



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Área Académica de Matemáticas y Física

Teoría estadística de fluidos asociantes para moléculas
cadena formadas por segmentos Mie

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

LICENCIADA EN FÍSICA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

P R E S E N T A :

Andrea García Hernández

DIRECTOR DE TESIS :

Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya

Dr. Alejandro Martínez-Borquez

Mineral de la Reforma Hgo.
Noviembre 2022



Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de noviembre de 2022

Número de control: ICBI-D/1578/2022
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Física y Tecnología Avanzada **Andrea García Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación "**Teoría estadística de fluidos asociantes para moléculas cadena formadas por segmentos Mie**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

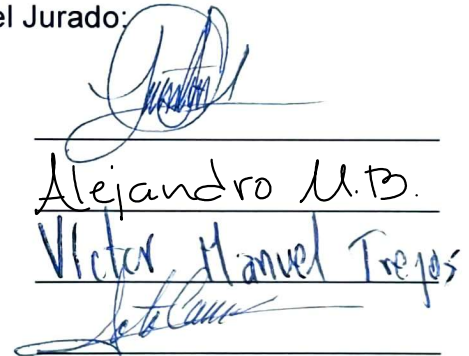
A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dr. Lao Tsé López Lozano

Secretario: Dr. Alejandro Martínez Bórquez

Vocal: Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya

Suplente: Dr. Carlos Arturo Soto Campos



Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente,
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/YCC

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

Resumen

En el presente trabajo se realizó una descripción de las propiedades termodinámicas de fluidos puros. En un inicio se remarca la importancia de la obtención de las propiedades termodinámicas, así como las vías que se han estudiado por años para obtenerlas. También se describe el cálculo para el equilibrio líquido-vapor, presión y capacidad calorífica empleando la teoría estadística de fluidos asociantes de alcance variable (por sus siglas en inglés, SAFT-VR). Se presentan diferentes versiones de la teoría estadística de fluidos asociantes de alcance variable usando la familia de potenciales Mie. El uso de este potencial intermolecular para describir la interacción entre segmentos monoméricos junto con los parámetros moleculares obtenidos, brinda buenas descripciones de los equilibrios líquido-vapor y de propiedades termodinámicas. Cabe señalar que la importancia del potencial Mie recae en la inclusión de un término repulsivo y atractivo en el potencial. Los resultados teóricos fueron comparados con datos de simulación Monte Carlo encontrando buena concordancia entre la teoría y los datos de simulación. En esta sección se estudiaron fluidos monoméricos, fluidos cadena, fluidos asociantes y fluidos cadena asociantes. Además se muestran resultados del cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos reales y sus respectivas comparaciones entre la teoría y datos experimentales tomados de la literatura. Se estudiaron fluidos reales como: *n*-alcanos, alcoholes y dióxido de carbono. Finalmente, se encuentra una teoría estadística para cadenas moleculares que interactúan a través del potencial Mie. La calidad de la descripción teórica de los equilibrios líquido-vapor y propiedades termodinámicas se evalúan mediante la comparación con simulación molecular y datos experimentales. Esta nueva formulación tiene una notable mejora con versiones anteriores de la teoría SAFT-VR para potenciales tipo Mie mejorando las predicciones para la región crítica y cadenas largas.

Abstract

In the present work a description of the thermodynamic properties of pure fluids was made. At the beginning, the importance of obtaining the thermodynamic properties is emphasized, as well as the ways that have been studied for years to obtain them. The calculation of vapor-liquid equilibrium, pressure and heat capacity using the statistical associating fluid theory with variable range (SAFT-VR) is also described. Different versions of the statistical associating fluid theory with variable range interacting through Mie potentials are presented. The use of this intermolecular potential to describe the interaction between monomeric segments together with the molecular parameters obtained provides good descriptions of vapor-liquid equilibria and thermodynamic properties. It should be noted that the importance of the Mie potential lies in the inclusion of a repulsive and attractive term in the potential. The theoretical results were compared with Monte Carlo simulation data, finding good agreement between theory and simulation data. In this section monomeric fluids, chain fluids, associative fluids and associative chain fluids were studied. In addition, results of the calculation of thermodynamic properties of real fluids and their respective comparisons between theory and experimental data taken from the literature are shown. Real fluids such as *n*-alkanes, alcohols and carbon dioxide were studied. Finally, a statistical theory for molecular chains interacting through the Mie potential is found. The quality of the theoretical description of vapor-liquid equilibria and thermodynamic properties are evaluated by comparison with molecular simulation and experimental data. This new formulation has a remarkable improvement with previous versions of the SAFT-VR interacting through Mie potentials by improving the predictions for the critical region and long chains.

Agradecimientos

Con este trabajo culmina una fase de mi trayectoria académica que inicié hace 5 años. Ojalá sea el comienzo de una nueva etapa a partir de la cual pueda recoger el esfuerzo invertido. Esta tesis ha tardado más tiempo de lo planeado, pero representa un arduo trabajo y se necesita del apoyo de muchas personas. Por ello, me gustaría dedicar estas páginas a esas personas y escribir mi más sincero agradecimiento.

Primero que nada agradecer a mi familia, que han sido el principal apoyo en momentos difíciles, ya que con sus consejos y enseñanzas me han brindado ese respaldo incondicional para culminar esta etapa de mi vida. No fue fácil el camino para llegar hasta aquí, pero gracias a su apoyo lo difícil se hizo más fácil y llevar a término este proyecto se hizo una realidad. Les agradezco y hago eco de mi enorme aprecio hacia ustedes, mi familia.

Mamá, gracias por todo el esfuerzo, el apoyo y por la confianza que depositaste en mí, por ser la persona que me ha ayudado a crecer y estar siempre conmigo en todo momento. Te quiero mucho, eres lo más importante en mi vida.

A mi tía Maru, a quien quiero mucho y siempre recordaré, gracias por compartir momentos significativos conmigo y por siempre estar dispuesta a escucharme y ayudarme en cualquier momento.

Debo agradecer de manera especial a mis directores de tesis el Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya y el Dr. Alejandro Martínez Borquez agradezco su orientación, apoyo, crítica, gracias por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación. Gracias por brindarme nuevos conocimientos, por enseñarme las dimensiones de este trabajo y que aún faltan muchas cosas por hacer. Terminar este proyecto no hubiera sido posible sin su apoyo profesional.

Gracias a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, la casa de estudios que me ha formado a nivel intelectual. Así mismo estoy en deuda con todos los profesores, por

enseñarme todo lo que sé y más que eso, guiarme para ser una mejor persona y profesionalista.

A mis amigos por los buenos momentos que hemos compartido, en especial gracias porque estas últimas semanas que me han demostrado su apoyo, dando ánimos y brindando consejos, solo me queda decir que espero sigan en mi vida.

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en el corazón. Sin importar en donde estén y si alguna vez llegaran a leer estas palabras quiero darles las gracias por formar parte de mí y por todo lo que me han brindado.

Índice General

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tablas	xix
1 Introducción	1
2 Equilibrio de fases y propiedades termodinámicas de fluidos puros	5
2.1 Componentes puros	6
2.2 Propiedades termodinámicas en exceso	10
2.3 Conclusiones	14
3 Teoría estadística de fluidos monoméricos tipo Mie	15
3.1 Modelo de interacción partícula-partícula	15
3.2 Teoría de perturbaciones	16
3.3 SAFT-VR para potenciales tipo Mie	21
3.4 Resultados	23
3.5 Conclusiones	29
4 Teoría estadística de fluidos asociantes. Presión y equilibrio de fases.	31
4.1 Contribuciones a la energía libre de Helmholtz	31
4.2 SAFT-VR Mie 1	33
4.3 SAFT-VR Mie 2	34
4.4 Energía libre de Helmholtz por asociación	36
4.5 Resultados	41
4.6 Conclusiones	49
5 Teoría estadística de fluidos asociantes. Propiedades termodinámicas.	51
5.1 Potencial intermolecular	51
5.2 SAFT-VR Mie 3	52

5.3	Resultados	59
5.4	Conclusiones	74
6	Conclusiones y perspectivas	77
	Apéndice A Expresiones de sistemas de puros	81
	Referencias	85

Lista de Figuras

2.1	Diagrama $p - T$ para un componente puro. Las curvas continuas indican la coexistencia sólido-líquido (curva de fusión), sólido-vapor (curva de sublimación) y límites vapor-líquido (curva de presión de vapor), el punto (P_T) es el punto triple y el punto crítico C_p	7
2.2	Representación de la proyección $p - V$ de una superficie pVT para una sustancia pura. Las curvas sólidas representan las fronteras sólido-líquido, sólido-gas y gas-líquido. T_c y p_c denotan la temperatura y presión crítica respectivamente, C_p el punto crítico y P_T el punto triple. Las líneas discontinuas representan las isothermas en las regiones: subcrítica, crítica y supercrítica.	9
3.1	Representación de los tipos de interacción entre moléculas. La contribución monomérica A^{mono} es la energía libre de Helmholtz en exceso debido a las interacciones dispersivas entre los segmentos que forman las moléculas, A^{chain} es la contribución debida a la formación de las cadenas formadas por la interacción entre segmentos monoméricos y A^{assoc} es la energía libre debida al potencial de asociación, los sitios de asociación se encuentran en los extremos de la cadena.	18
3.2	Panel (a) grafica de distintos potenciales Mie. Panel (b) diámetro de Barker-Henderson, las curvas continuas corresponden a la integración numérica de la Ec. 3.28 y las discontinuas a la ecuación analítica dada por la Ec. 3.33 para el potencial de Mie (12,6) que describe el potencial de Lennard-Jones.	24
3.3	Primer término de perturbación en la energía libre de Helmholtz empleando el potencial Sutherland para diferentes valores de λ . La línea continua y discontinua representan los valores resultantes obtenidos por la Ec. 3.24 para las distintas parametrizaciones y los simbolos representan datos de ecuaciones RHNC obtenidos de la Ref.[13].	25

3.4	Primer y segundo término de perturbación para potencial tipo Lennard-Jones (12,6) a una temperatura $T^* = kT/\epsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Las curvas fueron obtenidas a partir de las Ecs. 3.30 y 3.32 respectivamente, utilizando las dos diferentes parametrizaciones. Los símbolos son datos de simulación Monte Carlo obtenidos de Lafitte <i>et al.</i> [14].	26
3.5	Curva de los términos de perturbación con respecto a la densidad, para distintos casos en los valores $n-m$ para el potencial Mie, (8,6), (12,6), (14,6), (20,6) y (30,6) a una temperatura $T^* = kT/\epsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Los símbolos son simulación molecular obtenida de Lafitte <i>et al.</i> [14].	27
3.6	Curva de coexistencia líquido-vapor para fluidos tipo Mie en el diagrama característico densidad-temperatura. Panel (a), para un potencial tipo Lennard-Jones (12,6) y datos de simulación dados por Panagiotopoulos [15] (cuadros) y Ramrattan <i>et al.</i> [16] (diamantes). Panel (b), para diferentes potenciales Mie, los datos de simulación fueron obtenidos de Trokhymchuk y Alejandre [17] para (12,6) y Nasrabad [18] para (14,7) y Ramrattan <i>et al.</i> [16] para (15.58, 6), (9.85, 6) y (8, 6). La parametrización de Lafitte <i>et al.</i> [14] corresponde a la curva continua y la de Gil-Villegas <i>et al.</i> [19] con la línea discontinua.	28
3.7	Isotermas de presión-densidad a distintas temperaturas y potenciales Mie. Panel (a), datos de simulación obtenidos de Orea <i>et al.</i> [20] para temperaturas supercríticas $T^* = 1.6, 2.0$ y 2.5 y Johnson <i>et al.</i> [21] para $T^* = 4.0$ y 6.0 . Panel (b)-(d), datos de simulación obtenidos de Johnson <i>et al.</i> [21].	29
4.1	Representación gráfica del modelo del potencial intermolecular de asociación.	37
4.2	Representación de los tipos de incompatibilidad de asociación. (a) Los núcleos repulsivos de las moléculas evitan que más de dos moléculas se unan en un solo sitio. (b) El sitio de una molécula no puede unirse simultáneamente a dos sitios de otra molécula. (c) No se permite la doble asociación entre moléculas.	38
4.3	a) Modelo de un sitio de asociación. b) Modelo de dos sitios de asociación. c) Modelo de tres sitios de asociación. d) Modelo de cuatro sitios de asociación.	41

4.4	Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor para un potencial tipo Lennard-Jones empleando el término cadena, comparado con datos de simulación de ensamble de Gibbs de Panagiotopoulos [15] para $m_s = 1$ y de Escobedo & De Pablo [22] para $m_s = 2, 4, 8$. Panel (b), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p^*)$ vs. $1/T^*$ comparado con datos de simulación obtenidos de Lafitte <i>et al.</i> [14]. La curva continua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (1) y la curva discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (2).	42
4.5	Panel (a)-(c), isothermas de presión-densidad para los casos cadena $m_s = 2$, $m_s = 4$ y $m_s = 8$ a temperaturas supercríticas, comparando con datos de simulación de dinámica molecular reportados por Johnson <i>et al.</i> [23]. La curva continua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (1) y la curva discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (2).	43
4.6	Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor para los primeros ocho alcanos. Panel (b), proyección temperatura-volumen molar. Panel (c), diagrama de presión de saturación-temperatura. Panel (d), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La curva continua corresponde al enfoque SAFT-VR Mie (2), se compara con datos experimentales obtenidos del NIST [24].	46
4.7	Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor para los alcanos. Panel (b) diagrama de presión de saturación-temperatura. Panel (c) representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La curva continua corresponde al enfoque SAFT-VR Mie 2, se compara con datos experimentales obtenidos de la Ref. [25].	47
4.8	Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor en la representación de temperatura-densidad para n-alcoholes. Panel (b), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La curva continua corresponde al enfoque SAFT-VR Mie (2) utilizando los parámetros de la Tabla 4.2 en comparación con datos experimentales reportados en la Ref. [26].	49

5.1	Primer y segundo término de perturbación para potencial tipo Lennard-Jones (12,6) a una temperatura reducida $T^* = kT/\epsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Las curvas continuas fueron obtenidas a partir de las Ecs. 5.24 y 5.31 respectivamente, la curva discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR (1) y los símbolos son datos de simulación Monte Carlo obtenidos de Lafitte <i>et al.</i> [14].	60
5.2	Primer, segundo y tercer término de perturbación para diferentes casos del potencial tipo Mie a una temperatura reducida $T^* = kT/\epsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Panel (c), diagrama del tercer término de perturbación. Las curvas continuas fueron obtenidas a partir de las Ecs. 5.24, 5.31 y 5.32 respectivamente y los símbolos son datos de simulación Monte Carlo obtenidos de Lafitte <i>et al.</i> [14].	61
5.3	Diagramas de coexistencia líquido-vapor para un potencial tipo Lennard-Jones (12, 6) comparando la descripción del enfoque SAFT-VR Mie (3) empleando los términos de perturbación de Barker y Henderson en la energía libre de Helmholtz llevada a primer orden, segundo orden y tercer orden. Panel (a), diagrama de coexistencia temperatura-densidad. Panel (b), diagrama de presión de vapor. Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Lofti <i>et al.</i> [27] y la curva discontinua-punteada emplea la ecuación de estado de Johnson <i>et al.</i> [23].	62
5.4	Diagramas de coexistencia líquido-vapor para diferentes casos del potencial tipo Mie. Panel (a), diagrama de coexistencia temperatura-densidad para los potenciales (8, 6), (10, 6), (12, 6), (15, 6), (20, 6), (36, 6). Panel (b), diagrama de coexistencia temperatura-densidad para los potenciales (12, 6), (14, 7), (18, 9), (24, 12). Panel (c), diagrama de presión de vapor. Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Lofti <i>et al.</i> [27], Okumura & Yonezawa [28], Orea <i>et al.</i> [20] y Potoff & Bernard-Brunel [29].	64
5.5	Isotermas de presión-densidad a distintas temperaturas supercríticas. Panel (a), para potencial Mie (32, 6) a temperaturas $T^* = 1.1, 1.3$ y 1.7 . Panel (b), para potencial Mie (24, 12) a temperaturas $T^* = 0.7, 0.9$ y 1.1 . Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Orea <i>et al.</i> [20].	65

5.6	Dependencia de la densidad y la temperatura de la función de distribución radial en el valor de contacto. Panel (a), para potencial Lennard-Jones (12, 6) con $T^* = 1$. Panel (b), para potencial Lennard-Jones (12, 6) con $\rho^* = 0.15$. Panel (c), para potencial Lennard-Jones (12, 6) y Mie (30, 6) con $T^* = 1$. Las curvas corresponden a cálculos utilizando la Ec. 5.36 con diferentes truncamientos en la serie: orden cero (discontinua-punteada), primer orden (discontinua), expansión de segundo orden (continua) y MCA obtenida de la Ref. [14] (punteada). Los símbolos representan datos de simulación de Johnson <i>et al.</i> [21].	66
5.7	Dependencia de la densidad y la temperatura de la función de distribución radial en el valor de contacto para un potencial Lennard-Jones (12, 6). Panel (a)-(c), para temperaturas reducidas con $T^* = 1, 2, 0.75$ respectivamente. Panel (d)-(f), para densidades reducidas con $\rho^* = 1.5, 0.45, 0.85$ respectivamente. La curva discontinua representa el enfoque SAFT-VR Mie (2), la punteada-discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (1) y la curva continua la teoría SAFT-VR Mie (3). Los símbolos representan datos de simulación de Johnson <i>et al.</i> [21].	67
5.8	Diagramas de coexistencia líquido-vapor para moléculas cadena formadas a partir de m_s segmentos para potencial tipo Lennard-Jones. Panel (a), diagrama de coexistencia temperatura-densidad. Panel (b), diagrama de presión de vapor. La descripción muestra la teoría SAFT-VR Mie (3) (curva continua), SAFT-VR Mie (2) (curva punteada), SAFT-VR Mie (1) (curva discontinua-punteada), la ecuación de estado de Johnson <i>et al.</i> [23] (curva discontinua). Los símbolos representan datos de simulación molecular para $m_s = 1$ (Lofti <i>et al.</i> [27]), $m_s = 2$ (Vega <i>et al.</i> [30]), $m_s = 4$ (Escobedo <i>et al.</i> [22]) y $m_s = 8$ (MacDowell & Blas [31]).	68
5.9	Diagramas de coexistencia líquido-vapor para moléculas cadena formadas a partir de m_s segmentos para potencial Lennard-Jones. Panel (a), proyección temperatura-densidad. Panel (b), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p^*)$ vs. $1/T^*$. La descripción muestra la teoría SAFT-VR Mie (3) (curva continua) y se compara con la ecuación de estado de Johnson <i>et al.</i> [23] (curva discontinua). Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Sheng <i>et al.</i> [32] para $m_s = 20, 50, 100$	69

5.10	Diagrama de coexistencia líquido-vapor para moléculas cadena formada a partir de m_s segmentos para fluidos Mie (16, 6) y (22, 6). El diagrama muestra la teoría SAFT-VR Mie (3) (curva continua) y los símbolos son datos de simulación obtenidos de Lafitte <i>et al.</i> [14].	70
5.11	Diagrama de coexistencia líquido-vapor para un potencial tipo Lennard-Jones empleando asociación de un sitio. Los sitios tienen una distancia $r_d = 0.4\sigma$ y $r_c = 0.2\sigma$. La curva discontinua representa la FDR presentada la teoría SAFT-VR Mie (2) y la curva continua emplea la FDR de esfera dura evaluada en σ_{BH} , los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Lafitte <i>et al.</i> [14].	71
5.12	Diagramas de equilibrio líquido-vapor utilizando la teoría SAFT-VR Mie (3) para los n -alcanos. Panel (a) proyección temperatura-densidad. Panel (b) isothermas de presión de saturación. Panel (c) curvas de entalpía de vaporación, ΔH_{vap} . Los símbolos representan datos experimentales obtenidos del NIST[33].	73
5.13	Propiedades isobáricas para el dióxido de carbono utilizando la teoría SAFT-VR Mie (3) a presiones constantes con $p = 10, 20, 30, 40$ y 50 MPa. Panel (a) diagrama densidad-temperatura. Panel (b) capacidad calorífica isobárica. Los símbolos representan datos experimentales obtenidos del NIST [33].	74

Lista de Tablas

4.1	Parámetros moleculares del enfoque SAFT-VR Mie (2) para la serie de n -alcanos. La relación es $m_s = 1 + (C - 1)/3$ se utiliza para fijar el parámetro m_s	45
4.2	Parámetros moleculares del enfoque SAFT-VR Mie (2) para la serie de 1-alcoholes.	48
5.1	Coefficientes $\phi_{i,j}$ para la Ec. 5.29.	56
5.2	Parámetros moleculares del enfoque SAFT-VR Mie (3) obtenidos de Dufal <i>et al.</i> [34] para modelos de potenciales intermoleculares de la forma $(n, 6)$ para los n -alcanos y CO ₂	71

Capítulo 1

Introducción

El cálculo de propiedades termodinámicas como la presión, densidad y diagramas de fases de fluidos reales es de gran importancia para la ingeniería e industria química en general. Hoy día el uso de métodos estadísticos como simulación por computadora, ecuaciones integrales y teoría de perturbaciones, ha permitido obtener una descripción simple y precisa de propiedades termodinámicas de sustancias reales complejas. En los últimos años se ha realizado un esfuerzo considerable en el desarrollo de teorías que permitan describir el comportamiento de propiedades termodinámicas de fluidos de moléculas en cadena con sitios de asociación.

La obtención de propiedades termodinámicas de fluidos reales se puede realizar por tres rutas principales. La primera de ellas es la experimental que suministra información tanto a nivel macroscópico como microscópico del sistema de estudio. La segunda ruta viene dada por técnicas de simulación, estas técnicas se basan en la aplicación de la mecánica estadística sobre sistemas definidos por las fuerzas intermoleculares. Por último, la tercera ruta para la evaluación de las propiedades de fluidos es la teoría de fluidos, se basa fundamentalmente en dos aproximaciones diferentes: ecuaciones integrales y teoría de perturbaciones. Existen dos técnicas de simulación muy populares: simulación Monte Carlo (MC) [1] y Dinámica Molecular (DM) [2]. La primera de estas técnicas implica generar configuraciones del sistema de manera aleatoria utilizando aceptaciones y rechazos para obtener un equilibrio y realizando un muestreo de la función de distribución radial de Boltzmann. En el método de DM se resuelven las ecuaciones del movimiento de Newton para un sistema de partículas interactuando. En ecuaciones integrales se calculan funciones de correlación a partir de la ecuación de Ornstein-Zernike[3], mediante el uso de cerraduras, como pueden ser: la ecuación de cadena hipernetizada (por sus siglas en inglés, HNC) y la ecuación de Percus-Yevick[4], las cuales se utilizan comúnmente para obtener expresiones de la función de distribución

radial ambas aplicadas inicialmente a fluidos con potencial de interacción esférico. Para estudiar sistemas no esféricos se implementaron las ecuaciones cadena hipernetizada lineal y cuadrática (por sus siglas en inglés, LHNC y QHNC, respectivamente) y la ecuación cadena hipernetizada de referencia [5, 6] (RHNC, por sus siglas en inglés).

Por otro lado, la teoría de perturbaciones constituye uno de los más recientes caminos para tratar la mecánica estadística de fluidos reales. En esta teoría la energía potencial de interacción entre moléculas se expresa como la suma de un potencial de referencia y de una perturbación. Las teorías más exitosas para tales sistemas se originan en los trabajos de Wertheim [7–10]. Posteriormente, la teoría estadística de fluidos asociantes (por sus siglas en inglés, SAFT) propuesta por Chapman *et al.* [11, 12] ha proporcionado una teoría con base molecular que se ha utilizado ampliamente para correlacionar y predecir resultados experimentales para una amplia variedad de sustancias. Dentro de la teoría SAFT, se construye la energía libre de Helmholtz del fluido como una suma de contribuciones. Se inicia con la energía de un fluido monomérico de referencia y se agregan contribuciones relacionadas con la formación de cadenas, sitios de asociación, momentos dipolares, momentos cuadrupolares, entre otros.

El desarrollo de una teoría de fluidos asociantes es importante, ya que proporciona una herramienta para la representación del comportamiento de una variedad de fluidos reales y sus mezclas con un costo computacional mínimo. Además, una teoría rigurosa de los sistemas de fluidos permite una comprensión profunda a nivel molecular de los fenómenos complejos que se encuentran a menudo en las aplicaciones de ingeniería. La teoría SAFT, que se basa en la teoría de perturbaciones se encuentra entre las expresiones analíticas modernas más exitosas de la asociación de fluidos cadena. La literatura sobre el desarrollo y uso de la teoría SAFT es extensa. Su característica principal es que las propiedades termodinámicas y estructurales de un fluido de moléculas cadena se describen en términos de un sistema de referencia que comprende los segmentos que forman la molécula. Primero se debe definir explícitamente el potencial intermolecular del fluido de referencia, típicamente un potencial isotrópico, y luego evaluar la energía libre y la estructura del sistema a través de la función de distribución radial (FDR). Actualmente existen diversos enfoques para la teoría SAFT, que difieren principalmente en el potencial de interacción intermolecular utilizado para modelar fluidos de interés. Las versiones anteriores de la teoría SAFT se basan en un sistema de referencia de esferas duras. En versiones más recientes de la teoría, se han desarrollado fluidos de referencia representados con los potenciales de pozo cuadrado, Lennard-Jones (LJ), Yukawa y Sutherland; ejemplos de las versiones más populares de SAFT incluyen el SAFT-VR [19, 35], LJ soft-SAFT [36] y la ecuación de estado de cadena perturbada PC-SAFT [37].

El objetivo de la tesis es obtener una teoría molecular que describa las propiedades termodinámicas y equilibrios de fase de fluidos. Antes de aplicar la teoría a sistemas reales se comparan las predicciones teóricas con datos de simulación. Esta comparación permite evaluar la teoría, una vez que se comprueba su capacidad de predicción se procede a aplicarla a sistemas reales. Para ello, se ajustan parámetros moleculares, los cuales permiten modelar los sistemas de interés que son los n -alcanos, alcoholes y dióxido de carbono. Finalmente, se compara la teoría con datos experimentales de estos fluidos.

A continuación se describe el contenido por capítulo del presente documento, el cual se encuentra dividido de la siguiente manera:

- **Capítulo 2:** *Equilibrio de fases y propiedades termodinámicas de fluidos puros.*
En este capítulo se presenta una breve descripción de las propiedades termodinámicas de componentes puros, como: el equilibrio líquido-vapor, presión, energía libre de Helmholtz, energía interna, capacidad calorífica y regiones críticas. En el caso del equilibrio de fases nos centramos en el comportamiento de fases de componentes puros. Finalmente, se presentan las relaciones termodinámicas a partir de las relaciones básicas de presión, densidad, temperatura, etc.
- **Capítulo 3:** *Teoría estadística de fluidos monoméricos tipo Mie.*
En este capítulo se realiza el estudio del equilibrio líquido-vapor para fluidos monoméricos empleando la teoría estadística de fluidos asociantes (por sus siglas en inglés, SAFT) que interactúan mediante un potencial intermolecular tipo Mie. Primero se utiliza la teoría SAFT para sistemas interactuando con un potencial tipo Sutherland y luego se extiende para describir la familia de potenciales Mie. Se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor, presión-densidad, diámetro de Barker-Henderson y términos de perturbación, los resultados son reportados en unidades reducidas. Finalmente, se realizan comparaciones entre la teoría y datos de simulación Monte Carlo tomados de la literatura utilizando dos propuestas de parametrización.
- **Capítulo 4:** *Teoría estadística de fluidos asociantes. Presión y equilibrio de fases.*
En este capítulo se muestra una descripción detallada de dos diferentes enfoques de la teoría estadística de fluidos asociantes para moléculas formadas por segmentos Mie (SAFT-VR Mie). Los enfoques estudiados son la propuesta presentada por Davies *et al.* [35] y el enfoque SAFT-VR Mie propuesto por Lafitte *et al.* [38]. Se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor, presión de vapor y densidad para distintos casos del potencial tipo Mie. Se realizan comparaciones de ambas teorías con datos de simulación Monte Carlo obtenidos de la literatura. Finalmente, se presentan resultados del cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos reales empleando el enfoque

SAFT-VR Mie, se hace una comparación entre la teoría y datos experimentales para los n -alcanos y n -alcoholes.

- **Capítulo 5:** *Teoría estadística de fluidos asociantes. Propiedades termodinámicas.*

En este capítulo, se presenta la teoría SAFT-VR Mie propuesta por Lafitte *et al.* [14, 34]. Esta teoría presenta una mayor precisión en el cálculo de la energía libre de Helmholtz para cadenas de moléculas que interactúan a través de potenciales Mie. Se muestran resultados teóricos de los equilibrios líquido-vapor (densidades de coexistencia y presiones de vapor) y se comparan con simulación molecular. En el caso de fluidos reales se ajustan parámetros moleculares y se describen propiedades termodinámicas de n -alcanos y dióxido de carbono y se compara con datos experimentales. La propuesta de Lafitte *et al.* [14, 34] mejora considerablemente la precisión en la región crítica haciendo uso de la expansión de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson hasta el tercer orden en la energía libre del sistema monómico. Finalmente se realizan comparaciones de la teoría con versiones anteriores de SAFT-VR Mie encontrando una notable mejora con respecto a estas teorías.

