



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

TENSIÓN SUPERFICIAL DEL OXÍGENO-NITRÓGENO Y  
SUS MEZCLAS CON ARGÓN

M O D A L I D A D

TESIS POR ARTÍCULOS ESPECIALIZADOS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

MAURICIO GARCÍA MARTÍNEZ

DIRECTORES

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS  
DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, 2019

*A la Facultad de Ciencias, UAEMéx*

# Agradecimientos

A los Doctores Jorge y Benjamín por la paciencia y amistad

# Resumen

En este trabajo de investigación analizamos el comportamiento de la tensión superficial y presión de vapor de un modelo controlado del aire. Los componentes principales del aire como sabemos son: nitrógeno, oxígeno y argón; en la zona llamada troposfera que es la capa respirable. Se encuentran los elementos antes mencionados con una concentración aproximada de 78 % nitrógeno 21 % oxígeno y 1 % Argón, vapor de agua y dióxido de carbono. Hasta donde sabemos, no existe un estudio sistemático del comportamiento del aire como función de la temperatura. Este tipo de estudios tienen uso en el pronóstico del tiempo y en la concentración de contaminantes en el ambiente. Se llevo a cabo un estudio a nivel atómico de las moléculas mencionadas y se calcularon las propiedades termodinámicas de interés por medio de la dinámica molecular. Se determinaron las cargas parciales asociadas a los átomos de las moléculas a partir del dato experimental de cuadrupolo eléctrico, y con ello se logró modificar los campos de fuerza TraPPE para dichas moléculas diatómicas. Los campos de fuerza determinados resultaron ser efectivos y precisos al ser usados para calcular la tensión superficial y presión de vapor de fluidos puros de moléculas diatómicas, así como sus mezclas binarias entre ellas y la mezcla ternaria con el argón. Generamos un banco de datos de tensión superficial y presión de vapor de la mezcla ternaria a diferentes concentraciones y temperaturas, con la finalidad de contar con un punto de referencia, debido a que no existen datos experimentales al respecto.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>1. Protocolo</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.2. Metodología . . . . .	5
1.3. Hipótesis . . . . .	6
1.4. Objetivo General . . . . .	6
1.5. Objetivos Particulares . . . . .	6
<b>2. Interacciones Intermoleculares</b>	<b>7</b>
2.1. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	8
2.2. Potencial de Coulomb . . . . .	9
2.3. Momentos de una Distribución de Cargas . . . . .	10
2.4. Campos de Fuerzas . . . . .	14
<b>3. Tensión Superficial</b>	<b>17</b>
3.1. Introducción . . . . .	17
3.2. Ecuaciones Importantes . . . . .	18
<b>4. Resultados</b>	<b>20</b>
<b>5. Artículos Publicados</b>	<b>26</b>

# Índice de figuras

2.1. Potencial Lennard-Jones. . . . .	8
2.2. Potencial electrostático debido a dos cargas. . . . .	11
4.1. Modelo de tres sitios de la molécula de oxígeno. . . . .	20
4.2. Parámetros de Lennard-Jones para cada molécula diatómica. . . . .	22
4.3. Tensión Superficial $N_2$ , $O_2$ y Ar. . . . .	23
4.4. Tensión Superficial $N_2 - O_2$ . . . . .	23
4.5. Tensión Superficial $O_2 - Ar$ . . . . .	24
4.6. Tensión Superficial $N_2 - Ar$ . . . . .	24
4.7. Dato Experimental-Datos Obtenidos. . . . .	25

# Capítulo 1

## Protocolo

### 1.1. Antecedentes

Existen en total siete moléculas diatómicas con dos átomos de la misma naturaleza llamadas moléculas homonucleares, y si están compuestas de átomos de diferente naturaleza se llaman moléculas heteronucleares. Las moléculas que pertenecen al primer conjunto son: el oxígeno ( $O_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), flúor ( $F_2$ ), bromo (Br), hidrógeno ( $H_2$ ), yodo ( $I_2$ ) y cloro ( $Cl_2$ ). Como ejemplos del segundo grupo de moléculas mencionamos la molécula de óxido nítrico ( $NO$ ). Las moléculas diatómicas homonucleares tienen la particularidad de que su dipolo eléctrico es cero, pero su cuadrupolo eléctrico permanece diferente de cero, por lo que es conveniente incluir esta propiedad al moldear este tipo de moléculas. Particularmente, el nitrógeno y el oxígeno son componentes importantes del aire, y aunque los tamaños moleculares de este tipo de moléculas son bastante similares [1], tienen propiedades termodinámicas claramente diferentes, como la tensión superficial. De manera similar podemos mencionar que las demás moléculas diatómicas presentan una tensión superficial muy diferente entre sí. Desde un punto de vista de simulación por computadora, podemos modelar de manera adecuada una molécula diatómica siempre y cuando su función de interacción tenga en cuenta su geometría y las propiedades físicas, tales como el dipolo eléctrico o cuadrupolo eléctrico. Hay modelos atómicos para el oxígeno y el nitrógeno que toman en cuenta cargas parciales llamado TraPPE [2] o modelos donde se

incluye un cuadrupolo eléctrico puntual en lugar de cargas parciales, dicho modelo lleva por nombre 2CLJQ [3]. Los modelos mencionados arriba reproducen las densidades del equilibrio líquido-vapor y la presión de vapor para ambas moléculas, pero no reproducen la tensión superficial de las mismas moléculas diatómicas. Por lo que es necesario determinar un nuevo campo de fuerza que si lo haga. Acerca del argón podemos mencionar que hay varios modelos de interacción para esta molécula donde el potencial de interacción es la función de Lennard-Jones (L-J), sin embargo solo un modelo reproduce la tensión superficial experimental del argón y es aquel donde un termino extra es adicionado a la función de L-J. Es deseable por nosotros obtener un nuevo modelo de argón que reproduzca la tensión superficial experimental usando el potencial L-J con intención de usar esta misma función en las mezclas que nos interesan oxígeno-nitrógeno, oxígeno-argón, nitrógeno-argón y oxígeno-nitrógeno-argón. Vale la pena mencionar que no existe un estudio sistemático de la dependencia en la temperatura de la tensión superficial de dichas mezclas, sobre todo, de los modelos de aire en la troposfera, que es la capa respirable y en donde hallamos al oxígeno, nitrógeno y argón como principales componentes.

La idea básica es determinar campos de fuerza nuevos para el nitrógeno, oxígeno y argón, tales que reproduzcan la tensión superficial experimental como fluidos puros. A partir de estos modelos calcular la tensión superficial de las mezclas ya mencionadas en el párrafo anterior usando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [4]. Usaremos el dato experimental del cuadrupolo eléctrico permanente como dato de entrada para calcular las cargas parciales más convenientes, haremos uso de sitios virtuales para colocar cargas adecuadas que permitan que las moléculas diatómicas sean electroneutras, es decir, que la carga total sea cero. Para el argón ajustaremos los parámetros del potencial de L-J para reproducir la tensión superficial experimental como especie pura. Al final, pretendemos generar datos de referencia de la tensión superficial de las mezclas O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar en un amplio rango de temperaturas. Mostrando que es fundamental contar con campos de fuerza precisos de cada especie para obtener buenos resultados al simular sus mezclas binarias o ternarias.



