



TÍTULO

**SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA TEMPERATURA DE MÁXIMA
DENSIDAD DE SISTEMAS ALCOHOL+AGUA**

AUTORA

Encarnación del Rocío García Pérez

Esta edición electrónica ha sido realizada en 2020

Director	Diego González Salgado
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2018/19)</i>
©	Encarnación del Rocío García Pérez
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2019



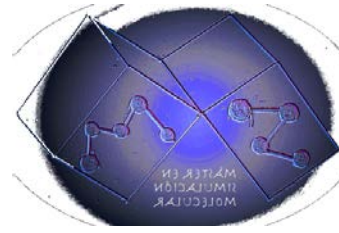
Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas

Usted es libre de:

- Copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra.

Bajo las condiciones siguientes:

- **Reconocimiento.** Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el autor o el licenciadore (pero no de una manera que sugiera que tiene su apoyo o apoyan el uso que hace de su obra).
- **No comercial.** No puede utilizar esta obra para fines comerciales.
- **Sin obras derivadas.** No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.
- *Al reutilizar o distribuir la obra, tiene que dejar bien claro los términos de la licencia de esta obra.*
- *Alguna de estas condiciones puede no aplicarse si se obtiene el permiso del titular de los derechos de autor.*
- *Nada en esta licencia menoscaba o restringe los derechos morales del autor.*



SIMULACIÓN MOLECULAR DE LA TEMPERATURA DE MÁXIMA DENSIDAD DE SISTEMAS ALCOHOL+AGUA

Encarnación del Rocío García Pérez

Trabajo entregado para la obtención del grado de Máster
en Simulación Molecular

Diciembre / 2019

Director:

Diego González Salgado

Resumen

El Trabajo Fin de Máster que se describe a continuación ha sido realizado con la generosa ayuda de mi tutor, el doctor Diego González Salgado, profesor del departamento de Física Aplicada de la Universidad de Vigo.

Siguiendo la línea de investigación llevada a cabo por mi tutor, junto con otros investigadores, en este trabajo fin de máster se han desarrollado varios modelos de mezcla para sistemas {alcohol+agua}, siendo etanol, propan-1-ol y propan-2-ol los alcoholes objeto de estudio. Las moléculas de alcohol se han caracterizado por medio del campo de fuerzas OPLS-AA mientras que se ha elegido el modelo flexible TIP4P/2005f para el agua. Las interacciones alcohol-alcohol y las interacciones agua-agua vienen definidas por esos potenciales.

Son las interacciones de Lennard-Jones cruzadas entre alcohol y agua las que se han determinado en este trabajo de tal forma que el modelo resultante permita describir adecuadamente la entalpía molar h^E y el volumen molar v^E experimentales a la temperatura de 298.15 K y presión atmosférica. En el procedimiento de ajuste se han fijado los parámetros de Lennard-Jones cruzados entre el oxígeno del agua y los carbonos del alcohol al valor dado por la regla de combinación geométrica mientras que los parámetros LJ entre el oxígeno del alcohol y el del agua son los únicos que han sido ajustados.

Una vez realizado el ajuste de forma satisfactoria para los tres sistemas objeto de estudio, se ha determinado la densidad para tres fracciones molares de cada sistema realizando simulaciones desde 250 K hasta 330 K a presión atmosférica. A partir de los valores de densidad se realiza un ajuste de la curva densidad-temperatura, mediante el cual se obtiene el valor final de la TMD para cada fracción molar.

Los resultados de la TMD difieren sustancialmente de los resultados experimentales. En ningún caso se observa el aumento de la TMD con la adición de pequeñas cantidades de soluto observado experimentalmente. Además, para fracciones molares de alcohol para las que la TMD experimental desciende con la fracción molar, el descenso de la TMD observado para estos modelos es mucho más pronunciado. Estos resultados son muy similares a los encontrados previamente para el sistema {metanol+agua}.

Todas las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se han realizado mediante la técnica de Dinámica Molecular en el colectivo NpT, utilizando el programa comercial GROMACS versión 2018.3 instalado en el Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA).

Abstract

The Master's Final Project described below has been carried out with the generous help of my tutor, Dr. Diego González Salgado, professor of the Department of Applied Physics at the University of Vigo.

Following the line of research carried out by my tutor, together with other researchers, in this final master's work, several mixing models have been developed for {alcohol+water} systems, being ethanol, propan-1-ol and propan-2-ol the alcohols under study. The alcohol molecules have been characterised by means of the OPLS-AA force field while the flexible model TIP4P/2005f has been chosen for the water. Alcohol-alcohol interactions and water-water interactions are defined by these potentials.

The Lennard-Jones interactions between alcohol and water have been determined in this work in such a way that the resulting model can adequately describe the experimental molar enthalpy h^E and molar volume v^E at 298.15 K of temperature and atmospheric pressure. In the fitting procedure the Lennard-Jones crossed parameters between the oxygen of water and the carbons of the alcohol have been set to the value given by the geometric combination rule while the LJ parameters between the oxygen of the alcohol and the oxygen of water are the only ones that have been fitted.

Once the fit has been made satisfactorily for the three systems under study, the density for three molar fractions of each system has been determined by performing simulations from 250 K to 330 K at atmospheric pressure. A fit of the density-temperature curve is made from the density values, by means of which the final value of the TMD for each molar fraction is obtained.

The results of TMD obtained differ substantially from the experimental ones. Furthermore, we haven't seen the increase in TMD with the addition of small amounts of solute observed experimentally. In addition, for molar fractions of alcohol for which the experimental TMD decreases with the molar fraction, the decrease in TMD observed for these models is much more pronounced. These results are very similar to those previously found for the {methanol+water} system.

All the simulations in this work have been carried out using the Molecular Dynamics technique in the NpT collective, using version 2018.3 of the commercial program GROMACS installed in the Supercomputing Centre of Galicia (CESGA).

ÍNDICE

Resumen.....	3
Abstract.....	5
1. Introducción.....	9
1.1. Estado de la cuestión.....	9
1.2. Objetivos.....	11
1.3. Metodología.....	12
2. Fundamento teórico.....	15
2.1. Termodinámica de mezclas.....	15
2.1.1. Descripción termodinámica de una mezcla binaria a través del potencial de Gibbs.....	15
2.1.2. Definición de mezcla ideal.....	17
2.1.3. Definición de magnitudes de mezcla.....	19
2.1.4. Definición de magnitudes de exceso.....	22
2.2. Dinámica molecular.....	23
2.2.1. Fundamentos.....	23
2.2.2. Algoritmos.....	25
2.2.3. Configuración inicial.....	27
2.3. Modelos moleculares de sitios.....	29
2.3.1. OPLS – AA.....	30
2.3.2. TIP4P/2005 flexible.....	42
2.4. Procedimiento de ajuste.....	46
2.5. Detalles computacionales.....	49
3. Resultados y discusión.....	51
3.1. Sistema {etanol+agua}.....	51
3.1.1. Determinación del modelo de mezcla.....	51
3.1.2. Determinación de la TMD en el sistema {etanol+agua}.....	58
3.2. Sistema {propan-1-ol+agua}.....	60
3.2.1. Determinación del modelo de mezcla.....	60
3.2.2. Determinación de la TMD en el sistema {propan-1-ol+agua}.....	63
3.3. Sistema {propan-2-ol+agua}.....	65
3.3.1. Determinación del modelo de mezcla.....	65
3.3.2. Determinación de la TMD en el sistema {propan-2-ol+agua}.....	68
4. Conclusiones.....	71
5. Bibliografía.....	73

1. Introducción

1.1. Estado de la cuestión

La unión mediante enlaces covalentes de dos átomos de hidrógeno (H) con un átomo de oxígeno (O) da lugar a la molécula de agua (H₂O). Tras esta aparente simplicidad se esconde la sustancia probablemente más importante y singular de la naturaleza. El análisis de su comportamiento termodinámico ha revelado la existencia de más de 70 anomalías, es decir, propiedades del agua que se separan del comportamiento convencional de la mayor parte de sustancias. Dentro de este grupo, destaca por su singularidad el máximo de la densidad del agua líquida localizado a 277.13 K a lo largo de la isobara de 1 bar (1).

La explicación microscópica de este fenómeno tiene su origen en la capacidad que tiene la molécula de agua en formar hasta cuatro enlaces de hidrógeno por molécula, una característica que da lugar a la formación de redes unidas mediante enlaces de hidrógeno. Las características de estas estructuras surgen de dicha anomalía. Así, a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión el agua se encuentra formando una red de baja densidad similar, aunque distorsionada, a la que forma el agua en su fase sólida. A medida que aumenta la temperatura, esta estructura se va paulatinamente destruyendo y se forma una más densa. La temperatura del máximo de la densidad (TMD) actúa como frontera entre las regiones del intervalo de temperatura donde domina una u otra estructura.

La presencia de un segundo componente en el agua produce una modificación de la ubicación de la TMD. Las medidas experimentales de la variación de la TMD con la adición de electrolitos fueron realizadas de forma exhaustiva durante el siglo XIX y parte del XX. Las International Critical Tables (2), que recogen los resultados de estas medidas, han mostrado que la TMD disminuye de forma lineal conforme aumenta la concentración del electrolito en el agua. Este descenso está asociado a la destrucción parcial de las estructuras tipo hielo favoreciéndose la formación de las estructuras de densidad más alta. Es por esta razón, que se dice que los electrolitos se comportan como “destructores de estructura” (en inglés, “structure-breakers”) (3).

El estudio de la variación de la TMD con la adición de sustancias orgánicas no electrolíticas se ha llevado a cabo especialmente durante la segunda mitad del siglo XX (4-11). La mayor parte de estas sustancias presentan el comportamiento comentado para los electrolitos, es decir, descenso de la TMD. Solamente, un grupo de alcoholes (metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol y tert-butanol) de cadena corta y una amina han mostrado el comportamiento inverso (4; 6). En estos casos la TMD aumenta conforme añadimos soluto al agua hasta que, a partir de una composición determinada, empieza a disminuir y se recupera el comportamiento convencional. La magnitud de este aumento es diferente para cada caso y es muy débil para metanol y más fuerte para el resto de los alcoholes. Se dice que estos solutos se comportan como “creadores de estructura” (en inglés, “structure-makers”) (3).

El análisis teórico de este comportamiento singular (el aumento de la TMD con la adición de algunos alcoholes) ha sido abordado en varios trabajos previos. Chatterjee y otros (12) hicieron uso de un modelo mecano-estadístico simple de agua (basado en el fluido de Van der Waals con un término que da cuenta de la presencia de enlaces de hidrógeno) adaptado para incorporar solutos tipo van der Waals. Concluyeron que el aumento de la TMD es más fuerte cuanto más hidrofóbico sea el soluto y es más débil en la medida que aumenta la interacción soluto-disolvente. Sin embargo, el análisis no puede ser considerado como completamente concluyente para las mezclas alcohol+agua pues el enlace de hidrógeno presente entre moléculas de alcohol y entre moléculas de alcohol y agua no ha sido tenido en cuenta en el desarrollo del modelo.

Por otra parte, Furlan y otros (13) han avanzado en este punto y han propuesto un modelo de mezcla en el que la molécula de agua está caracterizada por una molécula esférica que interacciona a través de un potencial de dos escalas y las moléculas de alcohol son dímeros con un sitio repulsivo de interacción (que da cuenta de la parte hidrofóbica del alcohol) y un sitio a través del cual el alcohol puede formar enlaces de hidrógeno que interacciona con el agua y otros alcoholes también con un potencial de dos escalas. Los resultados de este estudio son en buena parte concordantes con los resultados experimentales. Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes radica en el hecho de que las anomalías del agua aparecen en la región supercrítica a diferencia del comportamiento experimental.

La modelización molecular a través de modelos de sitios de interacción que incluyen centros de Lennard-Jones y cargas parciales ha dado hasta la fecha

resultados muy satisfactorios en cuanto a la caracterización del comportamiento termodinámico de sistemas líquidos. Sirva como ejemplo el caso del modelo TIP4P/2005 de agua desarrollado por J.L.F. Abascal y C. Vega (14) que da cuenta de la mayoría de las anomalías presentes en el agua. Basándose en este resultado, parece razonable pensar que el estudio del problema del aumento de la TMD en sistemas alcohol+agua usando este tipo de modelos puede ayudar a profundizar en el origen microscópico del problema. En este contexto, González-Salgado y otros (15) han desarrollado varios modelos de mezcla metanol+agua basados en el modelo TIP4P/2005 para agua y los modelos OPLS (16), L2 (17), y OPLS/2016 (18) de metanol ajustando los parámetros de Lennard-Jones de cruce al comportamiento experimental de este sistema. Los modelos desarrollados han permitido dar una descripción muy adecuada de las propiedades termodinámicas de exceso, sin embargo, ninguno de ellos ha sido capaz de describir el aumento de la TMD con la adición de metanol.

La predicción del comportamiento experimental determinado por Wada y Umeda (4) se hace indispensable para poder iniciar un estudio más profundo del origen de este comportamiento. Los resultados obtenidos por González-Salgado y otros (15) no indican necesariamente que estos modelos no sean capaces de describir este comportamiento. Además, el sistema metanol+agua es el que presenta la anomalía más débil, un hecho que puede dificultar su caracterización mediante este tipo de modelos. Por tanto, parece interesante continuar el estudio para otros sistemas alcohol+agua incluyendo también a aquellos que presentan una anomalía más pronunciada. Es por esta razón, que en este Trabajo Fin de Máster se explora la vía propuesta por González-Salgado y otros (15) pero aplicada a las disoluciones acuosas de etanol, propan-1-ol y propan-2-ol.

1.2. Objetivos

- Desarrollar modelos moleculares de mezcla para los sistemas {etanol o propan-1-ol o propan-2-ol + agua} que describan adecuadamente el comportamiento de las propiedades termodinámicas de exceso a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- Evaluar la variación de la TMD con la adición de estos alcoholes usando los modelos desarrollados.

1.3. Metodología

Los modelos de mezcla (primer objetivo) se desarrollarán siguiendo la siguiente metodología:

- *i)* Los modelos de mezcla se van a desarrollar utilizando como punto de partida el modelo flexible del TIP4P/2005 (denominado TIP4P/2005f) y los modelos de alcohol propuestos por el campo de fuerzas OPLS-AA. La flexibilidad del campo de fuerzas OPLS-AA ha sido la razón para la selección de la versión flexible del modelo TIP4P/2005 en vez de la rígida.
- *ii)* El modelo de mezcla queda definido cuando se fijan las interacciones cruzadas de Lennard-Jones. En primer lugar, se determinarán la entalpía molar de exceso h^E y el volumen molar de exceso v^E en condiciones ambientales ($T = 298.15$ K y $p = 1$ bar) y sobre todo el intervalo de composición (fracciones molares de alcohol 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, y 1) utilizando las interacciones cruzadas dadas por la regla de combinación geométrica.
- *iii)* Como se espera que los resultados no describan exactamente el comportamiento experimental, se repetirán las simulaciones del paso *ii)* modificando ligeramente y de manera secuencial los parámetros de Lennard-Jones cruzados. Con el objeto de simplificar al máximo el problema se modificará solamente la interacción cruzada entre el oxígeno del agua y el oxígeno del alcohol manteniendo el resto de las interacciones cruzadas en los valores dados por la regla geométrica.
- *iv)* Con la información obtenida de los pasos *ii)* y *iii)* se realizará un ajuste de mínimos cuadrados. La h^E y el v^E se aproximarán mediante un desarrollo en Taylor de primer orden centrado en los valores dados por la media geométrica. Las derivadas necesarias se evaluarán a partir de las simulaciones del paso *iii)*.

- v) Con los parámetros obtenidos en el ajuste se determinarán los valores de la h^E y v^E y se comprobará si describen adecuadamente el comportamiento experimental. En caso afirmativo, se dará por finalizado el proceso de ajuste. En caso negativo se repetirán los pasos iii) y iv) usando como punto de partida estos últimos parámetros.

La variación de la TMD (segundo objetivo) se determinará mediante simulaciones de tres mezclas de fracción molar de alcohol 0.005, 0.015 y 0.025 a lo largo de la isobara de 1 bar a temperaturas desde 250 K hasta 330 K a intervalos de 10 K. De estas simulaciones se extraerán los valores de densidad a partir de los cuales se realizará un ajuste de la curva densidad-temperatura a un polinomio de grado 3 en temperatura. Evaluando la derivada de este polinomio e igualando a cero se obtendrá el valor de la TMD. Los valores de la TMD se compararán con los resultados experimentales para estos sistemas.

Las simulaciones de esta sección se llevarán a cabo usando la técnica de Dinámica Molecular en el colectivo NpT por medio del programa GROMACS version 2018.3 instalado en el Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA). Las simulaciones relativas a la elaboración del modelo se realizarán usando $N=500$ moléculas mientras que las simulaciones relativas a la estimación de la TMD se realizarán usando $N=2000$ moléculas.

2. Fundamento teórico

2.1. Termodinámica de mezclas

2.1.1. Descripción termodinámica de una mezcla binaria a través del potencial de Gibbs

Considérese un sistema compuesto por n_A moles de moléculas de tipo A y n_B moles de moléculas de tipo B en equilibrio termodinámico a la temperatura T y a la presión p . El potencial de Gibbs o energía libre de Gibbs $G(T, p, n_A, n_B)$ expresado en término de sus variables naturales (temperatura T , presión p y número de moles de moléculas de cada tipo n_A y n_B) contiene toda la información termodinámica del sistema. Así, el volumen V , la entropía S y la entalpía H del sistema se pueden obtener a partir de G de la siguiente manera:

$$V(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B} \quad (2.1)$$

$$-S(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} \quad (2.2)$$

$$H(T, p, n_A, n_B) = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} \quad (2.3)$$

Las magnitudes molares parciales de la energía libre de Gibbs (μ_A y μ_B denominados más comúnmente potenciales químico de A y B), el volumen (v_A y v_B), la entropía (s_A y s_B) o la entalpía (h_A y h_B) se pueden obtener por derivación en las expresiones previas con respecto al número de moles de cada componente de la siguiente forma:

$$\mu_A(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \quad \mu_B(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \quad (2.4)$$

$$v_A(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \quad v_B(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \quad (2.5)$$

$$s_A(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \quad s_B(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \quad (2.6)$$

$$h_A(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \quad h_B(T, p, n_A, n_B) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \quad (2.7)$$

Es posible expresar el potencial de Gibbs G en términos de los potenciales químicos de la forma siguiente (19):

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B. \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta este resultado, las ecuaciones (2.1-2.3) y las definiciones (2.4-2.7), es posible escribir las siguientes relaciones para el volumen, entropía y entalpía:

$$V = n_A v_A + n_B v_B \quad (2.9)$$

$$S = n_A s_A + n_B s_B \quad (2.10)$$

$$H = n_A h_A + n_B h_B. \quad (2.11)$$

Dividiendo entre el número total de moles de moléculas en el sistema $n_A + n_B$ en las expresiones (2.8-2.11) se obtiene:

$$g = x_A \mu_A + x_B \mu_B \quad (2.12)$$

$$v = x_A v_A + x_B v_B \quad (2.13)$$

$$s = x_A s_A + x_B s_B \quad (2.14)$$

$$h = x_A h_A + x_B h_B \quad (2.15)$$

2.1.2. Definición de mezcla ideal

Se denomina mezcla ideal a aquella mezcla en la que los potenciales químicos de sus componentes se pueden expresar de acuerdo con las siguientes expresiones (20):

$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_A^0(T, p) + RT \ln x_A \quad \mu_B(T, p, x_B) = \mu_B^0(T, p) + RT \ln x_B \quad (2.16)$$

donde el superíndice 0 indica que se trata de una propiedad del producto puro en la misma fase que la mezcla. Como podemos observar en la Figura 2.1 cuando $x_A \rightarrow 0, \mu_A \rightarrow -\infty$. Y conforme aumenta la fracción molar, también lo hace el potencial químico, alcanzando el de la sustancia pura en el límite $x_A = 1$.

