



TÍTULO

MÁXIMO EN DENSIDAD DE DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

AUTORA

Lucía Fernández-Sedano Vázquez

Tutores	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2023
Instituciones	Dra. D ^a . Eva González Noya; Dr. D. Carlos Vega de las Heras Universidad Internacional de Andalucía; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster en Simulación molecular (2021-2022)</i>
©	Lucía Fernández-Sedano Vázquez
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2022



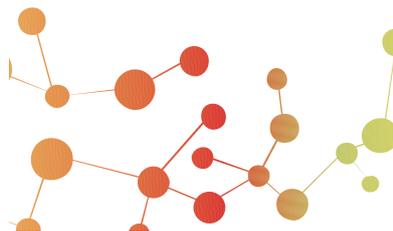
**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



Universidad
de Huelva



Máximo en densidad de disoluciones de electrolitos.

Lucía Fernández-Sedano Vázquez

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

Julio 2022

Directores:

Eva González Noya

Carlos Vega de las Heras

A la memoria de Mari Cruz Moreno Bondi

Mari Cruz fue responsable, junto con el Profesor Guillermo Orellana, del Interdepartamental Group of Optical Chemical Sensors and Applied Photochemistry (GSOLFA), grupo de investigación de Excelencia de la UCM, investigadora principal en numerosos proyectos nacionales, europeos y con Latinoamérica, así como de contratos con empresas y explotación de patentes. Fue autora de unos 200 artículos científicos, diversas monografías científicas y libros docentes. Recibió el premio a Investigadores Noveles de la Sociedad Española de Química Analítica en 1993 y el premio de Investigación en el Área de Química Analítica de la RSEQ en 2010. Fue Editora de la revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, miembro del Advisory Board de ACS Omega, Sensors y del International Board of the Society for Molecular Imprinting. Ejerció de Presidenta de la Sociedad de Espectroscopía Aplicada y en los últimos años, su trabajo en la RSEQ fue crucial para la creación del nuevo grupo especializado de Ciencias y Tecnologías (Bio)analítica.

Una mujer absolutamente admirable, volcada en cuerpo y alma a su trabajo, que destacó por su profesionalidad, su magnífica labor docente y su capacidad de inspirar a todos a su alrededor. Gracias por todo Mari Cruz. Tus alumnos no te olvidamos. Descansa en paz.

Índice de contenidos

Agradecimientos	5
1 Introduction	7
1.1 Supercooled water	9
1.2 Supercooled water solutions	11
1.3 Objectives	11
2 Fundamento teórico	13
2.1 Simulación molecular y termodinámica estadística	13
2.2 Detalles técnicos utilizados en la simulación molecular	15
2.2.1 Condiciones de contorno periódicas	15
2.2.2 Truncamiento del potencial	16
2.2.3 Sumas de Ewald	17
2.3 Dinámica Molecular	18
2.4 Modelos de potencial de agua	20
2.4.1 Modelos rígidos no polarizables de agua	22
2.4.2 Modelos de disoluciones acuosas de electrolitos	25
2.5 Máximo en densidad del agua y de disoluciones de electrolitos	27
3 Metodología	33
3.1 Simulación	33
3.2 Experimento	35
3.2.1 Picnómetro	35
3.2.2 Método Hare and Sorensen	35
4 Resultados y discusión	37
5 Resumen y Conclusiones	53
6 Apéndice	55
7 Bibliografía	63

Summary

In this work we studied the effect of Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} chlorides and sulfates on the temperature of maximum density (TMD) of aqueous solutions at room pressure. Experiments at 1 molal salt concentration were carried out to determine the TMD of the solutions. For density measurements below -15°C , the Sorensen methodology was adopted [1]. We also performed molecular dynamics simulations to estimate the TMD of these solutions at 1 m and 2 m with the Madrid-2019 force field [2], which uses the TIP4P/2005 water model [3] and scaled charges for the ions. Our experiments at room temperature are consistent with those from Laliberte [4] and the prediction of both, the maximum in density and the TMD from simulations is in excellent agreement with our experimental results.

All the salts studied in this work shift the TMD of the solution to lower temperatures and flatten the density profile (when compared to pure water) with increasing salt concentration. The shift in the TMD (ΔTMD) depends strongly on the nature of the electrolyte. Despretz established a linear dependence of ΔTMD with the salt concentration (in molality) as early as 1840 [5, 6]. We hereby confirm that the Despretz law holds for all the solutions with monovalent cations considered here at least up to 2 m, whereas for those with divalent cations, small deviations are observed at this concentration. In order to further explore this shift in the TMD, we have evaluated the contribution of each ion to ΔTMD (from the experimental results), concluding that Na^+ , Ca^{2+} and SO_4^{2-} seem to induce the largest changes among the studied ions. We have proved that these group contributions are able to accurately predict the shift in TMD for 1 m and 1.5 m mixtures.

Finally, the volume of the system has been analyzed for salts with the same anion and different cation. These curves provide an insight into the effect of different ions upon the structure of water. We conclude that, for those ions with a strong coordinated first layer, namely Li^+ and Mg^{2+} (where water is not just coordinating the cation but forming a complex), the remaining water molecules accommodate in an expanded structure resulting from the configurations they adopt to enable hydrogen bonding with the "rigid" water molecules from the first solvation shell. We therefore claim that the TMD of electrolyte solutions entails interesting physics regarding ion-water and water-water interactions and should then be considered as a test property when developing force fields for electrolytes. This matter has been rather unnoticed for almost a century now and we believe it is time to revisit it.

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecerle al “grupo de Madrid” el haberme acogido en su seno con tan buena predisposición: Miguel Camarillo, Samuel Blázquez, Cintia Pulido, Pablo Montero, Joanna Grabowska, Eduardo Sanz, Paco Gámez, Carlos Vega y Eva Noya: sois todos una fuente de inspiración, motivación y sabiduría. He pasado muy buenos momentos estos dos años con vosotros. Una mención especial a mis tutores por sus enseñanzas, sus consejos y su paciencia.

En segundo lugar, quiero agradecerle a la Red de Simulación Molecular sus patentes esfuerzos por hacer más accesible el conocimiento en este ámbito a los estudiantes interesados en ello. Creo que hacéis una labor importante y bonita con la visión a futuro de “crear escuela” de simulación en España. Espero que el proyecto vaya de bien en mejor.

Por último, agradecimientos a Ourense: a Jacobo Troncoso por las medidas experimentales y el tiempo que dedicó a instruirme en tal empresa, a Diego González y Claudio Cerdeiriña por nuestras conversaciones, donde aprendí y aprecié entusiasmada su pasión por la física.

Introduction

*“The last one discovers in composing
a work is what to put first.”*

Pascal

Computer simulations were born within the context of nuclear weapon development during the Second World War. Despite being a tremendously useful discovery, its establishment as an operational tool beyond military purposes was delayed. Before the computational era, the only way of predicting properties of molecular substances was through approximate theories as there were very few systems for which equilibrium properties could be computed exactly [7]. Furthermore, simulation allows us to explore conditions which are experimentally unavailable or of difficult access such as high pressures and temperatures, thus providing the only way at the moment of approaching certain states of matter.

The first computer simulation was carried on by Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller and Teller on 1952 [8]. The Monte Carlo method was proposed, which is still one of the main techniques used in computational simulation. It consists in generating random numbers in order to explore the phase space. Ever since, many sampling methods for Monte Carlo have been developed, being the Metropolis, which uses a Boltzmann distribution, one of the most widespread among the scientific community.

The other popular simulation method is Molecular Dynamics. It was first introduced on 1956 by Alder and Wainwright, who used it to investigate the dynamics of hard spheres [9]. It is a deterministic method which integrates the Newton's equations of motion in order to calculate the forces and trajectories of each molecule within the system. This enables to monitor the temporal development of the system. Hence, it can shed some light on its microstructure (atom scale) as well as allow us to access events which occur within very small timescales (nanoseconds).

On one hand, simulations provide exact results for a certain potential model describing the interaction between molecules. Theories can therefore be tested by comparing the theoretical predictions with the results obtained from simulations using the same force field. On the other hand, force fields

1. Introduction

are checked by comparing with experimental results. Thus, simulation builds a bridge between theory and experiment.

Electrolyte solutions are crucial to understand life itself. They are present in the intra and extra-cellular fluids, thus regulating the electric potential of the cell, which maintains the cell's inner volume constant [10]. Also, some cations act as co-enzymes in very important metabolic processes; therefore, having a force field which thoroughly reproduces the interactions of ions in water solutions might help modelling these complex processes more accurately.

Furthermore, seawater, which is essentially an aqueous electrolyte solution, is integral to life: it forms part of the carbon cycle and influences climate and weather patterns. Seawater properties are very dependant on its salinity and temperature. However, many experimental samples have been collected in the past years and it is estimated that the salinity of a normal open ocean ranges between 33 g and 37 g of salt per kg of seawater, being the ratio of the the masses of different ions mostly constant [11]. This information could help model purification and desalination devices in order to reduce diseases such as diarrhoea and provide potable water for drought areas in the vicinity of oceans [12].

The purpose of this work is to study the properties of ionic solutions at low temperatures (i.e. below the melting point) where the solution is metastable with respect to freezing. In order to do so, we shall use computer simulations. Notice that performing experiments of supercooled ionic solutions is difficult as often (although not always), the system freezes in the middle of the experiments. This usually does not occur in simulations using realistic models. Nevertheless, spontaneous freezing is indeed observed in simulations of simple potential models, as for instance, for the Lennard-Jones potential [13]. The reason is simple: the probability of freezing is proportional to the volume of the system. A macroscopic sample has typically a volume of a few cubic centimeters. However, in simulations, one typically has a volume of a few cubic nanometers, so that the probability of freezing is quite small. Thus, simulations allow to study a system (ionic solutions) under conditions (low temperatures at room pressure) where experiments are difficult (due to the event of freezing). To simulate ionic solutions we shall use the Madrid-2019 model proposed in the group of the Complutense University of Madrid where this project was performed (in coloboration with the Rocasolano Institute of Physical Chemistry, CSIC) [2].

The Madrid 2019 is an extension from a previous model: the Madrid model [14]. Both of them use scaled charges and have been parameterized for the same water model, namely, the TIP4P/2005 [3]. The latter was initially proposed for NaCl, whereas the former is an extension of this model for the cations Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and its sulfates, in which the original parameters of Na^+ and Cl^- were slightly modified to fit the properties of different compositions. The force field is hence, transferable, meaning that the water-ion and ion-ion interactions are fixed regardless of the composition of the system.

The use of scaled charges has been a controversial topic since it was first introduced by Leontyev and Stuchebrukhov [15–17]. Nevertheless, it has been further developed by other groups having shown to provide a better description of numerous properties of electrolyte solutions [14, 18, 19]. Besides, it is often used for performing simulations of ionic liquids and deep eutectic solvents [20, 21]. The justification for this approach is the assumption that certain amount of charge is being transferred from the ions towards the hydration molecules of water. Using scaled charges accounts for the non-polarizability of

the water model. The values given by the model are ± 0.85 for monovalent cations and for consistency, ± 1.7 for divalent cations (in electron units). This choice allows to recover the correct interactions between the ions in the infinite dilution limit as predicted by the Debye-Hückel law [22] when the TIP4P/2005 water model is used. The aspects regarding the use of scaled charges will be further discussed in this work (see *Section 2.4.2*).

It is well known that water is unique when it comes to certain properties such as density, thermal expansion, heat capacity, etc. The wonder surrounding this matter has prevailed since the first observations were made. One of these strange properties was noticed at least 300 years ago: whereas most liquids contract as temperature decreases, liquid water expands when the temperature drops below 4°C . The differences between the behaviour of some properties for water and normal liquids are summarized in *Figure 1.1*.

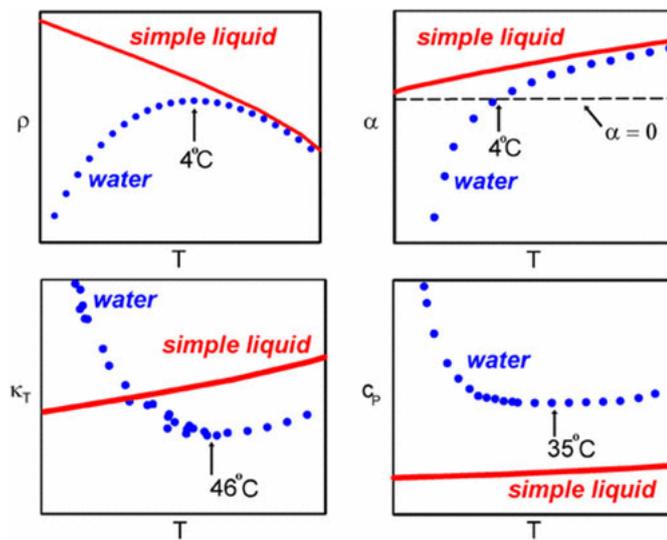


Figura 1.1: Anomalous thermodynamic properties of water compared to simple liquids. Schematic comparison of the isobaric temperature dependence of the density ρ , thermal expansion coefficient α_P , isothermal compressibility κ_T , and isobaric heat capacity, C_P , for water and a simple liquid. (Figure taken from Ref. [23]).

The presence of salts provokes a decrease of the melting point of ice when compared to pure water (freezing point depression), thus broadening the range of temperatures at which the behavior of metastable water can be studied [24]. Also, and more fundamental, salts disrupt the interactions between pure water, hence providing a new scenario for understanding these anomalies.

1.1 Supercooled water

The thermodynamic properties of the solutions will be often studied within the region of supercooled water, as mentioned above. Therefore, it seems pertinent to introduce briefly some peculiarities of supercooled water.

Supercooled water is the region in which liquid water remains liquid below its melting point. Notice that, due to kinetic effects, it is possible to have a sample of water for long times even at temperatures

1. Introduction

below the melting point. Thus, it is possible to determine the properties of a metastable liquid in general and of water in particular. In fact, the lowest temperature at which it has been possible to measure the properties of supercooled water is 230 K (namely, 43 degrees below the melting point) [25]. The anomalies displayed by the density and response functions (related to second derivatives of the free energy) are indeed enhanced within this region (see *Figure 1.1*). This behaviour is consistent with the presence of a second critical point (in addition to the well known vapour-liquid critical point, which in water occurs for a pressure of about 220 bar and a temperature of 640 K). This suggested second critical point occurs between two liquid phases namely, a high density liquid (HDL) and a low density liquid (LDL), and it is denoted as the liquid-liquid critical point (LLCP), first proposed on the basis of computer simulations by Poole, Sciortino, Essmann and Stanley [26]. However, the short timescale in which water can remain metastable (due to nucleation events) at high supercooled conditions makes it experimentally challenging to access, although some promising efforts have been made in order to overcome this problem [25,27].

Notice that other hypotheses have been proposed to explain the origin of the anomalies of water (see Ref. [28] and [29]). However it is clear that the LLCP is becoming the dominant hypothesis to explain water anomalies at low temperatures. Specially since last year, when Debenedetti *et al.* reported in the prestigious journal *Science*, the location of the LLCP for two of the most accurate classical water models (TIP4P/2005 and TIP4P/ICE, both proposed at the Complutense University of Madrid [30]) using histogram reweighting and large-system scattering calculations [31].

Following this hypothesis, a Widom line would emanate from the LLCP as a continuation of a liquid-liquid transition line into the supercritical region [32]. This is defined as the line crossing the maxima of correlation length (the maximum distance for which the fluctuations in two regions of the space of interest are correlated). This means that at the points which define the Widom line, the fluctuations between low- and high-density liquid regions are maximized in their length scale, being their population, on average, similar. Above the critical point both liquid phases merge into a single phase. The Widom line can also be regarded as the line defined by the maxima in the isothermal compressibility (κ_T) along isobars. This makes sense as (κ_T) is related to the volume fluctuations of a sample. According to the latest studies [31], this critical point would be located around 172 K and 1861 bar for the TIP4P/2005 model, being the supercritical region placed below this pressure (and not above as it is in the liquid-vapor critical point). This means that some points of the Widom line are to be found at ambient pressures.

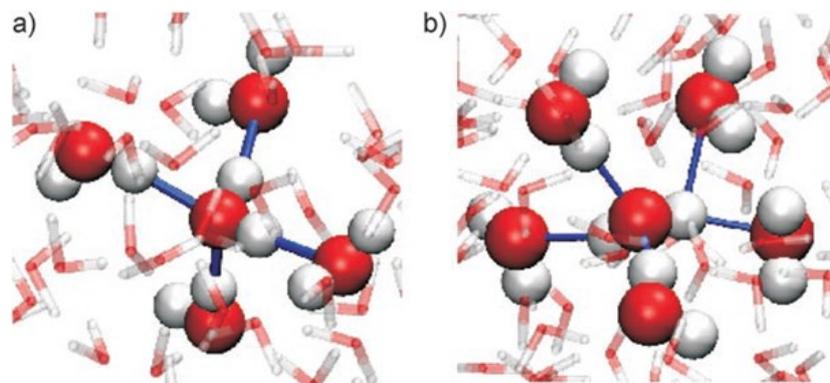


Figura 1.2: Configuraciones representando entornos locales típicos transitorios de una molécula de agua en agua líquida. a) Líquido de baja densidad (LDL). b) Líquido de alta densidad (HDL). (Figura tomada de Ref. [33]).

In water, below 277 K, volume and entropy fluctuations are anticorrelated. That is, when the volume increases, the entropy decreases (as the increase of volume is related to the formation of ice-like regions of LDL, and therefore, to a more ordered system, it provokes a decrease of the entropy [23]).

The LDL exhibits a random tetrahedral network, each water molecule having four nearest neighbours similar to the situation of ice I_h . The HDL would be a distortion of LDL with more than four nearest neighbours in which a bifurcated H bond arrangement would provide a lower energy path for the reorientation of the central molecule (see *Figure 1.2*).

1.2 Supercooled water solutions

Several thermodynamic properties such as the temperature of maximum density (TMD), the diffusion of water or the melting point among others, are known to be sensitive to the presence of electrolytes. Archer and Carter [34] have proved experimentally that NaCl solutions up to 2 m (mol/kg) still present anomalous behaviour for the TMD and the heat capacity, albeit they disappear for higher concentrations. Gallo *et al.* [35] have performed MD simulations for a NaCl 0.67 m and have also reported a behaviour resembling a Widom line and therefore, the possible existence of a second critical point.

In this work, electrolyte solutions of concentrations 1 m and 2 m will be studied using molecular dynamics, not only for NaCl, but for all salts for which potential parameters are available in the Madrid 2019 model. Our goal is to determine whether or not these electrolytes affect the anomalies of water and, if so, to what extent.

1.3 Objectives

- Determine the maximum in density of several chloride and sulfate solutions at 1 m and 2 m (when possible) both, experimentally and by means of simulation.
- Understand the different origin of the shift to lower temperatures produced by the presence of ions for the melting point and the maximum in density of electrolyte solutions.
- Find out if the Madrid-2019 model is able to provide a quantitative description of the density of these solutions at low temperatures.
- Try to understand and compare conceptually the effects of different ions upon the structure of water.
- Learn to what extent do the electrolytes studied in this work affect the density anomaly present in pure water and whether any of the studied solutions shows the behaviour of a simple liquid.

Fundamento teórico

“Yo prefiero creer que, una vez libres de nuestra enraizada predilección por la causalidad absoluta, lograremos superar estas dificultades, y no que, a la inversa, la teoría atómica -casi casualmente diríamos- venga a comprobar el dogma de la causalidad.”

Schrödinger

En este capítulo se van a tratar los principios mecano-estadísticos en los cuales se basa la simulación molecular, así como los aspectos fundamentales de simulación mediante dinámica molecular. Se hará también una breve exposición del modelo de agua y sales utilizado y, por último se ahondará en las propiedades termodinámicas de estudio y en la relación existente entre estas.

2.1 Simulación molecular y termodinámica estadística

La simulación molecular se basa en la suposición de que la mecánica clásica es capaz de describir el movimiento de átomos y moléculas. Un sistema puede encontrarse en diferentes estados, que son los autovectores del Hamiltoniano del sistema. Llamaremos $\Omega(E, V, N)$ de un sistema al número de estados propios con energía E , volumen V y N partículas. La primera aproximación consiste en suponer que un sistema de estas características tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquiera de sus autoestados $\Omega(E)$ [7].

Ahora bien, un sistema puede contener varios subsistemas (como por ejemplo, una disolución o una sustancia pura en contacto con un baño térmico). En tal caso, conviene usar una expresión que permita una medida aditiva de la degeneración del sistema. De esto se sigue el uso convencional del logaritmo natural para referirse a la degeneración. En el caso más sencillo, en el cual un sistema está formado por dos subsistemas:

$$\ln\Omega(E) = \ln\Omega_1(E_1) + \ln\Omega_2(E - E_1) \quad (2.1)$$

Para conocer la distribución más probable de la energía en cada subsistema (sabiendo que la

2. Fundamento teórico

distribución de cualquier estado energético del sistema total es igualmente probable), esta será aquella que maximice la función Ω , tal que:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} \right)_{NVE} = 0 \quad (2.2)$$

$$\beta(E, V, N) \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{NV} \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1 V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2 V_2} \quad (2.4)$$

Por lo tanto, si Ω_1 es más energético que Ω_2 , la energía fluirá del primero al segundo hasta satisfacer la *Ecuación 2.4*. Es decir, β es una variable que describe una condición de equilibrio. La maximización de Ω debe estar relacionada con la entropía, ya que esta por definición es una medida de las posibles configuraciones de un sistema.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.5)$$

Donde k_B no es más que una constante de dimensionalidad que confiere unidades energéticas a la entropía (constante de Boltzmann). Esto es así porque históricamente la temperatura, definida a través de su inverso en la *Ecuación 2.6*, no fue considerada como una magnitud energética.