Moléculas como el nitrógeno, oxígeno y argón son compuestos importantes del aire. La tensión superficial de dichos fluidos ha sido objeto de estudio de manera teórica, experimental y de simulación por computadora. Desde el punto de vista de la simulación molecular, podemos ver en la literatura que hay más de un modelo para cada especie, pero no todos ellos reproducen la tensión superficial experimental. Hay algunos campos de fuerza (FF) para modelar el nitrógeno y el oxígeno desde un punto de vista de la simulación molecular. Los modelos TraPPE [2,3] y 2CLJQ [4] son buenas opciones cuando ambos fluidos se simulan como fluidos puros ya que las presiones de vapor y las densidades de equilibrio líquido-vapor (VLE) obtenidas coinciden con los datos experimentales. Particularmente, el primer campo de fuerza (FF) incluye cargas parciales en el potencial de interacción, y el segundo incluye información del momento cuadrupolar en su lugar (modelo 2CLJQ). En los documentos originales donde se mostraron estos modelos, no se informó sobre la tensión superficial. Werth et al. [6] calculó la tensión superficial utilizando el modelo 2CJLQ para ambas especies, obteniendo buenos resultados principalmente a temperaturas altas. Stöbener et al. [7] realizó un nuevo parámetro de dicho modelo (2CLJQ-I), además se informó un segundo modelo en el que solo la función de Lenard-Jones (J-L) se usó como potencial de interacción (2CLJQ-II). Mencionaron que el modelo 2CLJQ-I mejora el original pero no calcularon la curva de tensión superficial para un amplio rango de temperatura. Por otro lado, Bembenek [8] calculó la tensión superficial del oxígeno y sus resultados coinciden con los datos experimentales de una manera excelente. Básicamente, se utilizó un potencial L-J modificado y no se emplearon cargas parciales ni el momento cuadrupolar. Además, Garrido et al. [9] calculó la tensión superficial del nitrógeno por medio de la ecuación de SAFT-VR Mie-SGT del estado donde se usó el potencial de interacción Mie. Obtuvieron un excelente acuerdo con el experimento. Nyet et al. [10] han calculado la tensión superficial mediante simulaciones Monte Carlo donde se incluyeron correcciones de la cola. Los autores obtienen buenos resultados para oxígeno y nitrógeno con algunas desviaciones, principalmente a bajas temperaturas. Hay poca información en la literatura acerca de la tensión superficial del oxígeno y del nitrógeno así como de sus mezclas. Se pueden observar

contribuciones experimentales, teóricas y simulaciones moleculares. Por ejemplo, Kim et al. [11] calcularon la tensión superficial de esta mezcla binaria utilizando la teoría de la estructura significativa del líquido en  $T=83.85\text{K}$ , y luego de comparar con los datos experimentales [12] encontraron un buen acuerdo. En un marco teórico, Eckert y Prausnitz [13] estimaron la tensión superficial de la misma mezcla binaria en  $T=70\text{K}$  y  $T=83.82\text{K}$ , variando la fracción molar de ambas especies. Se observó un acuerdo relativamente bueno después de una comparación directa con datos experimentales. Hasta donde sabemos, no hay un punto de referencia para la tensión superficial para esta misma mezcla binaria obtenida por simulaciones moleculares que cubran un amplio rango de temperaturas.

En el caso del argón, Goujon et al. [14] propusieron una corrección a la función de L-J para reproducir la tensión superficial experimental como función de la temperatura. Es decir, agregaron un término extra al potencial de interacción. Creemos que sería conveniente usar los potenciales de L-J y Coulomb en todos los modelos moleculares para calcular la tensión superficial de las mezclas de estos mismos fluidos. La tensión superficial de las mezclas binarias oxígeno-argón y nitrógeno-argón ha sido estimada mediante un procedimiento teórico por Kim et al. [15]. Ellos compararon sus resultados con los datos experimentales generados por Blagoi [16], y por Blagoi y Rudenkov [17], como resultado hallaron una buena coincidencia. Esta propiedad interfacial la estimaron a  $T=83.85\text{K}$ , para todas las mezclas. Eckert y Prausnitz [13] han estimado mediante cálculos teóricos la tensión superficial de las mismas mezclas binarias, con buenos resultados. Por otro lado, Pandey et al. [18] ha estimado la tensión superficial de la mezcla ternaria Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de 90K a 110K, y a diferentes presiones de vapor. Ellos desarrollaron un enfoque teórico utilizando la relación Brock-Bird donde las propiedades críticas (presión, volumen y temperatura) de los fluidos puros se consideraron en las estimaciones. Estos autores compararon sus resultados con datos experimentales y observaron un buen acuerdo. Los datos experimentales fueron obtenidos utilizando el método de ascenso capilar estimados por Kai et al. [19], donde consideraron temperaturas de 90.1K a 114.8K. Sin embargo, no hacen un estudio sistemático donde la temperatura se fije y se varíe la concen-

tracción de cada especie en la mezcla. En este trabajo, la tensión superficial de las mezclas binarias O<sub>2</sub>-Ar y N<sub>2</sub>-Ar, así como la mezcla ternaria O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar se calculará mediante simulaciones de dinámica molecular utilizando campos de fuerza adecuados que reproduzcan la tensión superficial de cada especie como fluidos puros. Se usarán nuevos parámetros de L-J para las tres especies con la intención de reproducir la tensión superficial experimental como fluido puro. Suponemos que es necesario contar con buenos campos de fuerza para componentes puros y de esta manera calcular de manera precisa la tensión superficial de las mezclas binarias y ternarias.

## 1.2. Metodología

Para el desarrollo de esta tesis se hará uso de simulación por computadora, dinámica molecular. La dinámica molecular consiste en estimar posiciones y velocidades finales de sistemas moleculares a partir de posiciones y velocidades iniciales, usando un modelo matemático de la forma en que interaccionan los átomos de las mismas moléculas y entre distintas moléculas. En esta propuesta usaremos el software GRO-MACS para mover las moléculas en el ensamble isotérmico (NVT) [4] para calcular la tensión superficial. Usaremos el campo de fuerzas TraPPE para el oxígeno y nitrógeno [2,3] como punto de partida y para el argón usaremos el modelo propuesto por [18]. Para las interacciones de las partículas no iguales usaremos las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [4].

El potencial de interacción es el compuesto por las funciones de Lennard-Jones mas Coulomb

$$u = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r}$$

donde  $\varepsilon$  es la intensidad de la carga entre átomos y describe la atracción de van der Waals y  $\sigma$  es el diámetro de los átomos,  $q_i$  es la carga asociada al sitio  $i$  de interacción,  $r$  es la distancia de separación entre sitios de interacción y  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío.

### 1.3. Hipótesis

El momento cuadrupolar es una propiedad física importante para calcular de manera correcta la tensión superficial de fluidos de moléculas diatómicas. El momento cuadrupolar eléctrico es sumamente relevante al determinar las correctas cargas parciales en modelos de moléculas diatómicas. Cargas relativamente bajas permiten un mejor ajuste de los parámetros de Lenard-Jones, de manera que campos de fuerza precisos permiten estimar de mejor manera la tensión superficial de mezclas binarias y ternarias mediante dinámica molecular en un esamble canónico.