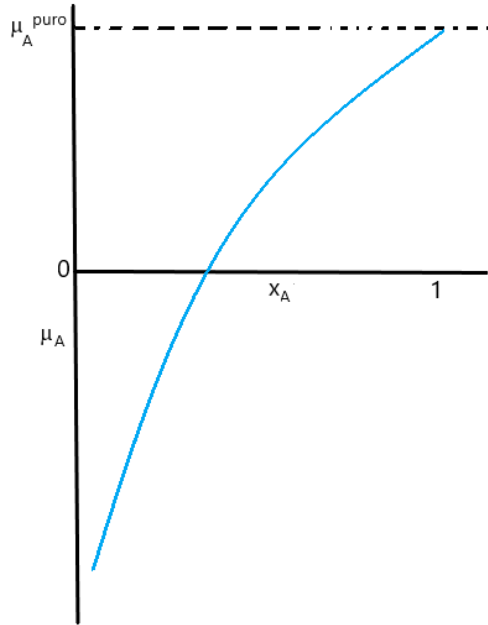


Figura 2.1. Representación del potencial químico frente a la fracción molar de una sustancia A a temperatura y presión constantes.

En base a esta definición y haciendo uso de las expresiones de la sección anterior podemos escribir las relaciones que definen la energía libre de Gibbs molar, la entropía molar, la entalpía molar y el volumen molar de una mezcla ideal:

$$g^{id} = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + RT x_A \ln x_A + RT x_B \ln x_B \quad (2.17)$$

$$v^{id} = x_A v_A^0 + x_B v_B^0 \quad (2.18)$$

$$s^{id} = x_A s_A^0 + x_B s_B^0 - R x_A \ln x_A - R x_B \ln x_B \quad (2.19)$$

$$h^{id} = x_A h_A^0 + x_B h_B^0 \quad (2.20)$$

2.1.3. Definición de magnitudes de mezcla

La magnitud de mezcla Δy de una propiedad y se define como la diferencia entre el valor de esa magnitud en la mezcla y los valores de esa magnitud para los productos puros en las mismas condiciones de presión y temperatura. En términos de magnitudes molares esta definición toma la forma matemática:

$$\Delta y = y - x_A y_A^0 - x_B y_B^0 \quad (2.21)$$

Haciendo que y sea la energía libre de Gibbs, el volumen, la entropía y la entalpía para el caso de una mezcla real (denotamos simplemente Δy) y para el caso de una mezcla ideal (denotamos Δy^{id}) se pueden escribir las siguientes expresiones:

$$\Delta g = g - x_A g_A^0 - x_B g_B^0 \quad \Delta g^{id} = RT x_A \ln x_A + RT x_B \ln x_B \quad (2.22)$$

$$\Delta v = v - x_A v_A^0 - x_B v_B^0 \quad \Delta v^{id} = 0 \quad (2.23)$$

$$\Delta s = s - x_A s_A^0 - x_B s_B^0 \quad \Delta s^{id} = -R \ln x_A - R \ln x_B \quad (2.24)$$

$$\Delta h = h - x_A h_A^0 - x_B h_B^0 \quad \Delta h^{id} = 0 \quad (2.25)$$

El proceso de mezcla puede entenderse como una reacción a temperatura T y presión p constantes en el que se pasa de un estado formado por ambos componentes en estado puro a un estado en el que se encuentran mezclados. En este sentido, el proceso tendrá lugar si la energía de Gibbs disminuye durante el proceso de mezcla, en otras palabras, si $\Delta g < 0$. De acuerdo con la relación termodinámica $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$ podremos encontrarnos con cuatro tipos de procesos de mezcla:

- Exotérmicos ($\Delta h < 0$) con aumento de entropía ($\Delta s > 0$), son siempre espontáneos, ya que ambos términos de la ecuación son negativos, por tanto, $\Delta g < 0$.
- Exotérmicos ($\Delta h < 0$) con disminución de entropía ($\Delta s < 0$), son espontáneos a temperaturas lo bastante bajas como para que $|\Delta h| > |T\Delta s|$.
- Endotérmicos ($\Delta h > 0$) con aumento de entropía ($\Delta s > 0$), son espontáneos a temperaturas lo bastante altas como para que $|\Delta h| < |T\Delta s|$.
- Endotérmicos ($\Delta h > 0$) con disminución de entropía ($\Delta s < 0$), son siempre no espontáneos, ya que dan como resultado $\Delta g > 0$.

En el caso del proceso de mezcla ideal, siempre se cumple que $0 < x_A, x_B < 1$ y $\ln x_A, \ln x_B < 0$ entonces $\Delta g^{id} < 0$ y por tanto el proceso de mezcla ideal es espontáneo. Este resultado puede verse en términos de la entropía y entalpía de mezcla ideal de acuerdo con la relación termodinámica $\Delta g^{id} = \Delta h^{id} - T\Delta s^{id}$. Puesto que $\Delta h^{id} = 0$ (no hay intercambio de calor en el proceso de mezcla (21)) y $\Delta s^{id} > 0$ (aumento entrópico durante el proceso de mezcla ya que $\ln x_A, \ln x_B < 0$) entonces $\Delta g^{id} < 0$. La forma de Δg^{id} , Δh^{id} , $T\Delta s^{id}$ se muestran en el Figura 2.2. Por último, el volumen no varía durante el proceso de mezcla.

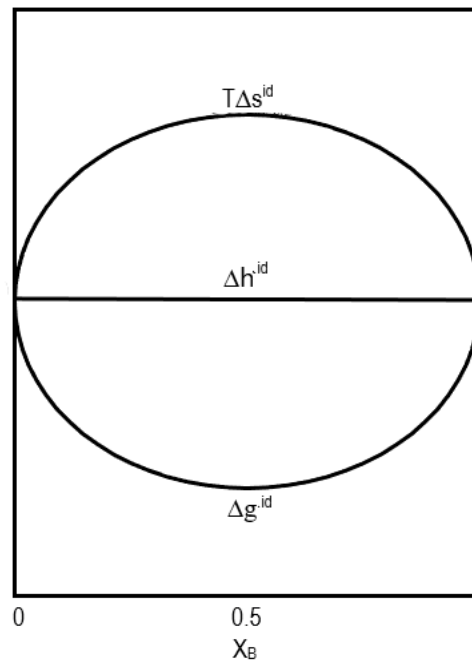


Figura 2.2. Representación de $T\Delta s^{id}$, Δh^{id} y Δg^{id} en función de la fracción molar de uno de los componentes de una mezcla binaria

2.1.4. Definición de magnitudes de exceso

Las magnitudes de exceso son aquellas que sirven para medir la desviación de ciertas propiedades respecto a la idealidad, por tanto, nos permiten realizar una descripción más fidedigna del comportamiento de las mezclas. Además, en base a estas propiedades, sobre todo, los volúmenes y entalpías, podemos vislumbrar el comportamiento de los sistemas tanto a nivel molecular, como en lo referente a sus interacciones o estructuras (22).

Las magnitudes de exceso y^E se definen como la diferencia entre la magnitud de mezcla real Δy y la magnitud de mezcla ideal Δy^{id} de la propiedad considerada:

$$y^E = \Delta y - \Delta y^{id} \quad (2.26)$$

Cuando y sea la energía libre de Gibbs, el volumen, la entropía o la entalpía, la ecuación 2.26 se escribe como:

$$g^E = \Delta g - \Delta g^{id} = g - x_A g_A^0 - x_B g_B^0 - RT x_A \ln x_A - RT x_B \ln x_B \quad (2.27)$$

$$v^E = \Delta v - \Delta v^{id} = v - x_A v_A - x_B v_B \quad (2.28)$$

$$s^E = \Delta s - \Delta s^{id} = s - x_A s_A^0 - x_B s_B^0 + R x_A \ln x_A + R x_B \ln x_B \quad (2.29)$$

$$h^E = \Delta h - \Delta h^{id} = h - x_A h_A^0 - x_B h_B^0 \quad (2.30)$$

2.2. Dinámica molecular

2.2.1. Fundamentos

La Dinámica Molecular es un método de simulación nacido en la década de los 50 del siglo pasado (23), que se encuentra en constante auge, ya que sirve para interpretar datos experimentales y realizar ensayos que no se podrían llevar a cabo de forma práctica.

En la primera simulación de Dinámica Molecular, llevada a cabo por Alder y Wainwright, se utilizó un modelo de esferas rígidas, en el que éstas se movían con una velocidad uniforme. Al tratarse de un modelo demasiado sencillo, se desarrollaron otros en los que las interacciones intermoleculares eran más realistas, así, la fuerza para cada partícula tenía un valor distinto para cada posición. Rahman fue el primero en realizar una simulación de este tipo, y la llevó a cabo con átomos de Argón líquido (24).

La Dinámica Molecular es un método que estudia la materia como un sistema discreto. Está basado en la mecánica clásica, por lo que el movimiento de las partículas viene dado por la segunda ley de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.31)$$

Donde \vec{a}_i y m_i son la aceleración y la masa de cada partícula i , y \vec{F}_i la fuerza total que actúa sobre ésta. La ecuación 2.31 también puede expresarse como:

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.32)$$

Donde \vec{r}_i es el vector posición de la partícula i , que tiene 3 coordenadas, por lo tanto, para N partículas tendremos $3N$ ecuaciones de Newton.

Con el objeto de simplificar los cálculos, vamos a utilizar la definición de momento lineal de una partícula i , que viene dado por la siguiente expresión:

$$\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i \quad (2.33)$$

Así, podemos escribir las ecuaciones de movimiento en función del momento:

$$\vec{F}_i = \frac{d(m_i \vec{v}_i)}{dt} = \frac{d\vec{p}_i}{dt} \quad (2.34)$$

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (2.35)$$

Por tanto, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\vec{F}_i = \frac{d\vec{p}_i}{dt} \quad (2.36)$$

$$\frac{\vec{p}_i}{m_i} = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (2.37)$$

Sustituyendo la expresión del momento lineal (ecuación 2.33) en la ecuación de la energía cinética:

$$K = \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 \quad (2.38)$$

$$K = \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} \quad (2.39)$$

Sabemos que, para un sistema conservativo, el hamiltoniano (energía total del sistema) toma la siguiente forma:

$$H = K + U \quad (2.40)$$

Donde K es la energía cinética, y U la potencial.

2.2.2. Algoritmos

Las configuraciones del sistema objeto de estudio se obtienen de la integración de las ecuaciones anteriores (25). Un método común para su resolución es el método de diferencias finitas, que la realiza para un número grande y finito de pasos de tiempo. Los algoritmos iterativos más empleados para llevar a cabo este método son los siguientes:

- Algoritmo de Verlet (26):

Está basado en la integración directa de las ecuaciones de movimiento mediante las siguientes expansiones de Taylor de segundo orden para $\vec{r}(t)$:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots \quad (2.41)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) - \dots \quad (2.42)$$

Sumando ambas ecuaciones, se obtiene la siguiente expresión:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (2.43)$$

Este algoritmo está “centrado”, es decir, $\vec{r}(t + \delta t)$ y $\vec{r}(t - \delta t)$ tienen roles simétricos en la ecuación. Para poder considerar esta expansión de Taylor las posiciones de las partículas deben variar de forma suave con el tiempo. Cuando se producen colisiones entre partículas, sus velocidades cambian de forma discontinua, por tanto, la dinámica de las partículas en el instante de cada colisión debe tratarse de forma explícita.

- Algoritmo de salto de la rana de Verlet (leap-frog) (27):

Este algoritmo nació para solucionar la gran desventaja del anterior, que es no incluir la velocidad en sus ecuaciones, por tanto, el algoritmo leap-frog supone un mejor manejo de las velocidades de las partículas:

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2} \delta t\right) + \delta t \vec{a}(t) \quad (2.44)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \quad (2.45)$$

Así, las velocidades responden a la dinámica del sistema, pero se calculan en tiempos diferentes a las posiciones, tal y como se muestra en la siguiente Figura:

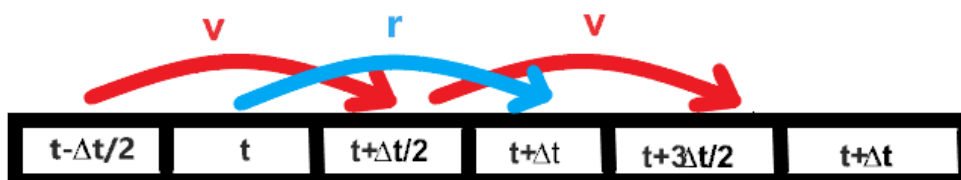


Figura 2.3. Ejemplificación del cálculo de velocidades y posiciones con el algoritmo leap-frog

Debido a esto, aunque este método consigue evitar el carácter aproximativo del anterior en el cálculo de velocidades, conlleva cálculos adicionales, que se pueden evitar con el algoritmo descrito a continuación.

- Algoritmo de la velocidad de Verlet (28):

Este método soluciona de forma satisfactoria el problema de las velocidades, por lo que es el más usado para integrar las ecuaciones de movimiento en dinámica molecular, ya que las posiciones y velocidades se actualizan de forma simultánea de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (2.46)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)] \quad (2.47)$$

Por tanto, en cada paso de tiempo, se calculan las fuerzas en los átomos y se combinan con sus velocidades y posiciones actuales, creando así velocidades y posiciones nuevas, a las que se mueven los átomos, actualizándose las fuerzas y comenzando un ciclo nuevo.

2.2.3. Configuración inicial

Por otra parte, la configuración inicial del sistema debe permitir resolver de forma correcta las ecuaciones de las leyes de Newton, de modo que:

- Para evitar una superposición inicial de los átomos se suelen elegir como posiciones iniciales de las partículas las coordenadas de las mismas en la red cristalina. Al iniciar la difusión del sistema la red se funde, equilibrándose hasta llegar a las densidades y temperaturas típicas de los fluidos simulados, por lo que los resultados no dependen de la red cristalina inicial.
- Las velocidades iniciales pueden generarse desde una ejecución previa o aleatoriamente, cuyo ejemplo más típico es la selección de forma aleatoria de componentes de la velocidad ($\vec{v}_x, \vec{v}_y, \vec{v}_z$) de la distribución de Maxwell-Boltzmann a una temperatura T:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.48)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann y m la masa de la partícula. A partir de esta expresión podemos obtener la velocidad más probable (v_p) y la velocidad media (v_m):

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A}} \quad (2.49)$$

$$v_m = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

$$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.50)$$

Al comenzar una simulación desde una configuración general y arbitraria es necesario equilibrar previamente el sistema mediante el colectivo adecuado, para evitar problemas en los algoritmos de integración debido a posibles valores de energía demasiado altos por proximidad de átomos, ya que sus posiciones se han inicializado de forma aleatoria.

El cálculo que conlleva un mayor gasto computacional es la determinación de la fuerza sobre cada partícula. Las interacciones entre dos partículas se definen mediante una función potencial v_{ij} , por lo que la fuerza ejercida por una partícula i sobre otra j , \vec{F}_{ij} , se obtiene para sistemas conservativos a partir del gradiente de la función potencial:

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{\nabla}_{r_i} v(r_i, r_j) \quad (2.51)$$

En un sistema sobre el que solo actúan fuerzas internas conservativas la energía total, cinética y potencial, se conserva, por tanto, el colectivo natural en Dinámica Molecular es el microcanónico NVE. Como consecuencia, para evaluar la fiabilidad de una simulación de este tipo, se suele comprobar que la energía total se conserva.

Sin embargo, a veces se hace necesario realizar una descripción del sistema en otro colectivo, como el NpT o el NVT, siendo imprescindible en estos casos llevar cabo estrategias de control de presión y temperatura, entre las que se encuentran, el termostato de Berendsen, el re-escalado de velocidades, el termostato de Nosé-Hoover y el barostato de Parrinello-Rahman.

A continuación, vamos a realizar una breve descripción del termostato de Nosé-Hoover (29), ya que es el que hemos utilizado en nuestras simulaciones. Éste se basa en acoplar el sistema a un baño térmico, introducido mediante una masa ficticia Q , por tanto, es necesario realizar una modificación de la segunda ley de Newton para introducir el efecto de dicha masa:

$$F_i = m_i a_i + \zeta v_i \quad \zeta = \frac{3N}{Q} (\sum_i^N m v_i^2 - k_B T) \quad (2.52)$$

El termostato de Nosé-Hoover se ha combinado con el barostato de Parrinello-Rahman (30) en nuestras simulaciones. Este barostato, actúa del mismo modo que el termostato, acoplado un baño de presión a nuestro sistema y modificando las ecuaciones de movimiento de las partículas. Por esta razón, se suelen utilizar juntos en Dinámica Molecular.

Por otra parte, las condiciones de contorno elegidas han sido las condiciones de frontera periódica, que permiten evitar los efectos de superficie que se dan para sistemas con un número de partículas N pequeño. En esta aproximación la caja de simulación se encuentra rodeada de celdas vecinas idénticas a ella (31)). Cuando una molécula sale de la celda central, entrará otra desde una celda vecina, manteniendo la concentración constante.

Finalmente, los estados generados mediante Dinámica Molecular, a través de la resolución de las ecuaciones de movimiento para las N partículas del sistema, se promedian en el tiempo para determinar las propiedades del mismo. Este tiempo tiene que ser lo suficientemente largo para obtener promedios fiables de variables dinámicas y termodinámicas, y para explorar de forma apropiada el espacio de fases.

