface near the upper critical end point of a binary mixture of lennard-jones fluids. The two phase region". *Molecular Physics* 48.2 (1983), 229-250. ISSN: 13623028.
- [274] N. Ferrando, J. C. De Hemptinne, P. Mougín y J. P. Passarello. "Prediction of the PC-SAFT associating parameters by molecular simulation". *Journal of Physical Chemistry B* 116.1 (2012), 367-377. ISSN: 15205207.
- [275] S. Parameswaran, S. Choi y J. Choi. "Temperature effects on alcohol aggregation phenomena and phase behavior in n-butanol aqueous solution". *Journal of Molecular Liquids* 347 (2022), 118339. ISSN: 01677322.
- [276] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas y G. Jackson. "The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range". *Molecular Physics* 93.2 (1998), 241-252. ISSN: 0026-8976.

Apéndice A

Extensión de la SAFT-VR Mie EoS a mezclas

En el caso de mezclas, el potencial de interacción Mie puede escribirse como

$$u_{ij}^{Mie} = C_{ij}^{Mie} \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{r,ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{\lambda_{a,ij}} \right), \quad (\text{A.1})$$

donde

$$C_{ij}^{Mie} = \frac{\lambda_{r,ij}}{\lambda_{r,ij} - \lambda_{a,ij}} \left(\frac{\lambda_{r,ij}}{\lambda_{a,ij}} \right)^{\frac{\lambda_{a,ij}}{\lambda_{r,ij} - \lambda_{a,ij}}}. \quad (\text{A.2})$$

Los parámetros moléculares ϵ_{ij} y σ_{ij} , junto con los parámetros del potencial, $\lambda_{r,ij}$ y $\lambda_{a,ij}$, deben ser obtenidos a partir de reglas de mezclado. En este caso, pueden utilizarse las relaciones dadas por Lafitte *et al.* [126], tal que

$$\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \frac{\sqrt{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3}}{\sigma_{ij}^3} \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}, \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad (\text{A.4})$$

$$\lambda_{k,ij} - 3 = \sqrt{(\lambda_{k,ii} - 3)(\lambda_{k,jj} - 3)} \quad ; \quad k = a, r, \quad (\text{A.5})$$

en donde se ha incluido el parámetro k_{ij} para el cálculo de ϵ_{ij} , esto con tal de obtener diferentes ajustes dependiendo del sistema a modelar.

Para el término de contribución de monómeros, los diferentes términos de perturbación, dados en la Ecuación 2.40, son adaptados en torno a mezclas. El término de referencia de esfera rígida para mezclas multicomponente puede ser obtenido de la expresión dada por Boublík [117] y Mansoori [110], tal que

$$\frac{\tilde{A}^{HS}}{RT} = \frac{1}{\zeta_0} \left(\left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} \right). \quad (\text{A.6})$$

Los momentos del número de densidad, ζ_l , se definen como

$$\zeta_l = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{i=1}^{N_c} x_{s,i} (d_{ii})^l, \quad (\text{A.7})$$

donde $x_{s,i}$ es la fracción molar de segmentos del componente i y d_{ii} es el diámetro efectivo de dichos segmentos. Ambos términos están dados por

$$x_{s,i} = \frac{m_i x_i}{\sum_{k=1}^{N_c} m_k x_k}, \quad (\text{A.8})$$

$$d_{ii} = \int_0^{\sigma_{ii}} \left(1 - e^{-\beta u^{\text{Mie}}(r)}\right) dr. \quad (\text{A.9})$$

El término de primer orden, a_1^m , para la mezcla se determina mediante la suma de los términos dados para cada interacción de pares, tal que

$$a_1^m = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_{s,i} x_{s,j} a_{1,ij}^m, \quad (\text{A.10})$$

donde $a_{1,ij}$ está dado por la expresión analítica

$$a_{1,ij} = C_{ij}^{\text{Mie}} \left(x_{0,ij}^{\lambda_{a,ij}} \left(a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{a,ij}) + B_{ij}(\rho_s; \lambda_{a,ij}) \right) - x_{0,ij}^{\lambda_{r,ij}} \left(a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{r,ij}) + B_{ij}(\rho_s; \lambda_{r,ij}) \right) \right), \quad (\text{A.11})$$

donde $x_{0,ij} = \sigma_{ij}/d_{ij}$,

$$B_{ij}(\rho_s; \lambda_{ij}) = 2\pi\rho_s d_{ij}^3 \epsilon_{ij} \left(\frac{1 - \zeta_x/2}{(1 - \zeta_x)^3} I_{\lambda,ij} - \frac{9\zeta_x(1 + \zeta_x)}{2(1 - \zeta_x)^3} J_{\lambda,ij} \right), \quad (\text{A.12})$$