### 1.4. Objetivo General

Calcular la tensión superficial de mezclas binarias O<sub>2</sub>-Ar, N<sub>2</sub>-Ar y N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> así como de la mezcla ternaria O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar, para un amplio rango de temperaturas.

### 1.5. Objetivos Particulares

- Determinar campos de fuerza para cada especie molecular
- Calcular la tensión superficial de cada especie como fluido puro
- Calcular la tensión superficial de mezclas binarias O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>-Ar y N<sub>2</sub>-Ar
- Calcular la tensión superficial de la mezcla ternaria O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar

## Capítulo 2

# Interacciones Intermoleculares

Si partimos de que todo está formado por pequeñas partículas que se mueven con movimiento perpetuo las cuales se atraen entre sí cuando la distancia entre ellas es muy corta, pero que si intentamos de juntarlas se repelen [26], y Si además definimos a una molécula como una colección de átomos unidos mediante enlaces, entonces nuestro interés se va refinando conforme avanzamos en la comprensión de la afirmación anterior. Los enlaces que mantienen unidos a los átomos pueden estirarse, contraerse, girar; lo que produce cambios de forma en las moléculas además de generar pérdidas o ganancias de átomos mediante reacciones o reconfiguraciones.

La visión anterior de la estructura de la materia así como el origen y la naturaleza de las fuerzas que intervienen, nos permite pensar en determinar el trabajo necesario para acercar un átomo a otro o una molécula con otra o bien un átomo a una molécula. Dicho trabajo se puede calcular mediante una función que llamaremos potencial de interacción, que denotaremos con la letra  $U$ , y que satisface  $U(\infty) = 0$ , hasta una distancia  $r$ . [26].

En el presente trabajo solamente usaremos las fuerzas cuyo origen sea electromagnético pues los ordenes de magnitud que consideramos son pequeños. Por otra parte, los potenciales son un elemento fundamental para realizar simulación molecular de ahí que la forma de estos nos permitirá comprender y determinar las propiedades de las moléculas que estamos estudiando. Los modelos de potencial que usamos son el de Lenard-Jones y el de Coulomb, de los cuales hablaremos a continuación.

## 2.1. Potencial de Lennard-Jones

Sabemos que las fuerzas de Van der Waals de interacción entre átomos tienen su origen en la repulsión y atracción entre ellos. La repulsión está directamente relacionado con el traslape de las nubes de electrones de los átomos, mientras que las interacciones entre dipolos inducidos resultan en una componente atractiva que cambia según  $r^{-6}$ . [26]. El potencial que mejor modela las condiciones anteriores es el potencial de Lennard-Jones (L-J) el cual describe la energía de interacción entre dos partículas en términos de la distancia que hay entre el centro de ellas, y se define como sigue:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

en donde:

$r$ , representa la distancia entre partículas,

$\sigma$ , distancia en la que el potencial entre partículas es cero

$\varepsilon$ , es la profundidad del potencial.

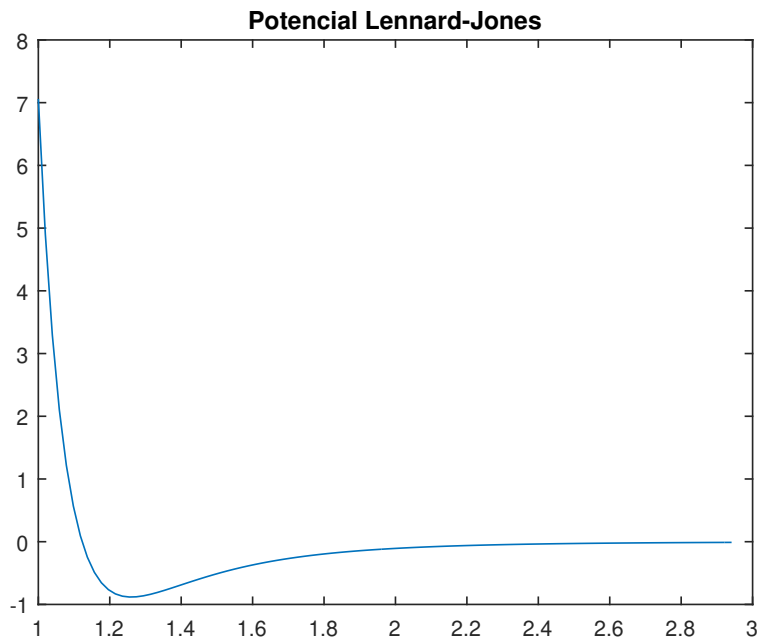


Figura 2.1: Potencial Lennard-Jones.

Fuente: Elaboración propia

El término  $r^{-12}$  describe la repulsión y  $r^{-6}$  la atracción entre partículas. En virtud de que L-J actúa por pares de átomos, en la presente tesis usamos la siguiente versión del potencial

$$U(r_{ij}, \sigma_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right],$$

donde:  $\sigma_{ij}$  representa el diámetro atómico efectivo,  $\varepsilon_{ij}$  la profundidad atractiva y  $r_{ij}$  la distancia de separación entre los dos sitios de interacción  $i$  y  $j$ . Estos parámetros pueden ajustarse para reproducir datos experimentales o para realizar cálculos cuánticos más precisos.

## 2.2. Potencial de Coulomb

Las fuerzas eléctricas se encuentran en toda la Naturaleza, por lo tanto deben ser tomadas en cuenta para realizar dinámica molecular, además debido a la naturaleza del largo alcance de la interacción, las convierte en un reto numérico y conceptual, por estos motivos abordamos el potencial de Coulomb el cual nos conducirá a escribir una expresión para el momento cuadrupolar, el cual a su vez nos ayudará a determinar las cargas experimentales.

Sabemos que la ley de Coulomb nos dice que " al considerar dos cargas en reposo existe una fuerza directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellas". Dicha fuerza se ejerce a lo largo de una línea recta que va de una carga hacia la otra. En otras palabras se tiene:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \frac{\bar{r}_{12}}{r},$$

donde:

$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ , es la constante de proporcionalidad (o constante dieléctrica),

$q_1, q_2$ , son las cargas, y

$$r^2 = \|\bar{r}_{12}\|^2$$

Cuando tenemos una cantidad finita de cargas la ecuación anterior se escribe como

sigue:

$$\bar{F}_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_i \sum_{i \neq j}^n \frac{q_j \bar{r}_{ij}}{r_{ij}^3},$$

donde  $\bar{r}_{ij} = r_i - r_j$ .

