



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ingeniería-Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con  
mención en Ingeniería Química

## **Determinación consistente de la longitud de Tolman**



TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS  
DE LA INGENIERÍA CON MENCIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA

ANDRÉS ALEJANDRO CANALES MAHUZIER  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2013

Profesores Guías: Andrés Mejía Matallana  
Hugo Segura Gómez  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción



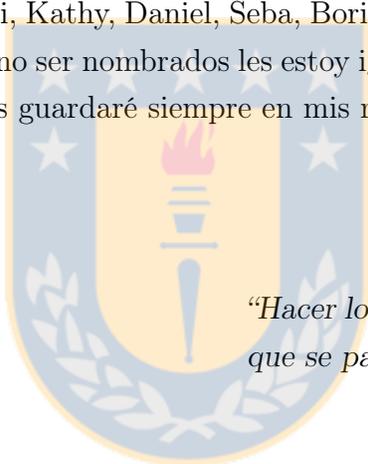
*“Si buscas resultados distintos,  
no hagas siempre lo mismo.”*

Albert Einstein

# Agradecimientos

Solo quiero decir ¡GRACIAS!, a todos los que me han apoyado y me han dado ánimos en cada momento para poder llevar a buen término este trabajo. Palabras de aliento, siendo guías, consejeros e incondicionales:

Gracias Papá, Mamá, Coki, Kathy, Daniel, Seba, Boris, Marce, Andrés, Fran, Tefy, Belén, y muchos más que a pesar de no ser nombrados les estoy igual de agradecido por formar parte de esta etapa en mi vida y los guardaré siempre en mis recuerdos.



*“Hacer lo que nos gusta toma tiempo, tiempo que se pasa volando porque nos gusta”*

Agradezco a la Comisión Nacional de Investigación, Ciencia y Tecnología – CONICYT -, Chile, por su apoyo financiero a través de la beca para estudios de Magíster en Chile 2011.

# Resumen

La tensión interfacial o superficial entre dos fases fluidas que se encuentran en equilibrio, está gobernada por las condiciones termofísicas que definen el equilibrio homogéneo y la curvatura con la que ambas fases están en contacto. Para los casos en los que dicha curvatura posee un radio superior a  $10^{-5}$  cm, la tensión interfacial puede ser considerada como independiente de la curvatura. En estos casos la tensión interfacial es conocida como tensión interfacial plana o de curvatura infinita y sólo dependerá de las condiciones del equilibrio de fases homogéneo (temperatura, presión, densidad de cada una de las fases). En los casos de radios inferiores a  $10^{-5}$  cm, la tensión interfacial depende de las condiciones del equilibrio de fases homogéneo y del radio de curvatura.

Con la finalidad de poder cuantificar dicha tensión, Tolman en 1948 propuso una relación que permite correlacionar la tensión interfacial curva con la tensión interfacial plana y el radio de curvatura de la interfase. Dicha relación depende de un parámetro que es conocido como la *longitud de Tolman*  $\delta_\infty$ . Sin embargo, esta longitud ha sido ampliamente discutida debido a las diferencias en magnitud y signo que reportan diversos autores, quienes han utilizado diferentes enfoques en su determinación (investigaciones teóricas, computacionales y experimentales).

Por las diferencias existentes de la longitud de Tolman, el objetivo central de este trabajo es determinar de forma consistente dicha longitud y las propiedades interfaciales que presenta una interfase curva (gota) a través del conocimiento de la densidad en la región interfacial.

La variación de la densidad en la región inhomogénea permite cuantificar la longitud de Tolman como la desviación de dos superficies: la posición de la primera superficie corresponde al cambio de curvatura del perfil de densidad y la posición de la segunda superficie al valor mínimo que presenta el potencial químico.

---

Se propone una metodología designada como el Método de la Longitud Interfacial (MLI), el cual entrega valores positivos de la longitud de Tolman para gotas, sin importar el enfoque (v.g.: Teórico, Dinámica Molecular) empleado para la obtención del perfil de densidad para un componente puro. Lo anterior se verificó utilizando los perfiles de densidad provistos de investigaciones de otros autores y verificando el comportamiento de propiedades interfaciales respecto a la variación de la curvatura (tensión superficial y diferencia de presión entre las fases) predicha por el MLI y la informada en los trabajos analizados.

Se utiliza de forma simultánea en esta tesis un enfoque teórico para predecir los tamaños críticos de las gotas que se pueden formar mediante una aproximación de la Teoría del Gradiente, utilizando una ecuación de estado de base molecular (Saft- $\gamma$  Mie). Se realizan simulaciones de gotas compuestas de 2000, 4000, 6000, 8000, 10000 y 12000 partículas empleando como campo de fuerzas un potencial Mie. La ventaja que proporciona dicho potencial es que el mismo campo de fuerzas es usado en la ecuación de estado con la cual se predicen los tamaños críticos.

Los resultados de las simulaciones realizadas son una longitud de Tolman  $\delta_{\infty}^* = 0.8996$  y errores menores al 5.5% para la tensión superficial y 13.2% para la diferencia de presión de las fases al comparar el MLI con valores obtenidos utilizando un enfoque mecánico (Irving-Kirkwood). La magnitud y el signo obtenido para la longitud de Tolman  $\delta_{\infty}^*$  en las simulaciones realizadas y al utilizar el MLI con los perfiles de densidad provistos de otras investigaciones (con diferentes enfoques) dan cuenta de una longitud positiva, del orden de 0.5-2.0 veces el diámetro molecular y creciente con la temperatura.

# Nomenclatura

## Caracteres alfabéticos

$a$	Densidad volumétrica de la energía de Helmholtz
$A$	Energía de Helmholtz
$\mathbb{A}$	Área interfacial
$c$	Parámetro de influencia
$\underline{f}$	Vector de fuerza
$f$	Magnitud vector de fuerza
$G$	Energía de Gibbs
$k_b$	Constante de Boltzmann
$L$	Longitud caja de simulación
$N_d$	Número de moléculas al interior de una gota
$p_k$	Aporte cinético al componente normal del tensor de presión
$p_N$	Componente normal del tensor de presión
$p$	Presión
$p_T$	Componente tangencial del tensor de presión
$p_U$	Aporte configuracional al componente normal del tensor de presión
$Q$	Función de partición
$r$	Radio de curvatura



---

$r_k$	Radio capilar
$r_s$	Radio de tensión
$r_e$	Radio equimolar
$\underline{r}$	Vector de posición
$T$	Temperatura
$U$	Energía interna
$V$	Volumen
$W$	Función de ponderación
$x$	Coordenada x del eje cartesiano
$y$	Coordenada y del eje cartesiano
$z$	Coordenada z del eje cartesiano
$Z$	Integral configuracional



### Símbolos griegos

$\delta$	Longitud de Tolman
$\eta$	Radio equimolar de exceso
$\varepsilon$	Potencial de pozo
$\varepsilon$	Superficie de referencia
$\Gamma$	Adsorción superficial
$\kappa$	Compresibilidad isoterma
$\mu$	Potencial químico
$\Omega$	Densidad volumétrica del gran potencial termodinámico
$\rho$	Densidad
$\underline{\rho}$	Vector de densidad

- 
- $\sigma_N$  Componente normal del tensor de esfuerzos
- $\sigma$  Distancia donde el potencial entre las partículas es cero
- $\sigma_T$  Componente tangencial del tensor de esfuerzos
- $\gamma$  Tensión superficial

### Subíndices y superíndices

- $e$  Superficie equimolar
- $EV$  Equilibrio líquido-vapor
- $i$  Componente  $i$ -ésimo
- $IK$  Irving Kirkwood
- $l$  Líquido
- $s$  Superficie de tensión
- $*$  Propiedad en unidades reducidas
- $v$  Vapor
- $\infty$  Límite interfase plana



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Conceptos Previos</b>	<b>4</b>
2.1. Superficies de Curvatura . . . . .	4
2.2. Longitud de Tolman . . . . .	7
<b>3. Marco Referencial</b>	<b>9</b>
<b>4. Hipótesis y Objetivos</b>	<b>19</b>
4.1. Hipótesis . . . . .	19
4.2. Objetivos . . . . .	20
4.2.1. Objetivo General . . . . .	20
4.2.2. Objetivos Específicos . . . . .	20
<b>5. Cuantificación del Comportamiento Interfacial</b>	<b>21</b>
5.1. Teoría del Gradiente (TG) . . . . .	23
5.2. Enfoque Mecánico . . . . .	27
5.3. Enfoque Termodinámico . . . . .	32
5.3.1. Perturbación de la energía libre . . . . .	34
5.3.2. Método Test-Área (TA) . . . . .	35
<b>6. Formación de una Interfase Esférica (Gotas)</b>	<b>39</b>
6.1. Criterios de Equilibrio Líquido Vapor de una Interfase Plana y Curva . . . . .	40
6.1.1. Condiciones de equilibrio de fases basado en el colectivo NPT . . . . .	41
6.1.2. Condiciones de equilibrio de fases basado en el colectivo NVT . . . . .	43
6.1.3. Radio Crítico y Aproximación de la Teoría del Gradiente . . . . .	45
6.2. Estructura Mediante Dinámica Molecular . . . . .	56

<b>7. Longitud de Tolman</b>	<b>62</b>
7.1. Caracterización de Superficies . . . . .	63
7.1.1. Superficie Equimolar e Ideal . . . . .	65
7.1.2. Superficie de Tensión . . . . .	67
7.2. Método de la Longitud Interfacial . . . . .	69
7.2.1. Obtención de la longitud de Tolman respecto al radio de tensión . . .	69
7.2.2. Propiedades interfaciales . . . . .	70
7.2.2.1. Integración numérica de la Ecuación de Tolman . . . . .	70
7.2.2.2. Aproximación de la Ecuación de Tolman . . . . .	72
7.3. Comparación Método de la Longitud Interfacial . . . . .	73
7.4. Magnitud y Signo . . . . .	92
<b>8. Dinámica Molecular de Gotas</b>	<b>94</b>
8.1. Resultados Método Irving-Kirkwood . . . . .	101
8.2. Resultados Método de la Longitud Interfacial . . . . .	106
<b>9. Conclusiones</b>	<b>112</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>114</b>
<b>A. Validación Potencial Intermolecular Mie</b>	<b>118</b>
<b>B. Ecuación de estado SAFT-<math>\gamma</math> Mie</b>	<b>121</b>



# Índice de figuras

2.1. Superficies de curvatura . . . . .	6
2.2. Longitud de Tolman y su dependencia con la curvatura . . . . .	8
5.1. Geometrías para calcular la contribución del tensor de presión para un par de moléculas $i, j$ . . . . .	30
5.2. Superficie plana frente a una perturbación $\xi$ en su área. . . . .	38
5.3. Superficie curva frente a una perturbación $\xi$ en su área, referencia una esfera. . . . .	38
6.1. Definiciones de la interfase. . . . .	41
6.2. Representación del equilibrio usando el gran potencial termodinámico. . . . .	44
6.3. Tensión interfacial curva por Falls et al. . . . .	46
6.4. Comportamiento interfacial de una gota . . . . .	47
6.5. Variación $\Delta\mu^*/c^*$ respecto al radio . . . . .	48
6.6. Variación de $\Delta\Omega$ dependiendo del la condición de equilibrio . . . . .	51
6.7. Variación de $\Delta\Omega^{EV} + \Delta\Omega^{SP}$ dependiendo de la condición de equilibrio . . . . .	52
6.8. Perfiles teoría del gradiente aproximada. . . . .	53
6.9. Densidades de gotas de fluidos Lennard-Jones. . . . .	55
6.10. Densidades de las gotas de $CO_2$ en la envolvente de fases y límite de estabilidad. . . . .	55
6.11. Configuración inicial y final . . . . .	57
6.12. Potencial químico. . . . .	58
6.13. Correspondencia del potencial químico de las fases. . . . .	58
6.14. Distribución de fases. . . . .	59
6.15. Equivalencia de las densidades de las fases donde: $\rho^\alpha$ fase interior. $\rho^\beta$ fase exterior. . . . .	59
6.16. Formación de fases de diferentes geometrías . . . . .	59
6.17. Simulaciones i, ii . . . . .	60
6.18. Simulaciones iii, iv. . . . .	60

7.1. Perfil de densidad como una suma de aportes. . . . .	66
7.2. Perfil de densidad gotas Thompson et al. a $T^* = 0.71$ . . . . .	74
7.3. Perfil de densidad gotas Thompson et al. a $T^* = 0.8$ . . . . .	75
7.4. Tensión interfacial a $T^* = 0.71$ . . . . .	77
7.5. Tensión interfacial a $T^* = 0.8$ . . . . .	77
7.6. Diferencia de presiones a $T^* = 0.71$ . . . . .	78
7.7. Diferencia de presiones a $T^* = 0.8$ . . . . .	78
7.8. Perfil de densidad gotas Falls et al. . . . .	79
7.9. Tensión interfacial MLI y resultados de Falls et al. . . . .	80
7.10. Perfil de densidad gotas Plesner, I. . . . .	80
7.11. Tensión interfacial MLI para gotas de Plesner, I. . . . .	81
7.12. Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una $T^* = 0.70$ . . . . .	84
7.13. Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una $T^* = 0.80$ . . . . .	85
7.14. Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una $T^* = 0.90$ . . . . .	86
7.15. Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una $T^* = 0.95$ . . . . .	87
7.16. Perfil de densidad gotas Blokhuis et al. . . . .	89
7.17. Diferencia de presiones gotas Blokhuis et al. . . . .	89
7.18. Perfil de densidad gotas Malijeovsky et al. . . . .	90
7.19. Tensión interfacial gotas Malijeovsky et al. . . . .	91
8.1. Imágenes Gotas de 2000, 4000 y 6000 partículas . . . . .	96
8.2. Imágenes Gotas de 8000, 10000 y 12000 partículas . . . . .	96
8.3. Esquema generación Macro-imagen. . . . .	97
8.4. Algoritmo centrar gota. . . . .	97
8.5. Definición del radio y espesor del cascarón esférico. . . . .	98
8.6. Perfiles de gotas de $CO_2$ en función del número de partículas a 230 [K] . . . . .	99
8.7. Perfiles simulaciones y perfiles críticos de densidad por ATG. . . . .	100
8.8. Perfiles simulaciones y perfiles críticos de densidad por ATG trasladados. . . . .	100
8.9. Término configuracional $p_U^-(r)$ y $\sum_k f_k^-$ para una gota de 12000 partículas. . . . .	102
8.10. Término configuracional $p_U^+(r)$ y $\sum_k f_k^+$ para una gota de 12000 partículas. . . . .	103
8.11. Presión normal gotas $CO_2$ . . . . .	103
8.12. Perfiles de presión gota de 2000 partículas. . . . .	104
8.13. Perfiles de presión gota de 4000 partículas. . . . .	104
8.14. Perfiles de presión gota de 6000 partículas. . . . .	104
8.15. Perfiles de presión gota de 8000 partículas. . . . .	105

8.16. Perfiles de presión gota de 10000 partículas. . . . .	105
8.17. Perfiles de presión gota de 12000 partículas. . . . .	105
8.18. Polinomio interpolador de $f(1/r_s^*)$ a partir de resultados de simulaciones. . .	107
8.19. Ajuste de longitudes $\delta$ . . . . .	108
8.20. Tensión Interfacial. . . . .	108
8.21. Diferencia de presiones. . . . .	109
A.1. Curva de coexistencia líquido-vapor. . . . .	119
A.2. Presión de vapor $CO_2$ . . . . .	119
A.3. Resultados tensión superficial interfase plana. . . . .	120



# Índice de tablas

3.1. Teoría DFT . . . . .	13
3.2. Teoría TG . . . . .	13
3.3. Dinámica Molecular . . . . .	13
6.1. Parámetros potencial Mie . . . . .	40
6.2. Condiciones de simulación . . . . .	60
7.1. Parámetros del MLI para gotas de Thompson et al. a $T^*=0.71$ . . . . .	75
7.2. Parámetros del MLI para gotas de Thompson et al. a $T^*=0.8$ . . . . .	75
7.3. Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Thompson et al. empleando el MLI. . . . .	76
7.4. Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Thompson et al. . . . .	76
7.5. Parámetros del MLI para gotas de Falls et al. . . . .	79
7.6. Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Falls et al. empleando el MLI . . . . .	79
7.7. Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Falls et al. . . . .	79
7.8. Parámetros del MLI para gotas de Plesner, I. . . . .	81
7.9. Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Plesner, I. empleando el MLI . . . . .	81
7.10. Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Plesner, I. . . . .	81
7.11. Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al. $T^* = 0.7$ . . . . .	82
7.12. Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al. $T^* = 0.8$ . . . . .	83
7.13. Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al. $T^* = 0.9$ . . . . .	83
7.14. Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al. $T^* = 0.95$ . . . . .	83
7.15. Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Vrabec et al. empleando el MLI . . . . .	83
7.16. Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Vrabec et al. . . . .	84
7.17. Parámetros del MLI para gotas de Blokhuis et al. a $T^*=0.90$ . . . . .	88

7.18. Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Blokhuis et al. empleando el MLI . . . . .	88
7.19. Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Blokhuis et al. . . . .	88
7.20. Parámetros del MLI para gotas de Malijevsky et al. a $T^*=1.0$ . . . . .	90
7.21. Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Malijevsky et al. empleando el MLI . . . . .	90
7.22. Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Malijevsky et al. . . . .	91
7.23. Magnitud y Signo de la longitud de Tolman $\delta_\infty$ . . . . .	93
8.1. Parámetros potencial n-m $CO_2$ . . . . .	95
8.2. Dimensiones cajas de simulación . . . . .	95
8.3. Ajustes simulaciones de gotas de $CO_2$ a 230 [K] . . . . .	98
8.4. Error de la densidad de la fase vapor. . . . .	99
8.5. Radios críticos por la Aproximación de la Teoría del Gradiente. . . . .	99
8.6. Ajustes perfil de presión normal de gotas de $CO_2$ a 230 [K] . . . . .	103
8.7. Resultados método Irving-Kirkwood . . . . .	106
8.8. Coeficientes polinomios de Chebyshev . . . . .	107
8.9. Parámetros Tolman . . . . .	108
8.10. Errores relativos porcentuales respecto al Enfoque Mecánico de Irving-Kirkwood . . . . .	110
8.11. Magnitud y Signo de la longitud de Tolman $\delta_\infty$ . . . . .	111
B.1. Coeficientes $\phi_{i,n}$ . . . . .	125

# Capítulo 1

## Introducción

La interfase líquido-vapor presente en un fluido puro o en una mezcla multicomponente es atractiva desde un punto fundamental (teórico) y práctico en la ingeniería, en especial para el trabajo con fluidos en nano-tecnología. Para un caso macroscópico, usualmente, la interfase líquido-vapor es vista como una superficie geométrica que divide las fases. Por lo anterior en muchas situaciones la interfase es despreciada debido a que presenta un espesor muy pequeño comparado con las fases que le rodean. Pero en otros casos pueden ser determinantes sus características debido a que actúan como una limitante en la transferencia de cantidad de movimiento, masa y energía en un proceso<sup>[1-3]</sup>.

Considerando que las propiedades mecánicas y térmicas de una interfase son difíciles de obtener experimentalmente pues se trabaja en pequeña escala,  $10^{-9} - 10^{-10}$  [m], estudios a nivel molecular, mediante simulaciones, proveen una alternativa viable para la obtención de las características que se necesiten.

Un tipo de interfase líquido-vapor interesante es la que posee una gota o una burbuja, que en ausencia de un campo externo puede ser representada como una esfera. La forma geométrica que presenta la interfase de una gota tiene un efecto directo en la tensión superficial, esto fue estudiado teóricamente por Tolman<sup>[4]</sup> (1948) basado en la teoría de Gibbs<sup>[5]</sup> y en resultados previos de él. En la teoría propuesta por Tolman aparece un parámetro conocido como “la longitud de Tolman” que es necesario para la relación directa entre la tensión y el radio de curvatura que presenta la superficie de tensión entre las fases.

Dado que a priori solo se conoce el radio de curvatura, que define la superficie en estudio, las propiedades que caracterizan a la interfase (tensión, presiones, etc) pueden ser definidas si además se conoce la variación de la longitud de Tolman respecto al radio de curvatura.

En general para calcular la longitud de Tolman se determina la tensión superficial previamente. Por lo anterior, las diferencias existentes entre los métodos para calcular la tensión interfacial curva, ya sea por simulación o de forma teórica, conducen a resultados variables de la longitud de Tolman.

