



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LA
MEZCLA ARGÓN-KRIPTÓN EN LA
INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

WENDY CAROLINA BRITO TACUBEÑO



ASESORES:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2024

RESUMEN

Se analiza la tensión superficial y la presión de vapor de la mezcla binaria de argón y krypton (Ar-Kr) en una región de temperatura relativamente baja donde se forma un sistema heterogéneo. Se modifican los parámetros del potencial Lennard-Jones para reproducir la tensión superficial de los fluidos puros mediante la dinámica molecular en un ensamble canónico. Posteriormente se calculará la tensión superficial de la mezcla binaria en una región de temperatura amplia con especial énfasis a temperaturas donde se presenta el fenómeno de adsorción relativa. El diagrama de fase, presión versus la fracción mol de la segunda especie, muestra dos curvas que solo toma valores para la concentración alta y moderadamente baja de una de las especies.

Índice general

<i>Resumen</i>	1
<i>1.. Introducción</i>	7
<i>2.. Hipótesis y objetivos</i>	10
<i>3.. Metodología</i>	11
Energía potencial	11
Algoritmo de integración	11
Condiciones de frontera periódicas	12
Termostato	13
Interacción de Van der Waals	16
Modelo de las moléculas	17
Reglas de combinación	17
<i>4.. Detalles de las simulaciones</i>	19
<i>5.. Cálculo de la propiedades termodinámicas</i>	20
Tensión superficial	20
Presión de vapor	20
Densidades del equilibrio líquido-vapor	20
<i>6.. Resultados y discusión</i>	22
Fluidos puros	22
Mezcla binaria	29

Conclusiones 32

1. INTRODUCCIÓN

Historicamente se ha observado un problema que ha sido un reto en la termodinámica molecular de los fluidos, el cual consiste en determinar un único conjunto de parámetros de potenciales de interacción que sean capaces de reproducir una gran cantidad de propiedades termodinámicas de sistemas que se encuentren en una fase o en dos fases. A menudo, el valor de los parámetros moleculares del modelo a utilizar reproduce adecuadamente ciertas propiedades termodinámicas determinadas experimentalmente, dejando de lado la predicción de otras. Este problema es conocido *transferibilidad y representividad*, ha sido sujeto de innumerables trabajos de investigación reportados en la literatura para fluidos simples y complejos. Algunas propiedades interfaciales que ejemplifican este problema incluyen las densidades del equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión superficial. En la literatura podemos observar una gran cantidad de trabajos que muestran parametrizaciones que reproducen las densidades del equilibrio líquido-vapor y la presión de vapor. Algunos otros reproducen la presión de vapor y la tensión superficial, usando metodologías y potenciales de interacción más elaborados que consumen mucho tiempo de cómputo.

En particular, la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor para los fluidos puros han sido estimados por diferentes autores [1, 2], y a menudo los resultados obtenidos han sido comparados con la evidencia experimental y un buen acuerdo se ha observado. Sin embargo, la tensión superficial junto con la presión de vapor no han sido calculadas de forma simultánea para los mismos fluidos puros y que reproduzcan los datos experimentales. Hay autores que han publicado datos de la tensión superficial del Argón [3, 4, 5] y del Kriptón [6, 7], así como de la presión de vapor [8], como fluidos puros. En caso del Argón se han publicado datos obtenidos con simulación por computadora que coinciden con el experimen-

to, pero no muestran la presión de vapor. En el caso del kriptón no hay datos disponibles generados con simulación por computadora a nivel molecular de ambas propiedades termodinámicas. Para el caso de la mezcla binaria Ar-Kr hay datos experimentales de la tensión superficial [9], por otro lado, hay un trabajo donde se generan datos con simulación molecular [10] de la mezcla binaria pero los datos generados muestran desviación respecto a la evidencia experimental y esto ocurre precisamente por usar parámetros de Lennard-Jones no adecuados.

Por otro lado, Sadus y colaboradores [11, 12] calcularon las densidades de equilibrio líquido-vapor y la presión de vapor del argón. Usaron como potencial de interacción a la función de Lennard-Jones (LJ) más el término de Axilrod-Teller-Muto (ATM) [13, 14] que toma en cuenta la interacción de tres cuerpos. Sus resultados reproducen los datos experimentales en buen grado, sin embargo, los cálculos por computadora son muy tardados. Nasrabad y colaboradores [15] mostraron potenciales determinados a partir de potenciales *ab-initio* en donde se incluyó además las interacciones por ternas. Sus resultados muestran un buen acuerdo con el experimento para las densidades del equilibrio líquido-vapor y la presión de vapor del Ar y Kr, como fluidos puros, este procedimiento es muy caro en tiempo de cómputo. En otro trabajo Mick y colaboradores [16] reportaron resultados para gases nobles como fluidos puros usando el potencial de Mie. Ajustaron los parámetros y pudieron reproducir la evidencia experimental de las densidades del equilibrio líquido-vapor y presión de vapor. En una contribución relativamente reciente, Bárcenas y colaboradores [17] usaron un potencial de interacción pozo triangular para calcular la tensión superficial y las densidades del equilibrio líquido-vapor de fluidos simples tales como el Ar y Xe. Como resultado hallaron que la tensión superficial concuerda con los datos experimentales pero las densidades del equilibrio líquido-vapor muestran una desviación importante. En la literatura podemos encontrar más trabajos reportados, sin embargo, hasta ahora no se cuenta con modelos del argón y kriptón que nos permitan reproducir la tensión superficial y la presión de vapor experimentales de manera simultánea y que no tengan un alto costo de tiempo computacional. Para hacer un análisis preciso del comportamiento de la mezcla binaria es necesario contar con buenos

modelos de ambas especies como fluidos puros.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

La afinidad de ambas especies que muestran la propiedad de adsorción relativa es la causante de que el diagrama de fase no cubra todas las concentraciones de la segunda especie en la primera, aún cuando no son fluidos polares. La tensión superficial y la presión de vapor son las observables importantes para establecer la relación entre adsorción relativa y el diagrama de fase. Las simulaciones de dinámica molecular en un ensamble canónico es una herramienta que nos permite alcanzar nuestra meta.

Objetivo general

Calcular el diagrama de fase de la mezcla argón-kriptón a temperatura relativamente baja y a diferentes concentraciones. Con esto construiremos el diagrama de fase del sistema binario a bajas temperaturas.

Objetivos particulares

Hallar los valores numéricos de los parámetros del potencial de Lennard-Jones para reproducir la tensión superficial y la presión de vapor experimentales como fluidos puros en un amplio rango de temperatura. Calcular la tensión superficial y la presión de vapor de la mezcla Argón-Kriptón a temperatura relativamente baja y a diferentes concentraciones. Con esto construiremos el diagrama de fase del sistema binario a bajas temperaturas.

3. METODOLOGÍA

A través de la dinámica molecular se calcula la tensión superficial en el ensamble canónico, para ello usaremos el software libre GROMACS [18, 15]. Los modelos de molécula del Argón y Kriptón se determinarán mediante simulaciones clásicas para reproducir la tensión superficial y la presión de vapor de manera simultánea. El potencial de Lennard-Jones se escribe como sigue [19, 20, 21, 22].

Energía potencial

La función potencial que modela la forma en que interactúan las moléculas, es una función que toma en cuenta la interacción por pares y de la cual se deriva la fuerza de interacción

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

Donde F_i es la fuerza sobre la i -ésima partícula

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial t_i} \quad (3.2)$$

donde V es el potencial de interacción.