Con lo anterior es evidente que podemos calcular todas las fuerzas en función de las cargas y las posiciones, de manera alterna, puesto que las cargas también se mueven por efecto de otras fuerzas podemos encontrar la posición de equilibrio en la cual la distribución de cargas se mantendrá inmóvil. Dado que las fuerzas con las que estamos tratando son conservativas podemos considerar el trabajo que se debe ceder al sistema para mover partículas cargadas a una posición específica. Luego si tenemos dos partículas con cargas  $q_i$  y  $q_j$  respectivamente, el trabajo que debemos realizar para llevar una hacia la otra esta dada por

$$W = \int \text{Fuerza} \cdot \text{Distancia} = \int_{\infty}^{r_{ij}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j (-dr)}{r_{ij}^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}.$$

Para tres cargas, al aplicar el teorema de superposición, se obtiene

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{q_i q_l}{r_{il}} + \frac{q_j q_l}{r_{jl}} \right].$$

Al renombrar el trabajo realizado por  $\mathbf{U}$ , observando que el orden en las cargas no es determinante en la ecuación y que la integral no depende de la trayectoria seguida; podemos llamar a  $\mathbf{U}$  **energía potencial eléctrica**.

### 2.3. Momentos de una Distribución de Cargas

El apartado anterior nos permitió cuantificar la interacción electrostática entre dos partículas, ahora haremos lo mismo pero considerando a una molécula como una sola entidad con intención de hacer más eficaz el cálculo anterior. Esta técnica se fundamenta en el desarrollo multipolar el cual requiere considerar la carga de un di-



polo, la carga de un cuadrupolo, octupolo etc. Un *dipolo* se representa mediante dos cargas colocadas a una distancia conveniente una de otra. Un *cuadrupolo* lo representamos utilizando cuatro cargas mientras que para un octupolo necesitaremos ocho.

Sea entonces  $\Phi(r)$  un potencial eléctrico para dos cargas, el cual por el apartado anterior tiene la forma :

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{q_1}{r_1} + \frac{q_2}{r_2} \right],$$

al considerar la figura observamos que podemos construir dos triángulos a los que le aplicamos la ley de cosenos y se obtiene una nueva expresión para el potencial;

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{q_1}{\sqrt{r^2 + z_1^2 + 2rz_1\cos(\theta)}} + \frac{q_2}{\sqrt{r^2 + z_2^2 - 2rz_2\cos(\theta)}} \right],$$

en donde vamos a suponer que  $r \gg z_1$  y  $r \gg z_2$ . La siguiente proposición nos permitirá simplificar y darle un forma más analítica a la expresión anterior.

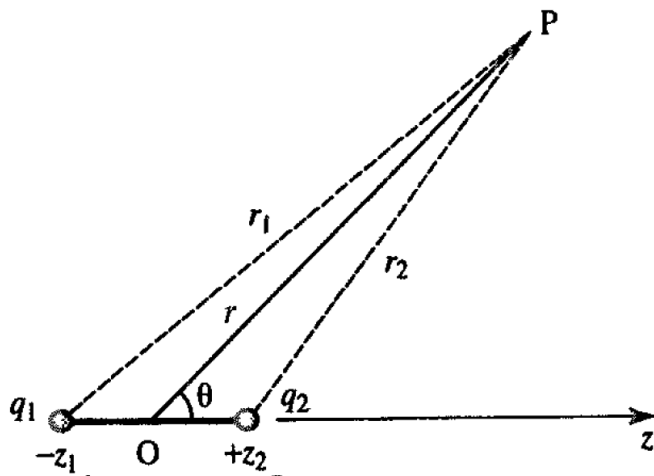


Figura 2.2: Potencial electrostático debido a dos cargas.

Fuente: Leach, A. R., Molecular Modelling

**Proposición:** Para  $x \in \mathbb{R}$  y  $m \in \mathbb{N}$  se tiene que

$$(1+x)^{-m/2} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(m+2n-2)!!}{2^n!(m-2)!!} x^n,$$

en donde:  $(2n)!! = 2^n n!$ .

Para aplicar el resultado anterior reescribimos la expresión para el potencial

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left[ \frac{q_1}{\sqrt{1 + (\frac{z_1}{r})^2 + 2(\frac{z_1}{r})\cos(\theta)}} + \frac{q_2}{\sqrt{1 + (\frac{z_2}{r})^2 - 2(\frac{z_2}{r})\cos(\theta)}} \right],$$

tomando en la proposición anterior  $m = 1$ ,  $x = 1 + (\frac{z_i}{r})^2 + 2(\frac{z_i}{r})\cos(\theta)$ ,  $i = 1, 2$ ; se obtiene

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left[ \frac{q_1 + q_2}{r} + \frac{(q_2 z_2 - q_1 z_1)\cos(\theta)}{r^2} + \frac{(q_1 z_1^2 + q_2 z_2^2)(3\cos^2(\theta) - 1)}{2r^3} + \dots \right],$$

en el desarrollo solamente nos interesan los tres primeros terminos pues en estos se encuentra la información que buscamos: la carga total  $q = q_1 + q_2$ , el dipolo  $\mu = q_2 z_2 - q_1 z_1$  y cuadrupolo  $\Theta = q_1 z_1^2 + q_2 z_2^2$ .

De los resultados anteriores en resulta evidente que la carga  $q$  no depende de la elección del origen de coordenadas por tanto si tenemos que  $q_1 + q_2 = 0$  entonces, mover el centro  $O$  a una posición  $z'$  se tiene que

$$\mu' = q_2(z_2 + z') - q_1(z_1 - z') = (q_2 z_2 - q_1 z_1) + (q_2 + q_1)z' = q_2 z_2 - q_1 z_1 = \mu,$$

en otras palabras  $\mu$  no depende de la elección del origen  $O$ .

Por otra parte si  $q = \mu = 0$  y desplazamos el origen a la posición  $z'$  entonces

$$\Theta' = q_1(z_1 + z')^2 + q_2(z_2 + z')^2 = (q_2 z_2^2 + q_1 z_1^2) + 2z'(q_2 z_2 + q_1 z_1) + z'^2(q_1 + q_2) = \Theta + 2z'\mu + z'^2 q = \Theta,$$

por lo tanto el cuadrupolo no depende de la elección del origen.

En el caso de tener una gran cantidad de cargas, es decir, no tenemos el caso discreto como el anterior; consideramos una distribución de carga, entonces cada partícula estará asociada con un vector  $\bar{r}$  con punto inicial el origen de coordenadas, esto implicará que el momento dipolar se escriba como  $\bar{\mu} = \sum_{i \in I} q_i \bar{r}_i$ , donde  $I \subseteq Z$  es un conjunto de índices, la expresión para  $\bar{\mu}$  es un tensor de rango uno.

Para dar una descripción del cuadrupolo en términos de un tensor de rango dos reconsideramos la expresión para  $\Phi(r)$  de la siguiente manera; sean  $\bar{r} = (x_1, x_2, x_3)$  y  $\bar{r}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$ , en donde el primer vector es un punto fuera de la distribución de carga y el segundo es un punto asociado con alguna carga al interior de la distribución.