- **Capítulo 6:** *Conclusiones y perspectivas.*

En este capítulo se muestran las conclusiones y perspectivas que se obtuvieron en los capítulos previos, además del panorama que se tiene para desarrollar trabajos futuros con la metodología desarrollada en esta tesis.

Capítulo 2

Equilibrio de fases y propiedades termodinámicas de fluidos puros

En este capítulo se presenta una breve descripción de las propiedades termodinámicas de componentes puros, como: el equilibrio líquido-vapor, presión, energía libre de Helmholtz, energía interna, capacidad calorífica y regiones críticas. En el caso del equilibrio de fases nos centramos en el comportamiento de fases de componentes puros. Finalmente, se presentan las relaciones termodinámicas a partir de las relaciones básicas de presión, densidad, temperatura, etc.

La descripción del comportamiento termodinámico de una gran variedad de fluidos se suele llevar a cabo mediante el uso de teorías macroscópicas. El objetivo principal en el estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos es generar modelos precisos que permitan describir los estados macroscópicos de sistemas en función de variables termodinámicas como la presión, la temperatura y densidad. Para componentes puros, la relación entre estas variables constituye lo que generalmente se conoce como ecuaciones de estado. La mecánica estadística abarca el estudio de las propiedades de los sistemas desde un punto de vista molecular o microscópico. También ha sido una muy poderosa herramienta en la descripción de propiedades macroscópicas de sistemas donde se requiere una comprensión del comportamiento de las moléculas, por ejemplo, en el estudio de fase de fluidos.

2.1 Componentes puros

Una sustancia pura es aquella formada por un solo componente con composición química fija y definida. Ejemplos de sustancias puras son n -alcanos, dióxido de carbono, agua, entre otros. Las fases en termodinámica son los distintos estados de agregación en los que se presenta una sustancia al ir cambiando su estado termodinámico (temperatura o presión). Los tres estados de agregación básicos de la materia son: sólido, líquido y gaseoso. Una forma conveniente de describir las condiciones a las que se presentan los estados de equilibrio de un sistema es mediante el uso de diagramas de fase. Estas son representaciones gráficas de las fronteras en las que existen las fases respecto a un conjunto de variables (presión, temperatura, densidad, entre otras). En esta sección se explican algunos de estos diagramas.

El número de fases que pueden existir en equilibrio está definido por la regla de fases de Gibbs. Si se considera un sistema que tiene un número de componentes que se tomará igual al número de elementos químicos participantes, estos se pueden distribuir entre las distintas fases aunque sus concentraciones sean tan bajas que resulte imposible medirlas experimentalmente. La regla de fases de Gibbs establece que el número de propiedades independientes, denominados grados de libertad, deberían ser fijos de tal manera que se establezca el estado intensivo de un sistema. En particular, la regla de fases de Gibbs proporciona una relación para un sistema presión-volumen-temperatura (pVT), tal que,

$$L = C - F + 2, \quad (2.1)$$

donde C es el número de componentes, F el número de fases y L los grados de libertad. El número de grados de libertad indica el número de variables que pueden ser modificadas sin que se altere el número de fases. Las variables que pueden ser cambiadas son la temperatura, la presión y una o más variables de composición de una de las fases. Como todas las fases están en equilibrio, cualquier cambio en una de las fases conducirá inmediatamente a cambios en la composición de todas las otras fases incluso aunque estos cambios no sean lo suficientemente grandes como para ser detectados.

Los diagramas de fase son representaciones gráficas de las fases presentes en un sistema en función de la temperatura, la presión y la composición, es decir, son la representación gráfica de las condiciones termodinámicas de equilibrio. Esta definición muestra la relación entre la termodinámica y los diagramas de fase, también llamados diagramas de equilibrio, que se pueden obtener modelando el equilibrio termodinámico entre las fases del sistema, a

continuación se presentan algunos de los diagramas que se mostraran en este trabajo.

Diagrama $p - T$

La proyección $p - T$ de una superficie PVT para un componente puro se muestra en la Fig. 2.1, las líneas sólidas representan lo que se denomina límites de fase, representan la presión (p) y la temperatura (T) a las que pueden coexistir dos fases y dividen el diagrama en regiones, dentro de estas se encuentra una sola fase. En la Fig. 2.1 se encuentra la *curva de presión de vapor* (línea azul) en la cual el líquido puede vaporizarse a medida que la presión se reduce a temperatura constante y un gas puede condensarse cuando la temperatura se reduce a presión constante. Como se muestra, existe una zona de transición entre la fase líquida y la fase de vapor. En otras palabras, el cambio de fase de líquido a vapor ocurre al disminuir la presión a una temperatura fija, en una línea. Así que hay una región en la que dos fases están en equilibrio. La *curva de sublimación* (línea roja) separa las regiones sólidas y gaseosas, la *curva de fusión* (línea verde) separa las regiones sólidas y líquidas y la *curva de presión de vapor* separa las regiones líquidas y gaseosas. Estos tres límites se encuentran en el llamado punto triple P_T , donde las tres fases coexisten en equilibrio.

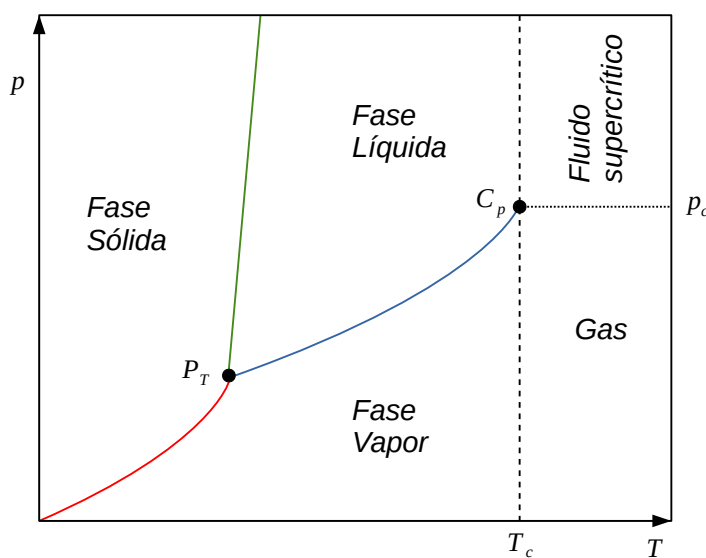


Fig. 2.1: Diagrama $p - T$ para un componente puro. Las curvas continuas indican la coexistencia sólido-líquido (curva de fusión), sólido-vapor (curva de sublimación) y límites vapor-líquido (curva de presión de vapor), el punto (P_T) es el punto triple y el punto crítico C_p .

En la Fig. 2.1 también presenta la región donde las temperaturas y presiones se encuentran por encima de la temperatura crítica T_c y la presión crítica p_c . El límite de fase entre líquido y vapor, termina en un punto del diagrama de fase llamado punto crítico C_p . Este punto refleja que a temperaturas y presiones extremadamente altas, las fases líquida y gaseosa se vuelven indistinguibles. En la Fig. 2.1 las líneas punteadas representan los límites de las definiciones de líquido y vapor. Después del C_p , no importa cuánto aumente la presión o la temperatura, el material no puede transformarse de gas a líquido o de líquido a fase gaseosa. En la zona del *fluido supercrítico*, el aumento de la temperatura no da lugar a cambios de estado y el aumento de la presión hace que el fluido se mantenga en la misma fase. En el diagrama de fase, el campo por encima de los valores T_c y p_c se define como la *región supercrítica*.

Ecuación de Clausius-Clapeyron

La relación entre la temperatura de un fluido y su presión de vapor se puede explicar con la ecuación de Clausius-Clapeyron en donde la presión de vapor aumenta de forma no lineal a medida que aumenta la temperatura,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}, \quad (2.2)$$

donde p es la presión, R es la constante del gas ideal, T la temperatura del sistema, H_{vap} es la entalpía de vaporización. De acuerdo con esta ecuación, la razón de cambio a la que el logaritmo de la presión de vapor de un líquido cambia con la temperatura determina la entalpía de vaporización del fluido. El comportamiento experimental de p vs T en un equilibrio, nos muestra líneas rectas para $\ln p$ vs $1/T$ lo que sugiere que la entalpía puede ser constante en T . La ecuación de Clausius-Clapeyron se puede escribir como,

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C. \quad (2.3)$$

Esta ecuación se ha utilizado para medir la entalpía de vaporización ΔH_{vap} del fluido a partir de gráficos del logaritmo natural de la presión de vapor frente a la temperatura. Debido a que ΔH_{vap} es siempre un número positivo, esta ecuación sugiere que el logaritmo de la presión de vapor aumentará a medida que aumente la temperatura del sistema. Dado que la presión de vapor aumenta mucho más rápidamente que su logaritmo natural, obtenemos el comportamiento observado en el gráfico $\ln p$ vs $1/T$. La ecuación de Clausius-Clapeyron es fundamental en el estudio de transiciones de fase, particularmente las que ocurren en sustancias puras, proporciona la pendiente de la curva de coexistencia en cambios de fase en equilibrio y permite determinar la entalpía de vaporización a una temperatura fija.

Diagrama $p - V$

En un diagrama $p - V$ (ver Fig. 2.2) cualquier línea de dos fases (fusión, presión de vapor y sublimación) aparece por pares, considerando el volumen de cada fase. En el equilibrio, las fases a la misma T y p tienen diferentes volúmenes molares. Estos dos volúmenes molares se pueden conectar mediante una línea horizontal recta llamada línea de unión. Cada línea de enlace está a una temperatura (una isoterma) o una presión (una isobara). En un diagrama $p - V$, el punto triple P_T se convierte en una línea horizontal, donde las tres fases en coexistencia tienen su propio volumen molar a una sola temperatura y presión. Cada línea de fusión se extiende sin límite a altas presiones. Sin embargo, las dos ramas correspondientes a la separación de fases líquido-vapor coinciden a una presión máxima que identifica el punto crítico. En el diagrama de la Fig. 2.2 se representan tres isotermas: la región 1 se denomina *supercrítica*, la isoterma disminuye al aumentar el volumen y existe a una temperatura superior a la temperatura crítica (T_c), la región 2 es la isoterma *crítica* que pasa por un punto de inflexión en el punto crítico (C_p) y la región 3 muestra la isoterma *subcrítica* parte de la isoterma es una línea horizontal que atraviesa el equilibrio líquido-vapor.

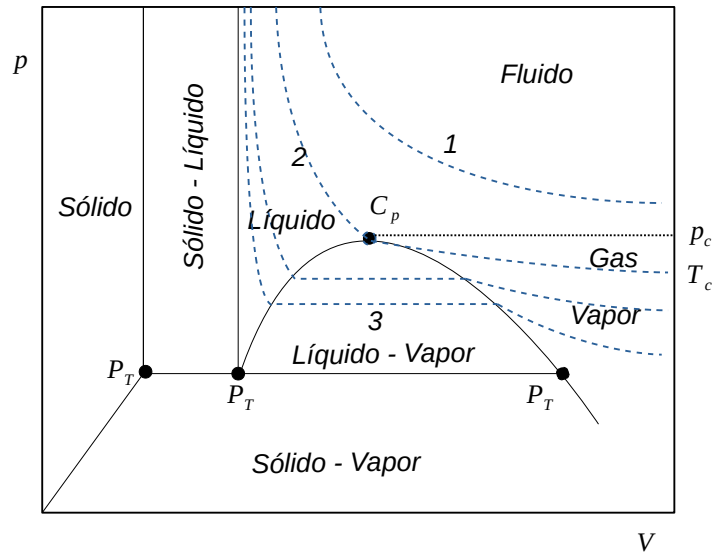


Fig. 2.2: Representación de la proyección $p - V$ de una superficie pVT para una sustancia pura. Las curvas sólidas representan las fronteras sólido-líquido, sólido-gas y gas-líquido. T_c y p_c denotan la temperatura y presión crítica respectivamente, C_p el punto crítico y P_T el punto triple. Las líneas discontinuas representan las isotermas en las regiones: subcrítica, crítica y supercrítica.

Condiciones de Equilibrio

En las líneas fronterizas se presenta un equilibrio de fases, es decir, en la que coexisten dos fases. Estos límites caracterizan el comportamiento de fase en sistemas puros. El cálculo del equilibrio líquido-vapor se puede realizar empleando ecuaciones de estado, la cual se puede escribir en términos de la energía libre de Helmholtz. La forma funcional dada como $A = A(N, V, T)$ donde N es el número de moléculas, V el volumen y T es la temperatura del sistema. La presión p y el potencial químico μ se pueden obtener a partir de A y se expresan como,

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}, \quad (2.4)$$

$$Z = \frac{pV}{NkT}, \quad \frac{U}{Nk} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{NkT} \right)_{V, N}, \quad (2.5)$$

donde $N_{j \neq i}$ es el número de moléculas fijas para las especies j excepto i , Z es el factor de compresibilidad y U la energía interna expresada a partir de la energía libre de Helmholtz. El equilibrio líquido-vapor (ELV) describe la distribución entre la fase de vapor y una fase líquida, las condiciones de equilibrio termodinámico para un sistema puro están dadas por,

$$\begin{aligned} T^v &= T^l, \\ p(\rho^v, T^v) &= p(\rho^l, T^l), \\ \mu(\rho^v, T^v) &= \mu(\rho^l, T^l), \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde los superíndices v y l son las fases vapor y líquido, respectivamente. El equilibrio termodinámico requiere que la temperatura, la presión y el potencial químico en cada fase sean iguales, es decir, debe existir un equilibrio térmico, un equilibrio mecánico y un equilibrio químico.

2.2 Propiedades termodinámicas en exceso

Las propiedades termodinámicas en exceso son soluciones que exceden a las propiedades ideales en las mismas condiciones de presión y temperatura. Las propiedades termodinámicas en exceso son la diferencia entre el valor de la propiedad termodinámica calculada y el valor de la propiedad termodinámica ideal, en las mismas condiciones de composición, temperatura y presión. Sea M una propiedad termodinámica (A , H , G , S , C_v , etc.) la cual puede ser

expresada en términos de la propiedad termodinámica en exceso e ideal,

$$M = M^{ideal} + M^{ex}. \quad (2.7)$$

Una propiedad termodinámica importante a considerar es la capacidad calorífica. La relación entre la capacidad calorífica isocórica (C_v) y la capacidad calorífica isobárica (C_p) se establecen a partir de la aportación ideal y del término en exceso,

$$C_v = C_v^{ideal} + C_v^{ex}, \quad (2.8)$$

$$C_p = C_p^{ideal} + C_p^{ex}, \quad (2.9)$$

para los términos ideales, ambos se relacionan a través de la constante de gas ideal R ,

$$C_p^{ideal} - C_v^{ideal} = R. \quad (2.10)$$

Partiendo de la entropía expresada en función de la temperatura T y el volumen V , es decir, $s = s(T, V)$, se tiene que la diferencial en s esta dada por,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2.11)$$

del primer término de la Ec. 2.11, se tiene,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial s}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_V \right]^{-1}, \quad (2.12)$$

recordando la definición de C_v y T ,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_V, \quad (2.13)$$

reemplazando las Ecs. 2.13 en la Ec. 2.12, tenemos que,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}, \quad (2.14)$$

para el segundo término de la Ec. 2.11, se tiene la relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.15)$$

reemplazando las Ecs. 2.14 y 2.15 en la Ec. 2.11, se tiene que,

$$ds = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV. \quad (2.16)$$

Ahora para encontrar una expresión para C_p , se expresa la entropía en función de la temperatura T y la presión p , es decir, $s = s(T, p)$ la diferencial se expresa como,

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.17)$$

donde el primer término de la Ec. 2.17, se puede expresar como,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_p \right]^{-1}, \quad (2.18)$$

recordando la definición para C_p y T ,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_p, \quad (2.19)$$

reemplazando las Ecs. 2.19 en la Ec. 2.18, tenemos que,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad (2.20)$$

para el segundo término de la Ec. 2.17, se tiene la relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (2.21)$$

reemplazando las Ecs. 2.20 y 2.21 en la Ec. 2.17, se tiene que,

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp, \quad (2.22)$$

las Ecs. 2.16 y 2.19 nos permiten encontrar la relación $(C_p - C_v)$, tomando la Ec. 2.16 se tiene que,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (2.23)$$

sustituyendo la Ec. 2.23 en la Ec. 2.20,

$$C_p = T \left[\frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right], \quad (2.24)$$

de la regla cíclica de las relaciones de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1, \quad (2.25)$$

se tiene que,

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_T \right]^{-1}, \quad (2.26)$$

sea $p = \rho ZkT$ con $\rho = N/V$ y haciendo las derivadas parciales tenemos que,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \rho k \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) + Z \right] \quad (2.27)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial v} \right) = -\frac{\rho k T}{v} \left[\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right) + Z \right] \quad (2.28)$$

sustituyendo en la Ec. 2.26,

$$C_p - C_v = \frac{Nk \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) + Z \right]^2}{\left[\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right) + Z \right]}, \quad (2.29)$$

de las Ecs. 2.9, 2.8 y 2.10 tenemos que la capacidad calorífica isocórica esta dada como, $C_v = C_p^{ideal} + C_v^{ex} - R$, tenemos que la capacidad calorífica isobárica esta expresada como,

$$C_p = C_p^{ideal} + C_v^{ex} - R + R \frac{\left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) + Z \right]^2}{\left[\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right) + Z \right]}, \quad (2.30)$$

para obtener la capacidad calorífica isocórica en exceso usamos la definición de C_v de la Ec. 2.13, la energía interna se definió en términos de la energía libre de Helmholtz en la Ec. 2.5, donde $a = a^{ideal} + a^{ex}$ sea $a = A/NkT$ tomando la parte en exceso tenemos que,

$$\frac{C_v^{ex}}{Nk} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-T^2 \frac{\partial a^{ex}}{\partial T} \right) = -2T \left(\frac{\partial a^{ex}}{\partial T} \right) - T^2 \left(\frac{\partial^2 a^{ex}}{\partial T^2} \right). \quad (2.31)$$

2.3 Conclusiones

En este capítulo se realizó la descripción y clasificación teórica de los diagramas de fase para fluidos puros en las proyecciones presión-temperatura, temperatura-densidad y la representación de Clausius-Clapeyron. Finalmente, se discute de manera general las condiciones necesarias para resolver el equilibrio líquido-vapor de fluidos puros.

Capítulo 3

Teoría estadística de fluidos monoméricos tipo Mie

En este capítulo se realiza el estudio del equilibrio líquido-vapor para fluidos monoméricos empleando la teoría estadística de fluidos asociantes (por sus siglas en inglés, SAFT) que interactúan mediante un potencial intermolecular tipo Mie. Primero se utiliza la teoría SAFT para sistemas interactuando con un potencial tipo Sutherland y luego se extiende para describir la familia de potenciales Mie. Se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor, presión-densidad, diámetro de Barker-Henderson y términos de perturbación, los resultados son reportados en unidades reducidas. Finalmente, se realizan comparaciones entre la teoría y datos de simulación Monte Carlo tomados de la literatura utilizando dos propuestas de parametrización.

3.1 Modelo de interacción partícula-partícula

Consideramos que la forma general del potencial intermolecular dada como,

$$u^M(r) = u^{\text{hs}}(r) + u^{\text{att}}(r), \quad (3.1)$$

donde u^{hs} es el potencial de esfera dura y u^{att} es un potencial atractivo de interacción, están definidos como,

$$u^{\text{hs}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma, \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (3.2)$$

donde σ es el diámetro de la molécula. La contribucion atractiva del potencial viene dada como,

$$u^{\text{att}}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < \sigma, \\ -\varepsilon\phi(r, \lambda) & \text{si } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (3.3)$$

por tanto,

$$u^{\text{M}}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma, \\ -\varepsilon\phi(r, \lambda) & \text{si } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (3.4)$$

donde ε es la energía asociada a la profundidad del potencial, λ es el alcance del potencial y $\phi(r, \lambda)$ es la forma del potencial atractivo.

3.2 Teoría de perturbaciones

En el marco de la mecánica estadística clásica, un ensamble es un conjunto de replicas del sistema, es decir, de subsistemas, en donde cada replica se encuentra a las mismas condiciones del sistema real. Existen diferentes ensambles cada uno de ellos caracterizados por diferentes variables termodinámicas. Uno de ellos es el ensamble canónico, el cual está caracterizado por un número fijo de partículas N , un volumen, V y una temperatura T . La función de partición del ensamble canónico es $Q(N, V, T)$, la cual nos permite obtener toda la información de las propiedades termodinámicas del sistema. La función de partición canónica $Q(N, V, T)$ en el limite clásico viene dada como,

$$Q = \frac{1}{h^{3N}N!} \int \int \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (3.5)$$

donde h es la constante de Planck, $\beta = 1/kT$ donde k la constante de Boltzmann, T la temperatura, \mathbf{p} es el vector momento, \mathbf{r} es el vector posición y \mathcal{H} es el Hamiltoniano. El factor $1/h^{3N}$ asegura que Q sea adimensional y $1/N!$ es la corrección a la indistinguibilidad de las partículas. El Hamiltoniano se puede escribir como la suma de las energías cinética y potencial del sistema de la siguiente manera,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \left(\sum_{i=1}^N p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2 \right) + \mathcal{U}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}^{\text{AB}}, m_s), \quad (3.6)$$

donde r_{ij} es la distancia entre los centros de los monómeros, m_s es el número monómeros en las cadenas y r_{ij}^{AB} la distancia entre los centros de dos sitios de asociación. Las integrales descritas en la Ec. 3.5 tienen dependencia en el espacio de momentos y posiciones donde la

separación de las integrales es posible si el potencial intermolecular, \mathcal{U} , es independiente de las velocidades (como suele ser el caso). Por tanto, la integral que depende del momento se puede resolver analíticamente y tenemos lo que se conoce como la función de partición del gas ideal, dada como,

$$q^{\text{ideal}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}, \quad (3.7)$$

donde para un gas ideal no hay interacciones entre partículas, por lo que $\mathcal{U}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij}^{\text{AB}}, m_s) = 0$. Ahora bien, como se puede ver en la Fig. 3.1 para un sistema real, la función de partición se puede construir a partir de las contribuciones dada por la parte ideal y las demás debido a las interacciones de partículas que dependen de las posiciones. Por tanto, la función de partición dada por la interacción entre partículas esta descrita por una multiplicación de términos, tal que,

$$Q = q^{\text{ideal}} q^{\text{mono}}(r_{ij}) q^{\text{chain}}(m_s) q^{\text{assoc}}(r_{ij}^{\text{AB}}). \quad (3.8)$$

En el ensamble canónico la conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica viene dada en función de la energía libre de Helmholtz. Este enfoque es particularmente útil porque A , es la función característica en termodinámica para las variables independientes (N, V, T) [39],

$$A = -kT \ln Q, \quad (3.9)$$

de tal manera que,

$$A = -kT \ln q^{\text{ideal}} - kT \ln q^{\text{mono}} - kT \ln q^{\text{chain}} - kT \ln q^{\text{assoc}}, \quad (3.10)$$

con ello se tiene que la energía libre de Helmholtz total para un sistema de moléculas esféricas tipo cadena con sitios de asociación se puede escribir como una suma de diferentes contribuciones. De acuerdo con el desarrollo descrito en las ecuaciones anteriores, la energía libre de Helmholtz se puede separar en una parte ideal y otra en exceso,

$$A = A^{\text{ideal}} + A^{\text{ex}}, \quad (3.11)$$

donde A^{ideal} es la contribución ideal y A^{ex} es la energía libre en exceso. La contribución ideal a la energía libre de Helmholtz se obtiene a partir de la función de partición del gas ideal de la Ec. 3.7, teniendo que,

$$A^{\text{ideal}} = -kT \ln \left[\frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \right] \quad (3.12)$$

donde finalmente,

$$\frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} = \ln(\rho\lambda_B^3) - 1, \quad (3.13)$$

donde $\lambda_B = \sqrt{h^2/2\pi mkT}$ es la longitud de onda de de Broglie y $\rho = N/V$ es la densidad del sistema. A partir de la energía libre de Helmholtz se pueden calcular las diferentes propiedades termodinámicas del sistema, como energía interna, presión, entropía, entre otras.

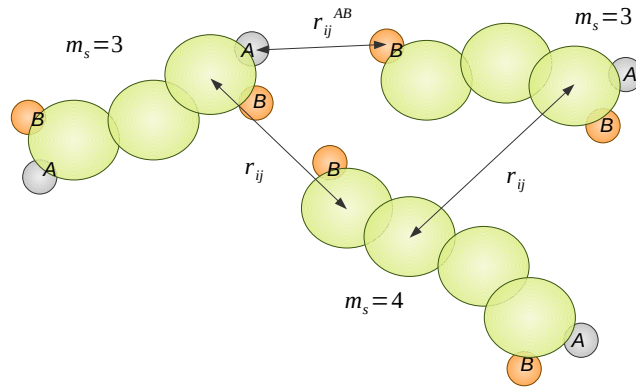


Fig. 3.1: Representación de los tipos de interacción entre moléculas. La contribución monomérica A^{mono} es la energía libre de Helmholtz en exceso debido a las interacciones dispersivas entre los segmentos que forman las moléculas, A^{chain} es la contribución debida a la formación de las cadenas formadas por la interacción entre segmentos monoméricos y A^{assoc} es la energía libre debida al potencial de asociación, los sitios de asociación se encuentran en los extremos de la cadena.

La energía libre de Helmholtz en exceso esta constituida por la suma de diferentes contribuciones a tomar en cuenta, por ejemplo, la interacción entre partículas debido a las fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas, la formación de cadenas y la formación de enlaces de hidrógeno. La energía libre de Helmholtz en exceso se puede escribir como,

$$\frac{A^{\text{ex}}}{NkT} = \frac{A^{\text{mono}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{assoc}}}{NkT}, \quad (3.14)$$

donde A^{assoc} es la energía libre en exceso debida a la asociación, A^{chain} , es la energía libre en exceso debida a la formación de cadenas y A^{mono} , envuelve los términos no asociativos y es conocida como la contribución monomérica a la energía libre de Helmholtz. El término monomérico, A^{mono} , puede ser escrito como la suma de dos contribuciones,

$$\frac{A^{\text{mono}}}{NkT} = \frac{A^{\text{hs}}}{NkT} + \frac{A^{\text{att}}}{NkT}, \quad (3.15)$$

donde A^{hs} corresponde a la contribución de esfera rígida y A^{att} es la contribución atractiva a la energía libre de Helmholtz. La expresión de Carnahan y Starling [40] es usada para la contribución de esfera rígida, dada como,

$$\frac{A^{\text{hs}}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (3.16)$$

donde $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ es la fracción de empaquetamiento y $\rho = N/V$ la densidad del sistema. La contribución atractiva a la energía libre de Helmholtz, se evalúa empleando la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [41]. Se puede escribir la energía libre de Helmholtz como una expansión en series de potencias del inverso a la temperatura,

$$\frac{A^{\text{att}}}{NkT} = \beta \frac{A_1}{NkT} + \beta^2 \frac{A_2}{NkT}, \quad (3.17)$$

donde A_1 y A_2 corresponden a los dos primeros términos de la teoría de perturbaciones Barker-Henderson, respectivamente. El primer término de perturbación A_1 esta dado por [41],

$$\frac{A_1}{NkT} = 2\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hs}}(r) u^{\text{att}}(r) r^2 dr, \quad (3.18)$$

donde $g^{\text{hs}}(r)$ es la función de distribución radial (FDR) del fluido de esferas rígidas y $u^{\text{att}}(r)$ es el potencial de interacción atractivo. El término de perturbación de segundo orden se obtiene utilizando la aproximación propuesta por Barker y Henderson [41–43], en la llamada Aproximación de Compresibilidad Local (por sus siglas en inglés, LCA). Para este caso el término A_2 está dado de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{NkT} &= -\pi\rho kT \int_{\sigma}^{\infty} \left(\frac{\partial \rho g^{\text{hs}}(r)}{\partial p^{\text{hs}}} \right) [u^{\text{att}}(r)]^2 r^2 dr, \\ &= -\pi\rho K^{\text{hs}} \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ \int_{\sigma}^{\infty} \rho g^{\text{hs}}(r) [u^{\text{att}}(r)]^2 r^2 dr \right\}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde $K^{\text{hs}} = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p^{\text{hs}}} \right)_T$ es la compresibilidad isotérmica y p^{hs} es la presión del fluido de esfera dura. En la teoría estadística de fluidos asociantes de alcance variable (por sus siglas en inglés, SAFT-VR) [19], se han empleado diferentes modelos de potenciales intermoleculares para la parte atractiva. En este trabajo consideramos el potencial Sutherland dado como,

$$\phi^s(r, \lambda) = \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda} \quad (3.20)$$

donde el parámetro λ controla el decaimiento de la interacción. Las integrales presentadas en las Ecs. 3.18 y 3.19 se pueden resolver conociendo una expresión analítica apropiada para la función de distribución radial de esfera rígida, $g^{\text{hs}}(r)$, para valores de η y λ . Por lo tanto, tener una aproximación analítica para la $g^{\text{hs}}(r)$ es necesaria para determinar los términos de perturbación A_1 y A_2 .