Los métodos para calcular la tensión interfacial, ya sea de forma teórica o computacional, son los desarrollados por Falls et al.<sup>[6]</sup> con la Teoría del Gradiente<sup>[7,8]</sup> (TG), Irving-Kirkwood<sup>[9]</sup> que presentan un enfoque mecánico y Gloor et al<sup>[10]</sup> con el método del Test-Área basado en un enfoque termodinámico.

Para obtener la longitud de Tolman sin necesidad de calcular previamente la tensión, se deben identificar las superficies que la definen de forma tal que sin importar el método empleado, uno puede tener acceso a ella. Por lo anterior, en este trabajo se definen dos superficies a partir del perfil de densidad para un componente puro, con las cuales se determina la longitud de Tolman. Una vez determinada la longitud de Tolman se obtiene la tensión interfacial u otra propiedad de interés como la diferencia de presión entre las fases.

El Método de la Longitud Interfacial propuesto en esta tesis presenta la cualidad que a partir de la información de los perfiles de densidad de diferentes tamaños de gotas, es posible obtener la longitud de Tolman dependiente del radio de curvatura, a su vez calcular la tensión interfacial por medio de la ecuación de Tolman y la diferencia de presión de las fases por medio de la utilización de la Ecuación de Laplace.

Para validar el método de la longitud interfacial se utiliza información de los perfiles de densidad de otros autores<sup>[6,11-14]</sup> y se comparan los resultados de la tensión interfacial obtenida y/o la diferencia de presión entre las fases con los informados.

Se emplea un potencial intermolecular MIE para realizar simulaciones, debido a que dicho potencial es el mismo utilizado en la ecuación de estado molecular (SAFT- $\gamma$  Mie) con la cual se pueden definir tamaños críticos de las gotas simuladas (el concepto de radio crítico utilizado es el menor tamaño que puede tener una estructura esférica dada las condiciones de densidad, presión y temperatura de las fases en equilibrio) .

Se realiza un enfoque mecánico (Irving-Kirkwood<sup>[9]</sup>) para obtener la tensión interfacial de las simulaciones realizadas para comparar la información obtenida mediante el uso del método de la longitud interfacial para el cálculo de propiedades interfaciales.



# Capítulo 2

## Conceptos Previos

*“ La adquisición de cualquier conocimiento es siempre útil al intelecto, que sabrá descartar lo malo y conservar lo bueno. ”*

Leonardo Da Vinci

Esta sección tiene por objetivo explicar de forma general algunos conceptos que se tratan en esta tesis.



### 2.1. Superficies de Curvatura

Una superficie de curvatura es una región geométrica de radio definido, que representa una envoltura esférica con la cual se describe una característica de la interfase existente entre una gota y/o burbuja con su entorno. Se presenta a continuación una definición breve para el radio ideal, radio equimolar, radio de tensión, radio capilar y radio crítico.

1. **Radio Ideal ( $r_i$ ):** Describe la superficie esférica que separa la fase al interior de la gota (o burbuja) con su entorno, bajo el supuesto que el cambio de densidad de las fases es discontinuo, es decir, no existe una fase inhomogénea, sólo existe un punto que divide una fase de otra donde se asigna la interfase un volumen nulo. Para identificar esta superficie se debe cumplir que las derivadas del perfil de densidad que describe a la interfase satisfaga:

$$\frac{d^2\rho(r_i)}{dr^2} = 0 \quad (2.1)$$

$$\frac{d^3\rho(r_i)}{dr^3} \neq 0 \quad (2.2)$$

2. **Radio Equimolar** ( $r_e$ ): Describe la superficie equimolar, la cual es definida como la posición que divide las fases presentes de líquido y vapor del sistema, en dos volúmenes donde el número de partículas de exceso presentes del componente se desvanece. Es decir la adsorción en la superficie del componente es cero. Matemáticamente es

$$r_e^3 = \frac{1}{\rho^v - \rho^l} \int_0^\infty r^3 \left( \frac{d\rho}{dr} \right) dr \quad (2.3)$$

donde  $d\rho/dr$  es la derivada del perfil de densidad,  $\rho^v$  es la densidad del seno de la fase que rodea a la gota y  $\rho^l$  la densidad en el seno al interior de la gota.

3. **Radio de Tensión** ( $r_s$ ): Esta longitud está definida como la superficie donde la variación del potencial químico a través de una interfase inhomogénea alcanza un valor mínimo. Analíticamente corresponde a:

$$\left( \frac{d\mu}{d\rho} \right) = \left( \frac{d\mu}{dr} \right) \left( \frac{dr}{d\rho} \right) = 0 \quad (2.4)$$

Dado que el término  $(dr/d\rho)$  es el inverso de la derivada del perfil de densidad respecto al radio, los valores de éste son siempre negativos  $(dr/d\rho) < 0$  para condiciones diferentes al seno de las fases, por lo tanto para obtener un cero se debe dar que:

$$\left( \frac{d\mu}{dr} \right) = 0 \quad (2.5)$$

De lo anterior y basados en la Teoría del Gradiente se sigue que los puntos para definir la interfase en tensión están dados por:

$$\left( \frac{d^3 \rho}{dr^3} + \frac{2}{r} \frac{d^2 \rho}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\rho}{dr} \right) = 0 \quad (2.6)$$

4. **Radio Capilar** ( $r_k$ ): Corresponde a la superficie que define el tamaño de una gota considerando el equilibrio mecánico en que se encuentra, suponiendo que su tensión interfacial es la de una interfase plana. Está descrita por la Ecuación de Young-Laplace<sup>[15]</sup> como:

$$r_k = \frac{2\gamma_\infty}{p^l - p^v} \quad (2.7)$$

5. **Radio Crítico** ( $r_c$ ): Esta tesis hace referencia al radio crítico como la superficie mínima ideal que puede tener una gota considerando las condiciones de equilibrio que la rigen, para esto se utiliza una aproximación de la Teoría del Gradiente para obtener el perfil de densidad involucrado y a posterior se le identifica como el radio  $r_i$  para el perfil obtenido.

En la Figura 2.1 se señalan esquemáticamente la posición relativa de los radios que definen las diferentes superficies de curvatura, sin considerar el radio capilar, además se presentan normalizados el perfil de densidad, la derivada de éste, la derivada del potencial químico respecto a la curvatura (función descrita para caracterizar al radio de tensión) y el perfil de densidad de la gota crítica.

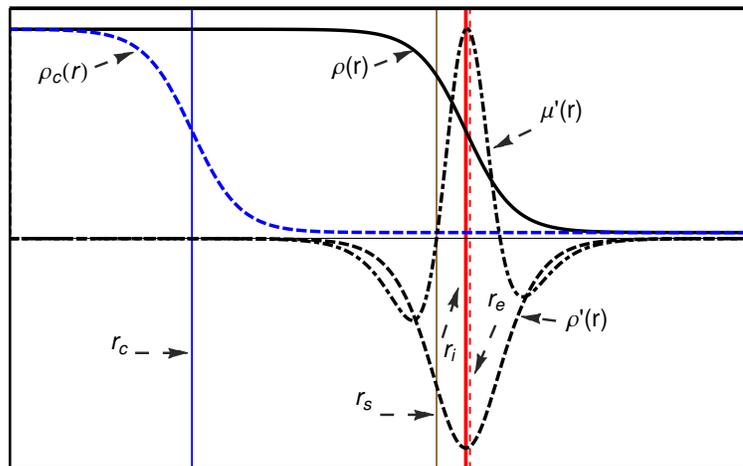


Figura 2.1: Superficies de curvatura.

Existen definiciones de otro tipo de superficies, v.g. el radio de exceso. Dichos radios no son utilizados en este trabajo, pero, se indicarán cuales son en el Capítulo 3 a modo referencial.

## 2.2. Longitud de Tolman

La longitud de Tolman es un parámetro que permite correlacionar la tensión interfacial curva con la tensión interfacial plana y el radio de curvatura de la interfase. Por definición es la diferencia entre el radio de tensión y el equimolar.

$$\delta = r_e - r_s \quad (2.8)$$

La Ecuación 2.8 muestra la dependencia que posee la longitud de Tolman respecto a la curvatura que posee una interfase curva. Como se muestra en la Figura 2.1 el radio equimolar y el radio ideal son muy cercanos, debido a que la definición del radio ideal es más simple y directa que la del radio equimolar, se utiliza en este trabajo la dependencia de la longitud de Tolman respecto al radio de curvatura  $r_s$  y  $r_i$  lo que se verá en capítulos posteriores, así:

$$\delta(r_s) = r_i - r_s \quad (2.9)$$

La longitud de Tolman referida en el límite de curvatura cero es:

$$\delta_\infty = \lim_{r_s \rightarrow \infty} \delta(r_s) \quad (2.10)$$

Para visualizar la dependencia de la longitud de Tolman respecto al radio de curvatura, en general, se grafica  $\delta(r_s)$  respecto al inverso del radio de tensión ( $1/r_s$ ) y se extrapolan los datos hacia el intercepto con el eje  $\delta(r_s)$  como se muestra referencialmente en la Figura 2.2

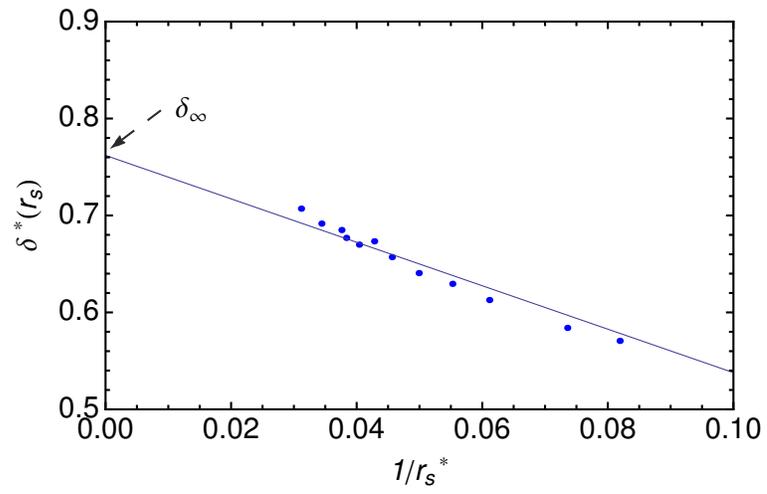


Figura 2.2: Longitud de Tolman y su dependencia con la curvatura.



# Capítulo 3

## Marco Referencial

*“ What could apparently be simpler than a drop of liquid? ... [the] system throws up a set of mechanical, thermodynamic and statistical mechanical problems that are still matters of acute controversy. ”*

Rowlinson (1994)

La longitud de Tolman ( $\delta$ ) fue propuesta por Richard C. Tolman en el año 1948<sup>[4]</sup>, para obtener un resultado teórico acerca del efecto del tamaño de una gota sobre la tensión superficial. Su investigación se basó en los resultados de la teoría de capilaridad de Gibbs<sup>[5]</sup> y en resultados previos del mismo Tolman acerca del signo y el orden de magnitud de la adsorción superficial.

La obtención de una expresión capaz de relacionar la tensión superficial ( $\gamma$ ) y el radio de curvatura ( $r$ ) de una superficie esférica, como el caso de una gota, se basaron en las ecuaciones provistas por la teoría de Gibbs. Suponiendo un sistema de un componente, formado por dos fases, manteniendo la temperatura constante y realizando el análisis en la superficie en tensión se tiene:

$$d\gamma_s = -\Gamma_s d\mu = -\Gamma_s dp^v / \rho^v = -\Gamma_s dp^l / \rho^l \quad (3.1)$$

donde,  $\Gamma$  es la adsorción en la superficie,  $p^l$  y  $p^v$  son las presiones de la fase líquida y el vapor en equilibrio,  $\rho^l$  y  $\rho^v$  son las densidades respectivas de cada fase. El subíndice  $s$  hace referencia a la superficie donde actúa la tensión interfacial. De la Ecuación 3.1 es posible obtener una expresión para la dependencia de la tensión interfacial respecto a la diferencia de presiones que existe en el interior de las fases.

$$d\gamma_s = -\Gamma_s/(\rho^l - \rho^v)d(p^l - p^v) \quad (3.2)$$

La expresión que relaciona la tensión interfacial, el radio de tensión y la diferencia de presiones es la ecuación de Laplace:

$$p^l - p^v = 2\gamma_s/r_s \quad (3.3)$$

La combinación de las Ecuaciones 3.2 y 3.3 permite la obtención de:

$$\frac{1}{\gamma_s} \frac{d\gamma_s}{dr_s} = \frac{[2/r_s^2][\Gamma_s/(\rho^l - \rho^v)]}{1 + [2/r_s][\Gamma_s/(\rho^l - \rho^v)]} \quad (3.4)$$

Para la aplicación de la Ecuación 3.4 respecto a la dependencia de la tensión  $\gamma_s$  y el radio de tensión  $r_s$  fue necesaria la interpretación de la cantidad  $\Gamma_s/(\rho^l - \rho^v)$ . Basado en resultados anteriores se tiene una expresión para  $\Gamma$  realizada por Tolman<sup>[4]</sup>:

$$\Gamma = \int_{-a}^0 (\rho - \rho^l)(1 + cx)^2 dx + \int_0^b (\rho - \rho^v)(1 + cx)^2 dx \quad (3.5)$$

Se considera  $c$  como la curvatura de la superficie de tensión con  $c = 1/r_s$  y  $x$  como una variable que mide distancia en forma radial. Se consideran los límites  $x = -a$  y  $x = b$  lo suficientemente lejos de la superficie en tensión ( $x = 0$ ) de modo que el fluido haya alcanzado la misma condición en esos puntos que las respectivas fases homogéneas.

En complemento a la superficie en tensión, se consideró una superficie divisoria donde  $\Gamma = 0$ . Si  $x = \delta$  es la localización de esta nueva superficie medida en dirección radial desde la superficie en tensión ( $x = 0$ ), se puede reescribir entonces la Ecuación 3.5 como:

$$0 = \int_{-a}^{\delta} (\rho - \rho^l)(1 + cx)^2 dx + \int_{\delta}^b (\rho - \rho^v)(1 + cx)^2 dx \quad (3.6)$$

$$0 = \int_{-a}^0 (\rho - \rho^l)(1 + cx)^2 dx + \int_0^b (\rho - \rho^v)(1 + cx)^2 dx + \int_0^{\delta} (\rho - \rho^l)(1 + cx)^2 dx - \int_0^{\delta} (\rho - \rho^v)(1 + cx)^2 dx$$

$$(3.7)$$

Al sustituir la Ecuación 3.7 en la Ecuación 3.5 se tiene:

$$\Gamma = \int_0^\delta (\rho^l - \rho^v)(1 + cx)^2 dx = (\rho^l - \rho^v)(\delta + c\delta^2 + c^2\delta^3/3) \quad (3.8)$$

con lo anterior se logró la interpretación a la cantidad  $\Gamma_s/(\rho^l - \rho^v)$ , y así para el caso de una superficie plana donde  $r_s \rightarrow \infty \Rightarrow c \rightarrow 0$  se obtuvo:

$$\Gamma_s/(\rho^l - \rho^v) = \delta_\infty \quad (3.9)$$

el subíndice  $\infty$  de  $\delta$  hace referencia al límite cuando se tiene una superficie plana.

Al incorporar la Ecuación 3.8 a la Ecuación 3.4:

$$\frac{1}{\gamma_s} \frac{d\gamma_s}{dr_s} = \frac{[2\delta/r_s^2][1 + \delta/r_s + \delta^2/3r_s^2]}{1 + [2\delta/r_s][1 + \delta/r_s + \delta^2/3r_s^2]} \quad (3.10)$$

despreciando los términos  $\delta/r_s$  y  $(\delta/r_s)^2$ , y suponiendo  $\delta$  constante Tolman llega a la siguiente relación para gotas (cuando se pueden despreciar los términos anteriormente nombrados)<sup>[16]</sup> :

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_\infty} = \frac{r_s}{r_s + 2\delta_\infty} = \left(1 - \frac{2\delta_\infty}{r_s} + \dots\right) \quad (3.11)$$

Tolman al utilizar su modelo propuesto, encuentra que  $\delta$  debe ser positivo para gotas y negativos para burbujas, y que el valor de  $\|\delta\|$  se encuentra entre 0.25 y 0.6 veces la distancia intermolecular existente en la fase líquida. Entonces de los resultados de Tolman se espera que la tensión interfacial sea menor para gotas y mayor para burbujas con un radio suficientemente grande.

La Ecuación 3.10 es famosamente conocida como la ecuación Gibbs-Tolman-Koenig-Buff, debido a que fue obtenida por estos autores utilizando diferentes planteamientos o suposiciones a las realizadas por Tolman.

Debido a los trabajos realizados por Gibbs, Tolman, Koenig y Buff<sup>[16]</sup> se definió la longitud de Tolman como:

$$\delta = r_e - r_s \quad (3.12)$$

donde  $r_e$  es el radio que representa a la superficie equimolar de Gibbs en el cual  $\Gamma = 0$ , y  $r_s$  es el radio tensión definido anteriormente. Además se tiene para el límite planar

$$\delta_\infty = \lim_{r_s \rightarrow \infty} (r_e - r_s) \quad (3.13)$$

ambas definiciones proceden en nanoescala y por ende, son nanoconceptos. De la ecuación 3.12 se sigue que la longitud de Tolman es relativa a la disposición de las superficies consideradas, se regresará a este punto en el Capítulo 7.

Fisher e Israelachvili<sup>[17]</sup> realizaron experimentos basados en la teoría de Kelvin donde confirmaron que la tensión interfacial entre una fase líquida y vapor depende de la curvatura que presenta la superficie que les separa.

El concepto termodinámico de la longitud de Tolman ( $\delta$  ó  $\delta_\infty$ ) junto a la tensión interfacial  $\gamma_s$  son funciones desconocidas. Pero, dada la relación que presentan, es posible determinar la longitud de Tolman si se conoce la tensión interfacial o la tensión interfacial si es conocida la longitud de Tolman previamente. Ambas son importantes desde un punto de vista físico-químico y difíciles de estudiar.

El caso de  $\delta_\infty$  se ha investigado teóricamente por diferentes autores. Una investigación teórica de  $\delta_\infty$  bajo un contexto de la teoría de densidad-funcional (DFT por sus siglas en inglés) indican que la longitud de Tolman es negativa, autores que han obtenido estos resultados son :

**Cuadro 3.1:** Teoría DFT

<b>Autores</b>	<b>Año</b>
Hadjigapiou, I. <sup>[18]</sup>	1994
Baidakov, V.G. ; Boltachev, G. Sh. <sup>[19]</sup>	1999
Talanker, V. ; Oxtoby, D. W. <sup>[20]</sup>	1995
Iwamatsu, M. ; Horii, K. <sup>[21]</sup>	1997
van Giessen, A. E. ; Blokius, E. M. ; Bukman, D. J. <sup>[22]</sup>	1998
Barret, J. <sup>[23]</sup>	1999
Bykov, T. V. ; Zeng, X. C. <sup>[24,25]</sup>	1999
Napary, I. ; Laakson, A. <sup>[26]</sup>	2001
Blokhuis, E. M. ; Kuipers, J. <sup>[27]</sup>	2006
Malijevský, A; Jackson, G. <sup>[28]</sup>	2012

El empleo de la Teoría del Gradiente de van der Waals (TG) para su obtención conduce a los siguientes resultados:

**Cuadro 3.2:** Teoría TG

<b>Autores</b>	<b>Año</b>	$\delta_\infty$
Falls, A.H. ; Scrive, L. E. ; Davis, H. T. <sup>[6]</sup>	1981	$> 0$
Guermeur, R. ; Biquard, F. ; Jacolin, C. <sup>[29]</sup>	1984	$> 0, < 0$
Blokhuis, E. M. ; Kuipers, J. <sup>[27]</sup>	2006	$< 0$

Mediante la utilización de Dinámica Molecular (DM) como técnica computacional de simulaciones de sistemas tipo Lennard-Jones, se obtiene valores positivos para  $\delta_\infty$  , así:

**Cuadro 3.3:** Dinámica Molecular

<b>Autores</b>	<b>Año</b>
Thompson, S. ; Gubbins, K. ; Walton, J. ; Chantry, R. ; Rowlinson, J. <sup>[30]</sup>	1984
Lee, D. J. ; Telo da Gama, M. M. ; Gubins, K. E. <sup>[31]</sup>	1986
Nijmeijer, M. ; Bruin, C. ; van Woerkom A. ; Bakker, A. ; van Leeuwen, J. <sup>[12]</sup>	1992 <sup>†</sup>
van Giessen, A.E. ; Blokhuis, E. M. <sup>[32]</sup>	2002
Vrabec, J. ; Kedia, G. ; Fuchs G. ; Hasse, H. <sup>[11]</sup>	2006
Haye, M. J. ; Bruin, C. <sup>[33]</sup>	1994

<sup>†</sup> El resultado para  $\delta_\infty = -0.3 \pm 0.9$

De las investigaciones realizadas hasta el año 2005, acerca de las discrepancias del signo que presenta  $\delta_\infty$  (ya que el orden de magnitud es el mismo), Yi An Lei et al. <sup>[34]</sup> se preocuparon de este dilema y como conclusión se obtuvo que la longitud de Tolman, al realizarse por simulaciones moleculares, es afectada por el radio de corte empleado variando su magnitud. Además la utilización de la DFT trae consigo muchas aproximaciones que al corregir varian

los resultados entre un (5-10) % en la magnitud de  $\delta_\infty$ , y en simulaciones de gran escala en el número de moléculas utilizadas la DFT es consistente con las simulaciones de DM y la longitud de Tolman es cercana a cero.