2.3. Modelos moleculares de sitios

Un modelo de sitios es una herramienta que se utiliza en Dinámica Molecular que permite realizar una descripción detallada de la estructura de las moléculas y sus interacciones. Así, en este tipo de modelización, una molécula se describe mediante un conjunto de masas puntuales y de sitios de interacción situados normalmente en las posiciones de los átomos. La energía de interacción dentro de la propia molécula y entre moléculas distintas se realiza mediante funciones analíticas específicas de las posiciones de los sitios de interacción.

2.3.1. OPLS – AA

OPLS es un campo de fuerzas, normalmente utilizado en Dinámica Molecular, que emplea la idea de los modelos de sitios para modelizar moléculas de gran tamaño. Es por esta razón, que presenta un alto grado de simplicidad para reducir en gran medida el coste computacional. No obstante, los resultados obtenidos con este modelo son razonablemente buenos.

El OPLS original era un modelo de átomos unidos (OPLS – UA). En esta aproximación, en ocasiones se toma el comportamiento de un grupo de átomos como el de un único sitio de interacción (por ejemplo, el grupo CH₃ se describe con un único sitio). De esta forma, el número de sitios de interacción es menor que el número total de átomos en la molécula. Esta aproximación también impone una mayor rigidez a la molécula (32).

El campo de fuerzas que vamos a utilizar es Optimised Potential for Liquid Simulations – All Atoms (OPLS – AA). Este campo considera todos los átomos de una molécula, por tanto, tendremos una masa y un sitio de interacción en cada átomo, aumentando en consecuencia la flexibilidad del modelo.

Dentro de este campo encontramos dos contribuciones a la energía (32):

- Interacciones enlazadas: son algunas de las interacciones que tienen lugar dentro de la propia molécula. Están incluidas dentro de esta contribución energética las interacciones correspondientes a los enlaces entre átomos, a los ángulos lineales y a los ángulos diedros.
- Interacciones no enlazadas: dentro de esta contribución se incluyen las interacciones entre átomos de distintas moléculas, además de las interacciones entre átomos o sitios de interacción en una misma molécula cuando están separados por un número de enlaces suficiente. Este número variará según el campo de fuerzas empleado, para el caso de OPLS – AA será tres.

La forma funcional de estas energías es la siguiente:

- Interacciones enlazadas:

• *Distancias de enlace:*

Se denomina interacción de enlace o tensión, y se establece entre dos sitios de interacción o átomos adyacentes que se encuentran unidos por un enlace covalente. Tiene lugar cuando la longitud de estos enlaces disminuye o aumenta. Su energía potencial se corresponde con la de un muelle en mecánica clásica, empleándose la aproximación del oscilador armónico, es decir, considerando un enlace entre átomos como un muelle (Figura 2.4), donde el potencial de interacción se obtiene integrando la ley de Hooke, siendo K_r la constante del muelle y r_{eq} la distancia de equilibrio. El sumatorio se extiende a los pares de átomos que se encuentran directamente enlazados (33):

$$E_{bonds} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 \quad (2.53)$$



Figura 2.4.

Representación de un enlace entre dos átomos según la aproximación del oscilador armónico.

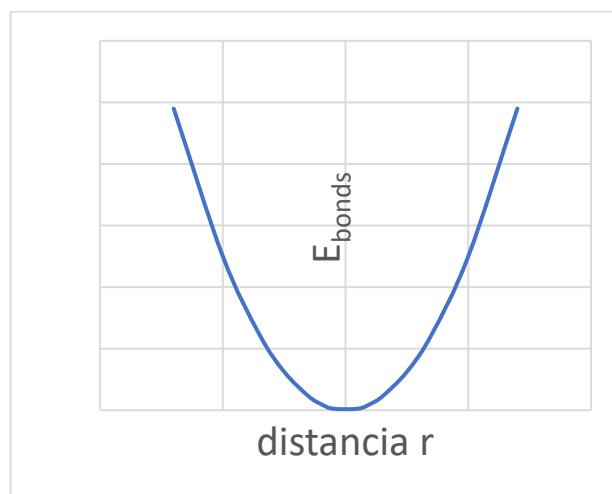


Figura 2.5.

Gráfico en el que se representa la energía potencial de enlace frente a la distancia entre dos átomos que se encuentran directamente enlazados.

- *Ángulos de enlace:*

Se denomina interacción angular o flexión, y se establece entre tres átomos consecutivos unidos por enlaces covalentes, tal y como se muestra en la Figura 2.6. Su energía potencial también se corresponde con la de un oscilador armónico, siendo K_θ la constante del muelle (constante de flexión en este caso) y θ_{eq} la distancia angular de equilibrio (32).

$$E_{angle} = \sum_{\text{angulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (2.54)$$

Esta energía se debe a la deformación del ángulo de enlace entre tres átomos, y está relacionada con la vibración del ángulo en posiciones de no equilibrio (33).

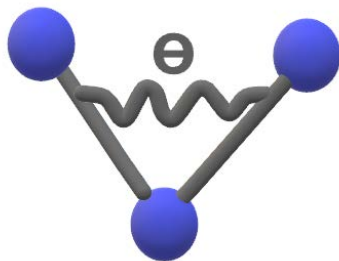


Figura 2.6.

Representación de los dos enlaces existentes entre tres átomos consecutivos, y del ángulo de enlace según la aproximación del oscilador armónico.

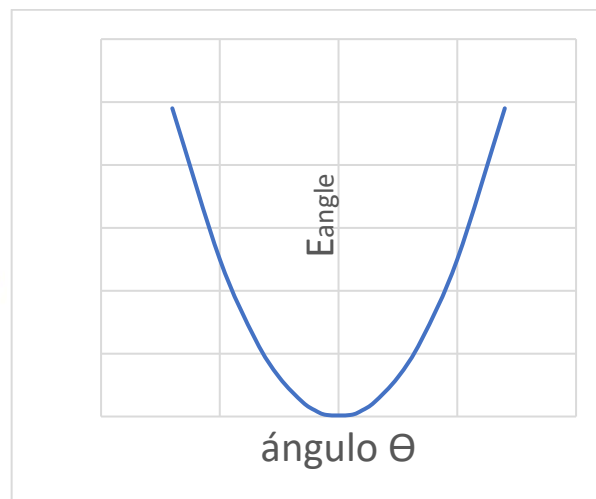


Figura 2.7.

Gráfico en el que se representa la energía potencial angular frente al ángulo de enlace entre tres átomos consecutivos.

- *Torsión (ángulo diedro):*

Se denomina interacción de torsión a aquella que tiene lugar entre cuatro átomos consecutivos. El ángulo de torsión o ángulo diedro (ϕ) es el ángulo formado por los dos planos determinados por los primeros tres átomos y los tres últimos, tal y como se muestra en la Figura 2.8. De acuerdo con la IUPAC, cuando $\phi = 0$, es una configuración cis, y cuando $\phi = \pi$ trans. Se define a partir de la siguiente serie de Fourier truncada de funciones tipo coseno (31):

$$V_{rb}(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2} [F_1(1 + \cos(\phi)) + F_2(1 - \cos(2\phi)) + F_3(1 + \cos(3\phi)) + F_4(1 - \cos(4\phi))] \quad (2.55)$$

Donde F_1, F_2, F_3 y F_4 son los coeficientes de la serie de Fourier.

Esta forma de describir el potencial fue usada por primera vez en OPLS, pero ya es utilizada por distintos autores y programas de simulación, de hecho, es una de las más utilizadas. Según las moléculas que se describan, algunos coeficientes de este desarrollo pueden ser nulos.

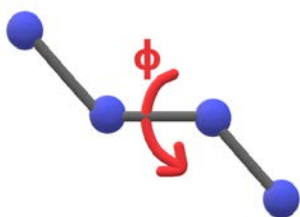


Figura 2.8.

Representación de los tres enlaces existentes entre cuatro átomos consecutivos, y del ángulo diedro correspondiente.

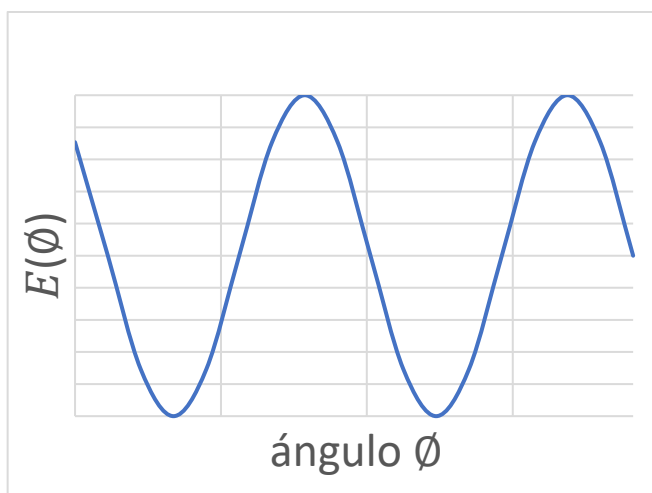


Figura 2.9.

Gráfico en el que se representa la energía potencial del ángulo diedro frente a dicho ángulo.

- Interacciones no enlazadas:

Esta expresión consta de dos términos, el primero se corresponde con la energía de las interacciones electrostáticas, y el segundo con las de Van der Waals, que son calculadas por los campos de fuerza a través del potencial de Lennard-Jones (25).

$$E_{ab} = \sum_i^{on a} \sum_j^{on b} \left[\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} + \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] f_{ij} \quad (2.56)$$

Donde q_i denota la carga del sitio i , e es la unidad electrostática de carga, σ_{ij} y ϵ_{ij} son los parámetros de la interacción Lennard-Jones entre el sitio i y el j , y r_{ij} es la distancia entre ellos. Dentro de la expresión para este potencial, encontramos dos contribuciones:

$4\epsilon_{ij} \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}}$ tiene en cuenta las interacciones repulsivas.

$4\epsilon_{ij} \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6}$ tiene en cuenta las atractivas, concretamente las interacciones dispersivas de tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido.

Por tanto, la energía total será la suma de estas cuatro contribuciones.

A continuación, se representan de forma esquemática y gráfica las dos interacciones que se contabilizan mediante sus correspondientes términos en la ecuación (2.56):

➤ Interacciones electrostáticas:



Figura 2.10.

Representación de las interacciones electrostáticas existentes entre dos átomos de cargas opuestas.

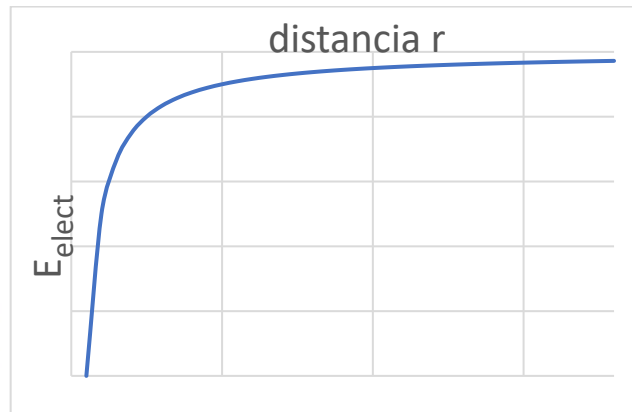


Figura 2.11.

Gráfico en el que se representa la energía potencial correspondiente a las interacciones electrostáticas frente a la distancia entre átomos.

➤ Interacciones de Van der Waals:

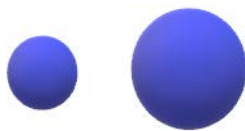


Figura 2.12.

Representación de las interacciones de Van der Waals existentes entre dos átomos.

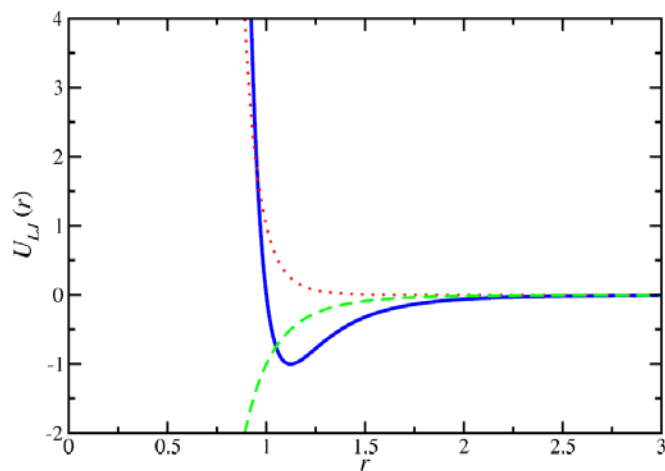


Figura 2.13.

Gráfico en el que se representa el potencial de Lennard Jones frente a la distancia entre átomos.

En el modelo OPLS-AA se reportan valores de ε y σ de Lennard-Jones para cada sitio de interacción. La evaluación de los parámetros LJ entre sitios i y j se realiza a través de la regla de combinación geométrica de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.57)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (2.58)$$

Donde ε_i , ε_j y σ_i , σ_j son los valores de épsilon y sigma de los sitios i y j , y ε_{ij} , σ_{ij} son los parámetros cruzados entre dichos sitios.

2.3.1.1. *Parámetros de etanol*

A continuación, se incluyen los distintos diagramas realizados de esta molécula, y tras esto las tablas con los parámetros específicos de la misma.

Diagrama átomos de etanol

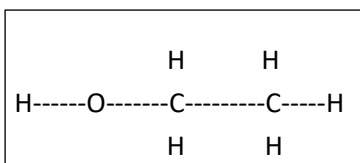


Diagrama átomos-OPLS-AA de etanol

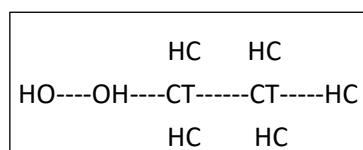


Diagrama índices de etanol

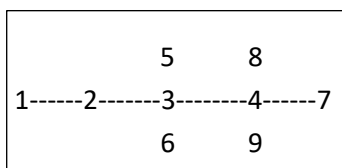


Diagrama atom-name de etanol

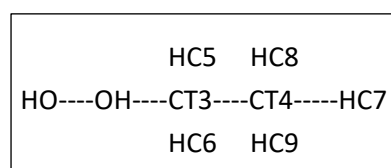


Tabla 2.1. Carga q y parámetros ϵ y σ de etanol

Sitio	q (e)	σ (nm)	ϵ (kJ mol ⁻¹)
HO	0.418	0.000	0.000
OH	-0.683	0.312	0.711
CT3	0.145	0.350	0.276
CT4	-0.180	0.350	0.276
HC	0.060	0.250	0.126

Tabla 2.2. Distancias de equilibrio r_{eq} y constante recuperadora K_r de la energía de enlace de etanol

	r_{eq} (nm)	K_r (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)
CT-CT	0.1529	224262
HC-CT	0.1090	284512
HO-OH	0.0945	462750
OH-CT	0.1410	267776

Tabla 2.3. Ángulos de enlace de equilibrio Θ_{eq} y constantes recuperadoras K_Θ de la energía de enlace angular de etanol

	Θ_{eq} (°)	K_Θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
HO-OH-CT	108.500	460.240
OH-CT-CT	109.500	418.400
OH-CT-HC	109.500	292.880
CT-CT-HC	110.700	313.800
HC-CT-HC	107.800	276.144

GROMACS implementa el potencial de torsión a través de la expresión de Ryckaert-Bellemans, que es la siguiente (31):

$$V_{rb}(\phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\phi))^n \quad (2.59)$$

Donde $\phi = \theta - 180^\circ$.

Y su relación con los coeficientes de Fourier es (31):

$$C_0 = F_2 + \frac{1}{2}(F_1 + F_3) \quad (2.60)$$

$$C_1 = \frac{1}{2}(-F_1 + 3F_3) \quad (2.61)$$

$$C_2 = -F_2 + 4F_4 \quad (2.62)$$

$$C_3 = -2F_3 \quad (2.63)$$

$$C_4 = -4F_4 \quad (2.64)$$

$$C_5 = 0 \quad (2.65)$$

Tabla 2.4. Parámetros de Ryckaert-Bellemans de la energía de torsión de etanol

	C ₁ (kJ mol ⁻¹)	C ₂ (kJ mol ⁻¹)	C ₃ (kJ mol ⁻¹)	C ₄ (kJ mol ⁻¹)
HO-OH-CT-CT	-0.4435	3.83255	0.72801	-4.11705
HC-OH-CT-HC	0.94140	2.82420	0.00000	-3.76560
OH-CT-CT-HC	0.97905	2.93716	0.00000	-3.91622
HC-CT-CT-HC	0.62760	1.88280	0.00000	-2.51040

2.3.1.2. Parámetros de propan-1-ol

A continuación, se incluyen los distintos diagramas realizados de esta molécula, y tras esto las tablas con los parámetros específicos de la misma.

Diagrama átomos de propan-1-ol

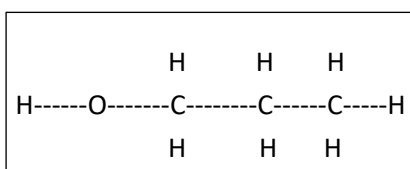


Diagrama átomos-OPLS-AA de propan-1-ol

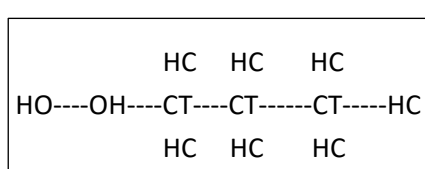


Diagrama índices de propan-1-ol

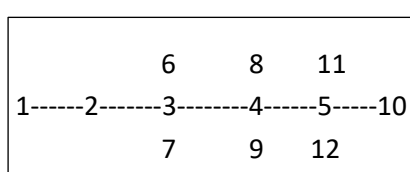


Diagrama atom-name de propan-1-ol

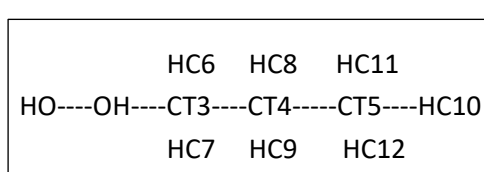


Tabla 2.5. Carga q y parámetros ϵ y σ de propan-1-ol

Sitio	q (e)	σ (nm)	ϵ (kJ mol ⁻¹)
HO	0.418	0.0000	0.000
OH	-0.683	0.3120	0.711
CT3	0.145	0.3500	0.276
CT4	-0.120	0.3500	0.276
CT5	-0.180	0.3500	0.276
HC	0.060	0.2500	0.126

Tabla 2.6. Distancias de equilibrio r_{eq} y constante recuperadora K_r de la energía de enlace de propan-1-ol

	r_{eq} (nm)	K_r (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)
CT-CT	0.1529	224262
HC-CT	0.1090	284512
HO-OH	0.0945	462750
OH-CT	0.1410	267776

Tabla 2.7. Ángulos de enlace de equilibrio Θ_{eq} y constantes recuperadoras K_Θ de la energía de enlace angular de propan-1-ol

	Θ_{eq} (°)	K_Θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
HO-OH-CT	108.500	460.240
OH-CT-CT	109.500	418.400
OH-CT-HC	109.500	292.880
CT-CT-CT	112.700	488.273
CT-CT-HC	110.700	313.800
HC-CT-HC	107.800	276.144

Tabla 2.8. Parámetros de Ryckaert-Bellemans de la energía de torsión de propan-1-ol

	C ₁ (kJ mol ⁻¹)	C ₂ (kJ mol ⁻¹)	C ₃ (kJ mol ⁻¹)	C ₄ (kJ mol ⁻¹)
HC-OH-CT-CT	-0.44350	3.83255	0.72801	-4.11705
HC-OH-CT-HC	0.94140	2.82420	0.00000	-3.76560
OH-CT-CT-CT	2.87441	0.58158	2.09200	-5.54799
OH-CT-CT-HC	0.97905	2.93716	0.00000	-3.91622
CT-CT-CT-HC	0.62760	1.88280	0.00000	-2.51040
HC-CT-CT-HC	0.62760	1.88280	0.00000	-2.51040

2.3.1.3. *Parámetros de propan-2-ol*

A continuación, se incluyen los distintos diagramas realizados de esta molécula, y tras esto las tablas con los parámetros específicos de la misma.