En este trabajo los términos de perturbación se calcularon empleando la metodología propuesta en la Ref. [19] para potenciales Sutherland. El término de perturbación de primer orden, A_1 , puede ser expresado como,

$$\begin{aligned} \frac{A_1^s}{NkT} &= -2\pi\rho\varepsilon \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hs}}(r)\phi^s(r,\lambda)r^2 dr, \\ &= -12\varepsilon\eta \int_1^{\infty} g^{\text{hs}}(x)\phi^s(x,\lambda)x^2 dx, \\ &= -12\varepsilon\eta g^{\text{hs}}(\xi,\eta) \int_1^{\infty} \phi^s(x,\lambda)x^2 dx, \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde $x = r/\sigma$ es la distancia reducida y ξ la distancia que satisface el teorema del valor medio, cuyos detalles pueden ser revisados en las Ref. [19]. Como se discutió en la Ref. [19], la FDR del sistema de esferas rígidas es reemplazado por el término, $g^{\text{hs}}(\xi;\eta)$, que se puede representar a través del valor de contacto $g^{\text{hs}}(1;\eta)$, evaluada en una fracción de empaquetamiento efectiva, η_{eff} , tal que,

$$g^{\text{hs}}(\xi;\eta) = g^{\text{hs}}(1;\eta_{\text{eff}}), \quad (3.22)$$

donde $g^{\text{hs}}(1;\eta_{\text{eff}})$ es la FDR evaluada en el valor de contacto que se puede aproximar por medio de la expresión de Carnahan-Starling [40],

$$g^{\text{hs}}(1;\eta_{\text{eff}}) = \frac{1 - \eta_{\text{eff}}/2}{(1 - \eta_{\text{eff}})^3}, \quad (3.23)$$

donde η_{eff} es la fracción de empaquetamiento efectiva y es función de la fracción de empaquetamiento η y el alcance del potencial λ . Las parametrizaciones para η_{eff} , fueron tomadas de las Ref. [19], descritas más adelante. Teniendo en cuenta $g^{\text{hs}}(1;\eta_{\text{eff}})$ el primer término de perturbación para el potencial tipo Sutherland se puede expresar como,

$$\frac{A_1^s}{NkT} = -4\eta\varepsilon g^{\text{hs}}(1,\eta_{\text{eff}}) \left(\frac{3}{\lambda - 3} \right). \quad (3.24)$$

El término de perturbación de segundo orden en la aproximación LCA se puede escribir como,

$$\begin{aligned} \frac{A_2^s}{NkT} &= -\pi\rho K^{\text{hs}} \frac{\partial}{\partial\rho} \int_{\sigma}^{\infty} \rho g^{\text{hs}}(r) [u^{\text{att}}(r)]^2 r^2 dr, \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon K^{\text{hs}} \eta \frac{\partial}{\partial\eta} \left[-12\varepsilon\eta \int_1^{\infty} g^{\text{hs}}(x) \phi^s(x, 2\lambda) x^2 dx \right], \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon K^{\text{hs}} \eta \frac{\partial}{\partial\eta} \left(\frac{A_1^s(2\lambda)}{NkT} \right), \end{aligned} \quad (3.25)$$

donde la compresibilidad isotérmica de esfera rígida se obtiene de acuerdo a la ecuación de Percus-Yevick [41].

3.3 SAFT-VR para potenciales tipo Mie

Aunque la teoría SAFT-VR no describe potenciales intermoleculares de núcleo suave. Esta teoría puede ser extendida para sistemas que interactúan con este tipo de potenciales. En este trabajo se examinará la familia de potenciales Mie (n, m), del cual el potencial de Lennard-Jones (12,6) es el ejemplo más común. El potencial Mie, $u^M(r)$, se expresa como,

$$u^M(r) = C\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (3.26)$$

donde C es una función de estos exponentes y asegura que el mínimo de la interacción sea $-\varepsilon$, se define como,

$$C = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}}. \quad (3.27)$$

Los sistemas que interactúan con potenciales suaves pueden describirse dentro de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [41], considerando un potencial equivalente pero evaluado en un diámetro dependiente de la temperatura T ,

$$\sigma_{\text{BH}}(T) = \int_0^{\sigma} 1 - \exp(-\beta u^M(r)) dr, \quad (3.28)$$

donde, σ_{BH} se le denomina el diámetro de Barker-Henderson. Desde un punto de vista formal, la única diferencia entre los sistemas de núcleo duro y núcleo suave es el uso de una fracción de empaquetamiento dependiente de la temperatura en la evaluación de las propiedades termodinámicas, es decir, $\eta_{\text{BH}} = \eta(\sigma_{\text{BH}}/\sigma)^3$, esta fracción de empaquetamiento será utilizada para todas las expresiones de la teoría. El potencial intermolecular $u^M(r)$ puede

ser descrito en términos del potencial Sutherland de la siguiente manera,

$$\phi^{\text{Mie}}(r, \lambda) = C[\phi^s(r, \lambda = m) - \phi^s(r, \lambda = n)], \quad (3.29)$$

donde $u^{\text{M}}(r) = -\varepsilon\phi^{\text{Mie}}(r, \lambda)$. Las expresiones para A_1, A_2 obtenidas anteriormente empleando el potencial Sutherland, se pueden utilizar directamente en el potencial Mie. Debido a que la familia de potenciales Mie se puede representar como la suma de dos potenciales Sutherland, uno atractivo y otro repulsivo, el primer término de perturbación se puede expresar como,

$$\frac{A_1^{\text{Mie}}}{NkT} = C[-a_1^s(\lambda = n) + a_1^s(\lambda = m)], \quad (3.30)$$

donde $a_1^s = A_1^s/NkT$. El segundo término de perturbación está dado entonces como,

$$\begin{aligned} \frac{A_2^{\text{Mie}}}{NkT} &= C[-a_2^s(\lambda = n) + a_2^s(\lambda = m)] \\ &= \frac{C}{2}\varepsilon K^{\text{hs}}\eta \frac{\partial}{\partial \eta} [-a_1^s(\lambda = 2n) + a_1^s(\lambda = 2m)], \end{aligned} \quad (3.31)$$

donde $a_2^s = A_2^s/NkT$. En la Ec. 3.25 es importante resaltar que el segundo término de perturbación, a_2^s , se escribe en función de la derivada del primer término a_1^s , evaluado en 2λ . Siguiendo la propuesta dada por Gil-Villegas *et al.* [19, 35], tenemos que para el término de perturbación de segundo orden se realiza una aproximación, teniendo que,

$$\frac{A_2^{\text{Mie}}}{NkT} \approx Ca_2^s(\lambda = m). \quad (3.32)$$

Examinando un fluido de Lennard-Jones donde $m = 6$ y $n = 12$, se tiene una parametrización dada por Gil-Villegas *et al.* [19] para el diámetro de Barker y Henderson, tal que,

$$\frac{\sigma_{\text{BH}}}{\sigma} = 0.995438 - 0.0259917T^* + 0.00392254T^{*2} - 0.000289398T^{*3}. \quad (3.33)$$

donde $T^* = kT/\varepsilon$ para cualquier otra combinación de $n-m$ que no sea (12,6) se usa la Ec. 3.28.

Parametrización y fracción de empaquetamiento efectiva.

La parametrización original para $\eta_{\text{eff}}(\eta, \lambda)$ se derivó para exponentes del potencial de Sutherland donde se encontraron expresiones para el rango $3 < \lambda \leq 12$. Esta parametrización fue tomada de Gil-Villegas *et al.* [19, 35] y está dada como,

$$\eta_{\text{eff}}^G = c_1\eta + c_2\eta^2, \quad (3.34)$$

donde los valores de c_1 y c_2 están dados por:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.943973 & 0.422543 & -0.0371763 & 0.00116901 \\ 0.370942 & -0.173333 & 0.0175599 & -0.000572729 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \\ \lambda^3 \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

En el trabajo de Lafitte *et al.* [14] se propone una parametrización diferente, con la finalidad de incluir más valores para el alcance del potencial, es decir, $5 \geq \lambda \leq 100$, de esta manera la parametrización para η_{eff} es dada por,

$$\eta_{\text{eff}}^L = c_1 \eta + c_2 \eta^2 + c_3 \eta^3 + c_4 \eta^4, \quad (3.36)$$

donde los valores de c_1 , c_2 , c_3 y c_4 están dados por:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.81096 & 1.7888 & -37.578 & 92.284 \\ 1.0205 & -19.341 & 151.26 & -463.50 \\ -1.9057 & 22.845 & -228.14 & 973.92 \\ 1.0885 & -6.1962 & 106.98 & -677.64 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \end{pmatrix}. \quad (3.37)$$

3.4 Resultados

En la Fig. 3.2a se grafican diferentes configuraciones del potencial intermolecular tipo Mie. Entre los potenciales de la familia Mie, el potencial de Lennard-Jones (12,6) es el potencial que más se ha estudiado. El potencial Mie es un modelo que describe las características esenciales de las interacciones entre partículas, dos partículas que interactúan se repelen entre sí a una distancia muy cercana, se atraen entre sí a una distancia moderada y a medida que la distancia r aumenta la interacción entre ellas disminuye. El cálculo de las propiedades termodinámicas es sensible también al valor del diámetro de Barker-Henderson (BH). Existen varias expresiones analíticas que se han propuesto para calcular este diámetro como la Ec. 3.33, sin embargo, estas expresiones solo incluyen el potencial de Lennard-Jones (12,6) y en este trabajo se quiere evaluar en diferentes casos del potencial Mie. En la Fig. 3.2b, se muestran los resultados al evaluar numéricamente la Ec. 3.28 para varios potenciales. En la figura se puede observar que a medida que la temperatura aumenta el valor del diámetro decae. Este efecto es más evidente en casos donde los potenciales son menos repulsivos, tomando como ejemplo el potencial (32,6) y (8,6) en los que el valor m del potencial se mantiene mientras que el valor de n difiere.

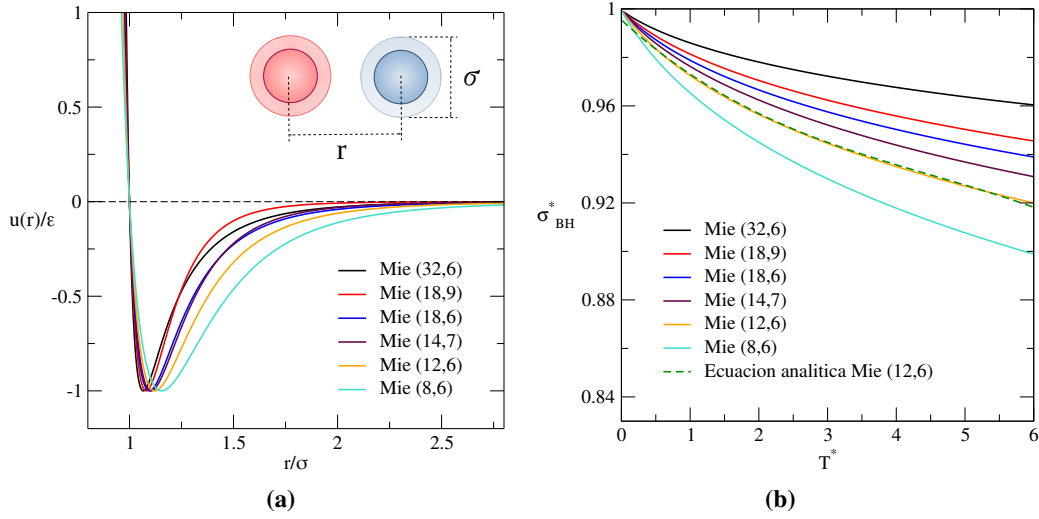


Fig. 3.2: Panel (a) grafica de distintos potenciales Mie. Panel (b) diámetro de Barker-Henderson, las curvas continuas corresponden a la integración numérica de la Ec. 3.28 y las discontinuas a la ecuación analítica dada por la Ec. 3.33 para el potencial de Mie (12,6) que describe el potencial de Lennard-Jones.

En la Fig. 3.3 se presenta la proyección del primer término de perturbación de la teoría de BH dependiente de la densidad ρ^* utilizando el potencial Sutherland para diferentes valores de λ . En el panel 3.3a se muestra A_1^s/NkT como función de la densidad para casos donde el alcance del potencial Sutherland toma valores de $\lambda = 5, 6, 12$. Se muestran resultados obtenidos utilizando las dos parametrizaciones para η_{eff} comparado con datos de la teoría RHNC tomados de la Ref. [13]. Como se observa ambas parametrizaciones dan muy bien con los datos presentados, el comportamiento que presenta el primer término de perturbación respecto al cambio en el valor de λ , es que a medida que λ disminuye A_1^s/NkT también. En el panel 3.3b se muestra A_1^s/NkT para valores de Sutherland con $\lambda = 20, 60, 100$. Se muestran resultados obtenidos utilizando la parametrización de Lafitte *et al.* [14], esto se debe a que los valores de λ presentados se encuentran dentro del rango de esta parametrización. Se puede observar que para todos los valores dentro de $5 \geq \lambda \leq 100$ la parametrización de Lafitte *et al.* muestra buenos resultados en comparación con los datos de la Ref. [13].

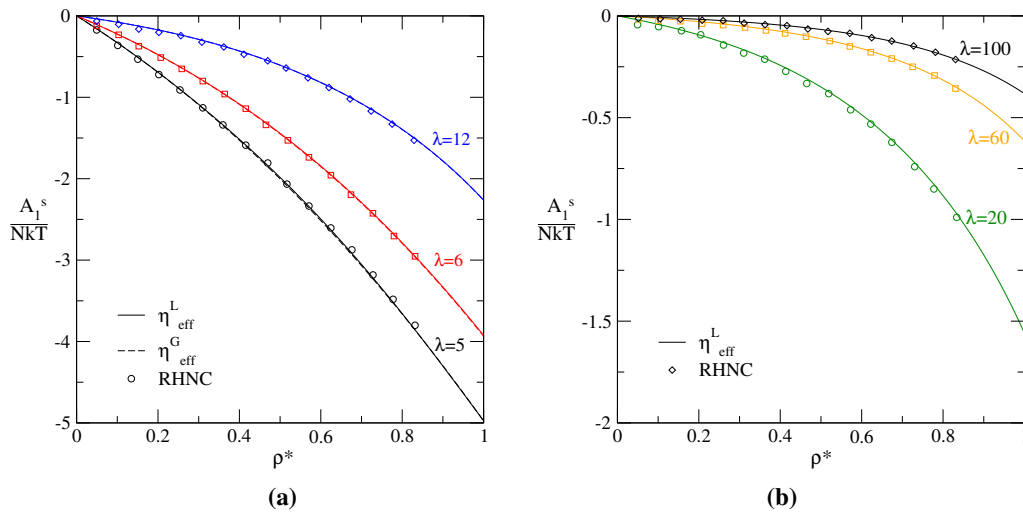


Fig. 3.3: Primer término de perturbación en la energía libre de Helmholtz empleando el potencial Sutherland para diferentes valores de λ . La línea continua y discontinua representan los valores resultantes obtenidos por la Ec. 3.24 para las distintas parametrizaciones y los símbolos representan datos de ecuaciones RHNC obtenidos de la Ref.[13].

En la Fig. 3.4 se muestra la proyección del primer y segundo término de perturbación de la teoría de BH como función de la densidad para el caso específico del potencial de Lennard-Jones (12,6). Este potencial es el caso más conocido de la familia de potenciales Mie, por ello la importancia de su estudio. En la Fig. 3.4a se presenta A_1^{LJ}/NkT como función de la densidad ρ^* , donde se observa que las curvas tienen buena concordancia con los datos de simulación Monte Carlo. En la Fig. 3.4b se presenta el segundo término de perturbación A_2^{LJ}/NkT , utilizando LCA, como puede observarse el enfoque utilizado presenta una discrepancia en comparación con los datos de simulación presentados.

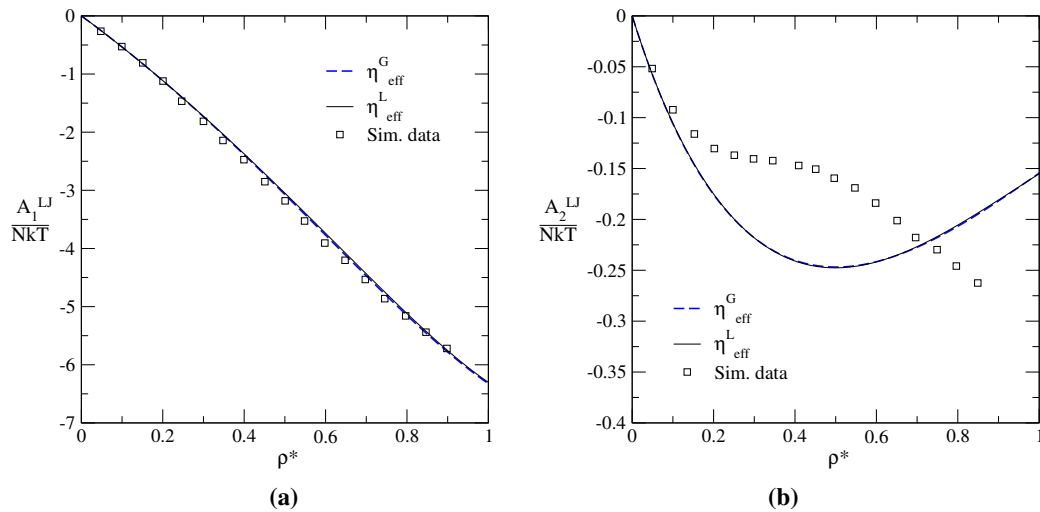


Fig. 3.4: Primer y segundo término de perturbación para potencial tipo Lennard-Jones (12,6) a una temperatura $T^* = kT/\varepsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Las curvas fueron obtenidas a partir de las Ecs. 3.30 y 3.32 respectivamente, utilizando las dos diferentes parametrizaciones. Los símbolos son datos de simulación Monte Carlo obtenidos de Lafitte *et al.* [14].

En la Fig. 3.5 se muestra la proyección del primer y segundo término de perturbación de la teoría de BH como función de la densidad para diferentes casos del potencial Mie. En la Fig. 3.5a se presenta A_1^{Mie}/NkT como función de la densidad ρ^* para las siguientes combinaciones del potencial Mie: (8,6), (12,6), (14,6), (20,6), (30,6). Como se puede observar en esta figura las dos parametrizaciones presentadas en este trabajo, concuerdan muy bien con los datos de simulación tomados de la Ref. [14]. A medida que el exponente repulsivo del potencial disminuye la concordancia entre la teoría y los datos de simulación es menor. En la Fig. 3.5b se presenta A_2^{Mie}/NkT como función de la densidad ρ^* para las mismas combinaciones del panel (a). Las parametrizaciones presentadas concuerdan entre sí, sin embargo, tienen una discrepancia con los datos de simulación presentados. Como se puede observar para potenciales más repulsivos el error con los datos de simulación es menor.

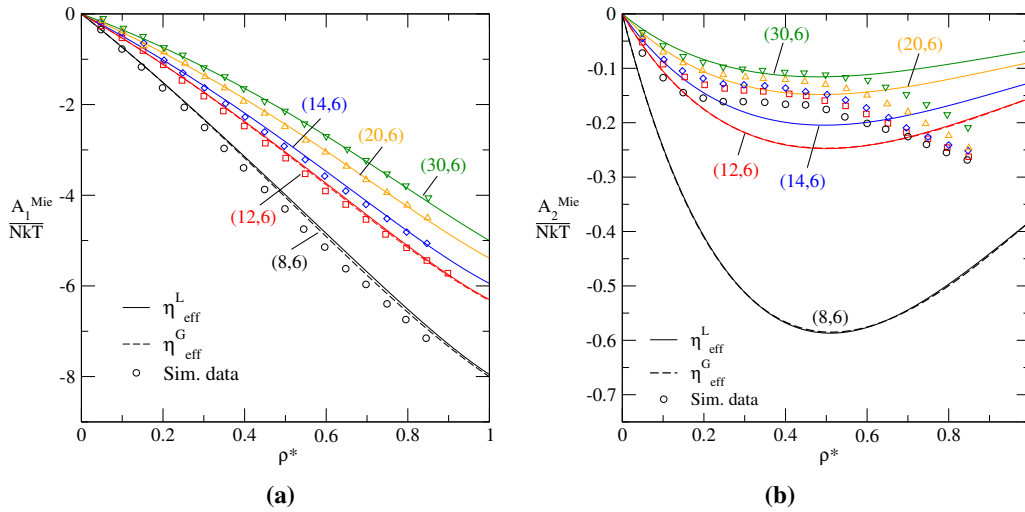


Fig. 3.5: Curva de los términos de perturbación con respecto a la densidad, para distintos casos en los valores $n-m$ para el potencial Mie, (8,6), (12,6), (14,6), (20,6) y (30,6) a una temperatura $T^* = kT/\varepsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Los símbolos son simulación molecular obtenida de Lafitte *et al.* [14].

En la Fig. 3.6, se muestra el cálculo del equilibrio líquido-vapor que surgen de las condiciones de equilibrio térmico, mecánico y químico. La Fig. 3.6a muestra la coexistencia líquido-vapor para un potencial Lennard-Jones comparado con datos de simulación obtenido de las Refs. [16, 15]. La teoría SAFT-VR Mie presenta un buen comportamiento, siendo mejor utilizar la parametrización propuesta por Gil-Villegas *et al.* La Fig. 3.6b presenta la coexistencia líquido-vapor para diferentes combinaciones del potencial Mie: (15.58,6), (9.85,6), (12,6), (14,7) y (8-6). Como se observa en la figura, la parametrización de Lafitte *et al.* no predice correctamente los datos de simulación para potenciales menos repulsivos, tal es el caso del potencial Mie (8-6). La parametrización η_{eff}^L presenta datos por debajo del punto crítico, en la teoría SAFT se espera una sobreestimación en comparación con los datos de simulación, sin embargo, para los demás casos se tienen buenos resultados.

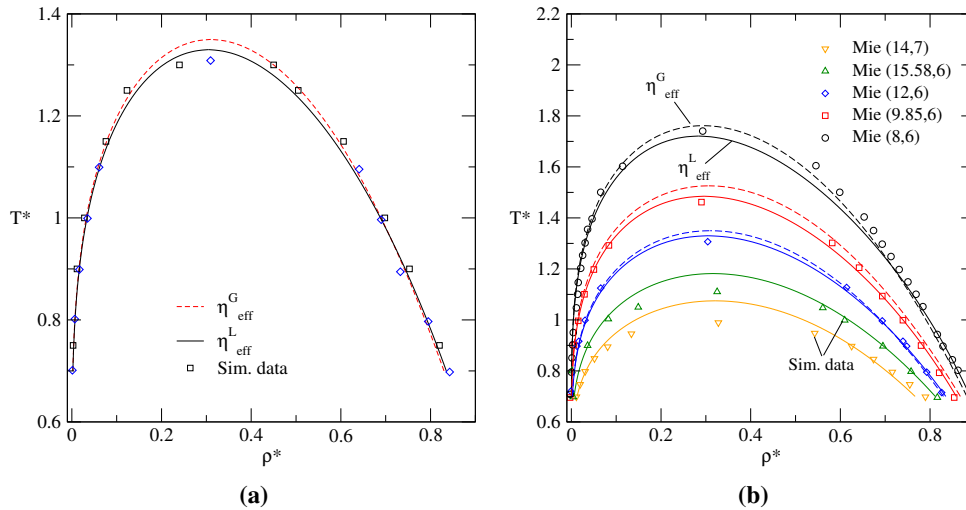


Fig. 3.6: Curva de coexistencia líquido-vapor para fluidos tipo Mie en el diagrama característico densidad-temperatura. Panel (a), para un potencial tipo Lennard-Jones (12,6) y datos de simulación dados por Panagiotopoulos [15] (cuadrados) y Ramrattan *et al.* [16] (diamantes). Panel (b), para diferentes potenciales Mie, los datos de simulación fueron obtenidos de Trokhymchuk y Alexandre [17] para (12,6) y Nasrabad [18] para (14,7) y Ramrattan *et al.* [16] para (15.58, 6), (9.85, 6) y (8, 6). La parametrización de Lafitte *et al.* [14] corresponde a la curva continua y la de Gil-Villegas *et al.* [19] con la línea discontinua.

En la Fig. 3.7, se comparan varias isothermas supercríticas de presión frente a densidad con los datos de simulación disponibles en las Refs. [20, 21]. En la Fig. 3.7a se muestra una isoterma de presión para un potencial Lennard-Jones considerando temperaturas supercríticas de $T^* = 1.6, 2.0, 2.5, 4.0$ y 6.0 . Es el único panel que muestra la curva de presión utilizando las dos parametrizaciones debido al alcance del potencial. Ambas curvas dan muy bien respecto a los datos de simulación presentados. En la Fig. 3.7b se muestra una isoterma de presión para un potencial Mie (14,7) a temperaturas con $T^* = 1.22, 1.52$ y 1.90 . Como puede observarse, las teoría presentada tiene buena concordancia con los datos de simulación para todos los casos. Para densidades altas se tiene una mayor discrepancia en comparación con densidades bajas. La Fig. 3.7c muestra una isoterma de presión para un potencial Mie (18,9) a temperaturas con $T^* = 0.90, 1.12$ y 1.40 . Se muestra que al aumentar los valores tanto de n como m con respecto al panel (b), no afecta la predicción de la teoría en comparación con los datos de simulación. En la Fig. 3.7d se muestra para un potencial Mie (18,6) a temperaturas con $T^* = 1.29, 1.61, 2.02$. Al ser un potencial más repulsivo en comparación con el de Lennard-Jones la concordancia entre la teoría y datos de simulación es buena.

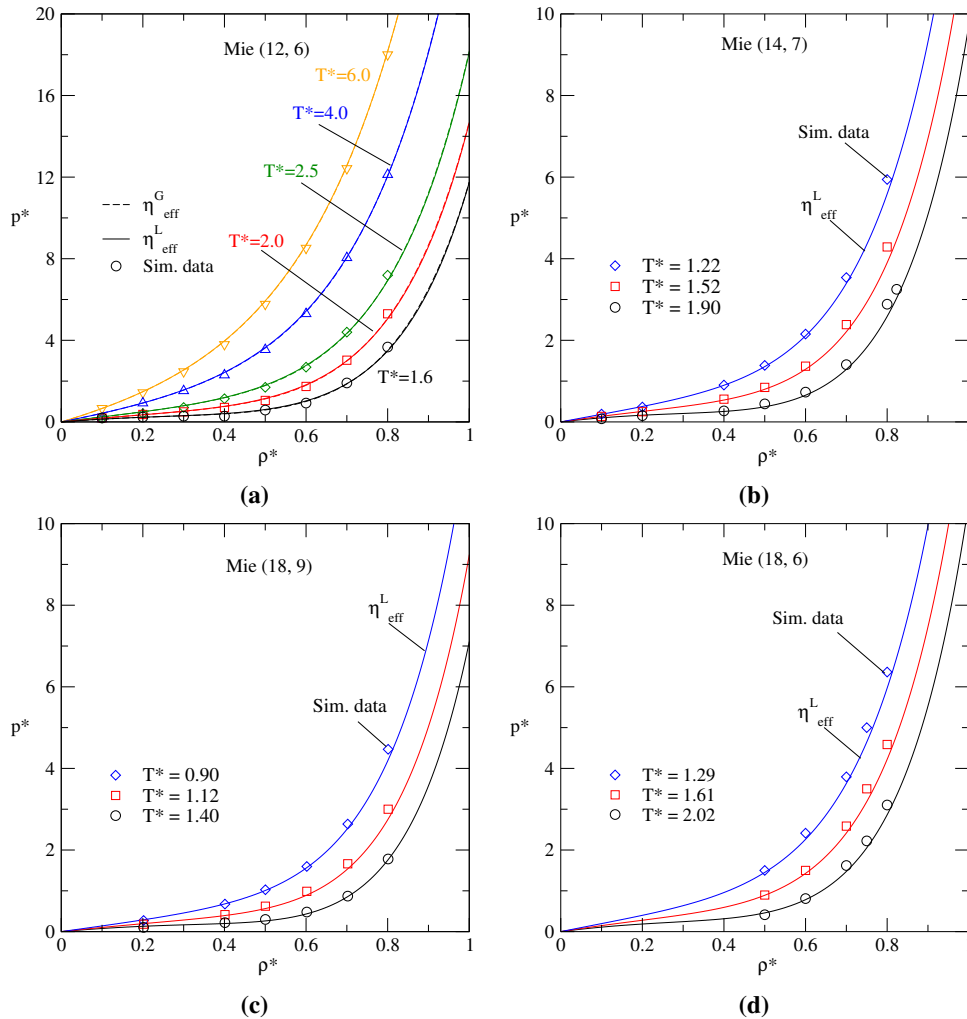


Fig. 3.7: Isothermas de presión-densidad a distintas temperaturas y potenciales Mie. Panel (a), datos de simulación obtenidos de Orea *et al.* [20] para temperaturas supercríticas $T^* = 1.6, 2.0$ y 2.5 y Johnson *et al.* [21] para $T^* = 4.0$ y 6.0 . Panel (b)-(d), datos de simulación obtenidos de Johnson *et al.* [21].