J. Vrabec et al.<sup>[11]</sup> en el año 2006 hicieron un estudio exhaustivo acerca de la coexistencia de fases líquidas y vapor para interfaces planas y esféricas donde la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  varía entre 1-5 veces el radio molecular ( $\sigma$ ).

En el año 2010, Jan Julin et al.<sup>[35]</sup> determinaron la tensión interfacial para pequeños clústers de fluido Lennard-Jones utilizando simulaciones (Monte Carlo y de Dinámica Molecular) en conjunto a la Teoría de DFT. Se encontró que la extrapolación para la longitud  $\delta$  para encontrar  $\delta_\infty$  a través de los resultados simulados permite la obtención de resultados  $\delta_\infty < 0$  los cuales son a su vez validados por la DFT.

Di Zhou et al. en el 2011<sup>[36]</sup> realizaron un estudio acerca de la transición de fases, tensión superficial y la tasa de nucleación para el Argón. Empleando simulaciones y DFT, concluyeron para la longitud  $\delta_\infty$  :

- $\delta_\infty$  es negativa y cercana a cero para temperaturas lejanas a la temperatura crítica del fluido.
- A medida que se incrementa la temperatura  $\delta_\infty$  se vuelve positiva.
- Cerca del punto crítico  $\delta_\infty$  diverge.

Desde un punto de vista termodinámico la siguiente expresión fue encontrada por Fisher et al.<sup>[17]</sup> para un sistema líquido-vapor de un solo componente:

$$\delta_\infty = -\frac{\rho_{1e}^l - \rho_{1e}^v}{2(\rho_0^l - \rho_0^v)} - \frac{\mu_{2e}(\rho_0^l - \rho_0^v)}{2\gamma_\infty} \quad (3.14)$$

donde  $\mu_{2e}$  es la derivada parcial isoterma de segundo orden del potencial químico respecto a la curvatura de la superficie equimolar evaluada en la interfase plana.  $\rho_{1e}^l$  y  $\rho_{1e}^v$  son las derivadas parciales isotermas de las densidades de las fases líquida y vapor respecto a  $r_e$  evaluada en la interfase plana.  $\rho_0^l$  y  $\rho_0^v$  son las densidades del líquido y el vapor cuando la curvatura de la interfase es cero.

Basados en la obtención de la Ecuación 3.14 Blokhuis y Kuipers<sup>[27]</sup> en el año 2006 reescribieron dicha ecuación en una forma mas funcional que relaciona la  $\delta_\infty$  con las compresibilidades isotermales del líquido ( $\kappa^l$ ) y el vapor ( $\kappa^v$ ), entonces:

$$\delta_\infty = -\frac{\gamma_\infty[(\rho_0^l)^2\kappa^l - (\rho_0^v)^2\kappa^v]}{(\rho_0^l - \rho_0^v)^2} - \frac{\mu_{2e}(\rho_0^l - \rho_0^v)}{2\gamma_\infty} \quad (3.15)$$

En el año 2001 Bartell<sup>[37]</sup> ya había relacionado la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  con la compresibilidad del líquido como:

$$\delta_\infty \approx -\gamma_\infty\kappa^l \quad (3.16)$$

entonces la Ecuación 3.16 obtenida por Bartell es un caso particular de la Ecuación 3.15 donde se desprecia la densidad del vapor respecto a la líquida y se supone que una corrección de segundo orden respecto al potencial químico y la curvatura debe ser  $\mu_{2e} \approx 0$  (mayor detalle en Blokhuis y Kuipers 2006<sup>[27]</sup>).

Zhu Ru-Zeng y Wang Xiao-Song<sup>[38]</sup>, generalizaron las expresiones obtenidas por Fisher et al. y Blokhuis et al. respecto a una superficie cualquiera que se mueve entre  $r_s$  y  $r_e$ . Para el objetivo nombrado anteriormente ellos definieron:

$$r_\varepsilon = r_e - \varepsilon\delta \quad (3.17)$$

con  $\varepsilon$  es la superficie que se está analizando. De esta forma obtuvieron dos ecuaciones generalizadas:

$$\delta_\infty = -\frac{\rho_{1\varepsilon}^l - \rho_{1\varepsilon}^v}{2(1 + \varepsilon)(\rho_0^l - \rho_0^v)} - \frac{\mu_{2\varepsilon}(\rho_0^l - \rho_0^v)}{2(1 + \varepsilon)\gamma_\infty} \quad (3.18)$$

$$\delta_\infty = -\frac{\gamma_\infty[(\rho_0^l)^2\kappa^l - (\rho_0^v)^2\kappa^v]}{(1 + \varepsilon)(\rho_0^l - \rho_0^v)^2} - \frac{\mu_{2\varepsilon}(\rho_0^l - \rho_0^v)}{2(1 + \varepsilon)\gamma_\infty} \quad (3.19)$$

donde al hacer:  $\varepsilon = 1$  se tiene  $r_\varepsilon = r_s$  y  $\varepsilon = 0$  implica  $r_\varepsilon = r_e$ .

Young-Qiang Xue et al. en el año 2011<sup>[39]</sup> proponen un modelo de una capa monomolecular en la superficie de tensión de las gotas, con dicho modelo obtienen una expresión para la longitud  $\delta$ , la cual utilizan para poder realizar la integración de la Ecuación 3.10 y comparan los resultados obtenidos para la tensión superficial con datos de simulación. Dichas expresiones son:

$$\delta = \delta_{\infty}/(1 + 2r_a/r_s) \quad (3.20)$$

$$\delta_{\infty} = 3U/[2\pi r_a^2(\rho^l - \rho^v)N_A] \quad (3.21)$$

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\infty}} = \left( \frac{1}{1 + 2\delta_{\infty}/r_s + 2r_a/r_s} \right)^{\delta_{\infty}/(\delta_{\infty} + r_a)} \quad (3.22)$$

donde,  $r_a$  es el radio molecular o atómico según corresponda,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $U$  es el espacio que ocupan los átomos o moléculas en la monocapa definida como el volumen de un cascarón esférico comprendido desde el radio de tensión con un espesor  $r_a$ . Los resultados obtenidos muestran valores positivos para la longitud de Tolman.

Martin Horsch et al.<sup>[40]</sup> (2011) realizaron un estudio de la dependencia de la tensión superficial respecto a un radio equimolar de exceso ( $\eta$ ), el cual se encuentra definido como la diferencia entre el radio equimolar y el radio de capilaridad ( $r_k$ ). Las expresiones para dichos radios son:

$$\eta = r_e - r_k \quad (3.23)$$

$$r_k = \frac{2\gamma_{\infty}}{p^l - p^v} \quad (3.24)$$

El trabajar con la definición de un radio equimolar de exceso para el análisis permite obviar el cálculo de la tensión interfacial  $\gamma_s$  ya que dentro de su definición utiliza la tensión en interfase plana  $\gamma_\infty$ . El hecho de utilizar  $\gamma_\infty$  dentro de la definición en vez  $\gamma_s$  se debe a la discrepancia, que aún existe, respecto al tema de la magnitud y comportamiento que presenta  $\gamma_s$  (basados en argumentos mecánicos y termodinámicos para su cómputo a través de resultados de simulaciones moleculares). Entonces la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  respecto al radio equimolar de exceso  $\eta$  queda definida como:

$$-\delta_\infty = \lim_{r_e \rightarrow \infty} \frac{d(\eta/r_k)}{d(1/r_e)} = \eta_\infty \quad (3.25)$$

Alexandr Malijevský y George Jackson en el 2012<sup>[28]</sup> realizan un análisis de la estructura y propiedades interfaciales de una gota de líquido, las cuales son evaluadas desde un punto de vista mecánico, termodinámico y mecánico-estadístico. Para la longitud de Tolman encuentran que ésta es siempre negativa y es una relación dada por el cuarto y tercer momento del potencial de un par de moléculas desde una perspectiva mecánica:

$$\delta = -\frac{\int_0^d l^4 u(l) dl}{3 \int_0^d l^3 u(l) dl} \quad (3.26)$$

donde  $l$  es la distancia desde la superficie de la gota y las moléculas a su alrededor. Además emplean la DFT con ciertas aproximaciones con lo cual obtienen resultados negativos para la longitud de Tolman, pero, dentro de sus conclusiones además de exponer que tanto la magnitud como el signo de  $\delta$  sigue siendo un tema controversial, señalan que respecto a la elección de una funcionalidad de la densidad (local, no-local, mean-field, etc), aún no está completamente claro qué impacto puede tener determinada aproximación sobre las propiedades interfaciales de una gota microscópica.

Para un correcto estudio acerca del comportamiento de la longitud de Tolman es necesario el desarrollo de una teoría que brinde el comportamiento de las interfaces curvas, el cálculo de sus propiedades y estructura. Dicha teoría debe permitir la realización de simulaciones computacionales, es decir, el poder situarse correctamente en un punto metaestable del equilibrio líquido-vapor.

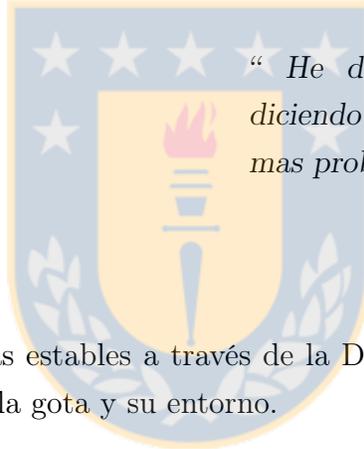
El desarrollo de esta tesis tiene por objetivo principal determinar de forma consistente la longitud de Tolman y propiedades interfaciales de una gota a través del conocimiento del perfil de densidad en la región interfacial, definiendo las superficies a considerar (equimolar y de tensión), en base a ciertos criterios que se expondrán de forma de no crear una ambigüedad sobre qué es el radio equimolar o el de tensión. Lo anterior, es considerando un análisis a partir de la distribución que presenta la densidad de las fases a través de la interfase y ser capaces de obtener propiedades para la interfase curva de una gota: la tensión interfacial, la diferencia de presión del seno de las fases, entre otras.



# Capítulo 4

## Hipótesis y Objetivos

### 4.1. Hipótesis



*“ He de hablar aquí sólo en hipótesis, diciendo no lo que sé, sino lo que supongo mas probable. ”*

Doctor Jeckill

- Es posible generar gotas estables a través de la Dinámica Molecular y caracterizar la región interfacial entre la gota y su entorno.
- Es factible la determinación del radio equimolar y el de tensión mediante resultados de Dinámica Molecular o una teoría que permita conocer el comportamiento del fluido en la interfase.
- Es posible determinar la longitud de Tolman a través de la cuantificación de la distancia entre el radio equimolar y el radio de tensión si éstas son bien definidas.

## 4.2. Objetivos

### 4.2.1. Objetivo General

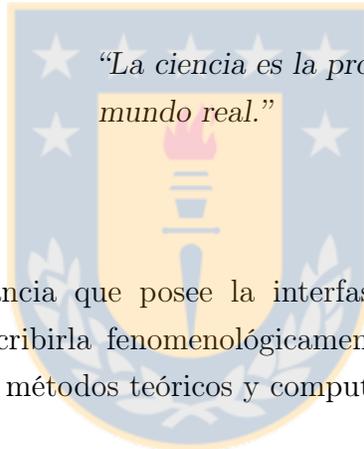
- Determinar de forma consistente la longitud de Tolman y propiedades interfaciales de una gota a través del conocimiento del perfil de densidad en la región interfacial.

### 4.2.2. Objetivos Específicos

- Validar, mediante una comparación numérica de propiedades con simulación molecular y una ecuación de estado molecular, el potencial MIE para simular el comportamiento de interfases curvas.
- Desarrollar un algoritmo para generar gotas en escala molecular.
- Elaborar algoritmos para el cálculo del tensor de presiones en interfases curvas, determinación del perfil de densidad, radio equimolar, radio ideal y radio de tensión.
- Elaborar y validar una teoría que permita la caracterización de la superficie equimolar y de tensión de una interfase curva.
- Determinar radios críticos de gotas.
- Determinar la tensión interfacial para una interfase curva utilizando una ruta mecánica (IK).
- Elaborar una metodología para el cálculo de la longitud de Tolman y propiedades de una interfase curva sólo con el conocimiento del perfil de densidad.
- Determinar la longitud de Tolman y propiedades de una interfase curva mediante Dinámica Molecular.
- Validar los resultados de la longitud de Tolman, a través del comportamiento interfacial obtenido de resultados de esta tesis y los presentados por otros autores.

## Capítulo 5

# Cuantificación del Comportamiento Interfacial



*“La ciencia es la progresiva aproximación del hombre al mundo real.”*

Max Planck

Considerando la importancia que posee la interfase, existen diferentes métodos que permiten cuantificarla y describirla fenomenológicamente. El análisis que se realiza en el presente trabajo se centra en métodos teóricos y computacionales.

Dado que las propiedades mecánicas y térmicas de una interfase son difíciles de obtener experimentalmente por la pequeña escala en que se trabaja,  $10^{-9} - 10^{-10}$  [m], estudios a nivel molecular, mediante simulaciones, proveen una alternativa viable para la obtención de las características que se necesiten.

Métodos Teóricos: la Teoría del Gradiente de van der Waals (TG)<sup>[7]</sup> forma parte de los métodos teóricos y permite una descripción fenomenológica de la región interfacial. Además de la teoría del gradiente, que es un enfoque termodinámico, existe también en este aspecto un enfoque mecánico como el realizado por Young (1805)<sup>[15]</sup> y Laplace (1806)<sup>[16]</sup>, o el de Kirkwood y Buff (1949)<sup>[9,41]</sup> quienes lograron obtener una expresión mecánico-estadística exacta para el tensor de esfuerzos para fluidos inhomogéneos.

Métodos Computacionales: son aquellos en los cuales se realizan simulaciones moleculares que son un complemento a los enfoques experimentales, empíricos y teóricos. El objetivo es la descripción del comportamiento inhomogéneo de los fluidos a través del cálculo de variaciones de la energía configuracional ( $U$ ) de un conjunto de  $N$  moléculas como una función de sus posiciones ( $\underline{r}$ ) y orientaciones en el caso de moléculas no esféricas.

De forma general las simulaciones pueden ser realizadas de acuerdo a dos aproximaciones:

- Dinámica Molecular (DM): donde se determina la evolución dinámica de un sistema compuesto de  $N$  moléculas mediante la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton. Lo expuesto genera una secuencia de estados consecutivos a medida que evoluciona el sistema, lo que proporciona información dinámica y de equilibrio.
- Monte Carlo (MC): se diferencia de la DM debido a que los estados consecutivos los genera a través de una probabilidad proporcional al factor de Boltzmann,  $\exp(-U/kT)$ . Debido a esta generación arbitraria de estados no se proporciona información intermedia del sistema y solo pueden ser calculadas sus propiedades termodinámicas una vez que se logra el estado de equilibrio.

A continuación se presentan, de forma general, la Teoría del Gradiente en coordenadas esféricas, el cálculo de la tensión interfacial por el método mecánico de Irving-Kirkwood y el método de Perturbación o Test del Área (método termodinámico) para determinar la tensión interfacial. Es de importancia la variación de la tensión interfacial respecto al radio de curvatura  $r_s$ , la Ecuación 5.1 tiene por objetivo dar cuenta del efecto de la curvatura sobre la tensión:

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_\infty} = \frac{r_s}{r_s + 2\delta_\infty} = \left( 1 - \frac{2\delta_\infty}{r_s} + \dots \right) \quad (5.1)$$

que se basa en la longitud de Tolman.

## 5.1. Teoría del Gradiente (TG)

van der Waals postuló describir la región interfacial en términos de la densidad de Helmholtz ( $a = A/V$ ) de un fluido inhomogéneo. Así, la energía de Helmholtz para un sistema inhomogéneo en un colectivo NVT, se determina de:

$$A(\underline{\rho}) = \int_V a(\underline{r}, \underline{\rho}) dV \quad (5.2)$$

donde  $A$ , es la energía de Helmholtz,  $a$  la densidad de la energía de Helmholtz,  $V$  es el volumen,  $\underline{r}$  es el vector posición y  $\underline{\rho}$  es el vector densidad. Para un sistema de  $N_c$  componentes:  $\underline{\rho} = \{\rho_1(r), \rho_2(r), \dots, \rho_n(r)\}$ .

Como se observa la densidad de energía de Helmholtz para el sistema inhomogéneo en una posición  $\underline{r}$  es función de  $\underline{\rho}$  y sus gradientes,  $\nabla \underline{\rho}$ ,  $\nabla \nabla \underline{\rho}$ ,  $\nabla \underline{\rho} \bullet \nabla \underline{\rho}$ , ... todos ellos evaluados en  $\underline{r}$ . Expresando  $a(\underline{r}, \underline{\rho})$  como una expansión de Taylor alrededor de un estado homogéneo o de equilibrio (0), esto es:  $\nabla \underline{\rho} = \nabla \nabla \underline{\rho} = \dots = 0$  y considerando solamente los términos de segundo orden,  $a(\underline{r}, \underline{\rho})$  puede ser expresado como<sup>[42]</sup>:

$$a(\underline{r}, \underline{\rho}) = a_o(\underline{\rho}) + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{1}{2} B_i \nabla^2 \rho_i + \sum_{i,j=1}^{N_c} \frac{1}{2} D_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j + \dots \quad (5.3)$$

donde  $a_o(\underline{\rho})$  es la densidad de energía de Helmholtz para un sistema hipotéticamente homogéneo, el cual es evaluado en  $\rho$ .  $B_i$ ,  $D_{ij}$  que son los coeficientes de la serie. Definiendo  $c_{ij}$ :

$$c_{ij} = D_{ij} - \frac{\partial B_i}{\partial \rho_j} \quad (5.4)$$

La Ecuación 5.2 puede ser escrita como:

$$A(\underline{\rho}) = \int_V \left[ a_o(\underline{\rho}) + \sum_{i,j=1}^{N_c} \frac{1}{2} c_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV \quad (5.5)$$

En la expresión anterior, la primera parte considera un fluido homogéneo (esto permite modelarlo por cualquier ecuación de estado) y el segundo término es la parte inhomogénea expresada en términos de gradientes y un parámetro  $c_{ij}$  (parámetro de influencia). Según van der Waals, el parámetro de influencia es igual al segundo momento de la parte atractiva del potencial intermolecular y físicamente representa qué cantidad adicional de energía está asociada localmente con un gradiente de densidad dado.