Calculamos entonces

$$\begin{aligned} d(\bar{r}, \bar{r}') &= \sqrt{(x_1^2 - x_1'^2)^2 + (x_2^2 - x_2'^2)^2 + (x_3^2 - x_3'^2)^2} \\ &= \sqrt{r^2 + r'^2 - 2(x_1 x'_1 + x_2 x'_2 + x_3 x'_3)} \\ &= \frac{1}{r} \sqrt{1 + \left(\frac{r'}{r}\right)^2 - 2 \left(\frac{\sum_{i=1}^3 x_i x'_i}{r^2}\right)}. \end{aligned}$$

Definimos ahora el vector  $\hat{x} = \left(\frac{x_1}{r}, \frac{x_2}{r}, \frac{x_3}{r}\right)$  y observamos que la última ecuación se puede escribir como:

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} \sqrt{1 + \frac{r'^2}{r^2} - 2 \sum_{i=1}^3 \frac{x_i x'_i}{r r}} = \frac{1}{r} \sqrt{1 + \frac{r'^2}{r^2} - 2 \sum_{i=1}^3 \hat{x}_i \frac{x'_i}{r}},$$

como en el caso discreto, suponemos que  $r \gg r'$  y usamos nuevamente el desarrollo de Taylor de la función  $(1 + x)^{-m/2}$ , se obtiene

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} + \frac{\sum_1^3 \hat{x}_i x'_i}{r^2} + \frac{3 \left(\sum_1^3 \hat{x}_i x'_i\right)^2}{2r^3} - \frac{r'^2}{2r^3}$$

$$= \frac{1}{r} + \frac{\sum_1^3 \hat{x}_i x'_i}{r^2} + \frac{1}{2r^3} \left( 3 \left( \sum_1^3 \hat{x}_i x'_i \right)^2 - \left( \sum_1^3 \hat{x}_i^2 \right) r'^2 \right),$$

donde estudiamos solamente lo que está dentro del paréntesis en el último término

$$\begin{aligned} & 3 \left( \sum_1^3 \hat{x}_i x'_i \right)^2 - \left( \sum_1^3 \hat{x}_i^2 \right) r'^2 = \\ & = 3 \left( \hat{x}_1^2 x_1'^2 + \hat{x}_2^2 x_2'^2 + \hat{x}_3^2 x_3'^2 + 2\hat{x}_1 x_2' + \hat{x}_1 x_3' + \hat{x}_2 x_3' \right) - \left( \hat{x}_1^2 + \hat{x}_2^2 + \hat{x}_3^2 \right) r'^2 \\ & = (3x_1'^2 - r'^2)\hat{x}_1^2 + (3x_2'^2 - r'^2)\hat{x}_2^2 + (3x_3'^2 - r'^2)\hat{x}_3^2 + 6\hat{x}_1 x_2' + 6\hat{x}_1 x_3' + 6\hat{x}_2 x_3', \end{aligned}$$

expresión que resulta ser una forma cuadrática, por lo tanto se puede escribir en forma matricial

$$(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3) \begin{pmatrix} 3x_1'^2 - r'^2 & 3x_1'x_2' & 3x_1'x_3' \\ 3x_1'x_2' & 3x_2'^2 - r'^2 & 3x_2'x_3' \\ 3x_1'x_3' & 3x_2'x_3' & 3x_3'^2 - r'^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \\ \hat{x}_3 \end{pmatrix}$$

Por lo tanto

$$\Theta = \frac{q_i}{2} \sum_i \begin{pmatrix} 3x_i'^2 - r_i'^2 & 3x_i'x_j' & 3x_i'x_k' \\ 3x_i'x_j' & 3x_i'^2 - r_i'^2 & 3x_j'x_k' \\ 3x_i'x_k' & 3x_j'x_k' & 3x_i'^2 - r_i'^2 \end{pmatrix}$$

El desarrollo anterior hace más eficiente el cálculo de las interacciones electrostáticas entre moléculas, en particular cuando consideramos moléculas lineales.

## 2.4. Campos de Fuerzas

En la presente sección vamos a reunir los conceptos de los apartados previos para calcular la energía potencial de un sistema de moléculas o átomos de manera funcional y mediante un conjunto de parámetros, los cuales se pueden obtener de manera experimental.

**Definición:** Un campo de fuerzas es una función que depende de las coordenadas

de las partículas que conforman un sistema y de un conjunto de parámetros, es decir,

$$\text{Campo de Fuerzas} \equiv U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n).$$

**Nota:** los parámetros regularmente se obtienen usando métodos semi-empíricos, *ab initio* o bien mediante ajustes de datos experimentales.

En la literatura es posible encontrar una gran variedad de campos de fuerza, pues la forma que este tenga estará determinada por el tipo de problema que se este estudiando, sin embargo un campo de fuerzas tiene regularmente una forma como la siguiente:

$$U = \sum_{enl} \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{ang} \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{tor} \frac{V_n}{2} [1 + \text{Cos}(n\phi - \delta)] + \sum_{imp} V_{imp} + \sum_{LJ} 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{elec} \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

en donde:

enl  $\equiv$  enlaces

ang  $\equiv$  ángulos

tor  $\equiv$  ángulos de torsión

imp  $\equiv$  ángulos impropios

LJ  $\equiv$  Lennard-Jones

elec  $\equiv$  cargas

En la ecuación anterior los cuatro primeros términos son contribuciones locales a la energía total y los dos últimos como ya hemos visto son potencial de Lenard-Jones y el potencial de Coulomb.[25]. El primer término es la suma sobre todos los enlaces, el segundo es la suma sobre todos los ángulos formados por los enlaces, el tercer término corresponde a la suma sobre todos los ángulos de torsión en donde se ven envueltos cuatro átomos enlazados. Una segunda clase de potenciales incorpora términos cúbicos y anarmónicos mientras que una tercera clase incluye representaciones electrostáticas entre moléculas además de la alineación de los dipolos aplicando un

campo eléctrico.[4]

La construcción de campos de fuerza ha cambiado a través de los años pues es posible encontrarlos desde la física molecular hasta la biología química, sin embargo todos los campos de fuerza hacen uso del software disponible para realizar simulaciones.

# Capítulo 3

## Tensión Superficial

### 3.1. Introducción

El presente capítulo es núcleo de este trabajo, hablaremos de una propiedad termodinámica cuya importancia va desde la ciencia básica hasta las aplicaciones industriales; por ejemplo ha sido de interés teórico que el agua se comporte como una membrana bajo tensión que puede soportar algunos objetos pequeños como clips, navajas de afeitar y en ocasiones algunos insectos, por otra parte, la exigencia en la industria en lo que respecta a la gestión de calidad, requiere mayor calibración, verificación y ajuste de equipos, esta calidad depende de diversas magnitudes y consecuentemente de propiedades físicas de los líquidos.

La tensión superficial tiene su origen en las fuerzas de cohesión que las moléculas en la interface experimentan cuando se dirigen hacia el líquido minimizando el área de su superficie. Cuando una molécula se encuentra en el interior de un líquido experimenta fuerzas en todas direcciones pero en la interface experimenta una fuerza hacia el interior. Es usual denotar la tensión superficial con la letra  $\gamma$  esta dada en unidades energía/área. Las siguientes líneas se concentrarán en definir de manera formal la tensión superficial como función de la temperatura.