Algoritmo de integración

El algoritmo de integración es la trayectoria que siguen en el espacio las moléculas del fluido en estudio. Dicho algoritmo es la solución de la segunda ley de Newton cuando la masa es constante. Hay diversos tipos de algoritmos, el primero fue el llamado algoritmo de Verlet, el siguiente es conocido como leap-frog y el tercero es el denominado velocity Verlet [23]. Estos tres algoritmos son los más simples y que no consumen mucho tiempo de cómputo. En este trabajo de tesis usamos el algoritmo leap-frog y que a continuación mostramos la posición de las moléculas al tiempo $t + \delta t$ se escribe como

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right). \quad (3.3)$$

y la velocidad calculada a un tiempo de paso medio $t + \frac{1}{2} \delta t$

$$v \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right) = v \left(t - \frac{1}{2} \delta t \right) + \frac{\delta t}{m} \mathbf{F}(t), \quad (3.4)$$

donde δt es un intervalo de tiempo t , r , v y m son la posición, la velocidad y la masa de cada átomo, respectivamente. \mathbf{F} es la fuerza de interacción por pares. Finalmente la velocidad al tiempo t es estimada empleando la velocidad que es calculada a la mitad del tiempo anterior y posterior

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v \left(t + \frac{1}{2} \delta t \right) + v \left(t - \frac{1}{2} \delta t \right) \right] \quad (3.5)$$

Condiciones de frontera periódicas

Las condiciones de frontera periódicas consiste en rodear a la caja de simulación original con replizas exactas de esta misma celda, de manera que se simula un sistema infinito pues si una molécula sale de la celda de simulación original por un lado específico, esta misma molécula entra a la celda inicial por el lado opuesto. En la figura 1 se muestra en dos dimensiones la idea básica de la condiciones de frontera periódicas

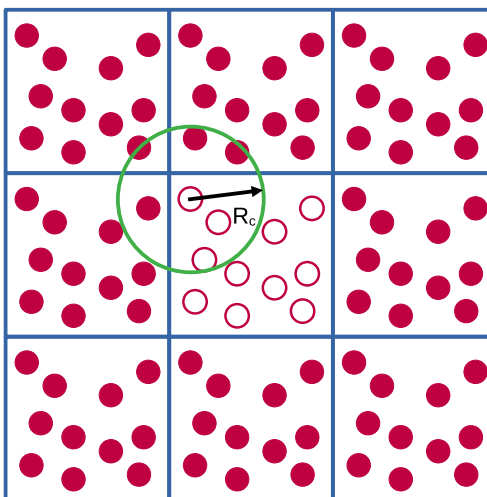


Figura 1. Condiciones de frontera periódicas.

las moléculas indicadas con círculos vacíos están contenidas en la caja de simulación original y las replicas se denotan con los círculos llenos, se incluye el radio de corte R_c que indica la distancia hasta donde dejan de interactuar las moléculas al interactuar por pares. El método de mínima imagen se usa para considerar las interacciones entre moléculas de la caja de simulación original y sus imágenes que se encuentran dentro del radio de corte. Ambos procedimientos se implementan en tres dimensiones.

Termostato

Un termostato es un procedimiento que se usa para mantener la temperatura del fluido constante, en la práctica la temperatura varía hasta que se alcanza el equilibrio térmico. El

procedimiento más simple para mantener la temperatura constante se le denomina *escalamiento de velocidades* y consiste en multiplicar a la velocidad de cada uno de los átomos con una constante que puede ser menor o mayor que la unidad dependiendo si se requiere subir o bajar la temperatura calculada para que se acerque a la temperatura externa impuesta por el usuario. La temperatura instantánea del sistema se calcula a través del teorema de la equipartición de la energía

$$\left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T_i \quad (3.6)$$

T_i es la temperatura calculada, k_B es la constante de Boltzmann, m_i y v_i son la masa y la velocidad de la molécula i , respectively.

Se introduce un factor construido con la temperatura a la cual se requiere hacer la simulación molecular T_{ext} y la temperatura calculada T_i , que se escribe de la siguiente forma

$$factor = \sqrt{\frac{T_{ext}}{T_i}} \quad (3.7)$$

así las velocidades se modulan con este factor

$$do \quad i = 1, \quad n_{átomos} \quad (3.8)$$

$$v_x(i) = v_x(i) * factor \quad (3.9)$$

$$v_y(i) = v_y(i) * factor \quad (3.10)$$

$$v_z(i) = v_z(i) * factor \quad (3.11)$$

$$enddo \quad (3.12)$$

después de volver a calcular la energía cinética del sistema y determinar la temperatura del sistema a través del teorema de la equipartición de la energía, se obtiene un valor numérico

cercano a la temperatura objetivo.

Por otro lado, uno de los mejores termostatos es el denominado de *Hosé-Hoover* [24], este termostato nos permite mover las moléculas manteniendo la temperatura constante de mejor manera que el caso anterior. Este mismo método tiene la ventaja de que nos permite simular moléculas moviéndose a lo largo de un ensamble canónico (NVT) donde el volumen y el número de moléculas también se mantienen constante [25]. Este procedimiento consiste en proponer un Lagrangeano extendido con un grado adicional s

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{q}}_i^2 - U(\mathbf{q}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - (N_f + 1) k_B T \ln(s) \quad (3.13)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura específica a mantener constante, Q es una masa virtual del baño térmico que controla la razón de la fluctuación en la temperatura y esta asociada a s . $U(q^N)$ es la energía potencial del sistema como función de la posición de las N -moléculas. $N_f = 3N$ es el número de grados de libertad de moléculas monoatómicas. Así, el procedimiento que mantiene constante la temperatura es un termostato junto con el baño térmico mantiene la temperatura calculada alrededor del valor de la temperatura objetivo.

El momento conjugado asociado a la posición generalizada \mathbf{q}_i y a s es escrito como sigue

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{q}}_i \quad (3.14)$$

y

$$p_s = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \quad (3.15)$$

que nos permite escribir el Hamiltoniano asociado para N -moléculas como

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} - (N_f + 1) k_B T \ln(s) \quad (3.16)$$

a partir de este Hamiltoniano se derivan las ecuaciones de movimiento que a continuación se muestran

$$\frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial p_s}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s} = \frac{\sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - (N_f + 1)k_B T}{s} \quad (3.20)$$

$$(3.21)$$

Interacción de Van der Waals

Las moléculas de los gases nobles se modelan con un solo sitio de interacción que interactúan entre sí a través de las fuerzas de Van der Waals son fuerzas débiles de corto alcance que tienen su origen en la interacción entre dipolos inducidos - dipolos inducido, dipolo permanente - dipolo permanente, y deben su nombre al físico de países bajos Johannes Diderik van der Waals (1837—1923) quien introdujo su efecto en la ecuación de estado de fluidos reales a través de la constante a que representa la contribución de fuerza de cohesión. Las fuerzas de van der Waals tradicionalmente se modelan mediante el potencial de interacción de Lennard-Jones

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.22)$$

donde σ y ϵ son los diámetros de las moléculas y la intensidad de atracción entre ellas por pares. r es la distancia de separación entre moléculas.

En particular, el volumen, el número de moléculas y la temperatura se mantienen constante durante las simulaciones a nivel molecular, en este trabajo usamos el termostato de Nosé-Hoover para mantener constante la temperatura.

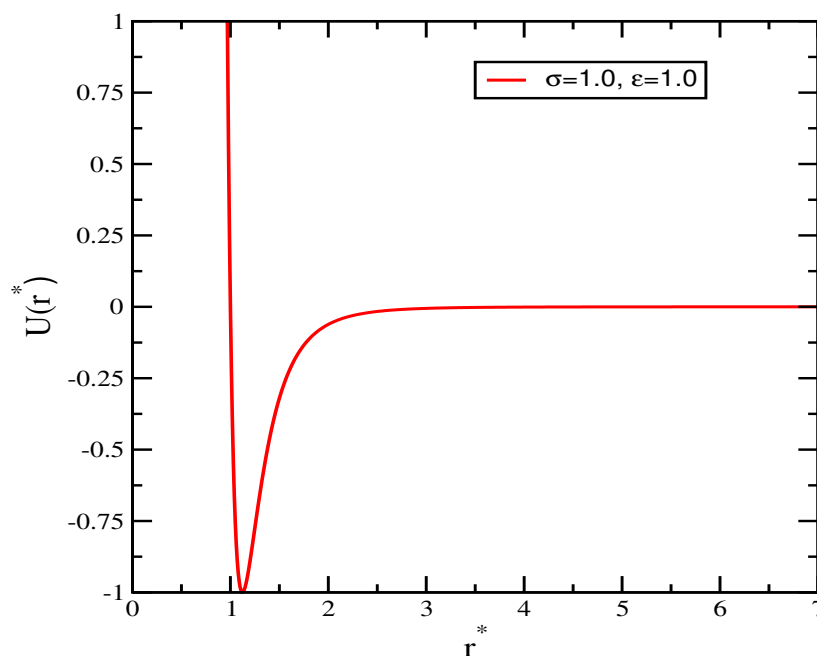


Figura 2. Potencial de Lennard-Jones

a distancia cortas la interacción repulsiva es la dominante y a distancia largas la atracción es la interacción dominante.