Considerando la Ecuación  $\Delta\Omega = a[\rho] - \rho\mu^0 + P^0$  que representa al gran potencial y extendido para  $N_c$  componentes, se tiene:

$$\Omega(\rho_i, \underline{\rho}) = a[\rho_i, \underline{\rho}] - \sum_{i=1}^{N_c} \rho_i \mu_i^0 \quad (5.6)$$

Considerando las condiciones de equilibrio y estabilidad<sup>[43]</sup>:

$$\Delta\Omega = \Omega + P^0 = 0 \quad (5.7)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta\Omega}{\partial \rho_i} \right)_{T^0, V^0, \rho_{J \neq i}^0} = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right)_{T^0, V^0, \rho_{J \neq i}^0} = 0 \quad (5.8)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta\Omega}{\partial \rho_i^2} \right)_{T^0, V^0, \rho_{J \neq i}^0} \geq 0 \quad (5.9)$$

se busca determinar  $\rho_i(r)$  que minimice a  $\Omega$ , lo cual es equivalente según el cálculo variacional, a determinar la distribución de  $\rho_i(r)$  que sea solución de la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\sum_{j=1}^{N_c} \nabla \cdot (c_{ij} \nabla \rho_j) - \frac{1}{2} \sum_{k,j=1}^{N_c} \frac{\partial c_{kj}}{\partial \rho_i} \nabla \rho_k \nabla \rho_j = \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left[ a_o(\underline{\rho}) - \sum_{i=1}^{N_c} \rho_i \mu_i^0 \right] = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right) \quad (5.10)$$

Esta expresión es la más general y es válida para interfaces planas, burbujas, gotas, etc.

Mayor detalle sobre la TG en interfase plana dirigirse a la Tesis Doctoral “Comportamiento Interfacial de Mezclas Fluidas en Equilibrio” de A. Mejía<sup>[42]</sup>.

Considerando una geometría esférica para el caso de gotas y/o burbujas la Ecuación 5.10 adopta la siguiente forma para un fluido puro:

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right) = \mu - \mu^o \quad (5.11)$$

Sujeta por dos condiciones de frontera:

$$\left( \frac{d\rho}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad (5.12)$$

$$\rho(r_\infty) = \rho^o \quad (5.13)$$

el superíndice  $o$  hace referencia a la fase que rodea la gota (el vapor) o la burbuja (el líquido), el radio  $r_\infty$  debe ser lo suficientemente grande para que la densidad sea la densidad del seno de la fase que rodea a la gota (o burbuja).

Existen dos casos particulares que satisfacen analíticamente la Ecuación 5.11: (a) la solución corresponde a una fase pura que posee una densidad constante  $\rho(r) = \rho^o$  y (b) un perfil físicamente incorrecto. El caso (a) es una solución real, pero, no presenta información respecto al efecto de la curvatura que se posee la interfase, el caso (b) no es deseable ya que no posee ningún significado físico. Algunos autores como Vins, V. et al.<sup>[44]</sup> ; Falls, A. H. et al.<sup>[6]</sup> proponen estrategias de solución. Falls et al.<sup>[6]</sup> en 1981 realiza un análisis completo de la solución a este problema comparando los resultados de la teoría del gradiente con los obtenidos, empleando un modelo de aproximación de la densidad funcional (DFA por sus siglas en inglés).

La resolución numérica empleada por Falls, A. H. et al.<sup>[6]</sup> se basa en la solución de la Ecuación 5.11 junto al tensor de presiones. El tensor de presiones para una microestructura con simetría esférica es expresado como:

$$p = p_N(r)[e_r e_r] + p_T(r)[I - e_r e_r] \quad (5.14)$$

$$p_N = p_o(\rho) - c \left[ \rho \frac{d^2 \rho}{dr^2} + \frac{2\rho}{3r} \frac{d\rho}{dr} - \frac{1}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right] \quad (5.15)$$

$$p_T = p_o(\rho) - \frac{c}{3} \left[ \rho \frac{d^2 \rho}{dr^2} + \frac{4\rho}{r} \frac{d\rho}{dr} - \frac{1}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right] \quad (5.16)$$

Otro autor que realiza una solución para la Ecuación 5.11 es Rocard, Y.<sup>[29,45]</sup>, quién mediante una expansión de  $\rho$  hasta un tercer orden, encuentra para el caso de una interface esférica, el componente normal y transversal del tensor de presión:

$$p_N = p_o(\rho) - K \left[ \rho \frac{d^2 \rho}{dr^2} + \frac{2\rho}{r} \frac{d\rho}{dr} - \frac{1}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right] \quad (5.17)$$

$$p_T = p_o(\rho) - K \left[ \rho \frac{d^2 \rho}{dr^2} + \frac{2\rho}{r} \frac{d\rho}{dr} + \frac{1}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right] \quad (5.18)$$

donde K, es un parámetro que es equivalente al parámetro de influencia c de Falls et al.<sup>[6]</sup> Las Ecuaciones 5.15 y 5.16 o las Ecuaciones 5.17 y 5.18 combinadas con la condición de equilibrio de la interface dada por:

$$\frac{dp_N}{dr} = \frac{2}{r} (p_T - p_N) \quad (5.19)$$

conducen indistintamente a:

$$\frac{dp_o}{dr} = J \left( \rho \frac{d^3 \rho}{dr^3} + \frac{2\rho}{r} \frac{d^2 \rho}{dr^2} - \frac{2\rho}{r^2} \frac{d\rho}{dr} \right) = \left( \rho \frac{d\mu}{dr} \right) \quad (5.20)$$

donde, J es la definición de Falls et al.<sup>[6]</sup> o de Rocard, Y.<sup>[29,45]</sup> utilizada para el parámetro de influencia.

La Ecuación 5.20 es utilizada en este trabajo para definir una superficie de tensión una vez conocido el perfil de densidad a través de simulaciones moleculares buscando el radio que satisface  $dp_o/dr = 0$ .

Un objetivo de esta tesis es determinar radios críticos de las gotas que se utilizarán en las simulaciones moleculares a realizar, para ésto, se realiza una aproximación de la teoría del gradiente como se expone en el Capítulo 4. Para verificar los perfiles obtenidos por la aproximación se evalúan dos expresiones provenientes de la Ecuación 5.11 que deben satisfacerse, éstas son:

$$\frac{c}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 + 2c \int_0^r \left( \frac{1}{r} \frac{d\rho}{dr} \right) dr = \Omega(\rho) - \Omega(\rho^o) \quad (5.21)$$

$$c(\rho^c - \rho^o) = \int_0^\infty (\mu(\rho) - \mu(\rho^o)) r dr \quad (5.22)$$

la derivación de estas ecuaciones se presenta en el Capítulo 4. Para la obtención de los perfiles de los radios críticos se utiliza la ecuación de estado Saft- $\gamma$  Mie, dado que en base a la ecuación de estado se derivan expresiones para el potencial químico, presión y densidad de energía de Helmholtz dependientes de la densidad del fluido. Dichas expresiones son necesarias para obtener teóricamente los perfiles de densidad, además, el uso de la ecuación de estado Saft- $\gamma$  Mie es debido al potencial intermolecular utilizado ya que es el mismo que se utiliza en las simulaciones de dinámica molecular.

## 5.2. Enfoque Mecánico

La ruta mecánica es el método usado con mayor frecuencia para cuantificar la tensión superficial y fue introducido por Kirkwood y Buff en 1949<sup>[41]</sup>. La tensión superficial es calculada a partir de los componentes normal ( $\sigma_N$ ) y tangencial ( $\sigma_T$ ) del tensor de presión. Los componentes del tensor de presión para un sistema homogéneo sin ningún campo externo y considerando interacciones entre pares de moléculas se puede escribir como:

$$p_{\alpha,\beta} = \rho k_b T \delta_{\alpha,\beta} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^\alpha f_{ij}^\beta \right\rangle \quad (5.23)$$

donde  $N$  es el número total de partículas en el sistema,  $\delta_{\alpha,\beta}$  es el delta de Kronecker,  $\rho$  es la densidad del sistema,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $r_i^\alpha$  es la componente  $\alpha$  del vector de posición de la partícula  $i$  respecto a  $j$ ,  $f(r_{ij})^\beta$  es la componente  $\beta$  del vector de fuerza intermolecular entre las partículas  $i$ ,  $j$  y el paréntesis  $\langle \rangle$  representa el promedio del colectivo. Para el caso de un fluido homogéneo, la presión se puede definir como el promedio de:

$$p = \frac{p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}}{3} \quad (5.24)$$

sustituyendo la Ecuación 5.24 en la Ecuación 5.23 se obtiene la expresión virial de la presión:

$$p = \rho k_b T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \underline{r}_{ij}^\alpha \underline{f}_{ij}^\beta \right\rangle \quad (5.25)$$

El vector de fuerza puede ser escrito en términos del potencial intermolecular como:

$$\underline{f}(r_{ij}) = \underline{e}_{ij} f(r_{ij}) = -\underline{e}_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (5.26)$$

donde  $\underline{e}_{ij}$  es el vector unitario a lo largo de  $\underline{r}_{ij}$ .

Considerando un fluido inhomogéneo con dos fases en equilibrio en contacto directo, separadas por dos interfaces a lo largo del eje  $z$ , para una simulación con interfase plana, los componentes normal y tangencial del vector de presión son calculadas en términos del potencial intermolecular. La metodología mas común consiste en dividir la caja de simulación en  $n_s$  secciones a lo largo del eje  $z$ . Entonces la presión normal se calcula como:

$$\sigma_N(k) = \langle \rho(k) \rangle k_b T - \frac{1}{V_s} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \left( \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \right) \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.27)$$

donde  $\langle \rho(k) \rangle$  es el promedio de la densidad en la sección  $k$  y  $V_s$  es el volumen de la sección.

Para la presión tangencial se tiene:

$$\sigma_T(k) = \langle \rho(k) \rangle k_b T - \frac{1}{V_s} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{2} \left( \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \right) \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.28)$$

Así, sustituyendo las expresiones para los componentes normal y tangencial de la presión en la Ecuación  $\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [\sigma_N(z) - \sigma_T(z)] dz$

$$\gamma_{IK} = \frac{1}{\mathbb{A}} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \left( \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2r_{ij}^2} - \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.29)$$

o equivalentemente:

$$\gamma_{IK} = \frac{1}{\mathbb{A}} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \left( 1 - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (5.30)$$

Para una interfase curva se emplea el método Mecánico-Estadístico de Irving-Kirkwood descrito por Thomson et al. en 1984<sup>[14]</sup>. Este método permite la obtención del tensor de presión, y junto a la siguiente ecuación se determina la tensión interfacial:

$$\gamma_s^3 = -\frac{1}{8} (p^l - p^v)^2 \int_0^{\infty} r^3 \frac{dp_N}{dr} dr \quad (5.31)$$

donde,  $p^l$  y  $p^v$  son el valor de la presión en el seno de las fases líquida y vapor del fluido. El tensor de presión para una gota puede ser escrito como:

$$p(r) = p_N[e_r e_r] + p_T[e_\theta e_\theta + e_\phi e_\phi] \quad (5.32)$$

entonces para la condición general de equilibrio mecánico se tiene:

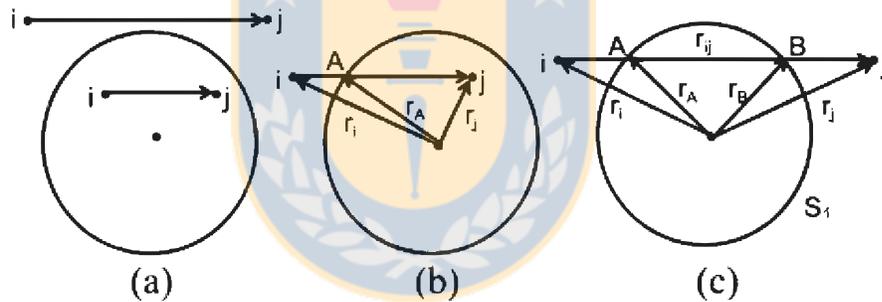
$$p_N(r) = p_k(r) + p_u(r) \quad (5.33)$$

$$p_T(r) = p_N(r) + \frac{r}{2} \frac{dp_N}{dr} \quad (5.34)$$

$p_k = k_B T \rho(r)$  que corresponde al aporte cinético de las moléculas y el término configuracional  $p_U$  es:

$$p_U = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_k f_k \quad (5.35)$$

el término  $f_k$  corresponde a los componentes normales de todos los pares de fuerzas que actúan a través de la superficie de radio  $r$ . Los pares de fuerza  $f_k$  son cantidades escalares, los cuales son positivos para fuerzas repulsivas y negativos para fuerzas atractivas. Así, para una superficie  $S_1$  cualquiera y un par de átomos  $(i, j)$ , las geometrías posibles para el cálculo esta representada por la Figura 5.1 :



**Figura 5.1:** Geometrías para calcular la contribución del tensor de presión para un par de moléculas  $i, j$ .

De la figura anterior se aprecia que dependiendo de la localización de las moléculas  $i$  y  $j$ , las fuerzas que atraviesan la superficie  $S_1$  pueden no estar presentes (caso a), pueden actuar en un punto de ésta (caso b) o tener dos intersecciones (caso c). Se sigue que el vector de fuerza de magnitud  $f(r_{ij})$ , actúa a lo largo del vector  $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_j - \underline{r}_i$  e interseca la superficie  $S_1$  en dos puntos (A y B) o uno (A) dependiendo de la localización de  $i$  y  $j$ . Las dos posibilidades que se pueden calcular para el componente normal son la misma por la simetría del sistema. Estos puntos de intersección se localizan en los extremos de los vectores señalizados como  $\underline{r}_A$  y  $\underline{r}_B$ . El análisis se realiza considerando el vector  $\underline{r}_A$  o  $\underline{r}_B$ , el cual será señalado como  $\underline{r}$ . Por lo anterior el vector de fuerzas se encuentra dado por:

$$\underline{f}(r_{ij}) = \hat{r}_{ij} f(r_{ij}) = -\hat{r}_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (5.36)$$

donde,  $\hat{r}_{ij}$  es el vector unitario a lo largo del vector  $\underline{r}_{ij}$ , y el término  $f_k$  esta dado por:

$$f_k = \|\underline{r} \cdot \underline{r}_{ij}\| f(r_{ij}) / (r r_{ij}) \quad (5.37)$$

de esta forma se tiene:

$$p_U = -\frac{1}{4\pi r^3} \sum_k \|\underline{r} \cdot \underline{r}_{ij}\| \frac{1}{r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (5.38)$$

dado que  $\underline{r}$  termina en  $S_1$  y se encuentra entre  $i$  y  $j$ , se puede escribir como:

$$\underline{r} = \frac{1}{2}(r_i + r_j + \lambda r_{ij}) \quad (5.39)$$

donde  $\lambda$  es una contante en el rango de  $[-1, 1]$ .

Para un par de moléculas  $i, j$  pueden existir intersecciones con diferentes superficies, dependiendo de la separación que posean. Por lo tanto es necesario determinar las distancias máximas y mínimas de  $\underline{r}_{ij}$  desde el centro de masa de la gota para determinar que superficies tienen contribuciones de  $f_k$  para un par de átomos. La máxima distancia está dada por:

$$r_{max} = \max(r_i, r_j) \quad (5.40)$$

Se puede encontrar un valor de  $\lambda$  mínimo  $\lambda_{min}$ , que caracteriza la distancia  $r_{min}$ , entonces:

$$\lambda_{min} = \frac{r_i^2 - r_j^2}{r_{ij}^2} \quad (5.41)$$

$$r_{min} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[ 2(r_i^2 + r_j^2 - r_{ij}^2 - \left( \frac{r_i^2 - r_j^2}{r_{ij}^2} \right)) \right]^{1/2} & , \|\lambda_{min}\| \leq 1 \\ \min(r_i, r_j) & , \|\lambda_{min}\| > 1 \end{cases} \quad (5.42)$$

Para cada una de las dos posibles intersecciones, entre  $r_{min}$  y  $r_{max}$  con las diferentes superficies para un par  $ij$  de moléculas existe un diferente valor de  $\lambda$ , así, se identifican como  $\lambda_+$  y  $\lambda_-$ , esto es:

$$\lambda_{\pm} = \lambda_{min} \pm \left[ \lambda_{min}^2 + 1 - 2 \frac{r_i^2 + r_j^2}{r_{ij}^2} + 4 \frac{r^2}{r_{ij}^2} \right]^{1/2} \quad (5.43)$$

así, para ambas intersecciones el producto escalar que se aprecia en la Ecuación 5.38 tiene el mismo valor debido a la simetría del sistema.

$$\|\underline{r} \cdot \underline{r}_{ij}\| = \frac{1}{2} r_{ij}^2 \left[ \lambda_{min}^2 + 1 - 2 \frac{r_i^2 + r_j^2}{r_{ij}^2} + 4 \frac{r^2}{r_{ij}^2} \right]^{1/2} \quad (5.44)$$

además, si  $\|\lambda_+\| > 1$  o  $\|\lambda_-\| > 1$ , existe una sola intersección. Si  $\|\lambda_+\| \leq 1$  y  $\|\lambda_-\| \leq 1$ , existen dos intersecciones.

Con lo anterior es posible calcular la tensión interfacial, una vez ajustado el perfil de  $p_N$  y  $p_T$  previamente.

### 5.3. Enfoque Termodinámico

El enfoque termodinámico se basa en el método de la diferencia termodinámica de la energía libre que fue introducido por Bennett<sup>[46]</sup> en 1976. Este alcance consiste en determinar la tensión superficial en base a la diferencia de energía libre entre dos o más sistemas con diferentes áreas interfaciales.

De la mecánica estadística tenemos que la energía de Helmholtz<sup>[47]</sup> es:

$$A = -k_b T \ln Q \quad (5.45)$$

donde, para un sistema de partículas esféricas:

$$Q = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dr^{3N} = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} Z \quad (5.46)$$

es la función de partición.  $Z$  es la integral configuracional.  $\Lambda$  es la longitud de onda de Broglie.

Para dos sistemas arbitrarios 0 y 1, la diferencia de energía de Helmholtz  $\Delta A_{0 \rightarrow 1} = A_1 - A_0$  puede ser expresada como:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left( \frac{Q_1}{Q_0} \right) \quad (5.47)$$

de la Ecuación 5.46 reemplazada en la Ecuación 5.47 se sigue<sup>[10]</sup>:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left( \frac{Z_1}{Z_0} \right) \quad (5.48)$$

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left[ \frac{\left( \int W \exp\left(-\frac{U_1}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) dr^N \right) / Z_0}{\left( \int W \exp\left(-\frac{U_1}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) dr^N \right) / Z_1} \right] \quad (5.49)$$

donde  $W(r_{ij})$  es una función de ponderación arbitraria, la cual depende del espacio configuracional y se escoge de forma de obtener la mejor coincidencia de estadísticas entre los dos sistemas.  $Z_1 = \int \exp\left(-\frac{U_1}{k_B T}\right) dr^N$  y  $Z_0 = \int \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) dr^N$ . Dado que interesa el promedio de las propiedades, se sigue<sup>[48]</sup>:

$$\langle P \rangle = \frac{\int P[d\underline{r}^N] \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\underline{r}^N}{\int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\underline{r}^N} \quad (5.50)$$

entonces:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \frac{\left\langle W \exp\left(-\frac{U_1}{k_B T}\right) \right\rangle_0}{\left\langle W \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \right\rangle_1} \quad (5.51)$$

La tensión superficial se calcula de su definición termodinámica para un colectivo NVT:

$$\gamma = \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbb{A}} \right)_{N,V,T} = \lim_{\Delta \mathbb{A} \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta A}{\Delta \mathbb{A}} \right)_{N,V,T} \quad (5.52)$$

Debido a que se busca la derivada parcial de la energía de Helmholtz respecto al área interfacial, la tensión superficial se obtiene como el cambio de la energía de Helmholtz en el límite de una perturbación infinitesimal en el área.

### 5.3.1. Perturbación de la energía libre

Este método fue desarrollado por Zwanzig en 1954<sup>[49]</sup>. La diferencia de energía libre entre un sistema de referencia (0) y un sistema cualquiera (1) puede ser expresado como el promedio dentro del colectivo de la función de partición:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left\langle \exp\left(-\frac{U_1}{k_B T}\right) \right\rangle_0 + k_b T \ln \left\langle \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \right\rangle_0 \quad (5.53)$$

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left\langle \exp\left(-\frac{U_1}{k_B T}\right) / \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \right\rangle_0 \quad (5.54)$$

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left\langle \exp \left( -\frac{U_1 - U_0}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (5.55)$$

donde  $U_1$  y  $U_0$  son las energías configuracionales instantáneas del sistema observado y el de referencia.