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{NV} \quad (2.6)$$

Combinando las *Ecuaciones 2.3* y *2.6* se tiene que:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.7)$$

Por otro lado, si Ω_1 se encuentra en un estado energético E_i , la energía del subsistema Ω_2 será necesariamente $E - E_i$ ($\Omega_2(E_2) = \Omega_2(E - E_i)$). La degeneración del subsistema 2 está entonces relacionada con la probabilidad de que el subsistema 1 esté en el estado E_i , esto es:

$$p_i = \frac{\Omega_2(E - E_i)}{\sum_j \Omega_2(E - E_j)} \quad (2.8)$$

Si se hace una expansión de Taylor de $\ln \Omega_2$ alrededor de $E_i = 0$ y de acuerdo con la *Ecuación 2.6* truncando en el primer término se obtiene:

$$\ln \Omega_2(E - E_i) = \ln \Omega_2(E) - \frac{E_i}{k_B T} \quad (2.9)$$

Por último la combinación de las *Ecuaciones 2.8* y *2.9* da lugar a:

$$p_i = \frac{\exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right)} \quad (2.10)$$

Donde el denominador de la *Ecuación 2.10* es la famosa función de partición Q . Hasta aquí, se ha demostrado que la probabilidad de encontrar a un sistema en una configuración energética determinada viene dada por la *Ecuación 2.10*. Ahora bien, una magnitud promedio puede expresarse como:

$$\langle A \rangle = \sum_i a_i p_i \quad (2.11)$$

Este resultado, quizá trivial en apariencia, es tremendamente importante, ya que sienta las bases de la Termodinámica Estadística. Las *Ecuaciones 2.10* y *2.11* implican que, conociendo el Hamiltoniano del

sistema, se va a poder determinar el promedio de la propiedad A. Haciendo una serie de consideraciones, una de las cuales consiste en separar el Hamiltoniano en términos de energía cinética (coordenadas de momento) $K(\mathbf{p}^N)$, y energía potencial (coordenadas espaciales) $U(\mathbf{r}^N)$, se obtiene la función de partición clásica.

$$Q_c = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left[-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) \right) \right] \quad (2.12)$$

donde cada estado cuántico de las N partículas ocupa un volumen h^{3N} y N! tiene en cuenta la indistinguibilidad de las partículas. La integral de la Ecuación 2.12 se conoce como integral configuracional (Z). De manera que para saber el promedio de una propiedad dada:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left[-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N) \right] A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{Z} \quad (2.13)$$

2.2 Detalles técnicos utilizados en la simulación molecular

2.2.1 Condiciones de contorno periódicas

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, para obtener las propiedades promedio del sistema es necesario generar un gran número de microestados. Esto es computacionalmente costoso ya que, y de acuerdo con la mecánica clásica, un sistema de N partículas esféricas tiene 6N grados de libertad (3N de la posición y 3N correspondientes al momento). Es necesario llegados a este punto, recalcar que el espacio del sistema no es un espacio de coordenadas cartesianas, sino el denominado clásicamente, espacio fásico. Esto es, un campo vectorial en cual cada punto del espacio representa las posiciones generalizadas, así como sus momentos conjugados, describiendo un estado físico del sistema. Si hubiera una manera de explorar todo el espacio fásico, la resolución de la integral de la Ecuación 2.12 sería trivial, en tanto en cuanto, podría resolverse numéricamente sumando todos los valores de la exponencial.

Por lo tanto, la materialización de la mecánica estadística a través de la computación, va a necesitar de varias aproximaciones. Con la técnica y tecnología desarrollada hasta la actualidad, es posible simular un sistema del orden de 10^3 - 10^7 partículas, un número muy alejado del número de Avogadro. En un sistema con este número de partículas, una gran parte de ellas se encontrarían en la superficie, por lo que no sirve para simular las propiedades del seno de un sistema (bulk).

De modo que para reproducir el bulk en las simulaciones, se utilizan condiciones de contorno periódicas, que imitan la presencia de un baño infinito que rodea al sistema de N partículas. Este volumen de N partículas se trata como la celda primitiva de una red periódica infinita de celdas idénticas. Ahora cada partícula en la caja interactúa con todas las demás partículas de la red, incluyendo su propia imagen periódica. Esto, plantea un nuevo problema y es que la energía potencial se convierte en una suma infinita en estas condiciones. Para solventarlo, se trunca el potencial de interacciones intermoleculares a una cierta distancia r_c ; es decir, se usa un potencial de interacción de alcance finito.

Por lo general, el potencial elegido en estos casos es el Lennard-Jones (LJ) [36].

$$E_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

Donde ϵ es la profundidad del pozo y σ es el valor de la distancia para la cual el potencial se hace 0. A distancias menores que la del mínimo del potencial predominan las fuerzas repulsivas y por encima de él, las atractivas.

Cuando se realiza una simulación con condiciones de contorno periódicas y una partícula se mueve en la caja original, su imagen periódica en cada una de las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma manera. De esta forma, en el caso de que una molécula salga de la caja central, una de sus imágenes periódicas entra en su lugar por el lado contrario, manteniéndose constante el número de partículas en la caja. Los límites de la caja no tienen ningún sentido físico, siendo el origen de la red arbitrario. Si se cambia este origen, las propiedades del sistema no se ven afectadas. Su utilidad radica exclusivamente en la eliminación de efectos superficiales. La principal limitación de esta técnica es que las fluctuaciones tienen una longitud limitada por la longitud de la caja, lo cual no suele representar un problema a no ser que se esté simulando un sistema cerca de un punto crítico, donde la longitud de correlación diverge.

2.2.2 Truncamiento del potencial

Es conveniente elegir la distancia de truncamiento del potencial r_c de tal modo que se cumpla $r_c < L/2$, tal y como se hizo en la primera simulación llevada a cabo por Metrópolis [8]. Con esta elección, la partícula i solo interactúa con una única réplica de cualquiera de las moléculas j (que no tiene por qué encontrarse en la celda primitiva). A esto se le denomina como criterio de imagen mínima. Por ejemplo, en la *Figura 2.1*, se observa que la imagen periódica más cercana de dos partículas a la partícula i se encuentra en la caja A.

Con esta elección, el número de interacciones del potencial intermolecular que es necesario evaluar es en principio $N(N-1)/2$. Sin embargo, este número puede reducirse aún más, pues cada molécula solo interactuará con aquellas que se encuentren dentro de la esfera de radio r_c . La distancia de corte debe ser suficientemente grande como para asegurar que la perturbación del sistema con esta aproximación sea lo menor posible, y no debe ser tan grande como para implicar un coste computacional demasiado elevado.

En el caso de un sistema tridimensional para un fluido Lennard-Jones suele fijarse $r_c = 2.5 \sigma$, para el cual el potencial decae a un valor de aproximadamente $-\frac{1}{60} \epsilon$. Este valor del radio de corte no es inamovible y se puede modificar hacia valores mayores de σ , especialmente en sistemas cargados, donde las interacciones tienen un mayor alcance o para el estudio de determinadas propiedades que son muy sensibles al valor de r_c . En cualquier caso, el radio de corte del potencial suele ser menor que la mitad de la longitud de la caja tal y como aparece reflejado en *Figura 2.1*, conservando así la convención de imagen mínima. Con estas dos aproximaciones, el número de vecinos de la partícula i disminuye aproximadamente en $\frac{4\pi r_c^3}{3L^3}$. Para reducir el error sistemático que se comete al ignorar las interacciones para $r > r_c$, se puede hacer una corrección añadiendo una contribución al potencial que se obtiene a

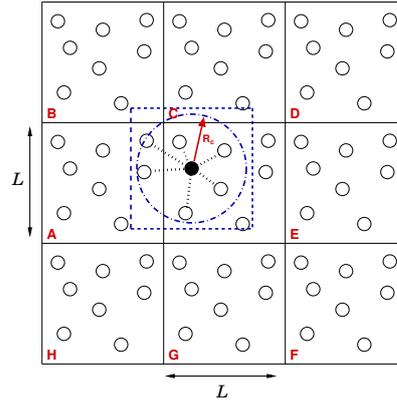


Figura 2.1: Condiciones de contorno periódicas en 2D. La partícula i viene representada en negro, la caja en trazo azul discontinuo indica el criterio de imagen mínima y el círculo, el truncamiento del potencial.

partir de:

$$E^{tail} = \frac{\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2.15)$$

donde el factor $\frac{1}{2}$ evita la duplicación de las fuerzas intermoleculares y se supone que para $r > r_c$ el valor de la función de distribución radial $g(r)$ es uno (esto es, la densidad local a una distancia suficientemente grande de la molécula central es igual a la densidad media del sistema). No obstante, en MD el potencial se trunca y se desplaza de tal manera que se haga 0 en $r = r_c$ para evitar las discontinuidades. Este método requiere la corrección de la energía y la presión del sistema (long-range interactions) [7].

2.2.3 Sumas de Ewald

Puesto que en el presente trabajo se van a simular disoluciones de electrolitos, el potencial electrostático va a ser de gran importancia. Este tipo de interacciones se denominan de largo alcance y tienen un comportamiento coulombico. La aplicación de un truncamiento del potencial para este caso supone un problema, en tanto en cuanto, introduce mucho error en el valor real del potencial (subestima las interacciones) y crea una discontinuidad que no se puede aproximar con un desplazamiento, tal y como se ha hecho con el potencial LJ (ver Sección 2.2.2). En la Figura 2.2 izquierda están representados ambos potenciales en función de la distancia intermolecular, observándose la distinta magnitud del error que supone introducir el “cut-off” para ambos casos.

Para un sistema con cargas, condiciones de contorno periódicas y una caja cúbica, en el cual se supone que las partículas se repelen a distancias lo suficientemente cortas y que el sistema es eléctricamente neutro $\sum_i q_i = 0$, la contribución coulombica al potencial (en unidades gaussianas) es:

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^l q_i \sum_{j,\mathbf{n}} \frac{q_j}{|r_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.16)$$

donde el factor $\frac{1}{2}$ se incluye porque la interacción de la molécula i con la j es la misma que la j con la i y el ' sobre el sumatorio se refiere a que la suma es sobre todas las imágenes periódicas \mathbf{n} y sobre

2. Fundamento teórico

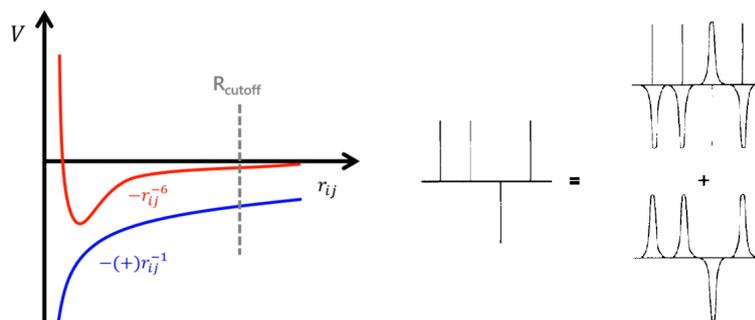


Figura 2.2: Izquierda: Potencial LJ (rojo) y culómbico (azul) en función de la distancia intermolecular. Derecha: Un conjunto de cargas puntuales puede interpretarse como la suma de un conjunto de cargas apantalladas menos el apantallamiento del fondo (imagen tomada de la Referencia [7]).

todas las moléculas j excepto para $j = i$ si $\mathbf{n}=0$.

La Ecuación 2.16 no se puede calcular debido a que su convergencia es condicional. Para solucionarlo, se hace uso de las sumas de Ewald [37], cuyo principio se expone conceptualmente a continuación. Este método consiste en apantallar las cargas puntuales con una distribución de carga difusa de signo opuesto, de forma que para una distancia dada, la contribución electrostática para el átomo i será aquella fracción de q_i que no esté apantallada. Esta función decae rápidamente a 0 con r . Puesto que esta distribución de carga alrededor de las cargas puntuales no es real, debe cancelarse. Esto se hace añadiendo otra distribución de carga de signo opuesto a la primera distribución de carga (esto es, del mismo signo que la carga puntual correspondiente) en el espacio recíproco. En la Figura 2.2 derecha, se observan esquemáticamente las contribuciones al potencial electrostático con las sumas de Ewald.

El funcional elegido normalmente para representar estas distribuciones es una gaussiana, cuya anchura se fija en base a consideraciones de eficiencia computacional. Por cuestiones de practicidad, la interacción del átomo i consigo mismo se computa para trabajar en un espacio periódico con series de Fourier y se resta una vez resueltas las transformadas.

2.3 Dinámica Molecular

La dinámica molecular (MD) se parece conceptualmente a un experimento, en tanto en cuanto, se prepara el sistema, se fijan las condiciones bajo las cuales se va a estudiar el sistema y, por último, se miden sus propiedades obteniéndose un promedio temporal de estas.

En MD se sigue este procedimiento en escala microscópica y se obtienen las propiedades macroscópicas haciendo valores promedios tal y como se indica en la Sección 2.1. Para seguir la evolución del sistema mediante MD, se resuelven las ecuaciones de Newton del movimiento para una configuración inicial determinada. Esta metodología puede resultar chocante; sin embargo, tal y como se menciona al principio del capítulo, la Mecánica Estadística considera todos los autoestados del Hamiltoniano como igualmente probables, por lo que la aplicación de las ecuaciones de Newton, que son, por naturaleza, conservativas de la energía, no involucra ningún contrasentido. De hecho, por lo general es una buena

aproximación a no ser que se traten movimientos translacionales o rotacionales de átomos ligeros (He, H₂), cuyos efectos cuánticos (en lo que a movimiento nuclear se refiere) son importantes, tal y como se discutirá en el apartado de resultados (*Sección 4*).

Otra cuestión que puede suscitar dudas a este respecto es el determinismo introducido en la simulación usando esta metodología. No obstante, esto viene contrarrestado por la ergodicidad del sistema. El principio ergódico establece que el promedio obtenido sobre un colectivo de sistemas es equivalente al obtenido en un único sistema medido durante tiempos largos. Es decir, que un único sistema visita en tiempos largos los mismos estados que obtendríamos en un instante dado en un colectivo de sistemas termodinámicos. Dependiendo del algoritmo que se utilice, el error de integración puede ser tal, que dé lugar a una divergencia exponencial de dos trayectorias cuyas condiciones iniciales sean muy similares (inestabilidad de Lyapunov). No obstante, el objetivo de MD no es conocer la trayectoria verdadera correspondiente a una determinada configuración inicial, sino que las predicciones estadísticas sean adecuadas.

Habitualmente en MD se elige un paso de tiempo del orden de *fs* y normalmente se simula, al menos, varios nanosegundos (aunque en el presente trabajo, cada simulación suele ser de más de 100 ns debido a las fluctuaciones inherentes al cálculo de la densidad en las condiciones termodinámicas consideradas). Esto viene a ejemplificar que el tiempo de simulación es del orden de 10⁶ veces el tiempo de discretización temporal del sistema.

En una simulación, se parte de una configuración inicial determinada y se le asigna a cada partícula un componente de velocidad elegido al azar a partir de una distribución de Boltzmann correspondiente a la temperatura inicial, tras lo cual se desplazan todas las velocidades hasta que el momento total es 0. Por lo tanto, cada molécula está definida por su posición inicial $\vec{r}_i(o)$ y velocidad inicial $\vec{v}_i(o)$, y se deben resolver las ecuaciones de Newton para el movimiento obteniendo así las posiciones $\vec{r}_i(t)$, velocidades $\vec{v}_i(t)$ y aceleraciones $\vec{a}_i(t)$ en sucesivos tiempos.

Las moléculas interaccionan debido a la función potencial $U(\vec{r}^N)$, que para un sistema conservativo viene definido como:

$$\vec{F}_i(t) = m\vec{a}_i(t) = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.17)$$

donde \vec{F}_i es la fuerza actuando sobre la molécula *i* debido a las interacciones con las otras ($N - 1$) moléculas, $\partial/\partial \vec{r}_i$ es el gradiente respecto a las coordenadas de la partícula *i*, y $\vec{r}^N = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$. Una vez calculadas las posiciones y velocidades (momentos), a partir de la *Ecuación 2.17* a diferentes tiempos, las propiedades del sistema pueden ser evaluadas promediando las funciones microscópicas apropiadas.

Las ecuaciones de movimiento de Newton no se pueden resolver analíticamente, pero sí numéricamente. Lo que se hace es ir evaluando la configuración (posición y velocidad) para cada paso de tiempo. Para integrar las ecuaciones de movimiento se utilizan distintos algoritmos. Uno de ellos es el de Verlet, que posee unas particularidades muy útiles para la simulación. Es rápido, requiere de poca memoria, da una conservación energética razonablemente buena para tiempos cortos y presenta desviaciones pequeñas de la energía para tiempos largos. Esto es importante, en tanto en cuanto, siempre que el paso de tiempo sea suficientemente pequeño, se conserva un pseudo-Hamiltoniano (muy cercano al

2. Fundamento teórico

Hamiltoniano verdadero), lo cual a su vez permite mantener constante el volumen del espacio fásico. El algoritmo de Verlet [38] está basado en el desarrollo en serie de Taylor de la forma:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (2.18)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (2.19)$$

Si se suman las dos expresiones se obtiene:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (2.20)$$

La posición de la partícula en el tiempo $t + \delta t$ se puede hallar a partir de su posición actual $r(t)$, de su posición en el paso de tiempo anterior $r(t-\delta t)$ y de la aceleración, que viene dada por la *Ecuación 2.21*.

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2.21)$$

Por último, la velocidad asociada a la molécula i se puede determinar a partir de:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.22)$$

Para realizar simulaciones de dinámica molecular dentro del colectivo canónico (NVT=cte), es necesaria la aplicación de un termostato. Esto es la analogía en simulación de una solución en contacto con un baño térmico. Existe relación entre la energía cinética y la temperatura:

$$E_k = \frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v_\alpha^2 \rangle \quad (2.23)$$

Por lo tanto, $T = \frac{2E_k}{k_B}$, de manera que, controlando la velocidad de las partículas, se va a poder fijar una temperatura en el sistema. Es importante elegir con cuidado el método por el que se impone una cierta temperatura en MD, puesto que, por ejemplo, los métodos de escalado instantáneo, aun cuando mantienen fija la temperatura del sistema, lo hacen de tal manera que el muestreo del espacio fásico no se corresponde exactamente con el del colectivo canónico. En este trabajo, se va a utilizar el termostato de Nosé-Hoover [39, 40], que sí reproduce el comportamiento de un colectivo canónico y está basado en el formalismo del Lagrangiano extendido (velocidades y coordenadas artificiales).

Para el colectivo isotérmico-isobárico NpT , se mantienen constante el número de moléculas N , la presión p y la temperatura T . En este caso, además de incorporar un termostato para controlar la temperatura, es necesario acoplar un barostato para mantener la presión del sistema constante. Para las simulaciones de este trabajo se implementará el barostato Parrinello-Rahman (también basado en mecánica Lagrangiana) [41].

2.4 Modelos de potencial de agua

El objetivo de esta sección es exponer los problemas que supone la modelización del agua y resumir de los modelos más utilizados en simulación. Una vez introducidos, se discutirá brevemente la capacidad

de cada uno para representar fielmente las propiedades del agua.

El comportamiento fascinante del agua está relacionado con la capacidad que tiene para formar una red de enlaces de hidrógeno estructurada y direccional. Las simulaciones computacionales permiten profundizar más en el estudio de esta sustancia a nivel microscópico. A pesar de la aparente simplicidad de la molécula, ningún modelo desarrollado hasta ahora es capaz de describir cuantitativamente todas sus propiedades. Si se pudiera resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta, el problema de la modelización del agua no existiría. No obstante, esto no es posible debido a limitaciones computacionales (solo es posible resolver con rigor la ecuación de Schrödinger para “clusters” de unas 10 moléculas de agua).

Existen diferentes maneras de enfocar la modelización del agua. Estas pueden dividirse en 4 grupos. Los dos primeros resuelven la ecuación de Schrödinger para cada configuración. De ellos, uno trata el movimiento de los núcleos cuánticamente, mientras que el otro describe el movimiento de los núcleos en la superficie de energía potencial (PES) mediante Mecánica Clásica. Los otros dos enfoques, utilizan expresiones sencillas (aquellas que evitan la resolución de la ecuación de Schrödinger y, por lo tanto, que no hacen uso del tratamiento cuántico electrónico) para describir la PES, y optan por resolver el movimiento nuclear o bien cuánticamente, o mediante mecánica clásica. Dichas expresiones pueden tener distinto grado de sofisticación [42]:

- Modelos “Coarse-grained”: No utilizan cargas parciales en la descripción de la PES. El orden tetraédrico suele introducirse mediante potenciales de tres cuerpos.
- Modelos no polarizables. Los parámetros del potencial intermolecular (cargas, momentos dipolares y parámetros del potencial LJ) son fijos y no cambian en función del entorno molecular.
- Modelos polarizables. Las cargas parciales (y/o los momentos dipolares) no son fijos, sino que dependen de las características químicas de los alrededores. La energía se obtiene por un proceso iterativo, ya que debe dejarse que cada molécula desarrolle un dipolo inducido de acuerdo con el campo eléctrico local o bien introducir una transferencia de carga entre átomos vecinos. Es importante resaltar que un modelo polarizable no deja de ser una caricatura de la realidad, puesto que hacen uso de modelos tradicionales de electromagnetismo clásico macroscópico para describir una realidad microscópica, que requiere ineludiblemente la resolución de la ecuación de Schrödinger. En cualquier caso, parece acertado considerar que la molécula de agua es sensible a su entorno y los parámetros de interacción tienen que depender de éste. Esto está presente en los modelos polarizables con el consecuente incremento computacional con respecto a los modelos no polarizables. Los modelos polarizables pueden tener únicamente parámetros ajustados para reproducir propiedades experimentales o poseer un enfoque híbrido, en el cual ciertos parámetros se ajustan a datos experimentales y otros, a datos de ab-initio para la molécula aislada y agregados pequeños de “clusters” de agua [43].

Es interesante mencionar que, en general, la flexibilidad intramolecular (excepto en polímeros) afecta poco a las propiedades termodinámicas [44].

2.4.1 Modelos rígidos no polarizables de agua

Los modelos se enfrentan a dos retos. En primer lugar, el modelo debe representar fielmente un conjunto de propiedades del sistema para un amplio rango de estados termodinámicos. Por otro lado, el coste computacional debe ser asumible. Estos dos aspectos pueden ser difíciles de conciliar.

Los modelos más conocidos de este tipo son el TIP3P, SPC, SPC/E, TIP4P, TIP4P/2005 y TIP5P [30]. Los tres primeros tienen tres sitios de interacción, los dos siguientes cuatro y el último cinco (oxígeno, hidrógenos y uno para cada electrón no enlazante del oxígeno). Los parámetros de cada uno se encuentran recogidos en la *Tabla 2.1*. En la *Figura 2.3* se esquematizan las dos clases de modelos más representativos.

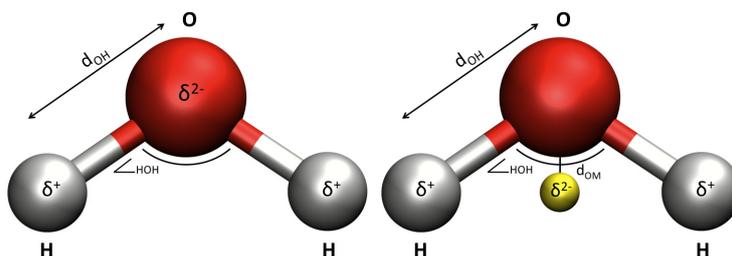


Figura 2.3: Representación esquemática de los modelos SPC's (izquierda) y TIP4P's (derecha). Los oxígenos se representan por esferas rojas y los hidrógenos por esferas grises. En el modelo TIP4P, el centro M se respresenta por una esfera de color amarillo. En ambos casos, las cargas vienen definidas por el símbolo δ .

En los modelos SPC, la carga negativa está localizada sobre el átomo de oxígeno y la positiva repartida entre los dos átomos de hidrógeno. El centro de interacción Lennard-Jones está situado en el átomo de oxígeno. No se emplean los valores experimentales de distancias O-H ni ángulos H-O-H, sino que se toma 1 Å para el enlace O-H y se considera que el ángulo formado por los hidrógenos es de 109.5° .

En los modelos TIP, se emplean los valores experimentales de distancias O-H y ángulos H-O-H. Tienen un único sitio de interacción Lennard-Jones localizado en la posición del átomo de oxígeno. Las dos cargas puntuales positivas están situadas en las posiciones de los hidrógenos.

En el modelo TIP3P, la carga negativa está situada sobre el átomo de oxígeno, en el TIP4P, ésta se encuentra en un punto M, localizado a una distancia d_{OM} del oxígeno en la bisectriz del ángulo H-O-H en dirección a las cargas positivas (ver *Figura 2.3*). En el modelo TIP5P, la carga negativa se divide en dos cargas parciales en las posiciones de los “pares de electrones no enlazantes”. La distancia respecto al oxígeno viene dada por d_{OL} .