3.5 Conclusiones

En este capítulo se realizó el cálculo del equilibrio líquido-vapor de fluidos monoméricos, empleando la teoría SAFT-VR Mie propuesta por Gil-Villegas *et al.* [19]. Se obtuvieron gráficas del comportamiento del primer y segundo término de perturbación para potenciales Sutherland y Mie en función de la densidad, empleando distintos valores del alcance del potencial. Adicionalmente, se presentaron resultados para los diagramas de fase en las proyecciones presión-temperatura y temperatura-densidad. Finalmente, se mostraron resulta-

dos de la teoría SAFT-VR Mie empleando la parametrización propuesta por Gil-Villegas *et al.* [19] y Lafitte *et al.* [14]. Ambas parametrizaciones funcionan muy bien para la predicción del equilibrio líquido-vapor de fluidos monoméricos al compararse con datos de simulación molecular.

Capítulo 4

Teoría estadística de fluidos asociantes. Presión y equilibrio de fases.

En este capítulo se muestra una descripción detallada de dos diferentes enfoques de la teoría estadística de fluidos asociantes para moléculas formadas por segmentos Mie (SAFT-VR Mie). Los enfoques estudiados son la propuesta presentada por Davies et al. [35] y el enfoque SAFT-VR Mie propuesto por Lafitte et al. [38]. Se realizan cálculos del equilibrio líquido-vapor, presión de vapor y densidad para distintos casos del potencial tipo Mie. Se realizan comparaciones de ambas teorías con datos de simulación Monte Carlo obtenidos de la literatura. Finalmente, se presentan resultados del cálculo de propiedades termodinámicas de fluidos reales empleando el enfoque SAFT-VR Mie, se hace una comparación entre la teoría y datos experimentales para los n-alcanos y n-alcoholes.

4.1 Contribuciones a la energía libre de Helmholtz

La energía libre de Helmholtz empleada para describir la asociación de moléculas cadena dentro del enfoque de la teoría estadística de fluidos asociantes (SAFT) esta dada como,

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} + \frac{A^{\text{ex}}}{NkT}, \quad (4.1)$$

donde A^{ideal} es la contribución ideal descrita por, $A^{\text{ideal}}/NkT = \ln(\rho\lambda_B^3) - 1$. Para la energía libre de Helmholtz en exceso tenemos que,

$$\frac{A^{\text{ex}}}{NkT} = \frac{A^{\text{mono}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{assoc}}}{NkT}, \quad (4.2)$$

en donde A^{mono} , A^{chain} y A^{assoc} son las contribuciones monomérica, la formación de cadenas y la existencia de asociación intermolecular, respectivamente. Para el término monomérico, A^{mono} , se emplea,

$$\frac{A^{\text{mono}}}{NkT} = m_s \left(\frac{A^{\text{hs}}}{N_s kT} + \frac{A^{\text{att}}}{N_s kT} \right), \quad (4.3)$$

donde N_s es el número total de monómeros, m_s es el número de segmentos monoméricos, por tanto tenemos que $N_s = m_s/N$ y la densidad del segmento es $\rho_s = m_s\rho$. La contribución de esfera dura esta dada por la expresión de Carnahan y Starling [40],

$$\frac{A^{\text{hs}}}{N_s kT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (4.4)$$

donde $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ es la fracción de empaquetamiento. Para la contribución atractiva se emplea la teoría de perturbaciones de BH [41], tal que,

$$\frac{A^{\text{att}}}{N_s kT} = \beta \frac{A_1}{N_s kT} + \beta^2 \frac{A_2}{N_s kT}, \quad (4.5)$$

donde $\beta = 1/kT$, A_1 y A_2 corresponden a los dos primeros términos de la teoría de perturbaciones de BH para el potencial tipo Mie tal como se muestra en el capítulo 3.

Para componentes puros la contribución a la energía libre de Helmholtz debido a la unión de m_s segmentos monoméricos para formar cadenas de moléculas se expresa en términos de la función de cavidad [11, 12],

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = -(m_s - 1) \ln y^M(\sigma), \quad (4.6)$$

donde $y^M(\sigma)$ es la función de cavidad referente a la interacción monómero-monómero evaluada en el valor de contacto σ .

4.2 SAFT-VR Mie 1

Definimos SAFT-VR Mie 1 como la teoría que contempla la contribución cadena propuesta por Davies *et al.*[35], donde la función de cavidad esta dada como:

$$y^M(r) = \exp(\beta u^M(r))g^M(r), \quad (4.7)$$

donde $g^M(r)$ es la función de distribución radial, como aproximación usaremos el valor de la FDR en el valor de contacto σ^+ y usaremos la expresión,

$$g^M(\sigma^+) = g^{\text{hs}}(\sigma^+) + \beta \epsilon g_1(\sigma^+), \quad (4.8)$$

donde $g^{\text{hs}}(r)$ se toma como referente la función de distribución radial de esfera dura evaluada en el punto de contacto,

$$g^{\text{hs}}(\sigma) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3}, \quad (4.9)$$

para $g_1(r)$ se obtiene a partir de un cálculo autoconsistente de la presión, usando el teorema virial de Clausius y la derivada de la energía libre con respecto a la densidad. Para un potencial tipo Sutherland se obtuvo que,

$$g^s(\sigma^+) = g^{\text{hs}}(\sigma^+) + \frac{1}{4}\beta \left[\frac{\partial a_1^s}{\partial \eta} - \frac{\lambda}{3\eta} a_1^s \right], \quad (4.10)$$

donde $a_1^s = A_1^s/NkT$. Para calcular la contribución a la energía libre debido a la formación de cadenas, requerimos la función de cavidad del monómero a la distancia de enlace, y^M . Para los sistemas que interactúan con interacciones repulsivas suaves, el punto de contacto es σ , es decir, donde el potencial es cero. En el enfoque SAFT-VR las moléculas se forman a partir de segmentos de núcleo duro utilizando el diámetro de Barker y Henderson [41], el punto de contacto es σ_{BH} , teniendo así que,

$$y^M = y^{\text{LJ}}(\sigma_{\text{BH}}), \quad (4.11)$$

donde y^{LJ} es la función de cavidad para un potencial tipo Lennard-Jones ($n = 12, m = 6$), utilizando el enfoque del término cadena presentado en Davies *et al.* [35] se obtiene la aproximación para la Ec. 4.11, la expresión final para la función de cavidad es,

$$y^M = g^s(\sigma_{\text{BH}}), \quad (4.12)$$

el parámetro de alcance variable λ será evaluado en el término atractivo del potencial de Lennard-Jones tal que, $\lambda = m = 6$. Las expresiones que emplean el diametro de BH, σ_{BH} usan directamente $\eta_{\text{BH}} = \eta(\sigma_{\text{BH}}/\sigma)^3$.

4.3 SAFT-VR Mie 2

Definimos SAFT-VR Mie 2 como la teoría que contempla la contribución cadena propuesta por Lafitte *et al.*[38]. La función de cavidad referente a la interacción monómero-monómero, $y^M(\sigma_{\text{BH}})$ evaluada en el valor de contacto σ_{BH} , es dada como,

$$y^M(r) = \exp(\beta u^M(r))g^M(r), \quad (4.13)$$

donde $g^M(r)$ es la función de distribución radial de la teoría SAFT-VR Mie (2). Empleando el teorema de Clausius para el factor de compresibilidad $Z^M = PV/N_s kT$ donde puede ser descrito como,

$$Z^M = 1 + \frac{2\pi}{3}\rho_s \int_0^\infty \frac{d}{dr}[\exp(-\beta u^M)]r^3 y^M(r) dr, \quad (4.14)$$

la derivada de $\exp(-\beta u^M(r))$ para $r = \sigma_{\text{BH}}$ es una función δ , se obtiene que:

$$Z^M = 1 + \frac{2\pi}{3}\sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s g^M(\sigma_{\text{BH}}) + \frac{2\pi}{3}\rho_s \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^\infty \frac{d}{dr}[\exp(-\beta u^M(r))]r^3 y^M(r) dr, \quad (4.15)$$

la función de distribución radial monómero-monómero es adecuada para describir fuerzas de dispersión de cadenas de segmentos monoméricos. La propiedad que será más sensible al uso de la función de distribución es la contribución debida a la formación de cadenas, para ello en la teoría SAFT-VR Mie (2) se propone una FDR de la forma,

$$g^M(r) = g^{\text{hs}}(r) + \beta \varepsilon g_1(r) + (\beta \varepsilon)^2 g_2(r) + \dots, \quad (4.16)$$

para el término de orden cero se tiene la función de distribución radial de esfera dura. La expansión de la Ec. 4.16 se considera solo hasta el cálculo del término de primer orden $g_1(r)$

para sustituirla en la Ec. 4.15, teniendo que,

$$\begin{aligned}
Z^M &= 1 + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}}) + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s \beta \varepsilon g_1(\sigma_{\text{BH}}) \\
&\quad + \frac{2\pi}{3} \rho_s \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \frac{d}{dr} [\exp(-\beta u^M(r))] r^3 y^M(r) dr, \\
&= 1 + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}}) + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s \beta \varepsilon g_1(\sigma_{\text{BH}}) \\
&\quad + \frac{2\pi}{3} \rho_s \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \exp(-\beta u^M(r)) \frac{d}{dr} [-\beta u^M(r)] r^3 g^M(r) \exp(\beta u^M(r)) dr, \\
&= Z^{\text{hs}} + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s \beta \varepsilon g_1(\sigma_{\text{BH}}) - \frac{2\pi}{3} \rho_s \beta \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \frac{d}{dr} [-\varepsilon \phi^{\text{Mie}}(r)] r^3 g^M(r) dr, \\
&= Z^{\text{hs}} + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s \beta \varepsilon g_1(\sigma_{\text{BH}}) + \frac{2\pi}{3} \rho_s \beta \varepsilon \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \frac{d}{dr} [\phi^{\text{Mie}}(r)] r^3 g^{\text{hs}}(r) dr + \dots,
\end{aligned} \tag{4.17}$$

donde $Z^{\text{hs}} = 1 + \frac{2\pi}{3} \sigma_{\text{BH}}^3 \rho_s g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}})$ representa el factor de compresibilidad de esfera dura. El factor de compresibilidad en términos de la energía libre esta dado por,

$$Z^M = Z^{\text{hs}} + \beta \eta \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} + \beta^2 \eta \frac{\partial a_2^{\text{Mie}}}{\partial \eta}, \tag{4.18}$$

donde $a_1^{\text{Mie}} = A_1^{\text{Mie}}/N_s kT$ y $a_2^{\text{Mie}} = A_2^{\text{Mie}}/N_s kT$ corresponden a los términos de la teoría de perturbaciones de BH tal como se muestra en el capítulo 3. Comparando el término lineal en β en las Ecs. 4.17 y 4.18 obtenemos una expresión para $g_1(\sigma_{\text{BH}})$, teniendo en cuenta que $\phi^s(r, \lambda) = (\sigma/r)^\lambda$ donde $\lambda = n, m$ y que $\phi^{\text{Mie}}(r, \lambda) = C[\phi^s(r, m) - \phi^s(r, n)]$ entonces,

$$\begin{aligned}
g_1(\sigma_{\text{BH}}) &= \frac{1}{4\varepsilon} \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} - \frac{1}{\sigma_{\text{BH}}^3} \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \frac{d}{dr} [\phi^{\text{Mie}}(r, \lambda)] r^3 g^{\text{hs}}(r) dr, \\
&= \frac{1}{4\varepsilon} \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} - \frac{C}{\sigma_{\text{BH}}^3} \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \frac{d}{dr} [\phi^s(r, m) - \phi^s(r, n)] r^3 g^{\text{hs}}(r) dr, \\
&= \frac{1}{4\varepsilon} \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} - \frac{C}{\sigma_{\text{BH}}^3} \left[-m \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \phi^s(r, m) g^{\text{hs}}(r) r^2 dr + n \int_{\sigma_{\text{BH}}^+}^{\infty} \phi^s(r, n) g^{\text{hs}}(r) r^2 dr \right],
\end{aligned} \tag{4.19}$$

el primer término de perturbación para el potencial tipo Sutherland, esta dado como,

$$\frac{A_1^s}{N_s kT} = -2\pi \rho_s \varepsilon \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hs}}(r) \phi^s(r, \lambda) r^2 dr, \tag{4.20}$$

por tanto,

$$\begin{aligned} g_1(\sigma_{\text{BH}}) &= \frac{1}{4\epsilon} \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} - \frac{C}{\sigma_{\text{BH}}^3} \left[m \frac{a_1^s(m)}{2\pi\rho_s\epsilon} - n \frac{a_1^s(n)}{2\pi\rho_s\epsilon} \right], \\ &= \frac{1}{4\epsilon} \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} - \frac{C}{12\eta\epsilon} [m a_1^s(m) - n a_1^s(n)], \end{aligned} \quad (4.21)$$

teniendo en cuenta que el valor de contacto es σ_{BH} , evaluando la Ec. 4.13 tenemos $y^M(\sigma_{\text{BH}}) = g^M(\sigma_{\text{BH}})$, finalmente de las Ecs. 4.16 y 4.21, la función de cavidad esta expresada como:

$$g^M(\sigma_{\text{BH}}) = g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}}) + \frac{1}{4}\beta \left\{ \frac{\partial a_1^{\text{Mie}}}{\partial \eta} - \frac{C}{3\eta} [m a_1^s(m) - n a_1^s(n)] \right\}. \quad (4.22)$$

4.4 Energía libre de Helmholtz por asociación

Inicialmente, Wertheim trató con moléculas puras de núcleo duro con un sitio atractivo, pero luego extendió la teoría a sistemas con múltiples sitios de unión por molécula [9, 10]. El modelo simple que consideraremos consiste en un núcleo repulsivo monomérico y un número s de sitios de atracción. El potencial de interacción entre las moléculas 1 y 2 es,

$$u(12) = u^{\text{M}}(r_{12}) + \sum_{A \in \Gamma} \sum_{B \in \Gamma} \phi_{\text{AB}}(\mathbf{r}_{12}^{\text{AB}}), \quad (4.23)$$

donde $u^{\text{M}}(r_{12})$ es el potencial intermolecular no asociativo, Γ representa el conjunto de todos los sitios de asociación, la doble suma se realiza debido a que,

$$\mathbf{r}_{12}^{\text{AB}} = \mathbf{r}_2 + \mathbf{d}_B(\omega_2) - \mathbf{r}_1 - \mathbf{d}_A(\omega_1), \quad (4.24)$$

es el vector que conecta el sitio A en la molécula 1 con el sitio B en la molécula 2. Aquí, \mathbf{r}_i es el vector de posición del centro de la molécula i , ω_i es su orientación, y \mathbf{d}_A es el vector desde el centro molecular hasta el sitio A .

El modelo del potencial para la interacción entre sitios esta dado por un potencial de pozo cuadrado (Fig. 4.1), σ es el diámetro de la esfera dura, r_d es la distancia de el centro sitio al centro de la esfera, r_c es la distancia de corte del potencial atractivo, y r_{12}^{AB} es la distancia entre los centros de los dos sitios, el potencial de interacción de pozo cuadrado esta dado como,

$$\phi_{\text{AB}}(\mathbf{r}_{12}^{\text{AB}}) = \begin{cases} -\epsilon_{as} & \text{si } |\mathbf{r}_{12}^{\text{AB}}| \leq r_c, \\ 0 & \text{si } |\mathbf{r}_{12}^{\text{AB}}| > r_c, \end{cases} \quad (4.25)$$

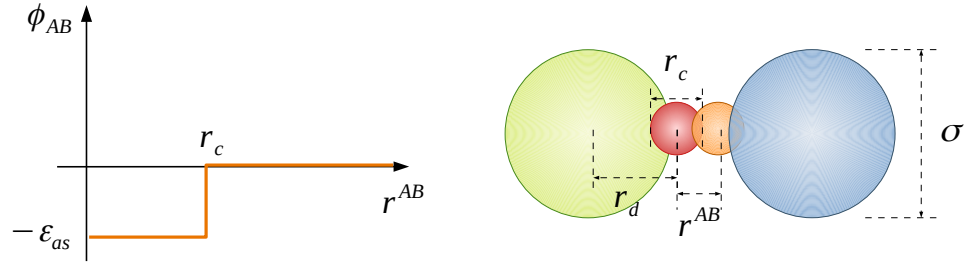


Fig. 4.1: Representación gráfica del modelo del potencial intermolecular de asociación.

La energía libre de Helmholtz debido a la asociación entre moléculas, A^{assoc} , para un fluido con s sitios de asociación es evaluada en el contexto de Wertheim [7–10]. Esta contribución debida a la asociación de moléculas se puede expresar como,

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = \sum_{A=1}^s \left(\ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.26)$$

donde s es el número de sitios de asociación para cada molécula, χ_A es la fracción de moléculas no asociadas al sitio A . La fracción de moléculas no asociadas, χ_A , puede ser determinada como,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \sum_{B=1}^s \rho \chi_B \Delta_{AB}}, \quad (4.27)$$

donde ρ es la densidad del fluido y Δ_{AB} es la fuerza de asociación, esta función caracteriza la asociación entre el sitio A y el sitio B en diferentes moléculas y depende del valor de contacto de la función de distribución radial (FDR). Para el caso del potencial tipo Mie se tiene $g^M(\sigma_{\text{BH}})$, donde,

$$\Delta_{AB} = g^M(\sigma_{\text{BH}}) K_{AB} F_{AB}, \quad (4.28)$$

la expresión para $F_{AB} = \exp(\epsilon_{as}/kT) - 1$ es la función de Mayer, donde ϵ_{as} es la profundidad del potencial de asociación y K_{AB} es el volumen disponible para la asociación, esta dada como,

$$K_{AB} = 4\pi\sigma^2 \left[\ln\left(\frac{r_c + 2r_d}{\sigma}\right) (6r_c^3 + 18r_c^2 r_d - 24r_d^3) + (r_c + 2r_d - \sigma)(22r_d^2 - 5r_c r_d - 7r_d \sigma - 8r_c^2 + r_c \sigma + \sigma^2) \right] / (72r_d^2) \quad (4.29)$$

donde r_c es la distancia del alcance del potencial atractivo de la interacción sitio-sitio y r_d es la distancia desde el centro de la partícula al sitio [44]. En la Fig. 4.2 se muestra

la representación esquemática de los tipos de asociación que se pueden presentar en las moléculas.

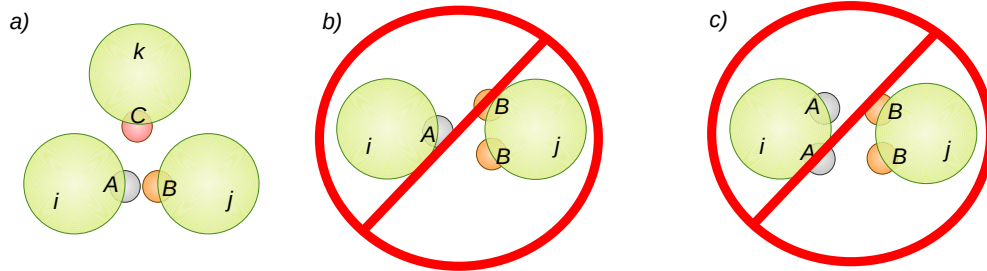


Fig. 4.2: Representación de los tipos de incompatibilidad de asociación. (a) Los núcleos repulsivos de las moléculas evitan que más de dos moléculas se unan en un solo sitio. (b) El sitio de una molécula no puede unirse simultáneamente a dos sitios de otra molécula. (c) No se permite la doble asociación entre moléculas.

Tal como se observa en la Fig. 4.2 siguiendo el modelo de asociación de Wertheim, se pueden dar varios casos de asociación. Primero, cuando las moléculas i y j están lo suficientemente cerca como para que el sitio A en la molécula i se una al sitio B en la molécula j , entonces los núcleos repulsivos de las moléculas i , j y k evitan que cualquier sitio en la molécula k se acerque lo suficiente para unirse a cualquiera de los dos sitios A o B . Segundo, ningún sitio en la molécula i puede unirse simultáneamente a dos sitios en la molécula j . En tercer lugar, no se permite el doble enlace entre dos moléculas.

Modelo de un sitio

Para un sistema con s sitios la energía libre debido a la asociación está dado por la Ec. 4.26. Para moléculas con un solo sitio de asociación, esta ecuación se simplifica a,

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = \ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2}, \quad (4.30)$$

para este caso se tendrá una fracción no asociada al sitio A como,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \rho \chi_B \Delta_{AB}}, \quad (4.31)$$

resolviendo esta expresión encontramos la relación donde $\chi_A = \chi_B$, sustituyendo en 4.31 y resolviendo la ecuación cuadrática resultante para la raíz positiva. Esto se debe a que no

podemos tener un número de moléculas no asociadas negativo, se tiene que,

$$\chi_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta_{AB}}}{2\rho\Delta_{AB}}, \quad (4.32)$$

se tiene que el factor de compresibilidad para el modelo de tres sitios es de la forma,

$$Z^{\text{assoc}} = \eta \left(\frac{\partial \chi_A}{\partial \eta} \right) \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{2} \right). \quad (4.33)$$

Modelo de dos sitios

Ahora consideramos moléculas con dos sitios de asociación, un sitio A y un sitio B en los que solo se permiten enlaces AB (sin enlaces AA o BB). Las expresiones derivadas en esta sección son para sistemas en los que solo se permiten enlaces simples entre moléculas (Fig. 4.2). La energía libre de Helmholtz debido a la asociación se obtiene sumando los sitios independientes A y B ,

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = \ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} + \ln(\chi_B) - \frac{\chi_B}{2} + \frac{1}{2}, \quad (4.34)$$

para este caso se tendrá una fracción no asociada al sitio A y otra para el sitio B ,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \rho\chi_B\Delta_{AB}}, \quad \chi_B = \frac{1}{1 + \rho\chi_A\Delta_{AB}}, \quad (4.35)$$

por la simetría de las ecuaciones se puede ver que $\chi_A = \chi_B$ y resolviendo para χ_A se tiene que,

$$\chi_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\rho\Delta_{AB}}}{2\rho\Delta_{AB}}, \quad (4.36)$$

se tiene que el factor de compresibilidad para el modelo de tres sitios es de la forma,

$$Z^{\text{assoc}} = 2\eta \left(\frac{\partial \chi_A}{\partial \eta} \right) \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{2} \right). \quad (4.37)$$

Modelo de tres sitios

Para el modelo de asociación de tres sitios se tienen dos sitios A y un sitio B , la expresión para el término asociativo viene dado como,

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = 2 \left(\ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} \right) + \ln(\chi_B) - \frac{\chi_B}{2} + \frac{1}{2}, \quad (4.38)$$

se tendrá una fracción no asociada al sitio A y otra para el sitio B ,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \rho\chi_B\Delta_{AB}}, \quad \chi_B = \frac{1}{1 + 2\rho\chi_A\Delta_{AB}}, \quad (4.39)$$

como se puede observar este modelo no es simétrico por tanto $\chi_A \neq \chi_B$, con esta expresión se tiene una relación entre ambas fracciones de moléculas no asociadas, tal que, $\chi_A = (1 + \chi_B)/2$, sustituyendo esta relación en la Ec.4.39 se tiene que para χ_B ,

$$\chi_B = \frac{1}{1 + \rho(1 + \chi_B)\Delta_{AB}}, \quad (4.40)$$

y resolviendo esta ecuación cuadrática para la raíz positiva, se tiene que,

$$\chi_B = \frac{-(1 + \rho\Delta_{AB}) + \sqrt{(1 + \rho\Delta_{AB})^2 + 4\rho\Delta_{AB}}}{2\rho\Delta_{AB}}, \quad (4.41)$$

se tiene que el factor de compresibilidad para el modelo de tres sitios es de la forma,

$$Z^{\text{assoc}} = \eta \left(\frac{\partial \chi_B}{\partial \eta} \right) \left(\frac{2}{1 + \chi_B} + \frac{1}{\chi_B} - 1 \right). \quad (4.42)$$

Modelo de cuatro sitios

El modelo de asociación de cuatro sitios es empleado para la descripción de propiedades termodinámicas de sistemas acuosos. En este modelo hay dos sitios A y dos sitios B , tal que la expresión para el término asociativo de un fluido con cuatro sitios de asociación viene dado como,

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = 2 \left(\ln(\chi_A) - \frac{\chi_A}{2} + \frac{1}{2} \right) + 2 \left(\ln(\chi_B) - \frac{\chi_B}{2} + \frac{1}{2} \right), \quad (4.43)$$

para este caso la fracción de moléculas no asociadas al sitio A , χ_A y al sitio B , χ_B , se expresa como:

$$\chi_A = \frac{1}{1 + 2\rho\chi_B\Delta_{AB}}, \quad \chi_B = \frac{1}{1 + 2\rho\chi_A\Delta_{AB}}, \quad (4.44)$$

en este modelo existe una simetría tal que $\chi_A = \chi_B$, por tanto,

$$\chi_A = \frac{1}{1 + 2\rho\chi_A\Delta_{AB}}, \quad (4.45)$$

y resolviendo esta ecuación cuadrática para la raíz positiva tenemos que,

$$\chi_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8\rho\Delta_{AB}}}{4\rho\Delta_{AB}}. \quad (4.46)$$

El factor de compresibilidad en este caso se tiene de la forma,

$$Z^{\text{assoc}} = 4\eta \left(\frac{\partial \chi_A}{\partial \eta} \right) \left(\frac{1}{\chi_A} - \frac{1}{2} \right). \quad (4.47)$$

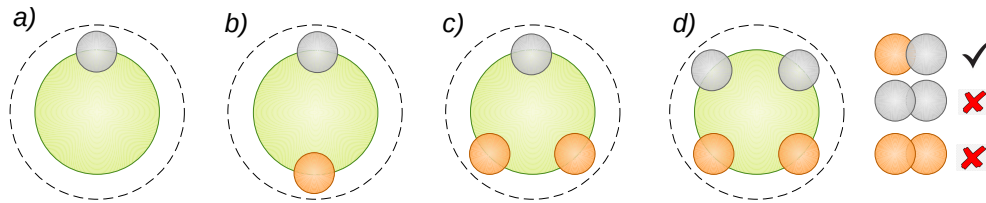


Fig. 4.3: a) Modelo de un sitio de asociación. b) Modelo de dos sitios de asociación. c) Modelo de tres sitios de asociación. d) Modelo de cuatro sitios de asociación.

En la Fig. 4.3, se coloca una representación gráfica de los modelos de uno a cuatro sitios de asociación, en cada modelo, las interacciones entre sitio-sitio están gobernadas entre sitios de distinto tipo, es decir, en el modelo no se permite la interacción sitio-sitio del mismo tipo, tal como lo indican los colores en la figura.

4.5 Resultados

En la descripción de los resultados se denomina SAFT-VR Mie (1) a la teoría propuesta por Davies *et al.* [35] y SAFT-VR Mie (2) a la teoría de Lafitte *et al.* [38].

En la Fig. 4.4 se muestran las curvas de coexistencia de líquido-vapor para cadenas con $m_s = 1, 2, 4$ y 8 , comparado con datos de simulación. En la Fig. 4.4a se muestra el equilibrio líquido-vapor en la proyección temperatura-densidad para distintas cadenas, interactuando en un potencial tipo Lennard-Jones (12,6). Se emplearon los enfoques SAFT-VR Mie (1) y (2) comparando las curvas obtenidas con datos de simulación Monte Carlo empleando el ensamble de Gibbs. Ambas teorías predicen muy bien para cadenas con $m_s = 1$, sin embargo a medida de que el número de segmentos de la cadena aumenta las curvas de ambas teorías no concuerdan bien con los datos de simulación. Los dos enfoques SAFT-VR Mie empleados difieren entre ellas, teniendo mejor predicción la teoría SAFT-VR Mie (1) dado que en las ecuaciones de estado analíticas es común sobrestimar el punto crítico. En la Fig. 4.4b, se muestran los resultados para los diagramas característicos en la representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p^*)$ vs. $1/T^*$. La teoría

SAFT-VR Mie (1) proporciona buena predicción del ELV en sistemas tipo cadena con $m_s = 1$ y 2 contrastando muy bien con los datos de simulación, sin embargo, para cadenas más largas se tiene mayor error en la descripción.

