

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EL EQUILIBRO LÍQUIDO-VAPOR DEL TIOFENO: DESARROLLO
DEL POTENCIAL MOLECULAR Y SIMULACIÓN DE LA INTERFASE**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PRESENTA**

FRANCISCO MANUEL JUÁREZ GUERRA

ASESOR: DR. JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS

MARZO DE 2006

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN LA DIVISIÓN DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO.

BAJO LA DIRECCIÓN Y ASESORÍA DE:

DR. JOSÉ LUIS RIVERA ROJAS

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer con todo mi ser a mis padres Liduvina Guerra Vázquez y Víctor Manuel Juárez Alcaraz por su apoyo incondicional y constante en todos los aspectos de mi vida, por todo el amor y la confianza que siempre me han demostrado. Realmente me siento muy orgulloso de ustedes y mi gratitud es infinita.

También agradezco el apoyo de los demás miembros de mi familia, gracias por su cariño. Ha sido maravilloso e inesperado que seas mi hermana Claudia. Gracias por tu confianza Lalo. Raúl te agradezco todo el apoyo y la bienvenida que me diste al iniciar mis estudios.

Esta tesis no se hubiera podido realizar sin el apoyo, asesoría y paciencia de mi asesor, el Dr. José Luis Rivera Rojas. Le agradezco la ayuda que me brindó y por el nuevo panorama de la ciencia que vislumbro gracias a este trabajo.

Quiero hacer un reconocimiento a mis amigos por todos los momentos compartidos, por las experiencias que compartimos durante un fragmento de nuestras vidas. En algunos casos desde hace mucho tiempo y en otros apenas hace un instante.

De los tiempos prehistóricos mis amigos: Brenda M. Hernández, Rosalía Ruiz, Angélica, Jaime A. Molina, Ramón Joaquín y David Mejía. Guardo excelentes recuerdos de todos ustedes.

En el transcurso de la carrera tuve la fortuna de conocer a personas con las que viví estudios y muchas veces angustia, entre ellos mis amigos: Maribel Navarrete, Mónica Pérez, Omar Gutierrez, David Torres, Miguel Ángel Reyes, Lizbeth Cortés, Rubí Ledesma, Laura Cortés, Erika Cabrera, Mayeli Álvarez, Oliver Muñoz y Carlos “el jefe”.

A un par de hermanas que siempre me han demostrado su amistad: R. Linda Salgado y Berenice Salgado. Por las emociones y risas que hemos experimentado juntos y por la nieve que una vez me pidieron al unísono, a lo cual desde luego, no me pude negar.

En el primer año del siglo XXI tuve la fortuna de conocer un par de amigos con los que comparto el oscuro pasado de haber sido un firme creyente en el fenómeno OVNI y demás mentiras falaces. Brenda Arias y Daniel Tafoya. Afortunadamente, ahora nos une el amor por la ciencia y su divulgación.

Incluso hay amigos que a pesar de conocer hace muy poco tiempo me han dado la oportunidad de compartir gustos, aficiones y el interés por la cultura en todas sus manifestaciones, deseo mantenerlos como amigos durante toda mi vida. El colectivo Saudade: Erika Torreblanca, Rosalba Ceja, Edgar de la Vega, Adrián Orozco, César Lázaro y Edgardo Leija.

**Con amor, agradecimiento y admiración
a mis padres: Liduvina y Víctor.
A quienes debo todo.**

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	9
RESUMEN	11
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Combustibles fósiles y medio ambiente	12
1.2. Constituyentes indeseables del petróleo	13
1.3. Emisiones contaminantes	15
1.4. Lluvia ácida	16
1.5. Desulfuración del petróleo	20
1.6. Compuestos heterocíclicos	26
1.6.1. El tiofeno	27
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	30
CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES	31
3.1. Equilibrio de fases	31
3.1.1. Regla de las fases	32
3.1.2. Propiedades volumétricas	33
3.2. Ecuaciones de estado	35
3.2.1. Ecuaciones Viriales	35
3.2.2. Ecuaciones cúbicas	38
3.3. Simulación molecular	45
3.3.1. Bases mecano-cuánticas y mecano-estadísticas	45
3.3.2. Química computacional	48

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN	52
4.1. Dinámica molecular (MD)	52
4.1.1. Condiciones periódicas	54
4.1.2. Algoritmo de Verlet	55
4.1.3. Propiedades termodinámicas	57
4.1.3.1. Temperatura	58
4.1.3.2. Presión	59
4.1.3.3. Equilibrio líquido-vapor	62
4.1.4. Potenciales de interacción	64
4.1.4.1. Potenciales intermoleculares	67
4.1.4.1.1. Potencial de Lennard-Jones	68
4.1.4.1.2. Interacciones 1-5	70
4.1.4.1.3. Potenciales truncados	70
4.1.4.2. Potenciales intramoleculares	72
4.1.4.2.1. Distancias de enlace	72
4.1.4.2.2. Ángulos de enlace	74
4.1.4.2.3. Ángulos de torsión (diedros)	76
4.2. Desarrollo del potencial molecular del tiofeno	79
4.3. Detalles de la simulación del tiofeno	90
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	93
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	103
BIBLIOGRAFÍA	105
ANEXO A. GLOSARIO DE TÉRMINOS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales compuestos sulfurados presentes en el petróleo	14
Figura 2. Principales reacciones químicas donde se forman los precursores de la lluvia ácida y los efectos de ésta en el medio ambiente	17
Figura 3. Daños a causa de la lluvia ácida y contaminantes industriales en la atmósfera, los bosques, los lagos y el suelo a través de la deposición ácida	19
Figura 4. Diagrama Presión -Temperatura par un sustancia pura	34
Figura 5. Un sistema finito bajo condiciones periódicas	54
Figura 6. Modelo de la coexistencia de equilibrio de fases líquido – vapor y la variación de la densidad a lo largo de celda de simulación	63
Figura 7. Interacciones del modelo átomo – átomo para moléculas triatómicas	66
Figura 8. Interacciones 1 – 5 para sitios alejados más de tres enlaces dentro de una molécula	70
Figura 9. Modelo de la vibración de un enlace	72
Figura 10. Modelo para la vibración del ángulo de valencia	74
Figura 11. Modelo para la rotación del ángulo diedro	76
Figura 12. Toma instantánea de la molécula del tiofeno	80

- Figura 13.** Curva de la energía potencial del tiofeno como una función de la distancia del enlace S – C₁ 81
- Figura 14.** Curva de la energía potencial del tiofeno como una función del ángulo de valencia S – C₁ – C₂ 83
- Figura 15.** Curva de la energía potencial del tiofeno como una función del ángulo diedro H₂ – C₂ – C₁ – S 84
- Figura 16.** Cargas puntuales del tiofeno a partir de MSK como una función de a) la distancia del enlace S – C₁, b) el ángulo de valencia S – C₁ – C₂ y c) el ángulo diedro H₂ – C₂ – C₁ – S 89
- Figura 17.** Perfiles de densidad del tiofeno como una función de la posición en la celda de simulación usando a) cargas puntuales Mulliken y b) cargas puntuales MSK 94
- Figura 18.** Diagrama de Temperatura – Densidad del vapor para el tiofeno 97
- Figura 19.** Diagrama de Temperatura – Densidad del líquido para el tiofeno 98
- Figura 20.** La presión de vapor como una función de la temperatura para el tiofeno 100
- Figura 21.** La tensión superficial como una función de la temperatura para el tiofeno 102

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Efectos tóxicos del SO ₂ en la salud humana	20
Tabla II. Regulaciones actuales de la US EPA para el contenido de azufre en combustibles diesel y turbosina.	22
Tabla III. Características de los ensambles en Dinámica Molecular	55
Tabla IV. Valores de equilibrio computados a partir de cálculos de DFT y los valores mejor ajustados para los parámetros K _{BD} , K _{VA} y K _{DA} de las ecuaciones (4.54), (4.58) y (4.67)	85
Tabla V. Cargas puntuales computadas a partir de cálculos de DFT y los análisis de población de Mulliken [47] y MSK [48]	88
Tabla VI. Densidades experimentales de líquido para el tiofeno	95
Tabla VII. Resultados de la simulación para el tiofeno. Densidades ajustadas de líquido ρ_L y del vapor ρ_V , usando cargas Mulliken [47] y MSK [48]	95
Tabla VIII. Resultados de la simulación para el tiofeno puro usando cargas MSK. Grosor interfacial promedio t , presión de vapor P_v y la tensión superficial γ_{SIM} obtenidos durante la simulación, la corrección de amplio rango γ_{LRC} y el valor total γ_{TOT}	99

Toda nuestra ciencia, comparada con la realidad, es primitiva e infantil.

Y, sin embargo, es lo máspreciado que tenemos.

Albert Einstein

*En estos días tan peligrosos, no debe permitirse que
ande suelto el hombre que ha dejado de aprender.*

M.M.Coady

(ca. 1870)

No hay que temer a nada en la vida. Sólo hay que entenderlo.

Marie Curie

*Los ingenieros químicos no son gente dulce y amable:
Les gustan las altas temperaturas y las altas presiones.*

Steve LeBlanc

RESUMEN

La presente investigación nace a partir de la importancia de la reducción de compuestos sulfurados (también llamados azufrados) como el tiofeno, presentes en el petróleo. Debido a los procesos reactivos atmosféricos, el azufre liberado en la quema de combustibles ocasiona gran daño a nuestro planeta y a nosotros mismos. Surge entonces la necesidad de desarrollar nuevos y más eficientes procesos de desulfuración, como una alternativa a los métodos actuales; tales como la hidrosulfuración. Estos procesos son una parte importante del proceso de refinación, no solo por los daños ocasionados a la biosfera cuando los compuestos azufrados son quemados sino por las normas de seguridad y límites permisibles cada vez más estrictos tanto a nivel nacional como internacional.

Simulaciones de dinámica molecular de la coexistencia líquido-vapor de tiofeno puro han sido realizadas a fin de estudiar las propiedades interfaciales y volumétricas de esta molécula. Las simulaciones fueron llevadas a cabo usando un nuevo potencial molecular desarrollado en este trabajo, dicho potencial es el resultado de cálculos usando la teoría de funcionales de la densidad para interacciones intramoleculares e intermoleculares (electrostáticas) así como parámetros para las interacciones del tipo Van der Waals de un Potencial Molecular Generalizado.

Las interfases líquido-vapor fueron simuladas a temperaturas entre 300 y 500 K, mientras que las propiedades interfaciales como la tensión y el grosor de la interfase fueron obtenidas de éstas simulaciones. Las densidades del líquido saturado, así como las densidades y presiones de la fase vapor también fueron calculadas. Todas las propiedades fueron comparadas con los datos experimentales disponibles. Las densidades de saturación también fueron calculadas con la ecuación de estado de Peng-Robinson y se compararon con los resultados de simulación y los experimentales.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El aspecto más triste de la vida actual es que la ciencia gana en conocimiento más rápidamente que la sociedad en sabiduría.

Isaac Asimov

1.1. Combustibles fósiles y medio ambiente

A pesar de la existencia de fuentes alternas de energía como la solar, eólica, fisión nuclear, maremotriz, geotérmica, biomasa y celdas de combustible de hidrógeno; aún falta mucho desarrollo e investigación para que dichas energías alternativas (excepto la fisión nuclear) puedan competir con el uso de combustibles fósiles como el gas natural y el petróleo principalmente. Dichos combustibles son llamados fósiles porque la teoría más aceptada acerca de su formación implica que provienen de la descomposición de restos fósiles de plantas y animales acumulados en el fondo de lagunas y en el curso inferior de ríos ^[1]. En el caso específico del petróleo esta materia orgánica se cubrió paulatinamente con capas cada vez más gruesas de sedimentos, bajo las cuales, en determinadas condiciones de temperatura y presión a través de millones de años se transformaron en petróleo el cuál es una mezcla en la que coexisten en fases sólida, líquida y gas, compuestos denominados hidrocarburos, constituidos por átomos de carbono e hidrogeno y pequeñas proporciones de heterocompuestos con presencia de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales tales como hierro, cromo, níquel y vanadio cuya mezcla constituye el petróleo crudo, ocurriendo en forma natural en depósitos de roca sedimentaria. Su color varía entre ámbar y negro. La palabra petróleo significa aceite de piedra ^[2]. La humanidad ahora se aprovecha del uso de estos combustibles fósiles para mantener su sociedad industrial y tecnológica.

La importancia del petróleo es indudable y patente, la vida sin él no podría ser como la conocemos. Del crudo obtenemos gasolina y diesel para nuestros autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. La demanda de combustibles para el sector de transporte

ha ido incrementándose en la mayoría de los países durante las últimas tres décadas. El consumo total a nivel mundial de petróleo se incrementó de 49.42 millones de barriles por día (mbpd) en 1971 a 77.12 mbpd en 2001, representando un incremento de 56 %^[3]. Lo usamos para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas y diversos lubricantes para maquinaria y vehículos. La industria petroquímica usa productos derivados de él para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos. El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de las industrias mencionadas^[2].

Sin embargo, todo este desarrollo no ha sido gratis y actualmente la humanidad enfrenta serios problemas ambientales que afectan a todo el planeta. Los problemas ecológicos y de contaminación no conocen fronteras, no respetan límites sociales; graves problemas de orden planetario como el calentamiento global o el agujero en la capa de ozono son debidos principalmente a la actividad humana industrial. Hubo un tiempo preindustrial en que la biosfera se regulaba a si misma, tenía el tiempo suficiente y cambios no drásticos; en cambio en la actualidad el poder tecnológico del hombre es capaz de provocar grandes cambios en el planeta, cambios que si no son controlados o revertidos pueden ser fatales para su supervivencia.

1.2. Constituyentes indeseables del petróleo

El azufre es un producto que se encuentra en abundancia en el petróleo crudo y en el gas natural, en la forma de sus principales derivados como el ácido sulfhídrico y los mercaptanos; además en compuestos aromáticos como el tiofeno y sus derivados. Estos derivados del azufre se encuentran presentes en todas las fracciones de destilación del crudo^[1].

En México el 59 % del petróleo producido es de tipo Maya el cuál es un crudo pesado con alto contenido de azufre, la proporción de este tipo de crudos se está incrementando en las refinerías mexicanas. El petróleo producido en la zona sureste del país tiene un alto nivel de compuestos orgánicos sulfurados tales como ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros, tiofeno

y sus derivados; de los cuales los principales son el benzotiofeno, el dibenzotiofeno y sus derivados de sustitución alquímica ^[4]. El proveniente de la zona norte de esa región contiene alquilbenzotiofenos mientras que el de la parte sur contiene alquildibenzotiofenos.

Los principales componentes sulfurados del petróleo se muestran en la Figura 1.

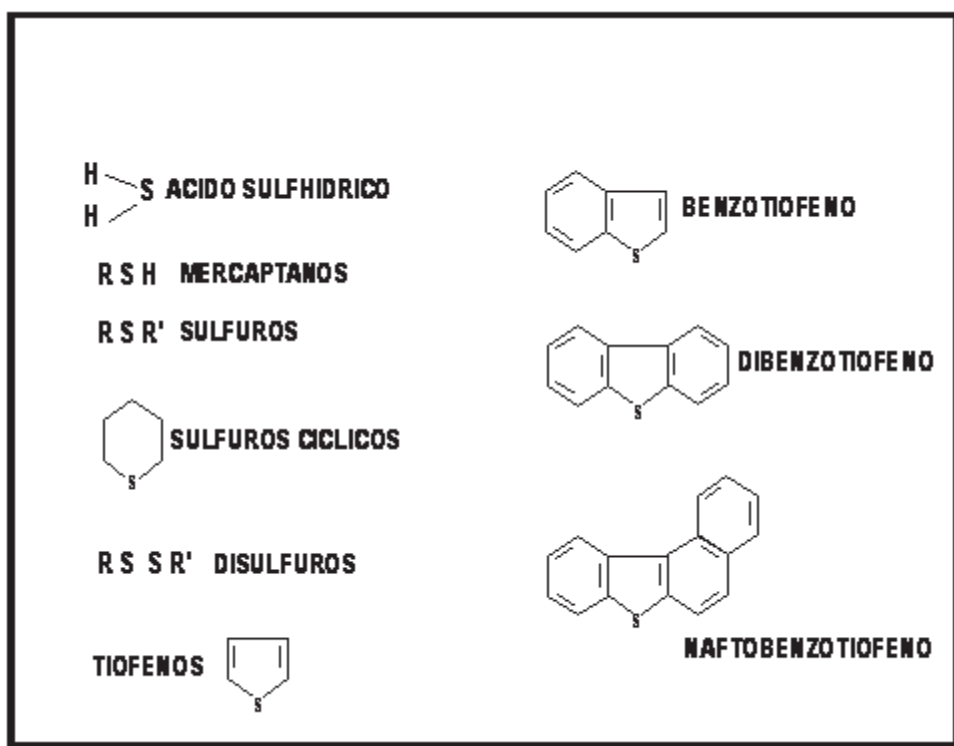


FIGURA 1. Principales compuestos sulfurados presentes en el petróleo Fuente: IMP

Es de suma importancia la eliminación de los derivados del azufre de las fracciones que van desde el gas hasta los gasóleos pesados, incluyendo gasolina y diesel. Si éstos derivados no son extraídos de dichos productos de refinación del petróleo, se tienen como consecuencia muchos problemas tanto de índole industrial como ambiental afectando a plantas y animales, así como la salud humana ^[5].

Los compuestos orgánicos sulfurados comienzan a causar problemas incluso durante la extracción del petróleo en los pozos petroleros, si las tuberías trabajan en ambientes extremos con petróleo amargo (con presencia de H₂S) o dulce (con CO₂) son dañadas por corrosión

cuando éstos compuestos junto con el sulfuro de hidrógeno (HS) y moléculas de agua se adhieren a la pared interna de manera que eventualmente reducen o inclusive bloquean el flujo de petróleo a través del pozo ^[6].

Además el azufre envenena los catalizadores usados en los motores de automóviles y afecta la calidad de las gasolinas y la de los demás combustibles, la quema de estos productos con los combustibles causa problemas ecológicos muy graves.

1.3. Emisiones contaminantes

La calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o resolución, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O₃).

Con unas pocas excepciones, todos los modos de transporte emiten contaminación al aire producto de la combustión de combustibles fósiles líquidos. Por lo tanto, actualmente la mayor parte de los transportes emiten contaminantes similares, si bien la abundancia relativa de éstos depende de la composición exacta del combustible y detalles de las condiciones de combustión ^[5]. Las emisiones en masa más significativas del transporte a la atmósfera son de dióxido de carbono (CO₂) y vapor de agua (H₂O) provenientes de la quema completa del combustible. Sin embargo, si la combustión es incompleta, también se formará monóxido de carbono (CO) y será emitido junto con hidrocarburos volátiles y partículas de carbón con tamaños que van desde menos de 20 nm hasta 30 ó 100 nm cada uno de éstos tres tamaños de partícula tiene aproximadamente la misma masa sólo que ocupan diferentes volúmenes ^[5].

Adicionalmente a la mezcla de hidrocarburos, todos los combustibles contienen impurezas (con la posible excepción del hidrógeno obtenido de una celda de combustible, y de los combustibles de los hidrocarburos más ligeros como el metano el cual está disponible con

niveles muy bajos de impurezas). El azufre contenido en el combustible se oxida casi totalmente a dióxido de azufre (SO₂) y trióxido de azufre (SO₃) durante la combustión, con el primero de ellos representando entre el 95%-98% del total y algunas veces a sulfato el cual puede ayudar en la formación de partículas en el escape de los automóviles. También debemos recordar que sumado a la emisión de azufre por la quema de combustibles está el hecho de que también se producen emisiones naturales de compuestos azufrados como dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, entre otros, debido a fuentes geotérmicas y volcánicas principalmente. Muchas otras impurezas tales como el vanadio en el combustible no quemado contribuyen a la formación de partículas ^[5]. A temperaturas altas de combustión el nitrógeno atmosférico (N₂) junto con las trazas de éste presentes en el combustible, es oxidado a óxido nítrico y en pequeñas cantidades a dióxido de nitrógeno (NO₂). El óxido nitroso (N₂O) es emitido sólo en pequeñas cantidades en los procesos de combustión, pero es algo más abundante en los escapes de autos provistos de convertidores catalíticos ^[5].

1.4. Lluvia ácida

Uno de los problemas más importantes causados por éstas emisiones es la llamada “lluvia ácida”, la cuál se considera ácida si tiene un pH inferior a 5.5. Este fenómeno es provocado por el azufre contenido en los combustibles, que al ser quemados principalmente en termoeléctricas, autos, aviones y otras industrias se transforma en dióxido de azufre que en presencia del ozono, los rayos ultravioleta y la humedad de las altas capas de la atmósfera, a través de reacciones fotoquímicas, se convierte en ácido sulfúrico que se precipita con las lluvias siendo el principal causante (en más del 70 %) de la lluvia ácida.^[1] Por un mecanismo similar también se produce ácido nítrico a partir del nitrógeno de la atmósfera durante la combustión, el cuál desde luego también contribuye a la lluvia ácida, un esquema de este comportamiento se muestra en la Figura 2. Las reacciones principales que se llevan a cabo son las siguientes ^[7]:



en esta reacción de combustión se produce el contaminante primario SO₂. Posteriormente se llevan a cabo reacciones que generan al final ácido sulfúrico:



de forma semejante el nitrógeno del aire al reaccionar con oxígeno a alta temperatura durante la combustión produce óxido nítrico:



mientras que el dióxido de nitrógeno se produce con la reacción del óxido nítrico con el oxígeno del aire:

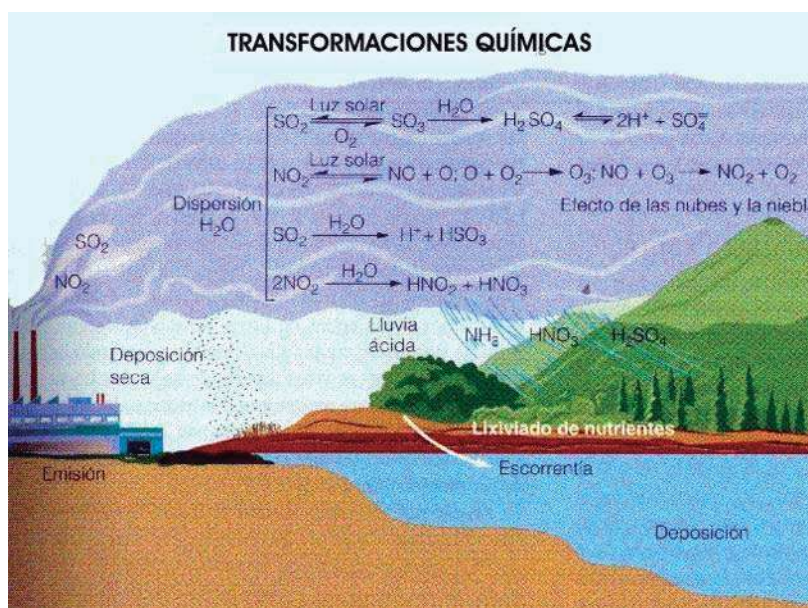


Figura 2. Principales reacciones químicas que producen la lluvia ácida y sus efectos en el medio ambiente Fuente: <http://www.sagan-gea.org/hojared/lluviaacid.jpg>

El agua de estas lluvias es muy ácida, lo que provoca la destrucción de árboles y otras especies vegetales, la acidificación de los suelos y pérdida de nutrientes como magnesio y calcio en adición a la solubilidad en el suelo del aluminio, también causado por la lluvia ácida, éste último provoca dificultades en los árboles en la absorción de agua. Toda esta pérdida de nutrientes disminuye la resistencia de los bosques a infecciones e insectos y a las condiciones climáticas adversas.

La lluvia ácida también daña las especies animales, principalmente las acuáticas, al aumentar la acidez de los lagos y ríos, lo cuál suele ser mortal para muchas especies de vida acuática como las truchas, ranas, salamandras, cangrejos de río, el salmón e incluso el fitoplancton. Al ser éste la base de la cadena alimenticia, su disminución afecta a los demás eslabones reduciendo la disponibilidad del alimento para las demás especies incluido el hombre. Todos estos problemas se agravan con las lluvias fuertes o el escurrimiento de nieve en zonas frías, a estos períodos cortos pero muy dañinos se los denomina acidificación episódica ^[8].

Además la lluvia ácida causa la corrosión en la infraestructura de las ciudades incluyendo monumentos históricos y edificios de toda clase. Las grandes ciudades como México, París, Londres, Nueva York y muchas otras son víctimas de este problema. En la figura 3 se muestran algunas de las consecuencias de la lluvia ácida en el ambiente, desde la contaminación atmosférica hasta la acidificación de suelos, ríos y lagos.