De manera particular, moléculas como el nitrógeno, oxígeno y argón son com-

puestos importantes del aire. La tensión superficial de estos fluidos ha dado lugar a trabajos teóricos, experimentales y de simulación. Concentrandonos en el ámbito de la simulación molecular, hemos visto que existe más de un modelo para cada molécula pero no todos reproducen la tensión superficial experimental. La tensión superficial que nos interesa es la que se genera cuando consideramos mezclas binarias oxígeno-nitrógeno, oxígeno-argón las cuales fueron estudiadas por Kim et al. [12], comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales de Blagoi [17] y por, Blagoi y Rudenkov [13] considerando una temperatura  $T = 83.85K$  para todas las mezclas. En 1964 Eckert y Prausnitz, mediante cálculos teóricos estimaron la tensión superficial de las dos mezclas obteniendo buenos resultados. Pandey et al.[19], calculo la tensión superficial de la mezcla  $O_2 - N_2 - Ar$  en un rango de temperaturas de  $90K$  a  $110K$  variando también la presión. La manera en la cual llevaron acabo su trabajo fue utilizando la relación de Brock-Bird que considera la presión, el volumen y la temperatura de los fluidos puros; sus resultados fueron comparados con los datos experimentales observando un buen acuerdo. Los datos experimentales fueron obtenidos por Kai [20] mediante el método de ascenso capilar considerando temperaturas desde los  $90K$  hasta los  $114.8K$  que son los equivalentes a los publicados anteriormente.

## 3.2. Ecuaciones Importantes

Considerando el punto de vista microscópico, la tensión superficial la podemos estimar mediante la relación

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[ \langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle \right],$$

en donde:

$L_{zz}$  es lado más largo de la caja de simulación,

$P_{ii}$  es la diagonal del tensor de presión y

$\langle \cdot, \cdot \rangle$  denota un promedio temporal.

En la ecuación anterior la dividimos por dos debido a que consideramos dos in-



terfaces. Las componentes de la presión las estimaremos mediante la relación

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i (v_i)_\alpha (v_i)_\beta + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta$$

en donde:

$m_i, v_i$  son la masa y la velocidad del átomo  $i$  repectivamente,

$\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , es el vector que indica la distancia entre los sitios  $i$  y  $j$ ,

$\mathbf{f}_{ij}$  es la fuerza de interacción entre los sitios  $i$  y  $j$ .

# Capítulo 4

## Resultados

En el presente capítulo presentamos los resultados obtenidos durante el desarrollo de nuestro proyecto, estos resultados se encuentran publicados en los artículos mostrados al final de este trabajo.

Los modelos de moléculas que utilizamos son llamadas diatómicas las cuales podemos clasificar en homonucleares y heteronucleares, las primeras carecen de momento dipolar pero sí tienen momento cuadrupolar. Estas moléculas son lineales y se conforman por dos átomos iguales y un sitio virtual localizado en el centro geométrico de la molécula y es en donde se asigna una carga  $+2q$  para que al sumar todas las cargas el resultado sea cero, en otras palabras, tratamos con moléculas diatómicas electroneutras.

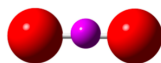


Figura 4.1: Modelo de tres sitios de la molécula de oxígeno.

Fuente: Elaboración propia

El campo de fuerzas más eficiente para comenzar el presente trabajo fué el TraP-PE, el cual hace uso cálculos cuánticos para la obtención de las cargas y los parámetros del potencial de L-J. Las cargas parciales de cada átomo se determinaron a partir de los datos experimentales disponibles usando el cuadrupolo eléctrico de cada molécula diatómica, mediante la expresión

$$\Theta = 2q(l/2)^2,$$

la cual se deduce de la igualdad para el momento cuadrupolar obtenida en la sección 2.3 de la siguiente manera; al colocar la molécula sobre alguno de los ejes coordenados y el sitio virtual en el origen de coordenadas los elementos que estan fuera de la diagonal son igual a cero. Si consideramos el caso cuando el enlace de la molécula se encuentra sobre el eje  $y$  tenemos:

$$\begin{aligned}\Theta_{yy} &= \frac{q}{2} [3y_1^2 - r_1^2 + 3y_2^2 - r_2^2 + 3y_3^2 - r_3^2] \\ &= \frac{q}{2} [3d^2 - d^2 + 3(0) - (0) + 3d^2 - d^2] \\ &= \frac{q}{2} [2d^2 + 2d^2] \\ &= 2qd^2 \\ &= 2q \left(\frac{l}{2}\right)^2\end{aligned}$$

pues  $d = \frac{l}{2}$  y  $l$  representa la distancia de separación entre las moléculas diatómicas.

Posteriormente fijamos las cargas, ajustamos los parámetros en L-J para que la pendiente de la curva de tensión superficial se corrigiera al aumentar el diámetro efectivo de los átomos y luego se movió hacia abajo la curva completa de la tensión superficial de manera que se reprodujera la curva experimental. Con este mismo proceso observamos que la presión de vapor experimental también se recuperaba. Los parámetros del potencial de L-J se ajustaron para cada molécula, de manera que la tensión superficial y la presión de vapor experimentales de cada fluido puro se

reprodujera.

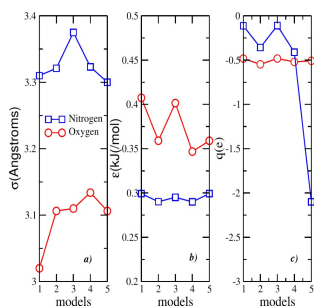


Figura 4.2: Parámetros de Lennard-Jones para cada molécula diatómica.

Fuente: Elaboración propia

Por otra parte, la hipótesis de trabajo fue corroborada, por lo que la sospecha inicial resultó ser correcta. Se modificaron los campos de fuerza de TraPPE para cada una de las moléculas diatómicas y el modelo de Argón propuesto. Los campos de fuerza que utilizamos reprodujeron la tensión superficial de cada fluido puro (oxígeno, nitrógeno y argón). Además, se reprodujo la tensión superficial experimental de las mezclas binarias oxígeno-nitrógeno, oxígeno-argón y nitrógeno-argón.

El objetivo general propuesto se logró cumplir a cabalidad, toda vez que modificamos el campo de fuerza TraPPE, fijando cargas parciales a través del dato experimental del cuadrupolo eléctrico y ajustando los parámetros L-J para reproducir la tensión superficial experimental de los fluidos puros. Posteriormente usando los mismos modelos de moléculas calculamos y reprodujimos la tensión superficial experimental de las mezclas binarias y ternarias.

Cuando las cargas parciales fueron fijadas, modificamos los diámetros efectivos de los átomos, al aumentar el tamaño de dicho parámetro se logró que la pendiente de la curva de la tensión superficial como función de la temperatura fuera igual a aquella de la curva experimental. Luego se procedió a bajar el valor numérico de la atracción

entre átomos para que se reprodujera la evidencia experimental.