Los parámetros de estos modelos se ajustaron para reproducir determinadas propiedades termodinámicas del agua líquida a temperatura ambiente (normalmente, la densidad y la entalpía de vaporización). No obstante, muchos de ellos han sido posteriormente reparametrizados. En el caso del SPC/E [45], se parte de la idea de que si se tiene en cuenta la energía inherente a la polarización en el potencial para evitar una sobre-estimación de los dipolos en la contribución culómbica, se obtiene una mejor descripción global del agua. Esto da lugar a una excesiva energía de vaporización (una de

Tabla 2.1: Parámetros de los potenciales de agua. La distancia entre el oxígeno y los hidrógenos se denota con d_{OH} , el ángulo que forman el oxígeno y los dos hidrógenos se representa como H-O-H, σ es el diámetro molecular, ϵ/k_B es el mínimo de energía de la interacción LJ entre dos oxígenos y q_H es la carga de los protones. d_{OM} es la distancia entre el oxígeno (centro LJ) y el sitio donde se ubica la carga negativa situada para los modelos *TIP4P's* en la bisectriz de la molécula. d_{OL} sólo se define para el modelo *TIP5P* y corresponde a la distancia entre el oxígeno y los pares de electrones no enlazantes donde se sitúa la carga negativa.

Modelo	$d_{OH}(\text{Å})$	H-O-H	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$	$q_H(\text{e})$	$d_{OM}(\text{Å})$	$d_{OL}(\text{Å})$
SPC	1.0	109.47	3.1656	78.20	0.4100	0	-
SPC/E	1.0	109.47	3.1656	78.20	0.4238	0	-
TIP3P	0.9572	104.52	3.1506	76.59	0.4170	0	-
TIP4P	0.9572	104.52	3.1540	78.02	0.5200	0.1500	-
TIP4P/Ew	0.9572	104.52	3.16435	81.9	0.5242	0.1250	-
TIP4P/2005	0.9572	104.52	3.1589	93.20	0.5564	0.1546	-
TIP4P/Ice	0.9572	104.52	3.1668	106.10	0.5897	0.1577	-
TIP5P	0.9572	104.52	3.1200	80.51	0.2410	-	0.70

las propiedades que se suele utilizar para ajustar los parámetros); no obstante la mejora global de este enfoque puede estar relacionada con que, de este modo, se mejora la descripción del gradiente del potencial intermolecular, de manera que la energía (potencial) estaría desplazada por una constante en el espacio fásico. Esto implica que que las configuraciones generadas en la trayectoria mediante MD (o las configuraciones de la cadena de Markov en MC) serían representativas de la trayectoria verdadera del agua (las energía relativas entre configuraciones consecutivas están mejor descritas) [42].

En lo que a coste computacional se refiere, los modelos SPC's y TIP3P (todos ellos modelos de tres centros) requieren la determinación de 9 distancias centro-centro, los TIP4P's requieren 10 (9 distancias carga-carga y la interacción Lennard-Jones) y el modelo TIP5P necesita 17 (16 distancias carga-carga más la interacción Lennard-Jones). Esto, en escala de tiempo de simulación para cada modelo es aproximadamente 9, 10 y 17 respectivamente (aunque algunos códigos no tratan adecuadamente los modelos TIP4P y TIP5P y calculan 16 y 25 distancias para el TIP4P y el TIP5P; no obstante, Gromacs sí es capaz de implementar estos modelos eficientemente).

El modelo TIP4P/2005 surge después de un análisis extenso sobre las propiedades que eran, o no, capaces de reproducir los modelos anteriores (i.e. SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P). El SPC/E y el TIP5P no consiguen reproducir, ni siquiera de manera cualitativa, el diagrama de fases del hielo (la fase estable en el punto de fusión normal es el hielo II, en lugar del hielo hexagonal para ambos modelos). Además, el TIP5P da una mala estimación de la densidad del hielo hexagonal, cuya geometría es similar al orden local de baja densidad del agua (el más estable a bajas temperaturas), por lo que falla en la predicción de propiedades de agua subenfriada. El modelo TIP4P consigue predecir de forma cualitativa el diagrama de fases del agua, dando unos valores razonables de las densidades de los polimorfos de hielo [30].

Estos indicios apuntan a que la geometría del TIP4P puede ser la óptima a la hora de describir el agua, lo cual da pie a Abascal y a Vega a utilizarla de punto de partida para dar lugar al modelo reparametrizado TIP4P/2005, poniendo especial énfasis en captar bien la TMD a presión ambiente (en detrimento de la predicción de la temperatura de fusión, que es demasiado baja, y de la entalpía de vaporización, que es más alta que la experimental) y en conseguir una descripción semi-cuantitativa de la fase sólida. Este modelo ha sido evaluado por varios autores, demostrando proveer una descripción,

2. Fundamento teórico

en conjunto, más cercana a los valores experimentales [30], y siendo, por lo tanto, el más adecuado a la hora de describir la región metaestable del agua, las anomalías y la ecuación de estado del agua subenfriada; si bien, presenta algunas limitaciones relacionadas con los largos tiempos de relajación estructural en las regiones profundamente subenfriadas [46].

El máximo en densidad de disoluciones acuosas se ve desplazado, de manera general, a temperaturas más bajas con respecto al agua pura [47] (excepto en el caso de alcoholes de cadena corta muy diluidos [48]). Por ello, para el estudio de dicha propiedad, conviene utilizar un modelo de agua capaz de reproducir dicho máximo y que sea capaz de proporcionar una buena descripción del agua a bajas temperaturas. Los modelos de agua desarrollados en los años 90 y anteriores, no reproducen la TMD,

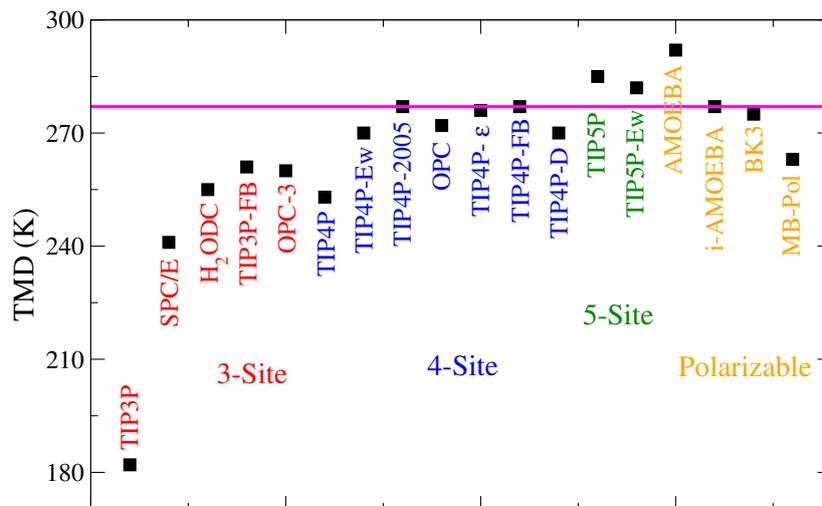


Figura 2.4: TMD de varios modelos de agua agrupados en función de su geometría (dentro de cada grupo, están ordenados cronológicamente). La línea sólida es la temperatura del máximo en densidad experimental [49].

si bien es cierto que los recursos computacionales disponibles en aquel momento hacían muy difícil la evaluación de dicha propiedad. No obstante, en los últimos años, ha ganado relevancia y ha sido utilizada como propiedad objetivo en la parametrización de diversos modelos. En la Fig. 2.4 están representados los valores del máximo en densidad de distintos modelos de agua. Es inmediato ver que la mayoría de ellos subestiman la temperatura del máximo, por lo que, la presencia de solutos conllevaría realizar simulaciones a temperaturas muy bajas, donde la dinámica está impedida.

Además, en el TIP3P, SPC/E y TIP4P, el máximo en densidad aparece muy alejado del experimental (unos 30 K y, en el caso del TIP3P, casi 100 K). Una localización errónea de este máximo provoca fallos en la reproducción de efectos hidrófobos, en la solubilidad y en las funciones respuesta [46, 50].

El SPC/E da buenos resultados en la predicción a altas temperaturas. No obstante, no reproduce bien la temperatura de fusión (T_m) ni el mínimo en compresibilidad. Un aspecto a destacar sobre el TIP5P es que capta relativamente bien tanto la TMD como la T_m . Estas dos propiedades están relacionadas y no pueden parametrizarse simultáneamente [3]. Por esta razón, ha sido muy utilizado en el estudio del comportamiento del agua metaestable. No obstante, este modelo no describe cuantitativamente las anomalías del agua subenfriada [46].

2.4.2 Modelos de disoluciones acuosas de electrolitos

Tradicionalmente, los modelos de electrolitos se han desarrollado para reproducir la densidad y la energía libre de Gibbs de hidratación, sin tener en cuenta la TMD. No obstante, (tal y como se verá en las secciones 2.5 y 4), el máximo en densidad de una disolución está íntimamente relacionado con la estructura microscópica de esta.

Tal y como se comenta brevemente en la *Sección 1*, el modelo Madrid-2019, cuyos parámetros característicos se encuentran recogidos en las *Tablas 2.2 y 2.3*, utiliza cargas escaladas para los iones (± 0.85 para iones monovalentes y ± 1.7 para cationes divalentes y para el ion sulfato en unidades de la carga del electrón e). Esto se hace con el objetivo de que dos iones en disolución con carga $\pm q$ a una cierta distancia r el uno del otro, sientan el mismo potencial que sentirían en una disolución acuosa real. El modelo de agua TIP4P/2005 tiene una constante dieléctrica ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$) de 59 (a T ambiente), mientras que este valor para el agua real es de 78 [3].

Si se expresa la ley de Coulomb para un electrolito 1:1 con cargas unitarias y escaladas:

$$\phi_i = \frac{1}{4\pi} \frac{|q_+q_-|}{\epsilon_r} = \frac{1}{4\pi} \frac{1^2}{78} = \frac{1}{4\pi} \frac{0.85^2}{59} \quad (2.24)$$

De esta manera, el uso de cargas escaladas recupera el valor correcto de la ley límite de Debye-Hückel (para el modelo TIP4P/2005). Además, cálculos de estructura electrónica basados en la Teoría del Funcional de densidad (DFT) para Na^+ y K^+ estiman una carga efectiva de +0.9 para los cationes y una carga efectiva de -0.8 para el cloruro (el agua rodeando a los iones tendría asociado el exceso y/o defecto de carga) [51].

Junto con estos motivos, la justificación más directa del uso de cargas escaladas en modelos no polarizables es que mejora en la descripción cuantitativa y, de manera generalizada, con respecto a los modelos que utilizan cargas unitarias. [52]. Además, el modelo Madrid-2019 también proporciona mejores valores para la densidad de disoluciones acuosas de NaCl que el modelo de cargas escaladas propuesto por Kann y Skinner [2].

De entre los modelos de electrolitos, los más destacados en la literatura y que utilizan cargas unitarias para los iones son el Smith-Dang (SD) [13] para NaCl y el Joung-Cheatham (JC) [53] para haluros alcalinos, ambos parametrizados para el SPC/E (aunque el JC se ha ajustado también para el TIP4P/Ew y para el TIP3P). La solubilidad del NaCl para estos modelos es de 0.7 m y 3.7 m respectivamente. El JC-TIP4P/2005 da un valor de 3.5 m. Todos estos valores están muy lejos de describir la solubilidad experimental del NaCl (6.14 m). Sin embargo, el modelo Madrid (arquetipo del Madrid-2019), da un valor de 5.72 m para la solubilidad del cloruro de sodio [14].

La precipitación espontánea es un proceso activado, por lo que, en ausencia de un agente nucleante, no tiene lugar hasta valores de 4 o 5 veces superiores al límite de solubilidad. No obstante, en el caso del modelo SD (y debido a su baja solubilidad), puede llegar a observarse precipitación en las simulaciones a concentraciones relativamente bajas de esta sal. Es importante proporcionar un buen valor de la solubilidad debido a que una subestimación importante de esta propiedad crea agregados

2. Fundamento teórico

iónicos que afectan significativamente a la selectividad en sistemas biomoleculares [2].

Tabla 2.2: Lennard-Jones σ_{ij} (nm) para el modelo Madrid 2019. Se ha utilizado la regla combinatoria de Lorentz-Berthelot (LB): $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$; $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$. Los signos + indican que se ha comprobado que el resultado de la regla de Lorentz-Berthelot es satisfactoria para mezclas ternarias [2].

	Li	Na	K	Mg	Ca	Cl	O _w	S	O _s
Li	0.143970	LB(+)	LB	LB	LB	0.270000	0.212000	LB(+)	0.284485
Na		0.221737	LB(+)	LB(+)	LB(+)	0.300512	0.260838	LB(+)	LB(+)
K			0.230140	LB	LB	0.339700	0.289040	LB(+)	0.320000
Mg				0.116290	LB	0.300000	0.181000	LB(+)	0.240645
Ca					0.266560	0.315000	0.240000	LB	LB
Cl						0.469906	0.423867	LB(+)	LB(+)
O _s							0.315890	LB(+)	0.340445
S								0.355000	LB
O _S									0.365000

Tabla 2.3: Parámetros Lennard-Jones ϵ_{ij} (kJ/mol) para el modelo Madrid 2019. LB es el la regla combinatoria Lorentz-Berthelot [2].

	Li	Na	K	Mg	Ca	Cl	O _w	S	O _s
Li	0.435090	LB(+)	LB	LB	LB	1.282944	0.700650	LB(+)	0.803609
Na		1.472356	LB(+)	LB(+)	LB(+)	1.438894	0.793388	LB(+)	LB(+)
K			1.985740	LB	LB	1.400000	1.400430	LB(+)	1.289519
Mg				3.651900	LB	3.000000	12.000000	LB(+)	2.748743
Ca					0.507200	1.000000	7.250000	LB	LB
Cl						0.076923	0.061983	LB(+)	LB(+)
O _s							0.774908	LB(+)	0.629000
S								1.046700	LB
O _S									0.837400

¿Por qué entonces los modelos no utilizan la solubilidad como una “propiedad objetivo” en la parametrización? Desgraciadamente, la evaluación de la solubilidad de un modelo no es trivial, ya que implica conocer el potencial químico de la sal en disolución y en el sólido. Existen varios procedimientos indirectos que permiten determinarla (coexistencia directa y ruta de potencial químico). En el caso del modelo Madrid, cabe destacar que el uso de cargas escaladas no permite obtener el valor absoluto del potencial químico del NaCl, si bien un simple desplazamiento de -184.5 kJ/mol en el potencial químico en disolución ajusta el comportamiento experimental hasta el límite de solubilidad [14]. Realmente, esta idea está muy relacionada con la que tiene Berendsen cuando propone el modelo SPC/E y que se ha desarrollado anteriormente (ver *Sección 2.4.1*). De nuevo, esta mejora se hace a expensas de empeorar la descripción de la energía y del sólido (y el fundido de la sal).

El modelo Madrid-2019, no solo consigue reproducir casi cuantitativamente la solubilidad del NaCl y KCl [54] (las solubilidades para el resto de sales no se ha determinado aún de manera directa), sino que además, consigue valores más cercanos a los experimentales para muchas propiedades de las disoluciones que los modelos SD, JC y JC-TIP4P/2005 (Joung-Cheatham-TIP4P/2005). En concreto,

las propiedades en las que el modelo Madrid-2019 supera a estos modelos son: la densidad, la autodifusión de los iones, la autodifusión y viscosidad del agua, los coeficientes de actividad iónica (y por lo tanto también la actividad del agua), entre otras [2]. Además el hecho de utilizar el mismo modelo de agua para comparar los modelos de electrolitos, implica que se están evaluando directamente las interacciones agua-ion e ion-ion.

Por último, aclarar que el “dogma” aparente de que las cargas utilizadas para la descripción de la PES deben usarse necesariamente para describir la superficie de momento dipolar (DMS) no tiene un sustento teórico. Se trata de dos superficies diferentes que, a pesar de ser ambas dependientes de las coordenadas del sistema (\mathbf{R}^{3N}), no hay ningún motivo por el cual deban ser ajustadas con los mismos parámetros [42].

2.5 Máximo en densidad del agua y de disoluciones de electrolitos

Por dar un poco de contexto histórico, el interés en el estudio del efecto de solutos en disolución comienza en torno a mediados del siglo XVIII con Bernoulli y, unos años más tarde, con Richard Watson (Cambridge), quien fue el primero en realizar experimentos del punto de congelación de disoluciones salinas, descubriendo una ley de proporcionalidad entre la cantidad de sal añadida y la temperatura de congelación (para las sales y las concentraciones estudiadas entonces). Hacia finales de siglo, ya había sospechas sobre una anomalía en el volumen del agua en la zona comprendida entre 0 y 4 °C, pero no fue hasta 1805 cuando T. H. Hope confirmó este comportamiento [55]. Esto acrecentó el interés sobre las propiedades termodinámicas del agua, que rápidamente se extendió al estudio de disoluciones. Es importante tener en cuenta que, en este momento, aún no se conocía la teoría de disociación de electrolitos; no obstante, ya había una clasificación general de los solutos entre electrolitos y no electrolitos. Dichas disoluciones tenían un comportamiento marcadamente diferente en cuanto al punto de congelación y a propiedades volumétricas. Estos estudios fueron continuados por C. M. Despretz [5, 6], que después de medir el máximo en densidad del agua corroborando el experimento de Hope, comprobó que todas las disoluciones de electrolitos conservaban dicho máximo en densidad (en el rango de concentraciones estudiado) y que la temperatura a la cual aparecía (siempre menor que la del agua), era una función de la composición. Además, este desplazamiento a temperaturas más bajas con la adición de sal era siempre mayor que el descenso en los correspondientes puntos de congelación y, en ambas situaciones, existían relaciones proporcionales entre la concentración y la bajada de temperatura.

$$\begin{aligned}\Delta TMD &= K \cdot c \\ \Delta T_f &= K_f \cdot c\end{aligned}\tag{2.25}$$

Donde T_f es la temperatura de congelación de la disolución y c es la concentración (dependiendo de las unidades en las que se exprese la concentración, K toma un valor u otro). La primera expresión de la Eq. 2.25 se conoce como ley de Despretz y la de más abajo, fue la observación de Watson.

Los experimentos de Despretz llamaron la atención de Coppet años más tarde, quien se había dedicado al estudio del punto de congelación de disoluciones de sales e hidratos. Coppet, quiso establecer una relación entre estos dos descensos en la temperatura, lo que le llevó a continuar la

2. Fundamento teórico

labor de Despretz midiendo máximos en densidad de disoluciones de electrolitos [56]. No obstante, estos esfuerzos fueron en vano, ya que ambas propiedades tienen orígenes diferentes, tal y como se desarrollará a continuación. Por alguna razón, después de este trabajo pionero de Despretz y Coppet, con alguna excepción [57], el súbito interés que había suscitado el máximo en densidad de disoluciones de electrolitos a mediados del siglo XIX, desapareció repentinamente, mientras que la investigación en lo relativo a los puntos de congelación de estas experimentaría un auge en los años venideros. Otro hecho histórico llamativo sobre la TMD de electrolitos es que, a pesar de que hace 50 años comenzaron a publicarse numerosos estudios sobre la TMD de alcoholes y algunos compuestos orgánicos [58–61], los electrolitos siguieron pasando desapercibidos durante esta época, siendo muy escasos los artículos que trataron este tema [62, 63].

En este punto se debe aclarar que, en el momento en el que Despretz y Coppet hacen sus experimentos, se están midiendo disoluciones relativamente diluidas (aunque no a dilución infinita) y el trabajo de Raoult, Henry y Van't Hoff todavía no había sido desarrollado. El comportamiento de la actividad con la concentración (a partir de determinado valor) es compleja y depende específicamente de la sal. Aún no hay un modelo teórico capaz de explicar estas características, si bien es cierto que posteriormente se han hecho esfuerzos por incluir asociaciones iónicas e interacciones con el disolvente, además de para extender la ley límite de Debye-Hückel a concentraciones más altas [64].

A continuación se presentan algunos detalles para aclarar el origen del descenso crioscópico (bajada del punto de congelación de una disolución) y del máximo en densidad.

En el punto de congelación, el potencial químico de la fase líquida es igual que el de la fase sólida. El potencial químico del agua en una disolución puede expresarse como:

$$\mu_{wat}^{solution}(T) = \mu_{wat}^0(T) + RT \ln a_{wat} = \mu_{wat}^0(T) + RT \ln(\gamma_{wat} x_{wat}) \quad (2.26)$$

Donde γ_{wat} es el coeficiente de actividad del agua y x_{wat} , la fracción molar de agua (teniendo en cuenta el número moles de cada ion en el cálculo). Puesto que la solubilidad de las sales en hielo es muy pequeña, se puede aproximar el potencial químico del hielo de una disolución como el del hielo puro. Si la mezcla es ideal, se llega a la siguiente expresión para la variación de potencial químico, que se cumple a la temperatura de congelación de la disolución (T_f), donde el potencial químico del agua en ambas fases es idéntico:

$$\Delta G_m^0(T_f) = \Delta \mu^0(T_f) = \mu_{ice}^0(T_f) - \mu_{wat}^0(T_f) = RT_f \ln(x_{wat}) \quad (2.27)$$

Donde G_m es la energía molar de Gibbs. Por otro lado:

$$\begin{aligned} G &= VdP - SdT \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G - H}{T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{R}(\Delta G_m^0/T)\right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \mu^0}{RT}\right) = -\frac{\Delta H_m^0}{T^2} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Que, de manera general, sería:

$$\frac{\Delta\mu^0}{RT_f} = \int_{T_f^0}^{T_f} \frac{H_{m,wat}^0(T') - H_{m,ice}^0(T')}{RT'^2} dT' \quad (2.29)$$

Donde T_f^0 es la temperatura de congelación del agua pura, T_f es la temperatura de congelación de la disolución, H_m indica la entalpía molar y T' es una variable muda de integración. Hasta aquí, la expresión 2.29 es exacta obviando el hecho de que se considera que el potencial químico del hielo es idéntico al del hielo puro. Para llegar a la expresión de Van't Hoff hay que hacer dos aproximaciones a partir de aquí:

- 1) Que la entalpía molar es independiente de la temperatura en el intervalo $T_f - T_f^0$.
- 2) Para disoluciones diluidas ($x_{wat} \rightarrow 1$) y, por lo tanto, $\ln(1-x_{ions}) \approx -x_{ions}$.

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta H_{m,f}^0} \ln(1-x_{ions}) \approx - \left(\frac{R(T_f^0)^2 M_w \nu}{\Delta H_{m,f}^0} \right) m \quad (2.30)$$

Donde $\Delta T_f = T_f - T_f^0$, que es una magnitud negativa, $\Delta H_{m,f}^0 = H_{m,wat}^0(T = T_f^0) - H_{m,ice}^0(T = T_f^0)$ es la diferencia de entalpía molar para el agua pura que es positiva, $x_{ions} \approx n_{ions}/n_{wat}$ para $x_{ions} \rightarrow 0$, ν son los iones en los que se disocia cada mol de sal, $m = \frac{n_{salt}}{n_{wat} M_w}$, $n_{ions} = n_{salt} \nu$ y $M_w = 0.018015$ kg mol⁻¹.