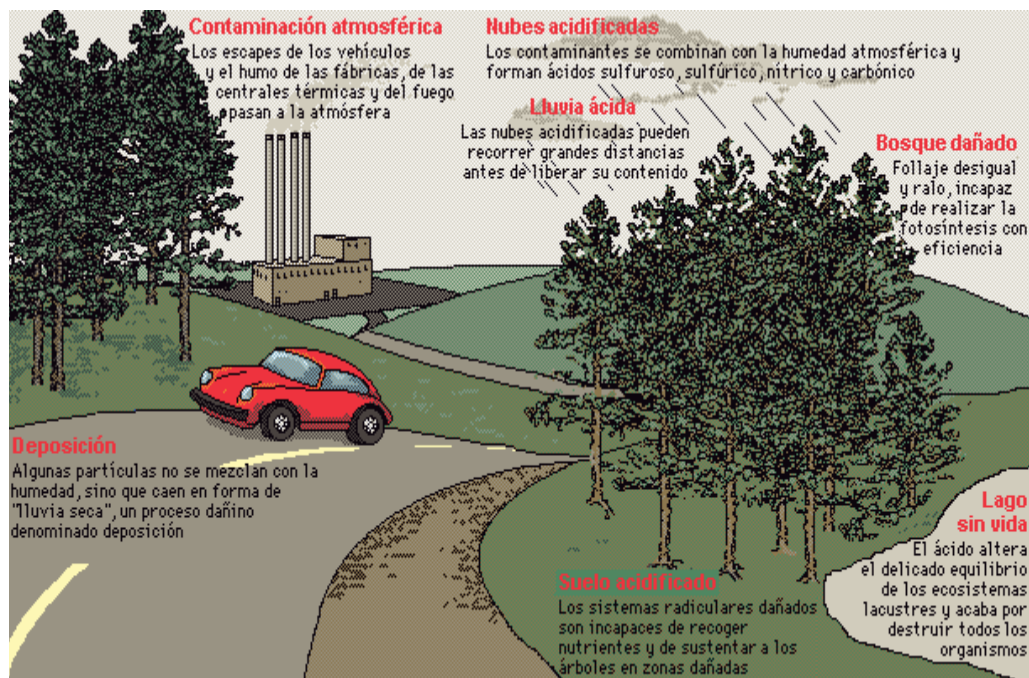


Figura 3. Daños a causa de la lluvia ácida y los contaminantes industriales en la atmósfera, los bosques, los lagos y el suelo a través de la deposición ácida

Sin embargo, la destrucción provocada por la lluvia ácida no sólo llega a afectar la flora, fauna y edificios, sino que también alcanza a los seres humanos al contaminar el agua “potable” que todos bebemos. ¿Cómo es esto posible? La explicación es la siguiente: El agua ácida se filtra a través del suelo y forma sales de metales tóxicos como el arsénico, el cobre, el mercurio, etc., que son solubles en agua. Estas sales acaban en los ríos y lagos subterráneos que proveen el agua que consumimos, y provocan una contaminación que no es fácil de eliminar con los procesos usuales de potabilización [1]. Aunado a esto la lluvia ácida puede causar enfermedades respiratorias tales como asma o bronquitis; o agudizarlas si ya se padecen, provoca debilitamiento en el sistema de defensa de los pulmones, efecto aún más agudo en personas con problemas cardiovasculares o pulmonares; irrita los ojos y los conductos respiratorios [7]. Los óxidos de nitrógeno (NOx) a nivel del suelo pueden reaccionar y producir ozono el cuál es muy contaminante a este nivel [8]. La Tabla 1 muestra los efectos en la salud humana del dióxido de azufre.

Tabla I. *Efectos tóxicos del SO₂ en la salud humana*

CONCENTRACIÓN (P.P.M.)	EFFECTOS TÓXICOS
1 – 6	Broncoconstricción
3 - 5	Concentración Mínima detectable por el olfato
8 - 12	Irritación de la garganta
20	Irritación en los ojos y tos
50 - 100	Concentración máxima para una exposición corta (30 min)
400 - 500	Puede ser mortal incluso en exposiciones breves

Fuente: <http://www.monografias.com/trabajos5/lluac/lluac.shtml#intro>

1.5. Desulfuración del petróleo

La protección ambiental contra la polución por emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. El proceso de refinación involucra diversas tecnologías, algunas efectúan la desulfuración de las fracciones en presencia de hidrógeno, otras no, pero todas hacen uso de catalizadores para llevar a cabo dicha transformación. El azufre que se obtiene de las fracciones petroleras es de una excelente calidad, en muchos casos la pureza alcanzada es superior al 99 %, y se puede usar directamente para fines farmacéuticos^[1].

La tecnología de hidroprocesamiento fue desarrollada en los años veinte en Alemania para hidrogenación de gas y sus derivados. Y en este momento ha llegado a ser uno de los más importantes procesos catalíticos en la industria del petróleo en términos de consumo de catalizadores. La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios.

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación.

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial de la investigación básica en HDS en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere. Para cumplir los requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deberían presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

Los procesos de HDS son usados comúnmente en las refinerías para hidrogenar los compuestos orgánicos sulfurados y extraer el azufre en la forma de sulfuro de hidrógeno. Tales procesos utilizan catalizadores bi-metálicos y tri-metálicos, los cuales están hechos frecuentemente de Ni, Co y Mo^[9,10], con condiciones termodinámicas entre 1.38 – 20.70 Mpa y 560 – 700 K, dependiendo del combustible a tratar^[11].

En los tratamientos de HDS tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el hidrotratamiento comprende los procesos de hidrosulfurización (HDS), hidrosulfurización (HDM), hidrosulfurización (HDN), hidrosulfurización (HDSO)

(HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefinicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK) ^[12].

Regulaciones estrictas del contenido de azufre en combustibles han sido implementadas alrededor del mundo para controlar estas emisiones contaminantes. Las regulaciones actuales en América del Norte para el contenido de azufre en combustibles son de 350 ppm en gasolina ^[13], y 500, 5000 y 3000 ppm por peso (límite superior) para el diesel de automóviles, para el diesel “non-road” y turbosina respectivamente ^[14]. Para 2006 la Agencia de protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos propone una reducción del 97 % en el contenido de azufre en diesel, lo que significará reducciones en los niveles actuales, los nuevos límites serán 30 ppm en gasolina ^[13], 15 y 500 ppm por peso para diesel de carretera y para diesel “non-road” respectivamente, no habrá cambios en los niveles de turbosina ^[14]. Es de esperar que regulaciones similares se adoptaran en otros países. Estas nuevas regulaciones parecen ser difíciles de alcanzar sin nuevos procesos catalíticos ^[11]. En la Tabla II se muestran las regulaciones actuales para el contenido de azufre de la EPA.

Tabla II. *Regulaciones actuales de la US EPA para el contenido de azufre en combustibles diesel y turbosina Publicado en Abril de 2003*

CATEGORÍA	1989	1993	2006	2010
Diesel (ppmw)	5000 (máximo)	500 (límite actual desde 2003)	15 (regulado en 2001, excluyendo algunas refinerías pequeñas)	15 (regulado en 2001, aplicado a todas las refinerías de U.S.A.)
Non road diesel (ppmw)	20000	5000	500 (propuesto en 2003 para 2007)	15 (propuesto en 2003 para 2010)
Turbosina (ppmw)	3000	3000	3000 ¿máximo?	Menos de 3000 ¿máximo?

Fuente: *US EPA*

Enfoques alternativos para separar los compuestos sulfurados de los combustibles son la biodesulfuración de combustibles con microorganismos (BDS) ^[15,16], la cuál recientemente se ha desarrollado en forma notable. La bacteria aeróbica *Rhodococcus erythropolis* IGST8 es usada para remover selectivamente el azufre del dibenzotiofeno (DBT) sin degradar el esqueleto de carbón de esta molécula. Esta bacteria ha sido la más ampliamente estudiada y es la base de los procesos comerciales propuestos por la *North American Energy Biosystems Corporation*. *R. erythropolis* IGST8 y todos los procesos de BDS derivados de esta cepa están patentados. El valor energético de combustibles tratados con esta cepa no es afectado ya que el DBT sólo se transforma en 2-hidroxibifenil y sulfato. En la última década se han reportado muchos otros microorganismos para la BDS tales como *Corynebacterium*. Otras bacterias de desulfuración que siguen el mismo camino metabólico de *R. erythropolis* IGST8 han sido cultivadas. Éstas incluyen principalmente muchas otras cepas de *R. erythropolis*, *Paenibacillus* sp., *Gordona* sp., *Nocardia* sp., *Sphingomonas* sp. Y *Bacillus subtilis*. Gladys Castorena *et al.* cultivaron una nueva bacteria de desulfuración nativa de México. La cuál fue capaz de desulfurizar DBT exactamente igual a *R. erythropolis* IGST8 y también pudo desulfurizar 4,6-dimetildibenzotiofeno obteniendo una remoción de azufre de más de 60 %.

La oxidación catalítica combinada con irradiación ultrasónica y extracción con solventes ^[17] es otro proceso alternativo. Los compuestos sulfurados son conocidos por ser escasamente más polares que los hidrocarburos de estructura similar. Sin embargo, los compuestos sulfurados oxidados tales como sulfonas o sulfóxidos son substancialmente más polares que los sulfuros. Esto permite la eliminación selectiva de compuestos sulfurados presentes en los hidrocarburos por un proceso combinado de oxidación selectiva junto con extracción con solventes o adsorción en fase sólida. La aplicabilidad de un esquema de desulfuración oxidativa depende de la cinética y de la selectividad de la oxidación de compuestos orgánicos sulfurados a sulfonas. En síntesis química el procedimiento más común para preparar sulfonas es por oxidación de sulfuros, generalmente por una reacción con un ácido peroxicarboxílico generado in situ por peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico apropiado. Es bien sabido que el uso de ultrasonido puede aumentar significativamente la eficiencia de la reacción bajo condiciones de transferencia de fase. La mayoría de los agentes de transferencia de fase son especies con superficie activa que tienen una baja tensión

superficial y permiten fácilmente la formación de microburbujas bajo ultrasonido. El ultrasonido ayuda a incrementar el área interfacial líquido-líquido a través de un proceso de emulsificación, lo cuál es importante para la viscosidad de las películas que contienen burbujas llenas de gas y burbujas de cavitación. Las burbujas llenas de gas dentro de las películas oscilan por causa del ultrasonido y son movidas por la oleada acústica saliendo algunas de la película. Simultáneamente las burbujas de cavitación rocían solvente en la película que cubre la amplificación de las burbujas de gas. La acción amplificadora de las burbujas de gas es perturbada y el líquido se dispersa en sus superficies, conduciendo a emulsiones altamente dispersadas. Dichas emulsiones son muy finas, mucho más pequeñas y estables que aquellas obtenidas convencionalmente, con gran aumento del área interfacial disponible para la reacción, con incremento en la concentración local efectiva de las especies reactivas y aumento de la transferencia de masa en la región interfacial. Por tanto, esto conduce a un marcado incremento en la velocidad de la reacción bajo condiciones de transferencia de fase. Además la cavitación durante la irradiación sónica produce condiciones locales extremas y un microambiente con altas temperatura y alta presión, el cuál también puede crear intermediarios activos que permiten que la reacción proceda instantáneamente. Usando oxidantes y catalizadores apropiados con la asistencia de irradiación ultrasónica, compuestos modelo tales como el dibenzotiofeno (DBT) pueden ser cuantitativamente oxidados en minutos. Para combustibles diesel que contienen varios niveles de contenido de azufre y a través del uso de oxidación catalítica y ultrasonido seguida de extracción con solventes, la eficiencia de eliminación del contenido de azufre en los compuestos sulfurados puede alcanzar o exceder el 99 % en un tiempo de contacto corto a temperatura ambiente y presión atmosférica.

La descomposición sonoquímica ^[18] de contaminantes orgánicos es resultado de la formación y colapso de burbujas de cavitación de alta energía. En el colapso, el solvente en fase vapor está sujeto a enormes incrementos en temperatura (arriba de 5000 K) y presión (arriba de varios miles de atmósferas). Bajo tales condiciones extremas las moléculas del solvente experimentan rompimiento de enlaces homolíticos generando radicales. Cuando el agua es sometida a este tratamiento se producen iones H^+ y OH^- , este último es un fuerte agente oxidante y puede reaccionar con contaminantes orgánicos. Alternativamente, compuestos orgánicos en la vecindad de una burbuja colapsada pueden experimentar

descomposición pirolítica debido a las altas temperaturas y presiones locales. Il-Kiu Kim y Chin-pao Huang reportaron que el DBT se descompone rápidamente por sonización en solución acuosa. La descomposición de DBT fue una reacción que siguió una cinética de primer orden. Su análisis cinético sugiere que aproximadamente un 72 % de la descomposición de DBT ocurrió vía la adición de radicales OH \cdot .

La adsorción con carbón activado ^[19], es ampliamente usada en la purificación de gases y líquidos. Sheldon H.D. Lee *et al.* reportaron en sus datos de la sorción en el equilibrio con varios tipos de carbón activado que hubo un incremento lineal en la captura de azufre con la concentración del azufre en el metanol usado en sus pruebas. Su estudio sugiere que un lecho mezclado de carbón activado granular puede ser usado para remover azufre en combustibles diesel.

La adsorción con hidrogeles ^[20] fue usada por Jorge Aburto y Sylvie Le Borgne para remover azufre de compuestos sulfurados. Ellos sintetizaron el hidrogel quitosan para llevar a cabo una adsorción selectiva. Tal selectividad fue atribuida a la memoria conformacional obtenida por la unión mezclada con glutamaldehído en presencia de compuestos sulfurados.

La Adsorción reactiva también se usa en la extracción de azufre. Ésta remueve el azufre usando metales u óxidos metálicos que al reaccionar con el azufre forman sulfuros metálicos, se lleva a cabo a elevadas temperaturas bajo un atmósfera de hidrógeno H₂ sin hidrogenación de aromáticos. Un ejemplo de este tipo de tratamiento fue anunciado hace un par de años por Phillips petroleum (ahora ConocoPhillips), se trata de un proceso de desulfuración de diesel llamado S-Zorb Diesel, dicho proceso pone en contacto flujos de combustible diesel con un adsorbente sólido en un reactor de lecho fluidizado a presiones y temperatura relativamente bajas en presencia de hidrógeno. Los átomos de azufre de los compuestos sulfurados son adsorbidos por el adsorbente y reaccionan con él ^[21].

Estudios similares muestran que los compuestos orgánicos sulfurados pueden ser extraídos selectivamente usando procesos de extracción supercrítica ^[22]. La extracción supercrítica puede constituir una alternativa a la destilación de vapor y la extracción con solventes para obtener los compuestos esenciales de diversas fuentes, incluyendo compuestos

sulfurados. Béla Simandí *et al.* diseñaron experimentos y los llevaron a cabo para generar un mapa de los efectos cuantitativos de la presión y temperatura en el rendimiento de la extracción y la remoción de azufre. La extracción con dióxido de carbono fue comparada con la destilación convencional y la extracción con hexano y alcohol etílico. En base a sus resultados las condiciones óptimas de extracción para la extracción de azufre fueron una presión de 300 bar y una temperatura de 65 °C

1.6. Compuestos heterocíclicos

Los compuestos orgánicos tienen una gran variedad de estructuras y entre ellas una de las más comunes son los sistemas anulares. Desde el punto de vista de la química orgánica, los compuestos heterocíclicos están formados por ciclos que contienen heteroátomos, esto significa que estos átomos no son ni carbono ni hidrógeno; sino algún otro elemento. Los heteroátomos más comunes son oxígeno, nitrógeno y azufre, dichos elementos reemplazan a uno o más átomos de carbono del anillo o anillos que forman al compuesto ^[23]. Las estructuras de cerca de la mitad de los compuestos orgánicos conocidos incluyen al menos un componente heterocíclico ^[24].

Los compuestos heterocíclicos tienen una amplia gama de aplicaciones: predominan entre los compuestos usados como farmacéuticos, agroquímicos y de uso veterinario; se utilizan como aditivos abrillantadores, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, como colorantes y pigmentos; y en muchas aplicaciones más.

Además los compuestos heterocíclicos se hallan ampliamente distribuidos en la naturaleza. Tienen una importancia fundamental en muchos sistemas vivos, frecuentemente se les encuentra como componentes clave de diversos procesos biológicos. Las bases de los ácidos nucleicos, por ejemplo, que son derivados de los sistemas anulares de pirimidina y purina, resultan cruciales para el mecanismo de la replicación. La clorofila y el hemo, que son derivados del sistema de la porfirina, son componentes requeridos para la fotosíntesis y para el transporte de oxígeno en las plantas superiores y en los animales, respectivamente. Ingredientes esenciales de la dieta, como la tiamina (vitamina B₁), riboflavina (vitamina B₂), piridoxol (vitamina B₆), nicotinamida (vitamina B₃) y ácido ascórbico (vitamina C), son

compuestos heterocíclicos ^[24]. Los sitios reactivos de muchas enzimas y coenzimas son heterociclos ^[25]. Es bastante razonable, por tanto, que actualmente gran parte de las investigaciones en química traten de la síntesis y propiedades de los compuestos heterocíclicos.

Por tanto, los compuestos heterocíclicos forman la clase de compuestos orgánicos más grande, de hecho, la mayoría de productos naturales, constituyentes de los seres vivos, contienen anillos heterocíclicos; sin duda, más de la mitad de publicaciones químicas tratan de una u otra forma de compuestos heterocíclicos ^[23].

1.6.1. El tiofeno

Dichos compuestos se pueden dividir en dos subgrupos: no aromáticos y aromáticos, en general, los no aromáticos cuentan con un comportamiento similar al de sus contrapartes acíclicos que tienen los mismos grupos funcionales.

Los más simples de los compuestos heterocíclicos de cinco átomos son el pirrol, el furano y el tiofeno. Estos heterociclos generalmente dan reacciones de sustitución electrofílica: nitración, sulfonación, halogenación, acilación de Friedel-Crafts, e incluso la reacción de Reimer-Tiemann y el acoplamiento con sales de diazonio. Los calores de combustión indican estabilización por resonancia entre 22 y 28 kcal/mol: algo inferior a la energía de resonancia del benceno (36 kcal/mol), pero mucho más alta que la de la mayoría de los dienos conjugados (alrededor de 3 kcal/mol). Por estas propiedades, es necesario considerar al tiofeno, pirrol y furano como aromáticos ^[25].

El tiofeno es un líquido con un punto de ebullición de 84 °C, que se encuentra en el alquitrán de hulla, es un heterociclo de 5 átomos, cuatro de los cuales son átomos de carbono unidos a un hidrógeno, y el heteroátomo es el azufre por lo que es un compuesto azufrado o sulfurado. Es rico en electrones, su energía de resonancia es aproximadamente igual a la del pirrol, cerca de la mitad de la del benceno, pero mucho mayor que la del furano. El sistema anular del tiofeno ejerce un efecto de donación de electrones π y de atracción de electrones σ sobre los sustituyentes de la posiciones 2 y 5 (numerando al átomo de azufre con el número 1)

[24]. El tiofeno y algunos de sus derivados están presentes en el petróleo, se sintetiza mediante el calentamiento de una mezcla de butanos y butenos con azufre. Existe una diferencia importante entre los anillos heterocíclicos aromáticos de cinco y de seis miembros, en los de cinco miembros el heteroátomo contribuye con dos electrones al sistema aromático 6π el cual está formado por un electrón π de cada átomo (4) más los dos electrones π del heteroátomo, mientras que en los heterociclos de seis miembros, el heteroátomo contribuye con un solo electrón a dicho sistema. El tiofeno es mucho más susceptible a la reacción de sustitución electrofílica que el benceno, reacciona principalmente en la posición dos (numerando primeramente al heteroátomo y en seguida el anillo).

Este sistema anular se encuentra en la naturaleza en ciertos productos vegetales, pero tiene mucha mayor importancia como componente de productos farmacéuticos y colorantes sintéticos. La biotina (vitamina H) contiene un anillo de tetrahidrotiofeno y es el derivado natural más importante de este sistema anular, se encuentra presente en la levadura y los huevos [24].

Como se mencionó anteriormente existen pequeñas cantidades de tiofeno en el alquitrán de hulla, al destilar alquitrán fraccionadamente se obtiene tiofeno junto con benceno (p.e. 80 °C), de modo que el benceno ordinario contiene alrededor de un 0.5 % de tiofeno, por lo que debe ser tratado de forma especial si lo que se desea es un benceno libre de tiofeno. Se puede sintetizar tiofeno a escala industrial por la reacción de *n*-butano con azufre a temperatura elevada (alrededor de 560 °C), obteniéndose como producto secundario H₂S [25].

En la literatura se encuentran numerosos estudios teóricos tratando con la estructura y las interacciones intermoleculares del tiofeno y sus derivados [26 – 30]. Cálculos de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y del Método Restringido de Hartree – Fock (RHF) han sido empleados por Kupka *et al.* [26 – 27] y Kochikov *et al.* [28] para estudiar la geometría y el espectro (infrarrojo y Raman) del 3-metiltiofeno, tiofeno y su mezcla con acetonitrilo; ellos reportaron una buena concordancia con los datos experimentales en fases gaseosas y condensadas. También encontraron que los cálculos de DFT produjeron resultados más cercanos al experimento que los correspondientes cálculos de RHF para distancias de enlace, momentos dipolares, constantes rotacionales y frecuencias armónicas [26]. El dibenzotiofeno ha

sido estudiado también con esas metodologías para obtener la geometría, la estructura electrónica y la polarizabilidad de ésta molécula, los resultados fueron comparados con valores medidos; el estudio encontró una diferencia de 3 % respecto de los valores experimentales ^[29]. Las interacciones intermoleculares de los dímeros del tiofeno han sido evaluadas con cálculos *ab initio* de los orbitales moleculares y ese estudio concluyó que la interacción atractiva sustancial entre dos moléculas de tiofeno es debida a interacciones electrostáticas e interacciones de dispersión y que no había interacciones involucrando transferencia de carga ^[30].

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

La ignorancia genera confianza más frecuentemente que el conocimiento.

Son los que saben poco, y no los que saben más, quienes afirman tan positivamente que este o aquel problema nunca será resuelto por la ciencia.

Charles Darwin.

El objetivo central de esta investigación es desarrollar un nuevo potencial molecular específico para la molécula del tiofeno en base a cálculos de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y llevar a cabo simulaciones de Dinámica Molecular del equilibrio líquido-vapor incluyendo la interfase.

Se escogió la molécula del tiofeno por ser este el miembro más sencillo de los compuestos sulfurados presentes en el petróleo, de él se derivan algunos de los principales contaminantes como los benzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. Para verificar el modelo se calcularon varias propiedades de la molécula, tales como cargas puntuales, momentos dipolares, interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares; además de perfiles de densidad de ambas fases, tanto del líquido saturado como del vapor, presiones de vapor y propiedades interfaciales como la tensión superficial y el grosor de la interfase. Todos estos resultados se compararon con resultados experimentales existentes en la literatura, con la ecuación de estado de Peng-Robinson se calcularon las densidades de saturación y también fueron comparadas con los resultados de simulación.

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES

*¿Y si no estudiamos nuestra propia realidad...
quién lo ha de hacer por nosotros?
Risieri Frondizi, La universidad necesaria*

3.1. Equilibrio de fases

En el diseño, simulación, síntesis y optimización de procesos tanto en la industria química, refinación, petroquímica y recuperación mejorada del petróleo, es de gran interés la representación y determinación de los equilibrios de fases y propiedades volumétricas (PVT) de los compuestos involucrados.

El concepto *equilibrio* denota una condición estática, la ausencia de cambio. En termodinámica, el término se emplea para denotar no sólo dicha ausencia, sino la ausencia de cualquier tendencia hacia un cambio a escala macroscópica ^[31]. Así, un sistema en equilibrio es aquel que existe bajo condiciones tales que no hay ninguna tendencia para que se presente un cambio de estado. Puesto que cualquier tendencia hacia el cambio está provocada por una fuerza impulsora, la ausencia de tal tendencia también implica la ausencia de cualquier fuerza impulsora. De aquí que un sistema en equilibrio pueda describirse como aquel donde todas las fuerzas tienen un balance exacto.

Distintas clases de fuerzas impulsoras tienden a producir clases diferentes de cambios. Las fuerzas mecánicas tales como la presión sobre un pistón tienden a provocar la transferencia de energía como trabajo; las diferencias de temperatura tienden a causar el flujo de calor; los potenciales químicos tienden a hacer que las sustancias reaccionen químicamente o que sean transferidas de una fase a otra. En el equilibrio todas las fuerzas se encuentran balanceadas.

Cuando dos fases están en equilibrio, el estado del sistema es determinado cuando se especifica una de las propiedades termodinámicas intensivas. Por ejemplo la mezcla de vapor y agua líquida en equilibrio a 101.33 kPa sólo puede existir a 100 °C. Es imposible cambiar la temperatura sin cambiar también la presión si se desea que el vapor y el líquido continúen existiendo en equilibrio.

3.1.1. Regla de las fases

El número de variables independientes que deben fijarse de manera arbitraria para establecer el estado *intensivo* de *cualquier* sistema, esto es, el número de *grados de libertad* F del sistema, está dado por la célebre regla de las fases de Josiah Willard Gibbs, quién la dedujo en 1875 a partir de consideraciones puramente teóricas. En los sistemas donde no hay reacción química toma la forma:

$$F = 2 - \pi + N \quad (3.1)$$

donde π es el número de fases, y N es el número de especies químicas.

El estado intensivo de un sistema en el equilibrio queda establecido cuando se fijan la temperatura, la presión y las composiciones de todas sus fases. Por tanto, éstas son las variables de la regla de las fases, pero no todas ellas son independientes. La regla de las fases proporciona el número de variables de este conjunto que deben especificarse de manera arbitraria para fijar el valor del resto de las variables. Una *fase* es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un cristal sólido son ejemplos de fases. No es necesario que la fase sea continua; ejemplos de fases discontinuas son un gas disperso en forma de burbujas dentro de un líquido, un líquido disperso como gotas en otro líquido que no es miscible y un sólido cristalino disperso ya sea en un gas o en un líquido. En cada caso, la fase dispersa está distribuida en una fase continua. En la frontera entre fases siempre ocurre un cambio abrupto de las propiedades. Si bien puede darse la coexistencia entre fases, para poder aplicar la regla de las fases es necesario que se encuentren en equilibrio. Un ejemplo de un sistema en equilibrio formado por tres fases es una solución de sal y agua, saturada y en ebullición, donde se tiene presente un exceso de cristales de sal.

En este caso las tres fases son la sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado por la ebullición.

Las variables de la regla de las fases son propiedades intensivas, independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. Por tanto, la regla de las fases proporciona la misma información para un sistema grande que para uno pequeño, así como para cantidades relativas distintas entre las fases presentes. Por otra parte, las únicas composiciones que son variables de la regla de las fases son las de cada fase. Las composiciones globales o totales no son variables de la regla de las fases cuando existe más de una fase.