$$I_{\lambda,ij} = -\frac{x_{0,ij}^{3-\lambda_{ij}} - 1}{\lambda_{ij} - 3}, \quad (\text{A.13})$$

$$J_{\lambda,ij} = -\frac{x_{0,ij}^{4-\lambda_{ij}}(\lambda_{ij} - 3) - x_{0,ij}^{3-\lambda_{ij}}(\lambda_{ij} - 4) - 1}{(\lambda_{ij} - 3)(\lambda_{ij} - 4)}, \quad (\text{A.14})$$

$$\zeta_x = \frac{\pi\rho_s}{6} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_{s,i} x_{s,j} d_{ij}^3. \quad (\text{A.15})$$

El término de perturbación para el potencial de Sutherland, $a_{1,ij}^S$, está dado por

$$a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{ij}) = -2\rho_s \left(\frac{\pi\epsilon_{ij} d_{ij}^3}{\lambda_{ij} - 3} \right) \frac{1 - \zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij})/2}{(1 - \zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij}))^3}, \quad (\text{A.16})$$

donde

$$\zeta_x^{\text{eff}}(\lambda_{ij}) = c_1(\lambda_{ij})\zeta_x + c_2(\lambda_{ij})\zeta_x^2 + c_3(\lambda_{ij})\zeta_x^3 + c_4(\lambda_{ij})\zeta_x^4. \quad (\text{A.17})$$

Los coeficientes c_1 , c_2 , c_3 y c_4 son aproximados por los de fluidos puros, dados en la Ecuación 2.50.

Este mismo tratamiento es realizado para el término de segundo orden, a_2^m , tal que

$$a_2^m = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_{s,i} x_{s,j} a_{2,ij}^m, \quad (\text{A.18})$$

donde

$$a_{2,ij}^m = \frac{1}{2} K^{HS} (1 + \chi_{ij}) \epsilon_{ij} \left(C_{ij}^{Mie} \right)^2 \left(x_{0,ij}^{2\lambda_{a,ij}} \left(a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{a,ij}) + B(\rho_s; \lambda_{a,ij}) \right) \right. \\ \left. - 2x_{0,ij}^{\lambda_{a,ij} + \lambda_{r,ij}} \left(a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{a,ij} + \lambda_{r,ij}) + B(\rho_s; \lambda_{a,ij} + \lambda_{r,ij}) \right) \right. \\ \left. + x_{0,ij}^{2\lambda_{r,ij}} \left(a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{r,ij}) + B(\rho_s; \lambda_{r,ij}) \right) \right). \quad (\text{A.19})$$

El término K^{HS} mantiene su definición dada en la Ecuación 2.52, mientras que

$$\chi_{ij} = f_1^m(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x + f_2^m(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x^5 + f_3^m(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x^8, \quad (\text{A.20})$$

$$\bar{\zeta}_x = \frac{\pi \rho_s}{6} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_{s,i} x_{s,j} \sigma_{ij}^3. \quad (\text{A.21})$$

En el caso de mezclas, la constante de vdW, α_{ij} , toma el valor de

$$\alpha_{ij} = C_{ij}^{Mie} \left(\frac{1}{\lambda_{a,ij} - 3} - \frac{1}{\lambda_{r,ij} - 3} \right). \quad (\text{A.22})$$

Finalmente, la tercera contribución está dada por

$$a_3^m = -\epsilon_{ij}^3 f_4^m(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x \exp \left(f_5^m(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x + f_6^m(\alpha_{ij}) \bar{\zeta}_x^2 \right). \quad (\text{A.23})$$

Las funciones f_k^m corresponden a las obtenidas en la Ecuación 2.56, utilizando los mismos coeficientes para el caso.

En cuanto a la contribución por formación de cadenas, la extensión a mezclas se realiza tal que

$$\frac{\tilde{A}^{chain}}{RT} = - \sum_{i=1}^{N_c} x_1 (m_1 - 1) \ln \left(g_{ii}^{Mie}(\sigma_{ii}) \right). \quad (\text{A.24})$$

Se ha obtenido una expresión para g_{ii}^{Mie} a partir de la regla de mezclado MX1b [276]. De esta forma,

$$g_{ij}^{Mie}(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{HS}(\sigma_{ij}) \exp \left(\beta \epsilon \frac{g_{1,ij}(\sigma_{ij})}{g_{ij}^{HS}(\sigma_{ij})} + (\beta \epsilon)^2 \frac{g_{2,ij}(\sigma_{ij})}{g_{ij}^{HS}(\sigma_{ij})} \right), \quad (\text{A.25})$$

donde la expresión para g_{ij}^{HS} está dada por

$$g_{ij}^{HS} = \exp \left(k_0 + k_1 x_{0,ij} + k_2 (x_{0,ij})^2 + k_3 (x_{0,ij})^3 \right). \quad (\text{A.26})$$