Modelo de las moléculas

Los gases nobles se modelan como fluidos compuestos por moléculas esféricas sin carga de exceso. Así cada molécula que compone el fluido de Argón y Kriptón son representadas por un sitio de interacción. En la Tabla I se muestran los parámetros del potencial de Lennard-Jones, σ y ϵ

Reglas de combinación

Las reglas de combinación son ecuaciones algebraicas que nos permiten determinar el diámetro y la profundidad del pozo atractivo efectivos de la colisión cruzada entre moléculas de diferente especie. En general, no hay una base teórica o experimental de la expresión matemática de tales reglas de combinación, estas son más bien propuestas heurísticas.

Las reglas de combinación que usamos en este trabajo son las denominadas de Lorentz-Berthelot, que se escriben como sigue

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3.23)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}}\sqrt{\epsilon_{jj}} \quad (3.24)$$

σ_{ii} y ϵ_{ii} son los parámetros del potencial de Lennard-Jones para cada especie que conforman la mezcla binaria.

Tabla I. Parámetros moleculares usados en el potencial de Lennard-Jones.

Molécula	Peso molecular (uma)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
Argón	39.948	0.3484	0.9556
Kriptón	83.798	0.3765	1.3381

4. DETALLES DE LAS SIMULACIONES

Para calcular la tensión superficial de las especies puras, hemos construido una caja de simulación paralelepípeda con tamaños característicos de $Lx = 5nm$, $Ly = 5nm$ y $Lz \approx 50nm$. Dicha caja de simulación la construimos colocando 10×10^6 moléculas en una celda rodeándolas con el vacío. La evolución espacial y temporal de las moléculas se estima a través del algoritmo leap-frog o salto de rana, se usan las condiciones de frontera y la condición de mínima imagen para modelar un sistema infinito.

Las simulaciones se llevaron a cabo en un ensamble canónico usando el termostato de Nosé-Hoover, fijando el tiempo de relajación de $\tau_T = 0,5ps$. El método de sumas de Ewald se usaron para calcular las interacciones del potencial de Coulomb y para el potencial de Lennard-Jones se usó su aproximación esféricamente truncado (ST), en ambos potenciales se usó el radio de corte de $Rc = 2,5nm$.

Para llegar al equilibrio térmico se hicieron 2×10^6 pasos de simulación con un tiempo de paso de $1fs$. Para hacer los promedios usaremos 8×10^6 pasos de simulación extras.

5. CÁLCULO DE LA PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Tensión superficial

La tensión superficial se calcula a través de su definición mecánica que se escribe como sigue

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left[\langle P_{zz} \rangle - \frac{1}{2} \langle P_{xx} + P_{yy} \rangle \right] \quad (5.1)$$

L_z es la dimensión de la celda de simulación más larga, las componentes de la presión ($P_{\alpha\alpha}$) se calculan mediante el virial

$$VP_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i (v_i)_\alpha (v_i)_\beta + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{F}_{ij})_\alpha (\mathbf{r}_{ij})_\beta \quad (5.2)$$

V es al volumen, m_i y v_i son la masa y la velocidad del átomo i , respectivamente. \mathbf{F}_{ij} es la fuerza de interacción entre los átomos i y j , \mathbf{r}_{ij} es la distancia relativa entre los mismos átomos.

Presión de vapor

La presión de vapor (P_{vap}) es la componente perpendicular a la interfase, que en este caso tenemos

$$P_{vap} = P_{zz} \quad (5.3)$$

Así que la interfase se encuentra contenida en el plano $x - y$.

Densidades del equilibrio líquido-vapor

Para calcular las densidades del equilibrio líquido-vapor, primero, se calculan los perfiles de densidad de los fluidos puros, posteriormente se usa una ecuación tangente hiperbólica para cuantificar las densidades del equilibrio. El procedimiento consiste en llevar a cabo un proceso de optimización donde se maximiza una función que involucra cuatro incógnitas, las cuales se estiman siguiendo un procedimiento iterativo cuasi-Newtoniano [26]. La ecuación que sirve para determinar los valores numéricos de las densidades de coexistencia es la siguiente

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_{liq} + \rho_{vap}) - \frac{1}{2}(\rho_{liq} - \rho_{vap})\tanh\left[\frac{z - z_G}{\delta/2}\right] \quad (5.4)$$

donde $\rho(z)$ es un perfil de densidad, ρ_{liq} y ρ_{vap} son las densidades del líquido y del vapor, respectivamente. z_G es la posición de la división de Gibbs y $\delta/2$ es el ancho de interfase.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo incluimos los resultados mas relevantes obtenidos en el desarrollo del presente trabajo, hemos llevado a cabo simulaciones de dinámica molecular para fluidos puros del Argón y Kriptón, así como simulaciones para la mezcla binaria a diferentes concentraciones.

Fluidos puros

Se calcula la presión de vapor del argón y kriptón así como la tensión superficial de ambos fluidos mediante la dinámica molecular en un rango de temperaturas de 80K a 200K, en el ensamble canónico. Se toman en cuenta los parámetros Lennard-Jones propuestos por Neyt *et al.* [3] y se calculan las propiedades termodinámicas ya mencionadas, como resultado se halla que la presión de vapor de ambos fluidos coincide con los datos experimentales pero no la tensión superficial la cual presenta desviación con respecto a la evidencia experimental a bajas temperaturas. Como siguiente paso, se modifican los parámetros Lennard-Jones de manera que ambas propiedades termodinámicas coincidan con los datos experimentales, para ambos fluidos. La Tabla I contiene los parámetros optimos encontrados para Argón y Kriptón.

Tabla II. Parámetros del potencial de Lennard-Jones para los fluidos puros de Argón y Kriptón.

Molécula	Peso molecular (uma)	σ (nm)	ϵ (kJ/mol)
Argón	39.948	0.3484	0.9556
Kriptón	83.798	0.3765	1.3381

En la figura 3 se muestra la presión de vapor del Argón la cual coincide con datos experimentales, también se incluyen datos de otros autores.