El número mínimo de grados de libertad para cualquier sistema es cero. Cuando F es cero, el sistema es invariante, y la ecuación de la regla se convierte en $\pi = 2 + N$. Este valor de π es el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio para un sistema que contiene N especies químicas. Cuando $N = 1$, este número es 3, algo característico de un punto triple. Por ejemplo, el punto triple del agua, donde existen líquido, vapor y hielo juntos en equilibrio, se presenta a $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.0061 bar . Cualquier cambio en estas condiciones hará que al menos una de las fases desaparezca.

3.1.2. Propiedades volumétricas

Las propiedades termodinámicas, como la energía interna y la entalpía, a partir de las cuales se calculan los requerimientos de calor y trabajo de los procesos industriales, a menudo se evalúan a partir de datos volumétricos. Por otra parte, las relaciones presión/volumen/temperatura (PVT) son en sí mismas importantes para algunos fines como la medición de fluidos y determinación del tamaño de recipientes y tuberías.

Normalmente los fluidos homogéneos se dividen en dos clases, líquidos y gases. Sin embargo, no siempre puede hacerse esta distinción tan abrupta debido a que ambas fases se vuelven indistinguibles en lo que se llama el *punto crítico*. Las mediciones de la presión de vapor de un sólido puro a temperaturas hasta su punto triple y las mediciones de la presión de vapor del líquido puro a temperaturas mayores que la de su punto triple, conducen a una curva de presión contra temperatura como la que se muestra en la Figura 4. Esta curva proporciona

la relación de equilibrio sólido/líquido, la línea de sublimación (A-B), separa las regiones sólida y gaseosa, también se le llama curva de presión de vapor del sólido; la línea de fusión (B-D) separa las regiones sólida y líquida; mientras que la curva de vaporización (B-C) separa las regiones líquida y gaseosa. Las tres curvas convergen en el punto triple (B), que es el punto donde las tres fases coexisten en equilibrio. De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs el punto triple es invariante.

La curva de vaporización (B-C) termina en el punto crítico (C). Las coordenadas de este punto son la presión crítica, P_c y la temperatura crítica, T_c , las cuales representan la mayor temperatura y presión para las que una especie química pura puede existir en equilibrio vapor/líquido. Fluidos con T y P mayores que T_c y P_c se consideran fluidos supercríticos. La región del fluido, la cual existe a temperaturas y presiones mayores no puede definirse ni como líquida ni como gaseosa; en general una fase se considera como líquida si puede vaporizarse por disminución de la presión a temperatura constante, mientras que una fase es considerada gaseosa si el gas puede condensarse mediante una reducción de la temperatura a presión constante. Puesto que la región del fluido no cabe dentro de estas definiciones, no es ni líquida ni gaseosa.

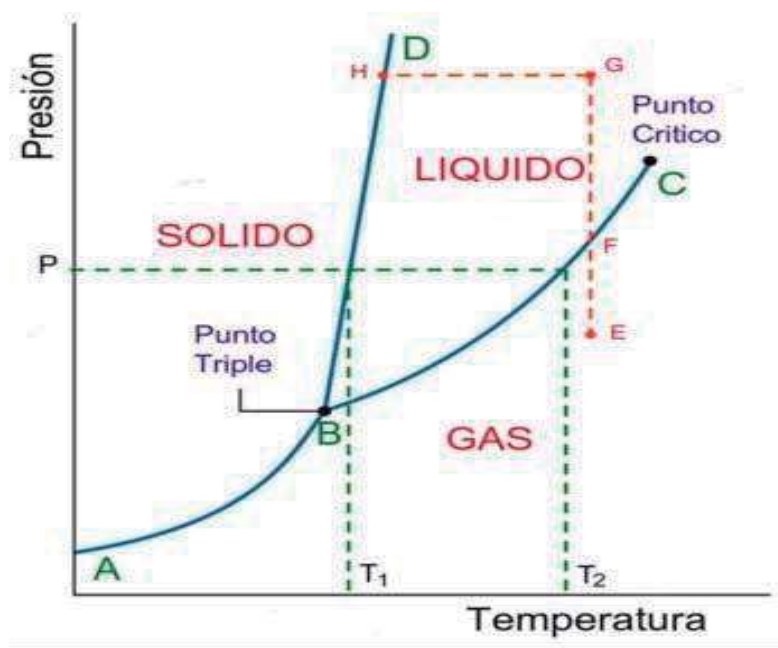


Figura 4. Diagrama Presión – Temperatura para una sustancia pura

3.2. Ecuaciones de estado

El comportamiento PVT de una sustancia pura es complejo, y resulta difícil describirlo mediante una ecuación, sin embargo, para gases se puede usar una ecuación sencilla. Por otra parte, las sustancias reales difieren notablemente en su comportamiento al de un gas ideal cuya ecuación de estado es $PV = nRT$; de hecho, ésta sólo se cumple en condiciones moderadas de temperatura y presión, en regiones donde la densidad es muy pequeña, que para una masa constante de gas corresponden a volúmenes muy grandes. Una ecuación que describa a la presión como función de V y T en un intervalo significativo de valores de la presión y la temperatura debe ser mucho más complicada. En la actualidad no existe una sola sustancia para la cual se haya determinado esa ecuación ^[32].

3.2.1. Ecuaciones viriales

Para un sistema gaseoso puede notarse que la presión aumenta a medida que el volumen disminuye, por tanto, el producto PV para un gas o vapor será mucho más constante que cualquier otro miembro de la ecuación y por ello más fácil de representar. Por ejemplo el producto PV a lo largo de una isoterma puede representarse por un desarrollo en serie de potencias en P de la forma:

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots \quad (3.2)$$

Si se establece que $b = aB'$, $c = aC'$, etc., la ecuación anterior se convierte en

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots) \quad (3.3.)$$

Donde a , B' , C' , etc. son constantes para una temperatura y especie química dadas.

En principio estas ecuaciones son series infinitas, pero en la práctica sólo se utilizan algunos términos; de hecho, de acuerdo con el comportamiento PVT observado en el laboratorio si se trunca la serie después de los dos primeros términos, la ecuación da buenos

resultados. Para un intervalo más grande de presiones el número de los términos necesarios aumenta.

Cuando la presión tiende a cero el producto PV tiende a un valor límite constante, y esto sucede con independencia de la especie química de que se trate. Como consecuencia la ecuación anterior cuando la P tiende a cero se transforma en

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = (PV)^* = a \quad (3.4)$$

Por tanto a es la misma para todos los gases y depende sólo de la temperatura:

$$(PV)^* a = f(T) \quad (3.5)$$

El término (PV)* son los valores límite cuando P tiende a cero. Para definir una escala de temperatura que sea independiente del fluido termométrico utilizado se emplean estos valores, para ello este término se hace directamente proporcional a la temperatura:

$$(PV)^* a = RT \quad (3.6)$$

Donde R es la constante de proporcionalidad llamada también *constante universal de los gases*. De esta manera podemos sustituir el término a por su igualdad RT, transformando la ecuación de la serie infinita en

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} = 1 + B' P + C' P^2 + D' P^3 + \dots \quad (3.7)$$

donde el cociente adimensional PV/RT recibe el nombre de *factor de compresibilidad* y se le da el símbolo Z. Una expresión alternativa de uso muy común es:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3.8)$$

Las dos ecuaciones anteriores se conocen como *desarrollos viriales*, y los parámetros B', C', D', etc., y B, C, D, etc., reciben el nombre de *coeficientes viriales*. Para un gas dado los coeficientes viriales son funciones sólo de la temperatura. Existen otras ecuaciones de estado, pero la ecuaciones viriales son las únicas que tienen una base teórica firme. La mecánica estadística proporciona métodos para deducir las ecuaciones viriales y, además, da un significado físico a los coeficientes viriales. De ello sabemos que el término B/V se debe a las interacciones entre pares de moléculas, mientras que el término C/V² es debido a la interacción entre tres moléculas.

Debido a que las ecuaciones anteriores son series infinitas sólo son prácticas en términos de ingeniería cuando requieren poco tiempo para la convergencia, por tanto, suelen usarse las expresiones truncadas. De esta manera pueden obtenerse aproximaciones razonablemente cercanas a los valores de las series, específicamente funcionan bien para gases y vapores a presiones bajas o moderadas.

Se puede truncar la ecuación para Z en dos términos quedando de la manera:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.9)$$

Truncando la segunda forma de la ecuación para Z queda:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (3.10)$$

De las cuales la primera suele ser más adecuada para diversos cálculos, por ejemplo para vapores a temperaturas subcríticas y presiones cercanas a 15 bar. El segundo coeficiente virial B tiene un valor que depende de la naturaleza del gas de que se trate y de la temperatura.

Existen varios valores experimentales de este coeficiente para varios gases, en caso de no tener datos tabulados; los valores del coeficiente pueden calcularse mediante correlaciones.

Se puede truncar, así mismo, la ecuación virial en tres términos, en este caso la expresión adecuada es:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (3.11)$$

Si los coeficientes viriales B no se encuentran para todas las especies, los coeficientes C que se encuentran reportados en la literatura son aún menos, además como esta expresión da buenas aproximaciones y el desarrollo para más de tres términos es muy complicado no suelen usarse expresiones con más de tres términos.

3.2.2. Ecuaciones cúbicas

Para una descripción exacta del comportamiento PVT de los fluidos sobre intervalos amplios de temperatura y presión, se requiere una ecuación de estado más completa que la ecuación del virial. Tal ecuación debe tener la generalidad suficiente para aplicarla a líquidos, además de gases y vapores. Aún así, no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas en su aplicación.

Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un acuerdo entre generalidad y simplicidad apropiado para muchos fines. De hecho, las ecuaciones cúbicas son las más sencillas capaces de representar el comportamiento de líquidos y vapores. La primera ecuación cúbica de estado práctica fue propuesta por Johannes Diderik van der Waals, en 1873. En 1910 van der Waals recibió el premio Nobel de física por sus contribuciones a la ciencia. Su famosa ecuación es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.12)$$

Un desarrollo moderno de las ecuaciones de estado no se presentó hasta 1949 con la publicación en Chemical Review de la ecuación de Otto Redlich y J.N.S. Kwong, que desde entonces se conoce como ecuación de Redlich/Kwong:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (3.13)$$

Esta ecuación nos da tres raíces para el volumen, de las cuales 2 pueden ser complejas, las raíces que tienen un significado físico son siempre reales, positivas y mayores que la constante b . Esta clase de ecuaciones casi siempre se resuelven mediante procedimientos iterativos. Para calcular el volumen de un vapor se sigue el siguiente procedimiento:

Se multiplica la ecuación de Redlich-Kwong por $(V - b)/P$ para obtener:

$$V - b = \frac{RT}{P} - \frac{a(V - b)}{T^{1/2}PV(V + b)} \quad (3.14)$$

Para la iteración la ecuación anterior se escribe como:

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_i - b)}{T^{1/2}PV_i(V_i + b)} \quad (3.15)$$

El valor inicial V_0 se puede tomar de la ecuación del gas ideal $V_0 = RT/P$

Para calcular el volumen de un líquido, se escribe la ecuación de Redlich-Kwong de la forma polinomial:

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}} \right)V - \frac{ab}{PT^{1/2}} = 0 \quad (3.16)$$

Para la iteración la ecuación se escribe como:

$$V_{i+1} = \frac{1}{c} \left(V_{i^3} - \frac{RT}{P} V_{i^2} - \frac{ab}{PT^{1/2}} \right) \quad (3.17)$$

Donde

$$c = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}} \quad (3.18)$$

Como valor inicial se toma $V_0 = b$.

Estimaciones adecuadas para las constantes a y b provienen de la temperatura crítica T_c y de la presión crítica P_c . Debido a que en el punto crítico la isoterma exhibe una inflexión horizontal, son válidas las siguientes condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.19)$$

diferenciando la ecuación de Redlich-Kwong, obtenemos expresiones para las derivadas parciales anteriores, las cuales pueden igualarse a cero para $P = P_c$, $T = T_c$ y $V = V_c$. Así mismo la propia ecuación de Redlich-Kwong puede escribirse para las condiciones críticas con lo cual tenemos tres ecuaciones y cinco constantes P_c , T_c , V_c , a y b. Como se tienen datos más exactos de T_c y P_c que de V_c , éste se elimina y se generan expresiones que relacionan las constantes a y b con T_c y P_c :

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad (3.20)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (3.21)$$

de manera análoga pueden obtenerse expresiones para la ecuación de van der Waals:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (3.22)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.23)$$

En 1976 Peng y Robinson desarrollaron una nueva ecuación de estado cúbica en el volumen de dos parámetros, dicha ecuación tiene las siguientes características:

1. Los parámetros son expresables en términos de la presión crítica, P_C , la temperatura crítica, T_C y el factor acéntrico ω .
2. El modelo resulta ser una mejor interpretación en la vecindad del punto crítico, particularmente para cálculos del factor de compresibilidad crítica Z_C y la densidad de la fase líquida.
3. Las reglas de mezclado no emplean más de un parámetro binario de interacción y resulta ser independiente de la temperatura, presión y composición.
4. La ecuación es aplicable a todos los cálculos de las propiedades de fluido en procesos de gas natural.

La ecuación de Peng-Robinson es ^[33]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3.24)$$

esta expresión se puede escribir como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.25)$$

o

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.26)$$

En el punto crítico:

$$a(T_C) = 0.45724R^2T_C^2 / P_C \quad (3.27)$$

$$b(T_C) = 0.07780RT_C / P_C \quad (3.28)$$

$$Z_C = 0.307 \quad (3.29)$$

A otras temperaturas el parámetro a(T) es corregido a :

$$a(T) = a(T_C)\alpha(T_r, \omega) \quad (3.30)$$

La correlación en términos de la curva de presión de vapor arriba del punto crítico resulta en:

$$\alpha^{0.5} = 1 + (1 - T_r^{0.5}) (0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2) \quad (3.31)$$

La ecuación de Peng-Robinson tiene además la siguiente forma polinomial:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.32)$$

donde:

$$A = a\alpha P / R^2 T^2 = 0.45724\alpha P_r / T_r^2 \quad (3.33)$$

$$B = bP / RT = 0.07780P_r / T_r \quad (3.34)$$

Cuando el volumen es conocido como una función de la presión, ya sea de mediciones experimentales directas o de una ecuación empírica de estado como en este caso, el coeficiente de fugacidad Φ puede ser encontrado por integración:

$$\ln \Phi = \ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^P \frac{Z - 1}{P} dP \quad (3.35)$$

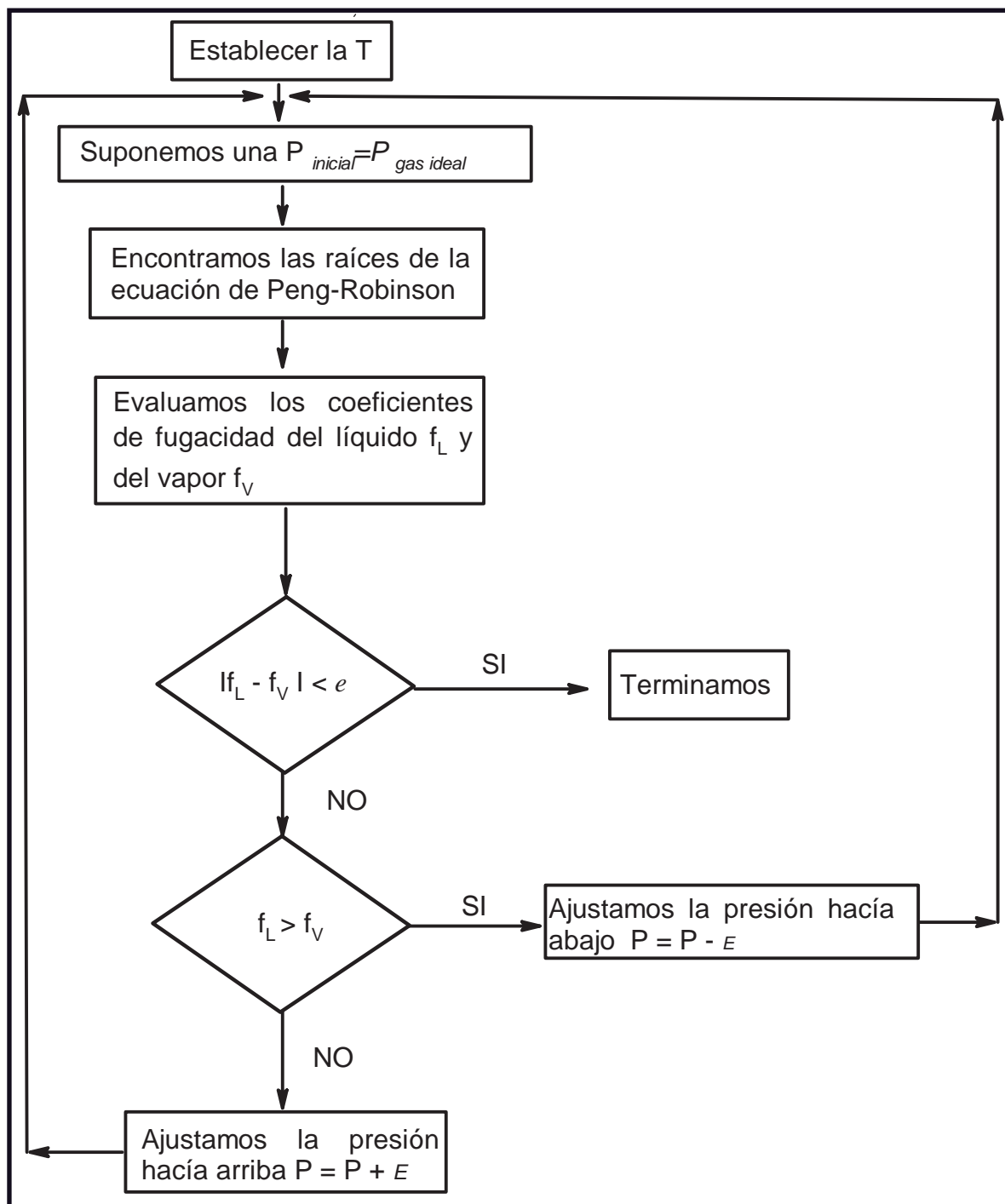
lo cual es equivalente a:

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln Z - \frac{1}{RT} \int_\infty^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad (3.36)$$

sustituyendo la ecuación de Peng-Robinson en (3.36) e integrando obtenemos la expresión para el coeficiente de fugacidad ^[33]:

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (3.37)$$

La ecuación de Peng-Robinson se usó para calcular las curvas de saturación en este trabajo. Para cada temperatura en la curva de saturación, las correspondientes P^{sat} , V_L^{sat} y V_V^{sat} se calcularon con el siguiente algoritmo:



donde e es un margen mínimo de error y E es un incremento o decremento en la presión.

Las ecuaciones con una exactitud mayor son por supuesto, más complejas, por ejemplo la ecuación de Benedict/Webb/Rubin:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{aa}{V^6} + \frac{c}{V^3T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp \frac{-\gamma}{V^2} \quad (3.24)$$

3.3. Simulación molecular

3.3.1. Bases mecano - cuánticas y mecano - estadísticas

La termodinámica clásica es una ciencia deductiva, en la que las características generales del comportamiento de un sistema macroscópico se obtienen a partir de unas cuantas leyes y postulados. Sin embargo, la aplicación práctica de la termodinámica requiere valores para las propiedades de las especies químicas y sus mezclas. Éstas pueden presentarse ya sea como datos numéricos (por ejemplo, las tablas de vapor de agua) o como ecuaciones de correlación (por ejemplo, la ecuación de estado PVT).

La fuente usual de valores para las propiedades es el experimento. Por ejemplo, la ecuación de estado del gas ideal evolucionó como una proposición sobre el comportamiento volumétrico observado de los gases a presiones bajas. Sin embargo, los experimentos macroscópicos no proporcionan ningún conocimiento sobre porque las sustancias exhiben los valores observados de las propiedades. La base para este conocimiento es desde un punto de vista microscópico de la materia.

Un dogma central de la física moderna es que la materia tiene propiedades duales de onda y de partícula, pero para el ámbito de la ingeniería se toman en cuenta sus propiedades corpusculares. Actualmente se sabe que los neutrones y protones no son partículas *elementales* -como los electrones- sino que están formados por quarks pero para los fines de la ingeniería puede adoptarse la siguiente imagen: La materia ordinaria está formada por moléculas, las moléculas constan de átomos y los átomos están formados por un núcleo de partículas con

carga positiva (que comprende los neutrones y protones), rodeado por electrones cargados negativamente.

Las moléculas son pequeñas y ligeras: sus dimensiones lineales típicas son del orden de 10^{-10} a 10^{-8} m, mientras que sus masas son del orden de 10^{-27} a 10^{-25} kg. De aquí que el número de moléculas en un sistema macroscópico sea enorme. Por ejemplo, un mol de materia contiene 6.023×10^{23} moléculas (el número de Avogadro). Debido a estas características – tamaño pequeño, poco peso y abundancia numérica- la descripción apropiada del comportamiento a nivel molecular y su extrapolación a una escala macroscópica requiere de los métodos de la mecánica cuántica y de la mecánica estadística ^[31].

Las propiedades termodinámicas como la energía interna y la entalpía son manifestaciones sobre una escala gruesa de las posiciones, movimientos e interacciones del sin fin de moléculas que forman un sistema macroscópico. Las teorías que relacionan el comportamiento de las moléculas con las propiedades macroscópicas son la teoría cinética, la mecánica estadística y, desde luego, la mecánica cuántica. Un postulado fundamental de la teoría cuántica es que la energía está cuantizada, de modo que la energía a escala microscópica aparece en unidades discretas muy pequeñas llamados cuantos. Por tanto, un sistema macroscópico tiene asociado a él una cantidad enorme de cuantos de energía, cuya suma es la que determina el nivel de energía del sistema. La teoría cuántica señala que el conjunto de niveles de energía “permitidos” en un sistema cerrado está determinado por su volumen. Esto no significa que la energía del sistema pueda fijarse al confinarlo en un volumen determinado, hacerlo determina únicamente el conjunto discreto de niveles de energía permitidos para el sistema. Cuando un sistema está aislado (restringido para intercambiar masa o energía con los alrededores), entonces se encuentra en uno de los niveles de energía permitidos para él. Cada nivel de energía de un sistema tiene asociado cierto número de estados cuánticos. Este número g se conoce como degeneración del nivel. Aún cuando un sistema aislado se encuentre en cierto nivel de energía particular, en realidad todo el tiempo recorre todos los g estados cuánticos caracterizados por la misma energía.

Un sistema de volumen dado, en equilibrio con sus alrededores a temperatura fija, tiene acceso a un número grande de estados cuánticos. Desde la perspectiva de la termodinámica, el

hecho de fijar la temperatura y el volumen establece el estado del sistema, incluyendo su energía interna. Sin embargo, el equilibrio macroscópico no implica una situación estática a escala microscópica. El movimiento sin cesar de las moléculas y los choques de éstas con las paredes del recipiente dan como resultado intercambios de energía con los alrededores, lo que causa fluctuaciones momentáneas en la energía del sistema. Es así como la energía interna de la termodinámica resulta ser un promedio del conjunto discreto de niveles de energía de los estados cuánticos permitidos. La mecánica estadística proporciona los métodos para obtener el valor promedio apropiado.

El postulado fundamental de la mecánica estadística para un sistema de volumen dado, en equilibrio con sus alrededores a temperatura fija, es que la probabilidad de un estado cuántico depende únicamente de su energía, y que todos los estados cuánticos con la misma energía tienen la misma probabilidad. El valor de la energía interna termodinámica se obtiene como el promedio de las energías de los estados cuánticos accesibles, cada una ponderada con su probabilidad. La cantidad de importancia fundamental que se obtiene en este procedimiento es la función de partición:

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (3.25)$$

Donde E_i es la energía del nivel i , g_i es la degeneración del nivel i mientras que k es la constante de Boltzmann. Esta cantidad es una función de estado, a partir de la cual pueden encontrarse todas las propiedades termodinámicas una vez que ésta se conoce como una función de T y V . El nombre de esta función implica una suma sobre la división de estados de acuerdo con los niveles de energía, y el símbolo proviene de la palabra alemana *Zustandssumme*, que significa suma sobre estados.

En particular la energía interna está dada por:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (3.26)$$

La ecuación anterior está escrita para la energía total de un sistema macroscópico. El problema de su aplicación se simplifica mucho tratándose de gases ideales, los cuales (dada la ausencia de interacciones moleculares) no poseen energía potencial intermolecular. Pero para el caso de líquidos el problema es más complejo ^[31].

3.3.2. Química computacional

En la actualidad la computadora es un instrumento poderoso que permite resolver problemas reales de investigación en química e ingeniería química. En los años sesenta la mecánica cuántica proporcionó a los químicos modelos cuantitativos para el cálculo de propiedades moleculares que pudieron incorporarse a computadoras, sólo que estos se limitaban al estudio de sistemas electrónicos π de moléculas aromáticas. Este pudo ser el origen en sentido estricto de lo que a finales de los años setenta apareció como un nuevo campo del conocimiento orientado al diseño de moléculas asistido por computadora: la química computacional. Esta nueva disciplina fue impulsada por las principales compañías farmacéuticas del mundo interesadas en la química medicinal y por el vertiginoso desarrollo del cómputo. De este modo, la revolución computacional iniciaba su impacto en la química, al cambiar la idea fundamental de que para obtener conocimiento en esta disciplina científica es necesario hacer experimentos. Hoy en día, la predicción teórica de propiedades químicas rivaliza, incluso con ventaja, con determinaciones experimentales ^[34].

Desde luego, no debe considerarse la química computacional como un rival de las técnicas experimentales tradicionales, ya que ambas son complementarias: cada una permite obtener resultados que son imposibles de obtener por la otra y viceversa ^[35]. Algunas veces un experimento puede considerarse muy peligroso o, incluso, inviable de ser desarrollado en el laboratorio; o puede resultar muy caro desde el punto de vista económico o demandar demasiado tiempo. Los compuestos pueden ser demasiado reactivos para ser aislados y, por lo tanto, incapaces de ser estudiados por los métodos de laboratorio comunes, como el infrarrojo o la RMN. Sin embargo, estas moléculas pueden abordarse con los mismos métodos computacionales con los que se observan las moléculas estables.