Diagrama átomos de propan-2-ol

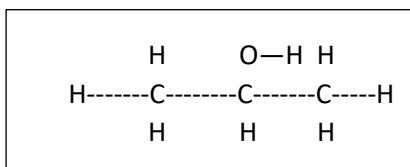


Diagrama átomos-OPLS-AA de propan-2-ol

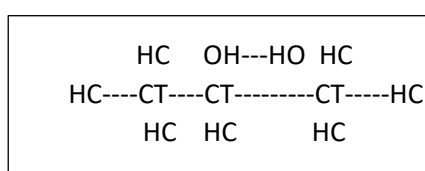


Diagrama índices de propan-2-ol

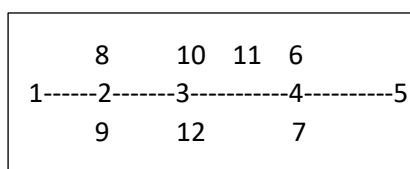


Diagrama atom-name de propan-2-ol

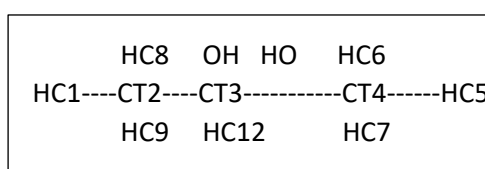


Tabla 2.9. Carga q y parámetros ϵ y σ de propan-2-ol

Sitio	q (e)	σ (nm)	ϵ (kJ mol ⁻¹)
HO	0.418	0.0000	0.000
OH	-0.683	0.3120	0.711
CT3	0.205	0.3500	0.276
CT2, CT4	-0.180	0.3500	0.276
HC	0.060	0.2500	0.126

Tabla 2.10. Distancias de equilibrio r_{eq} y constante recuperadora K_r de la energía de enlace de propan-2-ol

	r_{eq} (nm)	K_r (kJ mol ⁻¹ nm ⁻²)
CT-CT	0.1529	224262
HC-CT	0.1090	284512
HO-OH	0.0945	462750
OH-CT	0.1410	267776

Tabla 2.11. Ángulos de enlace de equilibrio Θ_{eq} y constantes recuperadoras K_Θ de la energía de enlace angular de propan-2-ol

	Θ_{eq} (°)	K_Θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
HO-OH-CT	108.500	460.240
OH-CT-CT	109.500	418.400
OH-CT-HC	109.500	292.880
CT-CT-CT	112.700	488.273
CT-CT-HC	110.700	313.800
HC-CT-HC	107.800	276.144

Tabla 2.12. Parámetros de Ryckaert-Bellemans de la energía de torsión de propan-2-ol

	C_1 (kJ mol ⁻¹)	C_2 (kJ mol ⁻¹)	C_3 (kJ mol ⁻¹)	C_4 (kJ mol ⁻¹)
HC-OH-CT-CT	-0.44350	3.83255	0.72801	-4.11705
HC-OH-CT-HC	0.94140	2.82420	0.00000	-3.76560
OH-CT-CT-HC	0.97905	2.93716	0.00000	-3.91622
CT-CT-CT-HC	0.62760	1.88280	0.00000	-2.51040
HC-CT-CT-HC	0.62760	1.88280	0.00000	-2.51040

2.3.2. TIP4P/2005 flexible

El agua es, sin lugar a duda, un componente químico esencial para la vida. Además, presenta unas propiedades singulares, y muchas de ellas tienen un carácter anómalo. Esto ha llevado a realizar numerosos estudios de esta molécula a lo largo del tiempo.

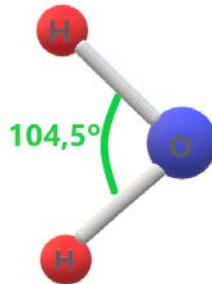


Figura 2.14. Representación de la molécula de agua con su correspondiente ángulo de enlace

La presencia simultánea de dos átomos de hidrógeno unidos a uno de oxígeno, como puede observarse en la Figura 2.14, hace posible que la molécula de agua pueda formar hasta cuatro enlaces de hidrógeno. La posibilidad de formación de estos enlaces tan peculiares confiere al agua sus singulares características.

El primer sistema real del que se realizó una simulación fue el agua líquida (34), y se empleó para ello la Dinámica Molecular, lo cual significó un gran avance para esta técnica.

Hoy en día, ya hay más de 400 modelos moleculares distintos para el agua, exclusivamente en el ámbito de la simulación molecular clásica, un hecho que muestra la dificultad de describir con un solo modelo el comportamiento termodinámico de esta sustancia.

C. Vega y otros (35) realizaron un análisis de la capacidad predictiva de un gran número de modelos de agua sometiéndolos a un duro test que contenía numerosas propiedades termodinámicas en los estados sólido, líquido y gas. El test mostró que el modelo TIP4P/2005 era el obtuvo el mejor resultado con una nota de 7.2 de un máximo de 10. Este análisis mostró que, aunque se puede llegar muy lejos mediante los modelos de sitios de agua aún no es posible dar una descripción completa del comportamiento de esta sustancia.

El modelo TIP4P/2005f es la versión flexible del modelo rígido TIP4P/2005. En este trabajo se ha escogido TIP4P/2005f debido al carácter flexible de las moléculas de alcohol. Este modelo de agua tiene en cuenta las flexiones y tensiones de enlace, por lo que incluye cambios conformacionales en la molécula. Se ha mostrado que sus resultados para agua pura son muy similares a los del modelo TIP4P/2005. En particular, la densidad obtenida usando el modelo flexible se acerca mucho al dato experimental. Además, la temperatura del máximo de la densidad (TMD) también es muy cercana al valor experimental. Una predicción exacta de la densidad a presión ambiente y de la TMD, suele indicar que el modelo reproduce de forma fidedigna una gran variedad de propiedades del agua líquida (35), por lo que es especialmente adecuado para este trabajo.

El modelo TIP4P/2005 flexible (al igual que los modelos TIP4P) ubica un centro de Lennard-Jones en el átomo de oxígeno, dos cargas positivas en los átomos de hidrógeno, y una carga negativa para compensar, situada en el llamado sitio M en la bisectriz del ángulo HOH (36). Por tanto, el modelo TIP4P/2005 define la molécula de agua a partir de cuatro sitios de interacción: uno en cada átomo y otro en el sitio M.

La implementación del sitio M en GROMACS se realiza a través de los sitios dummies (o sitios virtuales) que se definen a partir de la ubicación de los átomos en la molécula, de acuerdo con la siguiente expresión (31):

$$\vec{r}_s = \sum_{i=1}^N w_i \vec{r}_i \quad (2.66)$$

Donde \vec{r}_i es el vector de posición del sitio i , que se asocia a un átomo de la molécula en cuestión, y w_i el parámetro de la relación lineal asociado a i , siendo para una combinación lineal de tres átomos como ocurre en nuestro modelo:

$$w_i = 1 - a - b \quad (2.67)$$

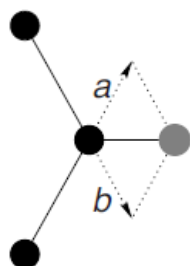


Figura 2.16. Construcción en GROMACS del sitio virtual, donde los átomos se representan en negro y el sitio virtual en gris. Imagen tomada de la referencia (31).

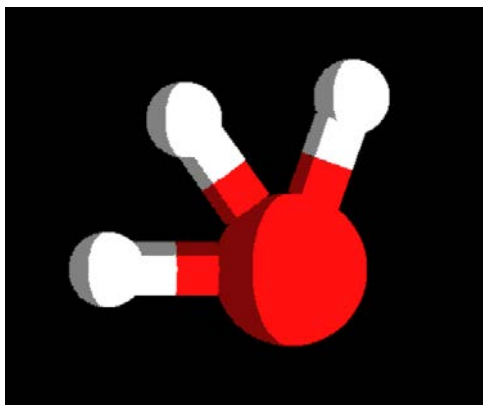


Figura 2.17. Representación de la molécula de agua con molden siguiendo el modelo TIP4P/2005, siendo el sitio virtual el que se encuentra en la bisectriz del ángulo HOH.

El modelo TIP4P/2005 flexible incorpora dicha flexibilidad a partir de un potencial de Morse para el estiramiento de enlaces y de un término armónico para los ángulos (36). Por tanto, el potencial intramolecular viene dado por las siguientes expresiones:

$$V^{intra} = V_{OH1}(r) + V_{OH2}(r) + V_{HOH}(\theta) \quad (2.68)$$

$$V_{OHi} = D_r \{1 - \exp[-\beta(r_{OHi} - r_{eq})]\}^2 \quad (2.69)$$

Donde r_{OHi} es la distancia instantánea entre el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno i , D_r y β son los parámetros del potencial de Morse, que determinan la fuerza y amplitud del enlace.

La geometría de este modelo posee ligeras variaciones respecto al rígido, ya que la incorporación de la flexibilidad provoca una elongación de la distancia OH y una reducción del ángulo HOH (36).

2.3.2.1. Parámetros de TIP4P/2005 flexible

Tabla 2.13. Carga q y parámetros ϵ y σ de TIP4P/2005f

Sitio	q (e)	σ (nm)	ϵ (kJ mol ⁻¹)
Dummy	-1.1128	0.0000	0.000
O	0.000	0.3164	0.775
H	0.5564	0.0000	0.000

Tabla 2.14. Distancias de equilibrio r_{eq} y parámetros del potencial de Morse D_r y β de la energía de enlace de TIP4P/2005f

	r_{eq} (nm)	D_r (kJ/mol)	β (nm ⁻¹)
O-H	0.0942	432.581	22.87

Tabla 2.15. Ángulo de enlace de equilibrio Θ_{eq} y constante recuperadora K_Θ de la energía de enlace angular de TIP4P/2005f

	Θ_{eq} (°)	K_Θ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
H-O-H	107.4	367.810

2.4. Procedimiento de ajuste

Las mezclas alcohol+agua de este trabajo se van a modelar usando el modelo OPLS-AA para el alcohol y el TIP4P/2005f para agua. Con lo expuesto anteriormente se pueden evaluar todas las interacciones excepto las que involucran moléculas de agua y alcohol. En este sentido, la energía potencial intermolecular entre un sitio a de la molécula de alcohol y un sitio b de la molécula de agua se evaluará de acuerdo al potencial:

$$U_{ab} = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \right] \quad (2.70)$$

Cuya forma es la misma que la que se usa para las interacciones alcohol-alcohol y agua-agua. Los parámetros Lennard-Jones ε_{ab} y σ_{ab} cruzados entre sitios a y b de las moléculas de alcohol y agua, respectivamente, serán definidos en este trabajo bajo la condición de que los resultados de simulación de la entalpía de exceso y el volumen de exceso de la mezcla a $T= 298.15$ K y $p = 1$ bar reproduzcan adecuadamente los resultados experimentales. Para ello se ha seguido el siguiente procedimiento:

1. Seleccionamos como valores iniciales de los parámetros Lennard Jones cruzados aquellos obtenidos mediante el uso de la media geométrica de los valores de ε y σ de cada sitio. El número de pares de valores (ε y σ) necesarios coincide con el número de centros de Lennard-Jones definidos en la molécula de alcohol ya que en el agua solo existe un centro de Lennard-Jones. Con el objeto de simplificar el ajuste vamos a mantener fijos los parámetros cruzados que involucran a los átomos de carbono del alcohol. En base a esto, el único par de parámetros que se ajustarán son aquellos referidos al oxígeno del alcohol O y al oxígeno del agua OW. Denotaremos este par de parámetros por ε_{OWO}^{GM} y σ_{OWO}^{GM} .
2. Simulamos, con esta elección, la mezcla alcohol-agua bajo estudio en el colectivo NpT a presión 1 bar y temperatura 298.15 K en todo el intervalo de composición, incluidas las sustancias puras. Una vez realizadas dichas simulaciones evaluamos la entalpía y el volumen de exceso en todo el intervalo de composición y denotamos estos valores como $h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM})$ y $v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM})$.

3. Repetimos las simulaciones del paso previo variando los valores de ε_{OWO}^{GM} y σ_{OWO}^{GM} , uno de ellos cada vez, en cantidades $\pm \Delta\varepsilon$ y $\pm \Delta\sigma$. De estas simulaciones se obtiene:

$$h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} + \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM}) \quad v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} + \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM})$$

$$h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} - \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM}) \quad v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} - \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM})$$

$$h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} + \Delta\sigma) \quad v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} + \Delta\sigma)$$

$$h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} - \Delta\sigma) \quad v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} - \Delta\sigma)$$

4. Aproximamos los valores de la entalpía y volumen de exceso para valores arbitrarios de ε , σ en cada fracción molar de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$h^E(x; \varepsilon_{OWO}, \sigma_{OWO}) = h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM}) + \left(\frac{\partial h^E(x)}{\partial \varepsilon_{OWO}}\right) (\varepsilon_{OWO} - \varepsilon_{OWO}^{GM}) + \left(\frac{\partial h^E(x)}{\partial \sigma_{OWO}}\right) (\sigma_{OWO} - \sigma_{OWO}^{GM}) \quad (2.71)$$

$$v^E(x; \varepsilon_{OWO}, \sigma_{OWO}) = v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM}) + \left(\frac{\partial v^E(x)}{\partial \varepsilon_{OWO}}\right) (\varepsilon_{OWO} - \varepsilon_{OWO}^{GM}) + \left(\frac{\partial v^E(x)}{\partial \sigma_{OWO}}\right) (\sigma_{OWO} - \sigma_{OWO}^{GM}) \quad (2.72)$$

en las que las derivadas parciales son evaluadas de acuerdo con las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial h^E(x)}{\partial \varepsilon_{OWO}}\right) = \frac{h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} + \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM}) - h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} - \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM})}{2\Delta\varepsilon} \quad (2.73)$$

$$\left(\frac{\partial v^E(x)}{\partial \varepsilon_{OWO}}\right) = \frac{v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} + \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM}) - v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM} - \Delta\varepsilon, \sigma_{OWO}^{GM})}{2\Delta\varepsilon} \quad (2.74)$$

$$\left(\frac{\partial h^E(x)}{\partial \sigma_{OWO}}\right) = \frac{h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} + \Delta\sigma) - h^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} - \Delta\sigma)}{2\Delta\sigma} \quad (2.75)$$

$$\left(\frac{\partial v^E(x)}{\partial \sigma_{OWO}}\right) = \frac{v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} + \Delta\sigma) - v^E(x; \varepsilon_{OWO}^{GM}, \sigma_{OWO}^{GM} - \Delta\sigma)}{2\Delta\sigma} \quad (2.76)$$

5. Mediante el método de mínimos cuadrados evaluamos los valores de ε_{OWO} y σ_{OWO} que hacen que la función objetivo siguiente sea mínima:

$$\Phi = \sum_{x=0}^1 [h^E(x; \varepsilon_{OWO}, \sigma_{OWO}) - h_{exp}^E(x)]^2 + \sum_{x=0}^1 [v^E(x; \varepsilon_{OWO}, \sigma_{OWO}) - v_{exp}^E(x)]^2 \quad (2.77)$$

siendo $h_{exp}^E(x)$ y $v_{exp}^E(x)$ los valores experimentales de ambas propiedades a la fracción molar x .

6. Si estos valores finales de los parámetros no dan un buen ajuste se repite el procedimiento descrito cambiando ε_{OWO}^{GM} y σ_{OWO}^{GM} por los valores obtenidos en este último paso. Este paso se repite tantas veces como sea necesario, hasta obtener un resultado satisfactorio.

2.5. Detalles computacionales

Las simulaciones realizadas a lo largo de este trabajo se han llevado a cabo usando la técnica de Dinámica Molecular en el colectivo NpT por medio del programa GROMACS versión 2018.3 instalado en el Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA).

Las simulaciones han sido realizadas con una caja cúbica con condiciones de frontera periódicas y un paso de tiempo de 5 fs. Las simulaciones relativas a la elaboración del modelo se han realizado usando $N = 500$ moléculas mientras que en las relativas a la estimación de la TMD se han usado $N = 2000$ moléculas. La temperatura se ha fijado mediante el termostato Nosé-Hoover (29), y la presión se ha mantenido constante mediante el barostato Parrinello-Rahman (30). Para ambos el tiempo de relajación ha sido 2 ps.

Las interacciones de Lennard-Jones han sido evaluadas usando un radio de corte de 1 nm e incluyendo correcciones de largo alcance. Las interacciones electrostáticas han sido evaluadas mediante el procedimiento de mallado de Ewald (PME) con el mismo radio de corte que para las interacciones de Lennard-Jones para la suma en el espacio real.

La configuración inicial para comenzar las simulaciones se ha obtenido de la siguiente manera. En primer lugar, se ha preparado un archivo.gro incluyendo únicamente las coordenadas de una única molécula. A partir de estos archivos y haciendo uso de la utilidad de GROMACS `gmx insert-molecules` se ha elaborado el archivo `conf.gro` que contiene el número total de moléculas de cada tipo seleccionadas en cada caso.