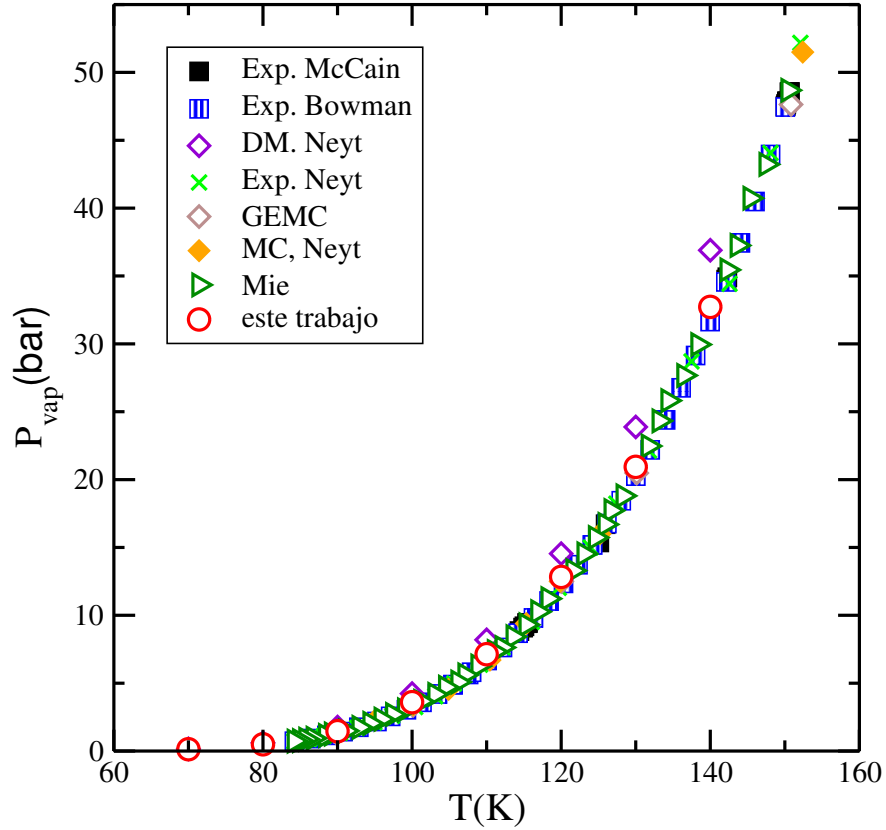


Figura 3. Presión de vapor como función de la temperatura del Argón. Los cuadros llenos son datos experimentales publicados por McCain *et al.* [1], los cuadros con rayas verticales corresponden a datos experimentales [2], diamantes vacíos corresponden a datos generados en este trabajo usando los parámetros del trabajo de Neyt *et al.* [3]. Las cruces son datos experimentales, los diamantes vacíos y llenos son datos generados con Monte Carlo y estos tres conjuntos de datos fueron tomados de la última referencia [3]. Los triángulos vacíos orientados hacia la derecha representan los resultados obtenidos con el potencial de Mie[16]. Los círculos vacíos son datos generados en este trabajo usando los parámetros de García-Martínez *et al.* [4].

La parametrización usada en este trabajo muestra que la presión de vapor experimental se reproduce para un amplio rango de temperaturas. En la figura 3 se muestra la presión de vapor del Kriptón como función de la temperatura

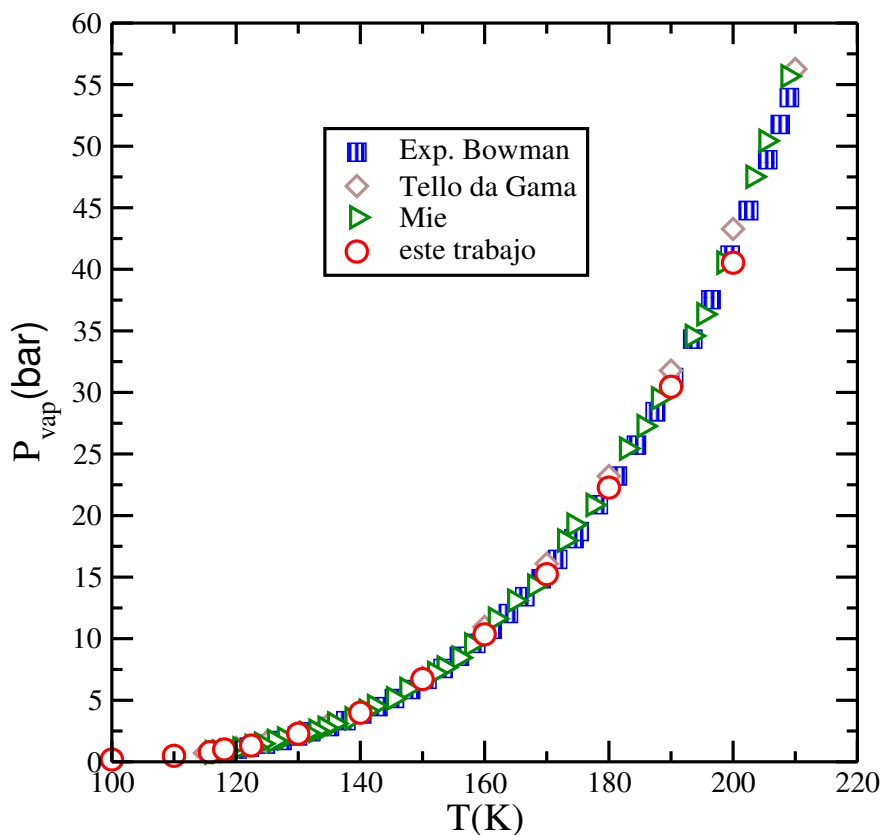


Figura 4. Presión de vapor como función de la temperatura del Kriptón. Los cuadros con rayas verticales corresponden a datos experimentales [2], los diamantes vacíos son datos generados con los parámetros del potencial de Lennard-Jones que usaron en la Ref. [5]. Los triángulos vacíos orientados hacia la derecha representan los resultados obtenidos con el potencial de Mie[16]. Los círculos vacíos son resultados generados en este trabajo.

Se observa que se alcanza un buen acuerdo entre los datos de este trabajo y los experimentales. Esto quiere decir que los parámetros de Lennard-Jones elegidos funcionan muy bien para recuperar la presión de vapor experimental, pero aun falta verificar la tensión superficial. En la figura 5 se muestra los datos obtenidos en este trabajo para el Argón y se compara con el experimento en un rango de temperatura de 80 a 145K, se observa que hay un buen acuerdo.

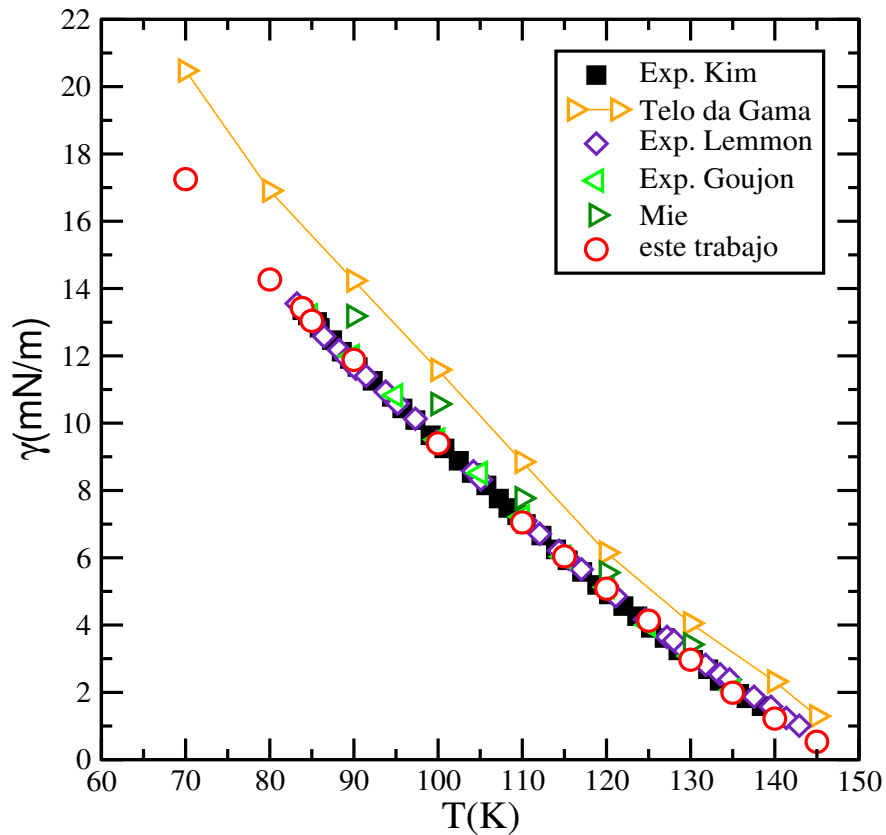


Figura 5. Tensión superficial versus temperatura del Argón. Cuadros llenos corresponden a datos experimentales reportados por Kim *et al.* [6], los diamantes vacíos son datos experimentales mostrados en el trabajo de Lemmon *et al.* [7], Goujon *et al.* [8] mostraron los datos experimentales que corresponden a los triángulos hacia la izquierda. Los triángulos vacíos son datos generados en este trabajo usando los parámetros usados por Telo da Gama *et al.* [5]. Los triángulos orientados hacia la derecha son los resultados derivados con el potencial de Mie [16]. Los círculos vacíos son resultados de este trabajo.