Esta capacidad de la química computacional permite analizar los mecanismos de reacción de una forma que es imposible desde el punto de vista experimental, ya que se pueden determinar las propiedades electrónicas del estado de transición que conecta un reactivo con un producto, evaluar el efecto que tienen los patrones de sustitución sobre su estabilidad y, con ello, eliminar especulaciones que con poca sustentación se hacen con frecuencia y que poco ayudan al desarrollo de la química. ¿Qué investigador experimental resiste la tentación de proponer un mecanismo de reacción con la sola observación de la relación estructural del reactivo con el producto? Racionalizaciones de esta clase, sin sustento sólido, pueden ser confrontadas con los métodos computacionales hoy disponibles de modo tal que está muy próximo el día en que todo trabajo experimental en el campo de la fisicoquímica orgánica e inorgánica requerirá de consideraciones teóricas para ser publicado ^[34].

La importancia de la química computacional ha sido reconocida mundialmente. En 1998 el Premio Nobel de Química fue asignado a los profesores John Pople y Walter Kohn. El primero lo recibió por su contribución al desarrollo del programa pionero para realizar cálculos de tipo *ab initio*, Gaussian 70, y por su desarrollo continuo a lo largo de los años que permite la aplicación generalizada de estos cálculos a la resolución de problemas; mientras que el segundo lo obtuvo por el desarrollo de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), que ha sido de gran utilidad en la química teórica. Pero no es el único premio Nobel asociado con esta disciplina. También lo han merecido el profesor Robert S. Mulliken en 1966 por desarrollar un análisis de población que permite asignar cargas a los átomos de una molécula, lo que brinda un verdadero sentido químico a los resultados computacionales; Kenichi Fukui en 1981 por el concepto de orbital frontera y su impacto en el estudio sobre los estados de transición y Roald Hoffmann por el método de Hückel extendido en 1963.

Antes de la entrada en escena de la Simulación Molecular ya se usaban diversos métodos teóricos, por ejemplo los que utilizan correlaciones empíricas (ecuaciones de estado) como las de Peng-Robinson o la de Redlich-Kwong, estas correlaciones son ampliamente usadas por los programas de ingeniería química para el diseño, modelación y simulación de procesos en la industria química y petroquímica; muchas veces lo que limita su aplicación es el hecho de que estas correlaciones sólo son válidas en un reducido intervalo de temperaturas

y presiones. Algunas de las propiedades que pueden predecirse con estos métodos son el equilibrio líquido-vapor, además de propiedades de transporte en sistemas multicomponentes.

Existen pocos sistemas para los cuales sus propiedades en el equilibrio pueden ser calculadas analíticamente, un par de ejemplos lo constituyen el gas ideal y el cristal armónico; ésta es la razón por la cual se calculan las propiedades de sistemas reales mediante métodos semiempíricos (la ecuación de Van der Waals para gases reales, la teoría de Debye-Huckel para electrolitos, etc.) Estas teorías pueden hacer buenas predicciones de las propiedades termodinámicas de sistemas reales, siempre y cuando contemos con suficiente información de las interacciones a nivel molecular; en este punto es donde nos enfrentamos al problema de que la información acerca de las interacciones moleculares es limitada, incluso para sistemas simples ^[36].

La Simulación Molecular es de mucha utilidad ante esta cuestión ya que en ella tomamos el modelo de un sistema dado y podemos hacer predicciones sin depender de teorías semiempíricas, al obtener los resultados de la simulación éstos son comparados con resultados experimentales del sistema y de esta manera nos damos cuenta si nuestro modelo es el adecuado para el sistema de estudio; lo que deseamos es construir modelos y llevar a cabo simulaciones que se acerquen asintóticamente a la realidad, al hacerlo estaremos en condiciones de obtener predicciones confiables de las propiedades de sistemas reales, además de poner a prueba las teorías analíticas y cotejar resultados de la simulación molecular con ellas, en este caso la simulación juega el papel del experimento de la teoría ^[36].

Cuando ponemos a prueba una teoría mediante la simulación molecular estamos llevando a cabo un experimento computacional, actualmente antes de llevar a la aplicación al mundo real de una teoría siempre se llevan a cabo simulaciones en computadora o experimentos computacionales, se usan intensivamente en el área de materiales a condiciones tanto estándar de temperatura y presión como a condiciones extremas donde los métodos semiempíricos no pueden hacer predicciones adecuadas; además de que las técnicas experimentales son muy difíciles de llevar a cabo cuando no imposibles.

Otro campo de aplicación frecuente de este tipo de simulación numérica se da en modelos de meteorología para predecir la evolución del clima en el tiempo o en modelos astronómicos, por ejemplo de dinámica estelar o turbulencia del medio intergaláctico sólo por mencionar ejemplos de las aplicaciones en campos no relacionados directamente ^[37]. De ahí que la simulación sea una herramienta poderosa para estudiar sistemas reales y obtener sus propiedades sin necesidad de recurrir a los métodos semiempíricos o en los casos en que sea difícil la experimentación; claro está que en la medida de lo posible siempre se deben probar las teorías mediante la experimentación. La simulación molecular no es un método de rutina para los cálculos del equilibrio vapor-líquido ni sustituye a los datos experimentales. Actualmente, es el más útil de los métodos para la extrapolación a condiciones no accesibles por otros medios ^[31].

Existen varios métodos de simulación molecular, los cuales se pueden dividir en determinísticos y probabilísticos. En los métodos determinísticos tomamos una configuración inicial del sistema (posiciones y velocidades de los átomos y moléculas), y la evolución del mismo sigue las leyes de la mecánica clásica, como ejemplo de estos métodos tenemos la Dinámica Molecular. Por otra parte en los métodos probabilísticos la evolución del sistema sigue una ley de probabilidades bien definida. Entre las simulaciones probabilísticas encontramos el método de Monte Carlo, el método de Monte Carlo en el ensamble de Gibbs y el método de Gibbs-Duhem.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

*¡Pero si un niño de cuatro años podría entender esto!
Que alguien me consiga un niño de cuatro años.
Groucho Marx*

4.1. Dinámica molecular (MD)

La Dinámica Molecular es un método de simulación de modelos a escala molecular de la materia y consiste en el estudio del movimiento de átomos y moléculas a través del tiempo. Este método analiza los sistemas en forma clásica, entendiéndose con ello que el movimiento de las partículas constituyentes del sistema obedece las leyes de la mecánica clásica o newtoniana. Se trata de una muy buena aproximación para una amplia variedad de materiales y procesos ^[38], sólo cuando estudiamos el movimiento translacional o rotacional de átomos o moléculas ligeras (He, H₂, D₂) o el movimiento vibracional con una frecuencia ν tal que $h \nu > k_B T$ (donde h es la constante de Planck, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura) entonces debemos tener en cuenta los efectos cuánticos. Además hay otro par de justificaciones a la dinámica molecular, gracias a la aproximación de Born-Oppenheimer se puede dissociar el movimiento de los núcleos y el de los electrones y considerando que, en la mayor parte de los casos, la longitud de onda de De Broglie es mucho más corta que las distancias intermoleculares típicas, los efectos cuánticos se pueden omitir con seguridad.

Este método fue originalmente desarrollado en los años cincuenta, pero fue hasta la mitad de los setenta que empezó a recibir amplia atención por la comunidad científica, esto sucedió principalmente por el poder que empezaron a tener las computadoras, y a su accesibilidad. Hoy en día los métodos de simulación continúan atrayendo la atención de los investigadores hacia nuevos problemas de la teoría molecular, dentro de la amplia gama de fenómenos que se pueden estudiar con simulación molecular se encuentran los siguientes ^[38]:

Estudios Fundamentales: Equilibrio, prueba de caos molecular, teoría cinética, propiedades de transporte, pruebas a modelos y potenciales de interacción.

Transiciones de Fase: Primero y segundo orden, coexistencia de fases, fenómenos críticos.

Funcionamiento Colectivo: Decaimiento de las funciones de correlación en el tiempo, acoplamiento de rotación y translación, vibración, mediciones espectroscópicas, orientación, propiedades dieléctricas.

Fluidos Complejos: Estructura y dinámica de vidrios, líquidos moleculares, agua pura y soluciones acuosas, cristales líquidos, líquidos iónicos, interfases, películas y monocapas.

Polímeros: Cadenas, moléculas aromáticas y ramificadas, membranas, conformaciones en el equilibrio, relajación y procesos de transporte.

Sólidos: Defectos de formación y migración, fracturas, transformaciones estructurales, daño por radiación, propiedades mecánicas como elasticidad y plasticidad, fricción, ondas de choque, cristales moleculares, crecimiento epitaxial.

Biomoléculas: Estructura y dinámica de proteínas, miscelas.

Dinámica de Fluidos: Flujo laminar, reología de flujo no-Newtoniano, flujo inestable.

La esencia de la Dinámica Molecular es: Resolver numéricamente el problema de N cuerpos de la mecánica clásica. Desde la época de Newton, el problema de N cuerpos se ha visto como un problema importante, pero las razones de su importancia han evolucionado en el tiempo. Actualmente su importancia radica en la esperanza de que el comportamiento de grandes colecciones de partículas pueda ser explicado al examinar el movimiento de partículas individuales en sistemas con cientos ó miles de partículas ^[36].

Las simulaciones a escala molecular involucran un procedimiento de tres pasos:

- (a) modelación de partículas individuales
- (b) Simulación del movimiento de un gran número de partículas modeladas en (a)

(c) Análisis de los resultados de simulación, y cálculo de propiedades

4.1.1. Condiciones periódicas

Al igual que en los métodos experimentales, DM trabaja con una muestra de un compuesto o de una mezcla de compuestos de interés. DM toma el sistema original con cientos o miles de moléculas con condiciones periódicas (CP) en todas direcciones, de tal forma que se obtiene un sistema de tamaño finito.

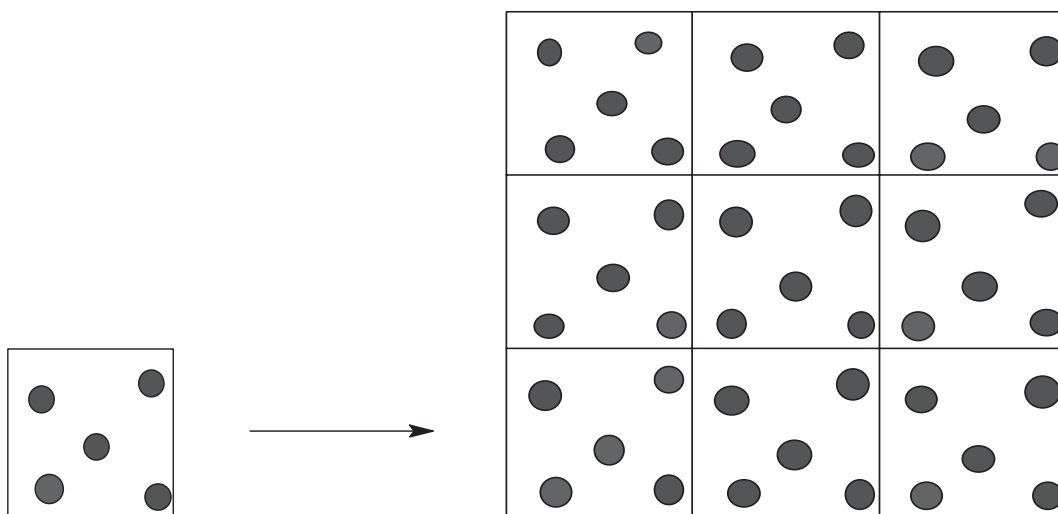


Figura 5. *Un sistema finito bajo condiciones periódicas*

Las paredes de los subsistemas que componen el sistema macroscópico no son paredes físicas, únicamente delimitan el espacio que ocupan las moléculas de cada subsistema. Al conjunto de subsistemas que simulamos lo denominamos ensamble. En la Tabla III aparecen las características de los diferentes ensambles.

Tabla III. *Características de los ensambles*

SISTEMA	CARACTERÍSTICAS	PROPIEDADES ESPECIFICADAS	NOMBRE
Aislado	No hay transporte de calor ni de masa a través de las paredes	N, V, E	Microcanónico
Cerrado	Hay transporte de calor pero no de masa a través de las paredes	N, V, T	Canónico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de las paredes	μ , V, T	Gran Canónico
Abierto	Hay transporte de calor y de masa a través de paredes flexibles	μ , P, T	Isotérmico-Isobárico

Donde μ es el potencial químico, V el volumen, E la energía interna, T la temperatura y P la presión del sistema.

4.1.2. Algoritmo de Verlet

En DM el movimiento de cada átomo ó molécula dentro del sistema está determinado por la segunda ley de Newton.

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (4.1)$$

Donde \mathbf{F}_i es la fuerza sobre el átomo i debida a las interacciones con los demás átomos del sistema, m_i es su masa y \mathbf{a}_i su aceleración, la cual es igual a:

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{r}_i^{**} \quad (4.2)$$

Donde \mathbf{r}_i^{**} es la segunda derivada del vector de posición de la partícula i.

Los programas de DM usan algoritmos de integración en el tiempo, los cuales requieren de la integración de la ecuación de movimiento de los átomos que interactúan y así

poder seguir su trayectoria. Éstos algoritmos están basados en métodos de diferencias finitas donde el tiempo se discretiza. Conociendo las posiciones de los átomos y algunas de sus derivadas en el tiempo t , el esquema de integración predice las posiciones de los átomos al tiempo $t + \Delta t$. Realizando iteraciones con este procedimiento, la evolución del sistema puede determinarse para tiempos *largos*, que en realidad están en la escala de los nanosegundos (10^9).

Debido a que estos esquemas son aproximados, existen dos tipos de errores asociados con ellos. Los errores de truncación se refieren a la exactitud del resultado del método de diferencias finitas, con respecto a la solución real. Los métodos de diferencias finitas generalmente están basados sobre una expansión de Taylor truncada hasta algún término. Los errores por redondeo están relacionados con la implementación particular del algoritmo en cuanto al número de cifras significativas empleadas. Ambos tipos de errores se pueden reducir empleando Δt pequeños, del orden de un femtosegundo (10^{-15} segundos).

Uno de los algoritmos más simples que integran la ecuación de movimiento de Newton es el de Verlet, para derivarlo se toman expansiones truncadas de la serie de Taylor de la posición de los átomos alrededor de un tiempo t .

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + r_i^*(t)\Delta t + \frac{r_i^{**}(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{r_i^{***}(t)}{3!} \Delta t^3 + \frac{r_i^{****}(t)}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (4.3)$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - r_i^*(t)\Delta t + \frac{r_i^{**}(t)}{2!} \Delta t^2 - \frac{r_i^{***}(t)}{3!} \Delta t^3 + \frac{r_i^{****}(t)}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (4.4)$$

sumando estas dos expresiones tenemos:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + r_i^{**} \Delta t^2 + \frac{2r_i^{****}(t)}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (4.5)$$

truncando hasta la segunda derivada:

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + r_i^{**} \Delta t^2 \quad (4.6)$$

introduciendo las ecuaciones (4.1) y (4.2) en la ecuación (4.6):

$$r_i(t + \Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (4.7)$$

esta ecuación es propiamente el algoritmo de Verlet, dicho algoritmo tiene un error proporcional a Δt^4 .

Restando (4.3) de (4.4) tenemos:

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + r_i^{**} \Delta t^2 + \frac{2r_i^{****}(t)}{4!} \Delta t^4 + \dots \quad (4.8)$$

sustituyendo la primera derivada del vector de posición y truncando hasta la segunda derivada, queda:

$$v_i(t) \approx \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (4.9)$$

esta ecuación se usa para calcular la velocidad de las partículas al tiempo t y tiene un error proporcional a Δt^3 .

4.1.3. Propiedades termodinámicas

La conversión de la información a nivel microscópico (posiciones de átomos, velocidades, aceleraciones, etc.) en términos macroscópicos (temperatura, presión, energía interna, etc.) corresponde al ámbito de la mecánica estadística. El objetivo de la dinámica molecular es predecir la evolución del sistema, y de esta manera obtener un número muy

grande de configuraciones no sólo de posiciones de las N partículas $r^N(t)$, sino también de los momentos $p^N(t)$. Así cualquier propiedad cuantificable A, puede ser interpretada en términos de la configuración instantánea del sistema (posiciones y momentos), $A(r^N, p^N)$. En el equilibrio el valor promedio de A, $\langle A \rangle$, se puede obtener sobre un tiempo infinito ^[39] y está dado por:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt A(r^N(t), p^N(t)) \quad (4.10)$$

En particular la energía total E_T , del sistema está dada por la suma de las energías cinética E_K , y potencial E_P , mientras que la primera depende de la configuración de momentos, la segunda depende de la configuración de las posiciones de los átomos de cada molécula.

$$\langle E_T(p^N, r^N) \rangle = \langle E_K(p^N) \rangle + \langle E_P(r^N) \rangle \quad (4.11)$$

El cálculo de la energía potencial se discute más adelante, mientras que la energía cinética se calcula con:

$$E_K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (4.12)$$

donde p_i y m_i son el momento de la partícula i y su masa respectivamente, mientras que E_K es la energía cinética.

4.1.3.1. Temperatura

La temperatura se calcula a partir de la ecuación anterior y de la conclusión de la mecánica estadística, en la que la única contribución a la energía cinética es debida a la energía translacional.

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.13)$$

Así se define una Temperatura instantánea T_I , la cuál cumple con $\langle T_I \rangle = T$:

$$T_I = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (4.14)$$

La ecuación (4.14) permite calcular la temperatura instantánea del sistema a partir de los momentos y las masas de las partículas que componen al sistema. Para moléculas rígidas ó semirígidas se restringe la vibración de la distancia y/o ángulos de enlace. Para un sistema de N moléculas, sujeto a restricciones moleculares internas, el número de grados de libertad será $3N - N_c$, donde N_c es el número total de restricciones independientes ^[39], entonces la ecuación anterior se transforma en:

$$T_I = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad (4.15)$$

4.1.3.2. Presión

Para considerar la presión en el sistema, la ecuación (4.1) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\mathbf{P}_i^* = \mathbf{F}_i \quad (4.16)$$

Considerando la magnitud:

$$G = \sum_i p_i \cdot r_i \quad (4.17)$$

donde r_i es la posición de la partícula i .

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \mathbf{r}_i^* \cdot \mathbf{p}_i + \sum_i \mathbf{p}_i^* \cdot \mathbf{r}_i \quad (4.18)$$

transformando el primer sumando y comparándolo con la ecuación (4.13):

$$\sum_i \mathbf{r}_i^* \cdot \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \mathbf{r}_i^* \cdot \mathbf{r}_i^* = \sum_i m_i v_i^2 = 3N k_B T \quad (4.19)$$

usando (4.16) y (4.19), la ecuación (4.18) queda:

$$\frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i = 3Nk_B a_b T + \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (4.20)$$

la media temporal de (4.20) en el intervalo τ es:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} dt = \left\langle \frac{dG}{dt} \right\rangle = 3Nk_B \langle T \rangle + \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = \frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] \quad (4.21)$$

en el límite cuando τ tiende a infinito:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle = -3Nk_B \langle T \rangle \quad (4.22)$$

si dividimos las fuerzas en internas F_i^I , y externas F_i^E , y si las partículas están dentro de un paralelepípedo de lados L_x , L_y y L_z , de volumen $V = L_x L_y L_z$, entonces la parte debida a fuerzas externas se escribe como:

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^E \right\rangle = \langle L_x (-PL_y L_z) \rangle + \langle L_y (-PL_x L_z) \rangle + \langle L_z (-PL_x L_y) \rangle = -3 \langle PV \rangle \quad (4.23)$$

donde P es la presión ejercida sobre las paredes, en un fluido uniforme esta será constante e igual en todas direcciones, por lo tanto la ecuación (4.22) queda como:

$$\langle PV \rangle = Nk_B \langle T \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i r_i \cdot F_i^I \right\rangle \quad (4.24)$$

si asumimos que las únicas interacciones entre átomos, ocurren entre pares de átomos en un volumen constante, entonces (4.24) queda como:

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \cdot F_{ij}^I \right\rangle \quad (4.25)$$

esta expresión se usa para calcular la presión en el seno del sistema.

Existen dos formalismos para calcular el tensor de presión de un fluido molecular, uno es el atómico el cual ocupa propiedades de cada átomo de cada molécula, mientras que el formalismo molecular ocupa propiedades del centro de masa de las moléculas, se ha demostrado que para tiempos de integración suficientemente largos (del orden de 10^2 picosegundos) estos dos formalismos son equivalentes ^[36], utilizando el formalismo molecular tenemos la siguiente definición del tensor de presión VP:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{j>i} \sum_{a,b} (r_{ij})_{\alpha} (F_{iajb})_{\beta} \quad (4.26)$$

donde $\alpha = x, y, z$ y $\beta = x, y, z$, con $\alpha \neq \beta$, $v_{i\alpha}$ es la velocidad del centro de masas de la molécula i en la dirección α , $(r_{ij})_{\alpha}$ es la distancia entre las moléculas i e j en la dirección α y $(F_{iajb})_{\beta}$ es la fuerza que el átomo a en la molécula i ejerce sobre el átomo b de la molécula j en la dirección β .

Podemos definir una presión instantánea del sistema en términos de los elementos del tensor de presión:

$$P = \frac{1}{3}(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (4.27)$$

Durante una simulación no se calculan todas las interacciones, únicamente se calculan las más significativas, estas son las interacciones entre un átomo o molécula y los demás átomos o moléculas que se encuentran a una cierta distancia dentro de un radio determinado llamado radio de corte r_c . Por ello es que la presión instantánea calculada será ligeramente diferente de la presión real. Cuando simulamos sistemas en fase homogénea podemos estimar este error y corregirlo, dicha corrección se conoce como corrección de largo alcance (CLA), de esta manera podemos hablar de una presión de largo alcance P_{LA} la cuál está dada por:

$$\frac{P_{LA}}{\rho k_B T} = \frac{-2\pi\rho}{3k_B T} \int_{r_c}^{\infty} dr r \frac{dE_p}{dr} g(r) r^2 \quad (4.28)$$

donde ρ es la densidad del sistema y $g(r)$ es la función de distribución radial. La función de distribución radial es la probabilidad de encontrar dos partículas a una distancia r , en un fluido uniforme normalmente esta probabilidad es de 1 más allá del radio de corte.

Finalmente la presión de nuestro sistema estará dada por la suma de las ecuaciones (4.25) y (4.28):

$$P = \langle P \rangle + P_{LA} \quad (4.29)$$

4.1.3.3. Equilibrio líquido-vapor

Las simulaciones de sistemas de una sola fase se realizan en celdas cúbicas, en cambio para sistemas de dos fases o más se utilizan celdas rectangulares. La Figura 6 representa la mitad superior de la celda de simulación de un sistema de coexistencia líquido-vapor, se señala también la región que representa la interfase entre el líquido y el vapor. Al lado derecho se muestra como varía la densidad ρ del sistema a lo largo de la celda de simulación en su eje z . En la región interfacial se da la variación entre una región de alta y una de baja densidad.

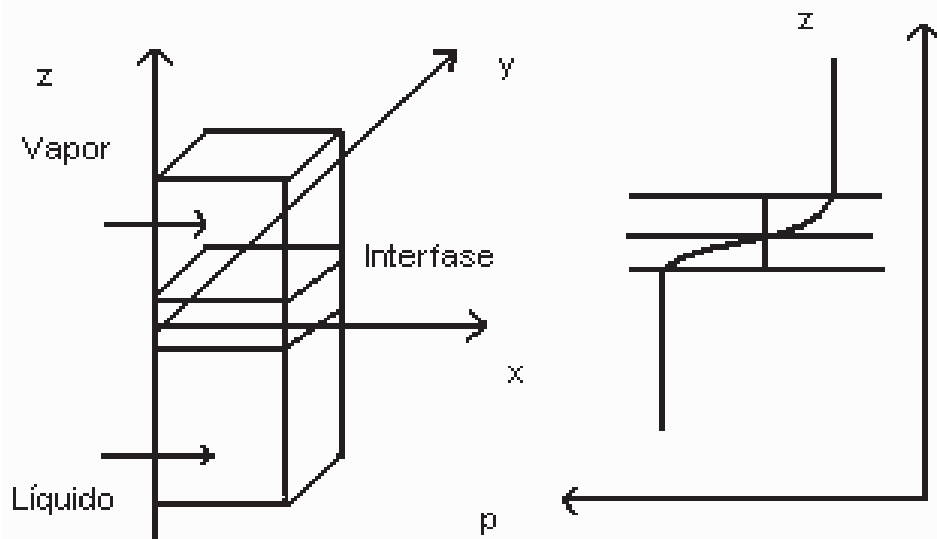


Figura 6. Modelo de la coexistencia de equilibrio de fases líquido-vapor y la variación de la densidad a lo largo de la celda de simulación.