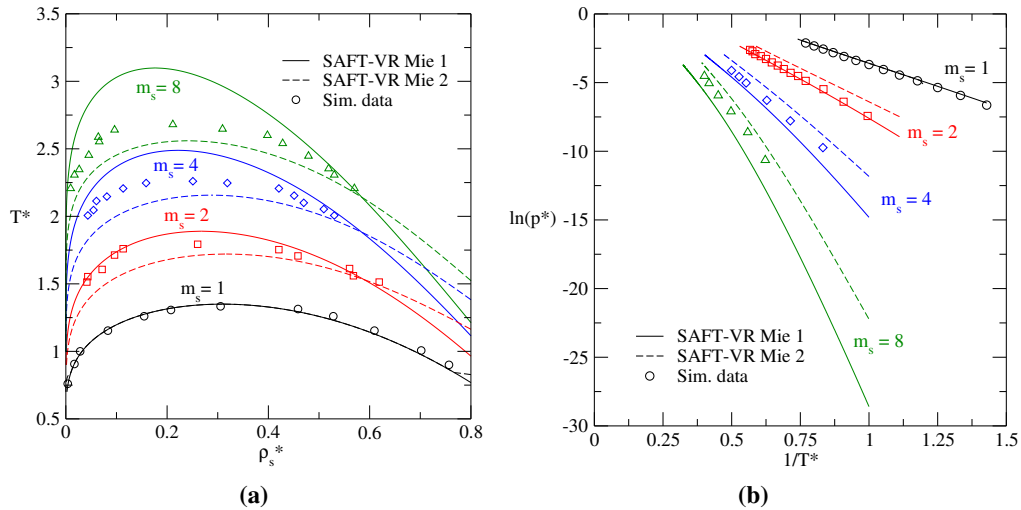


Fig. 4.4: Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor para un potencial tipo Lennard-Jones empleando el término cadena, comparado con datos de simulación de ensamble de Gibbs de Panagiotopoulos [15] para $m_s = 1$ y de Escobedo & De Pablo [22] para $m_s = 2, 4, 8$. Panel (b), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p^*)$ vs. $1/T^*$ comparado con datos de simulación obtenidos de Lafitte *et al.* [14]. La curva continua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (1) y la curva discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (2).

Para la Fig. 4.5 se muestran isoterma de presión para diferente número de segmentos. La teoría SAFT-VR Mie (1) muestra un comportamiento mas favorable con respecto a los datos de simulación de dinámica molecular reportados por Johnson *et al.* [23]. Mientras que la propuesta SAFT-VR Mie (2) muestra una menor predicción de los datos de simulación cuando las temperaturas reducidas (T^*) son mas bajas y a medida que m_s va aumentando.

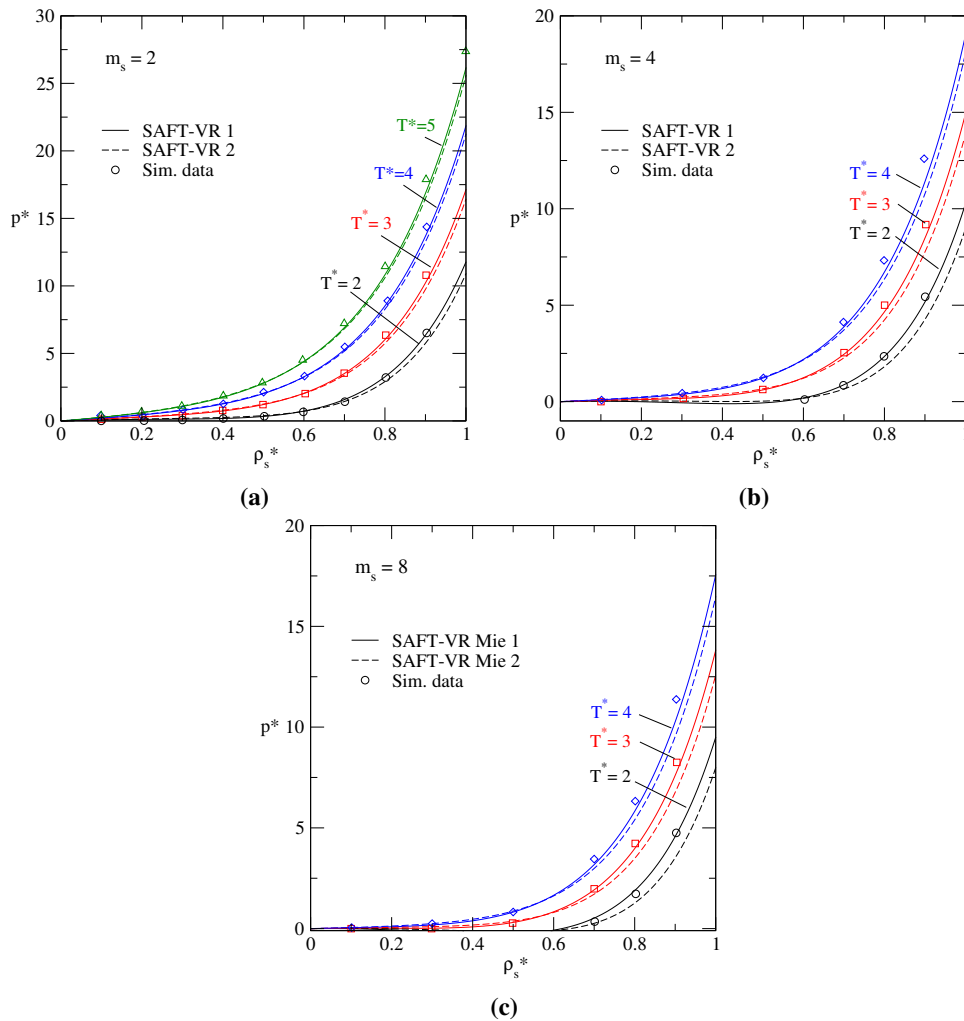


Fig. 4.5: Panel (a)-(c), isothermas de presión-densidad para los casos cadena $m_s = 2$, $m_s = 4$ y $m_s = 8$ a temperaturas supercríticas, comparando con datos de simulación de dinámica molecular reportados por Johnson *et al.* [23]. La curva continua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (1) y la curva discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (2).

Mostrando el comportamiento de fases de fluidos empleando el término cadena se realiza la predicción del ELV para los primeros ocho alcanos, empleando la teoría SAFT-VR Mie (2). De acuerdo con este enfoque, se requieren de cinco parámetros moleculares para describir las propiedades termodinámicas, el número de segmentos cadena m_s , el diámetro del segmento σ , la profundidad del potencial ε/k , los parámetros de alcance caracterizados por el término atractivo m y repulsivo n . En la Tabla 4.1 se presentan los parámetros moleculares usados para realizar el cálculo del equilibrio de fases de alcanos de bajo y alto peso molecular. Este modelo nos permite tener en cuenta la interacción de la parte repulsiva del potencial mientras

que el término atractivo es fijado en $m = 6$. Para encontrar el número de segmentos m_s se emplea una relación empírica simple que muestra una buena descripción en la fase de equilibrio encontrada por McCabe y Jackson [45] dada como, $m_s = 1 + (C - 1)/3$.

Los parámetros moleculares ($m_s, \sigma, \varepsilon/k, n$) deben ajustarse a datos experimentales, para ello, se definen funciones para realizar un ajuste basado en la minimización de propiedades a lo largo de la línea de equilibrio líquido-vapor y en la región de la fase líquida empleando un algoritmo de Levenberg-Marquardt. En la teoría SAFT-VR Mie (2) se propone un procedimiento de ajuste extendido, la función objetivo a minimizar es,

$$\text{Min } 1 = w_{1,\text{ELV}}f_{1,\text{ELV}} + w_{2,\text{ELV}}f_{2,\text{ELV}} + w_{1,\text{L}}f_{1,\text{L}} + w_{2,\text{L}}f_{2,\text{L}} \quad (4.48)$$

donde $w_{1,\text{ELV}}, w_{2,\text{ELV}}, w_{1,\text{L}}$ y $w_{2,\text{L}}$ son factores de peso, $f_{1,\text{ELV}}$ y $f_{2,\text{ELV}}$ son las funciones definidas en la fase de equilibrio, $f_{1,\text{L}}$ y $f_{2,\text{L}}$ son las funciones en la región de la fase líquida, definidas por,

$$f_{1,\text{ELV}}(\sigma, \varepsilon, n) = \sum_{i=1}^{N_{1,\text{ELV}}} \left[\frac{p_{i,\text{sat}}^{\text{exp}} - p_{i,\text{sat}}^{\text{cal}}}{p_{i,\text{sat}}^{\text{exp}}} \right]^2 \quad (4.49)$$

$$f_{2,\text{ELV}}(\sigma, \varepsilon, n) = \sum_{i=1}^{N_{2,\text{ELV}}} \left[\frac{\rho_{i,\text{sat}}^{\text{exp}} - \rho_{i,\text{sat}}^{\text{cal}}}{\rho_{i,\text{sat}}^{\text{exp}}} \right]^2 \quad (4.50)$$

$$f_{1,\text{L}}(\sigma, \varepsilon, n) = \sum_{i=1}^{N_{1,\text{L}}} \left[\frac{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{exp}} - \rho_{i,\text{liq}}^{\text{cal}}}{\rho_{i,\text{liq}}^{\text{exp}}} \right]^2 \quad (4.51)$$

$$f_{2,\text{L}}(\sigma, \varepsilon, n) = \sum_{i=1}^{N_{2,\text{L}}} \left[\frac{u_{i,\text{liq}}^{\text{exp}} - u_{i,\text{liq}}^{\text{cal}}}{u_{i,\text{liq}}^{\text{exp}}} \right]^2 \quad (4.52)$$

donde p_{sat} es la presión de vapor, ρ_{sat} la densidad del líquido saturado, ρ_{liq} la densidad de la fase líquida y u_{liq} es la velocidad del sonido en la fase líquida. Para los factores de peso se obtuvo un buen equilibrio entre las propiedades estimadas imponiendo la condición $N_{i,\text{ELV}}w_{i,\text{ELV}} = 2N_{i,\text{L}}w_{i,\text{L}}$ para $i = 1, 2$.

En la Fig. 4.6 se muestran los resultados de las predicciones teóricas empleando SAFT-VR Mie (2), para las curvas de presión de vapor y las curvas de coexistencia líquido-vapor de los primeros ocho alcanos desde metano. En esta figura se comparan las predicciones hechas con SAFT-VR Mie (2) y datos experimentales obtenidos del NIST [24]. En la Fig. 4.6a se presenta el diagrama de coexistencia líquido-vapor en la proyección temperatura-densidad. Se puede ver que la teoría proporciona una buena descripción en los diferentes alcanos presentados, aunque para las cadena más largas se sobrestima en la región crítica. Este

Substancia	Parámetros moleculares			
	m_s	$\sigma(\text{Å})$	$(\epsilon/k)(\text{K})$	n
CH ₄	1	3.7332	152.18	12
C ₂ H ₆	1.33	3.8741	176.76	8.8
C ₃ H ₈	1.67	3.9898	194.75	8.8767
C ₄ H ₁₀	2	4.0593	212.44	9.1471
C ₅ H ₁₂	2.33	4.11	226.87	9.4397
C ₆ H ₁₄	2.67	4.1344	234.4	9.5037
C ₇ H ₁₆	3	4.1642	242.9	9.6477
C ₈ H ₁₈	3.33	4.1798	246.73	9.6941
C ₁₀ H ₂₂	4	4.2106	256.07	9.835
C ₁₂ H ₂₆	4.67	4.2235	261.25	9.9107
C ₁₈ H ₃₈	6.67	4.2444	269.84	10.001
C ₂₄ H ₅₀	8.67	4.2702	276.42	10.125
C ₂₈ H ₅₈	10	4.2648	279	10.152
C ₃₆ H ₇₄	12.67	4.2781	282.47	10.287

Table 4.1: Parámetros moleculares del enfoque SAFT-VR Mie (2) para la serie de n -alcanos. La relación es $m_s = 1 + (C - 1)/3$ se utiliza para fijar el parámetro m_s .

comportamiento es común en teorías de perturbaciones truncadas a segundo orden. En la Fig. 4.6b se muestra el resultado del diagrama de fase característico en la proyección temperatura contra el volumen específico. En esta figura se puede observar que las predicciones teóricas concuerdan muy bien con los datos experimentales reportados para bajos y altos valores en la densidad. En la Fig. 4.6c, muestran resultados para las curvas de presión de saturación. En la Fig. 4.6d, se muestran los diagramas característicos en la representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La teoría SAFT-VR Mie (2) proporciona buena predicción en sistemas tipo cadena para los primeros ocho alcanos.

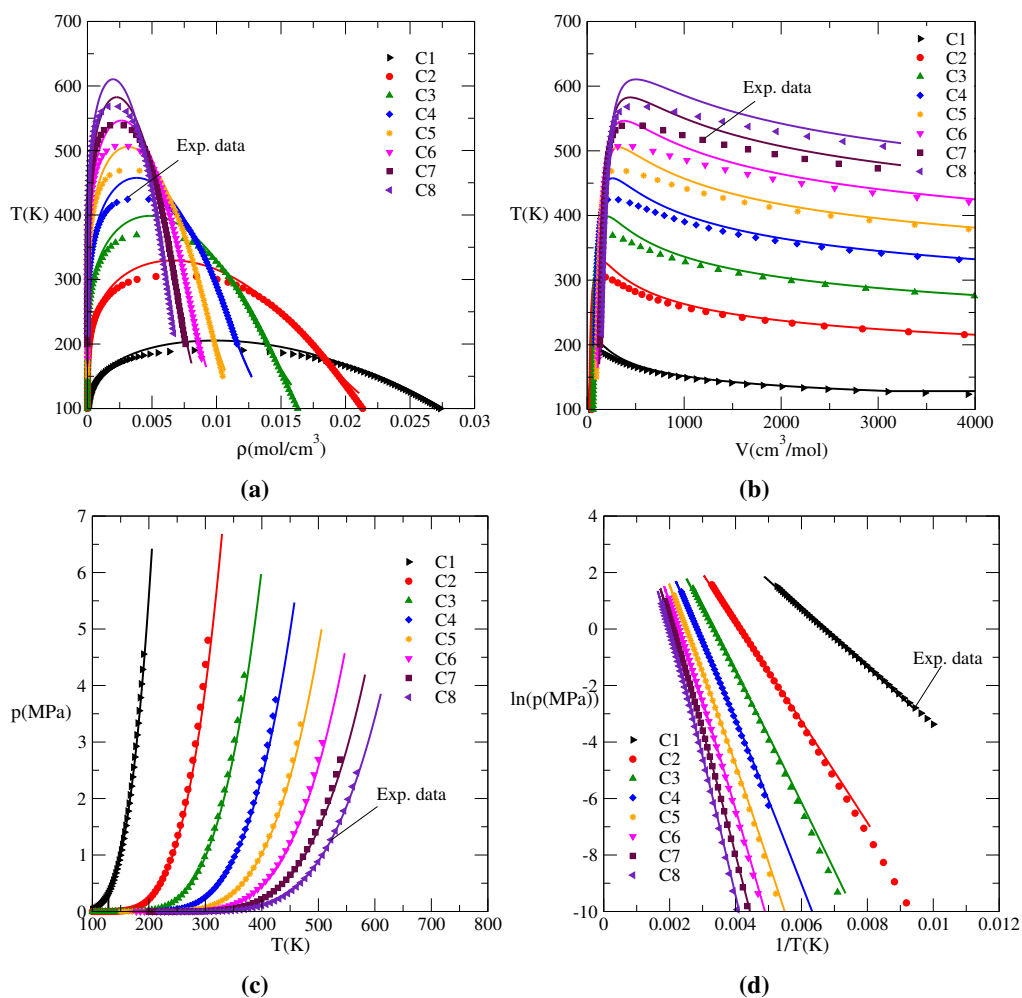


Fig. 4.6: Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor para los primeros ocho alcanos. Panel (b), proyección temperatura-volumen molar. Panel (c), diagrama de presión de saturación-temperatura. Panel (d), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La curva continua corresponde al enfoque SAFT-VR Mie (2), se compara con datos experimentales obtenidos del NIST [24].

En la Fig. 4.7 se muestran predicciones del equilibrio líquido-vapor y presión de vapor para alcanos más pesados (decano, dodecano, octadecano, tetracosano, octacosano y hexatriacontano). En la Fig. 4.7a se muestra el diagrama de coexistencia líquido-vapor en la proyección temperatura-densidad empleando la teoría SAFT-VR Mie (2) comparando con datos experimentales que se tienen de la fase líquida obtenidos de la Ref. [25] se tiene una notable falta de datos experimentales para estos alcanos. Se puede observar para la fase líquida se tienen buenos resultados, comúnmente la teoría suele tener una inconsistencia

en la región crítica. En la Fig. 4.7b se muestra el resultado de la predicción teórica del diagrama de fase para la curva de presión de vapor, la cual concuerda muy bien con los datos experimentales reportados. Finalmente en la Fig. 4.7c, se muestra el resultado del diagrama característico en la representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La teoría SAFT-VR Mie (2) proporciona buena predicción en general.

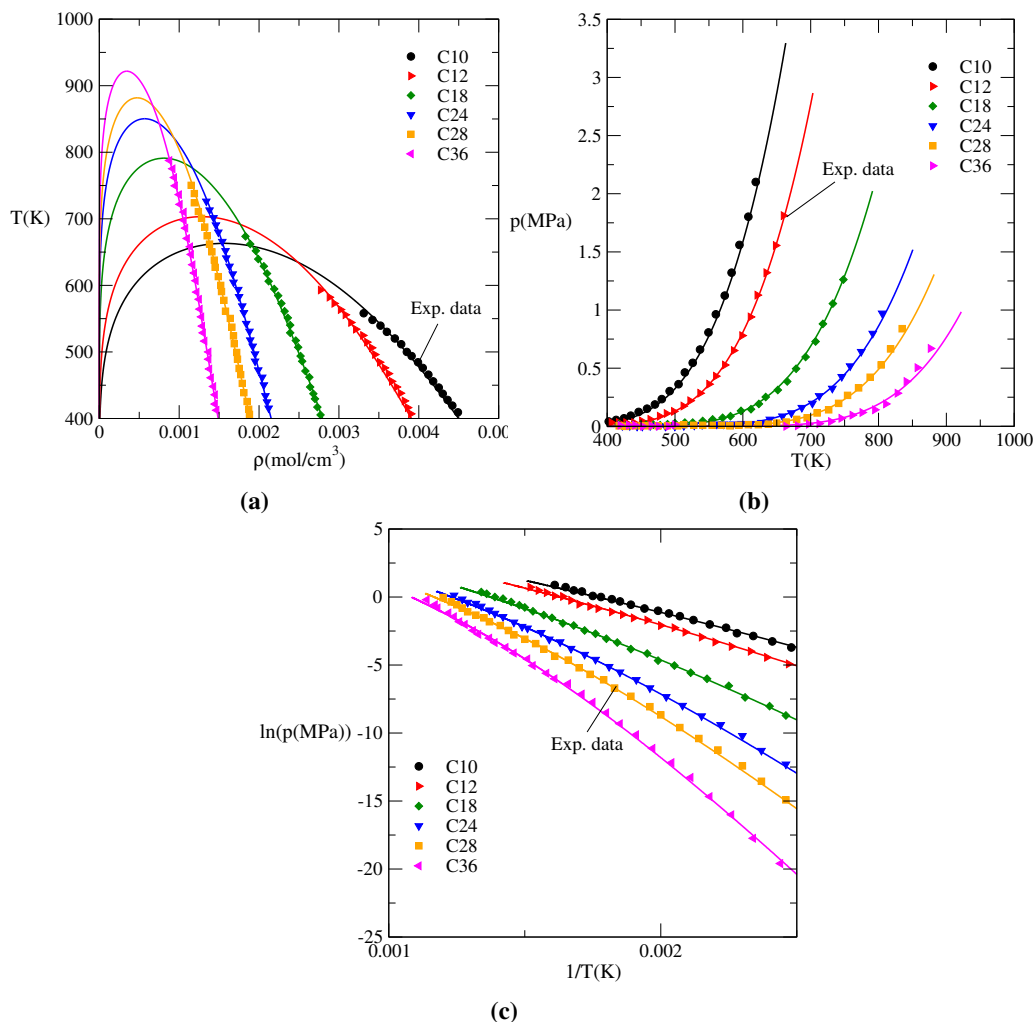


Fig. 4.7: Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor para los alcanos. Panel (b) diagrama de presión de saturación-temperatura. Panel (c) representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La curva continua corresponde al enfoque SAFT-VR Mie 2, se compara con datos experimentales obtenidos de la Ref. [25].

Con la intención de observar la predicción de la teoría SAFT-VR (2) para fluidos cadena con sitios de asociación se realizó la predicción de ELV para diferentes alcoholes. En la Tabla 4.2 la cual fue reportada por Lafitte *et al.* [46], se muestran los parámetros para un modelo molecular de tres sitios de asociación, se cuenta con seis parámetros moleculares: el número de segmentos m_s , diámetro σ , la profundidad del potencial ϵ , el exponente repulsivo del potencial intermolecular de Mie n , la energía de asociación ϵ_{as} y la asociación efectiva del volumen K_{AB} . El método generalmente aplicado para optimizar estos parámetros consisten en ajustar las presiones y densidades de saturación con datos experimentales.

Substancia	Parámetros moleculares					
	m_s	$\sigma(\text{\AA})$	$(\epsilon/k)(\text{K})$	n	K_{AB}	$\epsilon_{as}(\text{K})$
Metanol	2.2842	2.9087	112.00	6.2968	0.0523200	2071.1
Etanol	2.1778	3.4273	150.57	6.5857	0.0162670	2097.4
Propanol	2.3290	3.6677	177.86	7.0684	0.0058524	2395.8
Butanol	2.4644	3.8715	199.19	7.4166	0.0039548	2512.7
Pentanol	2.4976	4.0968	226.01	7.7288	0.0022065	2629.9
Hexanol	2.8566	4.0972	234.30	8.1549	0.0028229	2613.0
Heptanol	3.1327	4.1544	243.84	8.3962	0.0017690	2794.0
Octanol	3.3840	4.2133	252.23	8.5855	0.0014942	2841.1
Decanol	3.5477	4.4341	277.79	8.9695	0.0006208	3206.1

Table 4.2: Parámetros moleculares del enfoque SAFT-VR Mie (2) para la serie de 1-alcoholes.

Los resultados de la predicción del equilibrio líquido-vapor para la serie de 1-alcoholes se muestran en la Fig. 4.8. De las curvas de presión de vapor y las curvas de coexistencia líquido-vapor, se puede observar la capacidad predictiva de la teoría SAFT-VR Mie (2) para fluidos cadena con sitios de asociación. Los resultados de la teoría se han confrontado con los datos experimentales reportados en la literatura. En la Fig. 4.8a se presenta el diagrama de fase en la proyección temperatura-densidad. Se observa que la teoría muestra una buena descripción para la fase líquida y vapor, sin embargo en la región crítica se tiene una ligera sobreestimación. En la Fig. 4.8b se presenta en diagrama de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. Se puede observar que la teoría empleada proporciona excelentes resultados, además no se encuentran errores significativos con el aumento de la longitud de la cadena. Los resultados obtenidos aquí tienen una precisión comparable a los de otras versiones SAFT.

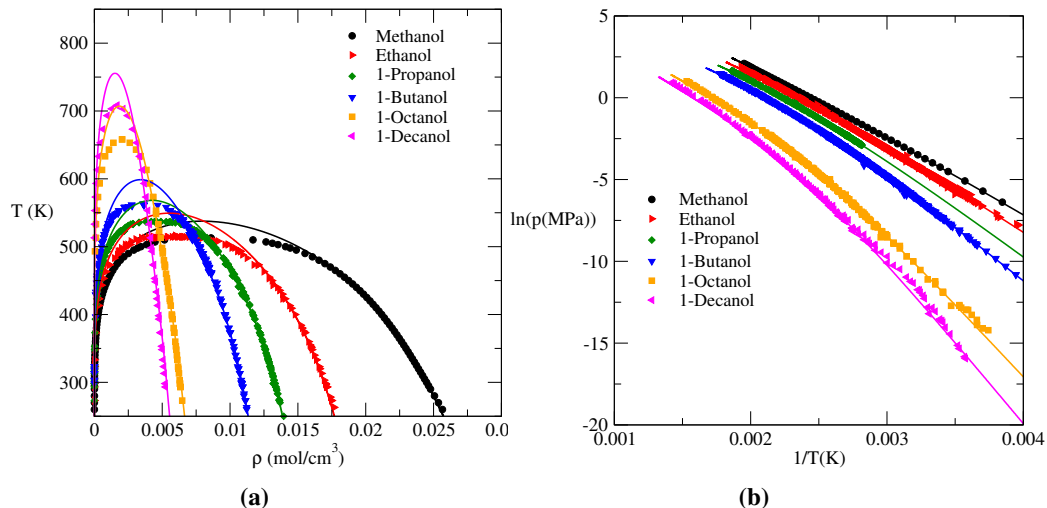


Fig. 4.8: Panel (a), diagrama de coexistencia líquido-vapor en la representación de temperatura-densidad para n-alcoholes. Panel (b), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p)$ vs. $1/T$. La curva continua corresponde al enfoque SAFT-VR Mie (2) utilizando los parámetros de la Tabla 4.2 en comparación con datos experimentales reportados en la Ref. [26].

En estas gráficas lo que se pretende es estudiar las propiedades, principalmente las que tienen efecto en la contribución de asociación, los alcoholes son modelados con el modelo de tres sitios. En relación con esto, la entalpía de vaporización que se puede obtener de la Fig. 4.8b, es una propiedad fácilmente disponible para una amplia variedad de compuestos, se ha encontrado en este caso de interés para garantizar que los parámetros de asociación tengan una buena capacidad predictiva.

4.6 Conclusiones

En este capítulo se realizó el cálculo del equilibrio líquido-vapor para fluidos cadena y fluidos cadena asociantes, empleando la teoría SAFT-VR Mie (1) y (2). Se obtuvieron resultados para los diagramas de fase en las proyecciones presión - temperatura, temperatura - densidad y las representaciones de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor. En la contribución debida a la formación de cadenas se utilizaron dos propuestas para la función de cavidad referente a la interacción monómero-monómero, una tomada de Davies *et al.* [35] y Lafitte *et al.* [38], teniendo mejores aproximaciones con la función propuesta por Davies *et al.*. Finalmente, para el caso de fluidos puros, se realizó el cálculo del equilibrio de fases para fluidos como *n*-alcanos (del metano al decano), alcanos pesados y fluidos cadena con sitios

de asociación para n -alcoholes. Se obtuvo una excelente concordancia entre teoría SAFT-VR Mie (2) y los datos experimentales.

Capítulo 5

Teoría estadística de fluidos asociantes. Propiedades termodinámicas.

En este capítulo, se presenta la teoría SAFT-VR Mie propuesta por Lafitte et al. [14, 34]. Esta teoría presenta una mayor precisión en el cálculo de la energía libre de Helmholtz para cadenas de moléculas que interactúan a través de potenciales Mie. Se muestran resultados teóricos de los equilibrios líquido-vapor (densidades de coexistencia y presiones de vapor) y se comparan con simulación molecular. En el caso de fluidos reales se ajustan parámetros moleculares y se describen propiedades termodinámicas de n-alcanos y dióxido de carbono y se compara con datos experimentales. La propuesta de Lafitte et al. [14, 34] mejora considerablemente la precisión en la región crítica haciendo uso de la expansión de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson hasta el tercer orden en la energía libre del sistema monómero. Finalmente se realizan comparaciones de la teoría con versiones anteriores de SAFT-VR Mie encontrando una notable mejora con respecto a estas teorías.

5.1 Potencial intermolecular

El potencial intermolecular tipo Mie donde los exponente repulsivo (n) y atractivo (m) pueden variar libremente, se puede expresar como:

$$u^{\text{Mie}}(r) = C\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right], \quad (5.1)$$

el factor C es un parámetro energético que representa la profundidad del potencial asegura que el mínimo del potencial sea $-\varepsilon$, este factor se define como,

$$C = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}}. \quad (5.2)$$

5.2 SAFT-VR Mie 3

Definimos SAFT-VR Mie 3 como la teoría propuesta por Lafitte *et al.* [14]. La expresión general de la teoría SAFT para un potencial no asociativo es expresado como,

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} + \frac{A^{\text{ex}}}{NkT}, \quad (5.3)$$

donde A representa la energía libre de Helmholtz, el término A^{ideal} esta descrito a partir de la función de partición del gas ideal [47], dada por,

$$\frac{A^{\text{ideal}}}{NkT} = \ln(\rho \lambda_B^3) - 1, \quad (5.4)$$

mientras que la energía libre de Helmholtz en exceso se puede escribir como,

$$\frac{A^{\text{ex}}}{NkT} = \frac{A^{\text{mono}}}{NkT} + \frac{A^{\text{chain}}}{NkT} + \frac{A^{\text{assoc}}}{NkT}, \quad (5.5)$$

donde A^{mono} representa el cambio en la energía libre de Helmholtz producido por las interacciones entre los segmentos monoméricos, A^{chain} representa el cambio en la energía libre producido por la agrupación de los segmentos monoméricos formando cadenas moleculares (cada una compuesta por m_s segmentos monoméricos) y A^{assoc} representa la existencia de asociación intermolecular.