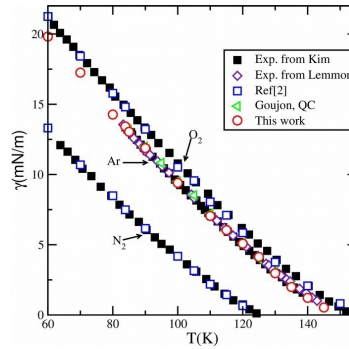


Figura 4.3: Tensión Superficial  $N_2$ ,  $O_2$  y Ar.  
Fuente: Elaboración propia

Se reprodujo la tensión superficial de los fluidos puros: oxígeno, nitrógeno y argón (figura 4.3) y de mezclas binarias nitrógeno-oxígeno, nitrógeno-argón y oxígeno-argón, así como la tensión superficial de la mezcla ternaria oxígeno-nitrógeno-argón a una concentración que no corresponde a los porcentajes localizados en la troposfera. En la figura 4.4 se observa la tensión superficial de  $O_2 - N_2$

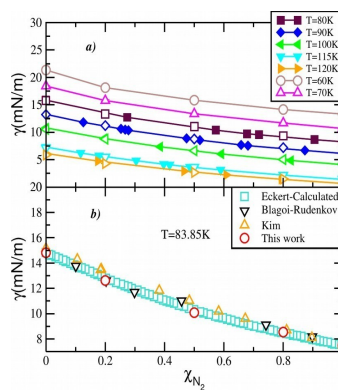


Figura 4.4: Tensión Superficial  $N_2 - O_2$ .  
Fuente: Elaboración propia

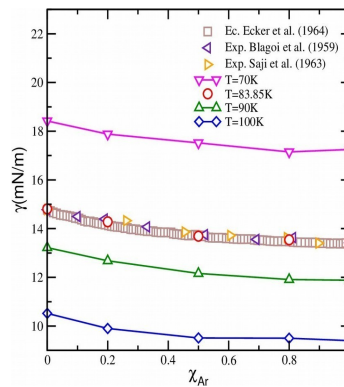


Figura 4.5: Tensión Superficial  $O_2 - Ar$ .  
Fuente: Elaboración propia

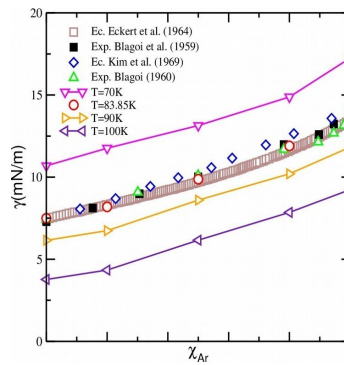


Figura 4.6: Tensión Superficial  $N_2 - Ar$ .  
Fuente: Elaboración propia

Al comparar nuestros datos de la tensión superficial de la mezcla ternaria  $O_2-N_2-Ar$  con el único dato experimental que encontramos en la literatura, hallamos un buen acuerdo. Cuando consideramos las concentraciones de 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de argón obtuvimos una curva de tensión superficial como función de la temperatura. Sin embargo no hallamos ningún dato experimental al respecto. Ver figura 4.7.

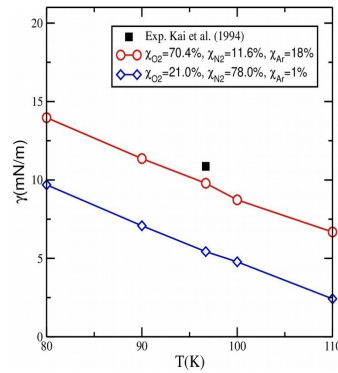


Figura 4.7: Dato Experimental-Datos Obtenidos.

Fuente: Elaboración propia

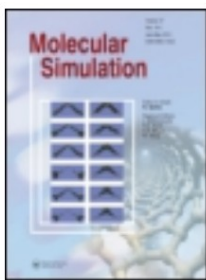
Determinamos campos de fuerza para el nitrógeno, oxígeno y argón que reproducen la tensión superficial experimental como fluidos puros. Usando estos campos de fuerza se calculó la tensión superficial de las mezclas binarias oxígeno-nitrógeno, oxígeno-argón y nitrógeno-argón, los resultados son excelentes, ya que coinciden con los datos experimentales disponibles. Además, hicimos predicciones del comportamiento de dicha cantidad interfacial a temperaturas donde no hay datos disponibles. Estamos ahora en posición de estudiar la difusión de contaminantes sólidos suspendidos en el aire que viajan de una región con una temperatura relativamente alta a una región con temperatura más baja.

# Capítulo 5

## Artículos Publicados

En este capítulo anexamos los artículos publicados que fueron resultado del proyecto de investigación.





## Surface tension of oxygen–nitrogen mixture: molecular simulation

Mauricio García-Martínez, Benjamin Ibarra-Tandi, Daniel Porfirio Luis-Jimenez & Jorge López-Lemus

To cite this article: Mauricio García-Martínez, Benjamin Ibarra-Tandi, Daniel Porfirio Luis-Jimenez & Jorge López-Lemus (2019): Surface tension of oxygen–nitrogen mixture: molecular simulation, Molecular Simulation, DOI: [10.1080/08927022.2019.1619930](https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1619930)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1619930>



Published online: 24 May 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 5



View Crossmark data [↗](#)

**TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEZCLAS O<sub>2</sub>-Ar, N<sub>2</sub>-Ar Y O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar****SURFACE TENSION OF O<sub>2</sub>-Ar, N<sub>2</sub>-Ar AND O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar MIXTURES**

GARCÍA MARTÍNEZ, Mauricio<sup>1†</sup>, IBARRA TANDI, Benjamín<sup>1</sup> y LUIS JÍMENEZ, Porfirio Daniel<sup>2</sup>, LÓPEZ LEMUS, Jorge<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario 100, CP 50000, Estado de México

<sup>2</sup>CONACYT Research Fellow-Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (Sede Campeche), Ave. Playa Pie de la Cuesta No. 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro, Querétaro 76125, México.

ID 1<sup>er</sup> Autor: Mauricio, García Martínez / ORC ID: 0000-0001-7490-5230

ID 1<sup>er</sup> Coautor: Benjamín, Ibarra Tandi / ORC ID: 0000-0001-6405-8701

ID 2<sup>er</sup> Coautor: Daniel Porfirio, Luis Jiménez / ORC ID: 0000-0003-4263-2789

ID 3<sup>er</sup> Coautor: Jorge, López Lemus / ORC ID: 0000-0002-9486-6942

(Indicar Fecha de Envío: Mes, Día, Año); Aceptado (Indicar Fecha de Aceptación: Uso Exclusivo de ECORFAN)

**Resumen**

La tensión superficial de algunas mezclas binarias y ternarias se calculó mediante simulaciones de dinámica molecular en un conjunto canónico. Las mezclas analizadas fueron oxígeno-argón, nitrógeno-argón y oxígeno-nitrógeno-argón. El campo de fuerza para el argón se re-estimó aquí para reproducir la tensión superficial experimental como fluido puro. Los campos de fuerza correspondientes para O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> se tomaron de un trabajo anterior [Molec. Sim. aceptado (2019)], donde se demostró que tales campos de fuerza reproducen las curvas experimentales de tensión superficial, como fluidos puros. La tensión superficial de nitrógeno-argón se calculó para varias fracciones molares de argón. La curva obtenida se comparó con los datos experimentales y se encontró un buen acuerdo. Las reglas de combinación estándar de Lorentz-Berthelot fueron utilizadas. Para la mezcla de oxígeno-argón fue necesario modificar el término cruzado de las reglas de combinación para reproducir resultados teóricos y experimentales. La tensión superficial de la mezcla ternaria también se estimó variando la fracción molar de argón a una cierta concentración de oxígeno y nitrógeno ajustada previamente. Se exploraron varias temperaturas para mostrar una tendencia principalmente a temperaturas relativamente bajas. Luego de comparar con los datos experimentales disponibles, que son escasos, se observó un buen acuerdo.