La densidad en función del eje z se puede medir considerando pequeños volúmenes a lo largo del eje z , de tal forma que la celda se divida en 100 o 1000 partes, dependiendo de la precisión en el perfil de densidades que se requiera:

$$\rho^*(z) = \frac{N(z)}{Lx^* Ly^* \Delta z^*} \quad (4.30)$$

donde $\rho^*(z)$ es la densidad en unidades reducidas, $N(z)$ es el número de moléculas con coordenadas entre z y $z + \Delta z$, Lx^* y Ly^* son las dimensiones de la celda en los ejes x y y , en unidades reducidas. Δz^* es el elemento de longitud del cuál se está midiendo su densidad, en unidades reducidas. La relación entre la densidad reducida y la densidad en unidades normales está dada por:

$$\rho(z) = \rho^*(z) \frac{M}{N_A \sigma^3} \quad (4.31)$$

donde N_A es el número de Avogadro, M es la masa molecular de referencia y σ es un tamaño molecular de referencia. En un sistema homogéneo $\rho(z)$ es constante. A partir de los perfiles de densidad en sistemas heterogéneos se pueden obtener tanto las densidades del líquido, como las del vapor. La composición de cada fase se obtiene de acuerdo con:

$$x_i^k = \frac{\frac{\rho_i^k}{M_i}}{\frac{\rho_i^k}{M_i} + \frac{\rho_j^k}{M_j}} \quad (4.32)$$

donde X_i^k , ρ_i^k son la fracción molar y la densidad respectivamente del compuesto i en la fase k , y M_i es la masa molecular del componente i . Como el sistema está en equilibrio entonces las presiones de la fase vapor y de la fase líquida son iguales. La presión de vapor del sistema la identificamos como el promedio del componente normal del tensor de presión descrito por la ecuación (4.26) a lo largo del eje z de simulación. Si realizamos simulaciones a diferentes composiciones y calculamos su presión de vapor, entonces podemos construir un diagrama de coexistencia presión-densidad.

4.1.4. Potenciales de interacción

Las interacciones moleculares nos permiten calcular las propiedades y determinar la estructura de gases, líquidos y sólidos. En sistemas atómicos, generalmente se asume que las interacciones se pueden dividir en términos dependientes de las coordenadas de átomos individuales, pares, tercias, etc. ^[39] :

$$U = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (4.33)$$

el primer término de la ecuación (4.33) representa el efecto de un campo externo sobre el sistema. El segundo término, el potencial entre pares, es el más importante, entre otras cosas depende de la magnitud de la separación entre los átomos y de sus cargas. Este potencial normalmente tiene una cola atractiva debida a la correlación entre las nubes de electrones que

rodean los átomos (fuerzas de London o de van der Waals), existe un pozo negativo responsable de la cohesión en fases condensadas y a distancias cortas hay una parte muy repulsiva debida al traslape no enlazante de las nubes de electrones que rodean los átomos. El tercer término que involucra la interacción entre grupos de tres átomos puede ser importante a densidades de la magnitud de los líquidos. Los siguientes términos de la ecuación son despreciables en comparación con los anteriores^[39]. Durante una simulación se puede usar un potencial efectivo por pares de partículas que incluya los efectos de la interacción entre grupos de tres átomos o más.

En sistemas moleculares se pueden seguir utilizando los potenciales atómicos descritos anteriormente para la interacción entre átomos de diferentes moléculas (interacciones intermoleculares). Dichas interacciones no describen las que existen entre los átomos de cada molécula (interacciones intramoleculares). Éstas últimas son debidas a vibraciones en el interior de la molécula (vibración de la distancia y del ángulo de enlace) así como aquellas debidas a los ángulos diedros de la molécula.

La interacción entre el núcleo y la nube de electrones de un par de moléculas i e j es una función muy complicada de las posiciones de las moléculas r_i y r_j y de sus orientaciones. Una manera de modelar una molécula es describiéndola a través de la posición y el tamaño de los átomos que la constituyen. Cuando tratamos moléculas medianas y grandes se hace una mayor aproximación y las moléculas se describen a través de la posición y el tamaño de grupos de átomos que constituyen la molécula (Modelo de Pseudo Átomo). La aproximación átomo-átomo para dos moléculas triatómicas se describe en la Figura 7.

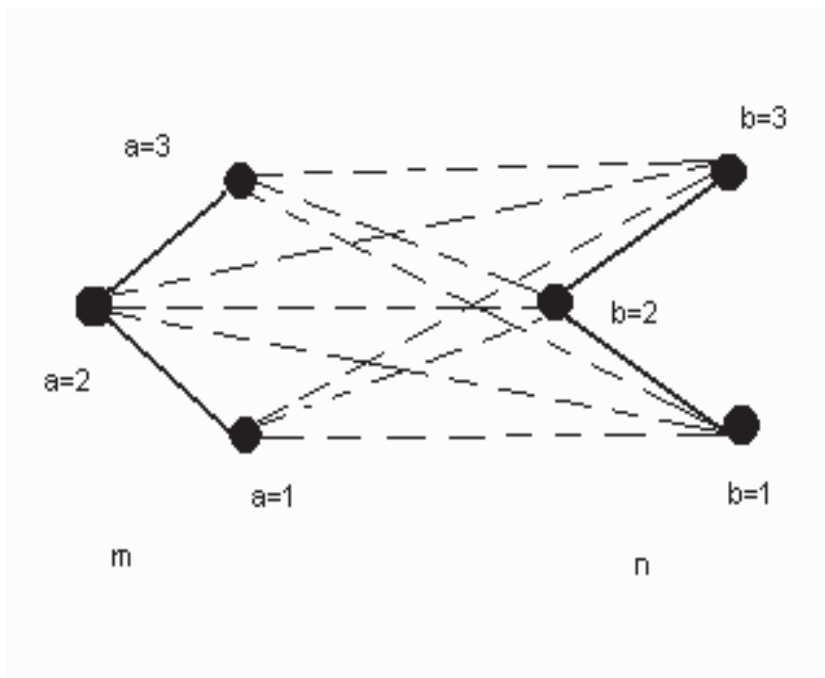


Figura 7. Interacciones del modelo átomo-átomo para moléculas triatómicas

La interacción intermolecular total es una suma de la contribución de los diferentes pares de átomos a en la molécula m con los átomos b en la molécula n. También debemos agregar interacciones entre átomos dentro de la molécula separados más de tres enlaces, estas interacciones conocidas como 1-5 se tratan con la misma función de potencial que las interacciones intermoleculares.

Los sitios usualmente están centrados en las posiciones de los núcleos en una molécula real, de acuerdo con la geometría de equilibrio. En sistemas moleculares la energía potencial total será ^[39]:

$$E_P(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = U_{INTRA}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) + U_{INTER}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (4.34)$$

donde N es el número de sitios que constituyen el sistema, U_{INTRA} es la energía intramolecular y U_{INTER} es la energía intermolecular. Para sistemas con moléculas no polares las energías potenciales quedan como:

$$U_{INTRA}(r_1, r_1, r_1, \dots, r_N) = \sum_{D=1}^{ND} U_D(r_{ij}) + \sum_{A=1}^{NA} U_A(\theta_{ijk}) + \sum_{AD=1}^{NAD} U_{AD}(\phi_{ijkl}) + \sum_{I15=1}^{N15} U_{I15}(r_{ij}) \quad (4.35)$$

$$U_{INTER}(r_1, r_1, r_1, \dots, r_N) = \sum_{LJ=1}^{NLJ} U_{LJ}(r_{ij}) \quad (4.36)$$

donde U_D es la energía potencial debida a la vibración de la distancia de enlace, U_A es la energía potencial debida a la vibración del ángulo de enlace, U_{AD} es la energía potencial debida a la rotación del ángulo diedro, U_{I15} es la energía potencial debida a la interacción entre sitios dentro de la molécula alejados más de tres enlaces. U_{LJ} es la energía potencial debida a la interacción entre pares de sitios de distintas moléculas. ND , NA , NAD , $N15$ y NLJ son el número de enlaces, número de ángulos de valencia, número de ángulos diedros, número de pares de interacción 1-5 dentro de la molécula y número de pares de interacción entre sitios de diferentes moléculas, respectivamente. El término r_{ij} es la distancia entre los sitios i e j , θ_{ijk} es el ángulo de valencia entre los sitios i , j y k , mientras que ϕ_{ijkl} es el ángulo diedro entre los sitios i , j , k y l .

4.1.4.1. Potenciales intermoleculares

Los gases y otros fluidos reales están formados por moléculas que no sólo tienen energía propia, sino que también comparten energía entre ellas debido a las fuerzas intermoleculares. Esta *energía potencial intermolecular* está asociada con agregados de moléculas y es la forma de energía que refleja la existencia de tales fuerzas. Es un hecho bien establecido que dos moléculas se atraen entre sí cuando están muy alejadas, y que se repelen cuando están próximas entre sí. Las fuerzas intermoleculares, de origen electromagnético, representan interacciones entre las distribuciones de carga de las moléculas vecinas.

En el caso de dos moléculas no polares que interactúan existe un amplio intervalo de separación intermolecular en el cual las moléculas se atraen. En un momento dado los electrones de la molécula tienen una configuración tal que produce un momento dipolar instantáneo. Este momento dipolar instantáneo induce un momento dipolar en la otra

molécula, ambos momentos, el instantáneo y el inducido interactúan provocando la atracción entre las moléculas.

4.1.4.1.1. Potencial de Lennard-Jones

Una expresión algebraica para la función del potencial U es una de las herramientas del quehacer del científico o ingeniero molecular. Los métodos de la mecánica estadística proporcionan una relación entre ésta y las propiedades termodinámicas y de transporte. Se han propuesto varias expresiones para U . Todas son esencialmente empíricas, aunque sus formas funcionales a menudo tienen cierta base teórica. Una de las más utilizadas es la función de energía potencial de *Lennard-Jones*:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.37)$$

Los parámetros σ_{ij} y ϵ_{ij} (los cuales tienen dimensiones de longitud y de energía respectivamente) son constantes características de los sitios o átomos de cada molécula. A separaciones grandes ($r_{ij} \gg \sigma_{ij}$) el término elevado a la sexta potencia es el dominante y las moléculas se atraen con una fuerza proporcional al inverso de separación entre los sitios elevado a la séptima potencia. A pequeñas separaciones ($r_{ij} \ll \sigma_{ij}$) el término repulsivo elevado a la potencia 12 es el dominante y los sitios se repelen con una fuerza proporcional al inverso de la separación entre los sitios elevado a la potencia 13. El parámetro σ_{ij} nos da una idea del tamaño del grupo que interacciona, mientras que el parámetro ϵ_{ij} es la máxima energía de atracción de dos partículas, lo cual ocurre a una separación de $r_{ij} = 2^{1/6} \sigma_{ij}$.

Para las interacciones entre sitios de diferente naturaleza se utilizan las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot^[40, 41]:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.38)$$

$$\varepsilon_{ij} = \left(\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj} \right)^{1/2} \quad (4.39)$$

Para las interacciones debidas al potencial de Lennard-Jones, las fuerzas sobre el átomo i en la dirección α quedan como:

$$F_{\alpha}^i = -\frac{\partial U_{LJ}(r_{ij})}{\partial \alpha_{ij}} = -\frac{\partial U_{LJ}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial U_{LJ}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = -\frac{24 \varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} = \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.42)$$

sustituyendo (4.41) y (4.42) en la ecuación (4.40):

$$F_{\alpha}^i = \frac{24 \varepsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.43)$$

La ecuación anterior es utilizada para calcular la fuerza sobre la partícula i en la dirección α , debida a las interacciones intermoleculares del tipo Lennard-Jones durante la simulación.

4.1.4.1.2. Interacciones 1-5

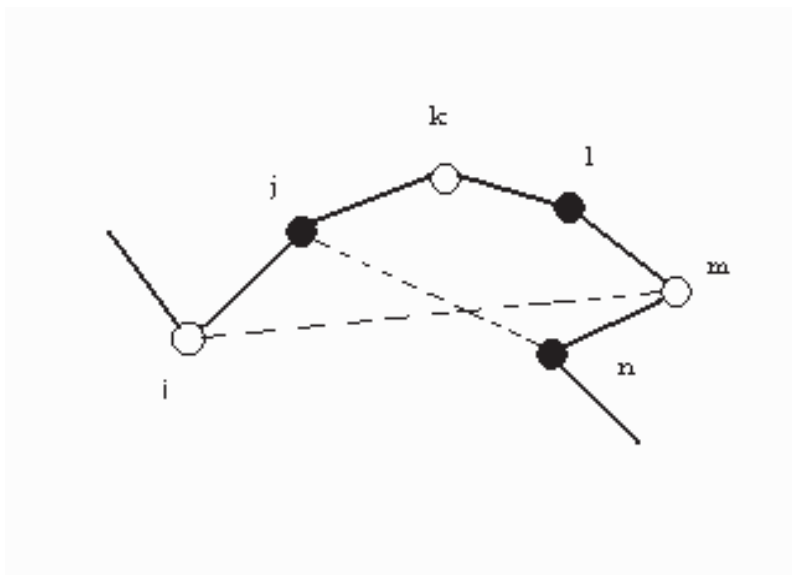


Figura 8. *Interacciones 1-5 para sitios alejados más de tres enlaces dentro de una molécula*

Para hidrocarburos lineales medianos y en general para átomos en moléculas separados por más de tres enlaces, existen interacciones intramoleculares que se tratan con el mismo potencial que las interacciones intermoleculares de corto alcance (Potencial de Lennard-Jones):

$$U_{15}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.44)$$

4.1.4.1.3. Potenciales truncados

Considerando que utilizamos un radio de corte (r_c) durante la simulación, entonces la fuerza total sobre la partícula i (F^i) será:

$$F_{\alpha}^i = \begin{cases} \frac{24 \epsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (4.45 \text{ y } 4.46)$$

integrando las ecuaciones anteriores queda:

$$U_{ETA}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (4.47 \text{ y } 4.48)$$

lo cual corresponde a un potencial esféricamente truncado y ajustado (ETA) a un valor de cero en el radio de corte [36].

En Dinámica Molecular comúnmente se usan las ecuaciones (4.45) y (4.46) durante la simulación para calcular las fuerzas sobre las partículas y obtener sus trayectorias, pero la función utilizada para calcular las fuerzas corresponde a un potencial, el cual corresponde al dado por las ecuaciones (4.47) y (4.48) (ETA). Si deseamos utilizar un potencial esféricamente truncado (ET) como el siguiente:

$$U_{ET}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{LJ}(r_{ij}) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (4.49 \text{ y } 4.50)$$

entonces se tienen que utilizar las fuerzas dadas por:

$$F_{\alpha}^i = \begin{cases} \frac{24 \epsilon_{ij}}{r_{ij}} \left[2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U_{LJ}(r_c) \delta(r_{ij} - r_c) & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (4.51 \text{ y } 4.52)$$

donde $\delta(r_{ij} - r_c)$ es la función delta. Una representación aproximada de esta función es la siguiente:

$$\delta(r_{ij} - r_c) = \frac{\theta(r_{ij} - r_c) - \theta(r_{ij} - r_c - \Delta r)}{\Delta r}, \quad \text{cuando } \Delta r \rightarrow 0 \quad (4.53)$$

donde Δr es un parámetro fijo. $\theta(x)$ es la función escalón unitario, toma valor de cero para valores de x negativos, y toma valor de 1 para valores de x positivos o cero. Los potenciales definidos por las ecuaciones (4.47) – (4.50) producen diferentes diagramas de fase, las diferencias entre estos dos potenciales disminuyen a medida que se incrementa el radio de corte. Para radios de corte grandes, ambos potenciales se aproximan al potencial completo.

4.1.4.2. Potenciales intramoleculares

Los potenciales intramoleculares se refieren a las interacciones entre los átomos de una misma molécula. Incluyen las interacciones debidas a la vibración de los enlaces, de los ángulos de enlace y a la rotación de los ángulos diedros.

4.1.4.2.1. Distancias de enlace

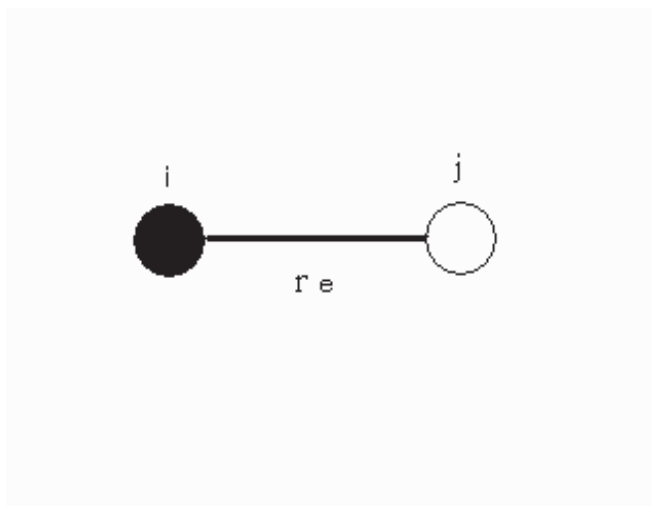


Figura 9. *Modelo de la vibración de un enlace*

La distancia entre el par de átomos (i, j) de la Figura 9 directamente enlazados, usualmente se mantiene rígida o restringida por un potencial armónico ($U_D(r_{ij})$):

$$U_D(r_{ij}) = \frac{k_D}{2} (r_{ij} - r_e)^2 \quad (4.54)$$

donde k_D es la constante de fuerza de estiramiento y r_e es la longitud de enlace de equilibrio, dichas constantes pueden ser obtenidas de datos espectroscópicos o de cálculos de química cuántica.

La fuerza en la dirección α para la partícula i (F_α^i) debido a esta restricción queda como:

$$F_\alpha^i = -\frac{\partial U_D(r_{ij})}{\partial \alpha_{ij}} = -k_D (r_{ij} - r_e) \frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} \quad (4.55)$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \alpha_{ij}} = \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.56)$$

sustituyendo (4.56) en (4.55):

$$F_\alpha^i = -k_D (r_{ij} - r_e) \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.57)$$

la expresión anterior se utiliza para calcular la fuerza debida a la vibración de la distancia de enlace entre los átomos i e j en una molécula durante la simulación.

4.1.4.2.3. Ángulos de enlace

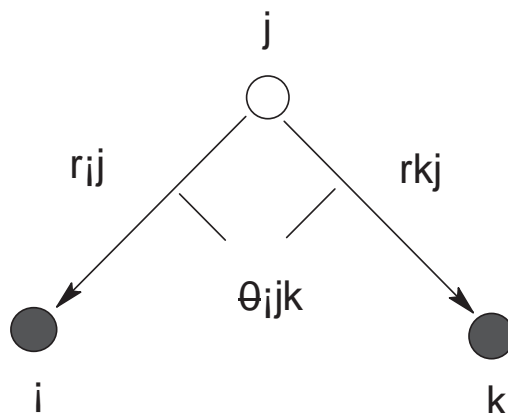


Figura 10. Modelo para la vibración del ángulo de enlace

Los ángulos entre enlaces covalentes tienen un valor bien definido, impuesto por la geometría de la molécula. Para muchas moléculas estables, las fluctuaciones de los ángulos de enlace son pequeñas y aproximadamente armónicas. Por ello los potenciales de enlace pueden escribirse como una función cuadrática del ángulo θ_{ijk} , entre el vector de enlace r_{ij} de un átomo i con el átomo j y el vector r_{kj} de un átomo k enlazado con el mismo átomo j .

$$U_A(\theta_{ijk}) = \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_e)^2 \quad (4.58)$$

donde θ_e es el ángulo de enlace de equilibrio y k_θ es la constante de fuerza, ambas constantes pueden ser determinadas a partir de datos espectroscópicos o de cálculos de química cuántica.

La fuerza en la dirección α para la partícula i (F_α^i) a causa de esta restricción queda como ^[42].

$$F_\alpha^i = - \frac{\partial U_A(\theta_{ijk})}{\partial \alpha_i} = - \frac{\partial U_A(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} \frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \alpha_i} \quad (4.59)$$

$$\frac{\partial U_A(\theta_{ijk})}{\partial \theta_{ijk}} = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_e) \quad (4.60)$$

$$\cos(\theta_{ijk}) = \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} \right) = \left(\frac{x_{ij} x_{kj} + y_{ij} y_{kj} + z_{ij} z_{kj}}{\sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2} \sqrt{x_{kj}^2 + y_{kj}^2 + z_{kj}^2}} \right) \quad (4.61)$$

derivando implícitamente la ecuación (4.61):

$$\frac{\partial \theta_{ijk}}{\partial \alpha_i} = -\frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \frac{\partial \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} \right)}{\partial \alpha_i} \quad (4.62)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} \right)}{\partial \alpha_i} = \frac{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}| \alpha_{kj} - (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kj}) |\mathbf{r}_{kj}| |\mathbf{r}_{ij}|^{-1} \alpha_{ij}}{(|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|)^2} = \frac{\alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \quad (4.63)$$

sustituyendo (4.60), (4.62) y (4.63) en la ecuación (4.59) queda:

$$F_\alpha^i = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_e) \frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \left[\frac{\alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|^2} \right] \quad (4.64)$$

realizando un análisis similar para la partícula k obtenemos:

$$F_\alpha^k = k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_e) \frac{1}{\sin(\theta_{ijk})} \left[\frac{\alpha_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}| |\mathbf{r}_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{kj}}{|\mathbf{r}_{kj}|^2} \right] \quad (4.65)$$

mientras que para la partícula j tenemos:

$$F_{\alpha}^j = -k_{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_e) \frac{1}{\text{sen}(\theta_{ijk})} \left[\frac{\alpha_{ij} + \alpha_{kj}}{|r_{ij}| |r_{kj}|} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{ij}}{|r_{ij}|^2} - \frac{\cos(\theta_{ijk}) \alpha_{kj}}{|r_{kj}|^2} \right] \quad (4.66)$$

las expresiones (4.64), (4.65) y (4.66) se utilizan para calcular las fuerzas debidas a la vibración de los ángulos de enlace en una molécula durante la simulación.

4.1.4.2.4. Ángulos de torsión (diedros)

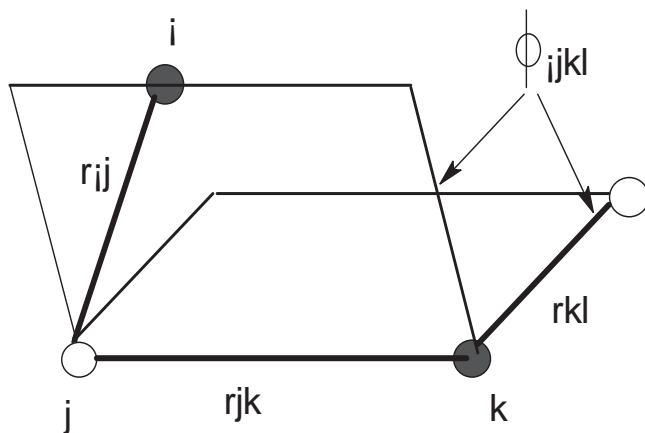


Figura 11. Modelo para la rotación del ángulo diedro

Además de la vibración de las distancias y de los ángulos de enlace, las moléculas tales como hidrocarburos, polímeros o heterocíclicos pueden mostrar un tercer tipo de grado de libertad conformacional, llamado torsión. En la Figura 11 se define el ángulo de torsión para una molécula como el ángulo diedro (ϕ_{ijkl}) entre un par de planos que contienen a los dos ángulos de enlace con un enlace común. La forma más simple para este tipo de potencial

(U_{AD}) es una función periódica en el ángulo diedro asociado a los cuatro átomos involucrados (i, j, k, l).

$$U_{DA}(\phi_{ijkl}) = k_{DA} [\cos(\phi_{ijkl}) - \cos(\phi_e)]^2 \quad (4.67)$$

La fuerza sobre la partícula i (F^i) debido a la torsión queda como [42]:

$$F^i = -\nabla U_{AD}(\phi_{ijkl}) = -\nabla_{\phi_{ijkl}} U_{AD}(\phi_{ijkl}) \nabla_i(\phi_{ijkl}) \quad (4.68)$$

$$\nabla_{\phi_{ijkl}} U_{AD}(\phi_{ijkl}) = 2k_{DA} [\cos(\phi_{ijkl}) - \cos(\phi_e)] \text{sen}(\phi_{ijkl}) \quad (4.69)$$

$$\cos(\phi_{ijkl}) = \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}|} = \frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a| |\mathbf{r}_b|} \quad (4.70)$$

donde $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}$ y $\mathbf{r}_b = \mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}$. Derivando la ecuación anterior:

$$\nabla_i(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\text{sen}(\phi_{ijkl})} \nabla_i \left(\frac{\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{r}_b}{|\mathbf{r}_a| |\mathbf{r}_b|} \right) \quad (4.71)$$

$$\nabla_i(\phi_{ijkl}) = -\frac{1}{\text{sen}(\phi_{ijkl})} \nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) \nabla_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \nabla_i \mathbf{r}_{ij} \quad (4.72)$$

$$\nabla_i \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{I} \quad (4.73)$$

donde \mathbf{I} es el tensor unitario.

$$\nabla_a \cos \phi \nabla (r_{ij} \times r_{jk}) = \left[\frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} \quad \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} \quad \frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} \right] \begin{bmatrix} 0 & z_{jk} & -y_{jk} \\ -z_{jk} & 0 & x_{jk} \\ y_{jk} & -x_{jk} & 0 \end{bmatrix} \quad (4.74)$$

esta ecuación puede escribirse como:

$$\left[\frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} y_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} z_{jk}, \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} z_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial z_a} x_{jk}, \frac{\partial \cos \phi}{\partial y_a} x_{jk} - \frac{\partial \cos \phi}{\partial x_a} y_{jk} \right] \\ = r_{jk} \times \nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) \quad (4.75)$$

comparando con la ecuación (4.79) se observa que:

$$\nabla_a \cos(\phi_{ijkl}) = \frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{r_a \cos(\phi_{ijkl})}{|r_a|^2} \quad (4.76)$$

de esta manera la fuerza sobre la partícula i debida a la rotación del ángulo diedro queda:

$$F^i = - \left[r_{jk} \times \frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{r_a \cos(\phi_{ijkl})}{|r_a|^2} \right] 2k_{DA} [\cos(\phi_{ijkl}) - \cos(\phi_e)] \quad (4.77)$$

mientras que para las partículas l, j, y k:

$$F^l = - \left[r_{jk} \times \frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{r_b \cos(\phi_{ijkl})}{|r_b|^2} \right] 2k_{DA} [\cos(\phi_{ijkl}) - \cos(\phi_e)] \quad (4.78)$$

$$F^j = \left\{ \left[\begin{array}{l} r_{jk} \times \left(\frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{r_a \cos(\phi_{ijkl})}{|r_a|^2} \right) + \left[\left(\frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{r_a \cos(\phi_{ijkl})}{|r_a|^2} \right) \times r_{ij} \right] + \\ \left[\left(\frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{r_b \cos(\phi_{ijkl})}{|r_b|^2} \right) \times r_{kl} \right] \end{array} \right] \right\} 2k_{DA} [\cos(\phi_{ijkl}) - \cos(\phi_e)] \quad (4.79)$$

$$F^k = \left\{ \left[\begin{array}{l} r_{jk} \times \left(\frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{r_b \cos(\phi_{ijkl})}{|r_b|^2} \right) - \left[\left(\frac{r_b}{|r_a||r_b|} - \frac{r_a \cos(\phi_{ijkl})}{|r_a|^2} \right) \times r_{ij} \right] - \\ \left[\left(\frac{r_a}{|r_a||r_b|} - \frac{r_b \cos(\phi_{ijkl})}{|r_b|^2} \right) \times r_{kl} \right] \end{array} \right] \right\} 2k_{DA} [\cos(\phi_{ijkl}) - \cos(\phi_e)] \quad (4.80)$$

4.2. Desarrollo del potencial molecular del tiofeno

Las moléculas de tiofeno fueron modeladas usando un potencial atómico completamente flexible. Como se muestra en la Figura 12, el tiofeno es cíclico con un átomo de azufre y cuatro átomos de carbono formando el anillo y cuatro átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de carbono. Los primeros dos átomos de carbono se enlazan con el átomo de azufre y fueron etiquetados como C₁, los otros dos átomos de carbono se enlazan con los átomos C₁ y C₂. Los hidrógenos están etiquetados con H₁ para esos enlaces con los átomos C₁ y como H₂ para los enlaces con los átomos C₂.