Los coeficientes k_i poseen una definición similar a las dadas en las Ecuaciones 2.60 a 2.63, con la diferencia de que se utiliza el término $\bar{\zeta}_x$ en la extensión a mezclas. De esta forma,

$$k_0 = -\ln(1 - \bar{\zeta}_x) + \frac{42\bar{\zeta}_x - 39\bar{\zeta}_x^2 + 9\bar{\zeta}_x^3 - 2\bar{\zeta}_x^4}{6(1 - \bar{\zeta}_x)^3}, \quad (\text{A.27})$$

$$k_1 = \frac{\bar{\zeta}_x^4 + 6\bar{\zeta}_x^2 - 12\bar{\zeta}_x}{2(1 - \bar{\zeta}_x)^3}, \quad (\text{A.28})$$

$$k_2 = \frac{-3\bar{\zeta}_x^2}{8(1 - \bar{\zeta}_x)^2}, \quad (\text{A.29})$$

$$k_3 = \frac{-\bar{\zeta}_x^4 + 3\bar{\zeta}_x^2 + 3\bar{\zeta}_x}{6(1 - \bar{\zeta}_x)^3}. \quad (\text{A.30})$$

Dado lo anterior, resta obtener expresiones para los términos $g_{1,ij}$, $g_{2,ij}$. Para el primero de estos, puede expresarse la Ecuación 2.64 en su forma generalizada según las reglas de mezclado vdW-1. De esta forma, se obtiene

$$g_{1,ij}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{2\pi\epsilon_{ij}d_{ij}^3} \left(3 \frac{\partial a_{1,ij}^m}{\partial \rho_s} - C_{ij}^{Mie} \lambda_{a,ij} x_{0,ij}^{\lambda_{a,ij}} \frac{a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{a,ij}) + B(\rho_s; \lambda_{a,ij})}{\rho_s} + C_{ij}^{Mie} \lambda_{r,ij} x_{0,ij}^{\lambda_{r,ij}} \frac{a_{1,ij}^S(\rho_s; \lambda_{r,ij}) + B(\rho_s; \lambda_{r,ij})}{\rho_s} \right). \quad (\text{A.31})$$

El segundo término se obtiene similarmente a partir de las Ecuaciones 2.65, 2.66 y 2.67, tal que

$$g_{2,ij}(\sigma_{ij}) = (1 + \gamma_{ij}^{VR}) g_{2,ij}^{MCA}(\sigma_{ij}), \quad (\text{A.32})$$

$$\gamma^{VR} = \phi_{7,0} (-\tanh((\phi_{7,1}(\phi_{7,2} - \alpha_{ij}))) + 1) \bar{\zeta}_x \theta_{ij} \exp(\phi_{7,3} \bar{\zeta}_x + \phi_{7,4} \bar{\zeta}_x^2), \quad (\text{A.33})$$

$$g_{2,ij}^{MCA}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{2\pi\epsilon_{ij}d_{ij}^3} \left(3 \frac{\partial}{\partial \rho_s} \left(\frac{a_2^m}{1 + \chi_{ij}} \right) - \epsilon_{ij} K^{HS} \left(C_{ij}^{Mie} \right)^2 \lambda_{r,ij} x_{0,ij}^{2\lambda_{r,ij}} \frac{a_{1,ij}^S(\rho_s; 2\lambda_{r,ij}) + B(\rho_s; 2\lambda_{r,ij})}{\rho_s} + \epsilon_{ij} K^{HS} \left(C_{ij}^{Mie} \right)^2 (\lambda_{r,ij} + \lambda_{r,ij}) x_{0,ij}^{\lambda_{r,ij} + \lambda_{a,ij}} \frac{a_1^S(\rho_s; \lambda_{r,ij} + \lambda_{a,ij}) + B(\rho_s; \lambda_{r,ij} + \lambda_{a,ij})}{\rho_s} - \epsilon_{ij} K^{HS} \left(C_{ij}^{Mie} \right)^2 \lambda_{a,ij} x_{0,ij}^{2\lambda_{a,ij}} \frac{a_{1,ij}^S(\rho_s; 2\lambda_{a,ij}) + B(\rho_s; 2\lambda_{a,ij})}{\rho_s} \right). \quad (\text{A.34})$$

Finalmente, la contribución por asociación puede ser obtenida mediante el formalismo general dado por la TPT de Wertheim [118]. Las relaciones para este caso pueden ser observadas en los planteamientos dados desde la Ecuación 2.21.