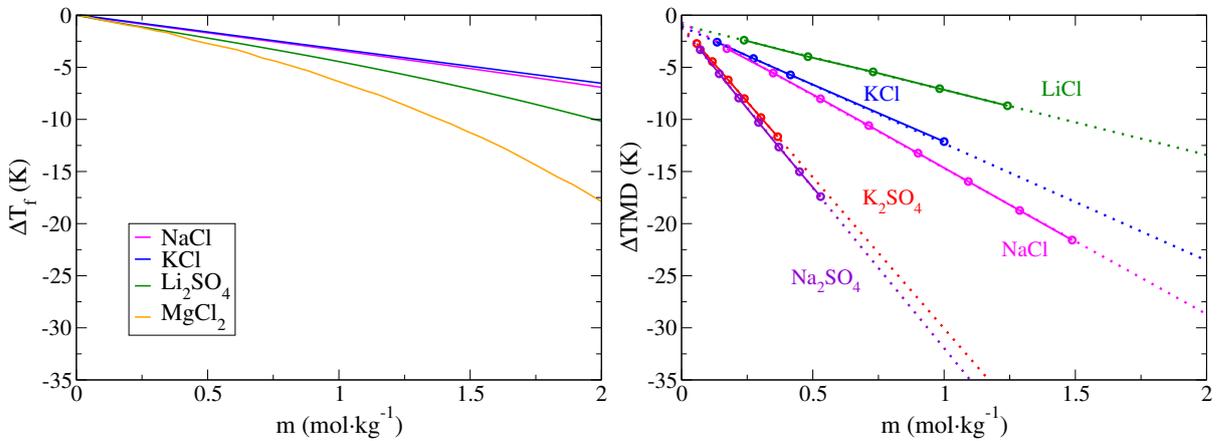


Figura 2.5: Medidas experimentales de disoluciones de electrolitos: Descenso crioscópico (izquierda) [24, 65]. Diferencia del máximo en densidad (derecha). Las líneas punteadas indican que los datos han sido extrapolados. [66].

Pues bien, la expresión 2.30 es la célebre ecuación de Van't Hoff, que hace referencia al carácter coligativo del descenso crioscópico (dentro de las aproximaciones adoptadas para su derivación). La parte derecha de la ecuación se corresponde con K_f de la Ec. 2.25 observada por primera vez por Watson y en ella, ningún término depende de la naturaleza de la sal, tan solo de su estequiometría y de propiedades del agua. Sin embargo, la constante de Despretz, aunque no se conoce ninguna expresión analítica para describirla, debe necesariamente depender de términos específicos de la sal. Para ilustrar esto, se puede observar en la Figura 2.5 que, las pendientes de la diferencia en la TMD en función de la concentración de las disoluciones de NaCl y KCl para 1.5 m son considerablemente distintas mientras

2. Fundamento teórico

que, para la misma concentración, su descenso del punto de congelación es prácticamente el mismo.

También es inmediato observar que la dependencia lineal en la temperatura de congelación se mantiene hasta concentraciones mayores para electrolitos 1:1, probablemente debido a que, puesto que los coeficientes de actividad dependen de las cargas, la aproximación de que la actividad es igual a la concentración es peor para el caso de sales 2:1 y 1:2. Observando los dos electrolitos 2:1 y 1:2 de la Figura 2.5 izquierda, se deduce que a concentraciones a partir de 0.5 m, ya hay “química” en lo referente a esta propiedad. Aunque, con los datos presentados hasta el momento no se puede justificar esta misma comparación entre la dependencia lineal de los iones 1:1 y los 2:1/1:2 para la TMD (ya que las líneas punteadas de la Fig. 2.5 derecha son extrapolaciones lineales *ad hoc* de los datos experimentales), se verá más adelante en el Apartado 4 que en dicho caso, la estequiometría de los iones no afecta significativamente al comportamiento lineal hasta 2 m. Tomando por buena, por lo tanto, esta tendencia lineal de la TMD, se observa que para concentraciones de 1 m, el descenso crioscópico varía entre -3 y -7 grados en función de la sal, mientras que la variación de la TMD es de entre -7 y -32 grados a la misma concentración dependiendo de la sal.

A continuación se indaga acerca del origen del máximo en densidad y de sus consecuencias. Esta anomalía se ha relacionado con causas estructurales subyacentes, provenientes de la compleja interacción entre las atracciones direccionales (enlaces de hidrógeno) y las repulsiones de corto alcance.

La temperatura de densidad máxima se define como:

$$\begin{aligned} TMD &\rightarrow \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = 0 \\ TMD &\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2} &< 0 \\ \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} &> 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Por otro lado, α_P se define como:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.33)$$

En la TMD también se cumple que $\alpha_P = 0$ (ver Ecuación 2.31). El coeficiente de expansión térmica, por lo tanto, va a ser negativo para temperaturas por debajo de la TMD y positivo para $T > TMD$.

Errington y Debenedetti llevaron a cabo un minucioso estudio a principios de siglo usando el modelo SPC/E con el objetivo de dilucidar este hecho. En él, observan que la zona de anomalías

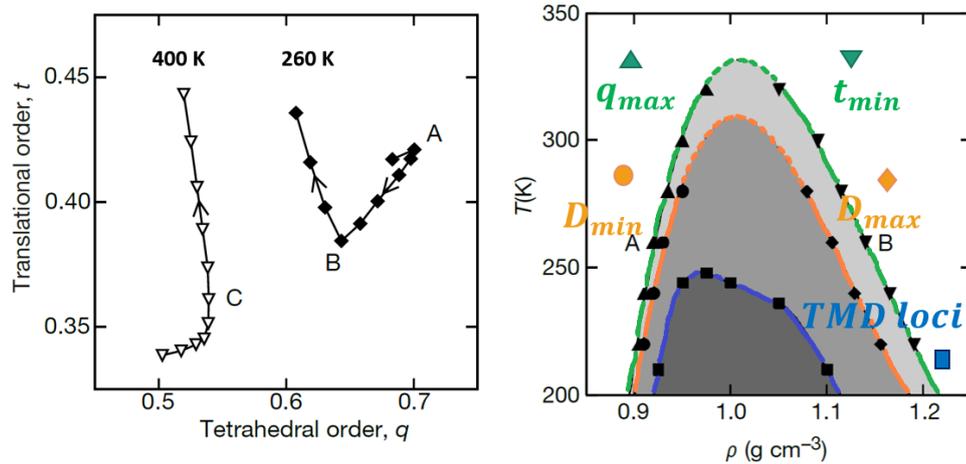


Figura 2.6: Izquierda: Camino en el espacio de parámetros de orden cuando el agua se comprime isotérmicamente a dos temperaturas distintas. Las flechas indican la dirección en la que incrementa la densidad. Cada símbolo indica una variación de 0.05 g cm^{-3} y empieza en 0.85 g cm^{-3} ($T = 260 \text{ K}$) y en 0.80 g cm^{-3} ($T = 400 \text{ K}$). A y C son los estados de máximo orden orientacional a las respectivas temperaturas. B es un estado de mínimo orden translacional. Derecha: Relación entre los extremos estructurales, dinámicos y anomalías termodinámicas de la Ref. [67].

termodinámicas del agua ($T < \text{TMD}$ para una presión dada), se encuentra a su vez englobada dentro de una zona de anomalías cinéticas (delimitada por los máximos y mínimos de difusión en el plano $\rho - T$) y, donde ésta última estaría también incluida dentro de los extremos de máximo orden orientacional y mínimo orden traslacional [67].

El parámetro translacional t mide la tendencia de separaciones preferenciales entre pares de moléculas, y el parámetro orientacional q mide la predisposición de una molécula a adoptar un arreglo tetraédrico con sus cuatro vecinos más cercanos. En la Fig. 2.6 izquierda, se representan los valores de estos parámetros para dos isotermas al aplicar presión. En el punto A, el agua alcanza su máximo orden orientacional, esto es, la estructura de enlaces de hidrógeno se encuentra muy estructurada. Si se aplica presión en este punto, este orden disminuye, y también lo hace t . Esta es la zona de anomalías estructurales, donde estos dos parámetros están ligados. Esta correlación termina en el punto B, donde tiene lugar el mínimo en el orden translacional. Sin embargo, se observa que en la isoterma de 400 K , en el punto de máximo orden orientacional (C), la compresión hace que aumente el orden translacional (t y q ya no están correlacionados a esta temperatura). En la Fig. 2.6 derecha se observa que la zona en la cual estos dos parámetros estarían ligados sería hasta una temperatura de, aproximadamente 325 K para este modelo.

Por lo tanto, la zona en la que ocurren las anomalías estructurales (delimitada por la línea verde en la Fig. 2.6), se construye obteniendo los puntos A (q máximo) y B (t mínimo) para distintas isotermas. Dentro de dicha región, el agua se desordena al aplicar presión, mientras que fuera de ella, se comporta con un fluido normal. En la zona de anomalías difusivas (naranja), la difusión del agua aumenta con la densidad, y en la zona de anomalías termodinámicas (azul), la densidad aumenta con la temperatura para $T < \text{TMD}$.

En conclusión, el descenso de la temperatura de fusión a concentraciones moderadas de sal es una propiedad coligativa, que depende únicamente de propiedades del agua (de la fase sólida y la líquida),

2. Fundamento teórico

mientras que el desplazamiento en el máximo de densidad, depende de la naturaleza de los electrolitos en disolución. Además, los descensos en presencia de iones de la temperatura de congelación y la temperatura de máxima densidad, tienen orígenes diferentes.

Estas diferencias que se han expuesto con respecto a T_f^0 y la TMD pueden estar relacionadas con el hecho de que ningún modelo no polarizable sea capaz de reproducir simultáneamente el máximo en densidad y la temperatura de fusión (si bien es cierto que el TIP5P da una diferencia TMD- T_f^0 de 10.5 grados, siendo la experimental de 4) [68]. Los modelos con geometría TIP4P y el SPC/E presentan una diferencia de unos 25° C entre ambas. Esta discrepancia sistemática en los modelos no polarizables (siendo la diferencia todavía más acusada para el resto de modelos no polarizables con la excepción de los de 5 y 6 centros), puede deberse a la no inclusión de efectos cuánticos y polarización (algunos modelos polarizables han reducido considerablemente la diferencia entre estas dos temperaturas) [69]. Se ha observado que la diferencia entre la TMD y T_f^0 va aumentando con la masa de los isótopos del agua (deuterio y tritio), apuntando a que la diferencia de 4° C entre ambas temperaturas para el agua, estaría relacionada con efectos cuánticos (en el límite clásico, esto daría lugar a una diferencia de en torno a 15° C entre ambas) [70].

Metodología

3.1 Simulación

Para calcular las propiedades termodinámicas de este trabajo, se han llevado a cabo experimentos y se han empleado las técnicas de simulación molecular introducidas en la *Sección 2*. En este capítulo se explicará en qué consiste cada fichero de entrada que utiliza el software GROMACS [71], así como los métodos utilizados para el cálculo de la temperatura de máxima densidad (TMD).

Para lanzar una simulación, GROMACS necesita 3 archivos de entrada y un ejecutable:

- *topol.top*: Este fichero contiene los datos que definen la topología molecular. Por topología molecular se entiende el tipo de modelo que se utiliza para el potencial de interacción entre las moléculas: número, tipo y cargas parciales de los átomos, la geometría de la molécula y parámetros para la interacción de fuerzas dispersivas (ver *Capítulo 2*). En este caso y como se ha justificado previamente, se utiliza el modelo TIP4P/2005 para el agua y el modelo Madrid-2019 para los iones. Al final del archivo se define el número de moléculas y/o átomos que va a tener la simulación.
- *conf.g96*: Aquí se definen las coordenadas de cada átomo en la configuración inicial. Al final del archivo se especifican las dimensiones de la caja para la simulación.
- *grompp.mdp*: En este archivo se seleccionan las condiciones de simulación. Se fija el colectivo en el cual se va a trabajar, la presión (o volumen) y la temperatura. Para ello, se utilizan los termostatos y/o barostatos pertinentes [71]. En este archivo se definen los parámetros de las fuerzas de largo alcance, así como la técnica de implementación de ellas (sumas de Ewald o variantes). También se establece el radio de corte y las correcciones a la presión y energía.

En este fichero se define el paso de tiempo y el número de pasos (es decir, el tiempo total de la simulación). Además, se puede elegir cada cuantos pasos de tiempo y con qué precisión se guarda la trayectoria. Como esto es lo que más memoria ocupa, el fichero que guarda las trayectorias (*traj.xtc*) está escrito en binario. Es importante hacer notar que el número de pasos con el cual se guarda la trayectoria no tiene por qué coincidir con el número de pasos de la simulación (rara

3. Metodología

vez lo hace). Además, también se puede estipular el número de pasos y la precisión del archivo *ener.edr*. A partir de la información del *ener.edr*, se obtiene el valor promedio de la propiedad macroscópica correspondiente.

Las simulaciones se han llevado a cabo utilizando un sistema de 555 moléculas de agua y las correspondientes moléculas de iones para las concentraciones de 1 m (molal) y 2 m. La razón de expresar la concentración de esta manera es muy sencilla. Esta elección de número de aguas es conveniente, ya que para electrolitos 1:1, una concentración 1 m se obtiene añadiendo 10 cationes y 10 aniones.

La dinámica molecular se ha hecho en el colectivo NpT ($p = 1$ bar) usando el software GRO-MACS 4.6.7 [72]. Para mantener la temperatura y la presión se han utilizado el termostato de Nosé-Hoover [39,40] y un barostato isotrópico Parrinello-Rahman [41] respectivamente, con un tiempo de relajación de 2 ps. Las ecuaciones de movimiento se han integrado con el algoritmo “leap-frog” [73] con un paso de tiempo de 2 fs. Tanto las interacciones Lennard-Jones como las electrostáticas se han truncado a 10 Å y se han incluido correcciones de largo alcance a la energía y la presión. Las interacciones de largo alcance de las fuerzas electrostáticas se han determinado utilizando el Particle Mesh Ewald (PME) [74]. Para las disoluciones de cloruros se ha utilizado el algoritmo LINCS para mantener la geometría del agua, mientras que para el grupo sulfato se ha utilizado el SHAKE [75]. El tratamiento del grupo sulfato en la simulación merece una breve mención. Por cuestiones prácticas relacionadas con el tratamiento de moléculas altamente simétricas con restricciones geométricas, resulta más conveniente distribuir la masa del azufre entre los 4 oxígenos y tratar el átomo de azufre como un átomo “dummy”. Los “dummies” no tienen el sentido físico de átomo; sin embargo, se utilizan frecuentemente con fines topológicos para definir la geometría de la molécula. Esto no afecta a las propiedades termodinámicas, aunque sí puede tener un ligero efecto sobre la rotación del sulfato que, en principio, tampoco debería afectar a las propiedades dinámicas o por lo menos, no muy extensamente, ya que la masa de la molécula se conserva [2].

Para localizar la posición de la TMD, primero se lanzan simulaciones cortas a intervalos regulares comprendidos entre 15-20 K para la isóbara $p = 1$ bar, con el fin de obtener una estimación del máximo. Después, se realizan simulaciones más largas para estos y otros puntos intermedios hasta que la desviación entre simulaciones consecutivas es del orden del error estadístico. Esto requiere emplear más tiempo de simulación para bajas temperaturas (puesto que los tiempos de relajación son más largos) y las disoluciones más concentradas (debido a la ralentización de la dinámica del sistema). Las simulaciones para disoluciones 1 m son típicamente de entre 100 y 300 ns para cada temperatura y hasta de 500-600 ns en el caso de disoluciones 2 m a las temperaturas más bajas. Finalmente, las densidades obtenidas se ajustan un polinomio cúbico. Se emplean entre 10 y 12 puntos para cada ajuste (ver Apéndice). Puesto que las curvas de densidad, por lo general, no son simétricas, conviene muestrear los puntos de manera tal que el máximo quede centrado.

A partir de las curvas de densidad a distintas temperaturas, el máximo se obtiene derivando e igualando a 0 y el coeficiente de expansión térmica (α_P):

$$\alpha_P = -\rho \cdot \left(\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T} \right)_P \quad (3.1)$$

Se ha atendido a dos leyes empíricas para comprobar que no había precipitación ni vitrificación del

sistema estudiado. Para el primer caso, se utiliza el criterio desarrollado por Benavides *et al.* [76] (ver Sección 4). Para el segundo, se sigue un criterio “empírico” en el que se establece la diferencia entre agua subenfriada y vidrio (puesto que esto es un límite cinético y no termodinámico, no es absoluto): Se considera que, si una molécula de agua se mueve menos de un diámetro molecular ($\approx 0.3\text{nm}$) en 100 ns, se trata de un vidrio [77]. No hay un criterio absoluto que determine la aparición del vidrio pero, para difusiones menores a esta, no será posible muestrear el espacio de fases en los tiempos de simulación accesibles hoy en día y, por lo tanto, no mostrará un comportamiento ergódico.

3.2 Experimento

Las disoluciones fueron preparadas con agua MilliQ en una balanza Mettler AE-240. El error en la concentración se estima en 0.0004 kg^{-1} . Se han llevado a cabo dos procedimientos para medir el máximo en densidad. Ambos se basan en la determinación visual de la posición de la interfase disolución/aire (el menisco) en tubos capilares. Ha sido necesario recurrir a dos técnicas debido a la congelación de las muestras por debajo de aproximadamente 261 K con la primera de ellas. Puesto que la probabilidad de nucleación es proporcional al volumen, en la segunda metodología el tamaño de muestra es unas 10000 veces menor, consiguiendo así medir la densidad de las disoluciones hasta temperaturas de unos 250 K. La incertidumbre de ambas metodologías se estima en $5 \cdot 10^{-4}\text{ g cm}^{-3}$. Sin embargo, la reproducibilidad es mejor para el primero de ellos ($5 \cdot 10^{-6}\text{ g cm}^{-3}$ frente a $2 \cdot 10^{-4}\text{ g cm}^{-3}$ para el segundo).

3.2.1 Picnómetro

Las disoluciones se introducen en un matraz de 60 ml cerrado con un tubo capilar de 0.66 mm de diámetro soldado (picnómetro). Este se mantiene cerrado con un anillo de viton y un tapón de rosca. Para evitar la vaporización en el capilar, el otro extremo se sella con un tubo de silicona y un tapón de plástico. El picnómetro se introduce en un baño de metanol/agua controlado con un termostato Lauda RP845. Se utiliza un programa de temperatura en el cual cada temperatura se deja estabilizar durante 14 minutos y se graba la posición del menisco con una cámara Promon U750. De esta manera se obtiene un set de datos posición del menisco-temperatura. Para calcular la densidad, es necesaria una densidad de referencia $\rho_0(T_0)$, que se mide con un densímetro de tubo vibrante DMA 5000. Mediante la implementación de este método se han medido las TMD de las disoluciones de LiCl, NaCl, KCl y MgCl_2 a 1 m. La densidad a cada temperatura se ha calculado con la siguiente expresión:

$$\rho = \rho_0 \frac{V_{f,0} + S_0 L_0}{V_{m,0}(1 + 3\alpha(T - T_0)) + S_0(1 + 2\alpha(T - T_0))L(1 + \alpha(T - T_0))} \quad (3.2)$$

Donde $V_{f,0}$, S_0 , L_0 son, respectivamente, el volumen del matraz, la sección trasversal del capilar y la posición del menisco a la temperatura de referencia y α es la expansión térmica lineal del vidrio. $V_{f,0}$, S_0 and α se determinan llevando a cabo experimentos de agua pura. Por lo tanto a partir de L , *i. e.*, la posición del menisco, la densidad de la disolución a temperatura T se obtiene mediante la Ec. 3.2.

3.2.2 Método Hare and Sorensen

Esta metodología fue propuesta por Hare y Sorensen para la determinación de las densidades de agua pura a bajas temperaturas [1] y ha sido adaptado aquí para disoluciones. En este caso, las

3. Metodología

muestras se inyectan en un tubo capilar con un diámetro interno de 0.3 mm y 100 mm de largo (con un volumen total de $\approx 7 \mu\text{m}$). El capilar no se llena del todo, sino que se dejan unos 10 mm de aire para observar el menisco. A continuación se sella el capilar con un soplete, asegurándose de la ausencia de burbujas y se marca con una lima para tener un punto de referencia con respecto al cual medir el menisco. De nuevo, el dispositivo se introduce en un baño de metanol y se aplica un programa de temperatura análogo. El experimento se graba con una cámara acoplada a un microscopio. El cálculo de la densidad se hace con la Ec. 3.2 pero haciendo $V_{f,0} = 0$ (ya que no hay matraz). Con esta técnica se han obtenido las densidades en función de la temperatura de las disoluciones de Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 y CaCl_2 a 1 m y de LiCl a 2 m.

Los detalles sobre las disoluciones preparadas y los resultados obtenidos se encuentran recogidos en el Apéndice.

Resultados y discusión

Las densidades obtenidas para las disoluciones 1 m de cloruros en la isóbara $p = 1$ bar están representadas en la Fig. 4.1. El máximo en densidad y la temperatura a la que tiene lugar (TMD) se encuentran recogidas en la Tabla 4.1 (en donde se ha incluido también la disolución de LiCl 2 m, que ha sido la única a esta concentración que se ha podido medir experimentalmente, tal y como se explica en el Capítulo 3). Para el caso de la disolución de cloruro de magnesio, tuvo que extrapolarse experimentalmente una pequeña cantidad (alrededor de 0.1 K) para obtener el máximo debido a la congelación de la muestra.

Los resultados experimentales a temperatura ambiente de este trabajo están de acuerdo con los de Laliberté [4] (ver Fig. 4.1) y la predicción del modelo Madrid-2019 para las densidades en todo el intervalo de temperaturas es excelente si se compara con los resultados experimentales. Para el caso de las disoluciones de CaCl_2 , KCl and NaCl, las densidades simuladas apenas se distinguen de las experimentales, si bien es cierto que el modelo subestima ligeramente las densidades del LiCl y MgCl_2 . Sin embargo, para estas dos sales, las curvas de simulación y experimentales son paralelas entre sí en todo el rango de concentraciones, lo cual indica que la descripción del modelo no empeora al disminuir la temperatura. Estos resultados no son, en absoluto triviales, puesto que, a pesar de que el modelo TIP4P/2005 ha sido ampliamente estudiado en condiciones extremas, dando buenos resultados [31, 46], el modelo Madrid-2019 se parametrizó utilizando exclusivamente propiedades a temperatura ambiente, por lo que no había ninguna garantía de que fuese a ser capaz de reproducir cuantitativamente propiedades en la región subenfriada.