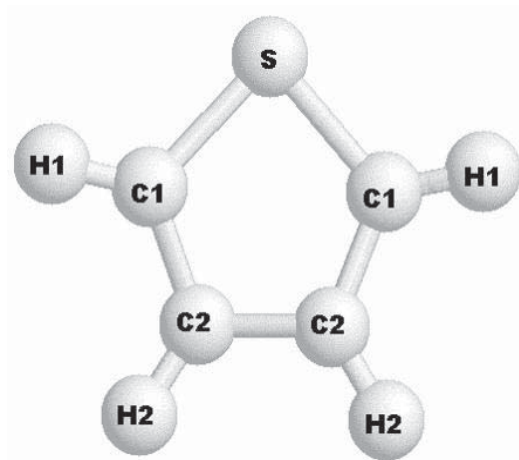


Figura 12. Toma instantánea de la molécula del tiofeno

La geometría, estructura electrónica y momento dipolar han sido reportados por Kupka *et al.* [26] usando cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con el paquete de software GAUSSIAN 98 [43] empleando el potencial híbrido B3PW91 y la base 6-311++G**. En comparación con las medidas experimentales [44], la desviación máxima reportada en este trabajo fue de 0.00087 Angstroms para las distancias de enlace (S-C₁), 0.5° para los ángulos de valencia (C₁-S-C₁) y de 0.0408 D para el momento dipolar. Usamos esta conformación de equilibrio y variamos las distancias de enlace ($\pm 10\%$ del valor de equilibrio), los ángulos de valencia ($\pm 10\%$) y los ángulos diedros ($\pm 90^\circ$ del valor de equilibrio), a continuación ejecutamos el mismo tipo de cálculos pero permitiendo al resto de los átomos una relajación en orden para obtener el potencial intramolecular y el mapa de energía del tiofeno. Los valores de la energía potencial fueron ajustados a las expresiones del potencial intramolecular ya descritas anteriormente (4.54), (4.58) y (4.67).

Como un ejemplo gráfico de nuestros resultados, la Figura 13 muestra las energías potenciales calculadas divididas por la constante de Boltzmann (k_B) como una función de la distancia del enlace S-C₁ con la mejor ecuación que ajusta a la curva (4.54). Cerca de la separación de equilibrio la función reproduce bien las energías calculadas, pero a una separación de menos del 10% del valor de equilibrio, la energía tiene una diferencia de ~ 1000 K.

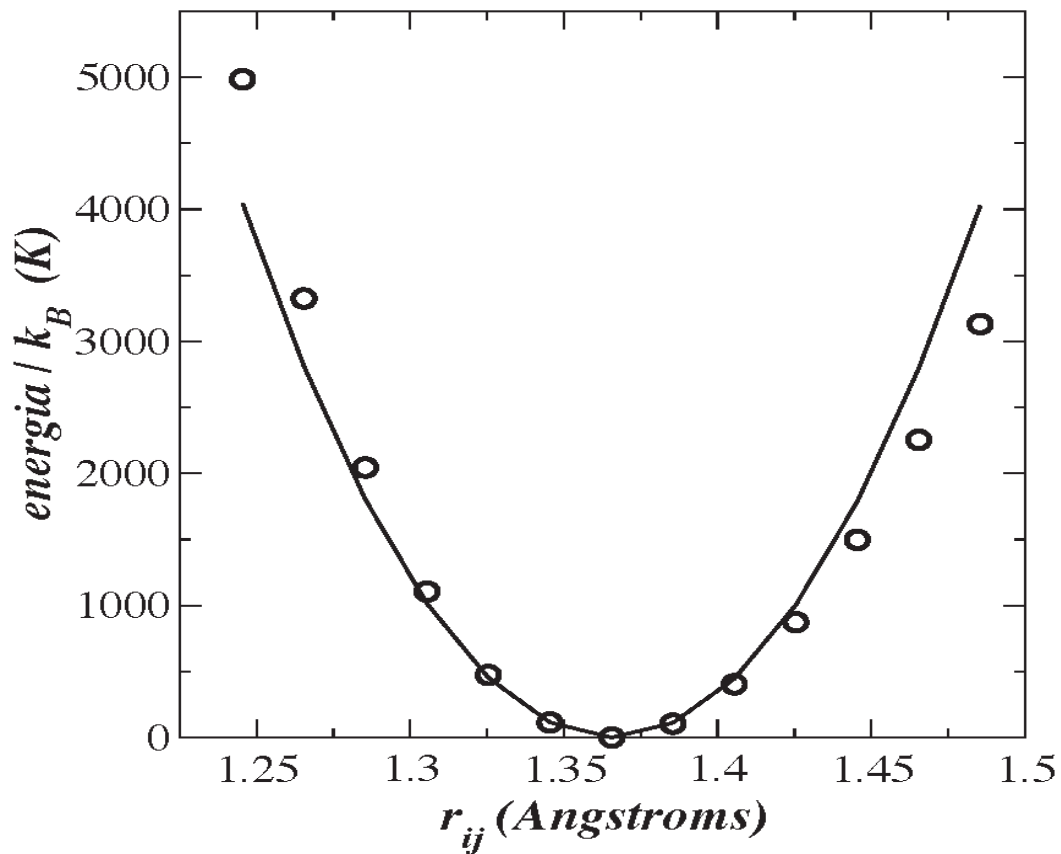


Figura 13. Curva de la energía potencial del tiofeno como una función de la distancia del enlace S – C₁. Los círculos representan los resultados de los cálculos con DFT y la línea continua representa la curva mejor ajustada a la ecuación (4.54)

En las Figuras 14 y 15 aparecen las energías y las curvas que mejor ajustan al ángulo de valencia $S - C_1 - C_2$ y al ángulo diedro $H_2 - C_2 - C_1 - S$, respectivamente. Los ángulos de valencia siguen un comportamiento similar, cerca del valor de equilibrio la función reproduce bien las energías calculadas, pero para un ángulo de valencia de menos del 10 % de dicho valor de equilibrio, se observa una diferencia de ~ 1000 K. La curva ajustada para el ángulo diedro reproduce bien la totalidad del rango de las energías calculadas, con diferencias tan altas como ~ 100 K en el ángulo diedro 90° más pequeño que el valor de equilibrio. Es de esperar que estas diferencias no afectaran las simulaciones debido al hecho de que las moléculas están o tienden a regresar a sus conformaciones de equilibrio en la mayor parte del tiempo de la simulación. Los parámetros mejor ajustados para las ecuaciones de (4.54), (4.58) y (4.67) están reportados en la Tabla IV junto con los valores de equilibrio correspondientes.

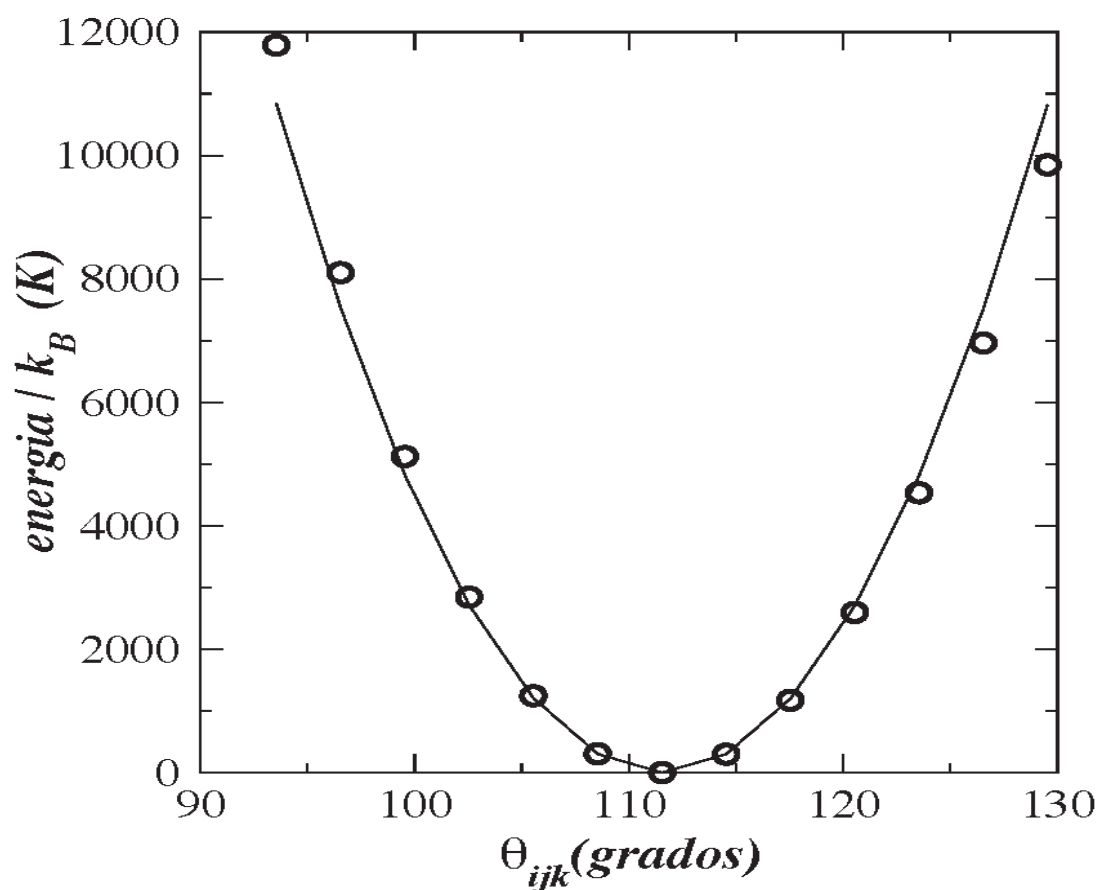


Figura 14. Curva de la energía potencial del tiofeno como una función del ángulo de valencia $S - C_1 - C_2$. Los círculos representan los resultados de los cálculos de DFT y la línea continua representa la curva mejor ajustada a la ecuación (4.58)

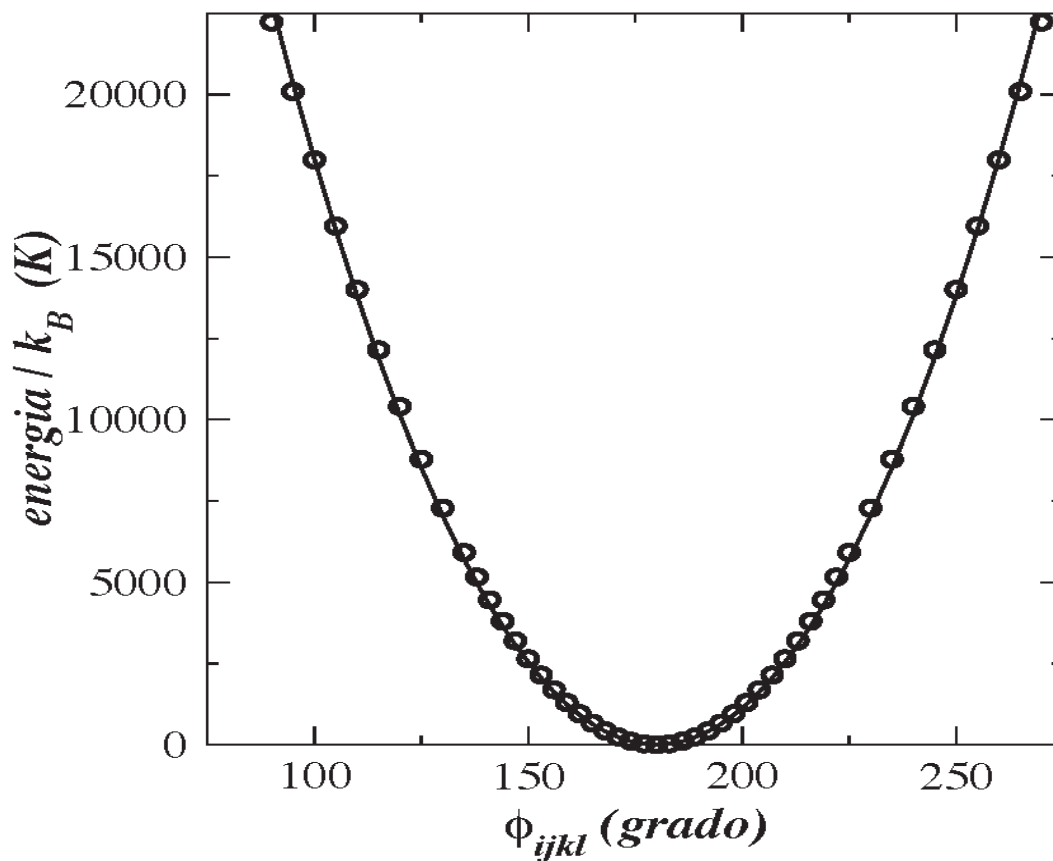


Figura 15. Curva de la energía potencial del tiofeno como una función del ángulo diedro $H_2 - C_2 - C_1 - S$. Los círculos representan los resultados de los cálculos de DFT, mientras que la línea continua representa la curva mejor ajustada a la ecuación (4.67)

Tabla IV. Valores de equilibrio computados a partir de cálculos de DFT y los valores mejor ajustados para los parámetros k_{BD} , k_{VA} y k_{DA} de las ecuaciones (4.54), (4.58 y (4.67)

Distancia de Enlace	r_{ij} (Angstroms)	k_{BD} / k_B (K)
S – C₁	1.72279	142221.0
C₁ – H₁	1.08019	215237.0
C₁ – C₂	1.36561	280277.0
C₂ – H₂	1.08288	210624.0
C₂ – C₂	1.42411	215264.0
Ángulo de Valencia	θ_{ijk} (°)	k_{VA} / k_B (K)
S – C₁ – H₁	120.00	8.90
S – C₁ – C₂	111.55	33.44
C₁ – S – C₁	91.73	46.54
C₁ – C₂ – H₂	123.32	9.24
C₁ – C₂ – C₂	112.58	31.09
H₁ – C₁ – C₂	128.47	8.60
C₂ – C₂ – H₂	124.10	9.36
Ángulo Diedro	ϕ_{ijkl} (°)	k_{DA} / k_B (K)
S – C₁ – C₂ – C₂	0.0	48795.2
S – C₁ – C₂ – H₂	180.0	19365.0
H₁ – C₁ – S – C₁	180.0	17698.9
H₁ – C₁ – C₂ – H₂	0.0	10133.5
H₁ – C₁ – C₂ – C₂	180.0	15145.0
C₁ – C₂ – C₂ – C₁	0.0	47912.6
C₁ – S – C₁ – C₂	0.0	69891.0
C₁ – C₂ – C₂ – H₂	180.0	18349.4
H₂ – C₂ – C₂ – H₂	0.0	10696.4

Las interacciones intermoleculares fueron modeladas con el potencial esféricamente truncado de la expresión (4.37), junto con el potencial electrostático de la expresión:

$$U_{Inter,elec}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.81)$$

Trokhymchuck y Alejandre ^[45] han reportado cálculos del equilibrio líquido-vapor usando un potencial de *Lennard-Jones* truncado esférico el cual es dependiente del radio de corte empleado en términos de la coexistencia de densidades volumétricas y propiedades interfaciales, y cuando se usa un radio de corte de al menos $5\sigma_{ij}$ como el usado en este trabajo, los errores en esas propiedades son despreciables. Los parámetros de *Lennard-Jones* fueron tomados del Potencial Molecular Generalizado ^[46] y las reglas de mezclado de *Lorentz-Berthelot* fueron usadas para la interacción cruzada entre átomos de diferente tipo. Las cargas puntuales fueron calculadas a partir de la densidad electrónica de los cálculos de DFT con dos metodologías de análisis de población comunes: El método Mulliken ^[47] y el Merz-Singh-Kollman (MSK) ^[48], los resultados están reportados en la Tabla V. Las cargas puntuales calculadas con la metodología MSK dependieron de la conformación tal como se muestra en la Figura 16. En la Figura 16a las cargas puntuales están graficadas como una función del enlace S – C₁, mientras que en las Figuras 16b y 16c las cargas puntuales están graficadas como una función del ángulo de valencia S – C₁ – C₂ y del ángulo diedro H₂ – C₂ – C₁ – S respectivamente. Es muy interesante observar que cuando la distancia de enlace S – C₁ varía, la mayoría de las cargas puntuales se disponen de otro modo entre esos átomos, mientras que cuando el ángulo de valencia S – C₁ – C₂ es perturbado, el reacomodo de las cargas es en mayor parte entre átomos de azufre y de hidrógeno, probablemente esto se debe a que la variaciones en el ángulo de valencia producen cambios más grandes en la conformación de la molécula que los producidos por la variación de una distancia de enlace. La dependencia de la conformación respecto de las cargas puntuales puede ser tomada en cuenta con un factor de peso pero debido al hecho de que el comportamiento de las energías de nuestro potencial intramolecular en la Figuras 13 – 15 es en mayor parte simétrico con respecto al mínimo, el cual corresponde a la conformación de equilibrio, las nuevas cargas no fueron diferentes de la original. Ambas series de cargas difieren en magnitud y como en el caso de los átomos S y C₁

cambian de signo, previamente tales diferencias han sido asociadas con *átomos enterrados* (átomos que se encuentran dentro del centro de masa de la molécula) en cálculos con sulfuros y tioles ^[49].

Tabla V. *Cargas puntuales computadas a partir de cálculos de DFT y los análisis de población de Mulliken [47] y MSK [48].*

Átomo	Cargas Puntuales (u. a.)	
	Mulliken	MSK
S	-0.2698560	0.065792
C₁	0.0157355	-0.247636
C₂	-0.3385865	-0.147945
H₁	0.2799385	0.205760
H₂	0.1778405	0.156925

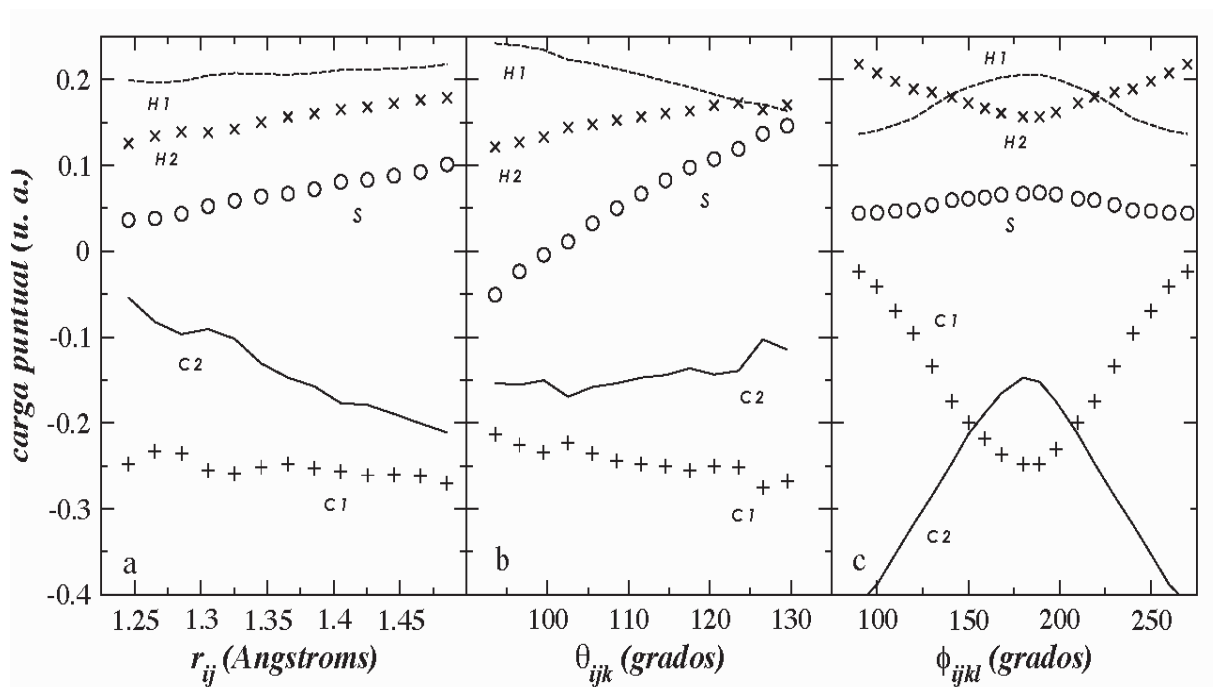


Figura 16. Cargas puntuales del tiofeno a partir de MSK como una función de a) la distancia del enlace $S - C_1$, b) el ángulo de valencia $S - C_1 - C_2$ y c) el ángulo diedro $H_2 - C_2 - C_1 - S$. Los círculos representan las cargas puntuales de azufre, las cruces representan las cargas puntuales de los primeros carbonos (C_1) enlazados al átomo de azufre, la línea continua representa las cargas puntuales de los carbonos (C_2) enlazados a los carbonos (C_1), la línea discontinua representa las cargas puntuales de los hidrógenos (H_1) enlazados a los átomos (C_1) y las "X" representan las cargas puntuales de los hidrógenos (H_2) enlazados a los carbonos (C_2)

4.3. Detalles de la simulación del tiofeno

Simulaciones de Dinámica Molecular en el ensamble canónico (NVT-MD) fueron ejecutadas para estudiar la interfase líquido-vapor a fin de obtener las densidades de coexistencia y propiedades interfaciales (grosor de la interfase y tensión superficial) del tiofeno puro usando el potencial desarrollado en este trabajo con ambas series de cargas. Simulaciones adicionales a la correspondiente temperatura y densidad de la fase vapor fueron necesarias para producir resultados fiables de la presión de vapor. Este procedimiento ha sido empleado exitosamente para simular sistemas puros, binarios y ternarios; no polares^[50,51], polares^[52,53], polares-no polares^[54] y confinados^[55]. Todas las simulaciones fueron llevadas a cabo usando un algoritmo de múltiples pasos o multipaso a temperatura constante^[56]; los pasos más rápidos y más lentos usados fueron de 0.1 y de 1 femtosegundo respectivamente. Las celdas de simulación contienen 420 moléculas de tiofeno en la fase líquido-vapor y 256 en el vapor puro. Las simulaciones fueron ejecutadas a temperaturas en el rango de 300 a 500 K. Las dimensiones de la celda de simulación fueron $L_x = L_y = 28.82 \text{ \AA}$ y $L_z = 201.77 \text{ \AA}$ para el equilibrio líquido-vapor, mientras que para las simulaciones de vapor puro las dimensiones variaron con la densidad de la fase vapor. El radio de corte para las interacciones de *Lennard-Jones* fue de 14.38 \AA . Las interacciones electrostáticas fueron manejadas por la técnica de sumatorias de Ewald con un parámetro de convergencia κ de $5.6/L_x$ y un máximo valor para el vector reticular recíproco h_{max} de $10^{[53]}$. Después de un periodo de equilibrio de 150 pasos, las propiedades promedio fueron entonces obtenidas de una corrida de simulación adicional de 1 nanosegundo.

Durante la simulación, los perfiles de densidad fueron calculados en bloques de 10,000 pasos y al final el bloque de perfiles fue promediado. El grosor interfacial y las densidades de coexistencia líquido-vapor fueron obtenidos a través de unos perfiles de densidad promediados apropiadamente a la función tangente hiperbólica siguiente:

$$\rho(z) = 0.5(\rho_L + \rho_V) - 0.5(\rho_L - \rho_V) \tanh\left[\frac{z - z_0}{d}\right] \quad (4.82)$$

donde ρ_L y ρ_V son las densidades del líquido y vapor respectivamente, Z_0 es la posición de la superficie dividida de Gibbs y d es un parámetro relacionado con el grosor de la interfase. El valor actual del grosor interfacial t es 2.7192 veces el valor del parámetro d ^[54].