Para determinar la tensión superficial, se necesita calcular la energía libre de dos sistemas con diferentes áreas interfaciales, pero, con el mismo número de partículas, volumen y temperatura. En la práctica, la energía libre es calculada realizando una simulación con el sistema de referencia que posee un área interfacial  $\mathbb{A}_0$ , las dimensiones del sistema son incrementadas o disminuidas de tal forma de cambiar el área interfacial, pero, manteniendo el volumen constante. De esta forma se tiene que el área interfacial es  $\mathbb{A}_0 + \Delta \mathbb{A}$  con las mismas condiciones periódicas de frontera que tenía el sistema original. La tensión superficial es calculada por la siguiente expresión:

$$\gamma = \lim_{\Delta \mathbb{A} \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta A_{0 \rightarrow 1}}{\Delta \mathbb{A}} \right)_{N,V,T} = -\frac{k_b T}{\mathbb{A}} \ln \left\langle \exp \left( -\frac{U_1 - U_0}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (5.56)$$

### 5.3.2. Método Test-Área (TA)

El método del Test-Área es una determinación directa de la tensión interfacial, desarrollado por Gloor et al<sup>[10]</sup>. Técnica basada en un método de perturbación para estimar las diferencias de energía libre entre dos estados como se describe en el desarrollo de Zwanzig<sup>[49]</sup>. El cambio de la energía libre de Helmholtz  $A$  de un sistema dentro de un colectivo NVT, la perturbación desde un estado de referencia 0 a un estado 1 puede ser definida en términos de su correspondiente función de partición como:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = A_1 - A_0 = -k_b T \ln \left( \frac{Q_1}{Q_0} \right) = -k_b T \ln \left( \frac{Z_1}{Z_0} \right) \quad (5.57)$$

donde,  $Z = \int \exp(-U/k_B T) dr^N$  es la integral configuracional,  $U$  la energía que es función del espacio configuracional y es la energía potencial resultado de las interacciones entre pares de moléculas en un sistema sin campos externos.

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left( \frac{Z_1}{Z_0} \right) = -k_b T \ln \left( \frac{\int \exp(-U_1/k_B T) d\mathbf{r}^N}{\int \exp(-U_0/k_B T) d\mathbf{r}^N} \right) \quad (5.58)$$

La energía configuracional del estado 1,  $U_1$ , es supuesta como una perturbación del estado inicial de energía configuracional  $U_0$ . Entonces  $U_1 = U_0 + \Delta U$ , donde  $\Delta U$  es el cambio de energía potencial, de esta forma la Ecuación 5.58 puede ser expresada como:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left( \frac{Z_1}{Z_0} \right) = -k_b T \ln \left( \frac{\int \exp(-U_0/k_B T) \exp(-\Delta U/k_B T) d\mathbf{r}^N}{\int \exp(-U_0/k_B T) d\mathbf{r}^N} \right) \quad (5.59)$$

La Ecuación 5.59 puede ser expresada como el factor de Boltzmann del cambio  $\Delta U$  en energía configuracional promediada sobre el sistema sin perturbación 0:

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \left\langle \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (5.60)$$

Insertando este resultado en la Ecuación 5.57 para la perturbación de la energía libre de Helmholtz, resulta:

$$\Delta A_{0 \rightarrow 1} = -k_b T \ln \left\langle \exp \left( -\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \quad (5.61)$$

Ahora, de la definición termodinámica de la tensión interfacial, en el colectivo canónico se tiene:

$$\gamma = \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbb{A}} \right)_{N,V,T} = \lim_{\Delta \mathbb{A} \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta A}{\Delta \mathbb{A}} \right)_{N,V,T} \quad (5.62)$$

El método del Test-Área consiste en tomar cambios muy pequeños (perturbaciones) en el área interfacial de un sistema manteniendo el número dado de partículas  $N$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$  constantes. El cambio en la energía de Helmholtz debido a la serie de

perturbaciones en el área es obtenida de la Ecuación 5.61, como el factor de Boltzmann del cambio de la energía configuracional promediada sobre el sistema de referencia 0. La tensión superficial es obtenida desde la Ecuación 5.52 por extrapolación para pequeños cambios de áreas. Es decir, el sistema es perturbado con diferencias medibles en el área interfacial sin que se genere un error en las estimaciones, luego se extrapolan estos valores de forma de obtener una perturbación infinitesimal en el área.

$$\gamma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta A}{\Delta A} \right)_{N,V,T} = -\frac{k_b T}{\Delta A} \ln \left\langle \exp \left[ -\frac{\Delta U}{k_b T} \right] \right\rangle \quad (5.63)$$

La Ecuación 5.63, puede ser expresada equivalentemente<sup>[49]</sup>:

$$\gamma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left\{ \left( \frac{\langle \Delta U \rangle}{\Delta A} \right) - \left( \frac{\langle \Delta U^2 \rangle - \langle \Delta U \rangle^2}{2k_b T \Delta A} \right) + \left( \frac{\langle \Delta U^3 \rangle - 3 \langle \Delta U \rangle^2 \langle \Delta U \rangle + 2 \langle \Delta U \rangle^3}{6(k_b T)^2 \Delta A} \right) \right\} \quad (5.64)$$

$$\gamma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta A}{\Delta A} \right)_{N,V,T} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \left\{ \frac{\Delta A_1}{\Delta A} + \frac{\Delta A_2}{\Delta A} + \frac{\Delta A_3}{\Delta A} \right\} \quad (5.65)$$

En la Ecuación 5.65 los términos  $\Delta A_i$  corresponden a los términos entre paréntesis de la Ecuación 5.64.

Para una interfase plana, existen dos posibilidades de perturbación, éstas son de expandir o comprimir la superficie como se presenta en la Figura 5.2. Para una superficie curva la forma de perturbar es mediante cambios en la dirección radial  $r$ , debido a que se utiliza un colectivo NVT los cambios se realizan en la estructura de la caja de simulación que es cúbica, lo que genera que existan infinitas posibilidades de perturbación del área interfacial a fin de mantener el sistema en un colectivo NVT. Para el caso de una gota, que puede ser representada como una esfera, se tiene que seis perturbaciones<sup>[47]</sup> son suficientes para caracterizar la expansión y compresión de la superficie, estas perturbaciones producen que el área de la esfera se modifique a formas de prolatos u oblatos según corresponda, se ejemplifica éste tipo de perturbación en la Figura 5.3. Las perturbaciones deben ser diferenciales para cumplir con la Ecuación 5.65.

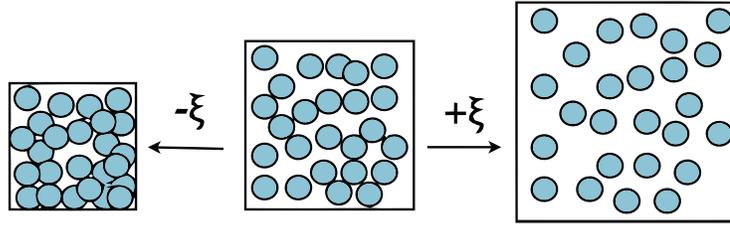


Figura 5.2: Superficie plana frente a una perturbación  $\xi$  en su área.

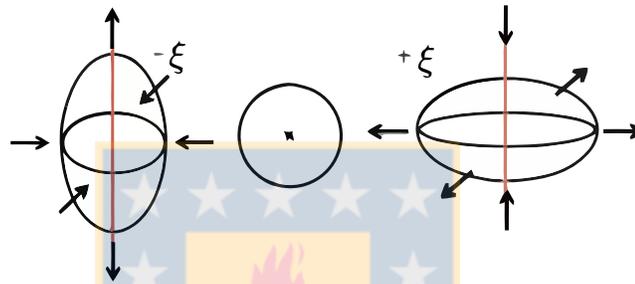


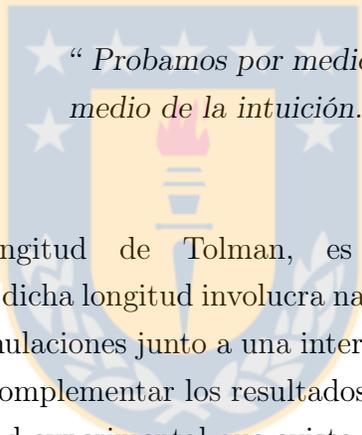
Figura 5.3: Superficie curva frente a una perturbación  $\xi$  en su área, referencia una esfera.

De los métodos presentados: se realiza una aproximación de la teoría del gradiente para un fluido puro en coordenadas esféricas para encontrar los radios críticos de las gotas. Se utiliza para lo anterior la ecuación de estado Saft- $\gamma$  Mie, además, la expresión del potencial químico obtenida de la ecuación de estado es utilizada para fijar condiciones que permiten la formación de una gota, burbuja, cilindros de líquido y vapor en simulaciones moleculares.

El enfoque mecánico se utiliza debido a que solo se requiere el conocimiento previo de las posiciones de las partículas para su implementación y es el que más ha sido utilizado por diferentes autores<sup>[11,14,50]</sup>. El enfoque termodinámico no es utilizado en este trabajo porque se prefiere utilizar el enfoque mecánico dado que existe mayor información para contrastar la metodología que se propone en capítulos posteriores, con la cual se puede determinar la tensión interfacial. Además, el enfoque termodinámico aun presenta discrepancias respecto a la definición de la superficie perturbada y cantidad de perturbaciones.

## Capítulo 6

# Formación de una Interfase Esférica (Gotas)



*“ Probamos por medio de la lógica, pero descubrimos por medio de la intuición. ”*

Henri Poincaré

Para determinar la longitud de Tolman, es necesario utilizar herramientas computacionales debido a que dicha longitud involucra nanoconceptos para su determinación. Por ende, la realización de simulaciones junto a una interpretación teórica de la dinámica del sistema permite comparar y complementar los resultados computacionales con los esperados (teóricos) debido a la dificultad experimental que existe.

Las simulaciones de gotas estables de un fluido puro se realizan empleando el Software DL\_POLY<sup>[51]</sup> el cual ya ha sido utilizado en esta aplicación con resultados satisfactorios (ver memoria de título: “Comportamiento Interfacial de Gotas/Burbujas de  $CO_2$ ” de Canales Mahuzier, A.<sup>[43]</sup>). Además, permite la paralelización de los cálculos, lo que se traduce en un menor tiempo de ejecución. El poder realizar simulaciones con un menor tiempo empleado es una ventaja debido a que la estabilidad de una gota necesita de un orden de magnitud de  $10^7$  pasos de simulación.

Para validar las simulaciones, y/o el procedimiento empleado para la obtención de una gota que sea estable, se calcula un radio crítico teórico dependiendo de las densidades de las fases líquida y de vapor involucradas. Además se generaliza un procedimiento realizado con anterioridad por Andrés Canales Mahuzier<sup>[43]</sup> para la generación de interfases diferentes a

una plana como es el caso de gotas, burbujas y cilindros de líquido y vapor. De esta forma se espera que las simulaciones generadas presenten características similares para su formación, donde el único parámetro a influir sea el tamaño de éstas.

Las simulaciones se realizarán a una temperatura determinada empleando un colectivo NVT. Dichas simulaciones serán a diferentes tamaños de gotas lo que permitirá determinar la dependencia que tiene la longitud de Tolman con el tamaño de curvatura,  $\delta(r_s)$ , junto con la extrapolación de los datos para la obtención de la longitud de Tolman en el límite de curvatura (interfase plana), es decir,  $\delta_\infty$ .

Las simulaciones se realizan con las siguientes características del Potencial Mie dadas en la Tabla 6.1 y los tamaños de simulación son de 2000, 4000, 6000, 8000, 10000 partículas:

**Tabla 6.1:** Parámetros potencial Mie<sup>[52]</sup>

	$\varepsilon/k_b$ [K]	$\sigma$ [Å]	$\lambda_r$	$\lambda_a$
CG-Mie	353.55	3.741	23.0	6.66

El potencial intermolecular Mie utilizado fue validado mediante simulaciones de interfase plana, los resultados se presentan en el Apéndice A.

## 6.1. Criterios de Equilibrio Líquido Vapor de una Interfase Plana y Curva

Se presentan las condiciones de equilibrio de fases en dos colectivos diferentes, el NPT y el NVT, en ambos casos para una interfase curva se aplica la ecuación de Young-Laplace<sup>[15]</sup> como una de las condiciones de equilibrio que debe satisfacerse.

En dicha ecuación la tensión interfacial y el radio de tensión son desconocidos, pero, utilizando el método de la longitud interfacial (MLI), expuesto en este trabajo, es posible obtener el radio de tensión, la longitud de Tolman y a través de estos la tensión interfacial con el conocimiento del perfil de densidad de las fases curvas y la tensión interfacial de la interfase plana.

El tamaño crítico de una gota se determina mediante una aproximación de la Teoría del gradiente utilizando expresiones analíticas del potencial químico, la densidad de la energía de Helmholtz y la presión derivadas de la ecuación de estado Saft- $\gamma$  Mie.

### 6.1.1. Condiciones de equilibrio de fases basado en el colectivo NPT

Para un sistema formado por dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  y separados por una interfase como se muestra en la Figura 6.1 se tiene que el balance reversible de energía en la región interfacial esta dado por la Ecuación 6.1:

$$dU = TdS - PdV + \gamma d\Delta + \sum \mu_i dN_i \quad (6.1)$$

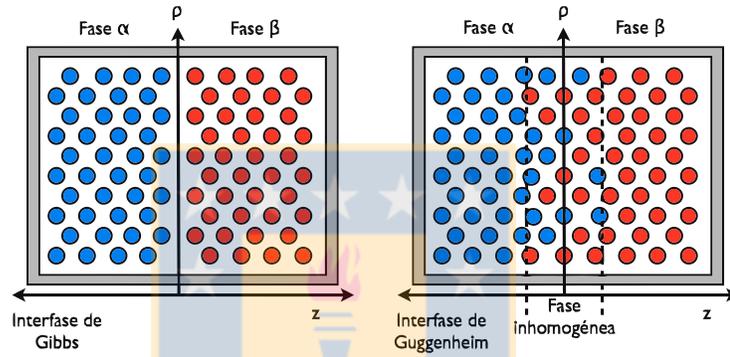


Figura 6.1: Definiciones de la interfase.

Si se considera la fase  $\alpha$  como la fase desde la cual nuclearán gotas y la interfase sobre la superficie de la fase  $\beta$ , el balance de energía queda expresado por las siguientes ecuaciones<sup>[53]</sup>:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \quad (6.2)$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - P^\beta dV^\beta + \gamma d\Delta^\beta + \sum \mu_i^\beta dN_i^\beta \quad (6.3)$$

si se expresan los balances de las Ecuaciones 6.2 y 6.3 en términos entrópicos, quedan de la forma:

$$dS^\alpha = \frac{1}{T^\alpha} \left( dT^\alpha + P^\alpha dV^\alpha - \sum \mu_i^\alpha dN_i^\alpha \right) \quad (6.4)$$

$$dS^\beta = \frac{1}{T^\beta} \left( dU^\beta + P^\beta dV^\beta - \gamma d\mathbb{A}^\beta - \sum \mu_i^\beta dN_i^\beta \right) \quad (6.5)$$

además, dado que se mantiene la energía del sistema  $U$ , el volumen  $V$  y el número de moles  $N$  constantes:

$$dU^\alpha = -dU^\beta \quad (6.6)$$

$$dV^\alpha = -dV^\beta \quad (6.7)$$

$$dN_i^\alpha = -dN_i^\beta \quad (6.8)$$

y teniendo presente el principio de maximización de la entropía ( $dS = dS^\alpha + dS^\beta = 0$ )

$$dS = \left( \frac{1}{T^\beta} - \frac{1}{T^\alpha} \right) dU^\beta + \left( \frac{P^\beta}{T^\beta} - \frac{P^\alpha}{T^\alpha} \right) dV^\beta - \frac{\gamma}{T^\beta} d\mathbb{A}^\beta - \sum \left( \frac{\mu_i^\beta}{T^\beta} - \frac{\mu_i^\alpha}{T^\alpha} \right) dN_i^\beta \quad (6.9)$$

dado que ambas fases están en equilibrio térmico ( $T^\alpha = T^\beta$ ) y químico ( $\mu^\alpha = \mu^\beta$ ). Para mantener el sistema en equilibrio mecánico se debe cumplir que:

$$P^\beta - P^\alpha = \gamma \frac{d\mathbb{A}^\beta}{dV^\beta} \quad (6.10)$$

la expresión anterior corresponde a la forma general de la ecuación de Young-Laplace<sup>[16]</sup>.

Para el caso de formación de una gota, se considera su superficie curva como una esfera de radio  $r$ , entonces:

$$\mathbb{A} = 4\pi r^2 \rightarrow d\mathbb{A} = 8\pi r dr \quad (6.11)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \rightarrow dV = 4\pi r^2 dr \quad (6.12)$$

el reemplazo de estas ecuaciones en la Ecuación 3.3 se tiene la siguiente expresión.

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{2\gamma}{r} \quad (6.13)$$

Expresando la Ecuación 6.13 en términos de la energía de Helmholtz y considerando el equilibrio líquido-vapor.

$$\tilde{A}_V^V - \tilde{A}_V^L = 2\vartheta \frac{\gamma}{r} \quad (6.14)$$

El símbolo  $\vartheta$  es para generalizar si se está frente a la formación de una gota o una burbuja, así:

$$\vartheta \begin{cases} = 1 & \text{Formación de una gota} \\ = -1 & \text{Formación de una burbuja} \end{cases} \quad (6.15)$$

### 6.1.2. Condiciones de equilibrio de fases basado en el colectivo NVT

Para la obtención del equilibrio de fases, se deben resolver simultáneamente las siguientes condiciones en función del gran potencial termodinámico:

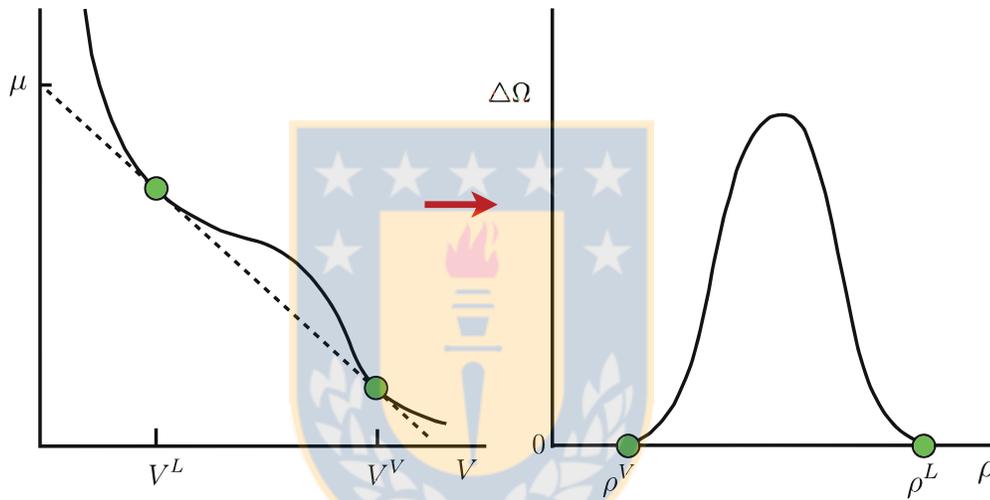
$$\Delta\Omega = 0 \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial\Delta\Omega}{\partial\rho} = 0 \quad (6.17)$$

$$\frac{\partial^2\Delta\Omega}{\partial\rho^2} > 0 \quad (6.18)$$

estas condiciones son válidas cuando la temperatura del sistema es menor a la temperatura crítica del fluido puro ( $T < T_c$ ). La primera condición establece el equilibrio mecánico con el que se obtiene la presión de vapor, la segunda el equilibrio del potencial químico y la tercera es la condición de estabilidad.

Las condiciones anteriores (considerando la densidad de la energía de Helmholtz como  $a = A/V$ ) representan dos mínimos de la función  $\Delta\Omega$  que corresponden al seno de las fases. Esquemáticamente se representan en la figura siguiente:



**Figura 6.2:** Representación del equilibrio usando el gran potencial termodinámico.  
● Puntos de equilibrio.

Para el caso de un sistema inhomogéneo como las gotas o burbujas, la Ecuación 6.16 es diferente a cero debido a que el sistema no presenta las características de una fase de equilibrio. Dado que en la interfase la densidad del fluido varía desde una fase a otra, la energía de Helmholtz también es afectada y la diferencia existente en el gran potencial es equivalente por analogía a la ecuación de Young-Laplace, es decir:

$$\Delta\Omega = \frac{2\gamma}{r} \tag{6.19}$$

### 6.1.3. Radio Crítico y Aproximación de la Teoría del Gradiente

Para determinar el radio crítico de las gotas se utiliza una aproximación de la Teoría del Gradiente de van der Waals<sup>[7]</sup> para una interfase esférica. Se presenta a continuación un análisis basado en observaciones de resultados de dinámica molecular, para obtener una solución aproximada que permita dar cuenta del orden de magnitud y tamaño mínimo de las gotas que son posibles generar desde una fase homogénea (vapor).