Para el Kriptón también calculamos la tensión superficial ahora para el rango de temperatura de 90 a 200K

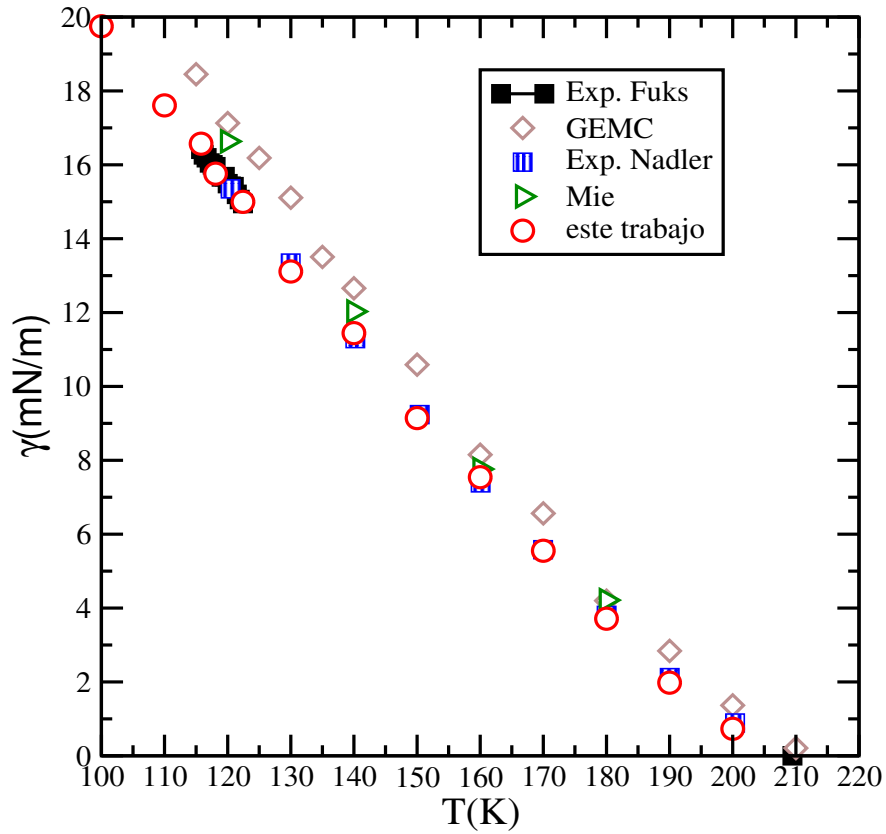


Figura 6. Tensión superficial como función de la temperatura del Kriptón. Cuadros llenos son datos experimentales mostrados por Fuks y Bellemans [9], los diamantes vacíos con datos generados en este trabajo usando los parámetros usados por Lee *et al.* [5], los cuadros con líneas verticales son datos experimentales publicados por Nadler *et al.* [10], los triángulos hacia la derecha son resultados obtenidos con el potencial de Mie [16]. Los círculos vacíos son los resultados de este trabajo.

Se observa que los parámetros usados en este trabajo nos arrojan buenos resultados al comparar con la evidencia experimental. Sin embargo vemos que los parámetros usados por Lee *et al.* [5] muestran datos que están muy desviados de los experimentales, esto quiere decir que hay parámetros del potencial de Lennard-Jones que reproducen bien las densidades del equilibrio líquido-vapor y la presión de vapor pero no la tensión superficial, y nuestros parámetros reproducen bien la presión de vapor y la tensión superficial pero no las densidades del equilibrio líquido-vapor. En las figuras 7 y 8 se muestran las densidades del equilibrio líquido-

vapor para el Argón y el Kriptón, respectivamente. En estas dos últimas figuras se muestra que nuestros parámetros no son buenos para hallar bien las densidades de coexistencia

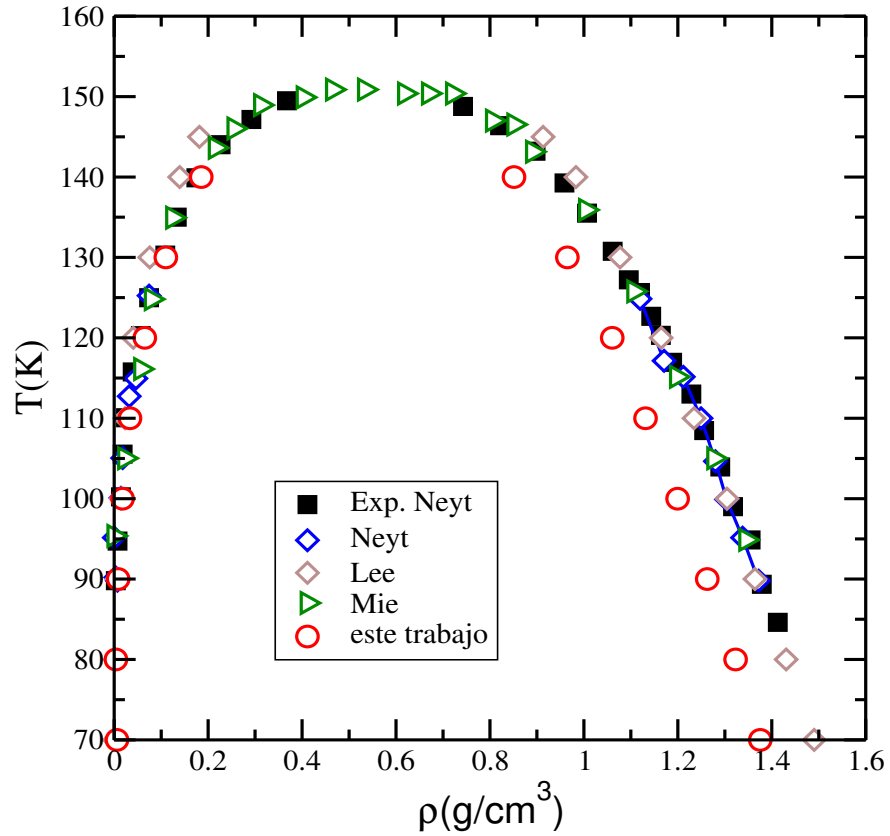


Figura 7. Densidades del equilibrio líquido-vapor en función de la temperatura del Argón. Los cuadros llenos son resultados experimentales, los diamantes vacíos en azul son resultado de usar el potencial de Neyt *et al.* [3], los triángulos hacia la derecha son resultados obtenidos con el potencial de Mie [16] y los resultados de este trabajo son representados con los círculos vacíos.