La tensión superficial fue calculada usando la definición molecular del tensor de presión ^[52] que se encuentra a continuación:

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - 0.5 (\langle P_{xx} \rangle + \langle P_{yy} \rangle) \right] \quad (4.83)$$

donde $P_{\alpha\alpha}$ es el elemento $\alpha\alpha$ del tensor de presión. El factor $\frac{1}{2}$ fuera del corchete toma en cuenta las dos interfases del sistema. Los corchetes para cada $P_{\alpha\alpha}$ indican los promedios en el tiempo. El elemento $P_{\alpha\alpha}$ del tensor de presión molecular para potenciales pares aditivos, tal como es el caso de Lennard-Jones, está dado por la expresión (4.26).

donde N es el número de moléculas, V es el volumen del sistema, m_i es la masa molecular, $(v_i)_\alpha$ es la velocidad del centro de masa en la dirección α , $(r_{i\alpha j})_\alpha$ y $(f_{i\alpha j})_\alpha$ son respectivamente la distancia y la fuerza de interacción entre los centros de masas de las moléculas i e j en la dirección α . Para simulaciones de componente puro, además se pueden calcular correcciones de amplio rango de la tensión superficial debidas a las interacciones de Lennard-Jones más allá del radio de corte ^[52]. Para el tiofeno la expresión está dada por:

$$\gamma_{LRC} = 12\pi(\rho_L - \rho_V)^2 \sum_{a=1}^9 \sum_{b=1}^9 \varepsilon_{ab} \sigma_{ab}^6 \int_0^1 ds \int_{r_C}^{\infty} dr \coth\left(\frac{rs}{d}\right) \frac{(3s^3 - s)}{r^3} \quad (4.84)$$

donde ρ_L y ρ_V son las densidades de coexistencia del líquido y del vapor respectivamente. ε_{ab} y σ_{ab} son los parámetros cruzados de Lennard-Jones. Contribuciones a la tensión superficial debidas a la interacción electrostática ya han sido obtenidas por Alexandre *et al.* ^[52,57] usando la técnica de sumatorias de Ewald y fueron usadas en este trabajo.

Las expresiones de las sumatorias de Ewald aplicadas al tensor de presión quedan de la siguiente manera ^[52]:

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_i \sum_a q_{ia} \sum_{j>i} \sum_b q_{ib} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \kappa r_{iajb} \exp(-\kappa^2 r_{iajb}^2) + \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb}) \right] \frac{(R_{ij})_{\alpha} (r_{iajb})_{\beta}}{r_{iajb}^3} + \frac{2\pi}{V} \sum_{h \neq 0} Q(h) S(h) S(-h) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{2h_{\alpha} h_{\beta}}{h^2} - \frac{2h_{\alpha} h_{\beta}}{h^2} - \frac{h_{\alpha} h_{\beta}}{2\kappa^2} \right) - \sum_i \sum_a (r_{ia} - r_i)_{\beta} (F_{ia}^K)_{\alpha} \quad (4.85)$$

donde S(h) y Q(h) son:

$$S(h) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(ih \cdot r_{ia}) \quad (4.86)$$

$$Q(h) = \exp(-h^2 / 4\kappa^2) / h^2 \quad (4.87)$$

con h siendo el vector de red recíproco. La fuerza de la parte espacial recíproca está dada por:

$$F_{ia}^K = \frac{4\pi q_{ia}}{V} \sum_{h \neq 0} Q(h) h \operatorname{Imag}[\exp(-ih \cdot r_{ia}) S(h)] \quad (4.88)$$

donde *Imag* denota la parte imaginaria de la variable compleja.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

*Las ciencias aplicadas no existen,
sólo las aplicaciones de la ciencia.*

Louis Pasteur

Dos series diferentes de simulaciones NVT-MD fueron llevadas a cabo en la interfase líquido-vapor con las correspondientes series de cargas puntuales obtenidas con las metodologías de análisis de población de Mulliken y MSK. A partir de éstas simulaciones se obtuvieron los perfiles de densidad a cada temperatura y como ejemplo los perfiles a 300 y a 500 K se muestran en la Figura 17 para ambas series de cargas. No fue posible simular de manera estable las interfases líquido-vapor arriba de 500 K. De esos perfiles de densidad se observa claramente que las densidades del volumen del líquido obtenidas con la metodología MSK están por debajo que aquellas obtenidas por las cargas Mulliken a la misma temperatura, mientras que las densidades del volumen de vapor obtenidas con MSK son mayores que las obtenidas con las cargas Mulliken a la misma temperatura. En términos del grosor interfacial, se observa que la metodología MSK da valores más altos que aquellos obtenidos con las cargas de Mulliken a la misma temperatura. A 500 K todos los perfiles de densidad fueron casi planos en la parte de vapor, mientras que las variaciones de la parte líquida fueron tan grandes como 0.25 y 0.14 g/cm³ para los perfiles obtenidos con la teoría de Mulliken y MSK respectivamente. Esto probablemente se debe a la alta densidad del líquido que se obtiene de las cargas Mulliken (~ 1.14 g/cm³). A ésta densidad las moléculas probablemente están más estructuradas, produciendo los picos en el volumen de las fases líquidas que muestra la Figura 17.

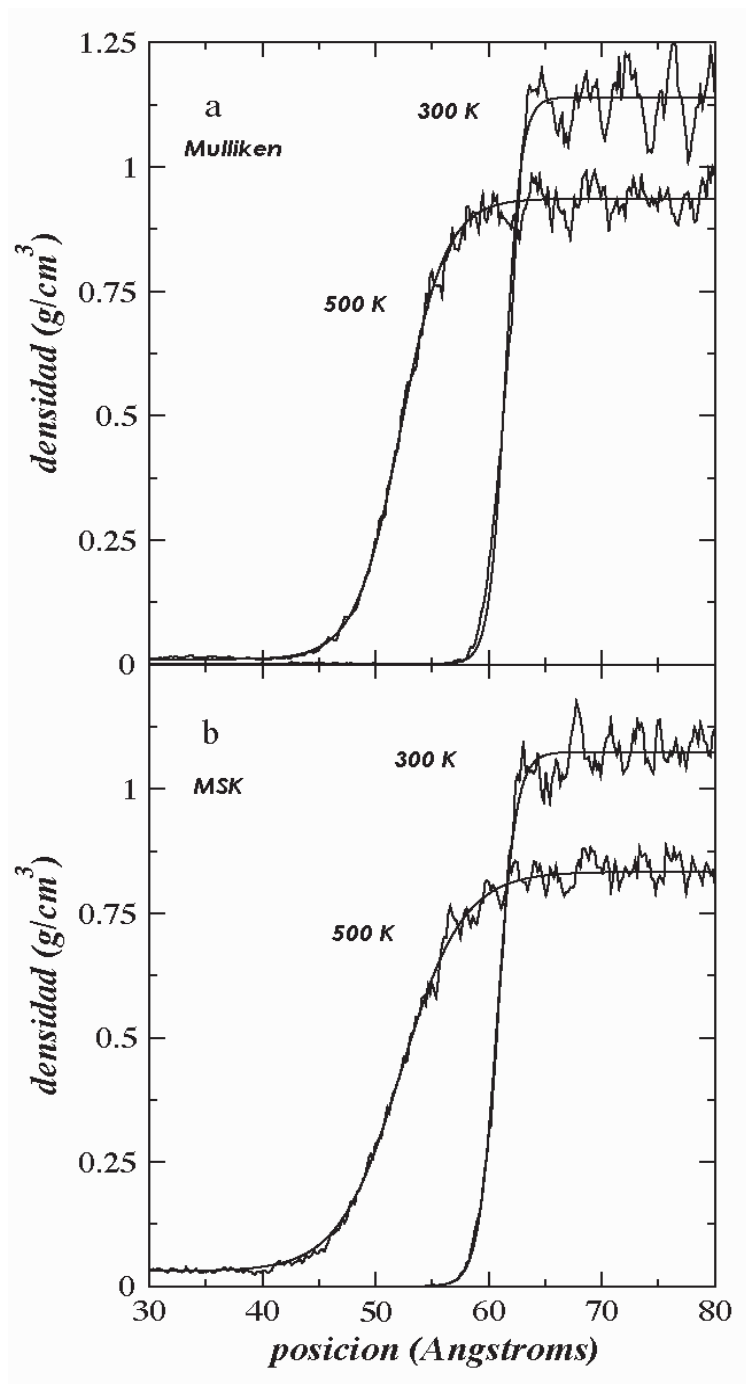


Figura 17. Perfiles de densidad del tiofeno como una función de la posición en la celda de simulación usando a) cargas puntuales Mulliken y b) cargas puntuales MSK. Las curvas superior e inferior representan los perfiles a 300 y a 500 K respectivamente. La línea continua representa las curvas mejor ajustadas a la ecuación (4.82)

Datos experimentales de la fase líquida del tiofeno se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. *Densidades experimentales de la fase líquida para el tiofeno*

Temperatura (K)	ρ_L (g/cm ³)
293.31	1.06340
303.05	1.05168
312.84	1.03973
322.74	1.02745
332.65	1.01521
342.53	1.00295
352.44	0.99063

Ambas series de perfiles de densidad fueron ajustados a la ecuación (4.82) y las densidades del líquido y del vapor están reportadas en la Tabla VII.

Tabla VII. *Resultados de la simulación para el tiofeno. Densidades ajustadas del líquido ρ_L y del vapor ρ_V , usando cargas Mulliken [47] y MSK [48]*

T (K)	Mulliken		MSK	
	ρ_L (g/cm ³)	P_V (g/cm ³)	ρ_L (g/cm ³)	P_V (g/cm ³)
300.00	1.141	-----	1.074	-----
350.00			1.029	-----
362.51	1.089	-----		
400.00	1.056	0.001	0.968	0.004
450.00	1.008	0.003	0.907	0.009
500.00	0.937	0.010	0.833	0.030

El diagrama temperatura- densidad se muestra en las Figuras 18 y 19 con ambas series de densidades para cada rama del vapor y el líquido respectivamente. La coexistencia de cargas puntuales de Mulliken produce una temperatura crítica más alta que aquella obtenida con las cargas MSK. En comparación, los resultados experimentales del líquido junto con aquellos del proyecto DIPPR están mostrados también en la Figura 18. Nuestros resultados calculados para las densidades del líquido saturado usando cargas de MSK a 300 y 350 K están muy cercanos a los valores interpolados de las densidades experimentales del líquido y concuerdan con esa desviación dentro de los resultados de la simulación. Las densidades de coexistencia también fueron calculadas usando la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR-EOS) ^[58], una ecuación de estado (EOS) comúnmente empleada en ingeniería petroquímica. Las densidades calculadas usando la PR-EOS también están mostradas en las Figuras 18 y 19. Los resultados de nuestra simulación usando las cargas MSK concuerdan bien con los resultados de la PR-EOS hasta 400 K. Sin embargo, por encima de esta temperatura la curva de coexistencia predicha por PR-EOS muestra desviaciones de los resultados de la simulación por debajo de las densidades estimadas del líquido y por encima de las densidades estimadas de vapor a la misma temperatura. A 300 y 350 K la PR-EOS produjo densidades del líquido con errores relativos de $\sim 3\%$ con respecto de los resultados experimentales interpolados. La PR-EOS predijo una densidad crítica de 0.324 g/cm^3 , mientras que Kobe *et al.* ^[59] reportaron un valor experimental de 0.382 g/cm^3 . Es bien sabido que las ecuaciones de estado predicen densidades críticas así como volúmenes diferentes de los registrados experimentalmente ^[60]; para producir resultados confiables de la densidad del líquido lejos del punto crítico, las EOS necesitan una sobreestimación de la densidad crítica por $\sim 10\%$ ^[60]. A fin de determinar el comportamiento real de las densidades de coexistencia en tiofeno, son necesarias mediciones experimentales, especialmente entre 400 K y la temperatura crítica. El resto de las propiedades fueron calculadas usando sólo las cargas MSK porque éstas produjeron resultados más confiables para las densidades de coexistencia.

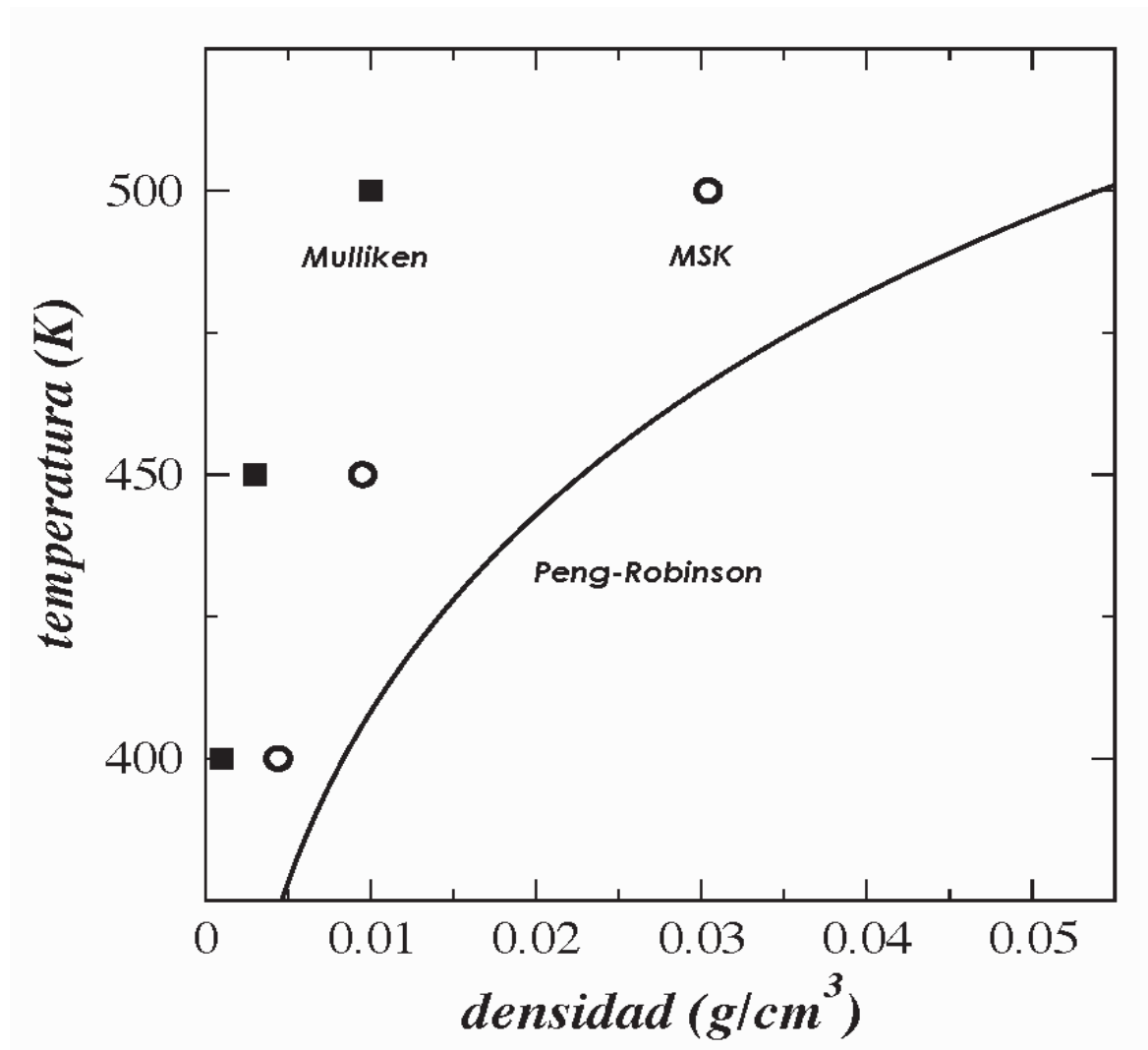


Figura 18. Diagrama Temperatura – Densidad de la fase vapor para el tiofeno. Los cuadrados y círculos representan las densidades calculadas en este trabajo usando las cargas puntuales Mulliken y MSK respectivamente. La línea continua representa los resultados usando la ecuación de estado de Peng – Robinson [58]

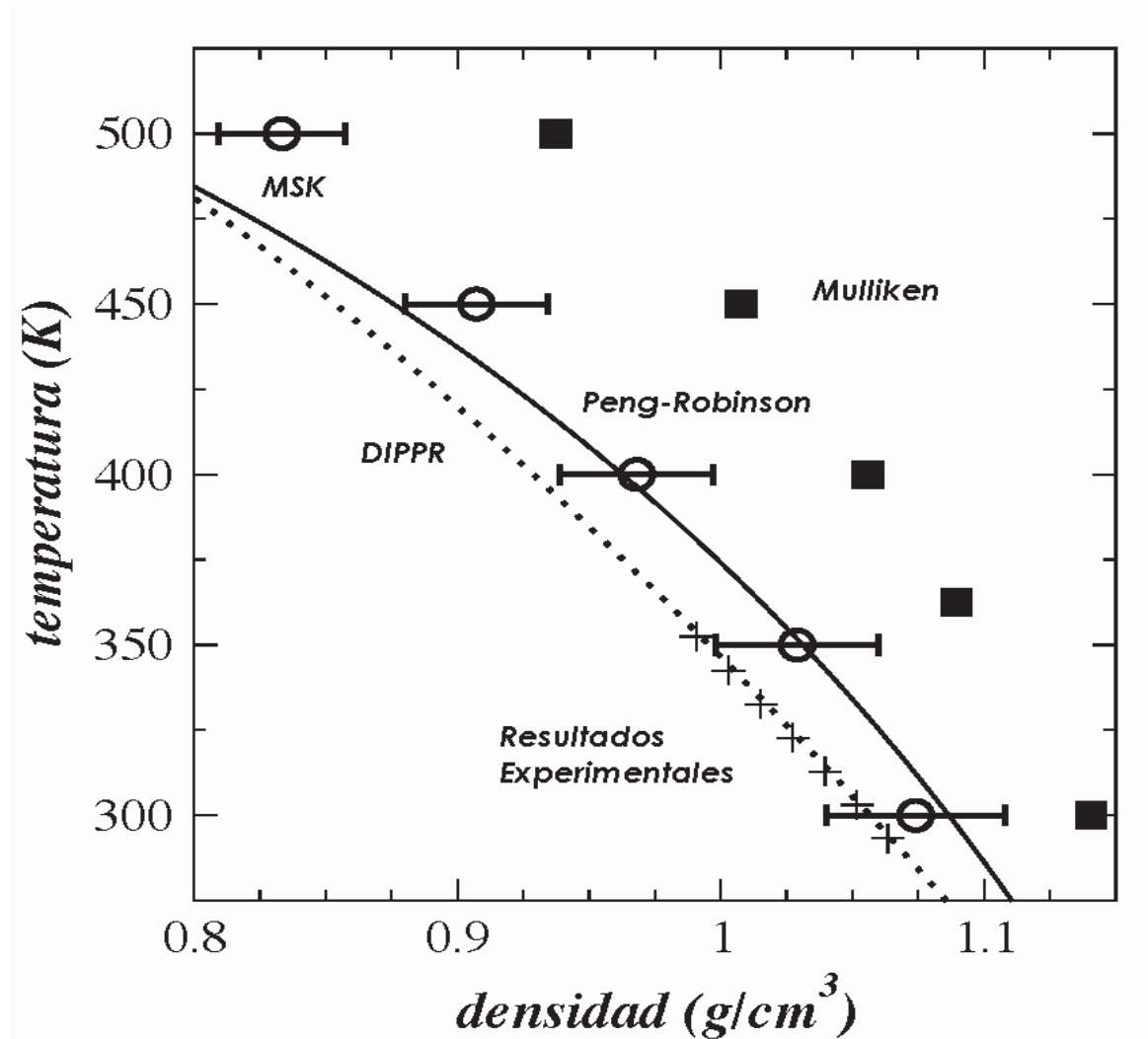


Figura 19. Diagrama Temperatura – Densidad de la fase líquida para el tiofeno. Los cuadrados y los círculos representan las densidades calculadas en este trabajo usando las cargas puntuales Mulliken y MSK respectivamente. La línea continua representa los resultados usando la ecuación de estado de Peng – Robinson [58]. Las cruces representan los resultados experimentales reportados en la Tabla VII y la línea punteada representa los resultados del proyecto DIPPR [61]

Las presiones de vapor fueron calculadas usando la ecuación (4.26) con las contribuciones debidas a las interacciones electrostáticas obtenidas con la Metodología de Sumatorias de Ewald [52,57] y están reportadas en la Tabla VIII para temperaturas entre 400 y 500 K. A temperaturas por debajo de 400 K, no hay moléculas en la fase vapor aún para periodos de tiempo cortos como se observa en los perfiles de densidad de la Figura 17. Los resultados de la simulación se muestran en la Figura 20 y están comparados con aquellos reportados en la literatura [62-63, 64]. La línea continua representa la mejor regresión lineal, ajustada usando sólo datos experimentales. Una comparación de los resultados de la simulación con una extrapolación de la línea ajustada, muestra que los resultados de la simulación tienen el mismo comportamiento y concuerdan bien con los valores extrapolados. El espesor interfacial también está reportado en la Tabla VIII. Los resultados exhiben un comportamiento similar a otros resultados de simulación para moléculas polares, donde el grosor interfacial se incrementa exponencialmente con la temperatura [52,53]; no han sido reportados datos experimentales para esta propiedad en la literatura.

Tabla VIII. *Resultados de la simulación para el tiofeno puro usando cargas MSK. Grosor interfacial promedio t , presión de vapor P_V y la tensión superficial γ_{SIM} obtenidos durante la simulación, la corrección de amplio rango γ_{LRC} y el valor total γ_{TOT} . Los números entre paréntesis indican la precisión de los valores totales.*

Temperatura (K)	t (Å)	P_V (atm)	γ_{SIM} (mN/m)	γ_{LRC} (mN/m)	γ_{TOT} (mN/m)
300	4.52	-----	28.74 (3.49)	4.68	33.42 (3.49)
350	6.23	-----	24.19 (3.43)	4.11	28.30 (3.43)
400	8.46	3.16 (0.22)	18.74 (3.03)	3.59	22.33 (3.03)
450	11.73	11.03 (0.83)	13.62 (2.98)	3.35	16.97 (2.98)
500	14.86	30.02 (1.04)	10.04 (2.78)	2.51	12.55 (2.78)

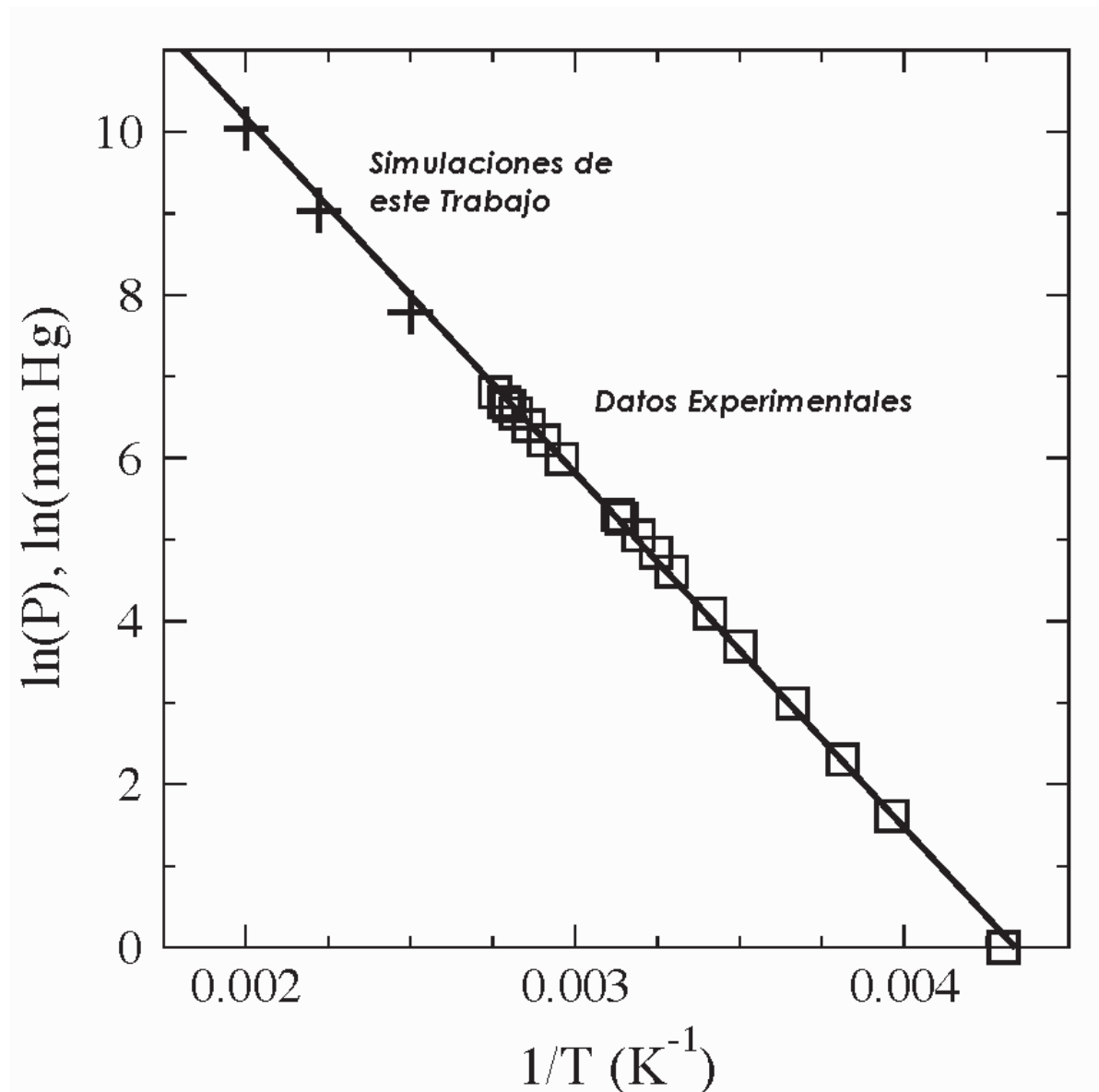


Figura 20. La presión de vapor como una función de la temperatura para el tiofeno. Los cuadrados representan los datos experimentales [62-63, 64] y las cruces representan los resultados de este trabajo. La línea continua representa la regresión lineal de los valores experimentales

Los resultados de simulación para la tensión superficial tienen dos componentes, el promedio de la tensión superficial obtenida usando la ecuación (4.83) y la contribución debida a las correcciones de amplio rango calculadas usando la ecuación (4.84), ambas contribuciones están reportadas en la Tabla VIII junto con su valor total. Los valores totales computados están mostrados en la Figura 21 con los resultados experimentales reportados por Jasper^[65] a 298.15 y 323.15 K. El resultado de la simulación a 300 K concuerda dentro de la barra de error con un valor interpolado entre los dos valores experimentales. Los valores calculados mostraron un comportamiento regular tal como otras moléculas polares^[52, 53], la tensión superficial decrece con la temperatura casi en forma lineal. Una expresión usada comúnmente en ingeniería para correlacionar los datos de tensión superficial es^[66]:

$$\gamma = A_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{A_1} \quad (5.1)$$

donde la tensión superficial γ y el parámetro A_0 están en mN/m; T y T_c son la temperatura y la temperatura crítica respectivamente y están en K mientras que A_1 es un parámetro adimensional. Usando T_c como otro parámetro ajustable, la mejor serie de parámetros ajustados para los resultados de simulación de la tensión superficial son $A_0 = 66.53$ mN/m, $A_1 = 0.9354$ y una temperatura crítica predicha $T_c = 579.37$ K comparada con la temperatura crítica experimental reportada por Kobe *et al.*^[59], el valor predicho tiene un error relativo de 3.46 %.