En la Tabla 4.1, se observa que el error relativo porcentual (i.e. la desviación entre el modelo y el experimento) es muy pequeño, incluso para la disolución de LiCl a 2 m. Para el máximo en densidad, el error es menor del 0.25 por ciento, mientras que en la TMD es, por lo general, menor del 0.8% (1-2 K), con la excepción de la disolución de MgCl_2 , para la cual es el doble (4 K). Conviene destacar que estas desviaciones no son sistemáticas en el sentido de que para ciertas sales, la predicción de la temperatura del máximo es menor que la experimental, mientras que en otras sucede lo contrario. Nótese que el desplazamiento de la TMD (ΔTMD) a 1 m para las disoluciones es de 6 (LiCl), 12 (KCl), 14 (NaCl), 16 (MgCl_2) and 24 (CaCl_2) grados, mientras que el descenso en el punto de congelación es

4. Resultados y discusión

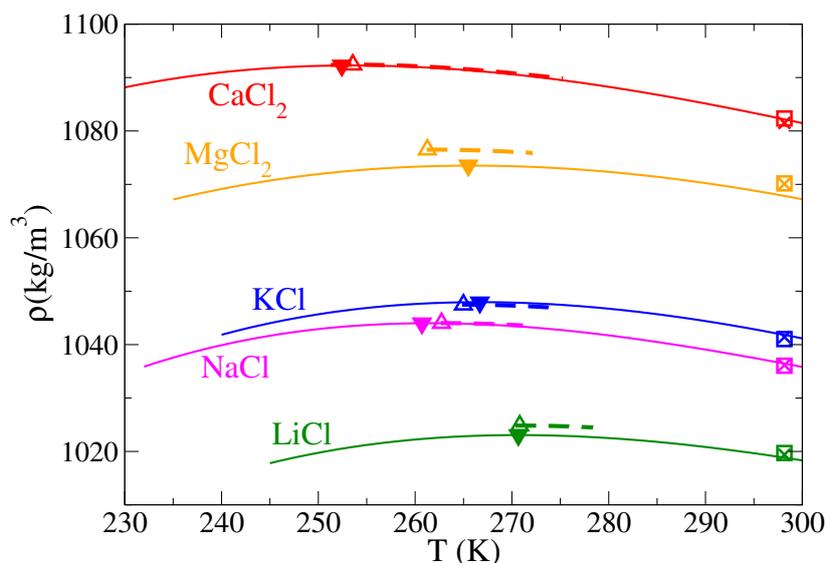


Figura 4.1: Densidad para varias disoluciones de cloruros a 1 m en función de la temperatura a presión ambiente. Líneas continuas: simulación con el modelo Madrid-2019. Líneas discontinuas: experimento. TMD: triángulos abiertos hacia arriba (experimento de este trabajo), triángulos rellenos hacia abajo (simulación). Densidad experimental a temperatura ambiente: cruces (resultados de la Ref. [4]); cuadrados vacíos (este trabajo).

de en torno a 4 K para electrolitos 1:1 y 6 K para electrolitos 1:2, en concordancia con todo lo expuesto anteriormente (ver Apartado 2.5).

Tabla 4.1: Temperatura de densidad máxima (TMD) y densidad máxima para disoluciones de cloruros a 1 m y temperatura ambiente (los resultados para la disolución de LiCl 2 m también se han incluido). Er% es la desviación porcentual entre simulación y experimento. El asterisco para la disolución de MgCl₂ indica que se ha extrapolado una pequeña cantidad (0.1 K) para estimar la posición experimental del máximo. Las solubilidades experimentales a 25° C para estas sales son (en molalidad): LiCl = 19.95, NaCl = 6.15, KCl = 4.81, MgCl₂ = 5.81, CaCl₂ = 7.3 [78].

Salt	TMD/K			$\rho_{max}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		
	Exp.	Madrid-2019	Er%	Exp.	Madrid-2019	Er%
LiCl	270.8	270.7	0.04	1024.8	1023.1	0.17
LiCl (2 m)	264.8	265.0	0.08	1046.5	1045.6	0.1
NaCl	262.7	260.7	0.76	1044.0	1044.0	0.01
KCl	265.0	266.7	0.64	1047.5	1047.9	0.04
MgCl ₂	261.3*	265.5	1.6	1076.5*	1073.5	0.28
CaCl ₂	253.6	252.4	0.47	1092.4	1092.2	0.02

Para demostrar que los buenos resultados de simulación obtenidos no son un mérito atribuible únicamente al modelo de agua, se han simulado otras curvas ρ -T con el TIP4P/2005 y distintos modelos de electrolitos con cargas unitarias para disoluciones 1 m de NaCl y KCl (los datos de simulación con estos modelos están recogidos en el Apéndice). Éstos aparecen comparados con el modelo Madrid-2019 y los resultados experimentales de este trabajo en la Fig. 4.2. En concreto, se han estudiado el modelo recientemente desarrollado por Tanaka y colaboradores [54] (diseñado para reproducir el valor experimental de solubilidad de las sales) y el famoso Joung Cheatham (JC), originalmente propuesto para los modelos TIP3P, TIP4P-Ew y SPC/E. El primero se desarrolla explícitamente para el modelo de agua TIP4P/2005, mientras que el JC se ha utilizado con las reglas combinatorias de Lorentz-Berthelot para este mismo modelo de agua. Este enfoque ya se ha utilizado en trabajos previos para evaluar

diversas propiedades de disoluciones salinas, obteniendo resultados razonables [2, 14].

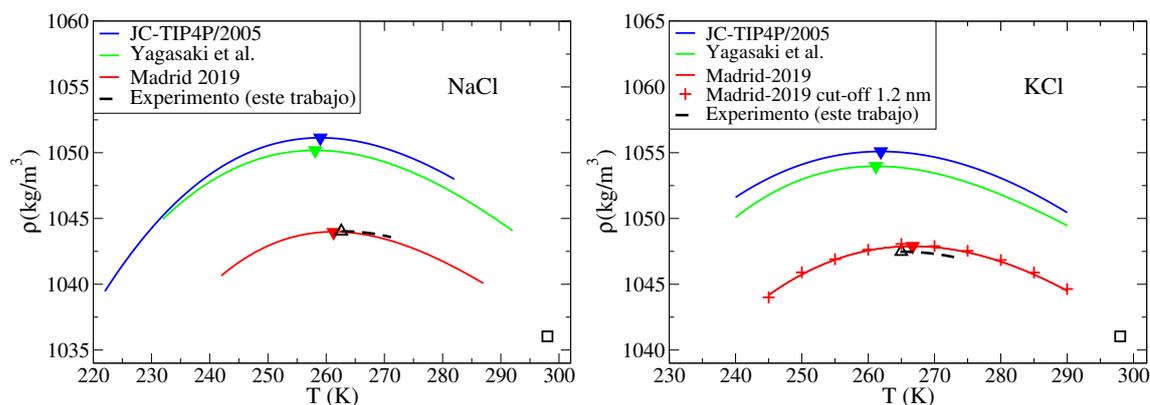


Figura 4.2: Densidad de disoluciones 1 m a presión ambiente de NaCl (izquierda) y KCl (derecha) para distintos modelos de electrolitos evaluados en este trabajo: Madrid-2019 [2], Joung-Cheatham-TIP4P/2005 [53] y el modelo desarrollado por Yagasaki *et al.* [54]. Las líneas continuas son ajustes cúbicos de las densidades simuladas y los triángulos rellenos hacia abajo representan sus TMDs. Las líneas discontinuas son experimentos de este trabajo y el triángulo vacío hacia arriba es la TMD experimental. Los cuadrados abiertos indican la densidad experimental a temperatura ambiente de este trabajo. Los símbolos “más” indican el resultado del modelo Madrid-2019 con un cut-off de 12 Å.

Como se puede observar en la Fig. 4.2, los modelos con cargas unitarias se desvían más en la predicción de la TMD y de la densidad. De hecho, esto último no es de extrañar, puesto que ninguno de ellos se parametrizó para reproducir la densidad a temperatura ambiente. La TMD aparece a unos 5 K por debajo del experimento para ambos (la diferencia en el desplazamiento de la temperatura del máximo con respecto al agua pura es de unos 20 K para el NaCl y 16 K para el KCl en los modelos unitarios, mientras que experimentalmente la diferencia es de 14 K y 12 K respectivamente). Esto sugiere que los cambios estructurales inducidos por iones con cargas ± 1 e son demasiado extensos, lo cual ya fue sugerido por Benavides *et al.* en un estudio previo [14].

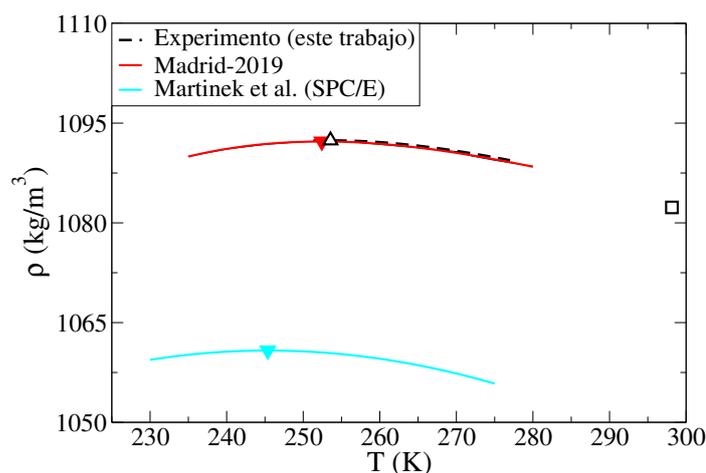


Figura 4.3: Densidad de disoluciones 1 m a presión ambiente de CaCl_2 para distintos modelos de electrolitos evaluados en este trabajo: Madrid-2019 [2] y el modelo desarrollado por Martinek *et al.* [79]. Las líneas sólidas son ajustes cúbicos de las densidades simuladas y los triángulos rellenos hacia abajo representan sus TMDs. Las líneas discontinuas son experimentos de este trabajo y el triángulo vacío hacia arriba es la TMD experimental. El cuadrado abierto indica la densidad experimental a temperatura ambiente de este trabajo.

4. Resultados y discusión

También se ha calculado en este trabajo la TMD de una disolución de CaCl_2 1 m con el modelo de cargas escaladas ($q \pm 0.75 e$) propuesto por Jungwirth y colaboradores (ver Apéndice), en el cual se utiliza difracción de neutrones para ajustar la estructura de disoluciones concentradas y cálculos *ab initio* para ajustar los perfiles de energía libre [79]. Es cierto que para este caso, no se están comparando directamente modelos de electrolitos, ya que el modelo propuesto en el grupo de Jungwirth utiliza el agua SPC/E, que como se ha visto en la Fig. 2.4, subestima considerablemente la TMD del agua pura. No obstante, en la Fig. 4.3 ya se aprecia que la densidad de la disolución de CaCl_2 con dicho modelo se subestima más de un 2% en todo el intervalo de temperaturas, esto es, 100 veces más que el modelo Madrid-2019, que prácticamente da la misma densidad que el experimento. Además, la TMD aparece a temperaturas aún más bajas que las obtenidas para las disoluciones de NaCl y KCl con modelos de cargas unitarias. Si, en lugar del valor absoluto de la TMD, se estudia el desplazamiento relativo del máximo en densidad, $\Delta TMD = +4.4$ K para el modelo de Martinek, siendo ΔTMD experimental de -23.5 K (ver Tabla 6.9).

En la Fig. 4.2 (derecha) se ha incluido una simulación de KCl con el modelo Madrid-2019 y un cut-off de 12 \AA (para las fuerzas dispersivas y de largo alcance), lo cual da un valor de TMD de 266.1 K, esto es 0.6 K menos que el valor obtenido utilizando el cut-off indicado en la Sección 3. En cuanto al valor del máximo en densidad, la diferencia con los radios de corte es del 0.01 %. Por lo tanto, el radio de corte utilizado en este trabajo es adecuado para los cálculos realizados.

Tabla 4.2: Temperatura de densidad máxima (TMD) y densidad máxima para disoluciones de sulfatos a 1 m y temperatura ambiente. Er% es la desviación porcentual entre simulación y experimento. El asterisco para la disolución de Na_2SO_4 indica que el resultado experimental se ha extrapolado ≈ 15 K para estimar la posición del máximo. Las solubilidades experimentales a 25°C (en molalidad) son: $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 3.12$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1.96$, $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.69$, $\text{MgSO}_4 = 3.07$, $\text{CaSO}_4 = 0.02$ [78, 80].

Salt	TMD/K			$\rho_{max}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		
	Exp.	Madrid-2019	Er%	Exp.	Madrid-2019	Er%
Li_2SO_4	256.1	254.9	0.55	1091.4	1089.3	0.20
Na_2SO_4	237*	243.4	2.9	1126.6*	1128.5	0.17
K_2SO_4	Insoluble	251.4		Insoluble	1131.9	
MgSO_4	253.9	257.8	1.5	1118.9	1115.8	0.27
CaSO_4	Insoluble	243.8		Insoluble	1139.9	

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las disoluciones de sulfatos (Fig. 4.4 y Tabla 4.2). Las disoluciones de sulfato de potasio y de calcio no se han podido medir experimentalmente debido a que su solubilidad es inferior a 1 m a temperatura ambiente.

Las razones por la que es posible estimar la TMD en simulación, pero no en experimentos, se exponen a continuación. En las condiciones a las que realizamos los experimentos pueden producirse dos transiciones de fase: nucleación de hielo y precipitación de sal. No obstante, en simulación debido a que ambos son procesos activados, es difícil que tengan lugar por fuerza bruta (tal y como se ha desarrollado en la Sección 2). Además, en simulación, no hay impurezas que induzcan la nucleación heterogénea (que es la causa más común de nucleación experimental). Aquí conviene resaltar que el modelo de agua TIP4P/2005 tiene un punto de congelación de 250 K (por lo que el de las disoluciones será menor) [81], lo cual implica que hasta unos 245 K no entramos en la región subenfriada. En cuanto al criterio cinético, debido al pequeño tamaño del sistema, la nucleación es extremadamente improbable en tiempos tan cortos.

Para el modelo Madrid-2019, solo se conocen las solubilidades del NaCl y KCl [54] a temperatura ambiente, siendo éstas muy próximas a las experimentales. Benavides *et al.* llevaron a cabo un estudio con varios modelos de electrolitos 1:1 en el cual estimaban el número de pares de iones en contacto (CIP) a distintas concentraciones para una temperatura $T = 298.15$ K, observando que, en todos los casos, el número de pares iónicos en el límite de solubilidad (de cada modelo y sal), era menor a 0.5 [76]. Esto no asegura que por encima de dicho límite de CIP uno sobrepase el límite de solubilidad, pero sí se puede inducir que por debajo de él, a temperatura ambiente, uno se encuentra por debajo del límite de solubilidad. No obstante, ningún estudio análogo se ha llevado a cabo a bajas temperaturas o para disoluciones de electrolitos 2:1, de manera que, la regla empírica de $CIP \approx 0.5$ en este caso, es solo orientativa. No obstante, hemos comprobado que en todas las simulaciones realizadas en este trabajo no hay indicios de agregación de la sal. En la Tabla 4.3, se presentan el número de pares iónicos para cada disolución a temperatura ambiente. Se ha observado que, para todos los casos, los CIP disminuyen al disminuir la temperatura, por lo que en la tabla están recogidos el número máximo de CIP para cada disolución.

Tabla 4.3: Pares iónicos (CIP) a 298.15 K de las sales y concentraciones estudiadas en este trabajo. La raya horizontal indica que no hay CIP, sino que los cationes y aniones están separados entre sí por moléculas de agua.

	Cloruros		Sulfatos	
	1 m	2 m	1 m	2 m
Li	0	0	0	0
Na	0.04	0.06	0.13	0.21
K	0.06	0.19	0.57	0.85
Mg	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0

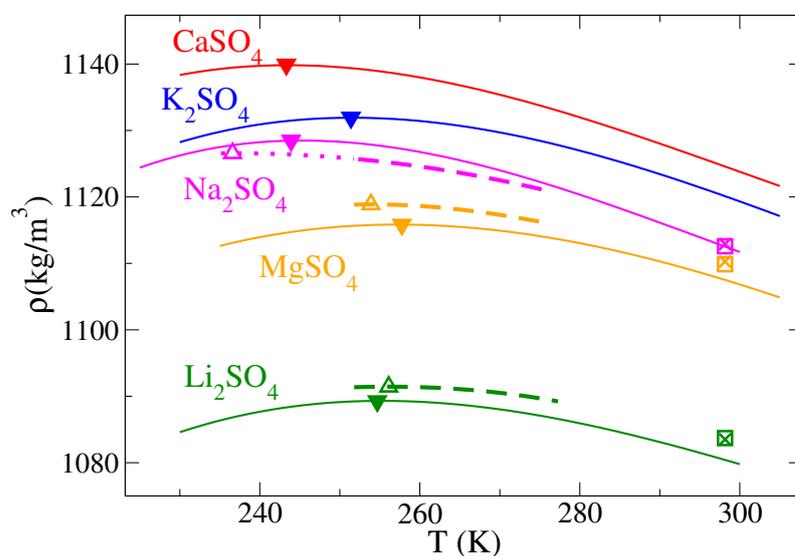


Figura 4.4: Densidad para varias disoluciones de sulfatos a 1 m en función de la temperatura a presión ambiente. Líneas sólidas: simulación con el modelo Madrid-2019. Líneas discontinuas: experimento. TMD: triángulos abiertos hacia arriba (experimento de este trabajo), triángulos rellenos hacia abajo (simulación). Densidad experimental a temperatura ambiente: cruces (resultados de la Ref. [4]); cuadrados vacíos (este trabajo).

Como se observa en la Fig. 4.4 y en la Tabla 4.2, la mayoría de los resultados discutidos para el caso de los cloruros también se aplican aquí. Las desviaciones entre los experimentos y la simulación

4. Resultados y discusión

para la densidad en el máximo son de en torno a 0.25 % o menores y el error en la TMD es, por lo general, menor de 4 grados. Para la disolución de Na_2SO_4 , no se ha podido medir el máximo experimentalmente, y el resultado que aparece en la Tabla 4.2 ha sido extrapolado 15 grados. Para estudiar disoluciones de electrolitos experimentalmente a temperaturas inferiores a las consideradas en este trabajo habría que reducir aún más el tamaño del sistema con microemulsiones para confinar la disolución en gotas de (1-10) μm [82]. Esta técnica fue utilizada por Mishima y colaboradores, llegando a medir temperaturas por debajo del límite de nucleación homogénea del agua pura [83, 84]. Angell *et al.* también la emplearon para el estudio de nucleación homogénea y tasas de nucleación del hielo de disoluciones de electrolitos [85, 86]. Por último, es interesante comprobar que la desviación relativa de la TMD entre simulación y experimento para las sales de magnesio es muy similar, lo cual parece indicar que, en este caso, las desviaciones parecen surgir, principalmente, de la parametrización del catión.

No se han podido determinar mediante simulación las TMDs de las disoluciones de calcio (CaCl_2 and CaSO_4) a 2 m. Los resultados de éstas se encuentran recogidos en la Fig. 4.5. Por debajo de 205 K, se necesitan simulaciones extremadamente largas para equilibrar el sistema (debido al impedimento en la difusión a concentraciones altas y temperaturas bajas). Archer y Carter observaron que altas concentraciones de NaCl suprimen las anomalías presentes en el agua pura [34]. Todo apunta a que esto es lo que sucede para la disolución de CaSO_4 a 2 m, puesto que la densidad parece seguir la tendencia lineal esperada para un líquido convencional hasta 200 K. Para el CaCl_2 , no se ha podido simular a temperaturas menores a 205 K, puesto que la difusión estaba muy impedida. Por lo tanto, se concluye de la Fig. 4.5 que, el valor de la TMD para estas sales (en el caso de haberlo), se encontraría por debajo de 205 K. Los datos del máximo en densidad y la TMD de las disoluciones 2 m están tabulados en el Apéndice.

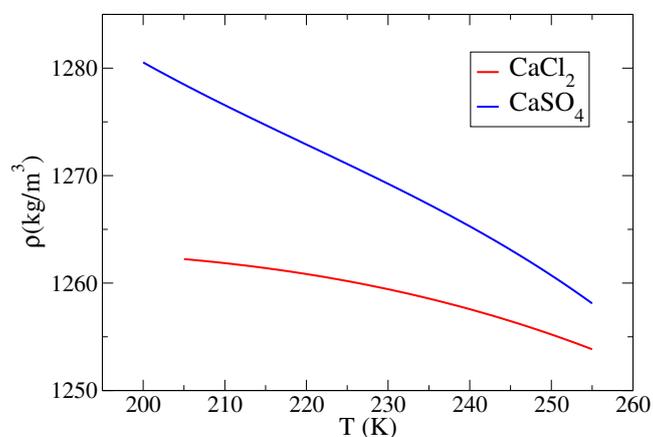


Figura 4.5: Densidad de disoluciones a 2 m y 1 bar en función de la temperatura con el modelo the Madrid-2019. La densidad de la disolución de CaCl_2 se ha corrido +80 kg/m^3 para mayor claridad visual.

Puesto que la constante de Despretz relaciona la molalidad de la disolución con el desplazamiento de la TMD, sería útil expresarlo de esta manera. Para ello, es necesario conocer la TMD del modelo de agua (TIP4P/2005). En el paper original donde se propone el modelo, se estimó un valor de 278 K [3] utilizando simulaciones MC y, cuatro años más tarde dio un valor de 277 K con MD [87]. Otros autores han reportado valores de 275 K [88] y 276 K [89] para la temperatura de máxima densidad de este modelo. Debido a estas discrepancias, se ha recalculado la TMD del TIP4P/2005 para el tamaño de sistema utilizado en este trabajo (esto es, 555 moléculas de agua), obteniendo un valor de 277.3 K (ver Fig. 4.6).

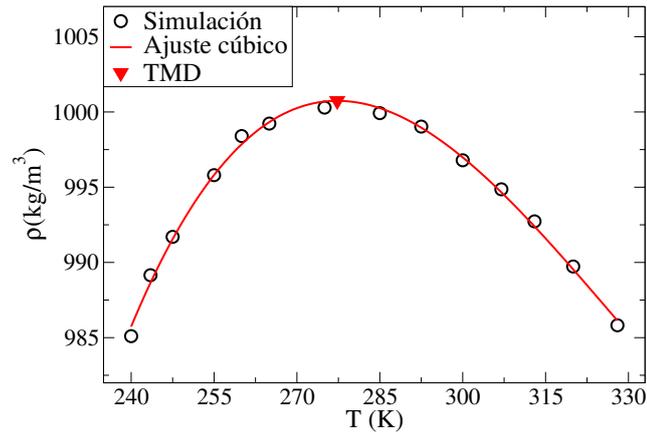


Figura 4.6: Densidad del agua TIP4P/2005 en función de la temperatura a $p = 1 \text{ bar}$ obtenida en este trabajo. El valor de la TMD es de 277.3 K.

En la Fig. 4.7 se comparan los resultados de este trabajo con los experimentos disponibles en la literatura hasta el momento [66]. Dichos datos son concordantes, por lo que, que la extrapolación del comportamiento lineal en el desplazamiento de la TMD con la concentración hasta 2 m que se hizo en el apartado 2, está justificado por las simulaciones de este trabajo (y también experimentalmente para el caso del LiCl). El desplazamiento de la TMD de las disoluciones con respecto al agua pura se encuentra recogido en la Tabla 6.9. Para sales de cationes monovalentes, parece que ΔTMD es proporcional a la concentración hasta concentraciones de 2 m. En el caso de las sales de Mg^{2+} (ya que para el Ca^{2+} no se ha podido estimar la TMD de la disolución ni de cloruro ni de sulfato a 2 m), parece que la desviación del comportamiento lineal es ligeramente más notable de 1 m a 2 m (si bien es cierto que este es el catión del modelo Madrid-2019 que más se desvía experimentalmente a 1 m, por lo que puede ser que esto fuera más acusado a 2 m).