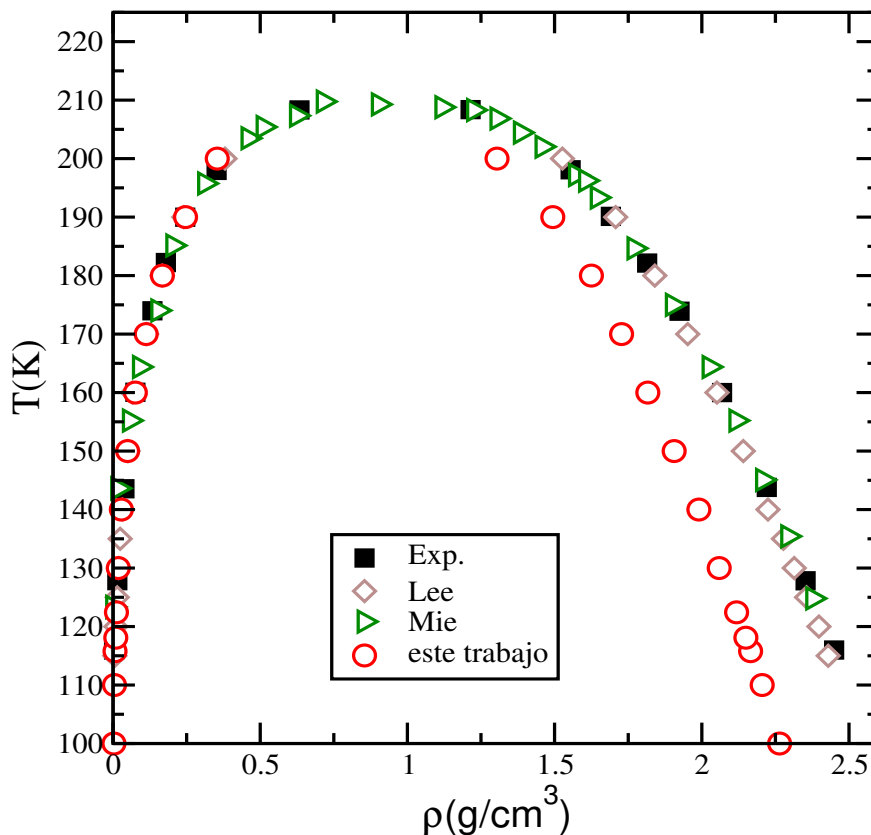


Figura 8. Densidades del equilibrio líquido-vapor en función de la temperatura del Kriptón. Los cuadros llenos negros son datos experimentales, los diamantes vacíos son datos obtenidos con los parámetros publicados por Telo da Gama *et al.* [5], los triángulos hacia la derecha son resultados obtenidos con el potencial de Mie [16] y los círculos vacíos son resultados de este trabajo.

Es posible que la transferabilidad no se cumpla en muchos sistemas, en particular, para el Argón y Kriptón no se cumple que un mismo conjunto de parámetros del potencial de Lennard-Jones arroje buenos resultados para la tensión superficial, presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor de manera simultánea. Por ejemplo, el potencial de Mie permite obtener buenos datos de la presión de vapor y las densidades del equilibrio líquido-vapor, pero no para la tensión superficial. Por otro lado, en este trabajo hallamos buenos datos para la tensión superficial y la presión de vapor, pero no así para las densidades del equilibrio líquido-vapor. En resumen podemos mencionar que el potencial de

Lennard-Jones nos permite reproducir la evidencia experimental de dos de tres propiedades interfaciales. Lo que nos lleva a mencionar que es necesario modificar la función de Lennard-Jones (Mie) o reemplazarla por otra función.

Mezcla binaria

Los parámetros determinados del potencial de Lennard-Jones y usados para fluidos puros se usan para calcular la presión de vapor y la tensión superficial de la mezcla binaria Ar-Kr. Ambas propiedades termodinámicas se calculan en un rango amplio de temperaturas, y también para diferentes fracción mol de ambas especies. En la figura 9 se muestra la presión determinada.

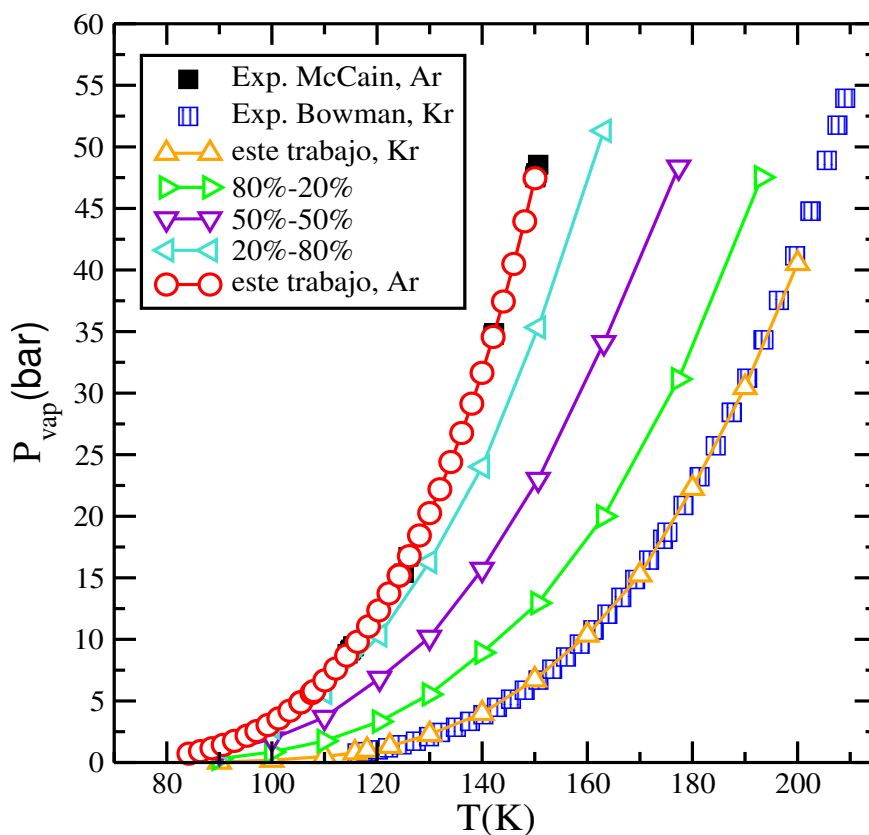


Figura 9. Presión de vapor de la mezcla binaria Argón-Kriptón versus la temperatura. Los cuadros con líneas verticales con datos experimentales mostrados por Bowman *et al.* [2] para el Kriptón, los cuadros llenos son datos experimentales mostrados por McCain *et al.* [1] para el Argón, los círculos y triángulos hacia arriba vacíos son datos generados en este trabajo para el Argón y el Kriptón, respectivamente. Los triángulos hacia la derecha, hacia abajo y hacia la izquierda son resultados de la mezcla con la composición 80%-20%, 50%-50% y 20%-80% de Argón-Kriptón, respectivamente.

Desafortunadamente no hay datos experimentales con los cuales se pueda comparar los datos obtenidos para las mezclas, solo se encontraron datos experimentales para la presión de vapor de fluidos puros.

Por otro lado, se calculó la tensión superficial de la mezcla binaria Ar-Kr para las concentraciones 80% argón 20% krypton, 50% – 50% y 20% – 80%. En la figura 10 se observan las curvas obtenidas para las mezclas

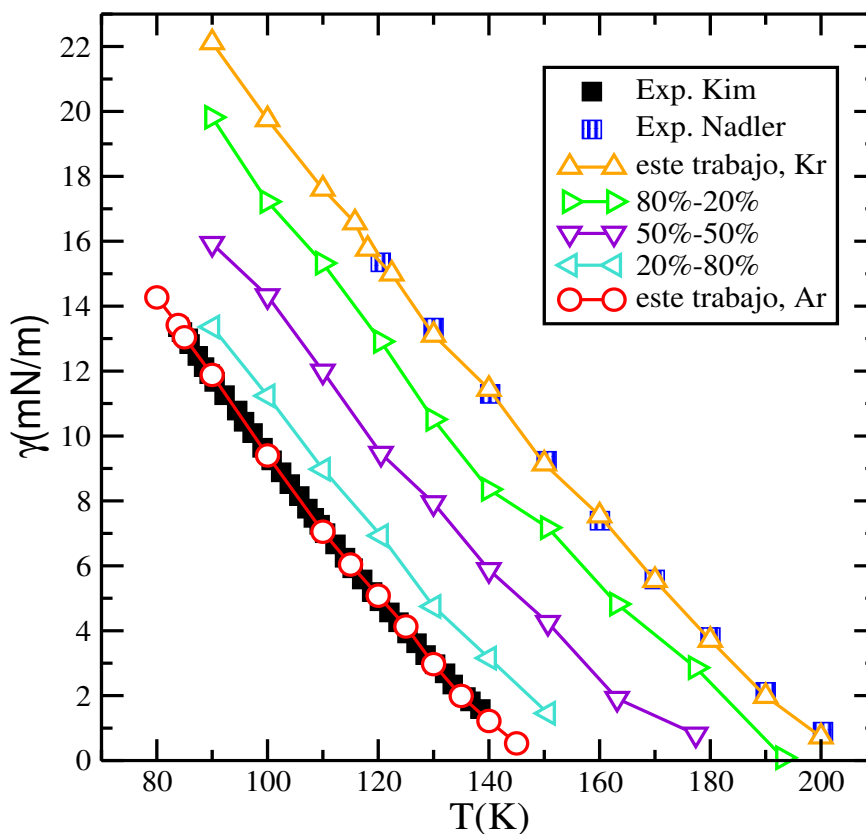


Figura 10. Tensión superficial como función de la temperatura de la mezcla Argón-Kriptón. Los círculos llenos son datos experimentales mostrados por Kim *et al.* [6], los datos experimentales mostrados por Nadler *et al.* [10] son identificados con cuadros con líneas verticales. Los triángulos hacia arriba con resultados de este trabajo para el Kriptón, el resto de símbolos fueron descritos en la figura 6.