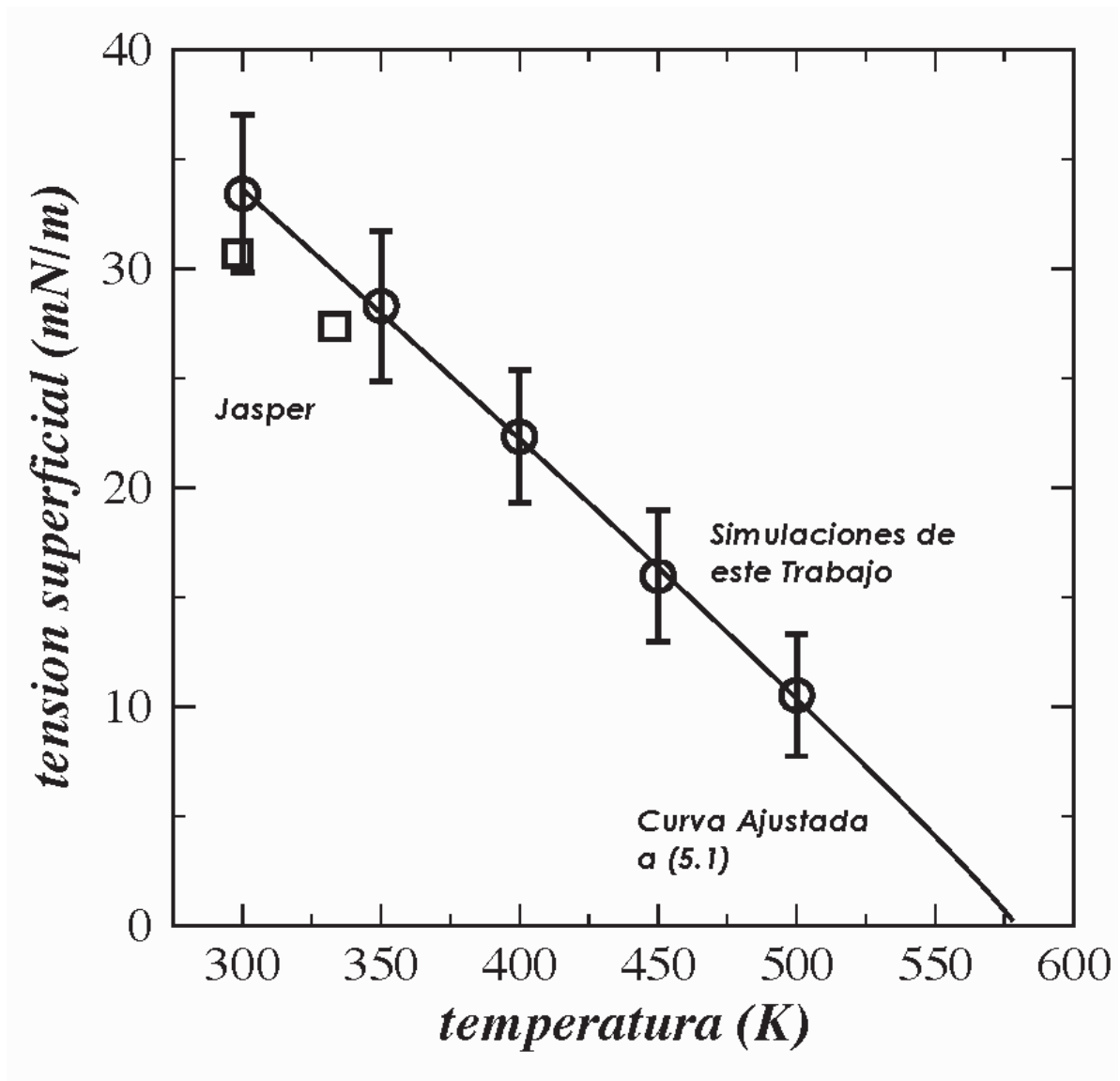


Figura 21. La tensión superficial como una función de la temperatura para el tiofeno. Los cuadrados representan los datos experimentales reportados por Jasper [65] y los círculos representan los resultados de este trabajo. La línea continua representa la curva mejor ajustada a la ecuación (5.1)

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

*El gran enemigo del conocimiento no es la ignorancia,
sino la ilusión de conocimiento.*
Stephen Hawking

*Cuando estoy trabajando en un problema nunca pienso en la belleza.
Sólo pienso en cómo solucionar el problema.
Pero cuando he terminado,
si la solución no es bella,
sé que es incorrecta.*
R. Buckminster Fuller

Un nuevo modelo de potencial molecular atómico y enteramente versátil fue desarrollado en este trabajo para la molécula del tiofeno. El modelo de potencial toma en cuenta las interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares. La parte intramolecular fue modelada con tres expresiones correspondientes a las interacciones de dos, tres y cuatro cuerpos; los parámetros de éstas expresiones fueron obtenidos a través de ajustes de las expresiones intramoleculares para el mapa de la energía potencial, el cual fue generado usando cálculos de la teoría DFT. Los cálculos de DFT también produjeron la geometría y el momento dipolar más estables de la molécula, lo cual concuerda bien con los resultados experimentales reportados en la literatura. La parte intermolecular fue modelada con las contribuciones debidas a las interacciones electrostáticas y a las interacciones de Lennard-Jones. Dos series de parámetros para las interacciones electrostáticas (cargas puntuales) fueron obtenidos también de cálculos de DFT usando dos diferentes metodologías de análisis de población de la densidad electrónica, la metodología de Mulliken y la MSK. Éstas series de cargas puntuales no fueron corregidas de acuerdo a las conformaciones de la molécula porque el mapa de energía potencial fue simétrico con respecto a las conformaciones de equilibrio. Los parámetros de Lennard-Jones fueron tomados del Potencial Molecular Generalizado.

El nuevo modelo de potencial fue probado en la región de líquido-vapor usando simulaciones de Dinámica Molecular en la interfase. Dos series diferentes de simulaciones fueron llevadas a cabo con las cargas Mulliken y con las cargas MSK respectivamente. De estas simulaciones, fueron obtenidos los perfiles de densidad en la interfase a cinco temperaturas y de ellos pudimos calcular las densidades de coexistencia para cada serie de cargas y el diagrama Temperatura – Densidad pudo ser construido. Abajo de 350 K no fueron encontradas moléculas en la fase vapor. Simulaciones con cargas MSK produjeron densidades más bajas del líquido y más altas de vapor que aquellas producidas usando las cargas Mulliken a la misma temperatura. A fin de corroborar nuestros resultados de simulación, nuevas densidades experimentales del líquido fueron medidas desde 293.31 a 352.44 K y comparadas con nuestros resultados simulados, los resultados usando cargas MSK están más cerca de los datos experimentales que aquellos donde se usaron cargas Mulliken y los resultados usando cargas MSK concuerdan con los resultados experimentales interpolados dentro de la barra de errores. Usando una ecuación de estado comúnmente empleada en ingeniería petroquímica nuestros resultados estuvieron de acuerdo hasta 400 K, pero arriba de esta temperatura la ecuación predijo densidades más bajas del líquido y más altas del vapor.

El resto de las propiedades fueron calculadas usando sólo las cargas MSK. La anchura interfacial también fue calculada de los perfiles de densidad, y se encontró que seguía un comportamiento regular además de ser consistente con simulaciones previas para otras moléculas polares. La tensión superficial concordó con los datos experimentales disponibles a temperaturas moderadas; una correlación de nuestros resultados en una expresión comúnmente usada en ingeniería produjo una estimación de la temperatura crítica 3.46 % más alta que el punto crítico experimental. Simulaciones independientes a la correspondiente densidad de vapor y temperatura produjeron datos de presión de vapor confiables; esos resultados concuerdan con datos extrapolados de valores experimentales a temperaturas más bajas.

El nuevo modelo de potencial molecular desarrollado con las cargas MSK reprodujo bien las propiedades termofísicas estudiadas en este trabajo dentro de la región de equilibrio líquido-vapor. Son necesarios nuevos datos experimentales para corroborar los valores de las densidades de coexistencia, la presión de vapor y la tensión superficial producidos en este trabajo, especialmente a temperaturas desde 400 K hasta el punto crítico.

BIBLIOGRAFÍA

Referencias

- (1) Susana Chow Pangtay. *Petroquímica y Sociedad*. Colección la ciencia para todos no. 39. FCE-SEP-CONACYT. Primera Reimpresión. México 1989.
- (2) Sitio en Internet del Instituto Mexicano del Petróleo <http://www.imp.mx/petroleo/>
- (3) EIA/IEA, *International Energy Annual 2001*, Energy Information Administration, US Department of Energy, Washington, DC, 2002.
- (4) D. Santamaria-Orozco, B. Horsfield, R. Di Primo, D.H. Welte, *Org. Geochem.* **28** (1998) 423-439.
- (5) R.N. Colvile, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 1537-1565.
- (6) A. Cosultchi, E. Garciafigueroa, A. Garcia-Borquez, E. Reguera, H. Yee-Madeira, V.H. Lara, P. Bosch P., *Fuel* **80** (2001) 1963-1968.
- (7) Lucas Morea / Sinexi S.A. *Lluvia ácida*
<http://www.monografias.com/trabajos5/lluac/lluac.shtml#intro>
- (8) Sitio de la US EPA sobre lluvia ácida:
http://www.epa.gov/acidrain/site_students_spanish/acid_anim.html
- (9) L. Alvarez, J. Espino, C. Ornelas, J.L. Rico, M.T. Cortez, G. Berhault, G. Alonso, J. *Molec. Catal. A* **210** (2004) 105-117.

- (10) J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso, *Catal. Lett.* **90** (2003) 71-80.
- (11) C. Song, *Catal. Today* **86** (2003) 211-263.
- (12) María H. Pinzón C., Aristóbulo Centeno, Sonia A. Giraldo. Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander.
- (13) EPA, *Control of air pollution from new motor vehicles amendment for the tier-2/gasoline sulfur regulations*, US Environmental Protection Agency, April 13, 2001, <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2001/Apil/Day-13/a8927.htm>
- (14) EPA, *Reducing non-road diesel emissions*, US Environmental Agency, April 2003, <http://www.epa.gov/nonroad/f03008.htm#q3>
- (15) G. Castorena, C. Suarez, I. Valdez, G. Amador, L. Fernandez , S. Le Borgne, *FEMS Microbiol. Lett.* **215** (2002) 157-161.
- (16) S. Oda , H. Ohta, J. Biosci. *Bioeng.* **94** (2002) 474-477.
- (17) H. Mei, B.W. Mei, T.F. Yen, *Fuel* **82** (2003) 405-414.
- (18) I.-K. Kim, C.-P. Huang, P.C. Chiu, *Wat. Res.* **35** (2001) 4370-4378.
- (19) S.H.D. Lee, R. Kumar, M. Krumplet, *Sep. Purificat. Technol.* **26** (2002) 247-258.
- (20) J. Aburto, S. Le Borgne, *Macromolecules* **37** (2004) 2938-2943.
- (21) Phillips Petroleum, Diciembre 2001.
<http://www.fuelstechnology.com/szorb diesel.htm>.

- (22) B. Simandi, A. Sass-Kiss, B. Czukor, A. Deak, A. Prechl, A. Csordas, J. Sawinsky, J. *Food Eng.* **46** (2000) 183-188.
- (23) Harold Hart, David J. Hart & Leslie E. Craine. *Química Orgánica*. Novena Edición. McGraw-Hill. México 1995
- (24) T.L. Gilchrist. *Química Heterocíclica*. Segunda Edición. Addison Wesley Iberoamericana S. A. Wilmington, Delaware, E.U.A. 1995
- (25) Robert Thornton Morrison & Robert Neilson Boyd. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Addison Wesley Iberoamericana S. A. Wilmington, Delaware, E.U.A. 1996
- (26) T. Kupka, R. Wrzalik, G. Pasterna, K. Pasterny, *J. Molec. Struct.* **614** (2002) 17-32.
- (27) K. Pasterny, R. Wrzalik, T. Kupka, G. Pasterna, *J. Molec. Struct.* **616** (2002) 297-304.
- (28) I.V. Kochikov, Y.I. Tarasov, V.P. Spiridonov, G.M. Kuramshina, D.W.H. Rankin, A.S. Saakjan, A.G. Yagola, *J. Molec. Struct.* **567-568** (2001) 29-40.
- (29) H. Soscun, Y. Alvarado, J. Hernandez, P. Hernandez, R. Atencio, A. Hinchliffe, *J. Phys. Org. Chem.* **14** (2001) 709-715.
- (30) S. Tsuzuki, K. Honda, R. Azumi, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12200-12209.
- (31) J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, Quinta Edición, McGraw-Hill, México, 1998.
- (32) Leopoldo García-Colín S. *De la máquina del vapor al cero absoluto (calor y entropía)*. Colección la ciencia para todos no. 5. FCE-SEP-CONACYT. Segunda Edición. México 1999.
- (33) Stanley M. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers. USA, 1985.

- (34) Gabriel Cuevas & Fernando Cortés. *Introducción a la Química Computacional*. FCE. México 2003
- (35) Wilson, S., *Chemistry by Computers*. Plenum Press, Nueva York, 1986
- (36) José Luis Rivera Rojas. *Simulación de Mezclas de Nitrógeno e Hidrocarburos*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. UAM-Iztapalapa. México 1999
- (37) Miguel Alcubierre. *Soy Físico*. Revista ¿Cómo ves? UNAM. México, 2005
- (38) Frenkel D. & Smith B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 1996
- (39) Allen M.P. & Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press. Oxford, 1987
- (40) Lorentz H.A *Ann. Phys.* **12** (1881) 127
- (41) Berthelot, D.C. *Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris* **126** (1898) 1703
- (42) Berens P. H. & Wilson K. R. Molecular Mechanics with an Array Processor. *J. Comp. Chem.* **14** (1983) 313
- (43) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C.

Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *GAUSSIAN 98*, Rev A.6 program and manual, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

(44) J.S. Kwiatkowski, J. Leszczynski, I. Teca, *J. Molec. Struct.* **436-437** (1997) 451-480.

(45) A. Trokhymchuck, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 8510-8523.

(46) A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10024-10035.

(47) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1833-1840.

(48) B.H. Besler, K.M. Merz Jr, P.A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 431-439.

(49) J. Delhommelle, C. Tschirwitz, P. Ungerer, G. Granucci, P. Millie, D. Pattou, A.H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 4745-4753.

(50) J.L. Rivera, J. Alejandre, *Coll. Surf A.* **207** (2002) 223-228.

(51) J.L. Rivera, J. Alejandre, *Fluid Phase Equilib.* **185** (2001) 389-396.

(52) J. Alejandre, J.L. Rivera, M.A. Mora, V. de la Garza, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 1332-1337.

(53) J.L. Rivera, C. McCabe, P.T. Cummings, *Chem. Phys. Lett.* **357** (2002) 189-194.

(54) J.L. Rivera, C. McCabe, P.T. Cummings, *Phys. Rev. E* **67** (2003) 011603.

(55) J.L. Rivera, C. McCabe, P.T. Cummings, *Nano Lett.* **2** (2002) 1427-1431.

(56) M. Tuckerman, B.J. Berne, G.J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 1990-2001.

- (57) J. Alejandro, D.J. Tildesley, G.A. Chapela, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 4574-4583.
- (58) D. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15** (1976) 59-64.
- (59) K.A. Kobe, A.E. Ravicz, S.P. Vohra, *J. Chem. Eng. Data* **1** (1956) 50-56.
- (60) A.S. Teja, R.L. Smith, S.I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.* **14** (1983) 265-272.
- (61) W.V. Wilding, R.L. Rowley, J.L. Oscarson, *Fluid Phase Equilib.* **150** (1998) 413-420.
- (62) F.S. Fawcett, H.E. Rasmussen, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1705-1709.
- (63) J.O. Triday, P. Rodriguez, *J. Chem. Eng. Data* **30** (1985) 112-116.
- (64) P.E. Liley, G.H. Thomson, D.G. Friend, T.E. Daubert, E. Buck, in R.H. Perry, D.W. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, Int. Ed., 1997; pp. 61-75.
- (65) J.J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** (1972) 841-1009.
- (66) C.L. Yaws, X. Lin, L. Bu, S. Nijhawan, in C.L. Yaws (Ed.), *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, Int. Ed., 1999, pp. 212-281.

ANEXO A: GLOSARIO DE TÉRMINOS

Absorción - Un proceso para separar mezclas en sus constituyentes, aprovechando la ventaja de que algunos componentes son más fácilmente absorbidos que otros. Un ejemplo es la extracción de los componentes más pesados del gas natural.

Aceites amargos - Aceites que contienen altos niveles de ácido sulfhídrico o mercaptanos. Se conoce como endulzamiento el tratamiento de dichos aceites para convertirlos en productos comerciales.

Acidificación - La técnica de bombear una forma de ácido hidrociorhídrico dentro del pozo para agrandar el espacio de los poros en las rocas que contienen aceite, en esta forma se incrementa el flujo de aceite y su recuperación.

Acidificación episódica - Un corto período durante el cual los arroyos, los lagos y el suelo tienen un pH mucho más alto que el normal. Esto sucede en la primavera, al comenzar a derretirse la nieve que contiene contaminantes ácidos.

Adsorción - Un proceso de separación para remover impurezas, basado en el hecho de que ciertos materiales altamente porosos fijan ciertos tipos de moléculas en su superficie.

Aromáticos - Hidrocarburos con una estructura de anillo, generalmente con un olor aromático distintivo y buenas propiedades solventes.

Barril - Una medida estándar para el aceite y para los productos del aceite. Un barril = 35 galones imperiales, 42 galones US, ó 159 litros

Catalizador – Un material que ayuda o promueve una reacción química sin formar parte del producto final. Hace que la reacción tenga lugar más rápidamente o a menor temperatura, y permanece sin cambio al final de la reacción. En procesos industriales, sin embargo, el catalizador debe ser cambiado periódicamente para mantener una producción económica.

Celda de Combustible (Fuel cell) - Una celda eléctrica utilizada para generar energía eléctrica a partir de la reacción de un número de sustancias químicas, sin necesidad de combustión y sin producir ruido o contaminación. Puede utilizarse gas natural como carga de alimentación.

Combustible diesel (Diesel fuel (oil)) - Un término general que cubre aceite combustible ligero proveniente del gasóleo, utilizado en motores diesel.

Combustibles fósiles - sustancias que se hallan bajo la superficie de la tierra y que pueden ser quemadas para generar energía eléctrica. Los tres principales combustibles fósiles son el carbón, el petróleo y el gas natural.

Contaminantes ácidos - partículas dañinas, tales como el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, las cuales se vuelven ácidas al mezclarse con el agua y el oxígeno de la atmósfera.

Combustóleos - Aceites pesados provenientes del proceso de refinación; utilizados como combustibles en plantas de generación de energía, en la industria, en barcos, etc.

Corrosión - Ataque químico de las sustancias sobre un metal. Es el proceso de oxidación química sobre un metal y depende de la actividad química de las sustancias participantes.

Criogenia - El proceso de producción, mantenimiento y utilización a muy bajas temperaturas (abajo de -46°C).

Crudo - El aceite que proviene de un yacimiento, después de separarle cualquier gas asociado y procesado en una refinería; a menudo se le conoce como crudo.

Densidad electrónica – La posición de un electrón no es estacionaria, pero está en cambio descrita por una función de probabilidad de densidad. La suma de la probabilidad de densidades de todos los electrones en una región es la densidad electrónica en esa región.

Deposición ácida – material ácido que cae de la atmósfera a la tierra en forma húmeda (lluvia, aguanieve, nieve o niebla) o seca (gases y partículas).

Desintegración (Cracking) - El proceso de rompimiento de moléculas grandes de aceite en otras más pequeñas. Cuando este proceso se alcanza por la aplicación de calor únicamente, se conoce como desintegración térmica. Si se utiliza un catalizador se conoce como desintegración catalítica; si se realiza en una atmósfera de hidrógeno se conoce como un proceso de hidrodésintegración.

Destilación (Destilación fraccionada) - Un proceso basado en la diferencia de puntos de ebullición de los líquidos en la mezcla de la que van a separarse. Mediante vaporización y condensación sucesiva del aceite crudo en una columna de fraccionamiento, se separarán los productos ligeros dejando un residuo de aceite combustible o bítumen. La destilación se lleva a cabo en forma tal que se evite cualquier desintegración. Es el proceso básico que tiene lugar en una refinería.

Dióxido de azufre (SO₂) - Gas incoloro y no inflamable. Es uno de los contaminantes primarios mayoritarios, en la atmósfera se combina fácilmente con el agua dando lugar al ácido sulfúrico (lluvia ácida). Las erupciones volcánicas representan una fuente natural de SO₂ en la atmósfera, sin embargo, el problema real asociado con la producción de ácido sulfúrico es la producción antropogénica originada en la combustión de combustibles fósiles.

Energía geotérmica - Energía obtenida del calor bajo la superficie de la Tierra.

Energía potencial – La energía asociada con una configuración de partículas, se distingue a partir de los movimientos de dichas partículas. En términos macroscópicos, la energía potencial puede incrementarse por ejemplo con el estiramiento de un resorte o por la elevación de una masa en contra de la fuerza gravitacional; en sistemas moleculares la energía potencial puede incrementarse por ejemplo por el estiramiento de un enlace o por la separación de moléculas en contra de la atracción de van der Waals.

Energía renovable - Fuentes de energía que son sostenibles, dentro un marcotemporal breve si compara con los ciclos naturales de la Tierra, e incluyen tecnologías no basadas en el carbono, como la solar, la hidrológica y la eólica, además de las tecnologías neutras en carbono, como la biomasa.

Fuerza de van der Waals – Una de las muchas fuerzas atractivas intermoleculares no resultantes de las cargas iónicas. Descripciones de la energía potencial de interacciones no-enlazantes siguen la convención de expresar las fuerzas atractivas de van der Waals y superponer las fuerzas de repulsión como un potencial de van der Waals individual.

Función de onda – En mecánica cuántica se trata de una función compleja extendida sobre la configuración espacial de un sistema; estos conjugados complejos producen la función de probabilidad de densidad y otras operaciones matemáticas producen otras cantidades físicas.

Gas Natural - Una mezcla de hidrocarburos, generalmente gaseosos presentes en forma natural en estructuras subterráneas. El gas natural consiste principalmente de metano (80%) y proporciones significativas de etano, propano y butano.

Gasolina - El combustible usado en automóviles y motocicletas, etc. La gasolina que se encuentra en forma natural se conoce como condensado.

Hidrocarburo - Cualquier compuesto o mezcla de compuestos, sólido, líquido o gas que contiene carbono e hidrógeno (carbón, aceite crudo y gas natural).

Hidrodesulfuración (HDS) - Proceso para remover azufre de las moléculas, utilizando hidrógeno bajo presión y catalizadores.

Lluvia ácida - Partículas acidificadas presentes en la atmósfera que se depositan en la superficie terrestre con la precipitación. Esta precipitación generalmente tiene un pH inferior a 5 y en algunas ocasiones mucho menor, según la concentración de componentes ácidos. Se produce cuando los óxidos de azufre (SO_x) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), son liberados en la combustión de combustibles fósiles (particularmente carbón), y se combinan con la humedad de la atmósfera para formar ácidos sulfuroso, sulfúrico, nitroso y nítrico.

Mecánica estadística – Esta disciplina trata el estado detallado de un sistema (su estado cuántico o, en modelos clásicos, su posición en la fase espacial) como desconocido y sujeto a incertidumbres estadísticas; la entropía es una medida de esta incertidumbre. La mecánica estadística describe la distribución de estados en un sistema en equilibrio a una temperatura dada (describiendo una u otra distribución de probabilidades de estados cuánticos o la función probabilidad de densidad en la fase espacial), y puede ser usada para derivar propiedades termodinámicas a partir de propiedades a nivel molecular. Estos resultados de equilibrio se usan en diseño nanomecánico.

Mercaptanos - Compuestos fuertemente olorosos de carbono, hidrógeno y azufre que se encuentran en el gas y en el aceite. Algunas veces se agregan al gas natural por razones de seguridad.

Ozono - gas que es una forma de oxígeno. El ozono puede ser beneficioso cuando se halla muy alto en la atmósfera porque nos protege contra los peligros de las radiaciones solares. El ozono es perjudicial cuando se encuentra cerca del suelo porque es uno de los principales contaminantes del aire que provocan enfermedades respiratorias.

Petróleo - Nombre genérico para hidrocarburos, incluyendo petróleo crudo, gas natural y líquidos del gas natural. El nombre se deriva del Latín oleum, presente en forma natural en rocas.

Tensión superficial - Fuerza que actúa tangencialmente por unidad de longitud en el borde de una superficie libre de un líquido en equilibrio y que tiende a contraer dicha superficie.