La contribución a la energía libre de Helmholtz para un sistema monomérico al igual que con la formulación original de SAFT-VR Mie [19], se puede expresar en una expansión dentro de la teoría de perturbación, tal que,

$$\frac{A^{\text{mono}}}{NkT} = m_s \left(\frac{A^{\text{hs}}}{N_s kT} + \beta \frac{A_1}{N_s kT} + \beta^2 \frac{A_2}{N_s kT} + \beta^3 \frac{A_3}{N_s kT} \right), \quad (5.6)$$

donde m_s es el número de segmentos en la cadena, N_s es el número total de segmentos esféricos, A^{hs} corresponde a la energía libre de esfera dura, A_1 , A_2 y A_3 son los tres primeros términos de perturbación de la teoría de Barker y Henderson (BH). El término A^{hs} se calcula

mediante la expresión de Carnahan y Starling [40],

$$\frac{A^{\text{hs}}}{N_s kT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (5.7)$$

donde $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ es la fracción de empaquetamiento y $\rho_s = N_s/V$ la densidad del segmento con un total de $N_s = Nm_s$ número de segmentos. Barker y Henderson introdujeron un diámetro dependiente de la temperatura, dado por,

$$\sigma_{\text{BH}}(T) = \int_0^\sigma 1 - \exp(-\beta u^{\text{Mie}}(r)) dr, \quad (5.8)$$

la integral se puede calcular mediante un método de integración numérica apropiado, todas las expresiones serán calculadas con la fracción de empaquetamiento dada como $\eta_{\text{BH}} = \eta(\sigma_{\text{BH}}/\sigma)^3$, ver el capítulo 3. En la Ec. 5.6 se plantea un truncamiento en la serie de potencias hasta el tercer orden de acuerdo a la teoría de perturbaciones Barker-Henderson [41]. Como se ha analizado anteriormente, es común hacer la expansión solo hasta el segundo orden lo que nos lleva a una sobreestimación en el punto crítico en los diagramas de fase. El inclusión del tercer término de perturbación en la energía libre de Helmholtz mejora la descripción de la región crítica. El término de perturbación de primer orden A_1 , se calcula como,

$$\frac{A_1}{N_s kT} = 2\pi\rho_s \int_\sigma^\infty g^{\text{hs}}(r) u^{\text{Mie}}(r) r^2 dr, \quad (5.9)$$

donde $g^{\text{hs}}(r)$ es la función de distribución radial de esfera dura del sistema. Dentro de la teoría presentada por Lafitte *et al.* [14] denominada SAFT-VR Mie (3), el término A_1 se puede calcular como,

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{N_s kT} &= 2\pi\rho_s \int_{\sigma_{\text{BH}}}^\infty g^{\text{hs}}(r) u^{\text{Mie}}(r) r^2 dr - 2\pi\rho_s \int_{\sigma_{\text{BH}}}^\sigma g^{\text{hs}}(r) u^{\text{Mie}}(r) r^2 dr, \\ &= I_{1A} + I_{1B}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

en la primera integral utilizamos las expresiones que se tienen en el potencial Sutherland, de manera que,

$$I_{1A} = 2\pi\rho_s \int_{\sigma_{\text{BH}}}^\infty g^{\text{hs}}(r) C\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] r^2 dr, \quad (5.11)$$

realizando un cambio de variable donde $x = r/\sigma_{\text{BH}}$ la distancia reducida entre el centro de dos esferas duras de diámetro σ_{BH} y $x_0 = \sigma/\sigma_{\text{BH}}$, tenemos que:

$$I_{1A} = 2\pi\rho_s C\epsilon \left[x_0^n \sigma_{\text{BH}}^3 \int_1^\infty \frac{1}{x^n} g^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}}) x^2 dx - x_0^m \sigma_{\text{BH}}^3 \int_1^\infty \frac{1}{x^m} g^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}}) x^2 dx \right], \quad (5.12)$$

para un potencial Sutherland, el primer término de perturbación de la energía libre de Helmholtz caracterizado por el alcance del potencial λ y el diámetro σ_{BH} esta dado por,

$$\begin{aligned} \frac{A_1^s}{N_s kT} &= -2\pi\rho_s \epsilon \sigma_{\text{BH}}^3 \int_1^\infty \frac{1}{x^\lambda} g^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}}) x^2 dx, \\ &= -4\eta\epsilon g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}}) \left(\frac{3}{\lambda - 3} \right), \\ &= -4\eta\epsilon \frac{1 - \eta_{\text{eff}}/2}{(1 - \eta_{\text{eff}})^3} \left(\frac{3}{\lambda - 3} \right), \end{aligned} \quad (5.13)$$

sea $a_1^s = A_1^s/N_s kT$, la integral 5.12, puede evaluarse analíticamente como,

$$I_{1A} = C[x_0^m a_1^s(\lambda = m) - x_0^n a_1^s(\lambda = n)]. \quad (5.14)$$

Para obtener una expresión analítica para la segunda integral de la Ec. 5.10, se realiza una aproximación de la FDR, $g^{\text{hs}}(r)$, con una relación lineal obtenida a partir de una expansión en serie de Taylor a primer orden evaluada en el valor de contacto σ_{BH} y la primera derivada. Nezbeda e Iglesias-Silva [48] han señalado que se espera que tal descripción sea razonable para rangos cortos de integración, la expresión para la FDR esta dada como,

$$g^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}}) \approx g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}}) + (x - 1) \left(\frac{dg^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}})}{dx} \right)_{x=1}, \quad (5.15)$$

la segunda integral puede ser descrita como,

$$I_{1B} \approx -2\pi\rho_s \sigma_{\text{BH}}^3 \left[g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}}) \int_1^{x_0} u^{\text{Mie}}(x\sigma_{\text{BH}}) x^2 dx + \left(\frac{dg^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}})}{dx} \right)_{x=1} \int_1^{x_0} u^{\text{Mie}}(x\sigma_{\text{BH}}) x^2 (x - 1) dx \right], \quad (5.16)$$

sea,

$$u^{\text{Mie}}(x\sigma_{\text{BH}}) = C\epsilon \left[\left(\frac{x_0}{x} \right)^n - \left(\frac{x_0}{x} \right)^m \right], \quad (5.17)$$

para simplificar la Ec. 5.16 definimos que:

$$I_\lambda(\lambda) = \int_1^{x_0} \frac{x^2}{x^\lambda} = -\frac{(x_0)^{3-\lambda} - 1}{\lambda - 3}, \quad (5.18)$$

y

$$J_\lambda(\lambda) = \int_1^{x_0} \frac{x^3 - x^2}{x^\lambda} = -\frac{(x_0)^{4-\lambda}(\lambda - 3) - (x_0)^{3-\lambda}(\lambda - 4) - 1}{(\lambda - 3)(\lambda - 4)}, \quad (5.19)$$

usando la aproximación de Carnahan y Starling para la función de distribución radial de esfera dura, evaluada en el diametro de Barker, se tiene que,

$$g^{\text{hs}}(\sigma_{\text{BH}}) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3}, \quad (5.20)$$

$$\left(\frac{dg^{\text{hs}}(x\sigma_{\text{BH}})}{dx} \right)_{x=1} = -\frac{9\eta(1 + \eta)}{2(1 - \eta)^3}, \quad (5.21)$$

se tiene entonces que para la integral 5.16, se obtiene a partir de,

$$I_{1B} = C[x_0^m B(\lambda = m) - x_0^n B(\lambda = n)], \quad (5.22)$$

donde

$$B(\lambda) = 12\eta\epsilon \left(\frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} I_\lambda(\lambda) - \frac{9\eta(1 + \eta)}{2(1 - \eta)^3} J_\lambda(\lambda) \right), \quad (5.23)$$

como resultado tenemos que el primer término de perturbación para un potencial tipo Mie puede ser aproximado a la expresión,

$$\frac{A_1}{N_s kT} = C \{ x_0^m [a_1^s(\lambda = m) + B(\lambda = m)] - x_0^n [a_1^s(\lambda = n) + B(\lambda = n)] \}. \quad (5.24)$$

La teoría SAFT-VR Mie (3) esta basado en el trabajo de Zhang [49], quien propone una expresión usando Aproximación de Compresibilidad Macroscópica (MCA por sus siglas en ingles), el enfoque MCA para el segundo término de perturbación A_2 , es descrito como,

$$\frac{A_2}{N_s kT} = -\pi\rho_s K^{\text{HS}} (1 - \chi) \int_\sigma^\infty g^{\text{hs}}(r) (u^{\text{Mie}}(r))^2 r^2 dr, \quad (5.25)$$

donde χ es un factor de corrección y K^{HS} es la compresibilidad isotérmica para un fluido de esfera dura [40] que viene dado por,

$$K^{\text{HS}} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4}, \quad (5.26)$$

para el factor χ se utiliza una corrección genérica donde,

$$\chi = f_1(\alpha)\eta x_0^3 + f_2(\alpha)(\eta x_0^3)^5 + f_3(\alpha)(\eta x_0^3)^8, \quad (5.27)$$

las funciones $f_i (i = 1, 2, 3)$ dependen de los exponentes atractivos y repulsivos del potencial de Mie, mientras que la constante α esta definida como:

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon \sigma^3} \int_{\sigma}^{\infty} u^{\text{Mie}}(r) r^2 dr = C \left(\frac{1}{m-3} - \frac{1}{n-3} \right), \quad (5.28)$$

para las funciones f_i se siguió la forma funcional donde,

$$f_i(\alpha) = \left(\sum_{j=0}^{j=3} \phi_{i,j} \alpha^j \right) / \left(1 + \sum_{j=4}^{j=6} \phi_{i,j} \alpha^{j-3} \right) \quad i = 1, \dots, 6. \quad (5.29)$$

j	$\phi_{1,j}$	$\phi_{2,j}$	$\phi_{3,j}$	$\phi_{4,j}$	$\phi_{5,j}$	$\phi_{6,j}$	$\phi_{7,j}$
0	7.5365557	-359.44	1550.9	-1.19932	-1911.28	9236.9	10
1	-37.60463	1825.6	-5070.1	9.063632	21390.175	-129430	10
2	71.745953	-3168.0	6534.6	-17.9482	-51320.7	357230	0.57
3	-46.83552	1884.2	-3288.7	11.34027	37064.54	-315530	-6.7
4	-2.467982	-0.82376	-2.7171	20.52142	1103.742	1390.2	-8
5	-0.50272	-3.1935	2.0883	-56.6377	-3264.61	-4518.2	...
6	8.0956883	3.7090	0	40.53683	2556.181	4241.6	...

Table 5.1: Coeficientes $\phi_{i,j}$ para la Ec. 5.29.

Para resolver la integral de la Ec. 5.25 se sigue el mismo procedimiento usado para el primer término de perturbación, A_1 , entonces,

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{N_s k T} &= -\pi \rho_s K^{\text{HS}} (1 - \chi) \int_{\sigma}^{\infty} g^{\text{hs}}(r) (u^{\text{Mie}}(r))^2 r^2 dr, \\ &= -\pi \rho_s K^{\text{HS}} (1 - \chi) \int_{\sigma_{\text{BH}}}^{\infty} g^{\text{hs}}(r) (u^{\text{Mie}}(r))^2 r^2 dr \\ &\quad + \pi \rho_s K^{\text{HS}} (1 - \chi) \int_{\sigma_{\text{BH}}}^{\sigma} g^{\text{hs}}(r) (u^{\text{Mie}}(r))^2 r^2 dr, \\ &= I_{2A} + I_{2B}, \end{aligned} \quad (5.30)$$

las integrales I_{2A} e I_{2B} pueden ser escritas en términos del primer término de perturbación para el potencial tipo Sutherland A_1^s , se puede escribir de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{N_s kT} = & \frac{1}{2} K^{\text{HS}} (1 + \chi) \epsilon C^2 \{ x_0^{2m} [a_1^s(\lambda = 2m) + B(\lambda = 2m)] \\ & - 2x_0^{m+n} [a_1^s(\lambda = m+n) + B(\lambda = m+n)] \\ & + x_0^{2n} [a_1^s(\lambda = 2n) + B(\lambda = 2n)] \}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Para el tercer término de perturbación A_3 se sigue la expresión empírica dada por,

$$\frac{A_3}{N_s kT} = -\epsilon f_4(\alpha) \eta x_0^3 \exp(f_5(\alpha) \eta x_0^3 + f_4(\alpha) (\eta x_0^3)^2), \quad (5.32)$$

la expresión tiene una forma funcional de tal manera que es independiente de la temperatura. Esta aproximación se elige para reducir el número de coeficientes empíricos ajustables y es una suposición razonable ya que se encuentra que el tercer término es esencialmente invariante de la temperatura.

Parametrización y fracción de empaquetamiento efectiva.

En el trabajo de Lafitte *et al.* [14] se propone una parametrización con la finalidad de incluir más valores para el alcance del potencial, donde $5 \geq \lambda \leq 100$, la parametrización para η_{eff} es dada por,

$$\eta_{\text{eff}} = c_1 \eta + c_2 \eta^2 + c_3 \eta^3 + c_4 \eta^4, \quad (5.33)$$

donde los valores de c_1 , c_2 , c_3 y c_4 están dados por:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.81096 & 1.7888 & -37.578 & 92.284 \\ 1.0205 & -19.341 & 151.26 & -463.50 \\ -1.9057 & 22.845 & -228.14 & 973.92 \\ 1.0885 & -6.1962 & 106.98 & -677.64 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \end{pmatrix}. \quad (5.34)$$

Asumiendo que los segmentos manoméricos de Mie están unidos tangencialmente en $r = \sigma$ para formar cadenas de m_s segmentos, entonces la contribución cadena a la energía libre de Helmholtz se puede expresar como,

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = -(m_s - 1) \ln g^{\text{M}}(\sigma), \quad (5.35)$$

donde la función de distribución radial en el punto de contacto es obtenida a partir de,

$$g^M(\sigma) = g_{\sigma_{\text{BH}}}^{\text{hs}}(\sigma) \exp \left[\beta \varepsilon \frac{g_1(\sigma)}{g_{\sigma_{\text{BH}}}^{\text{hs}}(\sigma)} + (\beta \varepsilon)^2 \frac{g_2(\sigma)}{g_{\sigma_{\text{BH}}}^{\text{hs}}(\sigma)} \right], \quad (5.36)$$

la FDR del fluido de referencia comprende el diámetro de Barker y Henderson σ_{BH} evaluado en σ es calculado a partir de,

$$g_{\sigma_{\text{BH}}}^{\text{hs}}(\sigma) = \exp [k_0 + k_1 x_0 + k_2 x_0^2 + k_3 x_0^3], \quad (5.37)$$

donde los coeficientes k_i con $i = 0, \dots, 3$ están dados por,

$$k_0 = -\ln(1 - \eta) + \frac{42\eta - 39\eta^2 + 9\eta^3 - 2\eta^4}{6(1 - \eta)^3}, \quad (5.38)$$

$$k_1 = \frac{-12\eta + 6\eta^2 + \eta^4}{2(1 - \eta)^3}, \quad (5.39)$$

$$k_2 = \frac{-3\eta^2}{8(1 - \eta^2)}, \quad (5.40)$$

y

$$k_3 = \frac{3\eta + 3\eta^2 - 4\eta^4}{6(1 - \eta)^3}, \quad (5.41)$$

el primer término de perturbación de la Ec. 5.36 es obtenido de,

$$g_1(\sigma) = \frac{1}{2\pi\varepsilon\sigma_{\text{BH}}^3} \left[3 \frac{\partial a_1}{\partial \rho_s} - C m x_0^m \frac{a_1^s(\lambda = m) + B(\lambda = m)}{\rho_s} + C n x_0^n \frac{a_1^s(\lambda = n) + B(\eta\lambda = n)}{\rho_s} \right], \quad (5.42)$$

donde $a_1 = A_1/N_s kT$ y el segundo término de perturbación $g_2(\sigma)$ esta dado por,

$$g_2(\sigma) = \frac{1 + \gamma_c}{2\pi\varepsilon^2\sigma_{\text{BH}}^3} \left\{ 3 \frac{\partial a_2/(1 + \chi)}{\partial \rho_s} - \varepsilon K^{\text{HS}} C^2 \times \left[n x_0^{2n} \frac{a_1^s(\lambda = 2n) + B(\lambda = 2n)}{\rho_s} - (n + m) x_0^{n+m} \frac{a_1^s(\lambda = n + m) + B(\lambda = n + m)}{\rho_s} + m x_0^{2m} \frac{a_1^s(\lambda = 2m) + B(\lambda = 2m)}{\rho_s} \right] \right\}, \quad (5.43)$$

donde el factor γ_c es,

$$\gamma_c = \phi_{7,0} \{ -\tanh[\phi_{7,1}(\phi_{7,2} - \alpha)] + 1 \} \eta x_0^3 \times [\exp(\varepsilon\beta) - 1] \exp(\phi_{7,3}\eta x_0^3 + \phi_{7,4}\eta^2 x_0^6), \quad (5.44)$$

los coeficientes $\phi_{7,i}$ ($i = 0, \dots, 4$) se encuentran en la Tabla 5.1.

La contribución a la energía libre de Helmholtz debido a la asociación entre cadenas, A^{assoc} , para un fluido con s sitios de asociación es evaluada en el contexto de Wertheim [7–10] como se explico a detalle en el capítulo 4.

5.3 Resultados

En la descripción de los resultados se denomina SAFT-VR Mie (1) a la teoría propuesta por Gil-Villegas *et al.* [19], SAFT-VR Mie (2) a la teoría de Lafitte *et al.* [38] y SAFT-VR Mie (3) a la teoría de Lafitte *et al.* [14].

En la Fig. 5.1 se muestran los dos primeros términos de perturbación de Barker y Henderson en función de la densidad para un potencial de Lennard-Jones. La descripción correspondiente para el primer término de perturbación, a_1 , usando la Ec. 5.24 se muestra en la Fig. 5.1a en comparación con datos de simulación Monte Carlo. Puede verse que la aplicación de la teoría de Barker y Henderson nos lleva a una descripción más precisa de a_1 .

En la Fig. 5.1b se muestra la descripción de la Ec. 5.31 para el segundo término, a_2 , se evalúa en función del término de corrección χ definida en la Ec. 5.27, la expresión MCA utilizada conduce a una mejora significativa en la descripción del a_2 , el enfoque utilizado aquí se basa en el trabajo de Zhang [49], quien propuso una expresión MCA mejorada al suponer que el número de moléculas vecinas están correlacionadas. Adicionalmente, también se muestra el enfoque MCA tradicional, se puede ver que esta expresión es apropiada para densidades bajas e intermedias, sin embargo, para densidades altas no da muy bien respecto a los datos de simulación presentados. Se incluye además el cálculo de a_2 empleando el enfoque LCA de la teoría SAFT-VR Mie (1), como se puede observar la teoría no da bien con los datos de simulación, sin embargo, en la Fig. 3.6a en el caso específico del fluido Lennard-Jones la descripción del ELV es muy buena.

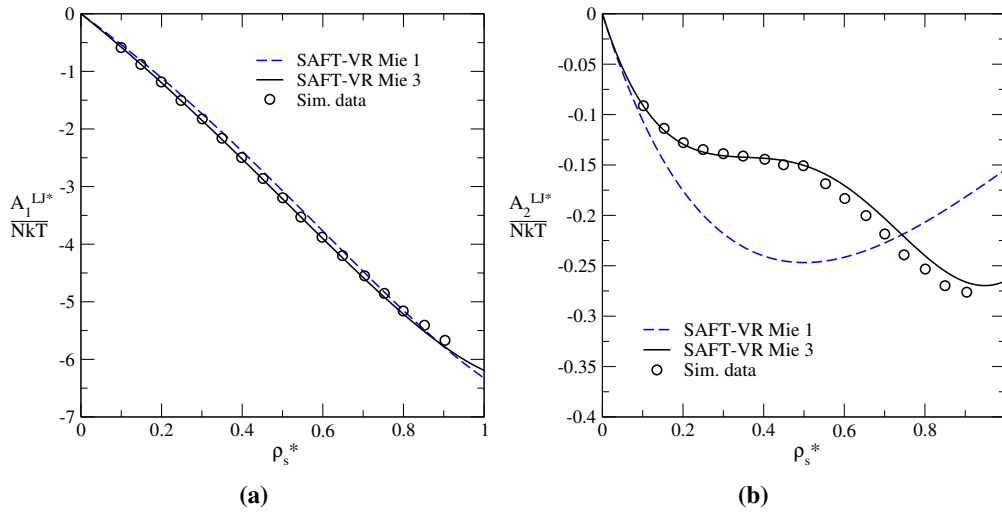


Fig. 5.1: Primer y segundo término de perturbación para potencial tipo Lennard-Jones (12,6) a una temperatura reducida $T^* = kT/\epsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Las curvas continuas fueron obtenidas a partir de las Ecs. 5.24 y 5.31 respectivamente, la curva discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR (1) y los símbolos son datos de simulación Monte Carlo obtenidos de Lafitte *et al.* [14].

El comportamiento de los términos de perturbación de la energía libre de Helmholtz para fluidos tipo Mie se examina detalladamente en la Fig. 5.2, donde se muestran los términos a_1 , a_2 y a_3 , calculados con las Ecs. 5.24, 5.31 y 5.32 respectivamente. Se compara con datos de simulación para diferentes valores en los exponentes repulsivos del potencial Mie, manteniendo el exponente atractivo $m = 6$. Se puede observar que para los tres términos se tiene una excelente concordancia con los datos de simulación para los diferentes casos propuestos, sin embargo, se pueden observar pequeñas discrepancias a altas densidades. En la Fig. 5.2a se muestra el primer término de perturbación a_1 en función de la densidad como puede observarse se tiene una muy buena descripción. En la Fig. 5.2b se presenta el término de segundo orden, a_2 , se puede observar particularmente que para densidades altas y casos de potenciales con un valor mayor en el exponente repulsivo se tiene cierto error en la descripción, no obstante para densidades bajas es muy satisfactoria, algo importante de señalar es que a pesar de este error el comportamiento en el segundo término es muy similar a los datos de simulación. La importancia de la teoría presentada radica principalmente en la inclusión de un tercer término de perturbación, la ecuación presentada para a_3 en la Fig. 5.2c sigue el comportamiento descrito por los datos de simulación. Es importante mencionar que el valor de a_3 disminuye al aumentar los valores del término repulsivo del potencial, lo que corresponde a una interacción menor.

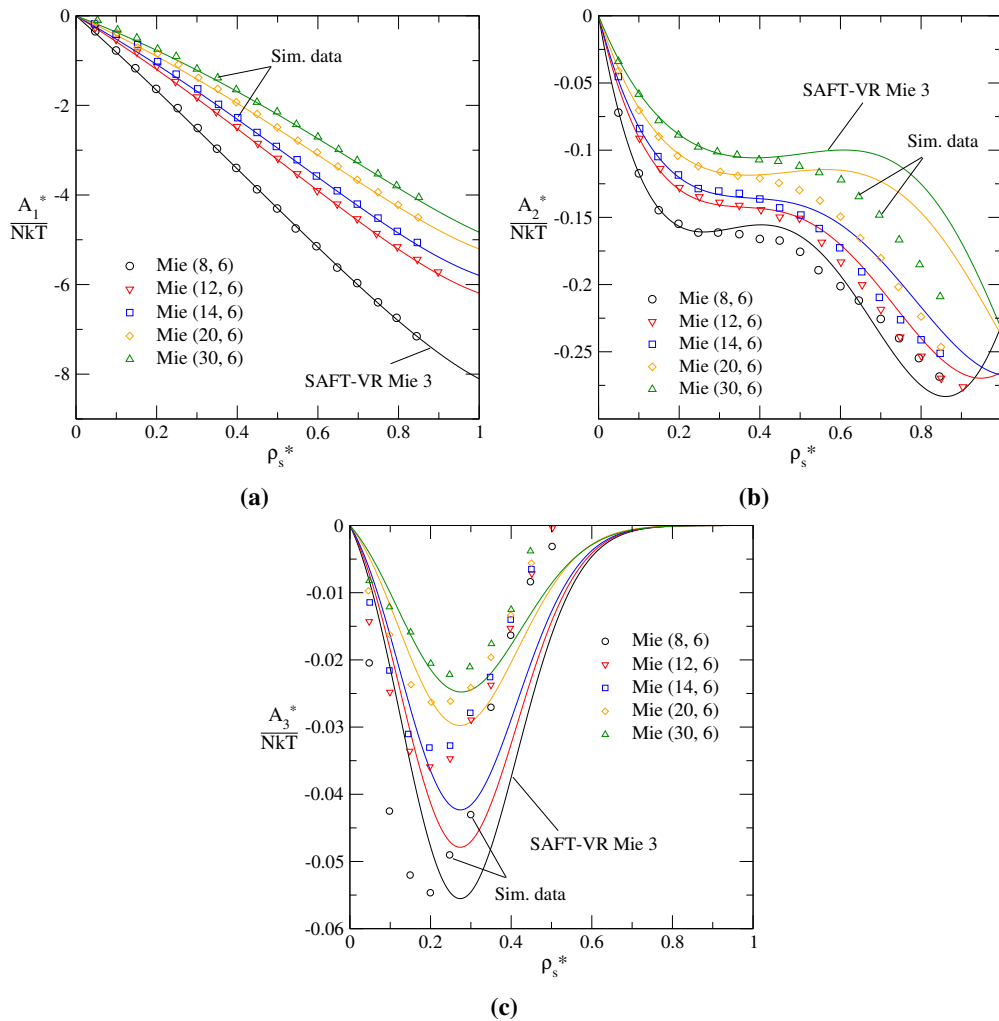


Fig. 5.2: Primer, segundo y tercer término de perturbación para diferentes casos del potencial tipo Mie a una temperatura reducida $T^* = kT/\varepsilon = 1$. Panel (a), diagrama del primer término de perturbación. Panel (b), diagrama del segundo término de perturbación. Panel (c), diagrama del tercer término de perturbación. Las curvas continuas fueron obtenidas a partir de las Ecs. 5.24, 5.31 y 5.32 respectivamente y los símbolos son datos de simulación Monte Carlo obtenidos de Lafitte *et al.* [14].

Las curvas de coexistencia vapor-líquido y presión de vapor para un fluido tipo Lennard-Jones se muestran en la Fig. 5.3 y se comparan con datos de simulación molecular. En la Fig. 5.3a se presenta el ELV en la proyección temperatura-densidad, la descripción obtenida de la teoría SAFT-VR Mie (3) con la expansión en la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson a tercer orden se compara con los resultados correspondientes al truncamiento a primer y segundo término de perturbación de la Ec. 5.6 y la ecuación de estado de Johnson *et al.*[23]. Como puede observarse en la figura la curva del ELV a tercer orden dan muy bien

con la simulación molecular presentada, cabe señalar que la descripción es muy similar a la ecuación de estado de Johnson. Un dato clave en la teoría presentada es el impacto que tiene a_3 en la región crítica, lo que permite la disminución en la sobreestimación que se tiene con los términos de perturbación inferiores. En la Fig. 5.3b se presenta el diagrama de presión de vapor obtenidas a primero, segundo y tercer orden comparado con datos de simulación y la ecuación de estado de Johnson. En general las curvas presentadas dan bien con los datos de simulación, teniendo una discrepancia en el truncamiento a primer orden.

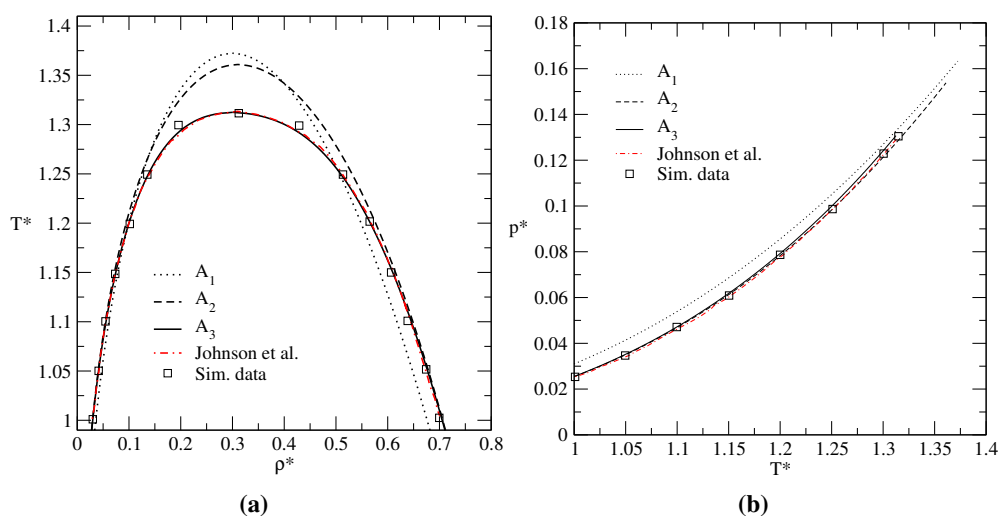


Fig. 5.3: Diagramas de coexistencia líquido-vapor para un potencial tipo Lennard-Jones (12, 6) comparando la descripción del enfoque SAFT-VR Mie (3) empleando los términos de perturbación de Barker y Henderson en la energía libre de Helmholtz llevada a primer orden, segundo orden y tercer orden. Panel (a), diagrama de coexistencia temperatura-densidad. Panel (b), diagrama de presión de vapor. Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Lofti *et al.* [27] y la curva discontinua-punteada emplea la ecuación de estado de Johnson *et al.* [23].