Tabla 4.4: ΔTMD para las disoluciones estudiadas en este trabajo. La TMD experimental del agua es 277.1 K y para el TIP4P/2005, 277.3 K. El asterisco indica que el valor de la TMD para la disolución de Na_2SO_4 se ha estimado extrapolando 15 grados.

Sal	Cl^-		SO_4^{2-}			
	Madrid-2019		Exp.	Madrid-2019		Exp.
	1 m	2 m	1 m	1 m	2 m	1 m
Li^+	-6.6	-12.3	-6.3	-22.4	-49.5	-21.0
Na^+	-16.6	-32.4	-14.4	-33.9	-59.7	-40.1*
K^+	-10.6	-20.8	-12.1	-25.9	-49.0	Insoluble
Mg^{2+}	-11.8	-32.1	-15.8	-19.6	-48.8	-23.2
Ca^{2+}	-24.9	<-72	-23.5	-33.5	<-77	Insoluble

Este comportamiento lineal parece indicar que las interacciones cruzadas entre iones son relativamente pequeñas, lo que induce a pensar que ΔTMD puede expresarse mediante contribución de grupos; esto es, suponiendo que cada ion contribuye con cierta cantidad a una propiedad macroscópica dada:

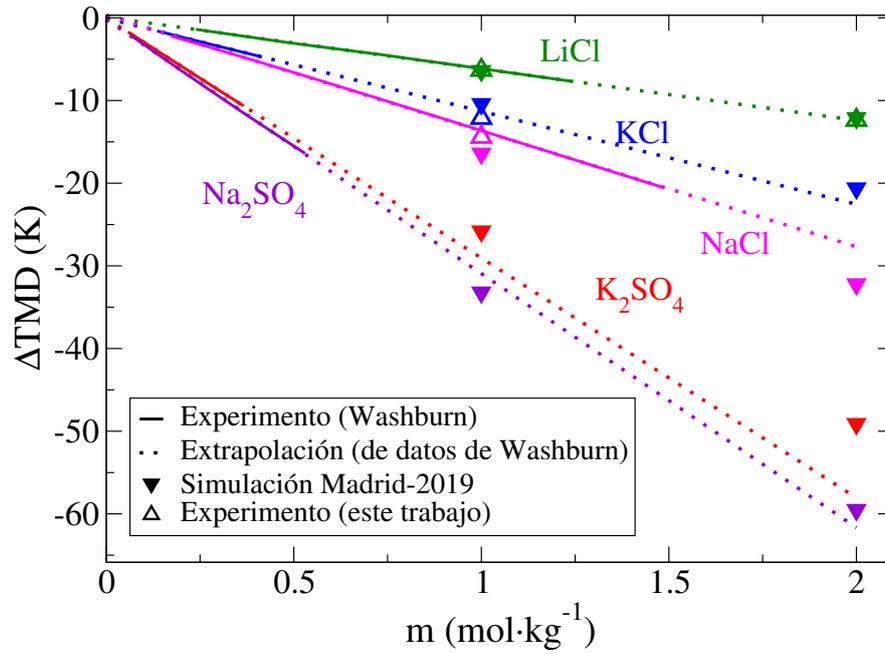


Figura 4.7: ΔTMD para varias disoluciones en función de la concentración (en molalidad). Líneas sólidas: experimentos de la Ref. [66]. Líneas punteadas: extrapolación de los datos de la Ref. [66]. Triángulos: este trabajo.

$$\Delta TMD = (\nu_+ \cdot K_m^+ + \nu_- \cdot K_m^-) \cdot m = K_m \cdot m \quad (4.1)$$

donde ν_+ y ν_- son los coeficientes estequiométricos del catión y el anión respectivamente (por ejemplo, $\nu_+ = 2$ and $\nu_- = 1$ para el Na_2SO_4). Siempre que se consideran propiedades de disoluciones salinas mediante la contribución de grupos, debe asignarse un valor arbitrario a la contribución de uno de los iones. Lo que se suele hacer en estos casos es tomar referencias relativas con respecto al protón (al ácido en este caso). No obstante, aquí se considera que, en el desplazamiento de la TMD para la disolución de LiCl (aquella con un ΔTMD menor), el cloruro es responsable de la mitad de dicho desplazamiento (esto es, 3.2 K). A partir de aquí, se escribe un programa para obtener los valores correspondientes a cada ion que hagan mínima la desviación estándar con respecto a los datos experimentales. Para aquellos sulfatos que no se han podido determinar experimentalmente, se utilizan los valores de las simulaciones con el modelo Madrid-2019 (ver Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Coeficientes de Despretz individuales (K_m^\pm) para los iones estudiados en este trabajo (ver Eq. 4.1 para la definición de K_m^\pm). Los coeficientes se han obtenido mediante regresión de los datos experimentales.

Ion	K_m^\pm
Li^+	-3.0
Na^+	-11.6
K^+	-8.8
Mg^{2+}	-8.3
Ca^{2+}	-17.6
Cl^-	-3.2
SO_4^{2-}	-15.8

Los valores obtenidos para ΔTMD vía contribución de grupo están recogidos en la Tabla 4.6. Está claro que este método es capaz de describir los resultados experimentales para las disoluciones estudiadas en este trabajo a 1 m. Los iones con una contribución menor a ΔTMD son: Li^+ y Cl^- seguidos por Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , siendo el SO_4^{2-} , y el Ca^{2+} los que más disminuyen la TMD. Sin embargo, a 2 m (Tabla 4.7), las disoluciones de sodio, potasio y calcio dan peores resultados, probablemente debido a que han sido las sales en las cuales se han mezclado los resultados experimentales y de simulación para hacer el ajuste (excepto para el Na^+ , que se ha utilizado un dato extrapolado 15 K) y a que, a 2 m comienza a haber pequeñas desviaciones de la ley de Despretz para algunas sales. Todos estos pequeños errores sumados dan lugar a errores de unos 18 K en la predicción de la TMD por contribuciones individuales para los sulfatos de sodio y potasio a 2 m (dando por buenos los resultados del modelo Madrid-2019 para estas sales a esta concentración).

Tabla 4.6: Desplazamiento de la TMD de distintas disoluciones a 1 m medidas experimentalmente y calculadas mediante las contribuciones individuales de iones (ver Tabla 4.5). El asterisco indica que el valor se ha obtenido por extrapolación de los resultados experimentales. Puesto que dos de las sales no se han podido medir experimentalmente (debido a sus bajas solubilidades), en ese caso la contribución de grupo se obtiene comparando con los resultados de simulación con el modelo Madrid-2019.

Sal	Desplazamiento Contribución de Grupo (K)	Desplazamiento Experimental
LiCl	-6.2	-6.3
NaCl	-14.8	-14.4
KCl	-12.0	-12.1
MgCl ₂	-14.7	-15.8
CaCl ₂	-24.0	-23.5
Li ₂ SO ₄	-21.8	-21.0
Na ₂ SO ₄	-39.0	-40.1*
K ₂ SO ₄	-33.4	-25.9(sim)
MgSO ₄	-24.1	-23.2
CaSO ₄	-33.4	-33.5(sim)

Tabla 4.7: Desplazamiento de la TMD para las disoluciones estudiadas en este trabajo a 2 m calculadas mediante la contribución individual de iones (Tabla 4.5) y con el modelo Madrid-2019.

Sal	Desplazamiento Contribución de Grupo (K)	Desplazamiento Madrid-2019 (K)
LiCl	-12.4	-12.3
NaCl	-29.6	-34.4
KCl	-24.0	-20.8
MgCl ₂	-29.4	-32.1
CaCl ₂	-48.0	-70.0
Li ₂ SO ₄	-43.6	-49.5
Na ₂ SO ₄	-78.0	-59.7
K ₂ SO ₄	-66.8	-49.0
MgSO ₄	-48.2	-48.8
CaSO ₄	-66.8	-70.0

Una aplicación interesante de las contribuciones individuales es que, podrían, en principio, predecir la TMD de una mezcla multicomponente de electrolitos (al menos a concentraciones bajas, donde las

4. Resultados y discusión

interacciones cruzadas no son importantes). La idea es utilizar la Ley de Despretz y suponer que las contribuciones individuales (K_m^\pm) son aditivas (ver Ec. 4.1). Para comprobar esta idea, en la Fig. 4.8 se ha determinado la TMD de una disolución binaria de LiCl (0.5 m) y NaCl (0.5 m) en agua con el modelo Madrid-2019, obteniendo un valor ΔTMD de -10.6 K. De acuerdo con las contribuciones iónicas (Tabla 4.5), en esta disolución, el ion Na^+ contribuye -5.8 K, el Li^+ -1.5 K y el Cl^- -3.2 K, dando lugar a un ΔTMD de -10.5 K. Análogamente, se ha calculado la TMD de una mezcla ternaria de LiCl (0.5 m), NaCl (0.5 m) y CaCl_2 (0.5 m), obteniendo un valor de $\Delta TMD = -23.6$ K para la simulación y $\Delta TMD = -22.5$ K con la contribución de grupo obtenida mediante los coeficientes de Despretz (Tabla 4.5). Por lo tanto, es posible obtener una estimación razonable para la TMD de disoluciones multicomponentes de electrolitos usando la ley de Despretz para cada ion individual. Probablemente, esta aproximación es válida para el rango de concentraciones en el cual la dependencia del desplazamiento de la TMD con la concentración es proporcional.

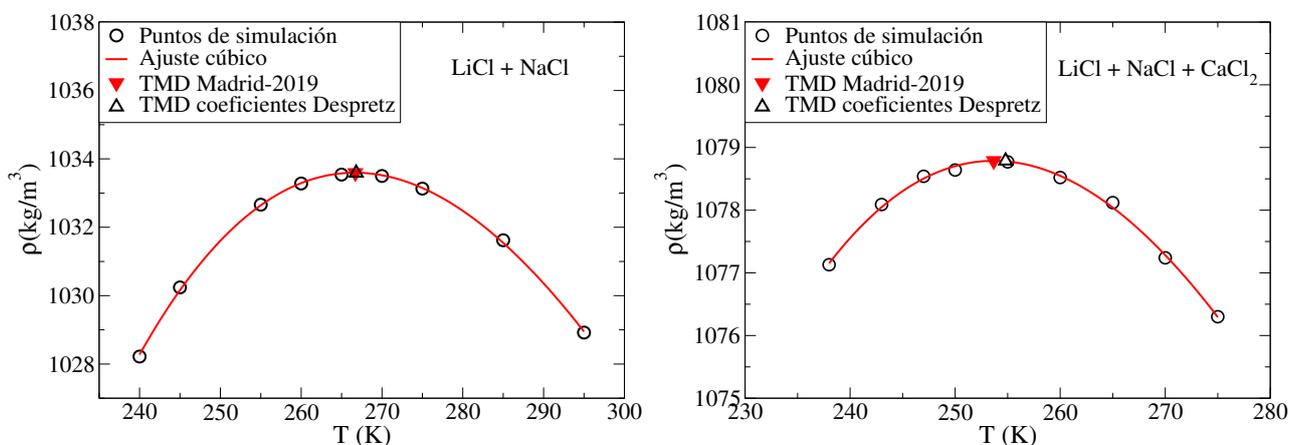


Figura 4.8: Izquierda: Densidad en función de la temperatura con el modelo Madrid-2019 de una disolución acuosa de NaCl+LiCl a una concentración 0.5 m de cada sal a 1 bar (TMD = 266.7 K). Derecha: Densidad en función de la temperatura con el modelo Madrid-2019 de una disolución acuosa de NaCl+LiCl+CaCl₂ a una concentración 0.5 m de cada sal a 1 bar (TMD = 253.7 K).

Hasta ahora, se han presentado únicamente resultados de densidades (unidades de masa por volumen), lo cual es una magnitud conveniente experimentalmente. Sin embargo, el hecho de que la densidad de la disolución aumente al hacerlo la masa del soluto, no permite una interpretación directa de cómo la sal afecta el volumen de dicha disolución. Para comparar la expansión del sistema en presencia de distintos electrolitos, se puede emplear la densidad numérica (N/V). No obstante, como sólo se va a hacer este análisis para disoluciones 1 m de electrolitos 1:1 y 1:2, sólo hay dos valores de N. Por esta razón, se han representado en la Fig. 4.9 los volúmenes de la caja de simulación, donde en cada figura se han agrupado las disoluciones de sales con la misma estequiometría.

El orden del radio (de Pauling) de los cationes aquí tratados es $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ para los iones monovalentes y $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ para los divalentes (Tabla 4.8). El radio de un ion en disolución no es un observable y su estimación presenta un problema, ya que hay fenómenos de transferencia de carga (polarización) que dependen del entorno local. No obstante, en una primera aproximación, cabría esperar que cuanto más grande es el ion que se añade al agua, mayor será el volumen de la disolución. Sin embargo, en la Fig. 4.9 se observa que la disolución de LiCl ocupa más volumen que la de NaCl, a pesar de ser el Li^+ más pequeño que el Na^+ . Lo mismo sucede para cationes divalentes (las disoluciones de magnesio

Tabla 4.8: Radios de Pauling para los cationes considerados en este trabajo [90].

Catión	R (Å)
Li ⁺	1.45
Na ⁺	1.80
K ⁺	2.20
Mg ²⁺	1.50
Ca ²⁺	1.80

ocupan más volumen que las de calcio a pesar de la notable diferencia entre los tamaños de estos cationes). Estas diferencias de volumen son más notables a bajas temperaturas y para los electrolitos 1:1.

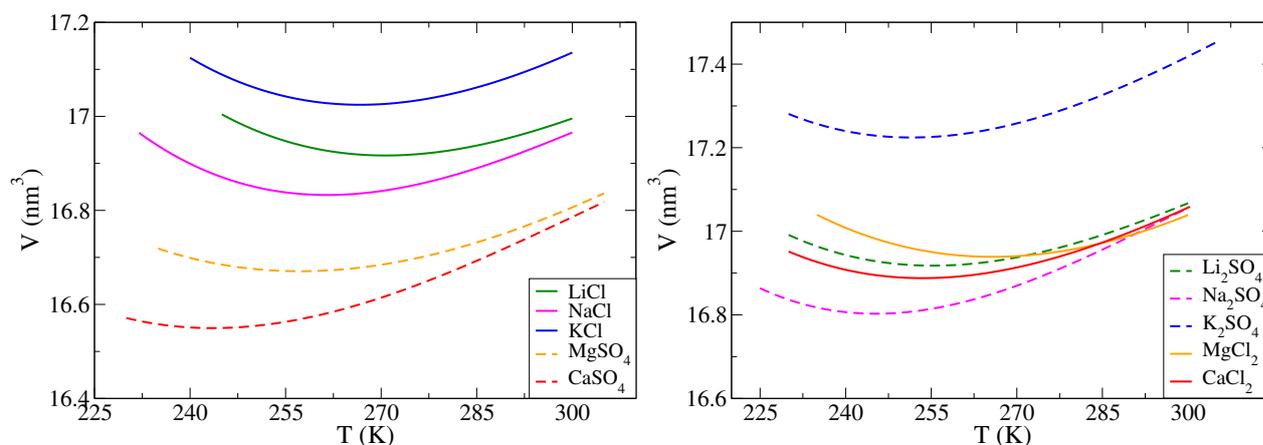


Figura 4.9: Volumen de la caja de simulación para disoluciones de electrolitos 1:1 (izquierda) y 2:1/1:2 (derecha) a 1 bar usando un sistema de 555 moléculas de agua y los iones correspondientes para obtener una concentración 1 m.

El volumen de una disolución tiene dos contribuciones: el volumen ocupado por los iones y el volumen ocupado por el agua. Desde un punto de vista termodinámico, el volumen total es la suma de los volúmenes parciales de cada componente. El volumen de exceso (que sería la diferencia entre el volumen real y la suma de los volúmenes parciales de cada componente individual) ocurre para mezclas reales de líquidos, pero es evidente que la presencia de electrolitos afecta al volumen que ocupa el agua en disolución. De acuerdo con los resultados aquí expuestos, parece que el agua está más expandida en aquellas disoluciones de cationes con alta densidad de carga (Li^+ y Mg^{2+}). Esto es debido a una interacción electrostática más fuerte entre los cationes y el agua, lo cual prevalece sobre los enlaces direccionales de las moléculas de agua en la primera esfera de coordinación. De hecho, el magnesio forma un complejo octaédrico con las moléculas de agua [91]. Esta fuerte interacción también sucede alrededor de los iones de Li^+ , que se encuentra tetracoordinado. Esto estaría ligado con los largos tiempos de residencia de las moléculas de agua en la primera esfera de solvatación de estos dos iones [92, 93]. Por lo tanto, la estructura del agua en el entorno de estos iones debe estar relacionada con la anti-intuitiva expansión del agua en estas disoluciones.

Para seguir indagando en los resultados de los volúmenes obtenidos, se ha concebido una idea simple (y desprovista de sofisticación). Para hacer una estimación del volumen que ocupa el agua en cada disolución, se resta el volumen ocupado por los iones presentes en cada una de ellas. Esto se denomina como “volumen libre”:

4. Resultados y discusión

$$V_{free} = V - N_{cations} V_{cations} - N_{anions} V_{anions} \quad (4.2)$$

De esta manera, se suprime el hecho de que cada disolución tenga distinto número de iones con distintos tamaños, centrando la atención en el volumen ocupado exclusivamente por el agua. Para estimar el tamaño de cada ion, se supone que éstos son esféricos y sus volúmenes se evalúan como $4/3\pi R^3$. Para definir el radio de los iones en disolución (lo cual no es una tarea trivial), se adopta el formalismo propuesto por Schmid *et al.* [94], que ha sido utilizado en otros trabajos para estimar corrección a la energía de Gibbs de hidratación [95]. Para ello, se utilizan las distancias del primer máximo de la función de distribución radial del ion con el oxígeno del agua (O_w) y se le resta el volumen de una molécula de agua, que es una constante diferente (con cierto carácter arbitrario) dependiendo de si interactúa con un catión (carácter más iónico) o con un anión (más covalente). Los valores obtenidos con este procedimiento están recogidos en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Distancia al primer pico d_{ion-O_w} (en Å) de la función de distribución radial ion-oxígeno (del agua) a 298 K (en paréntesis a 260 K). Los radios de los iones en disolución se estiman de acuerdo con el método sugerido por Schmid *et al.* [94] (i.e., sustrayendo 0.63 Å a los cationes y 1.40 Å a los aniones de la distancia correspondiente al primer pico de la RDF para estimar el volumen de una molécula de agua). Nótese que el grupo sulfato se ha considerado esférico y se ha utilizado la distancia S- O_w como $d_{anion-O_w}$. Los radios estimados de esta manera son relativamente independientes de la temperatura en este intervalo.

Salt	$d_{cation-O_w}$	R_{cation}	$d_{anion-O_w}$	R_{anion}
LiCl	1.84(1.84)	1.21	3.03(3.04)	1.63
NaCl	2.33(2.34)	1.70	3.03(3.04)	1.65
KCl	2.73(2.70)	2.10	3.03(3.04)	1.63
MgCl ₂	1.92(1.92)	1.29	3.03(3.04)	1.63
CaCl ₂	2.38(2.40)	1.75	3.03(3.04)	1.63
Li ₂ SO ₄	1.84(1.84)	1.21	3.75(3.77)	2.35
Na ₂ SO ₄	2.33(2.34)	1.70	3.75(3.76)	2.35
K ₂ SO ₄	2.73(2.70)	2.10	3.75(3.75)	2.35
MgSO ₄	1.92(1.92)	1.29	3.75(3.76)	2.35
CaSO ₄	2.38(2.40)	1.75	3.75(3.76)	2.35

Los volúmenes libres están representados en la Fig. 4.10. Una vez que se ha tenido en cuenta el radio de los iones, el volumen más pequeño ocupado por el agua es el de las disoluciones de Ca²⁺, encontrándose el agua más expandida en las disoluciones de Li⁺ (tanto para cloruros como para sulfatos).

En una simplificación conceptual, la estructura más expandida puede relacionarse con una preponderancia del entorno local tetraédrico (LDL) y podría decirse que en las disoluciones de calcio, el agua está más desordenada que en las de litio y magnesio. Para las disoluciones de sodio y potasio, cuyos volúmenes libres son relativamente similares, las diferencias en los volúmenes de las cajas de simulación (ver Fig. 4.9) se explican razonablemente bien teniendo en cuenta los distintos tamaños de los iones. Obsérvese que en la Fig. 4.10 hay un cruce de los volúmenes libres del NaCl y el KCl a altas temperaturas, siendo el orden: KCl < NaCl < LiCl. Esto es consistente con un estudio llevado a cabo por Jungwirth y colaboradores, motivado por la anómalamente baja densidad numérica de

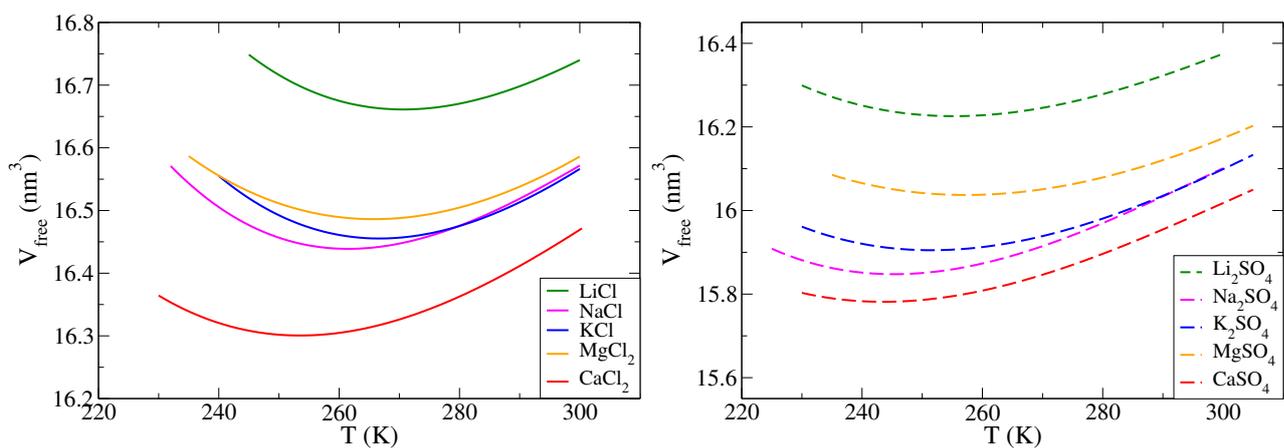


Figura 4.10: Volúmen libre disponible al agua en disoluciones de cloruros (izquierda) y sulfatos (derecha) a una concentración 1 m y presión ambiente.

disoluciones de LiCl a temperatura ambiente. Esto les llevó a realizar un minucioso estudio estructural, combinando difracción de neutrones con simulación molecular, de disoluciones de LiCl, NaCl y KCl a 4 m y 298 K [96]. Observaron que las moléculas de agua en la primera esfera de solvatación del litio están situadas en los vértices de un tetraedro, siendo la probabilidad de encontrarlas en cualquier otra posición, prácticamente nula. Esto es, el enlace direccional del Li^+ con las moléculas de agua es muy fuerte, lo cual da lugar a la creación de huecos dentro de la primera esfera de solvatación y entre la primera y la segunda esferas de solvatación. Además, esta rigidez en la interacción dificulta sustancialmente la rotación de las moléculas de agua, impidiendo hasta cierto punto, la formación de puentes de hidrógeno con otras moléculas. Todo esto resulta en una estructura más expandida del agua alrededor de este ion.