Para equilibrar el sistema, se ha realizado en primer lugar una simulación en el colectivo NVT a $T = 298.15$ K, $p = 1$ bar y 100000 pasos. Utilizando como configuración inicial la final del paso anterior, se ha realizado una simulación en el colectivo NpT a $T = 298.15$ K, $p = 100$ bar y 100000 pasos. Finalmente, usando como configuración inicial la de salida de la última simulación, se simula en el colectivo NpT a $T = 298.15$ K, $p = 1$ bar y 10000000 pasos. La configuración obtenida será la configuración de inicio para las simulaciones de este trabajo.

3. Resultados y discusión

3.1. Sistema {etanol+agua}

3.1.1. Determinación del modelo de mezcla

La entalpía molar de exceso h^E y el volumen molar de exceso v^E a $T = 298.15$ K y $p = 1$ bar del sistema {etanol+agua} fueron determinados experimentalmente por Lama y Yu (37) y Benson y Kiyohara (38) respectivamente, y sus valores se muestran en la Figura 3.1 Como puede observarse, la h^E toma valores negativos en todo el intervalo de composición y presenta un mínimo a fracciones molares bajas de etanol ($x = 0.15$). El v^E es también negativo en todo el intervalo de composición con un mínimo a fracciones molares intermedias.

En la Figura 3.1 también se muestran los resultados de simulación de h^E y v^E de este trabajo usando como parámetros de Lennard-Jones cruzados (de mezcla) la media geométrica de los valores de los modelos TIP4P/2005f y OPLS-AA. Como puede observarse, para ambas propiedades los resultados de simulación toman valores mucho más negativos que los resultados experimentales y se desvían en más de un 100% respecto de éstos.

Además, se puede observar que el mínimo para h^E aparece a una fracción molar mucho mayor en el caso de la simulación ($x=0.4$ frente a $x=0.15$ para los datos experimentales). El v^E de simulación también tiene un mínimo a esa misma fracción molar y su valor se aproxima más al valor experimental. La principal diferencia entre el v^E experimental y el de simulación radica en la curvatura que es mucho más pronunciada en el segundo caso.

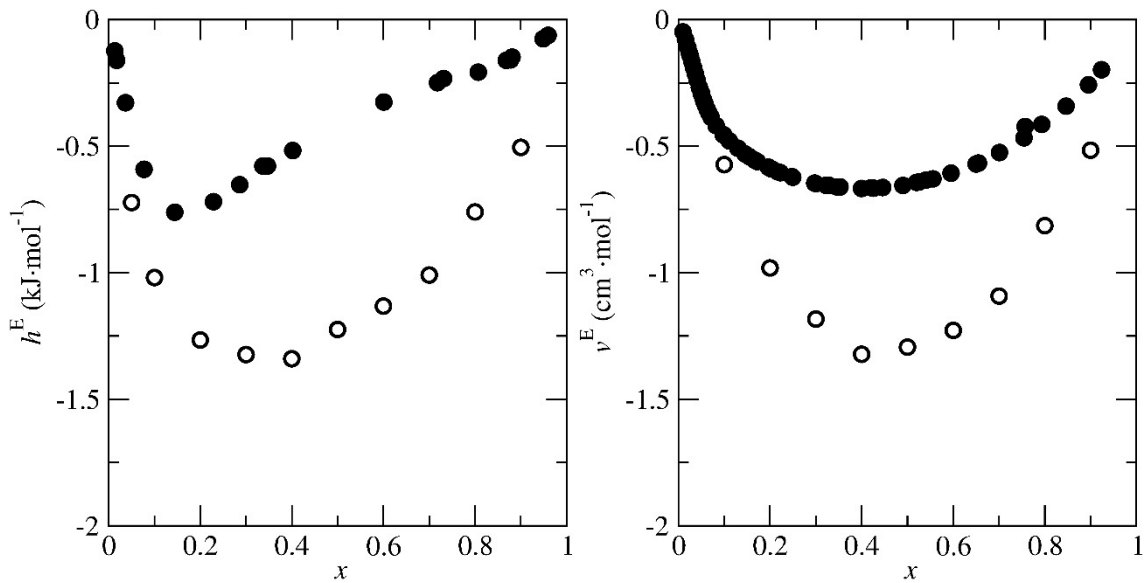


Figura 3.1. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando la regla geométrica para los parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O; $\sigma_{OWO} = 0.31421$ nm y $\epsilon_{OWO} = 0.742408$ kJ·mol⁻¹.

En este punto, se inicia el procedimiento de ajuste detallado en la sección 2.4. En primer lugar, se han llevado a cabo simulaciones del sistema {etanol+agua} modificando el parámetro Lennard-Jones de cruce sigma entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del etanol O en la cantidad ± 0.002 nm. Es decir, como el valor de este parámetro cuando se usa la media geométrica es $\sigma_{OWO} = 0.31421$ nm, se han realizado simulaciones tomando los valores $\sigma_{OWO} = 0.31221$ nm y $\sigma_{OWO} = 0.31621$ nm. En dichas simulaciones el parámetro épsilon entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del etanol O se ha mantenido en el valor dado por la media geométrica que es $\epsilon_{OWO} = 0.742408$ kJ·mol⁻¹.

Los resultados de h^E y v^E de simulación con los parámetros modificados y no modificados se muestran en la Figura 3.2 comparados con los valores experimentales. Como puede observarse, ambas magnitudes aumentan en la medida que aumenta el parámetro σ_{OWO} . De la figura, se desprende que mediante el ajuste de únicamente este parámetro no se pueden describir ambas propiedades de forma simultánea, ya que h^E para el valor de σ_{OWO} más alto describe esta propiedad casi a la perfección, pero v^E para dicho valor del parámetro queda muy lejos de describir esta propiedad de forma satisfactoria, aunque es el que más se acerca a los valores experimentales.

Otro aspecto importante que se puede observar en la Figura 3.2 es la localización del mínimo de ambas propiedades. Para h^E se puede ver de forma muy clara como dicho mínimo se aleja mucho del comportamiento experimental para el menor valor de σ_{ow} , y conforme éste aumenta, el mínimo se va aproximando al comportamiento experimental, hasta llegar a prácticamente su verdadero valor para el valor de σ_{ow} mayor.

En el caso de v^E , el mínimo también se va desplazando conforme aumenta σ_{ow} , acercándose más al valor experimental.

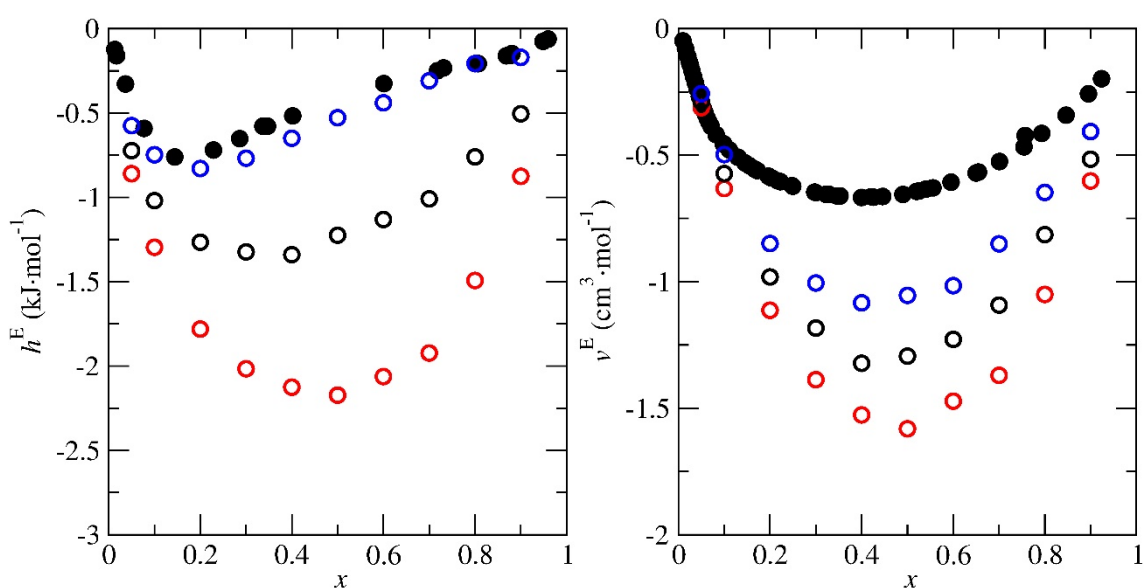


Figura 3.2. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: ϵ_{ow} = 0.742408 kJ·mol⁻¹ y (rojo) σ_{ow} = 0.31221 nm, (negro) σ_{ow} = 0.31421 nm, y (azul) σ_{ow} = 0.31621 nm.

En segundo lugar, se han llevado a cabo simulaciones del sistema {etanol+agua} modificando el parámetro Lennard-Jones de cruce épsilon entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del etanol O en la cantidad ± 0.04 kJ·mol⁻¹. Es decir, como el valor de este parámetro cuando se usa la media geométrica es $\epsilon_{ow} = 0.742408$ kJ·mol⁻¹, se han hecho simulaciones tomando los valores $\epsilon_{ow} = 0.702408$ kJ·mol⁻¹ y $\epsilon_{ow} = 0.782408$ kJ·mol⁻¹. En estas simulaciones, el parámetro sigma entre el oxígeno el agua OW y el oxígeno del etanol O se ha mantenido en el valor dado por la media geométrica que es $\sigma_{ow} = 0.31421$ nm.

Los resultados de h^E y v^E de simulación con los parámetros modificados y no modificados se muestran en la Figura 3.3 comparados con los valores experimentales. Como puede observarse, ambas magnitudes aumentan en la medida que aumenta el parámetro, aunque el aumento es mucho más pronunciado en el caso de la h^E . De nuevo, no parece que variando sólo el parámetro ϵ_{OWO} se puedan describir ambas propiedades. Además, los datos obtenidos se aproximan menos a los experimentales que en el caso anterior, cuando variamos el parámetro σ_{OWO} .

Ahora podemos observar el desplazamiento del mínimo solo para h^E conforme aumenta ϵ_{OWO} , ya que para v^E el mínimo se mantiene a una misma fracción molar ($x=0.5$). Además, para h^E este desplazamiento es menor que en la Figura 3.3, y no se aproxima tanto al valor experimental.

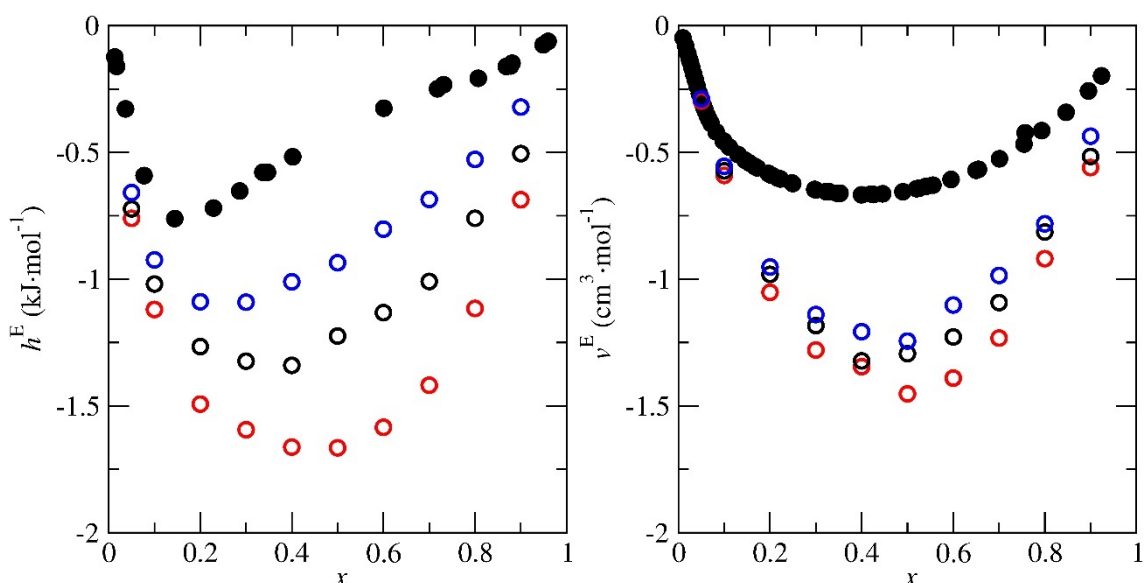


Figura 3.3. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\sigma_{OWO} = 0.31421$ nm y (rojo) $\epsilon_{OWO} = 0.702408$ kJ·mol⁻¹, (negro) $\epsilon_{OWO} = 0.742408$ kJ·mol⁻¹ y (azul) $\epsilon_{OWO} = 0.782408$ kJ·mol⁻¹.

Estos resultados se han utilizado para la descripción de la h^E y v^E mediante una expansión en Taylor de orden uno para ser usada dentro del procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados descrito en la sección 2.4 con el objeto de obtener los valores de ϵ_{OWO} y σ_{OWO} que permitan describir la h^E y v^E experimentales. Los valores obtenidos han sido $\epsilon_{OWO} = 0.660725$ kJ·mol⁻¹ y $\sigma_{OWO} = 0.318315$ nm. La expansión en Taylor nos da unos valores de h^E y v^E para estos parámetros que se muestran en la Figura 3.4. Los resultados de esta

expansión no pueden considerarse como los valores reales para estos parámetros y son solo una aproximación. Los valores reales deben obtenerse por simulación.

En la figura 3.4 se muestran también los valores de simulación. Como puede observarse la predicción de la expansión en Taylor es bastante realista a pesar de que el parámetro ϵ_{OWO} toma un valor fuera del intervalo de variación de parámetros. Los resultados predicen muy bien la h^E pero todavía son demasiado negativos para v^E . En este sentido, se ha decidido volver a iniciar el procedimiento de ajuste usando ahora como parámetros de inicio $\epsilon_{OWO} = 0.660725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{OWO} = 0.318315 \text{ nm}$.

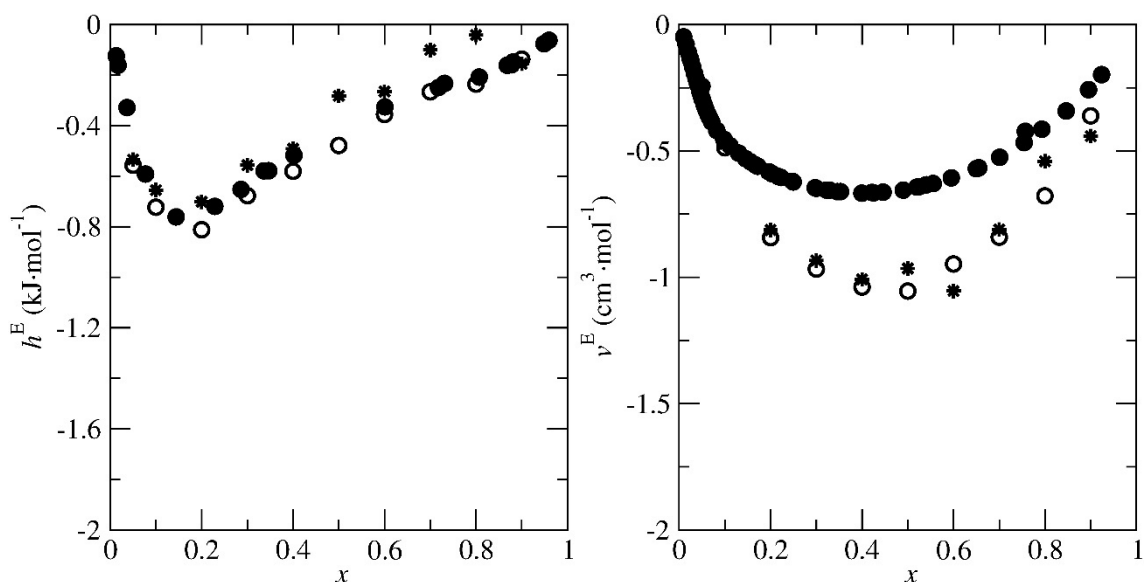


Figura 3.4. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos), resultados del ajuste (estrellas) y de simulación (puntos vacíos) con los parámetros del ajuste 1. Parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{OWO} = 0.660725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{OWO} = 0.318315 \text{ nm}$.

En el siguiente paso se ha variado el parámetro sigma en $\pm 0.002 \text{ nm}$ manteniendo constante el valor de épsilon. Es decir, se han usado los valores $\sigma_{OWO} = 0.316315 \text{ nm}$ y $\sigma_{OWO} = 0.320315 \text{ nm}$ manteniendo el valor de épsilon fijo a $\epsilon_{OWO} = 0.660725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los resultados se muestran en la Figura 3.5 donde se observa que al aumentar σ_{OWO} hasta 0.320315 nm los resultados obtenidos se alejan de los experimentales, respecto a $\sigma_{OWO} = 0.318315 \text{ nm}$, valor del parámetro con el que sí se obtiene una buena predicción de esta propiedad. Sin embargo, para v^E los valores de simulación se acercan más a los experimentales al aumentar sigma, pero no lo suficiente.

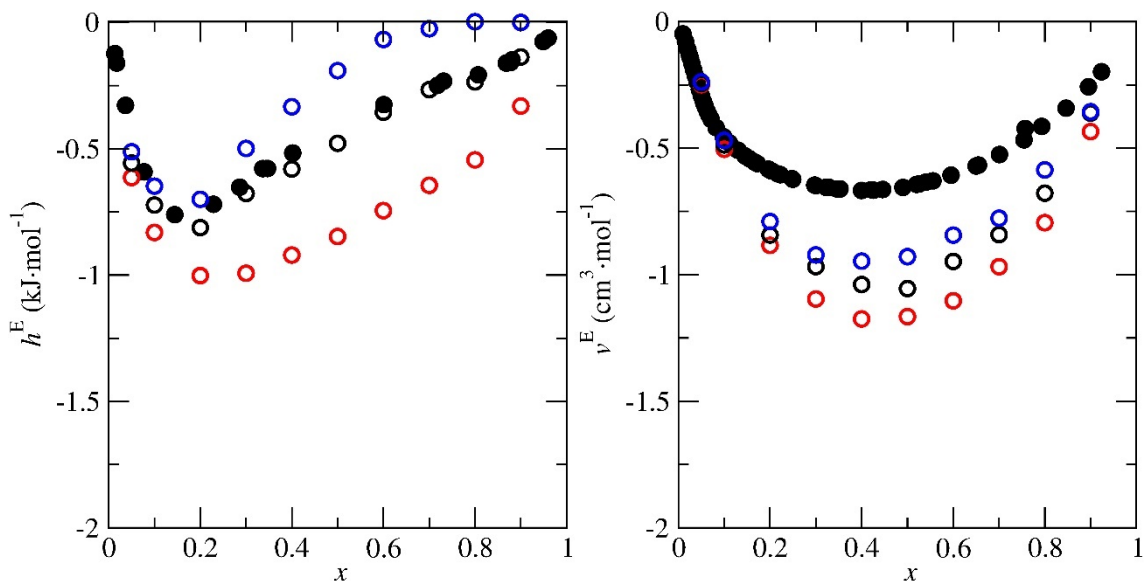


Figura 3.5. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{OWO} = 0.660725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y (rojo) $\sigma_{OWO} = 0.316315 \text{ nm}$, (negro) $\sigma_{OWO} = 0.318315 \text{ nm}$, y (azul) $\sigma_{OWO} = 0.320315 \text{ nm}$.