Para un fluido puro en coordenadas esféricas la teoría del gradiente entrega la siguiente relación:

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right) = \mu - \mu^o \quad (6.20)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$\left( \frac{d\rho}{dr} \right)_{r=0} = 0 \quad \rho(0) = \rho^l \quad (6.21)$$

$$\left( \frac{d\rho}{dr} \right)_{r=\infty} = 0 \quad \rho(\infty) = \rho^v \quad (6.22)$$

donde  $\mu^o$  corresponde al potencial químico de las fases líquida y de vapor en equilibrio.

Uno de los trabajos mas detallados sobre la resolución numérica de la Ecuación 6.20 es el de Falls et al.<sup>[6]</sup>. A continuación se presentan los resultados de la tensión interfacial para una interfase curva determinados por Falls et al.<sup>[6]</sup> mediante la Teoría del Gradiente tratada numéricamente y la tensión interfacial obtenida por la ecuación de Tolman suponiendo  $\delta(r_s)$  constante y equivalente a  $\delta_\infty$  (Ecuación 6.23), así:

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_\infty} = -0.4425 \ln(\delta_\infty/R + 1.7937) - 1.6439 \tan^{-1}[1.4548(\delta_\infty/R) + 0.8775] - 0.2788 \ln[(\delta_\infty/R)^2 + 1.2063(\delta_\infty/R) + 0.8363] + 1.3927 \quad (6.23)$$

Los resultados para la relación  $\gamma/\gamma_\infty$  respecto al radio de curvatura de Falls et al.<sup>[6]</sup> utilizando la ecuación de Tolman (Ecuación 6.23) y la Teoría del Gradiente se presentan en la Figura 6.3:

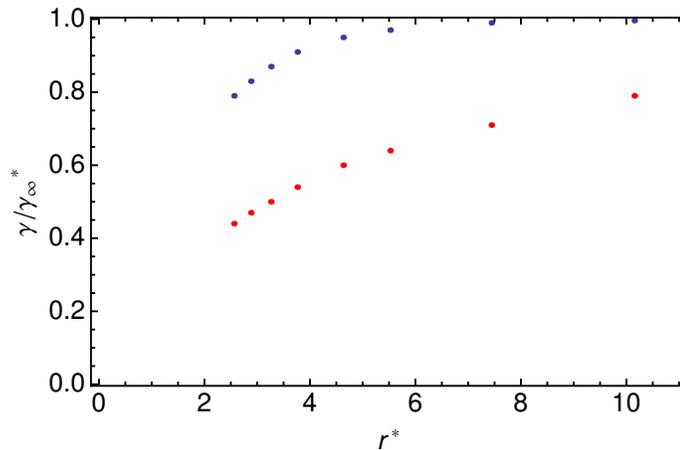


Figura 6.3: Tensión interfacial curva por Falls et al.<sup>[6]</sup> ● Ecuación de Tolman, ● Teoría del Gradiente

Las diferencias obtenidas entre ambos resultados pueden deberse a las simplificaciones involucradas tanto para la resolución por medio de la ecuación de Tolman como la Teoría del gradiente. Por lo anterior, una aproximación de la teoría del gradiente solo sirve para un posible tamaño crítico de la interfase, y no para efectuar el computo de otra propiedad interfacial como es el caso de la tensión interfacial.

El análisis para aproximar la teoría del gradiente parte del conocimiento del perfil de densidad de un fluido puro a través de la interfase, de ésta forma se tiene acceso a las derivadas de primer y segundo orden de la densidad respecto a la distancia desde el centro de la gota, lo anterior se presenta de forma esquemática en la Figura 6.4, dicho comportamiento es el observado con los perfiles de simulaciones moleculares.

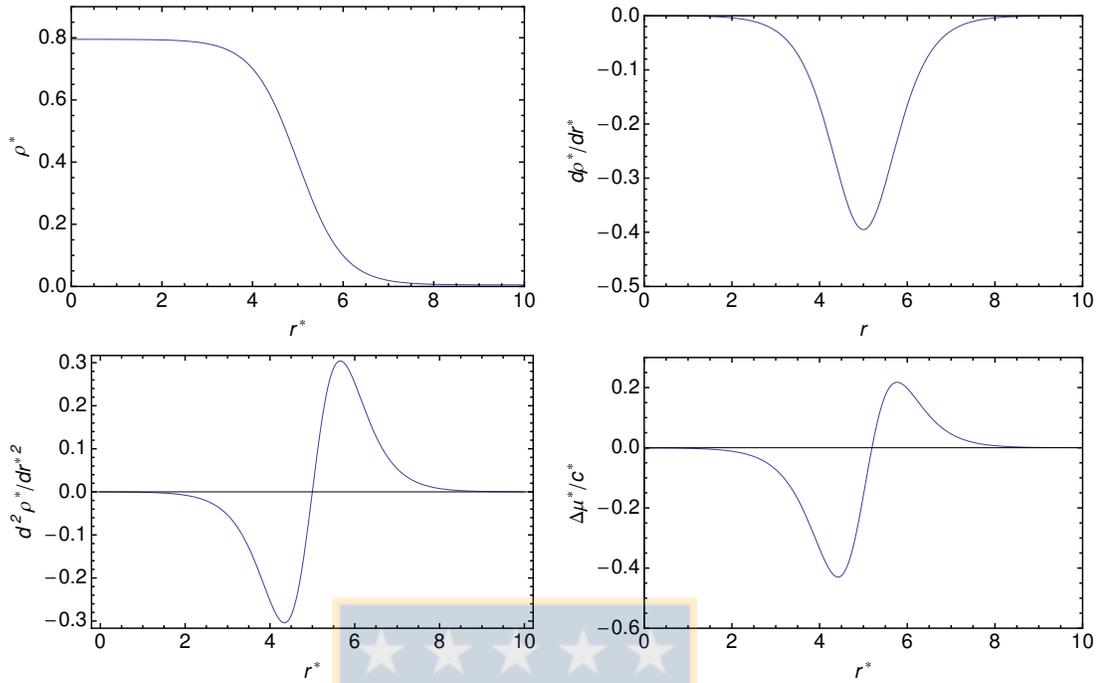
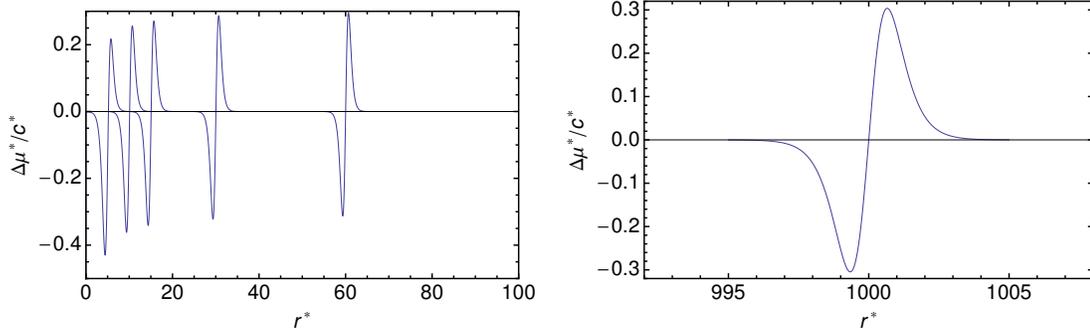


Figura 6.4: Comportamiento interfacial de una gota

En la Figura 6.4, el comportamiento del perfil de densidad es muy semejante al de una tangente hiperbólica, se sigue que la pendiente del perfil es siempre negativa hasta un punto mínimo y a su vez la segunda derivada del perfil respecto al avance en dirección radial muestra dos puntos, uno de máximo y uno de mínimo. La cuarta gráfica corresponde a los términos  $\left(\frac{d^2\rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\rho(r)}{dr}\right)$  de la Ecuación 6.20.

La curva  $\Delta\mu^*/c^*$  muestra un mínimo y un máximo, pero, a medida que el tamaño de la superficie esférica aumenta el término  $\frac{2}{r}\frac{d\rho(r)}{dr}$  se va haciendo despreciable y por lo tanto  $\Delta\mu^*/c^*$  desplaza sus valores mínimo y un máximo a medida que se aumenta la curvatura de la superficie, como se presenta en la Figura 6.5 :


 Figura 6.5: Variación  $\Delta\mu^*/c^*$  respecto al radio

De la figura 6.5 es claro que a tamaños pequeños de curvatura, existe un desplazamiento de los puntos máximos y mínimos de  $\Delta\mu^*/c^*$ , hasta llegar a valores límites que corresponden a los de una interfase plana bajo las condiciones en que  $\Delta\mu_{m\acute{a}x}(plano) = \mu_{m\acute{a}x}(\rho) - \mu^0$ ,  $\Delta\mu_{m\acute{i}n}(plano) = \mu_{m\acute{i}n}(\rho) - \mu^0$ , donde  $\mu^0$  es la condición de equilibrio químico de las fases que están presentes y  $\mu(\rho)$  es el potencial químico de una fase homogénea, entonces:

$$\Delta\mu_{m\acute{a}x}(plano) \neq \Delta\mu_{m\acute{a}x}(esfera) \quad (6.24)$$

$$\Delta\mu_{m\acute{i}n}(plano) \neq \Delta\mu_{m\acute{i}n}(esfera) \quad (6.25)$$

sólo coinciden  $\Delta\mu_{m\acute{i}n}(plano) \approx \Delta\mu_{m\acute{i}n}(esfera)$  cuando  $r \rightarrow \infty$ .

La variación es debida al término  $\frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr}$ . La Aproximación de la Teoría del Gradiente se basa en aproximar la integral  $\int_{\infty}^R \frac{2}{r} \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2 dr$  que depende del término  $\frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr}$ , dicha integral es la que aparece al integrar la ecuación para un fluido puro en coordenadas esféricas de la teoría del gradiente:

$$c \left( \frac{d^2\rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = \left( \frac{\partial\Omega}{\partial\rho_i} \right) \quad (6.26)$$

donde,  $\Omega = a(\rho) - \mu^0\rho$ . La densidad de la energía de Helmholtz corresponde  $a = A/V$ ,  $\mu^0$  es el potencial químico de equilibrio de las fases y  $\rho$  es la densidad de las fases.

Se multiplica la Ecuación 6.26 por  $\frac{2d\rho(r)}{dr}$ :

$$c \left( \frac{d^2\rho}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho}{dr} \right) \frac{2d\rho}{dr} = \left( \frac{\partial\Omega}{\partial\rho} \right) \frac{2d\rho}{dr} \quad (6.27)$$

$$c \left( \frac{2d\rho}{dr} \frac{d^2\rho}{dr^2} + \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right) = 2 \left( \frac{\partial\Omega}{\partial r} \right) \quad (6.28)$$

$$c \left( \frac{d}{dr} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 + \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \right) = 2 \left( \frac{\partial\Omega}{\partial r} \right) \quad (6.29)$$

al mltiplicar ambos costados de la ecuación por  $dr$  se tiene:

$$c \left( d \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 + \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \right) = 2 (d\Omega) \quad (6.30)$$

Se integra la ecuación en los siguientes límites:

$$\begin{cases} r = \infty & \Omega = -p^v \\ r = R & \Omega = a - \mu^o\rho \end{cases}$$

junto a las condiciones de frontera dadas por las Ecuaciones 6.21 y 6.22 (considerando una gota para el análisis, es decir, la fase externa es vapor ( $\infty$ ) y la interna es líquido ( $r = 0$ ), el símbolo  $\infty$  es para referirse al seno de la fase de vapor):

$$\frac{c}{2} \left( \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} + \int_{\infty}^R \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \right) = \Omega + p^v \quad (6.31)$$

Si  $R = 0$ , entonces:

$$\int_{\infty}^0 \frac{2c}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr = -p^l + p^v \quad (6.32)$$

$$\int_0^\infty \frac{2c}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr = p^l - p^v \quad (6.33)$$

donde la Ecuación 6.33 es la misma encontrada por Falls et al.<sup>[6]</sup> en 1981. Si el tamaño de la interfase curva es muy grande y el término  $\frac{2d\rho(r)}{dr}$  es despreciable y el valor de la integral en la Ecuación 6.33 debe ser cero, lo que concuerda con una interfase plana donde la presión del líquido es igual a la presión del vapor, es decir:

$$\int_0^\infty \frac{2c}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr = 0 \implies p^l - p^v = 0 = \Delta\Omega \quad (6.34)$$

De la Ecuación 6.31 se tiene que:

$$\frac{c}{2} \left( \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} + \int_\infty^R \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \right) = a(\rho) - \rho\mu^o + p^v \quad (6.35)$$

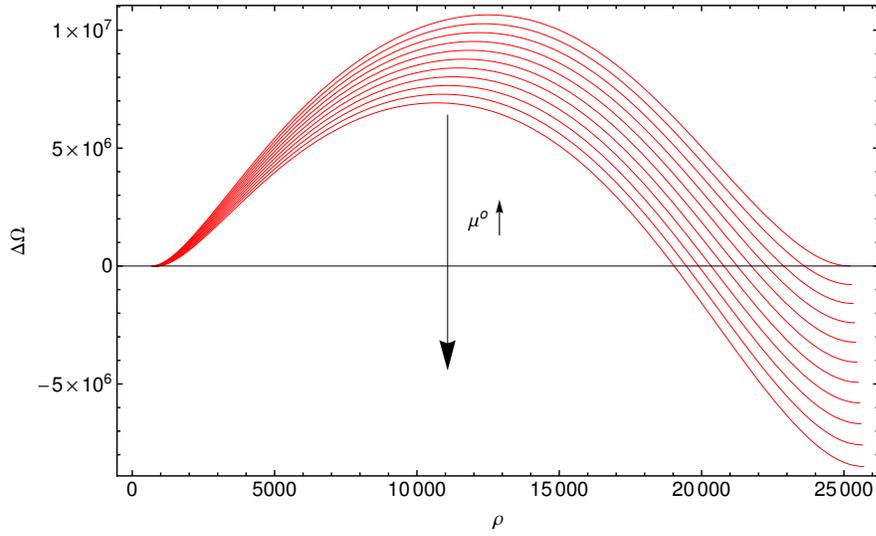
$$\frac{c}{2} \left( \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} + \int_\infty^R \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \right) = a(\rho) - \rho\mu^o + p^v \pm \rho\mu^{EV} \pm p^{EV} \quad (6.36)$$

donde los términos EV corresponden al equilibrio líquido-vapor, entonces:

$$\frac{c}{2} \left( \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} + \int_\infty^R \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \right) = a(\rho) - \rho\mu^{EV} + p^{EV} - \rho(\mu^o - \mu^{EV}) + (p^v - p^{EV}) \quad (6.37)$$

$$\frac{c}{2} \left( \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} + \int_\infty^R \frac{4}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \right) = \Delta\Omega^{EV} - \rho(\mu^o - \mu^{EV}) + (p^v - p^{EV}) \quad (6.38)$$

Se analiza el comportamiento en general que posee la Ecuación 6.38, para diferentes condiciones de equilibrio del líquido que conforma la gota, así como del vapor que le rodea.



**Figura 6.6:** Variación de  $\Delta\Omega$  dependiendo de la condición de equilibrio

De la Figura 6.6 se observa el mismo comportamiento para la variación de  $\Omega$  que el indicado por Falls et al.<sup>[6]</sup>, es decir, se tiene que  $\Delta\Omega$  se hace más pequeño a medida que se aleja de las condiciones del equilibrio ( $\mu^o$  se aleja positivamente de la condición del equilibrio líquido vapor  $\mu^{EV}$ , gráficamente es la disminución del peak la curva como se indica en la Figura 6.6). La flecha en la Figura 6.6 indica la disminución del peak a medida que  $\mu^o$  aumenta ( $\mu^o - \mu^{EV} > 0$ ).

Considerando los perfiles, se tiene que la curva  $\left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2$  es siempre positiva y presenta una semejanza con la forma de  $\Delta\Omega^{EV}$  como el que se aprecia en la Figura 6.2. De lo anterior, se supone que:

$$\frac{c}{2} \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2 \Big|_{r=R} = \Delta\Omega^{EV} - \rho(\mu^o - \mu^{EV}) + (p^v - p^{EV}) - \int_{\infty}^R \frac{2}{r} \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2 dr \geq 0 \quad (6.39)$$

El término del lado izquierdo  $\frac{c}{2} \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2$ , debe presentar una forma semejante al  $\Delta\Omega^{EV}(\rho)$ , para esto: el término de la integral se aproxima como una curva (recta) que desplaza las gráficas anteriores a una condición que asemeja el comportamiento requerido. La aproximación de la integral se realiza mediante los puntos de finales de cada curva presentada como:

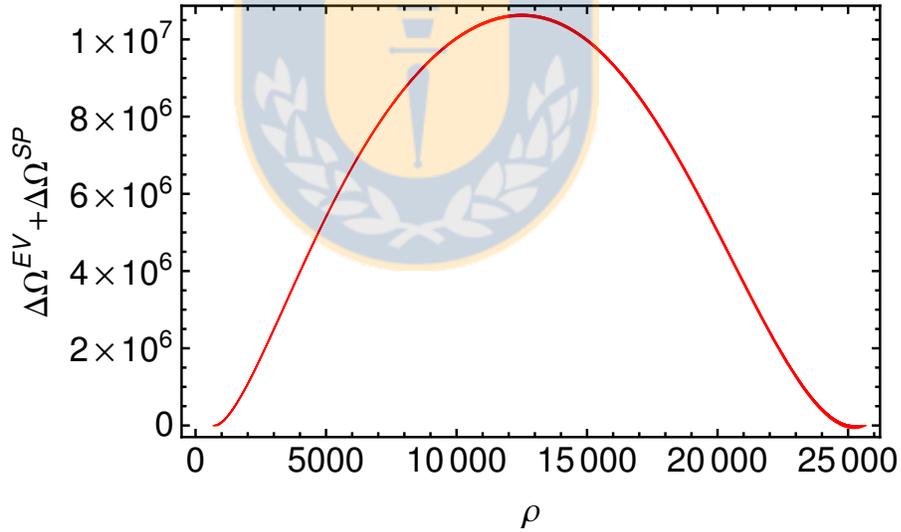
$$\int_{\infty}^R \frac{2}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr \approx \frac{(-p^l + p^v)}{(\rho^l - \rho^v)} (\rho - \rho^v) \quad (6.40)$$

Entonces la Ecuación 6.40 queda de la siguiente forma:

$$\frac{c}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} = \Delta\Omega^{EV} - \rho(\mu^o - \mu^{EV}) + (p^v - p^{EV}) - \frac{(-p^l + p^v)}{(\rho^l - \rho^v)} (\rho - \rho^v) \quad (6.41)$$

$$\frac{c}{2} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 \Big|_{r=R} = \Delta\Omega^{EV} + \Delta\Omega^{SP} \quad (6.42)$$

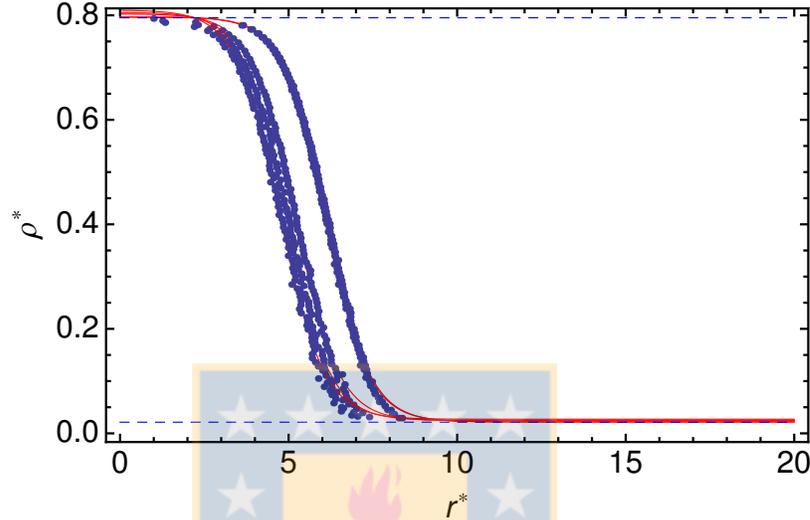
donde,  $\Delta\Omega^{SP} = -\rho(\mu^o - \mu^{EV}) + (p^v - p^{EV}) - \frac{(-p^l + p^v)}{(\rho^l - \rho^v)} (\rho - \rho^v)$ . Al graficar la Ecuación 6.42 para diferentes condiciones cercanas al equilibrio líquido-vapor:



**Figura 6.7:** Variación de  $\Delta\Omega^{EV} + \Delta\Omega^{SP}$  dependiendo de la condición de equilibrio

de la Figura 6.7 se sigue que el comportamiento de las curvas es muy semejante, por lo tanto, el perfil procedente de ellas será semejante. Los perfiles son obtenidos mediante la integración de la Ecuación 6.42. Los valores obtenidos son ajustados por un perfil hiperbólico dado por<sup>[30]</sup>:

$$\rho(r) = \frac{1}{2}(\rho^l + \rho^v) - \frac{1}{2}(\rho^v - \rho^l) \tanh \left[ 2.19722 \frac{(r - r_0)}{D} \right] \quad (6.43)$$



**Figura 6.8:** Perfiles teoría del gradiente aproximada. • Aproximación Teoría del Gradiente, — Perfil hiperbólico

Para verificar el resultado de los perfiles se examina nuevamente la Ecuación del Gradiente para esféricas:

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right) = \mu - \mu^o \quad (6.44)$$

Se multiplica por  $r$  ambos lado de la ecuación y se obtiene:

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) r = (\mu - \mu^o) r \quad (6.45)$$

Considerando la siguiente igualdad:  $\left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( \frac{d}{dr} (r\rho) \right)$ :

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} r + 2 \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = (\mu - \mu^o) r \quad (6.46)$$

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} r + \frac{d\rho(r)}{dr} \right) + c \left( \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = (\mu - \mu^o)r \quad (6.47)$$

$$c \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho(r)}{dr} \right) + c \left( \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = (\mu - \mu^o)r \quad (6.48)$$

Integrando desde  $r = 0$  hasta  $r = \infty$ , se indica por 0 cualquier estado referente al interior de la gota y por  $\infty$  al vapor que le rodea:

$$cd \left( r \frac{d\rho(r)}{dr} \right) + c(d\rho(r)) = (\mu - \mu^o)rdr \quad (6.49)$$

$$c \int_0^\infty d \left( r \frac{d\rho(r)}{dr} \right) + c \int_0^\infty (d\rho(r)) = \int_0^\infty (\mu - \mu^o)rdr \quad (6.50)$$

$$c(\rho^v - \rho^l) = \int_0^\infty (\mu - \mu^o)rdr \quad (6.51)$$

reemplazando la Ecuación 6.44 en la Ecuación 6.51:

$$(\rho^v - \rho^l) = \int_0^\infty \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) r dr \quad (6.52)$$

La Ecuación 6.52 sirve para comprobar los perfiles obtenidos.