Nuevamente, no encontramos datos experimentales para las mezclas analizadas. Los únicos datos experimentales encontrados fueron los reportados por Tahery [28]. En la figura 11 se muestra la presión de vapor de la mezcla binaria,

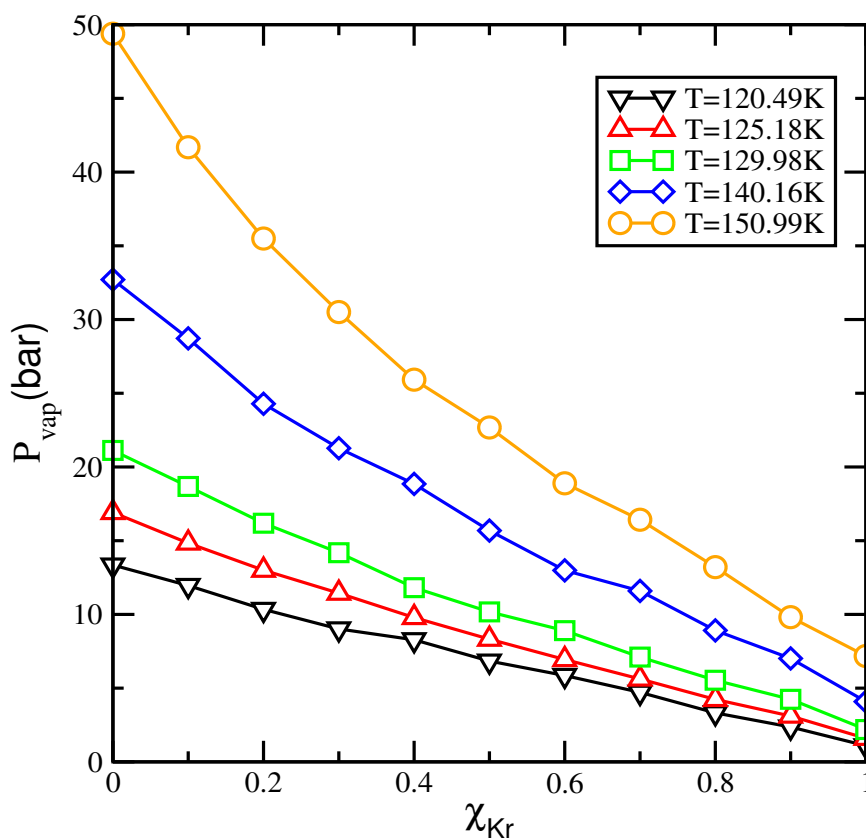


Figura 11. Presión de vapor de la mezcla binaria $Ar - Kr$ como función de la fracción mol del Kriptón. El rango de las temperaturas analizadas fueron de $150,66K$ a $150,66K$. Los símbolos vacíos corresponden a los resultados de este trabajo.

La figura 12 muestra la tensión superficial de la mezcla binaria del Ar-Kr, se muestra la

comparación de los datos experimentales disponibles y los datos obtenidos en este trabajo.

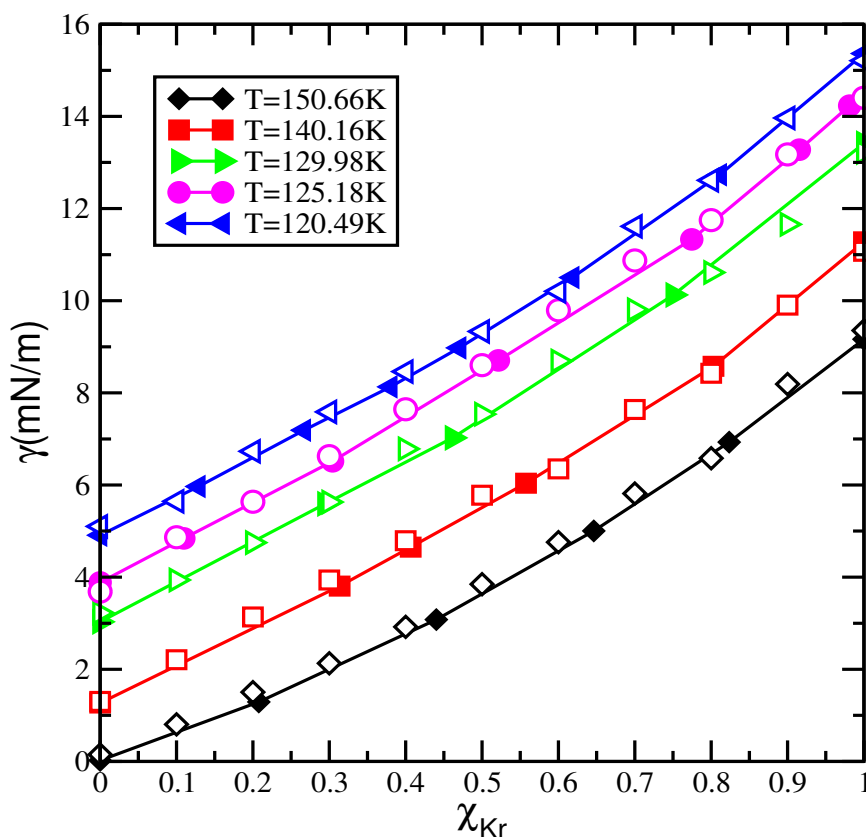


Figura 12. Tensión superficial de la mezcla binaria $Ar - Kr$ como función de la fracción mol del Krypton. El rango de las temperaturas analizadas fueron de $150,66K$ a $150,66K$. Los símbolos llenos corresponden a los datos experimentales [28] y los símbolos vacíos corresponden a los resultados de este trabajo.

Observamos un acuerdo excelente al comparar los datos obtenidos con aquellos datos experimentales. Podemos mencionar que los parámetros hallados arrojan buenos resultados para fluidos puros y para las mezclas binarias analizadas, lo que nos permite concluir que los parámetros determinados nos permiten reproducir evidencia experimental y también nos permite hacer predicciones del comportamiento de las propiedades termodinámicas de interés en un amplio rango de temperaturas y para diferentes concentraciones.

CONCLUSIONES

Se proponen parametrizaciones nuevas para el potencial de Lennard-Jones que reproducen la presión de vapor y la tensión superficial experimentales de fluidos puros tales como el Argón y el Kriptón. Así mismo, se calculan las mismas propiedades termodinámicas para mezclas binarias de los mismo fluidos puros. Los resultados de simulación reportados fueron a su vez comparados con predicciones estimadas a partir del conjunto de potenciales de Mie(n,6). Se mostró que el modelo molecular de Mie que reproduce con buena precisión la densidades ortobáricas del LV y la presión de vapor no reproduce la tensión superficial, exhibiendo diferencias de hasta el 19.17 % cuando se compara con datos experimentales. Los resultados derivados del presente trabajo fueron capaces de reproducir la presión de vapor y la tension superficial experimentales, más no así las curvas de las densidades del equilibrio del líquido-vapor, las diferencias porcentuales estimadas para este caso fueron de hasta el 14.88 % cuando se compara con datos experimentales.