**Tensión superficial, dinámica molecular, campo de fuerza.**

**Abstract**

The surface tension of some binary and ternary mixtures was calculated by means of molecular dynamics simulations in a canonical ensemble. The analyzed mixtures were oxygen-argon, nitrogen-argon and oxygen-nitrogen-argon. The force field for argon was reestimated here in order to reproduce the experimental surface tension. The corresponding force fields for O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were taken from a previous work [Molec. Sim. submitted (2019)], where it was shown that such force fields reproduce the experimental surface tension curves, as pure fluids. The nitrogen-argon surface tension was calculated for several mole fractions of argon. The obtained curve was compared with those experimental data and a good agreement was found. The standard Lorentz-Berthelot combining rules were used. For oxygen-argon mixture it was necessary to modify the cross term of the combining rules in order to reproduce theoretical and experimental data. The surface tension of the ternary mixture was also estimated varying the mole fraction of argon at a certain concentration of oxygen and nitrogen fitted previously. It was explored several temperatures in order to show a tendency mostly at relatively low temperatures. After to compare with the available experimental data, which are scarce, it was observed a good agreement.

**Surface tension, molecular dynamics, force field.**

**Citación:** GARCÍA-MARTÍNEZ, Mauricio, IBARRA-TANDI, Benjamín, LUIS-JÍMENEZ, Daniel Porfirio y LÓPEZ-LEMUS, Jorge. TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS MEZCLAS O<sub>2</sub>-Ar, N<sub>2</sub>-Ar Y O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar. Revista de Energía Química y Física, 2019. 1-1: 1-11

\* Correspondencia del Autor (jlleemus@uaemex.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

# Bibliografía

- [1] Barrett CS, Meyer L, Greer SC, Wasserman J., (1968). Nitrogen–Oxygen Phase Diagram. *J Chem Phys.* Vol .48 pag. 2670.
- [2] Zhang L, Siepmann JI., (2006). Direct calculation of Henry’s law constants from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations: Nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and methane in ethanol. *Theor Chem Acc.* Vol. 115 pag. 391.
- [3] Potoff JJ, Siepmann JI., (2001). Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE J.* vol. 47 pag. 676.
- [4] Allen M.P. and Tildesley D.J., (1989). *Computer Simulation of Liquids.* Clarendon Press, Oxford.
- [5] *A Primer In Density Funcional Theory. Lecture Notes in Physics.* C. Fiolhais, F. Noguera, M. Marques. Ed. Springer. 2003.
- [6] Vrabc J, Stoll J, Hasse H., (2001). A Set of Molecular Models for Symmetric Quadrupolar Fluids. *J Phys Chem B,* vol. 105 pag. 12126.
- [7] Werth S, Stöbener K, Klein P, Küfer K-H, Horsch M, Hasse H., (2015). Molecular modelling and simulation of the surface tension of real quadrupolar fluids. *Chem Eng Sci.* vol. 121 pag. 110.
- [8] Stöbener K, Klein P, Horsch M, Küfer K, Hasse H., (2016). Parametrization of two-center Lennard-Jones plus pointquadrupole force field models by multicriteria optimization. *Fluid Phase Equilib.* Vol. 411 pag. 33.
- [9] Bembenek SD., (2006). Calculation of the surface tension of oxygen using molecular-dynamics simulations. *J Chem Phys.* Vol. 124 pag. 014709.
- [10] Garrido JM, Mejía A, Piñeiro M, Blas FJ, Müller EA., (2016). Interfacial Tensions of Industrial Fluids from a Molecular-Based Square Gradient Theory.

- AICHe J. vol. 62 pag. 1781.
- [11] Neyt J-C, Wender A, Lachet V, Malfreyt P., (2011). Prediction of the Temperature Dependence of the Surface Tension Of SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar by Monte Carlo Molecular Simulations. J Phys Chem B. vol. 115 pag. 9421.
- [12] Kim SW, Eyring H, Lee Y., (1969). Significant Structure Theory Applied to Surface Tension of Binary Liquid Mixtures. J Chem Phys. Vol. 51 pag. 3967.
- [13] Blagoi YP, Rudenkov NS. Izvest. Vysshikh Uchebn Zavedenii Fiz. 1959;2:22
- [14] Eckert CA, Prausnitz JM., (1964). Statistical surface thermodynamics of simple liquid mixtures. AICHe J. vol. 10 pag. 677.
- [15] Goujon, F., Malfreyt, P. and Tildesley, D.J., (2014). The gas-liquid surface tension of argon: A reconciliation between experiment and simulation, J. Chem. Phys., Vol 140, Pag 244710:1-6
- [16] Kim, S.W., Eyring, H. and Lee, Y.-T., (1969). Significant Structure Theory Applied to Surface Tension of Binary Liquid Mixtures. J. Chem. Phys. Vol. 51 Pag. 3967-3971.
- [17] Blagoi, Y.P., (1960). Ukr. Fiz. Zh. Vol. 5 Pag. 109, Datos mostrados en Eckert y Prausnitz (1964).
- [18] Blagoi, Y.P. and Rudenkov, N.S., (1959). Izvest. Vysshikh Uchebn Zavedenii Fiz. Vol. 2 Pag. 22-28.
- [19] Pandey, J.D., Sanguri, V., Tripathi, S.B., Mishra, R.K. and Soni, N.K., (2004). Theoretical prediction of surface tension of ternary liquid system (nitrogen + oxygen + argon) at elevated temperature and different pressure, J. Colloid and Interface Sci. Vol. 274, Pag. 331-333
- [20] Kai, T. and Takahashi, T., (1994). Measurement and prediction of the surface tension of nitrogen+oxygen and nitrogen+oxygen+argon system. J. Chem. Eng. Jpn. Vol. 27 Pag. 827-829.
- [21] <https://gaussian.com/>
- [22] Hohenberg, P. and Kohn, W., (1964). Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. Vol. 136 pag.B864-B871
- [23] Kohn, W. and Sham, L.J., (1965). Self-Consistent Equations Including Ex-

change and Correlation Effects, Phys. Rev. Vol 140 pag. A1133-A1138

[24] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. and Joannopoulos, J.D., (1992). Iterative minimizaion techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of Modern Physics vol. 64 1046-1096.

[25] Feynman, R. P., Leighton, R. B., Sands, M. L., (2010). The Feynman Lectures on Physics, Vol. I, Ed.Basic Books

[26] González, M., (2002) . Simulación Molecular de la Interfase Líquido-Vapor de Fluidos IÓNICOS. Director: Dr. José Reyes Alejandro Ramírez. Tesis Doctoral, Cinvestav, Departamanto de Física.