En la Fig. 5.4 se muestran diagramas de coexistencia líquido-vapor para diferentes casos del potencial tipo Mie comparando con datos de simulación molecular. En la Fig. 5.4a se muestra el ELV en la proyección temperatura-densidad para potenciales Mie de la forma $(n,6)$. Se presenta una comparación entre datos de simulación y la teoría SAFT-VR Mie (3). Se varía el exponente repulsivo del potencial para observar el comportamiento al disminuir la interacción, la teoría SAFT-VR Mie (2) proporciona una excelente descripción de la curva de coexistencia del fluido Mie (10, 6), una descripción buena para el Mie (12, 6), pero poca concordancia para los potenciales más suaves como el (8, 6), especialmente en la fase líquida. Es importante señalar esta teoría no se puede aplicar a potenciales con valores de alcance mayores a 12. Observando la teoría SAFT-VR Mie (3) proporciona una concordancia muy

satisfactoria para los diferentes exponentes repulsivos, así como una excelente descripción del ELV cerca de la región crítica. La teoría permite una descripción precisa de potenciales repulsivos grandes como el fluido Mie (36, 6) donde la región crítica se presenta a temperaturas muy bajas, sin embargo, hay un ligero deterioro de la teoría para potenciales suaves como el potencial Mie (8, 6).

En la Fig. 5.4b se consideran potenciales de Mie de la forma $(2m, m)$, se consideran cuatro potenciales de Mie diferentes (con $m = 6, 7, 9$ y 12) se puede ver que la teoría SAFT-VR Mie (3) proporciona una descripción precisa de las densidades de coexistencia y se puede aplicar simultáneamente a valores grandes de los exponentes repulsivo y atractivo. En la Fig. 5.4c se muestra la presión de vapor para diferentes formas de interacciones repulsivas, es decir, la forma del potencial Mie se presenta como $(n, 6)$. Comparamos los datos de simulación molecular disponibles con la presión de vapor utilizando la teoría SAFT-VR Mie (3) y (2). Se encuentra excelente concordancia en cada caso con un ligero error en la teoría SAFT-VR Mie (2) para el potencial de Mie (10, 6). A partir de este análisis, es claramente evidente que la expansión a tercer orden mejora en gran medida la precisión de la descripción de los resultados de la simulación molecular particularmente en la región crítica. El término de tercer orden es útil para permitir capturar correctamente las propiedades de potenciales de rango corto alcance (es decir, con valores grandes del exponente repulsivo) para los cuales la temperatura crítica reducida se encuentra por debajo del valor de 1.

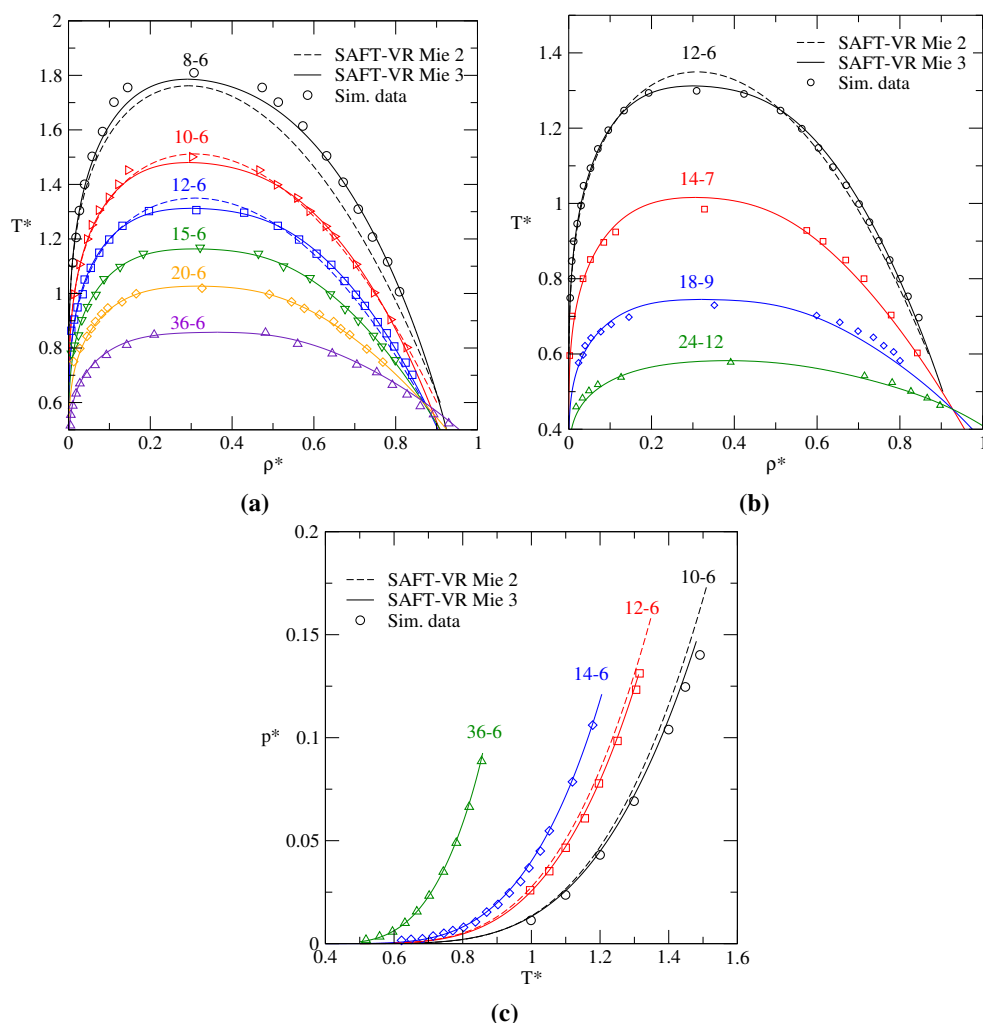


Fig. 5.4: Diagramas de coexistencia líquido-vapor para diferentes casos del potencial tipo Mie. Panel (a), diagrama de coexistencia temperatura-densidad para los potenciales (8, 6), (10, 6), (12, 6), (15, 6), (20, 6), (36, 6). Panel (b), diagrama de coexistencia temperatura-densidad para los potenciales (12, 6), (14, 7), (18, 9), (24, 12). Panel (c), diagrama de presión de vapor. Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Lofti *et al.* [27], Okumura & Yonezawa [28], Orea *et al.* [20] y Potoff & Bernard-Brunel [29].

Se muestran isothermas de presión-densidad en la Fig. 5.5 para fluidos Mie de la forma (32, 6) y (24, 12), comparando la teoría SAFT-VR Mie (3) con datos de simulación de Monte Carlo, como se puede ver en la figura, la teoría proporciona una excelente descripción de los datos de simulación en todos los casos. En general, se ha demostrado la solidez de la teoría al describir con precisión las propiedades termodinámicas de los fluidos monoméricos de Mie y la capacidad para describir el comportamiento al cambiar la el exponente repulsivo y atractivo del potencial.

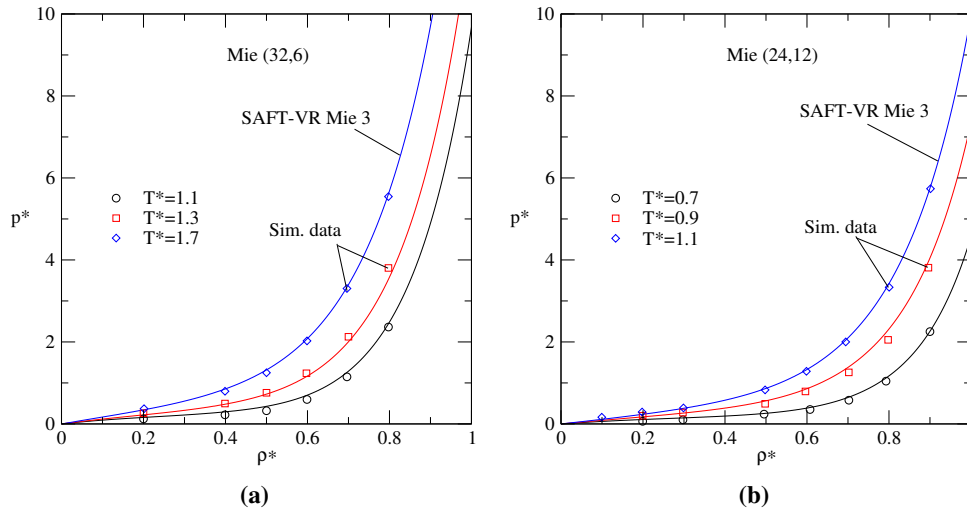


Fig. 5.5: Isothermas de presión-densidad a distintas temperaturas supercríticas. Panel (a), para potencial Mie (32, 6) a temperaturas $T^* = 1.1, 1.3$ y 1.7 . Panel (b), para potencial Mie (24, 12) a temperaturas $T^* = 0.7, 0.9$ y 1.1 . Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Orea *et al.* [20].

En la Fig. 5.6 se muestra la función de distribución radial (FDR) en función de la densidad y temperatura para el potencial de Lennard-Jones y Mie (30, 6). Los valores resultantes de $g^M(\sigma)$ para un potencial Lennard-Jones (12, 6) se muestra en la Fig. 5.6a en función de la densidad a temperatura reducida $T^* = 1$, haciendo una comparación con los datos de simulación obtenidos de Johnson *et al.* [21]. Para comprender mejor la influencia de truncar la expansión de la serie, también se muestran los valores resultantes obtenidos con las expansiones de perturbación a primer y orden cero. Se considera que la introducción de un término de segundo orden mejora la precisión de la FDR a bajas temperaturas. En la Fig. 5.6b se muestra la FDR en función de la temperatura a una densidad reducida $\rho^* = 0.15$, haciendo una comparación con la FDR truncada a orden cero, primer orden y segundo orden. Se observa que la FDR presentada en la teoría SAFT-VR Mie (3) da muy bien en comparación con los datos de simulación. En la Fig. 5.6b se muestra la FDR para potencial Mie (12, 6) y (30, 6), para observar el comportamiento de la FDR que se tiene al interactuar con un potencial al tener diferentes valores en el calor de alcance repulsivo. Para ambos casos la Ec. 5.36 utilizada concuerda bien.

Para evaluar aún más la precisión de la FDR, en la Fig. 5.7 se puede ver que la Ec. 5.36 truncada a segundo orden da mucho mejor con los datos de simulación que las demás aproximaciones. Se observa describe muy bien para temperaturas altas; esto se debe al uso del valor de contacto correcto, σ en el término de orden cero en lugar del diámetro

σ_{BH} empleado anteriormente en la teoría de SAFT-VR Mie (2). En general, la formulación propuesta aquí es precisa en toda la región del fluido, un aspecto clave es que la expresión presentada para el valor de contacto de la FDR es genérica y aplicable para cualquier valor de los exponentes repulsivo y atractivo del potencial de Mie a diferencia de la correlación de Johnson *et al.* [21] que es apropiado solo para fluidos tipo Lennard-Jones.

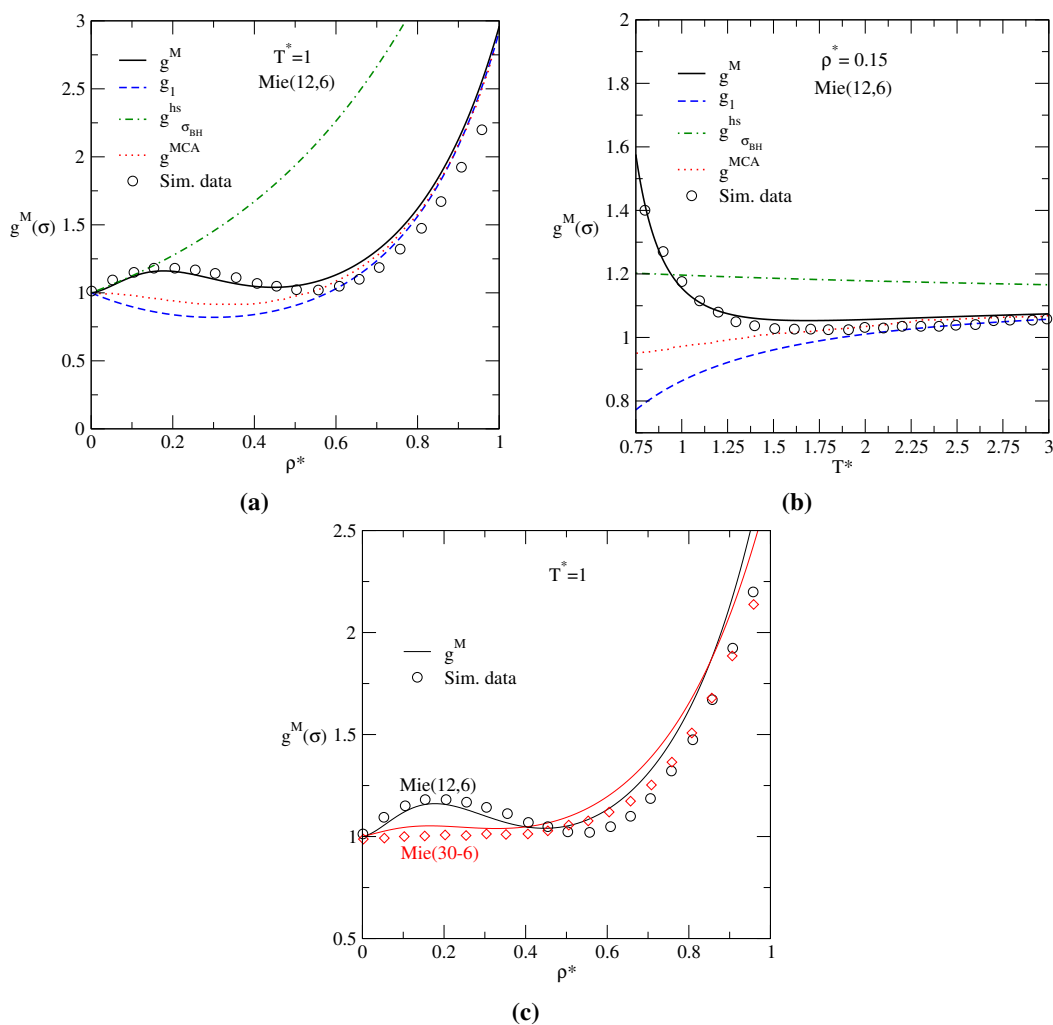


Fig. 5.6: Dependencia de la densidad y la temperatura de la función de distribución radial en el valor de contacto. Panel (a), para potencial Lennard-Jones (12, 6) con $T^* = 1$. Panel (b), para potencial Lennard-Jones (12, 6) con $\rho^* = 0.15$. Panel (c), para potencial Lennard-Jones (12, 6) y Mie (30, 6) con $T^* = 1$. Las curvas corresponden a cálculos utilizando la Ec. 5.36 con diferentes truncamientos en la serie: orden cero (discontinua-punteada), primer orden (discontinua), expansión de segundo orden (continua) y MCA obtenida de la Ref. [14] (punteada). Los símbolos representan datos de simulación de Johnson *et al.* [21].

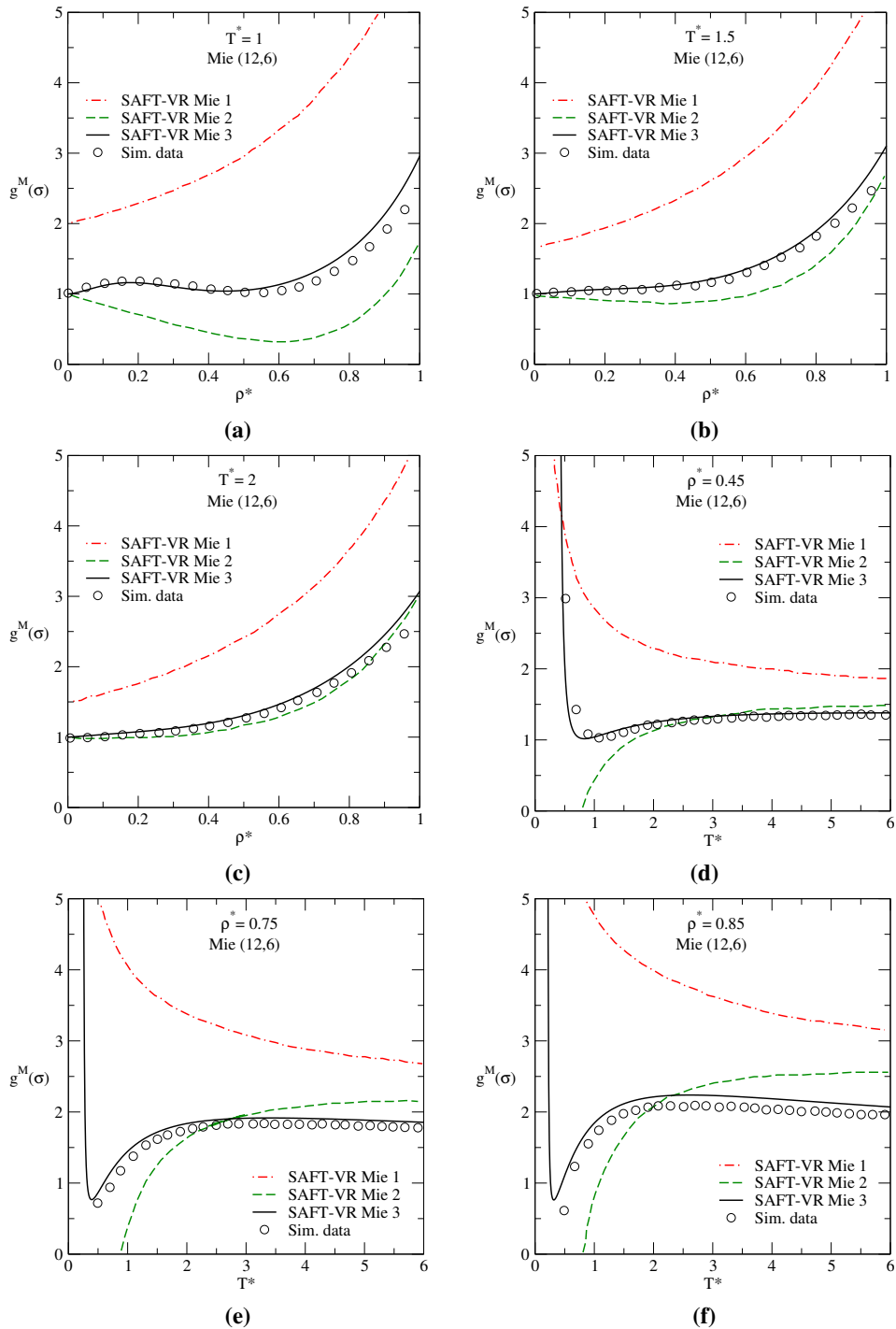


Fig. 5.7: Dependencia de la densidad y la temperatura de la función de distribución radial en el valor de contacto para un potencial Lennard-Jones (12, 6). Panel (a)-(c), para temperaturas reducidas con $T^* = 1, 2, 0.75$ respectivamente. Panel (d)-(f), para densidades reducidas con $\rho^* = 1.5, 0.45, 0.85$ respectivamente. La curva discontinua representa el enfoque SAFT-VR Mie (2), la punteada-discontinua corresponde a la teoría SAFT-VR Mie (1) y la curva continua la teoría SAFT-VR Mie (3). Los símbolos representan datos de simulación de Johnson *et al.* [21].

En la Fig. 5.8 se presentan los diagramas de ELV para moléculas cadena interactuando con un potencial Lennard-Jones. Se muestra la teoría SAFT-VR Mie (1), (2), (3) y la ecuación de estado de Johnson *et al.*, se presentan resultados para cadenas con $m_s = 2, 4, 8$. En la Fig. 5.8a se muestra la coexistencia líquido-vapor en la proyección temperatura-densidad. En la figura se observan las discrepancias con los enfoques anteriores, es decir, SAFT-VR Mie (1) y (2). Esta es una comparación importante ya que las ecuaciones de estado difieren principalmente en el truncamiento de la teoría de perturbación y la expresión utilizada para el FDR para describir la contribución cadena de la energía libre de Helmholtz. Por el contrario, la ecuación de Johnson *et al.* implica una correlación empírica de la ecuación de estado y el valor de contacto de la FDR obtenida a partir de datos de simulación y como consecuencia, representa una mejor descripción. La teoría SAFT-VR Mie (3) se deriva con un término de cadena utilizando un FDR truncando hasta segundo orden, por lo tanto, se espera que proporcione una mejora notable en el término cadena. En la Fig. 5.8a se muestra la presión de vapor para las diferentes teorías presentadas en este trabajo, mostrando una mejora considerable con la teoría SAFT-VR Mie (3). Se compara con datos de simulación teniendo buena concordancia con la ecuación de estado de Johnson *et al.* y la teoría SAFT-VR Mie (3).

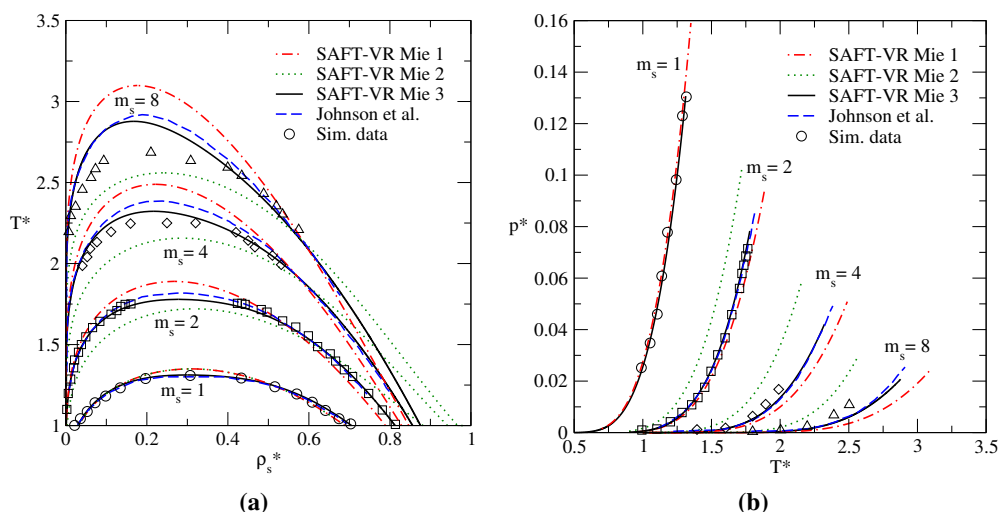


Fig. 5.8: Diagramas de coexistencia líquido-vapor para moléculas cadena formadas a partir de m_s segmentos para potencial tipo Lennard-Jones. Panel (a), diagrama de coexistencia temperatura-densidad. Panel (b), diagrama de presión de vapor. La descripción muestra la teoría SAFT-VR Mie (3) (curva continua), SAFT-VR Mie (2) (curva punteada), SAFT-VR Mie (1) (curva discontinua-punteada), la ecuación de estado de Johnson *et al.* [23] (curva discontinua). Los símbolos representan datos de simulación molecular para $m_s = 1$ (Lofti *et al.* [27]), $m_s = 2$ (Vega *et al.* [30]), $m_s = 4$ (Escobedo *et al.* [22]) y $m_s = 8$ (MacDowell & Blas [31]).

Se presentan diagramas de coexistencia líquido-vapor para cadenas largas, es decir, $m_s = 20, 50, 100$ en la Fig. 5.9. Se muestran comparaciones con la ecuación de estado de Johnson *et al.* y la teoría SAFT-VR Mie (3). Como puede observarse ambas proporcionan descripciones satisfactorias, las diferencias son evidentes cerca de la región crítica donde se observa una predicción ligeramente sobreestimada en la temperatura crítica con el enfoque SAFT-VR Mie (3), junto con una diferencia en la presión de vapor a medida que aumenta la longitud de la cadena. Se obtiene buena concordancia con simulación molecular para cadenas de hasta 8 segmentos mientras que la descripción se vuelve ligeramente menos precisa para cadenas muy largas de hasta 100 segmentos.

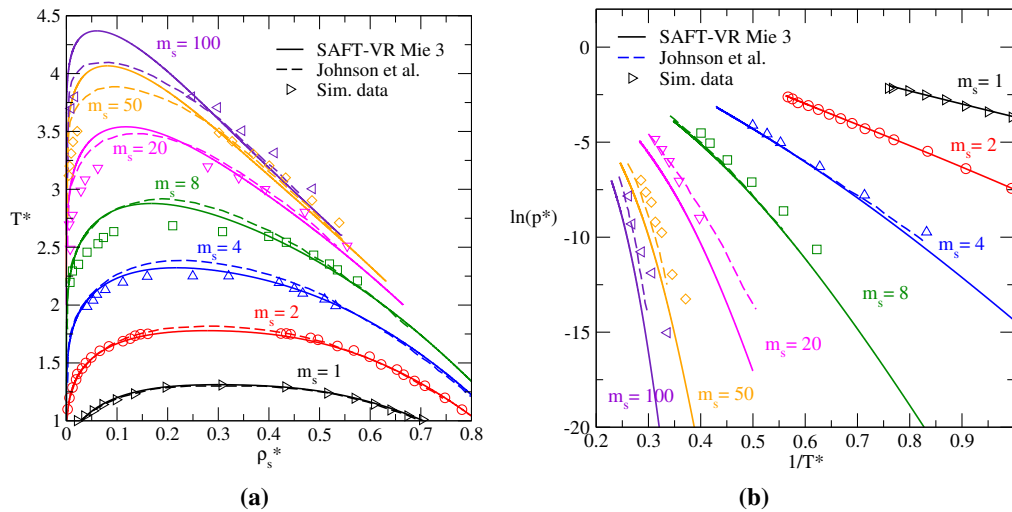


Fig. 5.9: Diagramas de coexistencia líquido-vapor para moléculas cadena formadas a partir de m_s segmentos para potencial Lennard-Jones. Panel (a), proyección temperatura-densidad. Panel (b), representación de Clausius-Clapeyron de la presión de vapor en la proyección $\ln(p^*)$ vs. $1/T^*$. La descripción muestra la teoría SAFT-VR Mie (3) (curva continua) y se compara con la ecuación de estado de Johnson *et al.* [23] (curva discontinua). Los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Sheng *et al.*[32] para $m_s = 20, 50, 100$.

En la Fig. 5.10 se muestra una comparación de la descripción obtenida para el ELV de fluidos cadena interactuando a través de un potencial tipo Mie de la teoría SAFT-VR Mie (3) y los datos de simulación de Lafitte *et al.* [14]. Se tiene muy buena descripción en ambos casos del potencial, tanto para el potencial (22, 6) con tres moléculas ($m_s = 3$) como para el (16, 6) con seis moléculas ($m_s = 6$), un dato muy importante a recalcar es que al aumentar el término repulsivo del potencial Mie (es decir, se acorta el rango de interacción), la región crítica del ELV se encuentra a temperaturas reducidas más bajas, sin embargo, el enfoque utilizado muestra muy buena descripción en la utilización de un potencial de interacción con

valores grandes del exponente repulsivo, esto resulta muy útil para describir propiedades termodinámicas los n -alcanos.

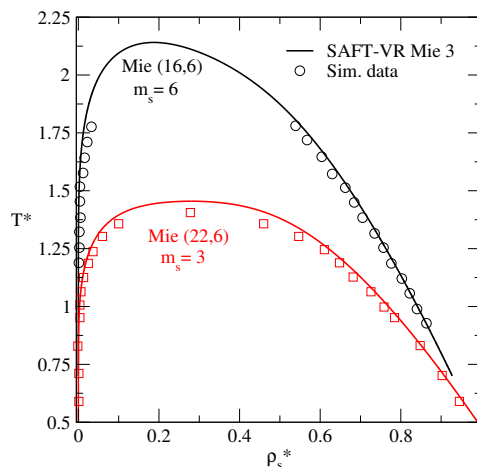


Fig. 5.10: Diagrama de coexistencia líquido-vapor para moléculas cadena formada a partir de m_s segmentos para fluidos Mie (16, 6) y (22, 6). El diagrama muestra la teoría SAFT-VR Mie (3) (curva continua) y los símbolos son datos de simulación obtenidos de Lafitte *et al.* [14].

En la Fig. 5.11 se muestran las densidades de coexistencia líquido-vapor para un potencial Lennard-Jones con un sitio de asociación para dos valores diferentes de la energía ϵ_{as} , se muestran dos diferentes FDR utilizadas en la Ec. 4.28, la línea discontinua presenta la FDR propuesta en la teoría SAFT-VR Mie (2) con la Ec. 4.22, la línea continua se obtiene a partir de la FDR de esfera dura de la Ec. 5.20, se puede observar que para sistemas con asociación la descripción resulta tener mejor precisión utilizando la función de distribución radial del sistema de referencia, que la propuesta por Lafitte *et al.* [38].

Como se puede observar en estas figuras, las descripciones de las diversas propiedades termodinámicas proporcionadas con esta teoría son excelentes, previamente en el capítulo 4, se incluyeron parámetros moleculares para los n -alcanos y n -alcoholes donde los diagramas de ELV proporcionan una buena predicción a excepción de la región crítica. Los parámetros intermoleculares de Mie para n -alcanos con el enfoque SAFT-VR Mie (3) se informan en la Tabla 5.2. En el caso de la serie de n -alcanos, se tienen valores diferentes para el exponente repulsivo n que los encontrados con la teoría SAFT-VR Mie (2). Los valores de alcance del potencial Mie (n, m) son estimados a partir de los equilibrios líquido-vapor de datos experimentales, el valor de m_s denota el número de segmentos Mie que forman las cadenas, σ caracteriza el diámetro del segmento, ϵ la energía de interacción, m y n los exponentes de repulsión y atracción.