Un modelo de Slaman-Aziz incluye el término de Axildrod-Teller-Muto y un segundo modelo incluye la base rVV10 para el Argón, estos mismos modelos arrojan datos de la presión de vapor que presentan diferencias porcentuales que varían entre 1.99 % y 56.45 %, respectivamente. Por otro lado, la tensión superficial exhibió diferencias entre el 53.03 % y 1.50 % para parametrizaciones utilizadas junto con el modelo de LJ desarrolladas por Nijmeijer y colaboradores y Chapela y colaboradores [29, 30], respectivamente. En general, se mostró que las parametrizaciones desarrolladas en el presente trabajo para el argón utilizando el modelo de LJ exhibieron una buena concordancia respecto de los datos experimentales y el resto de los trabajos analizados. Estas diferencias relativas se estimaron en 5.89 % para la presión del vapor y en 1.50 % para la tensión superficial. Los resultados presentados aquí pa-

ra la tensión superficial fueron desarrollados sin recurrir a correcciones de cola de dos y tres cuerpos así como sus correspondientes correcciones de largo alcance. Por otra parte y a fin de mostrar el alcance de las parametrizaciones desarrolladas en este trabajo para el modelo de LJ, éstas fueron puestas a prueba para el caso de mezclas binarias, en donde se hizo uso de las conocidas reglas de combinación de Lorentz-Bethelot, sin necesidad de utilizar artificios externos en las mismas que de alguna manera indujeran a tener buenas predicciones. Los resultados obtenidos para la presión de vapor de la mezclas de Ar-Kr como función de la segunda especie mostraron diferencias relativas respecto de los datos experimentales del 4.63% y 2.92%, respectivamente. Por su parte, la tensión superficial del Ar-Kr mostró diferencias porcentuales de hasta el 3.73% cuando se analizó su comportamiento como función de la segunda especie y se comparó con datos experimentales.

Finalmente, mencionamos que una opción a explorar es el remplazar el potencial de Lennard-Jones por el potencial llamado ANC que introduce un parámetro extra llamado *suavidad* que nos permite modular el grado de repulsión entre moléculas.

Bibliografía

- [1] W.D. McCain Jr. and W.T. Ziegler, The critical temperature, critical pressure and vapor pressure of Argon, *J. Chem. Eng. Data*, 12 (1967) 199-202
- [2] D.H. Bowman, R.A. Aziz and C.C. Lim, Vapor pressure of liquid argon, krypton and xenon, *Can. J. Phys.* 47 (1968) 267-273
- [3] J-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, Prediction of the temperature dependence of the surface tension of SO₂, N₂, O₂, and Ar by Monte Carlo molecular simulations. *J Phys Chem B*. 115 (2011) 9421
- [4] M. García-Martínez, B. Ibarra-Tandi, D.P. Luis-Jímenez and J. López-Lemus, Surface tension of O₂-Ar, N₂-Ar and O₂-N₂-Ar mixtures, *ECORFAN J.-Ecuador*, 6 (2019) 21-27
- [5] D.J. Lee, M.M. Telo da Gama and K.E. Gubbins, The vapour-liquid interface for a Lennard-Jones model of argon-krypton mixtures, *Mol. Phys.* 53 (1984) 1113-1130
- [6] S.W. Kim, H. Eyring and Y.T. Lee, Significant Structure Theory Applied to Surface Tension of Binary Liquid Mixtures, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3967
- [7] E.W. Lemmon and S.G. Penoncello (1994). The Surface Tension of Air and Air Component Mixtures. In: Kittel P. (eds) *Advances in Cryogenic Engineering. Advances in Cryogenic Engineering*, vol 39. Springer, Boston, MA
- [8] F. Goujon, P. Malfreyt and D.J. Tildesley, The gas-liquid surface tension of argon: A reconciliation between experiment and simulation, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 244710:1-6
- [9] S. Fuks and A. Bellemans, Surface tension of krypton, methane and their mixtures, *Physica* 32 (1966) 594-602

-
- [10] K.C. Nadler, J.A. Zollweg, W.B. Streett and I.A. McLure, Surface Tension of Argon + Krypton from 120 to 200K, *J. Colloid and Inter. Sci.* 122 (1988) 530-536
- [11] R.J. Sadus and J. M. Prausnitz. Three-body interactions in fluids from molecular simulation: vapor-liquid phase coexistence of argon. *The Journal of Chemical Physics*, 104(12):4784–4787, 1996.
- [12] R.J. Sadus. Exact calculation of the effect of three-body Axilrod-Teller interactions on vapour-liquid phase coexistence. *Fluid Phase Equilibria*, 144(1):351–359, 1998.
- [13] B.M. Axilrod and E. Teller. Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 11(6):299–300, 1943.
- [14] Y. Muto. On the Forces Acting between Nonpolar Molecules. *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan*, 17:629–631, 1943.
- [15] A.E. Nasrabad, R. Laghaei, and U.K. Deiters. Prediction of the thermophysical properties of pure neon, pure argon, and the binary mixtures neon-argon and argon-krypton by Monte Carlo simulation using ab initio potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 121(13):6423–6434, 2004.
- [16] J.R. Mick, M.S. Barhaghi, B. Jackman, K. Rushaidant, L. Schwiebert, and J.J. Potoff. Optimized Mie potentials for phase equilibria: Application to noble gases and their mixtures with n-alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, 143(11):114504:1–11, 2015.
- [17] M. Bárcenas, Y. Reyes, A. Romero-Martínez, G. Ordiozola, and P. Orea. Coexistence and interfacial properties of a triangle-well mimicking the Lennard-Jones fluid and a comparison with noble gases. *The Journal of Chemical Physics*, 142(7):074706:1–5, 2015.
- [18] J. Barker, R. Fischer, and R. Watts. Líquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations. *Molecular Physics*, 21(4):657–673, 1971.

-
- [19] A.K. Al-Matar, A.H. Tobgy, and I.A. Suleiman. The phase diagram of the Lennard-Jones fluid using temperature dependent interaction parameters. *Molecular Simulation*, 34(3):289-294, 2008.
- [20] C.D. Holcomb, P. Clancy, S.M. Thompson, and A. Zollweg. A critical study of simulations of the Lennard-Jones Liquid-Vapor Interface. *Fluid Phase Equilibria*, 75:185-196, 1992.
- [21] C. D. Holcomb, P. Clancy, and J.A. Zollweg. A critical study of the simulation of the liquid-vapour interface of a Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 78(2):437-459, 1993.
- [22] M.J.P. Nijmeijer, A.F. Baker, and C. Bruin. A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface. *The Journal of Chemical Physics*, 89(6):3789-3792, 1988.
- [23] M.P. Allen & D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [24] D.J. Evans and B.L. Holian, The Nosé-Hoover thermostat, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4069-4074
- [25] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd edition, Jhon Wiley & Sons 1987
- [26] J.C. Moran, The automatic allocation of tolerances through cost optimization, Bachelor's Degree Thesis, M.I.T. (1982)
- [27] T. Kai, H. Nomoto, M. Deguchi and T. Takahashi, Surface Tension of Ternary Mixtures of Nitrogen, Oxygen, and Argon, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 499-501
- [28] R. Tahery, The Prediction of Surface Tension and Thermodynamic Analysis of the Surface in Mixtures of Cryogenic Liquids, *J. Solution Chem.* 47 (2018) 278-292
- [29] M.J.P. Nijmeijer, A.F. Baker, and C. Bruin. A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface. *The Journal of Chemical Physics*, 89(6):3789-3792, 1988.

-
- [30] G.A. Chapela, G. Saville, S.M. Thompson, and J.S. Rowlinson. Computer simulation of a Gas-Liquid Surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 73(7):1133–1144, 1977.