Después se ha variado el parámetro épsilon en $\pm 0.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ manteniendo constante el valor de sigma. Es decir, se han hecho las simulaciones con los parámetros $\epsilon_{OWO} = 0.620725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\epsilon_{OWO} = 0.700725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ manteniendo fijo el valor de sigma a $\sigma_{OWO} = 0.318315 \text{ nm}$. Los resultados se muestran en la Figura 3.6, en la que se puede observar prácticamente la misma tendencia que en la Figura 3.5.

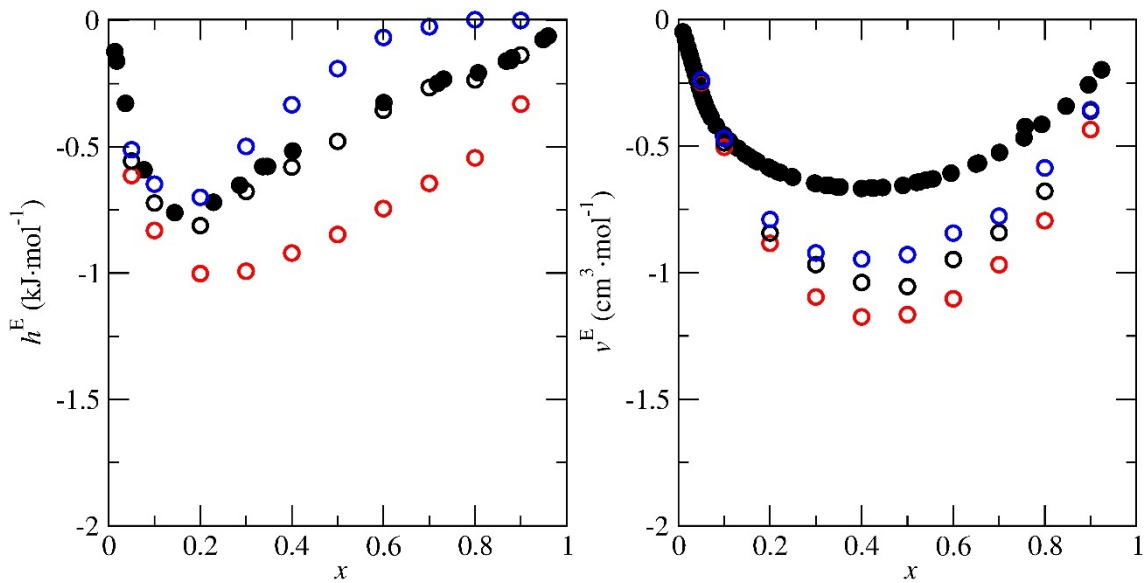


Figura 3.6. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\sigma_{ow} = 0.318315$ nm y (rojo) $\epsilon_{ow} = 0.620725$ kJ·mol⁻¹, (negro) $\epsilon_{ow} = 0.660725$ kJ·mol⁻¹, y (azul) $\epsilon_{ow} = 0.700725$ kJ·mol⁻¹.

El ajuste de los parámetros usando esta información ha dado como resultados los valores finales de $\epsilon_{ow} = 0.608514$ kJ·mol⁻¹ y $\sigma_{ow} = 0.32018$ nm con una predicción de la h^E y v^E mostrada en la Figura 3.7. Como puede observarse la mejora respecto al resultado del ajuste previo es pequeña. En este sentido, se han considerado estos valores como los resultados finales.

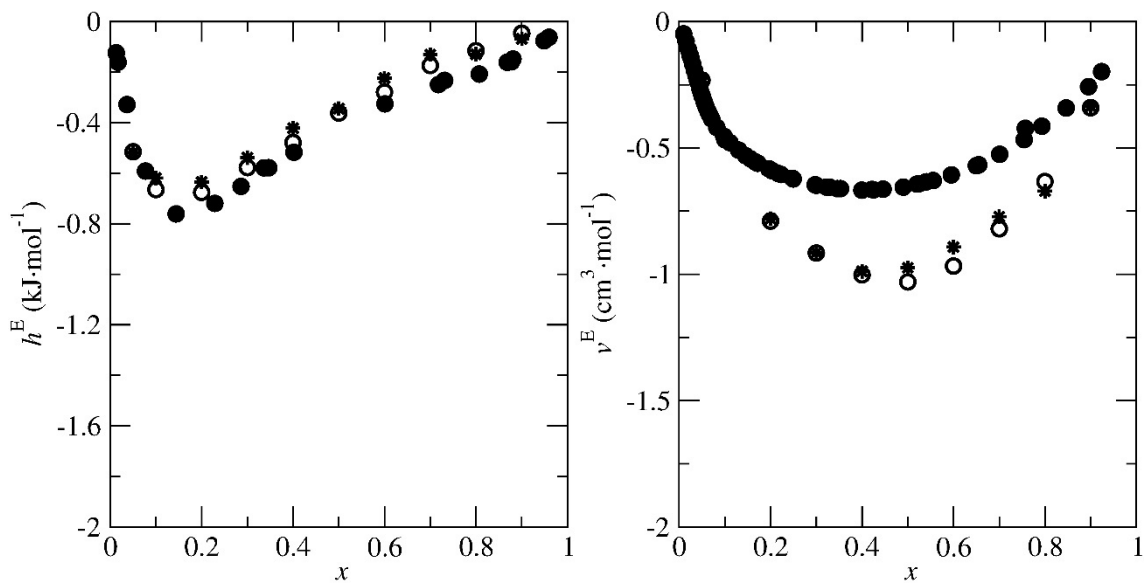


Figura 3.7. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {etanol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados del ajuste (estrellas). Parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{ow} = 0.608514$ kJ·mol⁻¹ y $\sigma_{ow} = 0.32018$ nm.

3.1.2. Determinación de la TMD en el sistema {etanol+agua}

Se han realizado simulaciones en el colectivo NpT de agua pura usando el modelo TIP4P/2005f y de las mezclas con etanol (OPLS-AA) de fracciones molares $x_1 = 0.005$, $x_2 = 0.015$ y $x_3 = 0.025$ a lo largo de la isobara de $p = 1$ bar a las temperaturas $T=250, 260, \dots, 330$ K usando en este caso 2000 moléculas. El modelo de mezcla empleado es el modelo final obtenido en el apartado anterior.

En la Figura 3.8 se muestran los resultados de la densidad representada en función de la temperatura que presenta en ambos casos el usual máximo del agua. Con el objeto de determinar la temperatura del máximo de densidad TMD con precisión, se han ajustado estas densidades a un polinomio de grado 3, a partir del cual, igualando a cero su derivada con respecto a la temperatura se ha estimado la TMD.

En el caso del agua TIP4P/2005f se ha obtenido un valor de 281.5 K mientras que en el caso de etanol los valores son $TMD_1 = 280.7$ K, $TMD_2 = 277.6$ K y $TMD_3 = 272.4$ K para las respectivas fracciones molares simuladas. En la Figura 3.8 se muestran además los valores de la variación de la TMD en la mezcla con respecto al valor del agua pura $\Delta T = TMD(x) - TMD(0)$ comparado con los valores experimentales de Wada y Umeda (4). Como puede observarse, ΔT experimental aumenta con x para valores bajos de x y empieza a decrecer para fracciones molares más altas. En el caso de simulación se observa una disminución de ΔT de una magnitud muy superior al caso experimental.

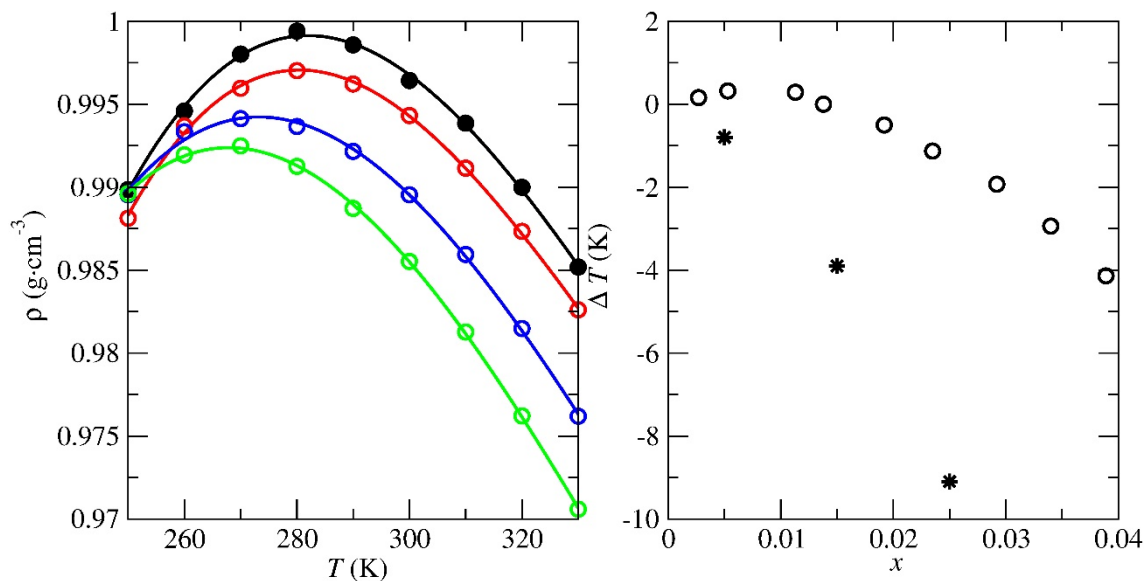


Figura 3.8. (izquierda) Densidad de agua TIP4P/2005f (negro) y las mezclas de fracciones molares de etanol 0.005 (rojo), 0.015 (azul) y 0.025 (verde) modeladas con el modelo de mezcla de este TFM representadas en función de la temperatura T en la isobara de 1 bar. Las líneas son los correspondientes ajustes polinómicos de grado 3. (derecha) Variación de la temperatura del máximo de la densidad ΔT en función de la fracción molar de etanol. Los puntos son datos experimentales y las estrellas resultados de simulación.

3.2. Sistema {propan-1-ol+agua}

3.2.1. Determinación del modelo de mezcla

La entalpía molar de exceso h^E y el volumen molar de exceso v^E a $T = 298.15$ K y $p = 1$ bar del sistema {propan-1-ol+agua} fueron determinados experimentalmente por Lama y Yu (37) y Benson y Kiyohara (38) y sus valores se muestran en la Figura 3.9. Como puede observarse, la h^E tiene forma de S, con valores negativos en el intervalo (0-0.4) y un mínimo en $x = 0.1$ y valores positivos en el intervalo (0.4-1.0) y un máximo $x = 0.7$. El v^E toma valores negativos con un mínimo a $x = 0.4$.

En la Figura 3.9 se muestran también los resultados de simulación usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O; $\sigma_{OWO} = 0.318$ nm y $\epsilon_{OWO} = 0.7424088$ kJ·mol⁻¹. Estos valores no se corresponden con la media geométrica y fueron seleccionados mediante unas pruebas preliminares. Como puede observarse las predicciones son bastante buenas para ambas propiedades. Sin embargo, con el objeto de obtener un ajuste todavía más preciso se ha realizado un procedimiento de ajuste equivalente al caso de etanol.

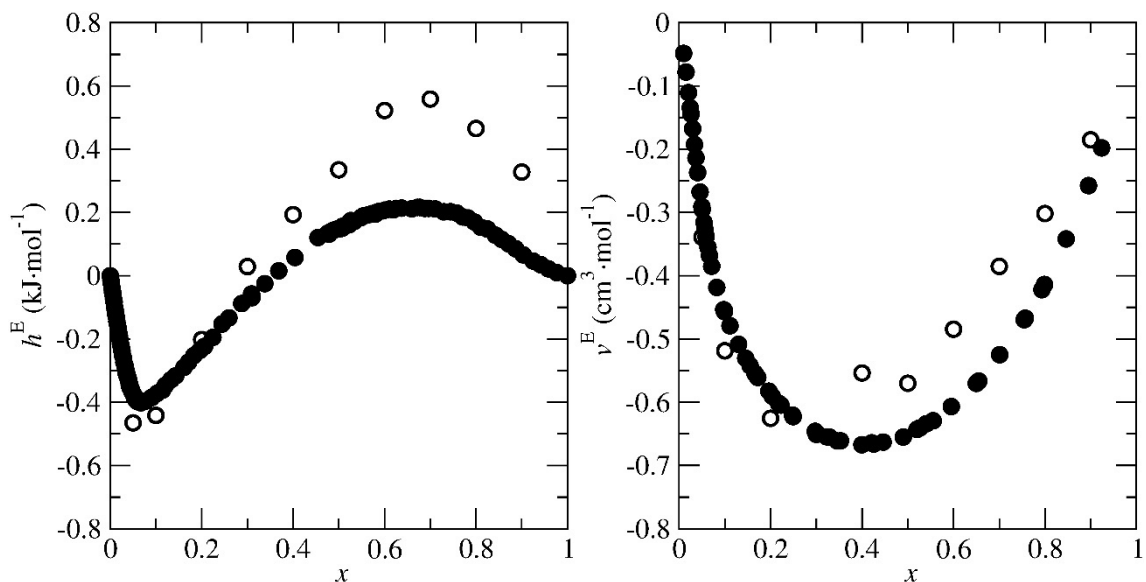


Figura 3.9. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-1-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando los parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O; $\sigma_{OWO} = 0.318$ nm y $\epsilon_{OWO} = 0.7424088$ kJ·mol⁻¹.

En este caso, para la variación de h^E y v^E en función del parámetro sigma, se han hecho simulaciones usando el valor de $\epsilon_{OWO} = 0.7424088 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y los valores de σ_{OWO} seleccionados fueron 0.316, 0.318 y 0.320 nm. Los resultados se muestran en la Figura 3.10 donde se observa que ambas propiedades aumentan con el valor de sigma de la misma forma que pasaba para etanol.

Para esta mezcla, también se observa que el valor del mínimo de h^E está mejor caracterizado para el mayor valor de σ_{OWO} , y además, el mínimo obtenido para los otros dos valores de este parámetro no difiere tanto del experimental como ocurría para la mezcla etanol+agua. Sin embargo, para v^E el mínimo está muy mal caracterizado para los tres valores de este parámetro.

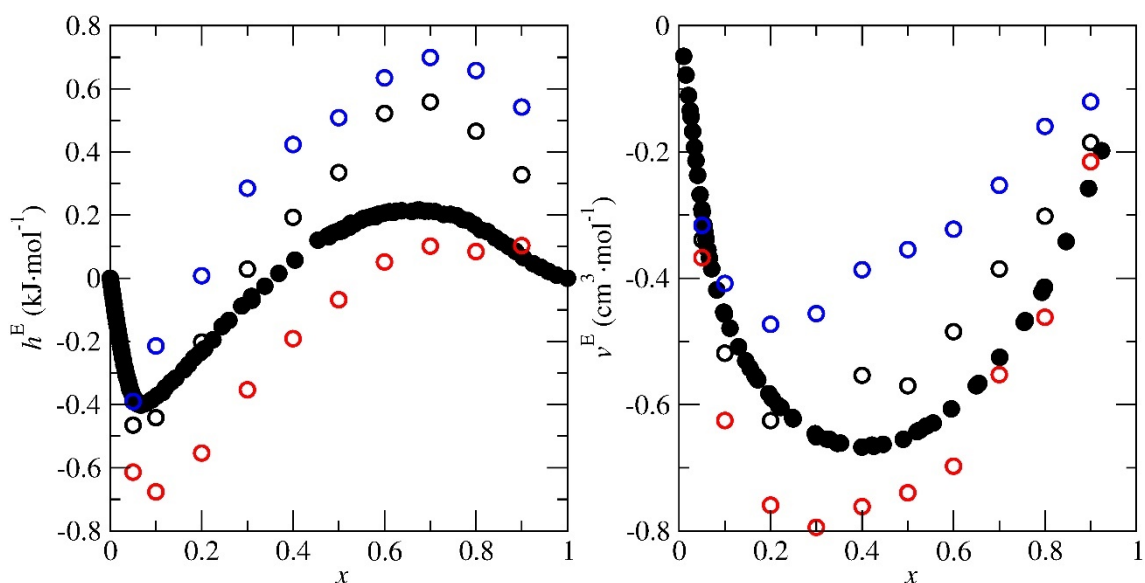


Figura 3.10. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-1-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{OWO} = 0.7424088 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y (rojo) $\sigma_{OWO} = 0.316 \text{ nm}$, (negro) $\sigma_{OWO} = 0.318 \text{ nm}$, y (azul) $\sigma_{OWO} = 0.320 \text{ nm}$.

Para la variación de h^E y v^E en función del parámetro ϵ_{OW} , se han hecho simulaciones usando el valor de $\sigma_{OWO} = 0.318$ nm y los valores de ϵ_{OWO} seleccionados fueron 0.6624088 kJ·mol⁻¹, 0.7024088 kJ·mol⁻¹, 0.7424088 kJ·mol⁻¹ y 0.7824088 kJ·mol⁻¹. Los resultados se muestran en la Figura 3.11 donde se observa que ambas propiedades aumentan con el valor de ϵ_{OWO} .