Los perfiles ajustados presentan errores menores al 1 %, pero, a medida que el potencial químico del vapor crece, alejándose del equilibrio, el error aumenta. Por lo tanto, para cercanías del equilibrio la aproximación de la integral  $\int_\infty^R \frac{2}{r} \left( \frac{d\rho}{dr} \right)^2 dr$  por una recta es válida.

El motivo de referirse a cercanías del equilibrio se debe a que los resultados de las densidades de las fases del líquido y vapor de una gota realizada por Dinámica Molecular muestra que los sistemas en equilibrio se encuentran en las cercanías de los puntos de la curva de coexistencia líquido-vapor. La observación anterior se presenta en las figuras siguientes, que son resultados para gotas obtenidas por los autores Vrabec et al.<sup>[11]</sup>, Sampayo<sup>[47]</sup> y Canales

Mahuzier, A. [43]:

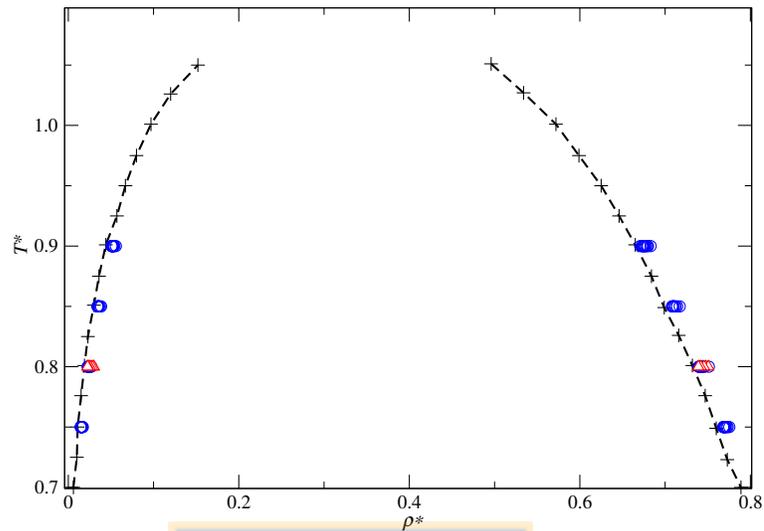


Figura 6.9: Densidades de gotas de fluidos Lennard-Jones.  $\circ$  Vrabec et al<sup>[28]</sup>,  $\triangle$  Sampaio<sup>[17]</sup>.

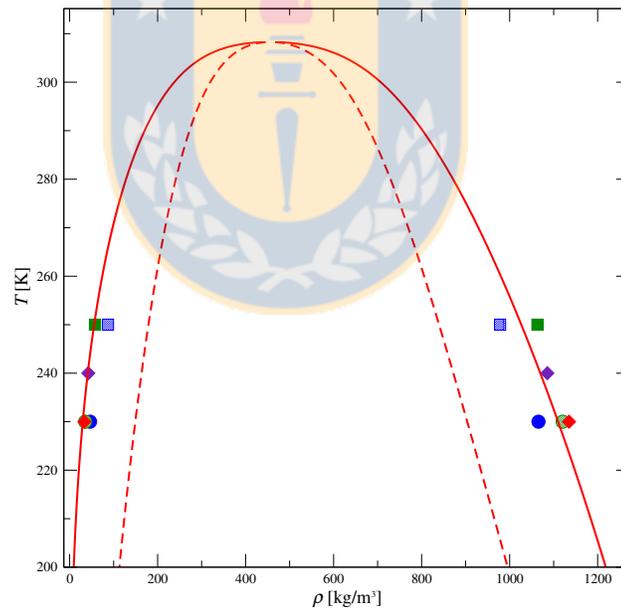


Figura 6.10: Densidades de las gotas de  $CO_2$  en la envolvente de fases y límite de estabilidad<sup>[43]</sup>.  $\bullet$   $N=1000$ ,  $\blacksquare$   $N=1000$ ,  $\blacklozenge$   $N=1000$ ,  $\blacksquare$   $N=5000$ ,  $\bullet$   $N=5000$ ,  $\blacklozenge$   $N=7000$ .

De esta forma se justifica la aproximación para obtener un perfil crítico de gotas dentro de una vecindad de los valores del punto de equilibrio, basados en la aproximación de la teoría del gradiente (ATG).

## 6.2. Estructura Mediante Dinámica Molecular

El primer paso para poder determinar la longitud de Tolman mediante dinámica molecular, es la generación de una interfase curva que sea estable.

La realización de una estructura curva estable mediante dinámica molecular, ya sea de una gota o una burbuja, fue tratada con anterioridad en la realización de la memoria “Comportamiento Interfacial de Gotas/Burbujas de  $CO_2$ ” (2012) de A. Canales Mahuzier<sup>[43]</sup> donde se exponen la metodología para generar una configuración inicial, centrar una gota y como realizar el cálculo de propiedades correspondientes (densidad y radio de la superficie equimolar). Además, se analizó como varían las propiedades a medida que transcurre la simulación debido a la “respiración” que presentaba la gota.

De esta forma, la creación de un gota se realizará por el siguiente método, el cual se divide en dos pasos fundamentales:

Primero se realiza una simulación del estado líquido utilizando un colectivo  $NPT$ , para que el sistema alcance la densidad, temperatura y presión de la fase en equilibrio.

Posteriormente se modifican las dimensiones de la caja de simulación, se expanden las dimensiones  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ , de tal forma que la relación  $N/V_{Box}$  dé como resultado la densidad de las partículas confinadas en la nueva caja de simulación, dicha densidad debe ser mayor que la densidad de equilibrio del vapor y mucho menor que la del estado líquido.

El resultado  $N/V_{Box}$  se encuentra en la región de vapor subenfriado, es decir, en los límites establecidos por la binodal y la espinodal del sistema. La configuración obtenida es la configuración inicial a utilizar en el cómputo de la dinámica de una gota utilizando un colectivo  $NVT$  o  $NVE$ . Este método fue desarrollado por Maruyama et al.<sup>[54]</sup>

En la Figura 6.11 se presentan las configuraciones iniciales y finales de una simulación realizada.

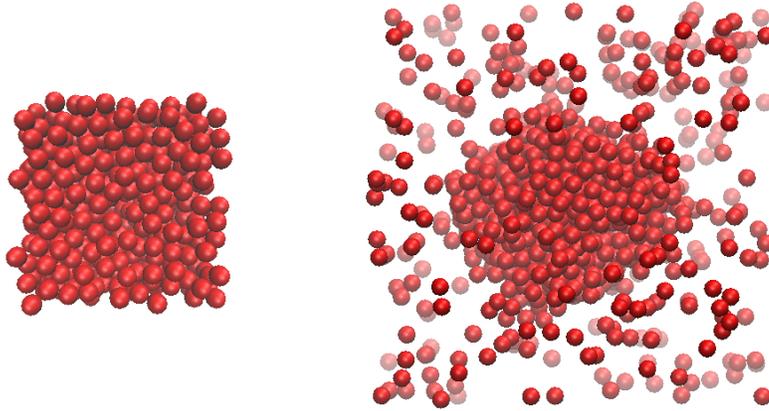


Figura 6.11: Configuración inicial y final .

Un complemento a éste método se presenta como una determinada relación  $N/V_{Box}$  que puede generar gotas y cilindros de líquido, así como burbujas y cilindros de vapor.

Al realizar una simulación de una interfase plana, basta con fijar una caja de simulación con la densidad promedio de las fases junto a un determinado número de partículas presentes en un colectivo  $NVT$ . Por lo anterior, se pretende encontrar una relación empírica que permita la obtención de interfases diferentes a la plana, sin la necesidad de intervenir demasiado en la configuración de las partículas que se están simulando.

Se utiliza la ecuación de estado Saft- $\gamma$  Mie que emplea el mismo potencial intermolecular que las simulaciones a realizar a una temperatura de 230 [K], a partir de la ecuación de estado la expresión para el potencial químico esta dada por:

$$\mu = \frac{da_o}{d\rho} \quad (6.53)$$

donde,  $a_o$  es la densidad de la energía de Helmholtz para una fase homogénea :

$$a_o = A\rho \quad (6.54)$$

El término  $A$  corresponde a la energía libre de Helmholtz que entrega la ecuación de estado Saft- $\gamma$  Mie.

Utilizando el potencial químico y una vez obtenido el equilibrio equilibrio-vapor se analiza la dependencia de  $\Delta\mu(\rho) = \mu(\rho) - \mu^0$  con respecto a la densidad para una temperatura fija, esto es:

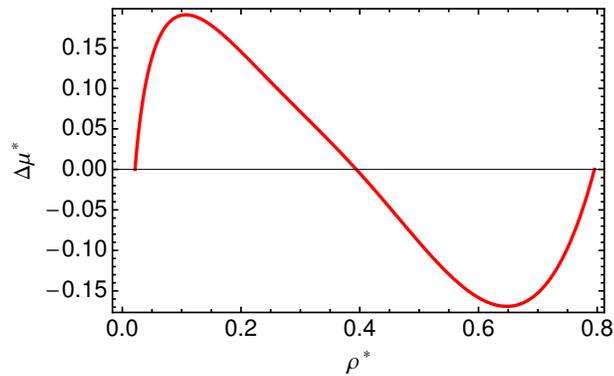


Figura 6.12: Potencial químico.

Se supone la existencia de una correspondencia entre los potenciales químicos de una fase  $\alpha$  y  $\beta$ , como se representa en la Figura 6.13.

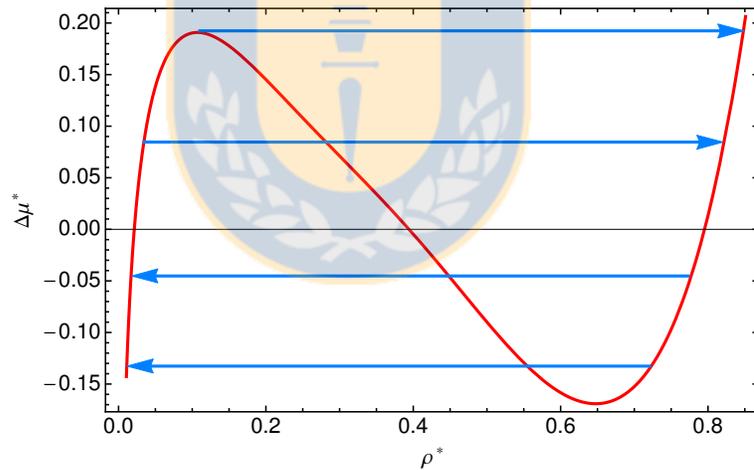


Figura 6.13: Correspondencia del potencial químico de las fases.

Las flechas indican la equivalencia de los potenciales de las fases  $\mu^\alpha = \mu^\beta$ , donde la punta señala la fase  $\alpha$  y el inicio de la flecha la fase  $\beta$ , las fases se indican a continuación:

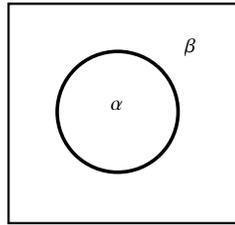


Figura 6.14: Distribución de fases.

La resolución de la condición  $\mu^\alpha = \mu^\beta$  permite la obtención de las siguientes gráficas de equivalencias entre las densidades para las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

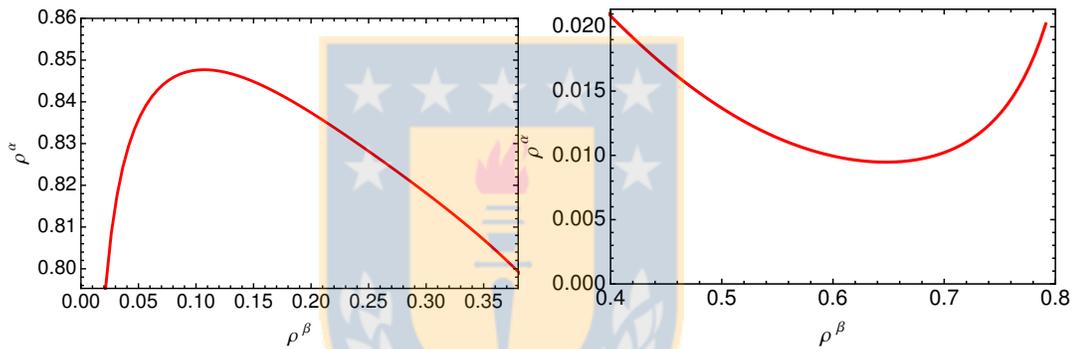


Figura 6.15: Equivalencia de las densidades de las fases donde:  $\rho^\alpha$  fase interior.  $\rho^\beta$  fase exterior.

Como se aprecia existe un valor máximo y un valor mínimo, que corresponden a los límites de la espinodal. A priori se espera en la zona de metaestabilidad la formación de gotas y/o burbujas de forma estable y en la zona de inestabilidad, es decir, entre las ramas de espinodal se formen geometrías mas exóticas como es el caso de un cilindro. Lo anterior se muestra en la Figura 6.16.

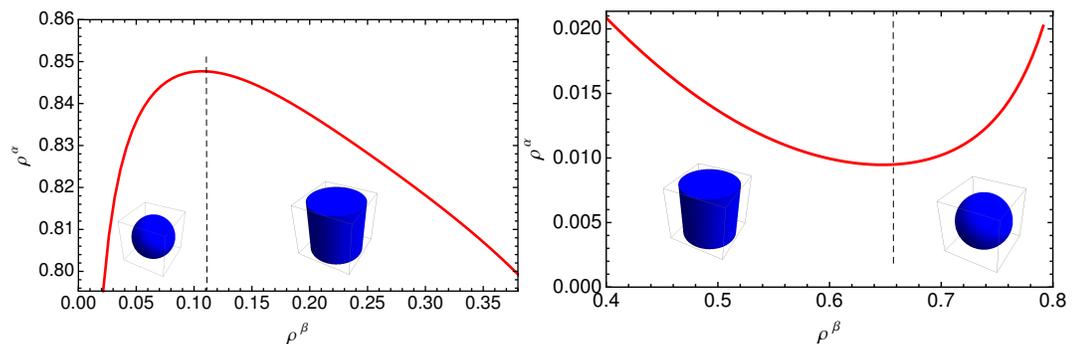


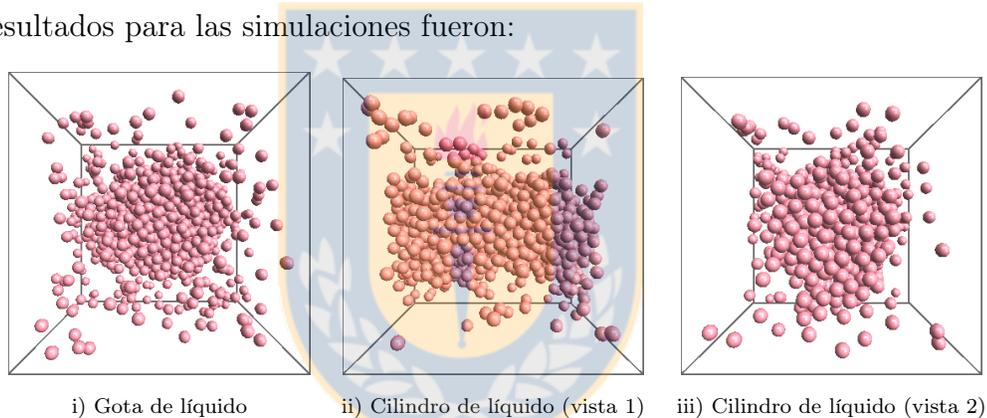
Figura 6.16: Formación de fases de diferentes geometrías

Se realiza un análisis de 1000 partículas para gotas y cilindros de líquido y de 2000 moléculas para burbujas y cilindros de vapor, la diferencia radica principalmente que para apreciar una fase de vapor rodeada por un líquido se necesita un número mayor de partículas para que dicha fase sea visible de forma notoria. Las condiciones de simulación se presentan en la Tabla 6.2, donde los sistemas *i*, *ii* la fase  $\alpha$  es la fase mas densa y para los sistemas *iii*, *iv* la fase densa es la fase  $\beta$ :

**Tabla 6.2:** Condiciones de simulación

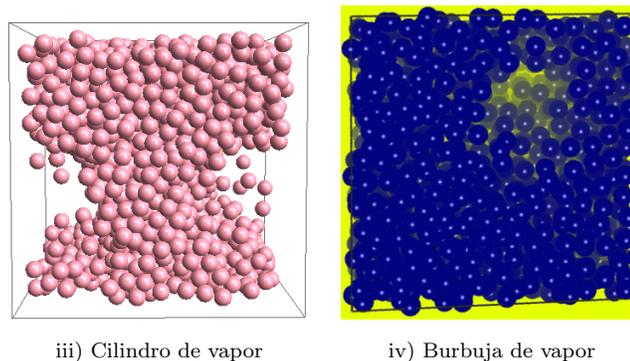
	$\rho_\alpha^*$	$\rho_\beta^*$
i	0.8477	0.1071
ii	0.8406	0.1761
iii	0.01360	0.5014
iv	0.01390	0.7563

Los resultados para las simulaciones fueron:



**Figura 6.17:** Simulaciones i, ii .

Se observa claramente la gota de líquido que se obtiene de la simulación *i*). Para el cilindro de líquido obtenido, se presentan dos vistas diferentes para que se pueda apreciar y no sea confundido con una gota o un interfase plana.