Por último, se ha observado una correlación entre el desplazamiento de la TMD y los volúmenes libres a 1 m: las disoluciones con volúmenes libres más grandes, son las que producen menor desplazamiento en la TMD. Así, la disolución de LiCl, donde el agua se encuentra más expandida, produce un desplazamiento menor de la TMD, mientras que ΔTMD del CaCl_2 , siendo el mayor de ellos, tiene el volumen libre más pequeño. El resto de disoluciones (NaCl, KCl and MgCl_2) tienen desplazamientos de TMD similares y volúmenes libres similares. En las disoluciones de sulfatos se sigue esta misma correlación para sales con la misma estequiometría. La relación entre estas dos magnitudes no es, en absoluto, obvia. En agua pura, se ha visto que la estructura local LDL es estable a bajas temperaturas y presiones [31]. Si se asume que, cuanto más expandida está el agua en la disolución (mayor volumen libre), más alta es la predominancia de la fase LDL sobre la HDL, entonces, podría entenderse que, volúmenes libres más grandes implican una estabilidad de la fase LDL en el espectro de temperaturas con respecto a la HDL en comparación con disoluciones con volúmenes libres menores. Puesto que la TMD aparece debido a una igualdad poblacional entre LDL y HDL, entonces, un desplazamiento pequeño en la TMD se puede interpretar como un signo de que la LDL alcanza su población máxima a temperaturas más altas que en las disoluciones con un ΔTMD mayor. Esta simple explicación, sería consistente con el hecho de que la TMD de las disoluciones de electrolitos desplace el máximo a temperaturas más bajas, puesto que los iones parecen favorecer la estructura HDL con respecto a la LDL [97].

Finalmente, se ha calculado el coeficiente de expansión térmica de las disoluciones estudiadas en este trabajo por simulación (ver Fig. 4.11). Esta propiedad es útil de analizar, ya que proporciona

4. Resultados y discusión

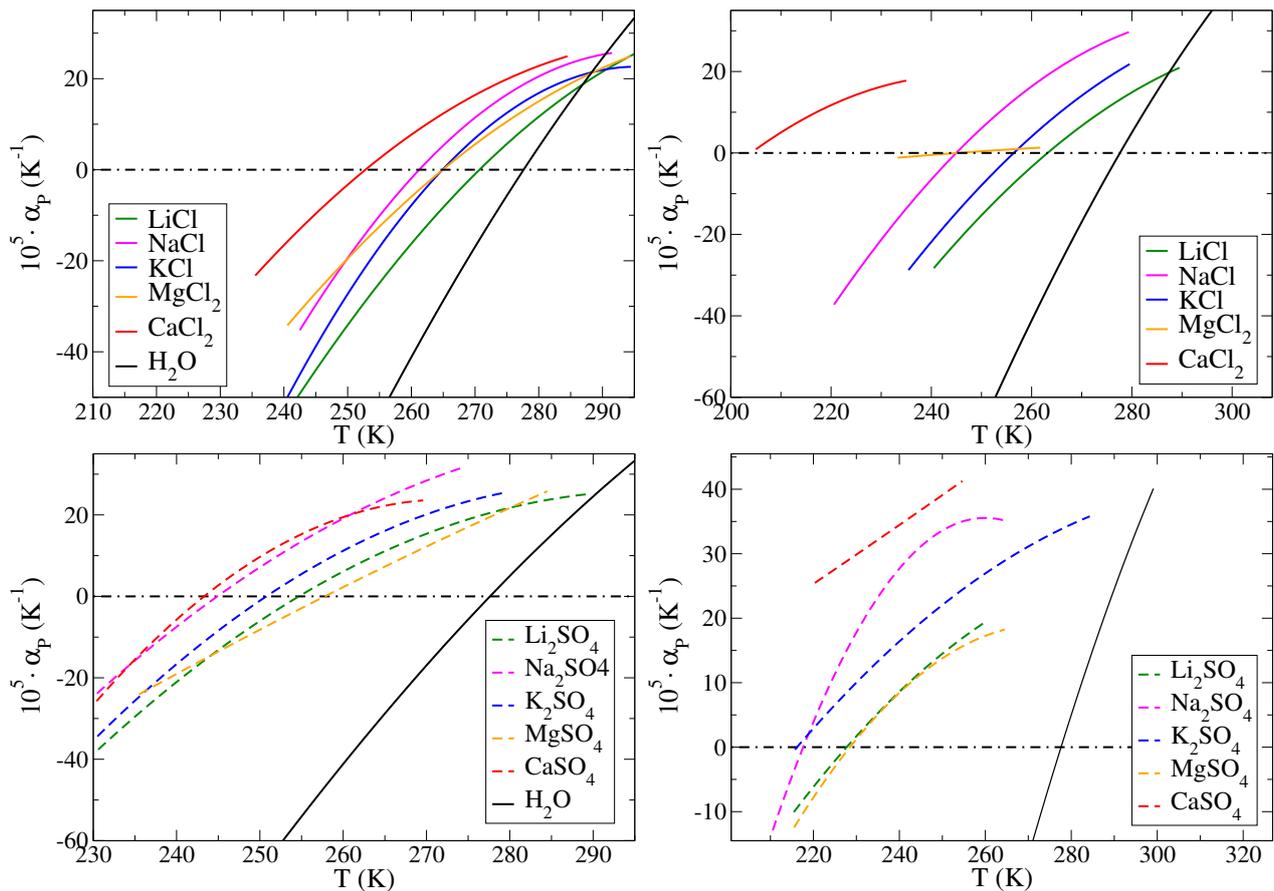


Figura 4.11: Coeficiente expansión térmica (α_P) para las disoluciones de sulfatos y cloruros estudiadas en este trabajo a 1 m (izquierda) y 2 m (derecha).

información sobre la posición del máximo y la curvatura de éste en una escala que hace fácil la comparación entre las distintas disoluciones. De acuerdo con las Ecuaciones 2.31-2.33, la posición del máximo de densidad es aquella en la cual el coeficiente de expansión térmica es igual a 0, y la pendiente de α_P es directamente proporcional a la curvatura de la densidad en cada disolución (i.e, cuanto mayor es la pendiente, mayor es la curvatura de la densidad).

Se observa que, para todos los casos, la curvatura de la densidad disminuye al añadir un electrolito a la disolución. A 1 m, las pendientes de α_P para las distintas disoluciones son parecidas, independientemente de la sal (tanto en la serie de cloruros como en la de sulfatos, siendo estas últimas ligeramente menos pronunciadas). No obstante, a 2 m, se observan diferencias notables para cada sal. Quizá el caso más llamativo es el del MgCl_2 a 2 m, donde apenas hay curvatura en la densidad. Sin embargo, el sulfato de magnesio a 2 m sí tiene una curvatura de densidad considerable. De hecho, en todas las disoluciones la sal de magnesio se comporta de manera similar a la de litio en cuanto al perfil de densidad excepto en el caso de MgCl_2 a 2 m, donde prácticamente no existiría esta anomalía. Para el cloruro de calcio a 2 m, como se ha explicado anteriormente, no se han podido determinar densidades inferiores a 205 K, pero el perfil de α_P parece indicar que podría haber un máximo en densidad. Sin embargo, se observa que la disolución de sulfato de calcio 2 m parece comportarse como un líquido simple, siendo su pendiente positiva, con apenas curvatura y, cuya extrapolación a temperaturas bajas no parecería tomar valores negativos. Para esta disolución, no se han tenido en cuenta los puntos calculados a más bajas temperaturas ($T < 220$ K), ya que presentaban bastante ruido y, al ser α_P una

derivada de la densidad, es muy sensible a los puntos en los extremos.

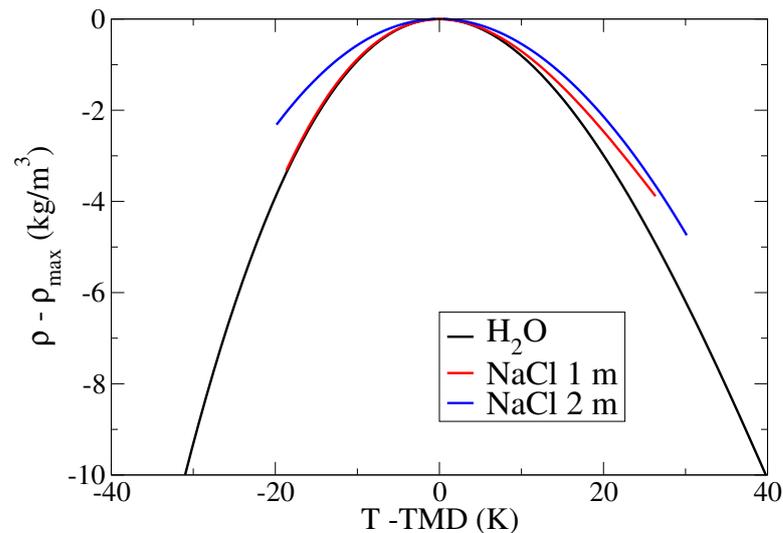


Figura 4.12: Densidades relativas (con respecto a su valor en la TMD, ρ_{max}) para disoluciones 1 m y 2 m de NaCl obtenidas mediante simulaciones del modelo Madrid-2019. Las temperaturas relativas (con respecto a la TMD) están representadas en el eje x.

En la Fig. 4.12 se observa que el perfil de densidad de la disolución de NaCl 2 m es más suave en función de la temperatura si se compara con el de la disolución 1 m. Además, en esta última, la densidad disminuye más bruscamente para temperaturas $T < TMD$. La comparación del perfil de densidad de la disolución de NaCl en función de la concentración parece indicar que, la asimetría presenta en la curva de densidad del agua pura se intensifica al añadir sal. El decaimiento de la densidad parece más pronunciado por debajo de la TMD para el agua pura y para la disolución NaCl 1 m, mientras que sucede lo contrario en la disolución 2 m.

Resumen y Conclusiones

En este trabajo se ha revisado el máximo en densidad (TMD) de disoluciones de electrolitos, un tema relativamente olvidado tras una intensa actividad hacia finales del siglo XIX y principios del XX. Estos se han calculado a 1 m ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) y 2 m mediante dinámica molecular utilizando el modelo Madrid-2019 [2], que incluye los sulfatos y cloruros de Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Puesto que no había resultados experimentales de densidades a bajas temperaturas y 1 m para la mayoría de estas disoluciones, se han medido experimentalmente sus TMDs, utilizando como estimación, los datos obtenidos previamente mediante simulación. La temperatura más baja a la que se ha podido medir la densidad de una disolución en este trabajo es de unos -20°C , adaptando el método de Sorensen [1] para la determinación de la TMD del agua pura a disoluciones. Los resultados obtenidos por simulación y experimentalmente son concordantes, siendo la desviación máxima entre ambos del orden de 0.2% para la densidad en el máximo y $<1\%$ para la TMD.

Para iones monovalentes, se observa que el desplazamiento de la TMD con respecto al máximo del agua pura (ΔTMD) es aproximadamente lineal hasta concentraciones de 2 m. Esta proporcionalidad se conoce como la ley de Despretz y es exclusiva de disoluciones de electrolitos. Se ha observado que, en el caso de cationes divalentes, existen ligeras desviaciones. Es posible que este comportamiento lineal esté relacionado con las fuertes interacciones electrostáticas entre los iones y las moléculas de agua de solvatación, que producirían un apantallamiento tal, que haría que los iones en la disolución se “sintieran” menos que en el caso de solutos no electrolitos.

Además, (ΔTMD) no es una propiedad coligativa, sino que depende fuertemente de la naturaleza del ión. Para los cationes monovalentes estudiados en este trabajo, el impacto sobre la TMD es: $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$, y para los divalentes: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. En cuanto a los aniones, el sulfato produce un desplazamiento sustancialmente mayor de la TMD que el cloruro, aproximadamente de 12.5 K/m (grados por unidad de concentración molar). En términos generales, las sales que más desplazan la TMD para una misma concentración son Na_2SO_4 y CaSO_4 , dando lugar a $\Delta\text{TMD} \approx 35\text{ K}$ para disoluciones 1 m.

Se ha planteado la posibilidad de describir el desplazamiento en temperatura del máximo en densidad

5. Resumen y Conclusiones

en términos de contribuciones individuales de los iones, de manera que, asignando un valor arbitrario al anión cloruro, se han podido determinar las contribuciones del resto de iones estudiados en este trabajo. El orden obtenido en el efecto de cada ion sobre ΔTMD (en valor absoluto) es el siguiente: $Li^+ < Mg^{2+} \simeq K^+ < Na^+ < Ca^{2+}$ para cationes y $Cl^- < SO_4^{2-}$ para aniones.

En un intento de dilucidar la física del sistema, se ha representado el volumen en función de la temperatura (suprimiendo así el efecto de la masa). Se ha observado que en la zona de bajas temperaturas, el volumen de las disoluciones de litio es mayor que el de las disoluciones de sodio. De manera análoga, las disoluciones de magnesio ocupan más que las de calcio. Este hecho, aparentemente contraintuitivo, refleja el distinto ordenamiento del agua en las inmediaciones de los iones. Para una disolución 1 m, el número de moléculas de agua por ion es de, en torno a 28 para disoluciones de electrolitos 1:1 y de 18 en el caso de electrolitos 2:1 (hay unas 4-7 moléculas de agua en la primera esfera de coordinación y 17-25 en la segunda). Esto implica que apenas hay agua imperturbada por la presencia de iones en la disolución a dicha concentración (esto es, cada ion puede rodearse, como máximo, de 2 esferas de solvatación sin encontrarse otro ion). Se concluye que, para las disoluciones de cationes con densidad de carga alta (polarizantes), donde las interacciones electrostáticas con las moléculas de agua de la primera esfera de solvatación son fuertes y se encuentran formando complejos hidratados (Li^+ y Mg^{2+}), el resto de moléculas de agua se acomodan en una estructura expandida debido a la conformación que deben adoptar para formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua “rígidas” de la primera esfera de solvatación.

Por último, se ha observado que una disolución de $CaSO_4$ a 2 m se comportaría como un líquido simple, mientras que la de $CaCl_2$ sugiere la presencia de un máximo a temperaturas de en torno a 200 K (si bien no se ha podido determinar debido a una dinámica muy lenta del sistema en estas condiciones). Además, la disolución de $MgCl_2$ a 2 m tiene una curvatura en la densidad prácticamente inexistente, mientras que, para esta misma concentración, la disolución de sulfato de magnesio presenta una curvatura apreciable.

De todo esto se sigue que el máximo en densidad de disoluciones de electrolitos contiene información física interesante en lo que a interacciones ion-agua y agua-agua se refiere y, por lo tanto, debería ser considerada como una propiedad fundamental a la hora de comprobar la precisión y fiabilidad de un “force-field” de electrolitos.

Apéndice

Tabla 6.1: Fuente, pureza y densidad experimental a 25 °C de la literatura [4] (ρ_{lit}) y de este trabajo (ρ) para las disoluciones salinas estudiadas a $m=1$ m.

Salt	source	purity (%)	ρ (g·cm ⁻³)	ρ_{lit} (g·cm ⁻³)
LiCl	Alfa Aesar	99.3	1.01971	1.01940
NaCl	Carlo Erba	99.4	1.03604	1.03615
MgCl ₂	PanReac	99.8	1.07017	1.07009
KCl	Sigma Aldrich	99.8	1.04104	1.04142
CaCl ₂	Sigma Aldrich	99.4	1.08232	1.081489
Li ₂ SO ₄	Alfa Aesar	99.5	1.08371	1.08351
Na ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	99.5	1.11258	1.11292
MgSO ₄	Sigma Aldrich	99.8	1.10987	1.11027

6. Apéndice

Tabla 6.2: Densidades experimentales de disoluciones de cloruros a 1 m (a no ser que se indique lo contrario) en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo.

LiCl (1 m)		LiCl (2 m)		NaCl		KCl	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
278.39	1024.5139	274.15	1046.1309	271.15	1043.5780	274.10	1046.9381
277.83	1024.5408	273.15	1046.1935	270.84	1043.6136	273.82	1046.9705
277.33	1024.5772	272.15	1046.2758	270.34	1043.6594	273.45	1047.0119
277.08	1024.5974	271.15	1046.3719	270.09	1043.6824	272.90	1047.0692
276.84	1024.6152	270.15	1046.4500	269.84	1043.7054	272.32	1047.1248
276.60	1024.6329	269.15	1046.5052	269.59	1043.7265	272.00	1047.1530
276.34	1024.6509	268.65	1046.5333	269.34	1043.7495	271.65	1047.1857
276.08	1024.6683	268.15	1046.5545	269.09	1043.7700	271.33	1047.2133
275.84	1024.6843	267.65	1046.5797	268.84	1043.7900	271.07	1047.2354
275.59	1024.6998	267.15	1046.5956	268.59	1043.8087	270.81	1047.2538
275.34	1024.7141	266.65	1046.6092	268.34	1043.8275	270.56	1047.2722
275.09	1024.7278	266.15	1046.6199	268.09	1043.8463	270.32	1047.2892
274.84	1024.7410	265.65	1046.6291	267.84	1043.8614	270.08	1047.3051
274.59	1024.7529	265.15	1046.6343	267.59	1043.8778	269.84	1047.3209
274.34	1024.7637	264.65	1046.6361	267.34	1043.8923	269.57	1047.3386
274.09	1024.7744	264.15	1046.6345	267.09	1043.9069	269.85	1047.3202
273.86	1024.7827	263.65	1046.6329	266.84	1043.9184	269.57	1047.3384
273.62	1024.7922	263.15	1046.6204	266.59	1043.9324	269.34	1047.3543
273.34	1024.8002			266.34	1043.9445	269.08	1047.3665
273.09	1024.8080			267.10	1043.9063	268.82	1047.3814
272.84	1024.8141			266.84	1043.9195	268.55	1047.3938
272.59	1024.8201			266.34	1043.9407	268.30	1047.4060
272.34	1024.8250			266.09	1043.9531	268.06	1047.4155
272.09	1024.8292			265.84	1043.9618	267.81	1047.4258
271.84	1024.8329			265.59	1043.9722	267.54	1047.4343
271.59	1024.8349			265.34	1043.9828	267.30	1047.4419
271.34	1024.8380			265.14	1043.9889	267.05	1047.4490
271.09	1024.8400			264.84	1043.9941	266.84	1047.4537
270.84	1024.8408			264.59	1044.0023	266.59	1047.4589
270.59	1024.8411			264.34	1044.0073	266.34	1047.4634
270.37	1024.8397			264.09	1044.0124	266.09	1047.4679
				263.84	1044.0158	265.80	1047.4709
				263.59	1044.0202	265.61	1047.4723
				263.34	1044.0225	265.33	1047.4745
				263.09	1044.0255	265.15	1047.4745
				262.84	1044.0262	264.99	1047.4755
				262.64	1044.0268	264.85	1047.4750

Tabla 6.3: Densidades experimentales de disoluciones de cloruros a 1 m en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo.

MgCl ₂		CaCl ₂	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
272.15	1075.8950	277.27	1089.3706
271.84	1075.9127	275.28	1089.8003
271.34	1075.9574	274.28	1089.9517
271.06	1075.9871	273.28	1090.1891
270.54	1076.0411	271.28	1090.6039
270.26	1076.0677	269.28	1090.9817
270.00	1076.0940	267.28	1091.2558
269.67	1076.1251	265.28	1091.5647
269.32	1076.1543	263.28	1091.8013
269.11	1076.1749	262.28	1091.9297
268.84	1076.1974	261.28	1092.0212
268.70	1076.2094	260.28	1092.0938
268.78	1076.2025	259.28	1092.2211
268.51	1076.2243	258.28	1092.2845
268.33	1076.2359	257.79	1092.2697
268.09	1076.2537	257.54	1092.2769
267.84	1076.2710	257.29	1092.3314
267.58	1076.2878	257.04	1092.2938
267.33	1076.3039	256.79	1092.3010
267.15	1076.3161	256.54	1092.3275
266.88	1076.3337	256.29	1092.3619
266.36	1076.3635	256.04	1092.3556
266.02	1076.3823	255.79	1092.3706
265.70	1076.3985	255.54	1092.3700
265.55	1076.4056	255.29	1092.3546
265.25	1076.4185	255.04	1092.4105
264.93	1076.4310	254.79	1092.4191
264.64	1076.4426	254.54	1092.3607
264.31	1076.4533	254.29	1092.4350
264.02	1076.4625	254.04	1092.3801
263.65	1076.4725	253.79	1092.3430
263.34	1076.4801	253.54	1092.3871
263.09	1076.4857	253.29	1092.3946
262.84	1076.4896	253.04	1092.4169
262.57	1076.4937	252.79	1092.4072
262.34	1076.4968	252.54	1092.3852
262.09	1076.4994	252.29	1092.4337
261.84	1076.5021	252.04	1092.3391
261.59	1076.5035	251.79	1092.3890
261.34	1076.5050	251.54	1092.3454
		251.29	1092.3881

6. Apéndice

Tabla 6.4: Densidades experimentales de disoluciones de sulfatos a 1 m en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo.

Li ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		MgSO ₄	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
277.27	1089.1529	275.27	1121.0849	275.27	1116.1903
275.27	1089.6844	273.28	1121.6697	273.28	1116.6572
273.28	1090.0514	271.28	1122.2218	271.28	1117.0858
271.28	1090.3819	269.28	1122.7246	269.28	1117.4359
270.28	1090.4759	267.28	1123.1376	267.28	1117.7530
269.28	1090.6487	265.28	1123.5401	265.28	1118.0248
268.28	1090.7297	264.28	1123.8120	263.28	1118.2701
267.28	1090.8583	263.28	1123.9668	262.28	1118.4559
266.28	1090.8992	262.28	1124.1408	261.28	1118.5734
265.28	1091.0012	261.78	1124.2180	260.28	1118.6219
264.28	1091.0968	261.28	1124.3716	259.78	1118.6625
263.28	1091.1884	260.78	1124.4460	259.28	1118.6783
262.28	1091.2665	260.28	1124.5374	258.78	1118.7567
261.28	1091.3002	259.78	1124.6462	258.28	1118.7426
260.28	1091.3797	259.28	1124.6605	257.79	1118.7560
259.28	1091.3667	258.78	1124.7714	257.29	1118.8091
258.78	1091.4091	258.28	1124.8282	256.79	1118.8395
258.28	1091.4310	257.79	1124.9587	256.29	1118.8051
257.79	1091.4342	257.29	1125.0163	255.79	1118.9055
257.29	1091.4293	256.79	1125.0680	255.29	1118.8525
256.79	1091.4372	256.29	1125.2474	254.79	1118.8470
256.29	1091.4485	255.79	1125.2398	254.29	1118.8437
255.79	1091.4468	255.29	1125.3693	253.79	1118.8534
255.29	1091.4861	254.79	1125.4155	253.29	1118.8647
254.79	1091.4965	254.29	1125.4527	252.79	1118.8345
254.29	1091.4668	253.79	1125.5067	252.29	1118.8633
253.79	1091.4404	253.29	1125.5244	251.79	1118.9010
253.29	1091.4463	252.79	1125.6178		
252.79	1091.3905	252.29	1125.6380		
252.29	1091.2956				
251.79	1091.3100				

Tabla 6.5: Densidades en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo por simulación con el modelo Madrid-2019 para disoluciones de cloruros a 1 m. Los datos con asterisco no se han utilizado para hacer el ajuste cúbico.