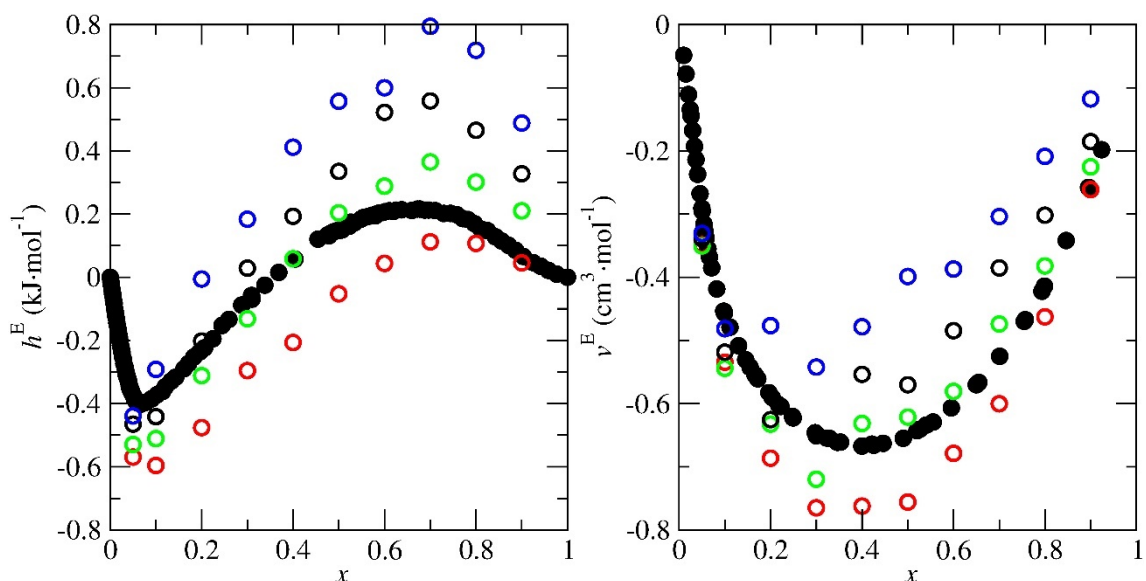


Figura 3.11. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-1-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\sigma_{OWO} = 0.318$ nm y (rojo) $\epsilon_{OWO} = 0.6624088$ kJ·mol⁻¹, (verde) $\epsilon_{OWO} = 0.7024088$ kJ·mol⁻¹, (negro) $\epsilon_{OWO} = 0.7424088$ kJ·mol⁻¹, y (azul) $\epsilon_{OWO} = 0.7824088$ kJ·mol⁻¹.

Esta información ha sido utilizada en el procedimiento de ajuste con el objeto de obtener los valores de σ_{OWO} y de ϵ_{OWO} que dan la mejor predicción de los resultados experimentales. El resultado del ajuste son los valores $\epsilon_{OWO} = 0.5936$ kJ·mol⁻¹ y $\sigma_{OWO} = 0.3212$ nm. Las predicciones de la expansión en Taylor de h^E y v^E para estos parámetros se muestran en la Figura 3.12 comparadas con los valores experimentales y los valores reales obtenidos mediante simulación. Como puede verse existe una muy buena concordancia entre todos estos números y, en consecuencia, los valores obtenidos son los finalmente seleccionados.

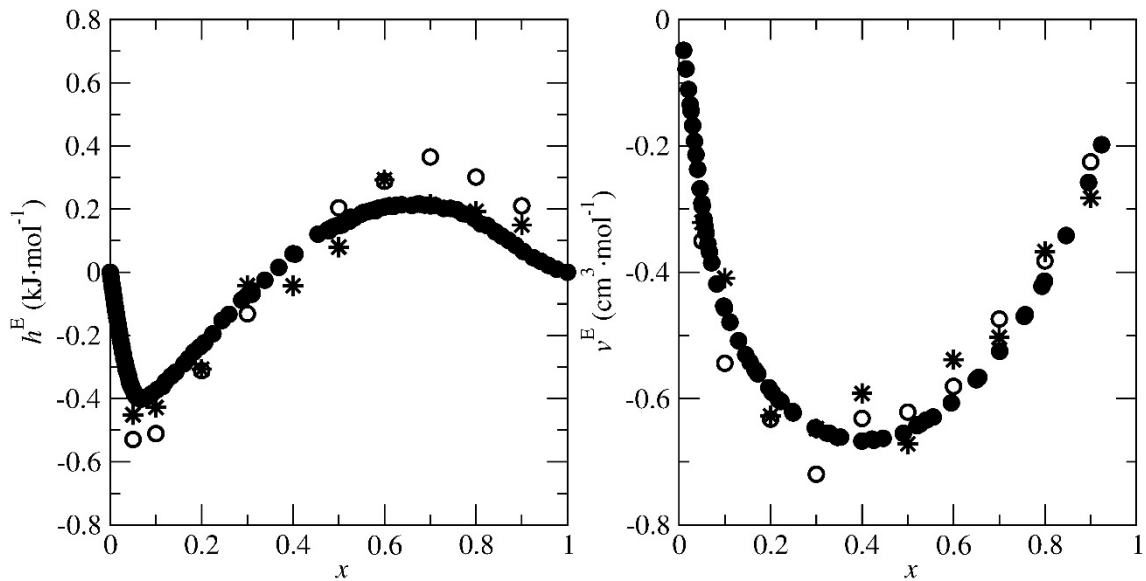


Figura 3.12. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-1-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos), resultados del ajuste (estrellas) y de simulación (puntos vacíos) con los parámetros del ajuste 1. Parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{\text{owo}} = 0.5936 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{\text{owo}} = 0.3212 \text{ nm}$.

3.2.2. Determinación de la TMD en el sistema {propan-1-ol+agua}

Se han realizado simulaciones en el colectivo NpT de las mezclas de agua TIP4P/2005f con propan-1-ol (OPLS-AA) de fracciones molares $x_1 = 0.005$, $x_2 = 0.015$ y $x_3 = 0.025$ a lo largo de la isobara de $p = 1 \text{ bar}$ a las temperaturas $T=250, 260, \dots, 330 \text{ K}$ usando en este caso 2000 moléculas. El modelo de mezcla es el modelo final obtenido en el apartado anterior. En la Figura 3.13 se muestran los resultados de la densidad representada en función de la temperatura comparada con la obtenida para agua pura. Estas densidades fueron ajustadas a un polinomio de grado 3, a partir del cual, igualando a cero su derivada con respecto a la temperatura se ha estimado la TMD.

Como se comentó previamente, en el caso del agua TIP4P/2005f se ha obtenido un valor de 281.5 K. En el caso de propan-1-ol los valores son $TMD_1 = 279.2$ K, $TMD_2 = 273.9$ K y $TMD_3 = 268.1$ K. En la Figura 3.13 se muestran también los valores de la variación de la TMD en la mezcla con respecto al valor del agua pura $\Delta T = TMD(x) - TMD(0)$ comparado con los valores experimentales de Wada y Umeda (4). Como puede observarse, ΔT experimental disminuye muy levemente con x para valores bajos de x y empieza a decrecer de manera más brusca para fracciones molares más altas. En el caso de simulación solo se observa un descenso de ΔT de una magnitud muy superior al caso experimental al igual que el caso de las disoluciones de etanol.

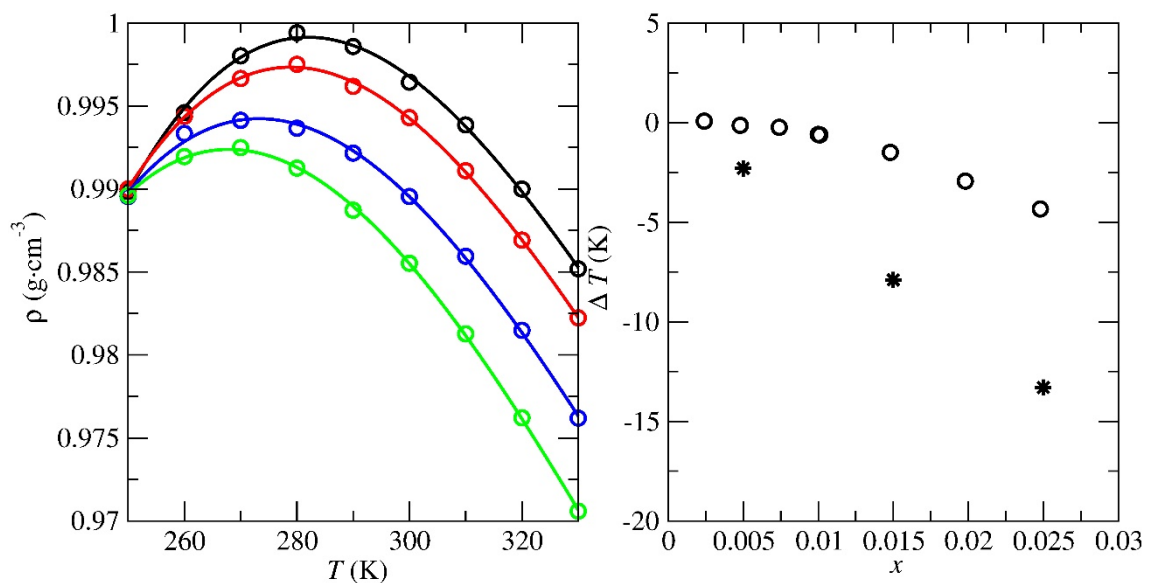


Figura 3.13. (izquierda) Densidad de agua TIP4P/2005f (negro) y las mezclas de fracciones molares de propan-1-ol 0.005 (rojo), 0.015 (azul) y 0.025 (verde) modeladas con el modelo de mezcla de este TFM representadas en función de la temperatura T en la isobara de 1 bar. Las líneas son los correspondientes ajustes polinómicos de grado 3. (derecha) Variación de la temperatura del máximo de la densidad ΔT en función de la fracción molar de propan-1-ol. Los puntos son datos experimentales y las estrellas resultados de simulación.

3.3. Sistema {propan-2-ol+agua}

3.3.1. Determinación del modelo de mezcla

La entalpía molar de exceso h^E y el volumen molar de exceso v^E a $T = 298.15$ K y $p = 1$ bar del sistema {propan-2-ol+agua} fueron determinados experimentalmente por Lama y Yu (37) y Davis y Sil Ham (39) respectivamente, y sus valores se muestran en la Figura 3.14. Como puede observarse, la h^E tiene forma de S, con valores negativos en el intervalo (0-0.5) y un mínimo en $x = 0.1$ y valores positivos en el intervalo (0.5-1.0) y un máximo $x = 0.7$. El v^E toma valores negativos con un mínimo a $x = 0.4$.

En la Figura 3.14 se muestran también los resultados de simulación usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O; $\sigma_{OWO} = 0.314212$ nm y $\epsilon_{OWO} = 0.742409$ kJ·mol⁻¹, que son los valores que se corresponden con la media geométrica. Como puede observarse la predicción de v^E es bastante buena, sin embargo, la de h^E no lo es tanto. Por tanto, con el objetivo de obtener resultados más precisos se ha realizado un procedimiento de ajuste equivalente al caso de etanol y propan-1-ol.

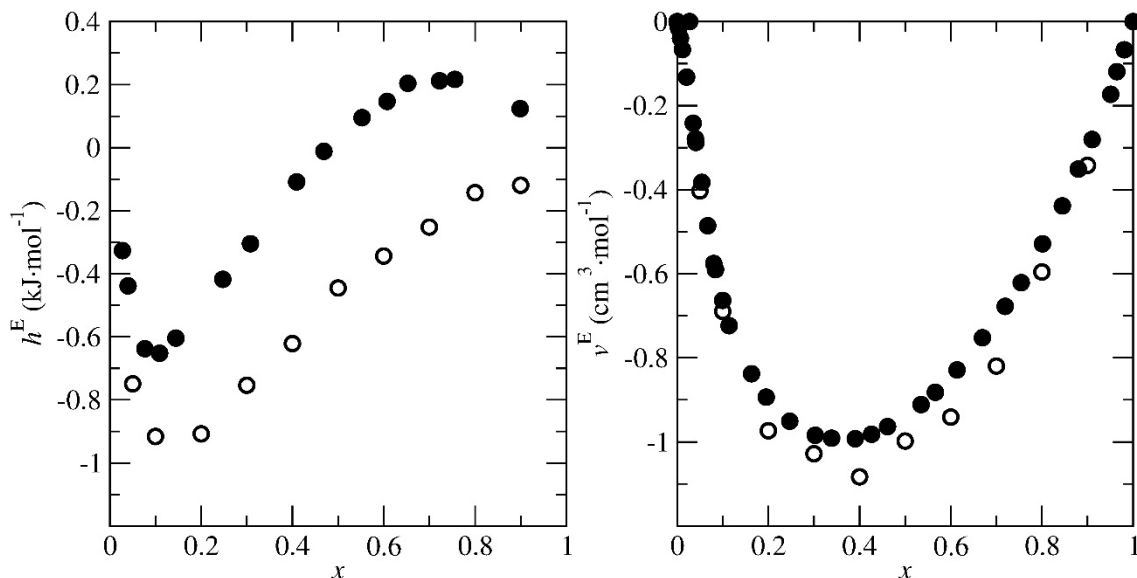


Figura 3.14. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-2-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando la regla geométrica para los parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O; $\sigma_{OWO} = 0.314212$ nm y $\epsilon_{OWO} = 0.742409$ kJ·mol⁻¹.

En este momento, se inicia el procedimiento de ajuste detallado en la sección 2.4. En primer lugar, se han llevado a cabo simulaciones del sistema {propan-2-ol+agua} modificando el parámetro Lennard-Jones de cruce sigma entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del alcohol O en la cantidad ± 0.002 nm. Es decir, como el valor de este parámetro cuando se usa la media geométrica es $\sigma_{OWO} = 0.314212$ nm, se han realizado simulaciones tomando los valores $\sigma_{OWO} = 0.312212$ nm y $\sigma_{OWO} = 0.316212$ nm. En dichas simulaciones el parámetro épsilon entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del propan-2-ol O se ha mantenido en el valor dado por la media geométrica que es $\epsilon_{OWO} = 0.742409$ kJ·mol⁻¹.

Los resultados de h^E y v^E de simulación con los parámetros modificados y no modificados se muestran en la Figura 3.15 comparados con los valores experimentales. Como puede observarse, ambas magnitudes aumentan en la medida que aumenta el parámetro σ_{OWO} . De la figura, sacamos la conclusión que mediante el ajuste de únicamente este parámetro no se pueden describir ambas propiedades simultáneamente, ya que h^E para el valor de σ_{OWO} más alto describe esta propiedad de forma satisfactoria, pero v^E , como pudimos observar en la Figura 3.14, queda descrita casi a la perfección con el valor de sigma intermedio, es decir, el dado por la regla de combinación geométrica.

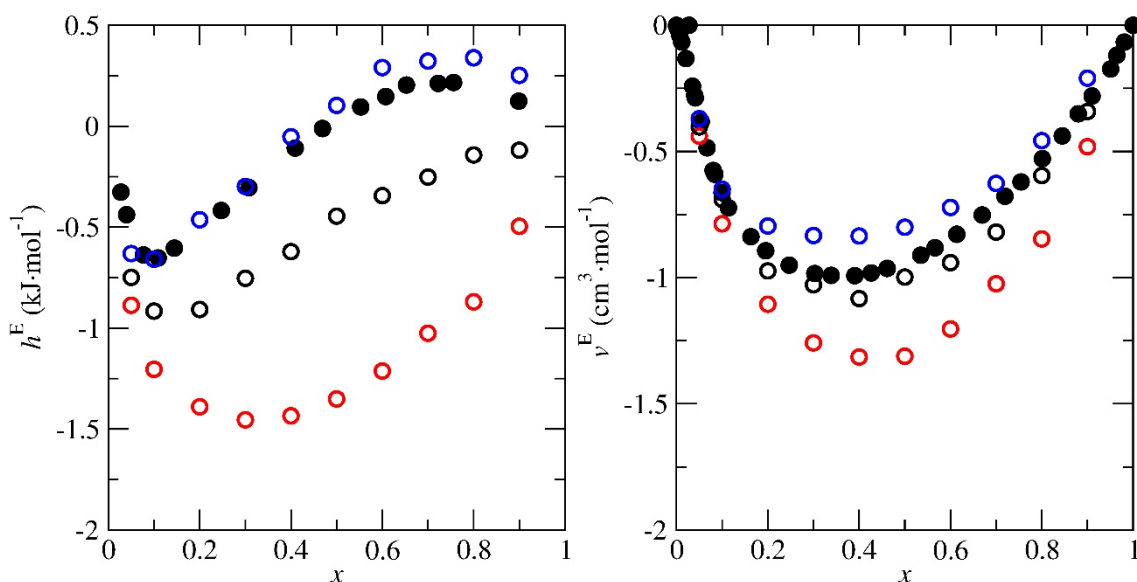


Figura 3.15. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-2-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{OWO} = 0.742409$ kJ·mol⁻¹. y (rojo) $\sigma_{OWO} = 0.312212$ nm, (negro) $\sigma_{OWO} = 0.314212$ nm, (azul) y $\sigma_{OWO} = 0.316212$ nm.

A continuación, se han llevado a cabo simulaciones del sistema {propan-2-ol+agua} modificando el parámetro Lennard-Jones de cruce épsilon entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del propan-2-ol O en la cantidad ± 0.04 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es decir, como el valor de este parámetro cuando se usa la media geométrica es $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.742409$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, se han hecho simulaciones tomando los valores $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.702409$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.782409$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En estas simulaciones, el parámetro sigma entre el oxígeno del agua OW y el oxígeno del etanol O se ha mantenido en el valor dado por la media geométrica que es $\sigma_{\text{OWO}} = 0.314212$ nm.

Los resultados de h^E y v^E de simulación con los parámetros modificados y no modificados se muestran en la Figura 3.16 comparados con los valores experimentales. Como puede observarse, ambas magnitudes aumentan a medida que aumenta épsilon, aunque el aumento es mucho más pronunciado en el caso de la h^E . De nuevo, vemos que variando sólo el parámetro ϵ_{OWO} no se pueden describir ambas propiedades, ya que el mayor valor de épsilon describe muy bien v^E pero aún queda lejos de los valores experimentales de h^E .

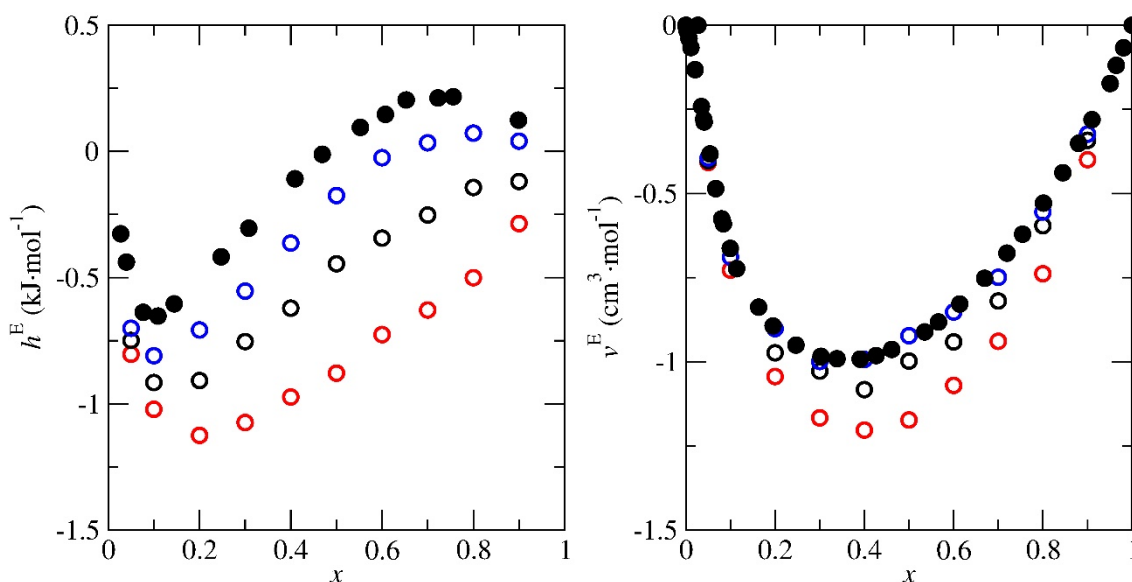


Figura 3.16. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-2-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos) y resultados de simulación (puntos vacíos) usando como parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\sigma_{\text{OWO}} = 0.314212$ nm y (rojo) $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.702409$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (negro) $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.742409$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y (azul) $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.782409$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La información obtenida ha sido utilizada en el procedimiento de ajuste para poder obtener los valores de σ_{OWO} y de ϵ_{OWO} que dan la mejor predicción de los resultados experimentales. El resultado del ajuste son los valores $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.710276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{\text{OWO}} = 0.316018 \text{ nm}$. Las predicciones de la expansión en Taylor para h^E y v^E para dichos parámetros se muestran en la Figura 3.17 comparadas con los valores experimentales y los valores reales obtenidos con la simulación, donde se puede ver que dicha predicción se aproxima de forma muy satisfactoria a los resultados obtenidos mediante simulación y a los experimentales, por lo que escogemos los parámetros descritos como finales.