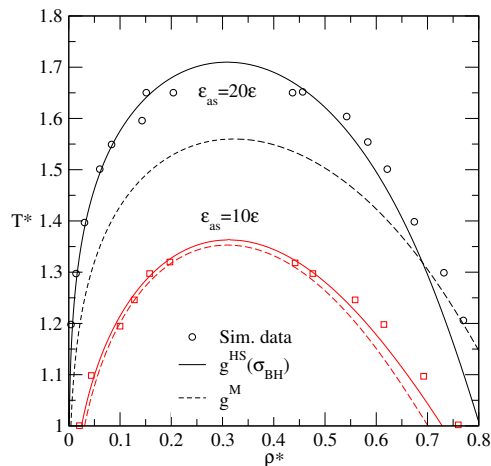


Fig. 5.11: Diagrama de coexistencia líquido-vapor para un potencial tipo Lennard-Jones empleando asociación de un sitio. Los sitios tienen una distancia $r_d = 0.4\sigma$ y $r_c = 0.2\sigma$. La curva discontinua representa la FDR presentada la teoría SAFT-VR Mie (2) y la curva continua emplea la FDR de esfera dura evaluada en σ_{BH} , los símbolos representan datos de simulación molecular obtenidos de Lafitte *et al.* [14].

Substancia	Parámetros moleculares			
	m_s	$\sigma(\text{Å})$	$(\epsilon/k)(\text{K})$	n
CH ₄	1.0000	3.7366	151.45	12.319
C ₂ H ₆	1.7230	3.4763	164.27	10.121
C ₃ H ₈	1.8068	3.7943	221.96	12.106
C ₄ H ₁₀	1.6791	4.2476	306.52	15.453
C ₅ H ₁₂	1.8594	4.3759	336.74	16.438
C ₆ H ₁₄	2.2549	4.2968	321.81	15.069
C ₇ H ₁₆	2.2413	4.5427	381.42	18.252
C ₈ H ₁₈	2.4777	4.5708	391.87	18.654
C ₉ H ₂₀	2.6665	4.6236	404.83	19.116
C ₁₀ H ₂₂	3.0058	4.5727	396.17	18.403
C ₁₂ H ₂₆	3.2483	4.7430	438.20	20.872
CO ₂	1.6936	3.0465	235.73	18.067

Table 5.2: Parámetros moleculares del enfoque SAFT-VR Mie (3) obtenidos de Dufal *et al.* [34] para modelos de potenciales intermoleculares de la forma $(n, 6)$ para los n -alcanos y CO₂.

En la Tabla 5.2 se presentan los parámetros moleculares usados para realizar el cálculo del equilibrio de fases de alcanos y dióxido de carbono. Este modelo nos permite tener en cuenta la interacción de la parte repulsiva del potencial mientras que el término atractivo es fijado en $m = 6$. La metodología comúnmente aplicada a la determinación de los parámetros moleculares de la teoría SAFT es estimarlos a partir de presiones de saturación experimentales P_{sat} y densidades ρ_{sat} , lo cual implica una minimización de una función objetivo la cual se puede consultar en la Ref. [14]. En el caso de la serie de n -alcanos, se encontraron valores diferentes para el exponente repulsivo n con la teoría SAFT-VR Mie (3) que los encontrados con la teoría SAFT-VR Mie (2).

Una ventaja clave de la formulación de la teoría a tercer orden en la expansión de la perturbación es la reducción significativa en la temperatura crítica. Esto se ilustra en la Fig. 5.12, donde se presentan diagramas del equilibrio líquido-vapor, presión de saturación y entalpía de vaporización para los n -alcanos desde el metano al decano. Se comparan datos experimentales y la teoría SAFT-VR Mie (3) utilizando los parámetros moleculares presentados en la Tabla 5.2. La nueva teoría también es significativamente más precisa a bajas temperaturas que la teoría SAFT-VR Mie (2).

El descripción de la teoría es muy buena en comparación con los datos experimentales presentados, en el diagrama temperatura-densidad presentado en la Fig. 5.12a la descripción en la región crítica es excelente, esta mejora puede atribuirse en gran parte a la elección del potencial utilizado para modelar el fluido de referencia, es decir, el potencial de Mie de núcleo suave. En la Fig. 5.12b los resultados obtenidos para la presión de saturación dan bien tanto para altas como bajas temperaturas. La calidad de la descripción de la entalpía de vaporización mostrada en la Fig. 5.12c es particularmente gratificante. La teoría SAFT-VR Mie (3) muestra una buena descripción en la región crítica permitiendo una aproximación en las densidades de saturación.

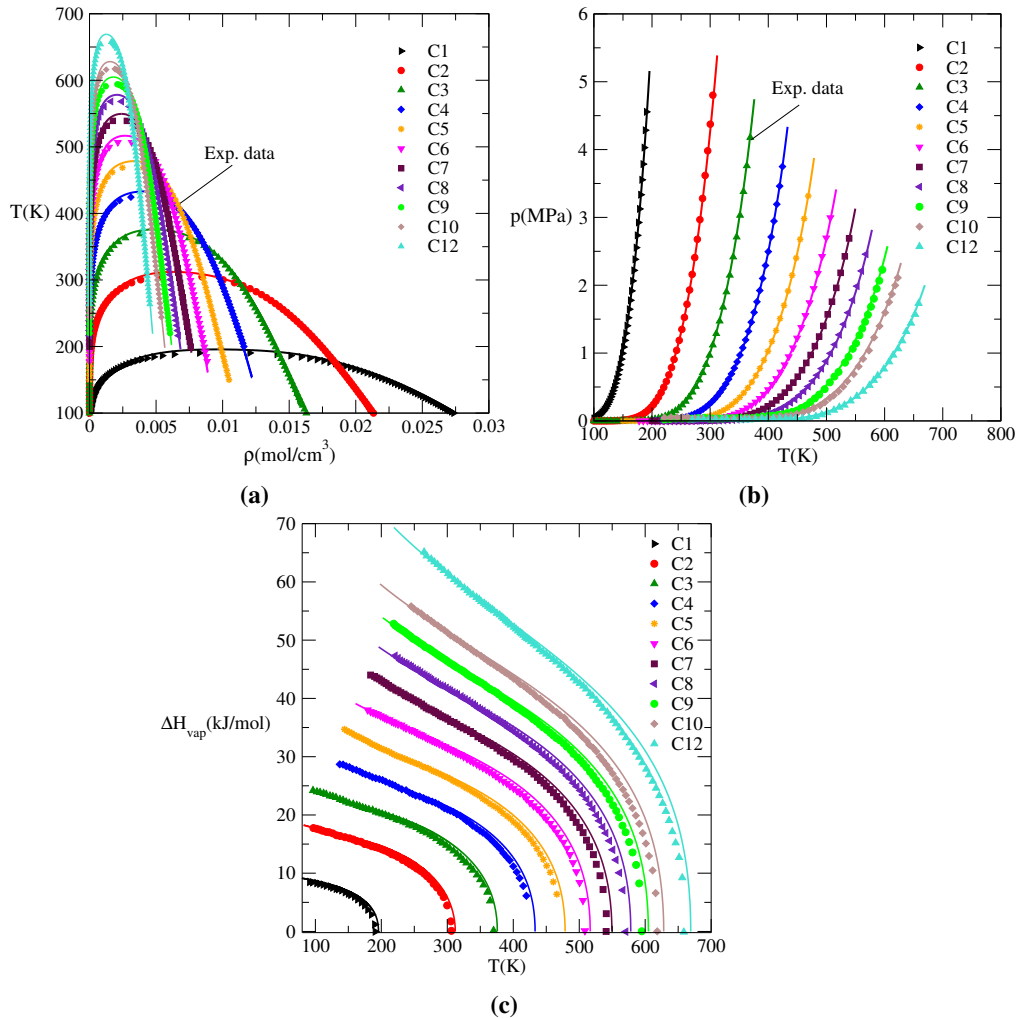


Fig. 5.12: Diagramas de equilibrio líquido-vapor utilizando la teoría SAFT-VR Mie (3) para los n -alcanos. Panel (a) proyección temperatura-densidad. Panel (b) isothermas de presión de saturación. Panel (c) curvas de entalpía de vaporación, ΔH_{vap} . Los símbolos representan datos experimentales obtenidos del NIST[33].

Para remarcar los buenos resultados que se obtienen utilizando la teoría SAFT-VR Mie (3) se realizan descripciones de las propiedades isobáricas del dióxido de carbono a presiones constantes en la Fig. 5.13. Las curvas se describen basados en un potencial Mie de la forma ($n, 6$) utilizando los parámetros moleculares presentados en la Tabla 5.2. Los parámetros para cada fluidos se estiman utilizando una función objetivo (que comprende la presión de vapor y la densidad de líquido saturado del dióxido de carbono). En la Fig. 5.13a se tiene el diagrama densidad-temperatura para altas presiones con $p = 10, 20, 30, 40$ y 50 MPa ($1 \text{ atm} = 0.101 \text{ Mpa}$). En la figura se observa que la curva densidad-temperatura tiene

una buena predicción comparada con los datos experimentales con las presiones que son significativamente altas. En la Fig. 5.13b se presentan curvas de la capacidad calorífica isobárica a las mismas presiones que la figura anterior. Como se puede observar a medida que la temperatura del dióxido de carbono va aumentando la capacidad calorífica isobárica se acerca más a la de un gas ideal. Esto se debe a que los gases reales que más se aproximan al comportamiento del gas ideal son los gases monoatómicos en condiciones de baja presión y alta temperatura. La teoría SAFT-VR Mie (3) presenta una buena descripción de esta propiedad termodinámica en comparación con los datos experimentales obtenidos del NIST [33].

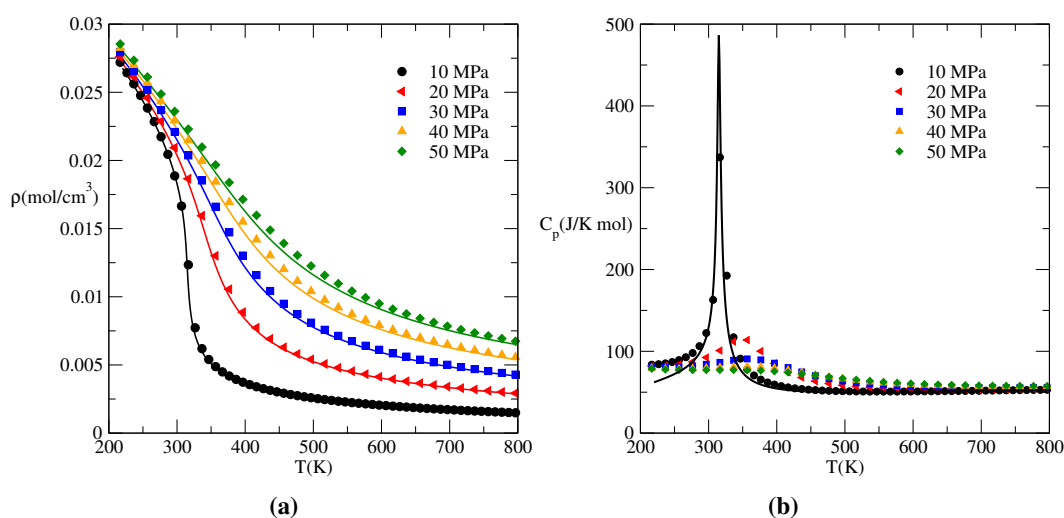


Fig. 5.13: Propiedades isobáricas para el dióxido de carbono utilizando la teoría SAFT-VR Mie (3) a presiones constantes con $p = 10, 20, 30, 40$ y 50 MPa. Panel (a) diagrama densidad-temperatura. Panel (b) capacidad calorífica isobárica. Los símbolos representan datos experimentales obtenidos del NIST [33].

5.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó la teoría SAFT-VR Mie (3) [14]. Tal como se describió en el capítulo se presentan varias modificaciones importantes con respecto a las versiones anteriores de la teoría SAFT-VR Mie tanto en la ecuación de estado como la función de distribución radial. Una característica clave de la teoría SAFT-VR Mie (3) es el uso de un tercer término de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson que permite reproducir con precisión el punto crítico para la familia de potenciales Mie. También se presenta una derivación más completa para el valor de contacto de la FDR, así como una expresión hasta

segundo orden. Se presentaron resultados de la teoría para el cálculo del equilibrio líquido-vapor en las proyecciones presión-temperatura, temperatura-densidad y las representaciones de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor, comparando con datos de simulación. Se encuentra una mejor descripción de la región crítica para diferentes combinaciones del potencial Mie. Finalmente, para el caso de fluidos puros, se realizó el cálculo del equilibrio de fases y propiedades termodinámicas para n -alcanos y CO_2 obteniendo una excelente concordancia entre la teoría y los datos experimentales.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de teorías estadísticas de fluidos asociantes de alcance variable con un potencial de interacción tipo Mie. El objetivo principal era determinar la capacidad de predicción que las teorías SAFT-VR Mie tienen para describir propiedades termodinámicas de sistemas reales. Hemos presentado y aplicado diferentes versiones del formalismo SAFT para la familia de potenciales Mie: la teoría SAFT-VR Mie (1) [19, 35], SAFT-VR Mie (2) [38] y SAFT-VR Mie (3) [14]. A continuación se describen las conclusiones obtenidas y perspectivas a futuro de cada uno de los capítulos de la tesis:

- **Capítulo 2:** *Equilibrio de fases y propiedades termodinámicas de fluidos puros.*

En este capítulo se realizó la descripción y clasificación teórica de los diagramas de fase para fluidos puros en las proyecciones presión-temperatura, temperatura-densidad y la representación de Clausius-Clapeyron. Finalmente, se discute de manera general las condiciones necesarias para resolver el equilibrio líquido-vapor de fluidos puros. Como trabajo futuro sería interesante realizar una descripción detallada ahora para componentes más complejos como mezclas binarias y mostrar estas mismas propiedades ahora para ellas, así como describir el comportamiento de los diferentes tipos de fases de mezclas.

- **Capítulo 3:** *Teoría estadística de fluidos monoméricos tipo Mie.*

En este capítulo se realizó el cálculo del equilibrio líquido-vapor de fluidos monoméricos, empleando la teoría SAFT-VR Mie propuesta por Gil-Villegas *et al.* [19]. Se obtuvieron gráficas del comportamiento del primer y segundo término de perturbación para potenciales Sutherland y Mie en función de la densidad, empleando distintos valores del alcance del potencial. Adicionalmente, se presentaron resultados

para los diagramas de fase en las proyecciones presión-temperatura y temperatura-densidad. Finalmente, se mostraron resultados de la teoría SAFT-VR Mie empleando la parametrización propuesta por Gil-Villegas *et al.* [19] y Lafitte *et al.* [14]. Ambas parametrizaciones funcionan muy bien para la predicción del equilibrio líquido-vapor de fluidos monoméricos al compararse con datos de simulación molecular.

- **Capítulo 4:** *Teoría estadística de fluidos asociantes. Presión y equilibrio de fases.*

En la descripción de los resultados se denomina SAFT-VR Mie (1) a la teoría propuesta por Davies *et al.* [35] y SAFT-VR Mie (2) a la teoría de Lafitte *et al.* [38].

En la Fig. 4.4 se muestran las curvas de coexistencia de líquido-vapor para cadenas con $m_s = 1, 2, 4$ y 8 , comparado con datos de simulación. En la Fig. 4.4a se muestra el equilibrio líquido-vapor en la proyección temperatura-densidad para distintas cadenas, interactuando en un potencial tipo Lennard-Jones (12,6). Se emplearon los enfoque SAFT-VR Mie (1) y (2) comparando las curvas obtenidas con datos de simulación Monte Carlo empleando el ensamble de Gibbs. Ambas teorías predicen muy bien para cadenas con $m_s = 1$, sin embargo a medida de que el número de segmentos de la cadena aumenta las curvas de ambas teorías no concuerdan bien con los datos de simulación. Los dos enfoques SAFT-VR Mie empleados difieren entre ellas, teniendo mejor predicción la teoría SAFT-VR Mie (1) dado que en las ecuaciones de estado analíticas es común sobrestimar el punto crítico. Otra extensión que se puede realizar es el ajuste de parámetros moleculares para fluidos complejos, tales como agua y dióxido de carbono.

- **Capítulo 5:** *Teoría estadística de fluidos asociantes. Propiedades termodinámicas.*

En este capítulo se presentó la teoría SAFT-VR Mie (3) [14]. Tal como se describió en el capítulo se presentan varias modificaciones importantes con respecto a las versiones anteriores de la teoría SAFT-VR Mie tanto en la ecuación de estado como la función de distribución radial. Una característica clave de la teoría SAFT-VR Mie (3) es el uso de un tercer término de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson que permite reproducir con precisión el punto crítico para la familia de potenciales Mie. También se presenta una derivación más completa para el valor de contacto de la FDR, así como una expresión hasta segundo orden. Se presentaron resultados de la teoría para el cálculo del equilibrio líquido-vapor en las proyecciones presión-temperatura, temperatura-densidad y las representaciones de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor, comparando con datos de simulación. Se encuentra una mejor descripción de la región crítica para diferentes combinaciones del potencial Mie. Finalmente, para el caso de fluidos puros, se realizó el cálculo del equilibrio de fases y propiedades

termodinámicas para n -alcanos y CO_2 obteniendo una excelente concordancia entre la teoría y los datos experimentales. Por último se propone extender el estudio para fluidos complejos, como biodiésel empleando la teoría SAFT-VR Mie (3).

Apéndice A

Expresiones de sistemas de puros

Para obtener el equilibrio liquido-vapor (VLE) se emplea el factor de compresibilidad isotérmica, es la razón del volumen de un gas con relación al volumen de un gas ideal a la misma temperatura y presión. Para un gas ideal, el factor de compresibilidad es $Z = 1$ por definición. Este factor de compresibilidad en la termodinámica clásica esta dado por:

$$Z = \frac{PV}{NkT}, \quad (\text{A.1})$$

y la relación termodinámica con la ecuación de estado en nuestra teoría es,

$$Z = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A}{NkT} \right)_{T,N}, \quad (\text{A.2})$$

El potencial químico dependiente de la contribución de esfera rígida A^{hs} viene dado por:

$$\frac{\mu_1}{kT} = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A^{\text{hs}}}{NkT} \right)_{T,N} + \frac{A^{\text{hs}}}{NkT}, \quad (\text{A.3})$$

la derivada de A^{hs} con respecto a la fracción de empaquetamiento η nos da:

$$\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A^{\text{hs}}}{NkT} \right)_{T,N} = 2\eta \frac{2 - \eta}{(1 - \eta)^3}. \quad (\text{A.4})$$

Para el primer termino de perturbación de Barker y Henderson de la energía libre de Helmholtz, A_1 , viene dado como,

$$\frac{\mu_1}{kT} = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_1}{NkT} \right)_{T,N} + \frac{A_1}{NkT}, \quad (\text{A.5})$$

desarrollando la derivada parcial del primer termino, para un potencial tipo Sutherland,

$$\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_1}{NkT} \right)_{T,N} = -4\eta \varepsilon \left(\frac{3}{\lambda - 3} \right) \left[g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}}) + \eta \left(\frac{\partial g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}} \right) \left(\frac{\partial \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta} \right) \right], \quad (\text{A.6})$$

donde $g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})$ es la función de distribución radial evaluada en el punto de contacto viene dada por la Eq. ???. La derivada está dada como,

$$\left(\frac{\partial g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}} \right) = \frac{5/2 - \eta_{\text{eff}}}{(1 - \eta_{\text{eff}})^4}, \quad (\text{A.7})$$

mientras que la derivada de la fracción de empaquetamiento efectiva de la Eq.3.34 es,

$$\left(\frac{\partial \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta} \right) = c_1 + 2C_2 \eta. \quad (\text{A.8})$$

Para el segundo termino de perturbación, A_2 , el potencial químico es,

$$\frac{\mu_2}{kT} = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_2}{NkT} \right)_{T,N} + \frac{A_2}{NkT}, \quad (\text{A.9})$$

sea $a_1 = A_1/NkT$ desarrollando la derivada parcial del primer termino, para un potencial tipo Sutherland,

$$\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_2}{NkT} \right)_{T,N} = \frac{1}{2} \varepsilon \eta \left[K^{\text{hs}} \eta \left(\frac{\partial^2 a_1(2\lambda)}{\partial \eta^2} \right) + K^{\text{hs}} \left(\frac{\partial a_1(2\lambda)}{\partial \eta} \right) + \eta \left(\frac{\partial a_1(2\lambda)}{\partial \eta} \right) \left(\frac{\partial K^{\text{hs}}}{\partial \eta} \right) \right], \quad (\text{A.10})$$

calculando la derivada de a_1 , se tiene que,

$$\left(\frac{\partial a_1(2\lambda)}{\partial \eta} \right) = -4\varepsilon \left(\frac{3}{2\lambda - 3} \right) \left[g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}}) + \eta \left(\frac{\partial g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}} \right) \left(\frac{\partial \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta} \right) \right], \quad (\text{A.11})$$

ahora la segunda derivada,

$$\left(\frac{\partial^2 a_1(2\lambda)}{\partial \eta^2} \right) = -4\varepsilon \left(\frac{3}{2\lambda - 3} \right) \left[2 \left(\frac{\partial g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}} \right) \left(\frac{\partial \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta} \right) + \eta \left(\frac{\partial^2 g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}^2} \right) \right], \quad (\text{A.12})$$

donde

$$\left(\frac{\partial^2 g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta^2} \right) = \left(\frac{\partial g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}} \right) \left(\frac{\partial^2 \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}^2} \right) \left(\frac{\partial \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta} \right)^2. \quad (\text{A.13})$$

La segunda derivada para la fracción de empaquetamiento efectiva esta dada por,

$$\left(\frac{\partial^2 \eta_{\text{eff}}}{\partial \eta^2}\right) = 2C_2, \quad (\text{A.14})$$

la segunda derivada de la función de distribución radial en el punto de contacto, es,

$$\left(\frac{\partial^2 g^{\text{hs}}(1, \eta_{\text{eff}})}{\partial \eta_{\text{eff}}^2}\right) = \frac{3(3 - \eta_{\text{eff}})}{(1 - \eta_{\text{eff}})^5}. \quad (\text{A.15})$$

La expresión de la derivada de la compresibilidad isotérmica de esfera rígida, K^{hs} , esta dado como,

$$\left(\frac{\partial K^{\text{hs}}}{\partial \eta}\right) = \frac{-4(1 - \eta)^3(2 + 5\eta + 2\eta^2)}{(1 + 2\eta)^4}. \quad (\text{A.16})$$

Referencias

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6), 1953.
- [2] J. B. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27(5), 1957.
- [3] L. S. Ornstein and F. Zernike. The influence of accidental deviations of density on the equation of state. *Proc. Akad. Sci.*, 19(2), 1914.
- [4] J. K. Percus and G. J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Phys. Rev.*, 110(1), 1958.
- [5] F. Lado. Perturbation correction to the radial distribution function. *Phys. Rev.*, 135(4A), 1964.
- [6] F. Lado. Integral equations for fluids of linear molecules: I. general formulation. *Mol. Phys.*, 47(2), 1982.
- [7] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. i. statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 35(1), 1984.
- [8] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. ii. thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.*, 35(1), 1984.
- [9] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iii. multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.*, 42(3), 1986.
- [10] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iv. equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.*, 42(3), 1986.
- [11] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz. Saft: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Ph. Equilibria*, 52, 1989.
- [12] W.G. Chapman. Prediction of the thermodynamic properties of associating lennard-jones fluids: Theory and simulation. *J. Chem. Phys.*, 93(6), 1990.
- [13] A. Malijevský and S. Labík. The bridge function for hard spheres. *Mol. Phys.*, 60(3), 1987.
- [14] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller, and G. Jackson. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *J. Chem. Phys.*, 139(15), 2013.

- [15] A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by monte carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61(4), 1987.
- [16] N. Ramrattan, C. Avendaño, E. Müller, and A. Galindo. A corresponding-states framework for the description of the mie family of intermolecular potentials. *Mol. Phys.*, 113(9-10), 2015.
- [17] A. Trokhymchuk and J. Alexandre. Computer simulations of liquid/vapor interface in lennard-jones fluids: Some questions and answers. *J. Chem. Phys.*, 111(47), 1999.
- [18] A. E. Nasrabad. Monte carlo simulations of thermodynamic and structural properties of mie (14,7). *J. Chem. Phys.*, 128(15), 2008.
- [19] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, and A. N. Burgess. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *J. Chem. Phys.*, 106(10), 1997.
- [20] P. Orea, Y. Reyes-Mercado, and Y. Duda. Some universal trends of the mie(n , m) fluid thermodynamics. *Phys. Lett.*, 2008.
- [21] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins. The lennard-jones equation of state revisited. *Mol. Phys.*, 78(3), 1993.
- [22] F. A. Escobedo and J. J. De Pablo. Simulation and prediction of vapour-liquid equilibria for chain molecules. *Mol. Phys.*, 87(2), 1996.
- [23] J. K. Johnson, E. A. Mueller, and K. E. Gubbins. Equation of state for lennard-jones chains. *J. Chem. Phys.*, 98(25), 1994.
- [24] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber, and M. O. McLinden. Thermophysical properties of fluid systems. *NIST Chemistry WebBook*, 1998.
- [25] T. E. Daubert and R. P. Danner. *Data compilation tables of properties of pure compounds*. (AIChE, New York,1985); (AIChE, New York,1986); (AIChE, New York,1989).
- [26] I. Cibulka. Saturated liquid densities of 1-alkanols from c1 to c10 and n-alkanes from c5 to c16: A critical evaluation of experimental data. *Fluid Ph. Equilibria*, 89(1), 1993.
- [27] A. Lotfi, J. Vrabec, and J. Fischer. Vapour liquid equilibria of the lennard-jones fluid from the npt plus test particle method. *Mol. Phys.*, 76(6), 1992.
- [28] H. Okumura and F. Yonezawa. Liquid–vapor coexistence curves of several interatomic model potentials. *J. Chem. Phys.*, 113(20), 2000.
- [29] J. J. Potoff and D. A. Bernard-Brunel. Mie potentials for phase equilibria calculations: Application to alkanes and perfluoroalkanes. *J. Phys. Chem. B*, 113(44), 2009.
- [30] C. Vega, C. McBride, E. de Miguel, F. J. Blas, and A. Galindo. The phase diagram of the two center lennard-jones model as obtained from computer simulation and wertheim’s thermodynamic perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 118(23), 2003.

-
- [31] L. G. MacDowell and F. J. Blas. Surface tension of fully flexible lennard-jones chains: Role of long-range corrections. *J. Chem. Phys.*, 131(7), 2009.
- [32] Y.-J. Sheng, A. Z. Panagiotopoulos, S. K. Kumar, and I. Szleifer. Monte carlo calculation of phase equilibria for a bead-spring polymeric model. *Macromolecules*, 27(2), 1994.
- [33] P. Linstrom and W. Mallard W. Thermophysical properties of fluid systems. *NIST Chemistry WebBook*, 2013.
- [34] S. Dufal, T. Lafitte, Amparo A. Galindo, G. Jackson, and A. J. Haslam. Developing intermolecular-potential models for use with the saft-vr mie equation of state. *AIChE Journal*, 61(9), 2015.
- [35] L. A. Davies, A. Gil-Villegas, and G. Jackson. Describing the properties of chain of segments interacting via soft-core potentials of variable range with the saft-vr approach. *Int. J. Thermophys*, 19(3), 1998.
- [36] F. J. Blas and L. F. Vega. Prediction of binary and ternary diagrams using the statistical associating fluid theory (saft) equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(2), 1998.
- [37] J. Gross and G. Sadowski. Application of the perturbed-chain saft equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(22), 2002.
- [38] T. Lafitte, D. Bessieres, M. M. Piñeiro, and Jean-Luc Daridon. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *J. Chem. Phys.*, 124(2), 2006.
- [39] R.H. Swendsen. *An Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2012.
- [40] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 51(2), 1969.
- [41] J. A. Barker and D. Henderson. What is “liquid”? understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys*, 48(4), 1976.
- [42] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential. *J. Chem. Phys.*, 47(8), 1967.
- [43] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids. ii. a successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.*, 47(11), 1967.
- [44] G. Jackson, W. G. Chapman, and K. E. Gubbins. Phase equilibria of associating fluids. *Mol. Phys.*, 65(1), 1988.
- [45] C. McCabe and G. Jackson. Saft-vr modelling of the phase equilibrium of long-chain n-alkanes. *Phys. Chem.*, 1(9), 1999.
- [46] T. Lafitte, M. M. Piñeiro, Jean-Luc Daridon, and D. Bessieres. A comprehensive description of chemical association effects on second derivative properties of alcohols through a saft-vr approach. *J. Chem. Phys.*, 111(13), 2007.

- [47] L. L. Lee. *Molecular thermodynamics of nonideal fluids*. Butterworth, Boston, 1988.
- [48] I. Nezbeda and G. A. Iglesias-Silva. Primitive model of water. *Mol. Phys.*, 69(4), 1990.
- [49] B. J. Zhang. Calculating thermodynamic properties from perturbation theory: I. an analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory. *Fluid Ph. Equilibria*, 154(1), 1999.