LiCl		NaCl		KCl		MgCl ₂		CaCl ₂	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
*240	1015.1	*232	1035.8	*240	1041.7	*235	1067.3	*230	1087.9
245	1017.80	242	1040.64	245	1044.15	240	1069.0	235	1090.0
250	1019.69	244.5	1041.56	250	1045.80	245	1070.6	240	1091.1
255	1021.28	247	1042.37	255	1046.83	250	1071.93	245	1091.8
260	1022.27	252	1043.25	260	1047.54	255	1072.80	250	1092.2
265	1022.91	257	1043.95	265	1047.95	260	1073.40	255	1092.3
270	1022.92	262	1043.86	270	1047.71	265	1073.49	260	1091.8
275	1022.84	267	1043.78	275	1047.49	270	1073.55	265	1091.3
280	1022.60	272	1043.00	280	1046.63	275	1072.88	270	1090.72
285	1021.79	277	1042.49	285	1045.85	280	1072.17	272	1090.06
290	1020.84	280	1041.60	290	1044.46	285	1071.65	275	1089.42
295	1019.71	282	1041.22	*295	1043.15	290	1070.06	280	1088.50
300	1018.28	283	1040.87	*300	1041.1	295	1068.85	*285	1086.82
*305	1016.61	287	1040.18	*315	1035.11	*300	1067.24	*300	1081.56
		*292	1038.76			*310	1063.75	*310	1077.35
		*300	1035.62						

Tabla 6.6: Densidades en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo por simulación con el modelo Madrid-2019 para disoluciones de cloruros a 2 m. Los datos con asterisco no se han utilizado para hacer el ajuste cúbico.

LiCl		NaCl		KCl		MgCl ₂		CaCl ₂	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
240	1042.1	225	1083.6	235	1087.6	233	1141.7	205	1182.0
245	1043.5	230	1084.4	240	1088.7	235	1142.1	210	1182.2
250	1044.5	235	1085.3	243	1089.5	240	1142.4	215	1181.5
255	1045.0	240	1085.8	246	1090.1	245	1142.6	220	1180.6
260	1045.3	245	1085.9	250	1090.65	250	1142.4	225	1180.4
265	1045.47	250	1085.6	255	1090.70	255	1142.1	230	1179.3
270	1045.29	255	1085.2	260	1090.69	258	1141.88	235	1178.2
275	1044.77	260	1084.7	265	1090.38	260	1141.50	245	1176.9
280	1044.06	265	1083.82	270	1089.63	262	1141.23	255	1173.7
285	1043.17	270	1082.24	275	1088.80	*270	1140.03	*265	1170.65
290	1040.64	*275	1081.20	*280	1087.73	*275	1139.37	*273.15	1168.02
*298.15	1039.79	*280	1079.2	*285	1086.80				
				*290	1085.02				
				*298.15	1082.47				
				*310	1077.16				

6. Apéndice

Tabla 6.7: Densidades en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo por simulación con el modelo Madrid-2019 para disoluciones de sulfatos a 1 m. Los datos con asterisco no se han utilizado para hacer el ajuste cúbico.

Li ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		MgSO ₄		CaSO ₄	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
*225	1079.7								
230	1084.4	225	1123.9	230	1128.2	235	1112.7	230	1138.3
235	1086.6	230	1126.74	235	1129.9	240	1113.9	235	1139.1
240	1087.7	235	1127.63	240	1130.83	245	1114.8	237.25	1139.5
245	1088.6	240	1128.48	245	1131.43	250	1115.59	240	1139.9
250	1089.1	245	1128.40	250	1132.10	255	1115.74	245	1140.0
255	1089.3	250	1128.37	255	1131.91	260	1115.78	250	1139.7
260	1089.1	255	1127.37	260	1131.47	265	1115.63	253.25	1139.0
265	1088.6	260	1126.60	265	1130.67	270	1114.86	255	1138.9
270	1088.18	265	1125.26	270	1129.60	275	1114.20	257.25	1138.6
275	1087.00	270	1124.10	275	1128.36	280	1113.04	260	1137.9
285	1084.60	*275	1122.24	280	1127.00	285	1111.70	*265	1136.5
*290	1083.25	*280	1120.67	*290	1123.43	*295	1108.59	*270	1135.36
*300	1079.70	*290	1116.27	*295	1121.56	*305	1104.9	*280	1132.1
		*300	1111.55	*305	1117.06			*295	1126.08
								*305	1121.54

Tabla 6.8: Densidades en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo por simulación con el modelo Madrid-2019 para disoluciones de sulfatos a 2 m. Los datos con asterisco no se han utilizado para hacer el ajuste cúbico.

Li ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		MgSO ₄		CaSO ₄	
T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
215	1166.2	210	1238.8	210	1236.5	215	1218.5	200	1280.4
220	1166.6	215	1242.7	215	1240.2	220	1218.9	205	1278.3
225	1166.5	220	1241.7	220	1240.9	225	1219.9	210	1277.8
230	1166.8	225	1238.8	225	1242.1	230	1219.4	215	1273.6
235	1166.9	230	1239.6	230	1242.5	235	1219.6	220	1272.9
240	1166.2	235	1236.9	235	1241.6	240	1219.2	225	1271.1
245	1165.6	240	1236.6	240	1240.4	245	1218.3	230	1269.2
250	1165.1	245	1235.14	245	1240.5	250	1217.1	235	1267.7
255	1163.9	255	1231.10	250	1239.0	255	1216.9	240	1265.1
260	1163.0	265	1225.90	*255	1237.4	260	1215.8	255	1258.1
*270	1160.57	*272	1222.8	*265	1233.7	265	1214.4	*265	1253.4
*280	1157.57	*280	1218.5	*275	1230.42	*275	1211.3	*280	1245.2
*285	1156.02	*298.15	1208.3	*285	1225.89	*290	1206.5		
*295	1152.38			*295	1221.15				
*305	1148.21								

Tabla 6.9: Densidades en función de la temperatura a $p = 1$ bar obtenidas en este trabajo por simulación con los modelos Joung-Cheatham-TIP4P/2005 [53], modelo de Yagasaki *et al.* [54] y modelo de Martinek *et al.* [79] para disoluciones de cloruros a 1 m.

Modelo	NaCl		KCl		CaCl ₂	
	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^3$
JC-TIP4P/2005	222	1039.39	240	1051.63		
	232	1045.44	250	1054.07		
	242	1048.83	255	1054.73		
	252	1050.57	260	1055.02		
	262	1051.3	265	1055.2		
	272	1050.01	270	1054.66		
	282	1047.98	280	1052.98		
			290	1050.48		
Yagasaki <i>et al.</i>	232	1044.99	240	1049.94		
	242	1048.24	245	1052.06		
	252	1049.92	250	1052.93		
	262	1050.15	255	1053.63		
	272	1049.01	260	1053.86		
	282	1046.86	270	1053.49		
	292	1044.10	280	1051.86		
			290	1049.44		
Martinek <i>et al.</i>					230	1059.43
					235	1060.13
					238	1060.4
					245	1060.91
					250	1060.64
					255	1060.26
					260	1059.54
					265	1058.61
					270	1057.32
					275	1055.84
					280	1054.28

Bibliografía

- [1] D. E. Hare and C. M. Sorensen, “The density of supercooled water. ii. bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit,” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, p. 4840, 1987.
- [2] I. Zeron, J. L. F. Abascal, and C. Vega, “A force field of Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} in aqueous solution based on the TIP4P/2005 water model and scaled charges for the ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 151, pp. 134504–16, 2019.
- [3] J. L. F. Abascal and C. Vega, “A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005,” *J. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 234505–12, 2005.
- [4] M. Laliberté and W. E. Cooper, “Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, p. 1725, 2009.
- [5] M. C. Despretz *Ann. Chim. Phys.*, vol. 70, p. 49, 1839.
- [6] M. C. Despretz *Ann. Chim. Phys.*, vol. 73, p. 296, 1840.
- [7] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*. London: Academic Press, 1996.
- [8] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. N. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *J. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 1087–1092, 1953.
- [9] B. J. Alder and T. E. Wainwright., “Studies in molecular dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 27, pp. 1208–1209, 1957.
- [10] T. Jentsch, “VRACs and other ion channels and transporters in the regulation of cell volume and beyond,” *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, vol. 17, pp. 293–307, 2016.
- [11] F. J. Millero, R. Feistel, D. G. Wright, and T. J. McDougall, “The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale,” *Deep Sea Research*, vol. 55, pp. 50–72, 2008.
- [12] Ihsanullah, “Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 209, pp. 307–337, 2019.

7. Bibliografía

- [13] D. E. Smith and L. X. Dang, “Computer simulations of nacl association in polarizable water,” *J. Chem. Phys.*, vol. 100, p. 3757, 1994.
- [14] A. L. Benavides, M. A. Portillo, V. C. Chamorro, J. R. Espinosa, J. L. F. Abascal, and C. Vega, “A potential model for sodium chloride solutions based on the TIP4P/2005 water model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 147, pp. 104501–15, 2017.
- [15] I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, “Electronic continuum model for molecular dynamics simulations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, pp. 085102–08, 2009.
- [16] I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, “Electronic polarizability and the effective pair potentials of water,” vol. 6, p. 1498, 2010.
- [17] I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, “Electronic continuum model for molecular dynamics simulations of biological molecules,” vol. 6, p. 1498, 2010.
- [18] Z. Kann and J. Skinner, “A scaled-ionic-charge simulation model that reproduces enhanced and suppressed water diffusion in aqueous salt solutions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, p. 104507, 2014.
- [19] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa, “Sodium chloride, NaCl/ ϵ : New force field,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, p. 2460, 2016.
- [20] Y. Zhang and E. J. Maginn, “A simple aimd approach to derive atomic charges for condensed phase simulation of ionic liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, p. 10036, 2012.
- [21] S. Mainberger, M. Kindlein, F. Bezold, E. Elts, M. Minceva, and H. Briesen, “Deep eutectic solvent formation: a structural view using molecular dynamics simulations with classical force fields,” *Mol. Phys.*, vol. 115, p. 1309, 2017.
- [22] P. W. Debye and E. Hückel *Z. Phys.*, vol. 24, p. 185, 1923.
- [23] P. G. Debenedetti, “Supercooled and glassy water,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, pp. R1669–R1726, 2003.
- [24] D. Li, D. Zeng, X. Yin, H. Han, L. Guo, and Y. Yao, “Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. ii. NaCl+H₂O, KCl+H₂O, MgCl₂+H₂O and CaCl₂+H₂O systems,” *Calphad*, vol. 53, pp. 78–89, 2016.
- [25] K. Kim, A. Späh, H. Pathak, F. Perakis, D. Mariedahl, K. Amann-Winkel, J. A. Sellberg, J. H. Lee, S. Kim, J. Park, K. H. Nam, T. Katayama, and A. Nilsson, “Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water,” *Science*, vol. 358, pp. 1589–1593, 2017.
- [26] P. H. Poole, F. Sciortino, and U. Essmann, “Phase behavior of metastable water,” *Nature*, vol. 360, pp. 324–328, 1992.
- [27] A. Nilsson, “Origin of the anomalous properties in supercooled water based on experimental probing inside “no-man’s land”,” *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, vol. 14, p. 100095, 2022.
- [28] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley, “Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water,” *Phys. Rev. E*, vol. 53, pp. 6144–6154, 1996.
- [29] P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, and C. A. Angell, “Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, pp. 1632–1635, 1994.

-
- [30] C. Vega and J. L. F. Abascal, "Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 19663–88, 2011.
- [31] P. G. Debenedetti, F. Sciortino, and G. H. Zerze, "Second critical point in two realistic models of water," *Science*, vol. 369, pp. 289–292, 2020.
- [32] L. Xu, P. Kumar, S. V. Buldyrev, S. Chen, P. H. Poole, F. Sciortino, and H. E. Stanley, "Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid liquid phase transition," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, pp. 16558–16562, 2005.
- [33] J. Holzmann, R. Ludwig, A. Geiger, and D. Paschek, "Pressure and salt effects in simulated water: Two sides of the same coin?," *Angewandte Chemie*, vol. 46, pp. 8907–8911, 2007.
- [34] D. G. Archer and R. W. Carter, "Properties of the NaCl+H₂ system. Heat capacities of H₂ and NaCl(aq) in cold-stable and supercooled states," *J. Phys. Chem.*, vol. 35, pp. 8563–8584, 2000.
- [35] D. Corradini, M. Rovere, and P. Gallo, "A route to explain water anomalies from results on an aqueous solution of salt," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, pp. 134508–13, 2010.
- [36] J. E. Lennard-Jones, "Cohesion," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 43, pp. 461–482, 1931.
- [37] P. Ewald, "Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale.," *Ann. Phys.*, vol. 64, pp. 253–87, 1921.
- [38] L. Verlet, "Integral-equations for classical fluids. 1. the hard-sphere case," *Molec. Phys.*, vol. 41, p. 183, 1980.
- [39] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molec. Phys.*, vol. 52, p. 255, 1984.
- [40] W. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Phys. Rev. A*, vol. 31, p. 1695, 1985.
- [41] M. Parrinello and A. Rahman, "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, p. 7182, 1981.
- [42] C. Vega, "Water:one molecule, two surfaces, one mistake," *Molec. Phys.*, vol. 113, pp. 1145–1163, 2015.
- [43] T. E. G. III, K. M. Hunter, E. Lambros, A. Caruso, M. Riera, G. R. Medders, A. Z. Panagiotopoulos, P. G. Debenedetti, and F. Paesani, "The anomalies and local structure of liquid water from boiling to the supercooled regime as predicted by the many-body mb-pol model," *chemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage*, 2022.
- [44] M. A. González and J. L. F. Abascal, "A flexible model for water based on TIP4P/2005," *J. Chem. Phys.*, vol. 135, p. 224516, 2011.
- [45] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials," *J. Chem. Phys.*, vol. 91, p. 6269, 1987.
- [46] M. A. González, C. Valeriani, F. Caupin, and J. L. F. Abascal, "A comprehensive scenario of the thermodynamic anomalies of water using the TIP4P/2005 model," *J. Chem. Phys.*, vol. 145, p. 054505, 2016.

7. Bibliografía

- [47] W. K. Pokale and A. W. Pokale, "Temperature of maximum density of water-electrolytes: A review," *Int. J. Chem. Phys. Sci.*, vol. 10, pp. 10–26, 2021.
- [48] E. G. Pérez, D. González-Salgado, and E. Lomba, "Molecular dynamics simulations of aqueous solutions of short chain alcohols. excess properties and the temperature of maximum density," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 528, p. 112840, 2021.
- [49] L. F. Sedano, S. Blazquez, E. G. Noya, C. Vega, and J. Troncoso, "Maximum in density of electrolyte solutions: learning about ion-ion interactions and testing the Madrid-2019 force field," *J. Chem. Phys.*, vol. 156, p. 154502, 2022.
- [50] D. Paschek, "Temperature dependence of the hydrophobic hydration and interaction of simple solutes: An examination of five popular water models," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, p. 6674, 2004.
- [51] Y. Yao and Y. Kanai, "Free energy profile of nacl in water: First-Principles Molecular Dynamics with SCAN and ω B97X-V Exchange-Correlation Functionals," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, pp. 884–893, 2018.
- [52] S. Yue and A. Z. Panagiotopoulos, "Dynamic properties of aqueous electrolyte solutions from non-polarisable, polarisable, and scaled-charge models," *Mol. Phys.*, vol. 117, no. 23-24, pp. 3538–3549, 2019.
- [53] I. S. Joung and T. E. Cheatham, "Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 9020–9041, 2008.
- [54] . M. M. Takuma Yagasaki and H. Tanaka, "Lennard-jones parameters determined to reproduce the solubility of nacl and kcl in spc/e, tip3p, and tip4p/2005 water," vol. 16, pp. 2460–2473, 2020.
- [55] S. Reif-Acherman, "The pre-history of cryoscopy: What was done before raoult?," *Quim. Nova*, vol. 32, pp. 1977–1684, 2009.
- [56] L. C. de Coppet *Bull. Soc. Vaudoise Sci. Nat.*, vol. 29, p. 1, 1893.
- [57] R. Wright, "Xiii. the effect of some simple electrolytes on the temperature of maximum density of water.," *J. Chem. Soc.*, vol. 115, p. 119, 1919.
- [58] G. Wada and S. Umeda, "Effects of nonelectrolytes on the temperature of the maximum density of sater. i. alcohols," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 65, p. 646, 1962.
- [59] F. Franks and B. Watson, "Maximum density effects in dilute aqueous solutions of alcohols and amines," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 63, p. 329, 1967.
- [60] A. Stewart, "A study of the non-linear variation in the temperature of the water density anomaly as a function of solute concentration," *Ph.D. thesis, National University of Ireland, Maynooth*, 2010.
- [61] S. Chatterjee, H. S. Ashbaugh, and P. G. Debenedetti, "Effects of nonpolar solutes on the thermodynamic response functions of aqueous mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 164503, 2005.
- [62] T. H. Lilley and S. Murphy, "The temperature of maximum density of aqueous electrolyte solutions and its relation to the temperature derivative of the partial molar volume of the solute," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 5, pp. 467–470, 1972.

-
- [63] W. K. Pokale and A. W. Pokale, "Measurement of the temperature of maximum density of aqueous solutions of some salts and acids," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, pp. 999–1004, 1995.
- [64] I. M. Klotz and R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics. Basic concepts and methods*. New Jersey: John Wiley Sons, 1996.
- [65] N. Campbell, "The system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, pp. 2268–2271, 1943.
- [66] E. W. Washburn, *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Vol. III*. New York: McGraw Hill, 1928.
- [67] J. R. Errington and P. G. Debenedetti, "Relationship between structural order and the anomalies of liquid water," *Nature*, vol. 409, pp. 318–321, 2001.
- [68] C. Vega and J. L. F. Abascal, "Relation between the melting temperature and the temperature of maximum density for the most common models of water," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 144504, 2005.
- [69] S. Blazquez and C. Vega, "Melting points of water models: Current situation," *J. Chem. Phys.*, vol. 156, p. 216101, 2022.
- [70] F. H. Stillinger and A. Rahman, "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, p. 1545, 1974.
- [71] D. Van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen, "GROMACS: Fast, flexible, and free," *J. Comput. Chem.*, vol. 26, p. 1701, 2005.
- [72] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl, "Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, p. 435, 2008.
- [73] D. Beeman, "Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations," *J. Comput. Phys.*, vol. 20, no. 2, pp. 130–139, 1976.
- [74] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, "A smooth particle mesh ewald method," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 8577–8593, 1995.
- [75] J. Ryckaert, G. C. Herman, and J. C. Berendsen, "Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes," vol. 23, no. 3, pp. 327–341, 1977.
- [76] A. L. Benavides, M. A. Portillo, J. L. F. Abascal, and C. Vega, "Estimating the solubility of 1:1 electrolyte aqueous solutions: the chemical potential difference rule," *Molec. Phys.*, vol. 115, pp. 1301–1308, 2017.
- [77] J. L. F. Abascal and C. Vega, "Widom line and the liquid-liquid critical point for the TIP4P/2005 water model," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, pp. 2345021–7, 2010.
- [78] S. Pengsheng and Y. Yan, "Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 298.15 k: V. model for the system Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ and its applications," *Calphad*, vol. 27, pp. 343–352, 2003.
- [79] T. Martinek, E. Duboué-Dijon, S. Timr, P. E. Mason, K. Baxová, H. E. Fischer, B. Schmidt, P. rová, and P. Jungwirth, "Calcium ions in aqueous solutions: Accurate force field description aided by ab initio molecular dynamics and neutron scattering," *J. Chem. Phys.*, vol. 148, p. 222813, 2018.

7. Bibliografía

- [80] E. Posnjak, "The system, $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$," *AM. J. Sci. Ser. 5.3 SA.*, 1938.
- [81] C. P. Lamas, C. Vega, and E. G. Noya, "Freezing point depression of salt aqueous solutions using the Madrid-2019 model," *J. Chem. Phys.*, vol. 156, p. 134503, 2022.
- [82] H. Kanno, R. Speedy, and C. A. Angell, "Supercooling of water to -92°C under pressure," *Science*, vol. 189, pp. 880–881, 1975.
- [83] O. Mishima and H. E. Stanley, "Decompression induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water," *Nature*, vol. 392, pp. 164–168, 1998.
- [84] O. Mishima, "Liquid-liquid critical point in heavy water," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 334–336, 2000.
- [85] K. Miyata, H. Kanno, T. Niino, and K. Tomizawa, "Cationic and anionic effects on the homogeneous nucleation of ice in aqueous alkali halide solutions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 354, pp. 51–55, 2002.
- [86] H. Kanno and C. A. Angell, "Homogeneous nucleation and glass formation in aqueous alkali halide solutions at high pressures," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 2639–2643, 1997.
- [87] H. L. Pi, J. L. Aragoes, C. Vega, E. G. Noya, J. L. F. Abascal, M. A. González, and C. McBride, "Anomalies in water as obtained from computer simulations of the TIP4P/2005 model: density maxima, and density, isothermal compressibility and heat capacity minima," *Molec. Phys.*, vol. 107, pp. 365–374, 2009.
- [88] S. Piana, A. G. Donchev, P. Robustelli, and D. E. Shaw, "Water dispersion interactions strongly influence simulated structural properties of disordered protein states," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, p. 5113–5123, 2015.
- [89] R. Fuentes-Azcatl and J. Alejandro, "Non-polarizable force field of water based on the dielectric constant: TIP4P/ ϵ ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, p. 1263–1272, 2014.
- [90] J. C. Slater, "Atomic radii in crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, pp. 3199–3204, 1964.
- [91] C. W. Bock, A. Kaufman, and J. P. Glusker, "Coordination of water to magnesium cations," *Inorg. Chem.*, vol. 33, pp. 419–427, 1994.
- [92] D. M. Wilkins, D. E. Manolopoulos, and L. X. Dang, "Nuclear quantum effects in water exchange around lithium and fluoride ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, p. 064509, 2015.
- [93] O. Allnér, L. Nilsson, and A. Villa, "Magnesium ion water coordination and exchange in biomolecular simulations," vol. 8, pp. 1493–1502, 2012.
- [94] R. Schmid, A. Miah, and V. Sapunov, "A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: Values and some applications (enthalpy-entropy compensation and born radii)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 97–102, 2000.
- [95] S. Blazquez, I. M. Zeron, M. M. Conde, J. L. F. Abascal, and C. Vega, "Scaled charges at work: Salting out and interfacial tension of methane with electrolyte solutions from computer simulations," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 513, p. 112548, 2020.
- [96] M. T. H. Nguyen, O. Tichacek, H. Martinez-Seara, P. E. Mason, and P. Jungwirth, "Resolving the equal number density puzzle: Molecular picture from simulations of $\text{LiCl}(\text{aq})$ and $\text{NaCl}(\text{aq})$," *J. Phys. Chem. B*, vol. 125, pp. 3153–3162, 2021.

-
- [97] D. Corradini and P. Gallo, “Liquid-liquid critical point in nacl aqueous solutions: Concentration effects,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, pp. 14161–14166, 2011.