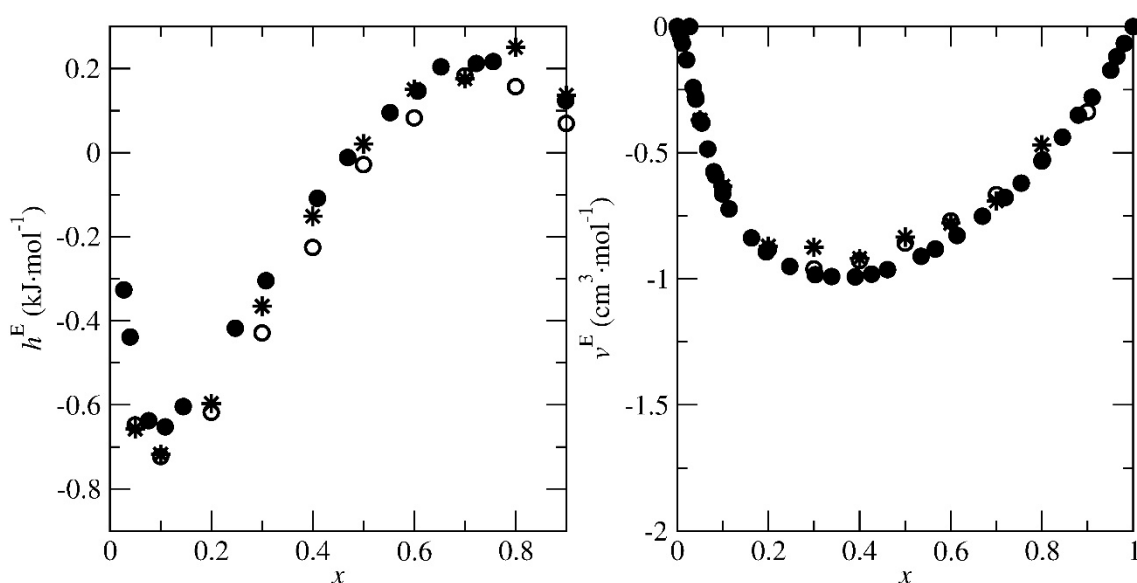


Figura 3.17. Entalpía molar de exceso h^E (izquierda) y volumen molar de exceso v^E (derecha) del sistema {propan-2-ol+agua} representados frente a la fracción molar de alcohol. Datos experimentales (puntos rellenos), resultados del ajuste (estrellas) y de simulación (puntos vacíos) con los parámetros del ajuste 1. Parámetros Lennard-Jones de cruce entre OW y O: $\epsilon_{\text{OWO}} = 0.710276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{\text{OWO}} = 0.316018 \text{ nm}$.

3.3.2. Determinación de la TMD en el sistema {propan-2-ol+agua}

Tras realizar las simulaciones correspondientes en el colectivo NpT (agua pura utilizando el modelo TIP4P/2005f, y sus mezclas con propan-2-ol empleando el campo de fuerzas OPLS-AA, de fracciones molares $x_1=0.005$, $x_2=0.015$ y $x_3=0.025$ a lo largo de la isobara de $p = 1 \text{ bar}$ a las temperaturas $T=250, 260, \dots, 330 \text{ K}$ con 2000 moléculas) haciendo uso del modelo obtenido en el apartado anterior, se han obtenido los resultados que se muestran en la Figura 3.18.

En la figura de la izquierda se han representado las densidades en función de la temperatura, ajustadas a polinomios de grado 3. Derivando éstos e igualando a cero se ha obtenido una estimación de la TMD en cada caso. El valor obtenido para el agua TIP4P/2005f ha sido 281.5 K, como ya se ha comentado en apartados anteriores. Los valores para propan-2-ol son: $TMD_1 = 279.7$ K, $TMD_2 = 274.4$ K y $TMD_3 = 268.7$ K.

En la figura de la derecha se muestran los valores de la variación de la TMD en la mezcla con respecto al valor del agua pura comparado con los valores experimentales de Wada y Umeda (4). Como se puede observar, ΔT experimental aumenta ligeramente para valores bajos de x y empieza a decrecer muy levemente para fracciones molares más altas. En el caso de simulación se observa un descenso de ΔT de una magnitud muy superior al caso experimental, parecido a las disoluciones de propan-1-ol y algo mayor que el caso de las mezclas de etanol.

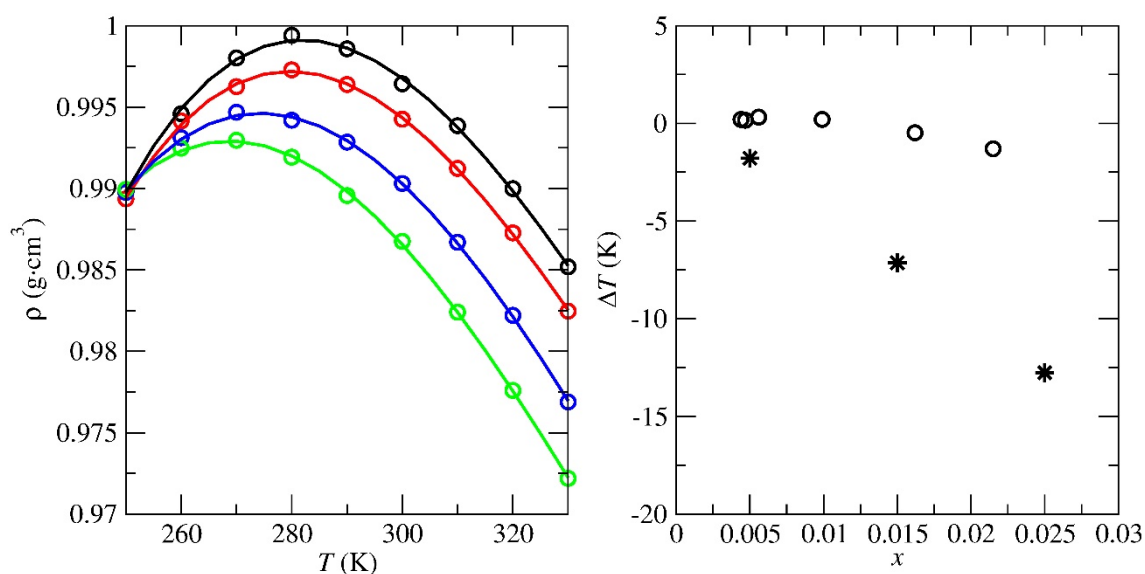


Figura 3.18. (izquierda) Densidad de agua TIP4P/2005f (negro) y las mezclas de fracciones molares de propan-2-ol 0.005 (rojo), 0.015 (azul) y 0.025 (verde) modeladas con el modelo de mezcla de este TFM representadas en función de la temperatura T en la isobara de 1 bar. Las líneas son los correspondientes ajustes polinómicos de grado 3. (derecha) Variación de la temperatura del máximo de la densidad ΔT en función de la fracción molar de propan-2-ol. Los puntos son datos experimentales y las estrellas resultados de simulación.

4. Conclusiones

En este Trabajo Fin de Máster se han desarrollado tres modelos de mezcla para los sistemas {etanol+agua}, {propan-1-ol+agua} y {propan-2-ol+agua}. En los tres casos, para las interacciones entre alcoholes y entre moléculas de agua, se han hecho uso de los modelos de alcoholes propuestos en el campo de fuerzas OPLS-AA y el modelo TIP4P/2005 flexible para el agua. Los parámetros de Lennard-Jones cruzados se han estimado mediante un procedimiento de ajuste de los resultados de simulación a los valores experimentales de la entalpía de exceso h^E y el volumen de exceso v^E a 298.15 K y 1 bar. Todas las simulaciones que se han realizado para el desarrollo de los modelos se han hecho usando 500 moléculas en el colectivo NpT para distintas fracciones molares entre 0 y 1.

En el caso del sistema {etanol+agua}, se usaron como parámetros de Lennard-Jones cruzados de inicio aquellos obtenidos mediante la regla de combinación geométrica. Los resultados de simulación obtenidos diferían en más de un 100% respecto de los experimentales y, por tanto, se hizo necesario llevar a cabo el ajuste de estos parámetros. El procedimiento de ajuste dio como resultado los parámetros de cruce $\epsilon_{OWO} = 0.660725 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{OWO} = 0.318315 \text{ nm}$, con los que se predice muy bien la h^E pero no el v^E . Por tanto, se decidió volver a iniciar el procedimiento de ajuste usando como parámetros de inicio estos últimos. En el segundo intento, se obtuvieron los valores finales de $\epsilon_{OWO} = 0.608514 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{OWO} = 0.32018 \text{ nm}$ con una predicción de la h^E y v^E que ofrecía solo una leve mejora respecto al resultado del ajuste previo. Estos valores se han considerado como los resultados finales.

En el caso de la mezcla {propan-1-ol+agua}, se han usado como parámetros de inicio los valores $\epsilon_{OWO} = 0.7424088 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{OWO} = 0.318 \text{ nm}$ siendo los resultados de la h^E y v^E cercanos a los obtenidos experimentalmente, pero aún sensiblemente mejorables. En este sentido se ha procedido a la estimación de estos valores obteniendo como resultado los valores finales $\epsilon_{OWO} = 0.5936 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{OWO} = 0.3212 \text{ nm}$ que presentan una muy buena concordancia con los experimentales.

En el caso de la mezcla {propan-2-ol+agua} se ha iniciado el procedimiento de ajuste usando los valores determinados mediante la regla de combinación geométrica que daban una muy buena predicción para el v^E pero insatisfactoria para la h^E . Después de la aplicación del procedimiento de ajuste se obtuvieron los valores $\epsilon_{owO} = 0.710276 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\sigma_{owO} = 0.316018 \text{ nm}$ que predicen de manera muy precisa el comportamiento experimental.

Una vez definidos los modelos, se ha estudiado la TMD de dichas mezclas mediante simulaciones en el colectivo NpT para fracciones molares de alcohol 0.000 (agua pura), 0.005, 0.015 y 0.025 usando 2000 moléculas a temperaturas entre 250 y 330 K, a intervalos de 10 K. Para la determinación de la TMD, en primer lugar, se ha determinado la densidad en función de la temperatura y estos resultados se han ajustado a un polinomio de grado 3 en temperatura. A partir de estos polinomios se ha estimado la TMD y se han comparado los valores de la variación de la TMD en la mezcla con respecto al valor del agua pura $\Delta T = \text{TMD}(x) - \text{TMD}(0)$ con los mismos valores obtenidos experimentalmente. Los resultados obtenidos se desvían para los tres sistemas de los resultados experimentales. En ningún caso se predice el aumento de la TMD experimental cuando se disuelven pequeñas cantidades de alcohol. Este resultado concuerda con el obtenido previamente para el sistema {metanol+agua}.

5. Bibliografía

1. **Franks, F.** *Water: a comprehensive treatise. The Physics and Physical Chemistry of Water, Vol 1.* New York-London : Plenum press, 1972.
2. **Washburn, E. W.** *International Critical Tables.* New York : McGraw-Hill Book Co., 1933.
3. *Temperature of maximum density of heavy water solutions.* **Darnell, A. J. and Greyson, J.** 1968, J. Chem. Phys., pp. 72,8,3032-3034.
4. *Effects of nonelectrolytes on the temperature of the maximum density of water. .* **Wada, G. and Umeda, S.** 35, s.l. : Alcohols, Bull. Chem Soc. Jpn., 1962, Vol. I. 646-652.
5. *Effects of nonelectrolytes on the temperature of the maximum density of water.* **Wada , G. and Umeda, S.** 35, s.l. : Alchols, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1962, Vol. I. 646-652.
6. *Maximum density effects in dilute aqueous solutions of alcohols and amines.* **Franks, F. and Watson, B.** 63, s.l. : Trans. Soc. Faraday Trans, 1967. 329-334.
7. *Partial molar volumes and maximum density effects in alcohol-water mixtures.* **Armitage, D. A., et al.** 219, s.l. : Nature, 1968. 718-720.
8. *Temperature of maximum density behaviour of non-electrolytes in water.* **Kaulgud, M. V.** 86, s.l. : J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990. 911-915.
9. *Excess volumes for ethanol+water mixtures at 10-K intervals from 278.15 to 338.15 K.* **Marsh, K. N. and Richards, A. E.** 33, s.l. : Aust. J. Chem., 1980. 2121-2132.
10. *Excess volumes for 2-methyl-2-propanol + water at 5 K intervals from 303.15 to 338.15 K.* **Kim, E. S. and Marsh, K. N.** 33, s.l. : J. Chem. Eng. Data, 1980. 288-292.
11. *Densities and volume properties of (water+tert-butanol) over the temperature range of (274.15 to 348.15) K at pressure of 0.1 MPa.* **Egorov, G. I. and Makarov, D. M.** 43, s.l. : J. Chem. Thermodyn., 2011. 430-441.
12. *Effects of nonpolar solutes on the thermodynamic response functions of aqueous mixtures.* **Chatterjee, S., Ashbaugh, H. S. and Debenedetti, P. G.** 123, s.l. : J. Chem. Phys., 2005. 164503.
13. *Temperature of maximum density and excess properties of short-chain alcohol aqueous solutions: A simplified model simulation study.* **Furlan, A. P., Lomba, E. and Barbosa, M. C.** 146, s.l. : J. Chem. Phys., 2017. 144503.
14. *A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005.* **Abascal, J. L. and Vega, C.** 2005, J. Chem. Phys., pp. 123, 234505.

15. *Temperature of maximum density and excess thermodynamics of aqueous mixtures of methanol.* **González-Salgado, D., et al.** 2016, J. Chem. Phys., pp. 144, 184505, 1-14.
16. *Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols.* **Jorgensen, W. L.** 90, s.l. : J. Phys. Chem., 1986. 1276-1284.
17. *Hydrogen Bonding of Methanol in Supercritical CO₂: Comparison between Spectroscopic Data and Molecular Simulation Results.* **Schnabel, T., et al.** 33, s.l. : J. Phys. Chem., 2007, Vol. 111. 9871-9878.
18. *A new intermolecular potential for simulations of methanol: The OPLS/2016 model.* **González-Salgado, D. and Vega, C.** 145, s.l. : J. Chem. Phys., 2016. 034508.
19. **Atkins, P. and de Paula, J.** *Atkins' Physical Chemistry.* New York : Oxford University Press, 2002.
20. **Lewis, G. and Randall, M.** *Thermodynamics.* New York : Mc Graw-Hill, 1961.
21. **Levine, I. N.** *Physical Chemistry.* New York : Mc. Graw-Hill, 2003.
22. **Ortiz de Zárate, J. M. and Khayet, M.** *La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química. Volumen 3.* Madrid : Real Sociedad Española de Física, 2006.
23. *Studies in Molecular Dynamics. I. General method.* **Wainwright, B. J. Alder y T.E.** 1959, J. Chem. Phys., pp. 31, 459-466.
24. *Correlations in the motion of atoms of liquid argon.* **Rahman, A.** 1964, Phys. Rev., pp. 136, 405-411.
25. **Leach, R.** *Molecular modelling: principles and applications.* London : Prentice Hall, 2001.
26. *Computer experiments on classic fluids I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules.* **Verlet, L.** 1967, Phys. Rev., pp. 159, 98-103.
27. *The potential calculation and some applications.* **Hockney, R. W.** 1970, Meth. Comput. Phys., pp. 9,136-211.
28. *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters.* **Swope, W. C. and Andersen, H. C.** 1982, J. Chem. Phys., pp. 76, 637-649.
29. *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.* **Nosé, S.** 1984, Mol. Phys., pp. 52, 255-268.
30. *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method.* **Parrinello, M. and Rahman, A.** 52, Italia : J. Ap. Phys., 1981. 7182.

31. **Abraham, M., et al.** *GROMACS Reference Manual Version 2018.3*. Sweden : gromacs.org, 2018.
32. *Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids*. **Jorgensen, W. L., Maxwell, D. S. and Tirado-Rives, J.** 1996, *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 118, 11225-11236.
33. **Cuevas, G. and Cortés-Guzmán, F.** *Introducción a la química computacional*. México : Fondo de Cultura Económica, 2003.
34. *Improved simulation of liquid water by molecular dynamics*. **Rahman , A. and Stillinger, F.** 1974, *J. Chem. Phys.*, pp. 60, 1545-1557.
35. *Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective*. **Abascal, J. L. and Vega, C.** 2011, *Phys. Chem.*, pp. 13, 19663.
36. *A flexible model for water based on TIP4P/2005*. **Abascal, J. L. and González, M. A.** Madrid : s.n., 2011, *J. Chem. Phys.*, pp. 135, 224516.
37. *Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohol Solutions*. **Lama, R. F. and Yu, B.** 3, Ottawa : *J. of Chem. and Eng. Data*, 1965, Vol. 10. 216-219.
38. *Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Nonelectrolytes. I. Excess Volumes of Water-n-Alcohol Mixtures at Several Temperatures*. **Benson, G. C. and Kiyohara, O.** 1980, *J. Sol. Chem.*, pp. 791-804.
39. *Analysis and interpretation of excess molar properties of amphiphile+water systems. Part 2. Comparison of the propanol isomers in their aqueous mixtures*. **Davis, M. I. and Sil Ham, E.** 1991, Elsevier, pp. 190, 251-258.