**Figura 6.18:** Simulaciones iii, iv.

Se aprecia en la Figura 6.18 que el cilindro de vapor se ve claramente si consideramos las condiciones periódicas de contorno que poseen las simulaciones, es decir, al unir la imagen iii con una igual y contigua se obtiene el cilindro de vapor. En la imagen iv se realizó un contraste para poder visualizar la pequeña burbuja que se obtiene con 2000 partículas y las condiciones dadas.

Con lo anterior se presentan los siguientes criterios generales:

- Para los casos donde  $\rho_\alpha^* > \rho_\beta^*$  la configuración inicial se realiza ubicando las partículas utilizando un arreglo Lattice con respecto a la densidad  $\rho_\alpha^*$  y posteriormente se expanden las coordenadas de la caja de simulación si dichas partículas estuviesen en la condición de  $\rho_\beta^*$ .
- Para el caso en que  $\rho_\alpha^* < \rho_\beta^*$  se realiza el arreglo Lattice utilizando la densidad del líquido en el ELV y se modifica el Lattice utilizando  $\rho_\beta^*$ , el cual cumple con ser mayor que la densidad del líquido en la condición de equilibrio planar.



# Capítulo 7

## Longitud de Tolman

*“Some day we make the good things of life for everybody.”*

Charles P. Steinmetz

La determinación de una expresión analítica para  $\gamma(r)$ , a pesar que desde un punto de vista teórico los primeros trabajos publicados sean de hace más de 60 años atrás<sup>[4,55,56]</sup>, continúa siendo un tema de controversia. Tolman propuso una parametrización, donde varía la tensión interfacial curva respecto al curvatura de la superficie<sup>[4]</sup>:

$$\gamma(r_s) = \gamma_\infty \left( 1 - \frac{2\delta}{r_s} + \dots \right) \quad (7.1)$$

$\delta$  es la longitud Tolman definida como la diferencia entre el radio equimolar y el de tensión ( $r_e - r_s$ ). Este resultado aún es un tema debatido en la literatura<sup>[27,34]</sup>, para un mayor detalle del debate acerca de la longitud de Tolman revisar el Capítulo 2.

Dada la definición que se tiene de la longitud de Tolman, como la diferencia entre dos radios que definen una superficie equimolar y otra de tensión, es importante identificar las superficies a caracterizar de forma consistente. La longitud de Tolman esta dada por:

$$\delta = r_e - r_s \quad (7.2)$$

donde  $r_e$  corresponde al radio equimolar y  $r_s$  al radio de tensión.

Para el radio equimolar es aceptado por defición como la superficie equimolar de Gibbs en el cual  $\Gamma = 0$ , usualmente se utiliza para su localización:

$$Re^3 = \frac{1}{\rho^V - \rho^L} \int_0^\infty r^3 \left( \frac{d\rho}{dr} \right) dr \quad (7.3)$$

La localización de la superficie de tensión en general no está bien definida<sup>[16]</sup>, dado que es inconsistente en alguna de sus definiciones y/o argumentos. La superficie de tensión introducida con un argumento termodinámico (la ecuación de Laplace<sup>[16]</sup>) está bien definida, pero, no es la misma que la cantidad definida por argumentos mecánicos o cuasi-termodinámicos, etc. Lo anterior se debe a definiciones del tensor de presión, por ésta razón, se exponen definiciones acerca del radio equimolar y del radio de tensión de forma que a través de una mínima información requerida sea posible obtener la longitud de Tolman, sin que se genere una ambigüedad o una fuerte aproximación afecte el comportamiento (“localización”) de éstas.

Desde un punto de vista de teórico, así como una perspectiva de la DFT (Density Functional Theory), predicen que la longitud de Tolman tiene un comportamiento asintótico de la forma:

$$\delta(r_s) \sim \delta_\infty + \text{constante}/r_s \quad (7.4)$$

Lo anterior, se indica para fines de esta tesis como:

$$\delta(r_s) = \delta_\infty + \delta_l/r_s \quad (7.5)$$

## 7.1. Caracterización de Superficies

El cálculo de la longitud de Tolman, para una curvatura puntual ( $r_s$ ), se considera como la desviación existente entre la superficie de tensión de una interfase curva y la superficie equimolar de ésta. Dicha consideración se visualiza de forma directa si consideramos la definición mostrada anteriormente:

$$\delta = r_e - r_s \quad (7.6)$$

A su vez, considerando el trabajo de Zhu Ru-Zeng y Wang Xiao-Song<sup>[38]</sup>, quienes generalizaron las expresiones obtenidas por Fisher et al.<sup>[17]</sup> y Blokhuis et al.<sup>[27]</sup> respecto a una superficie entre  $r_s$  y  $r_e$ , la longitud de Tolman puede expresarse como:

$$\varepsilon\delta = r_e - r_\varepsilon \quad (7.7)$$

donde  $\varepsilon$  es un parámetro que varía entre 0 y 1. El valor 1 corresponde al radio de tensión  $r_s = r_1$  y el valor 0 al radio radio equimolar  $r_e = r_0$

Se observa que es nuevamente una desviación entre dos superficies dadas, en este caso  $r_e$  y  $r_\varepsilon$ , por lo cual es posible definir de forma general que:

$$\delta_\varepsilon = r_e - r_\varepsilon \quad (7.8)$$

donde,  $\delta_\varepsilon$  es la longitud de Tolman asociada a un superficie dada  $r_\varepsilon$ . Se recupera la definición original de Tolman si consideramos  $r_\varepsilon$  como la superficie en tensión. Si analizamos la definición de Martin Horsch et al.<sup>[40]</sup> dada por:

$$\eta = r_e - r_k \quad (7.9)$$

vemos que es nuevamente análogo a:

$$\delta_k = r_e - r_k \quad (7.10)$$

La diferencia en ambos casos es: El trabajo realizado por Zhu Ru-Zeng y Yan Hong<sup>[38]</sup>, supone que la superficie debe encontrarse entre  $r_s$  y  $r_e$ , es decir, que  $\varepsilon$  varía como factor entre 0 y 1. Para el caso de la definición de Martin Horsch et al.<sup>[40]</sup>, esta diferencia no necesariamente se encuentra entre esos parámetros, pero, en el límite planar dicha diferencia es igual en magnitud que la longitud de Tolman  $\delta_\infty$ .

Entonces, para analizar la longitud de Tolman se supondrá como una desviación existente entre dos superficies bien definidas, la superficie equimolar y una superficie de tensión.

Si la interfase se comporta de acuerdo al modelo de Gibbs, la longitud de Tolman debiese ser cero, por lo cual para interfaces muy grandes donde es despreciable la región interfacial y el comportamiento es considerado como una interfase de Gibbs, la longitud de Tolman es cercana o igual a cero, debido a que no existe una diferencia entre la superficie equimolar y la de tensión.

Para interfaces de escalas moleculares la región de transición no es despreciable ya que es comparable en magnitud al tamaño de la fase que se está generando como es el caso de la generación de interfaces de gotas, burbujas u otro tipo de geometría que se genere en la aparición de una nueva fase. Entonces, el análisis se centra en una interfase donde se aprecia una fase inhomogénea y la materia presenta un comportamiento continuo desde una fase a la otra<sup>[7]</sup>.

### 7.1.1. Superficie Equimolar e Ideal

La superficie equimolar es definida como la posición que divide las fases presentes de líquido y vapor del sistema, en dos volúmenes donde el número de partículas de exceso presentes del componente se desvanece. Es decir la absorción en la superficie del componente es cero:

$$\Gamma_e = 0 \tag{7.11}$$

Matemáticamente para una superficie esférica como una gota:

$$\Gamma_e = \int_0^{r_e} (\rho - \rho^l)r^2 dr + \int_{r_e}^{\infty} (\rho - \rho^v)r^2 dr = 0 \tag{7.12}$$

Donde  $\rho(r)$  es el perfil de densidad desde la fase líquida hasta la de vapor. De forma equivalente la obtención del radio que caracteriza esta superficie está dada por<sup>[14]</sup>:

$$r_e^3 = \frac{1}{\rho^V - \rho^L} \int_0^{\infty} r^3 \left( \frac{d\rho}{dr} \right) dr \tag{7.13}$$

En esta tesis se considera el radio equimolar como una posición ideal que divide las fases, para diferenciarlo del radio equimolar anteriormente expuesto se indicará como  $r_i$  ,

esta superficie es la referida al modelo de Gibbs para una interfase, donde coincide el radio equimolar y el de tensión ya que no existe una fase inhomogénea, sólo existe un punto que divide una fase de otra donde se asigna la interfase con un volúmen cero, no así para otra propiedad termodinámica.

Para identificar el  $r_i$  desde una interfase, se considera que el perfil de densidad que representa el equilibrio de las fases matemáticamente es la suma de la condición ideal más un aporte de no idealidad como se presenta en la Figura 7.1.

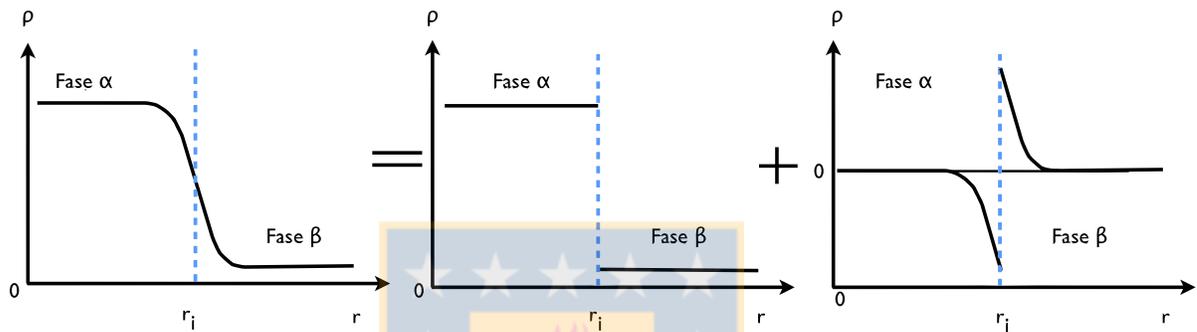


Figura 7.1: Perfil de densidad como una suma de aportes.

Dada la Figura 7.1, existe un punto de inflexión en la curva que representa el cambio de curvatura del perfil de densidad. El ajuste del perfil de densidad es una función continua y diferenciable,  $f(x)$ , para encontrar el punto de inflexión  $x_o$  debe cumplir con:

$$\frac{d^2 f(x_o)}{dx^2} = 0 \quad (7.14)$$

$$\frac{d^3 f(x_o)}{dx^3} \neq 0 \quad (7.15)$$

en términos del perfil de densidad se tiene para la superficie identificada por el radio  $r_i$ :

$$\frac{d^2 \rho(r_i)}{dr^2} = 0 \quad (7.16)$$

$$\frac{d^3 \rho(r_i)}{dr^3} \neq 0 \quad (7.17)$$

### 7.1.2. Superficie de Tensión

El análisis de la superficie de tensión esta basado en la ecuación que plantea la Teoría del Gradiente, es decir:

$$c \left( \frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right) = \mu - \mu^o \quad (7.18)$$

El motivo es que las propiedades están en función de cantidades provenientes del perfil de densidad.

Al tomar la derivada de la Ecuación 7.18 respecto al radio se tiene:

$$\left( \frac{d\mu}{dr} \right) = c \left( \frac{d^3 \rho}{dr^3} + \frac{2}{r} \frac{d^2 \rho}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\rho}{dr} \right) \quad (7.19)$$

De los resultados analíticos de Falls et al.<sup>[6]</sup> y/o de Rocard, Y.<sup>[29,45]</sup> se tiene:

$$\frac{dp_o}{dr} = c \left( \rho \frac{d^3 \rho}{dr^3} + \frac{2\rho}{r} \frac{d^2 \rho}{dr^2} - \frac{2\rho}{r^2} \frac{d\rho}{dr} \right) \quad (7.20)$$

donde  $p_0$  es la variación de la presión para una fase homogénea en función de  $\rho$ , es decir,  $p_0(\rho(r)) = p_0(r)$ . Al combinar las Ecuaciones 7.19 y 7.20 se tiene la siguiente expresión:

$$\left( \frac{dp_o}{dr} \right) = \rho \left( \frac{d\mu}{dr} \right) \quad (7.21)$$

Del análisis realizado, en el Capítulo 6, acerca del radio crítico se indicó que el potencial químico radialmente presenta un punto máximo y otro mínimo. En general el equilibrio de fases está dado para una interfase curva por un equilibrio químico, mecánico y térmico. Se cumple que:

$$\begin{aligned} \Delta T &= 0 \\ \Delta \mu &= 0 \\ \Delta P &= 2\gamma/r \end{aligned} \quad (7.22)$$

Los puntos de máximo y mínimo del potencial químico en una fase infinita corresponden a los límites establecidos para la metaestabilidad desde las fases homogéneas. Se consideran estos límites como los puntos de tensión de una interfase, se sigue que el valor mínimo es el correspondiente al lado más cercano de la fase mas densa. Lo anterior matemáticamente es:

$$\left(\frac{d^2\Delta\Omega}{d\rho^2}\right) = \left(\frac{d\mu}{d\rho}\right) = 0 \quad (7.23)$$

Al multiplicar la Ecuación 7.21 por  $dr/d\rho$ :

$$\left(\frac{dp_o}{dr}\right) \left(\frac{dr}{d\rho}\right) = \rho \left(\frac{d\mu}{dr}\right) \left(\frac{dr}{d\rho}\right) \quad (7.24)$$

$$\left(\frac{dp_o}{d\rho}\right) = \rho \left(\frac{d\mu}{d\rho}\right) \quad (7.25)$$

si el término  $d\mu/d\rho$  es cero, también lo es  $dp_o/d\rho$ . Para  $d\mu/d\rho$  se tiene que:

$$\left(\frac{d\mu}{d\rho}\right) = \left(\frac{d\mu}{dr}\right) \left(\frac{dr}{d\rho}\right) = 0 \quad (7.26)$$

Dado que el término  $(dr/d\rho)$  es el inverso de la derivada del perfil de densidad respecto al radio, los valores de éste son siempre negativos  $(dr/d\rho) < 0$  para condiciones diferentes al seno de las fases, por lo tanto para obtener un cero en la Ecuación 7.26 se debe dar que:

$$\left(\frac{d\mu}{dr}\right) = 0 \quad (7.27)$$

De lo anterior se sigue que los puntos para definir la interfase en tensión están dados por:

$$\left(\frac{d^3\rho}{dr^3} + \frac{2}{r} \frac{d^2\rho}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\rho}{dr}\right) = 0 \quad (7.28)$$

los puntos que califiquen como ceros deben ser cercanos al punto de inflexión de la curva  $\rho(r)$  y el seleccionado como el radio  $r_s$ , radio de tensión, es aquel que corresponde al mínimo valor para  $\Delta\mu$ .

La caracterización de las superficies  $r_i$  y  $r_s$  permiten calcular la longitud de Tolman definida como la desviación del radio de tensión respecto a la idealidad, es decir:

$$\delta = r_i - r_s \quad (7.29)$$

## 7.2. Método de la Longitud Interfacial

El Método de la Longitud Interfacial (MLI) se basa en resultados obtenidos a partir de la información del perfil de densidad de la interfase.

Los pasos generales para su implementación son dos:

1. Obtención de la longitud de Tolman respecto al radio de tensión,  $\delta(r_s)$ .
2. Cálculo de propiedades interfaciales ( $\gamma_s$  y  $\Delta p$ ).

### 7.2.1. Obtención de la longitud de Tolman respecto al radio de tensión

La longitud de Tolman respecto al radio de tensión es calculada como la desviación del radio de tensión respecto a la idealidad, es decir:

$$\delta = r_i - r_s \quad (7.30)$$

Lo anterior se realiza mediante:

- Tener perfiles de densidad de la interfase para diferentes tamaños de gotas.
- Ajustar la información a un perfil hiperbólico:

$$\rho(r) = \frac{1}{2}(\rho^L + \rho^V) - \frac{1}{2}(\rho^L - \rho^V) \tanh \left[ 2.19722 \frac{(r - r_0)}{D} \right] \quad (7.31)$$

- Obtener el radio ideal  $r_i$  mediante:

$$\frac{d^2 \rho(r_i)}{dr^2} = 0 \quad (7.32)$$

$$\frac{d^3 \rho(r_i)}{dr^3} \neq 0 \quad (7.33)$$

- Obtener el radio de tensión  $r_s$  dado por:

$$\left( \frac{d^3 \rho(r_s)}{dr^3} + \frac{2}{r_s} \frac{d^2 \rho(r_s)}{dr^2} - \frac{2}{r_s^2} \frac{d\rho(r_s)}{dr} \right) = 0 \quad (7.34)$$

los puntos que califiquen como ceros deben ser cercanos al punto de inflexión de la curva  $\rho(r)$  y el seleccionado como el radio  $r_s$  es aquel que corresponde al mínimo valor para  $\Delta\mu$ :

$$\Delta\mu_{\min} = \frac{d^2 \rho(r_s)}{dr^2} + \frac{2}{r_s} \frac{d\rho(r_s)}{dr} \quad (7.35)$$

- Calcular las longitudes de Tolman para cada  $r_s$ :

$$\delta(r_s) = r_i - r_s \quad (7.36)$$

## 7.2.2. Propiedades interfaciales

Se definen dos procedimientos para obtener la tensión interfacial de una gota, el primero se basa en la integración numérica de la Ecuación propuesta por Tolman y el segundo utilizando un ajuste lineal de las longitudes de Tolman previamente obtenidas para diferentes radios de curvatura junto a la Ecuación 7.1. Una vez conocida la tensión interfacial es posible obtener la diferencia de presiones por la Ecuación de Young-Laplace<sup>[15]</sup>:

$$\Delta p = 2\gamma_s(r_s)/r_s \quad (7.37)$$

### 7.2.2.1. Integración numérica de la Ecuación de Tolman

- Integrar la Ecuación de Tolman con el uso de polinomios Chebyshev, es decir:

Dada la Ecuación de Tolman en unidades reducidas para una interfase curva:

$$d \ln[\gamma_s^*] = \frac{[2\delta^*/r_s^{*2}][1 + \delta^*/r_s^* + \delta^{*2}/3r_s^{*2}]}{1 + [2\delta^*/r_s^*][1 + \delta^*/r_s^* + \delta^{*2}/3r_s^{*2}]} dr_s^* \quad (7.38)$$

Sea:

$$h = \left( \frac{1}{r_s^*} \right) \quad (7.39)$$

Al derivar:

$$dr_s^* = -r_s^{*2} dh \quad (7.40)$$

Por la combinación de las Ecuaciones 7.38 y 7.40,:

$$d \ln[\gamma_s^*] = - \frac{[2\delta^*][1 + \delta^*h + \delta^{*2}h^2/3]}{1 + [2\delta^*h][1 + \delta^*h + \delta^{*2}h^2/3]} dh \quad (7.41)$$

La integración de la Ecuación se realiza desde la interfase plana, que corresponde cuando  $h = 0$ , hasta un radio de tensión cualquiera,  $r_s^*$ , siendo  $h_s = 1/r_s^*$ :

$$\ln \left[ \frac{\gamma_s}{\gamma_\infty} \right] = \int_{h_s}^0 \frac{[2\delta^*][1 + \delta^*h + \delta^{*2}h^2/3]}{1 + [2\delta^*h][1 + \delta^*h + \delta^{*2}h^2/3]} dh \quad (7.42)$$

Se restringe el resultado para valores de  $h_s \in [0, 1]$ , esto se debe a las razones siguientes:

1. El valor de  $h_s = \infty$  corresponde al límite de una interfase plana y el valor de  $h_s = 1$  corresponde a la distancia mínima existente entre los núcleos de un par de moléculas. Para partículas descritas como esferas y rígidas el valor de  $h_s = 1$  corresponde al diámetro molecular de éstas ( $\sigma$ ).
2. La utilización de un polinomio, basado en la combinación lineal de polinomios ortogonales de Chebyshev, para aproximar el término al interior de la integral de la Ecuación 7.42.

Por lo anterior, se expresa el término derecho de la Ecuación 7.42 como:

$$\int_{h_s}^0 f(h) dh = \int_{h_s}^0 \frac{[2\delta^*][1 + \delta^*h + \delta^{*2}h^2/3]}{1 + [2\delta^*h][1 + \delta^*h + \delta^{*2}h^2/3]} dh \quad (7.43)$$

Donde,  $f(h)$  es la función al interior de la integral. Dado que  $h_s$  varía entre  $[0,1]$ , se aproxima la función  $f(h)$  como un polinomio de grado 2. El polinomio utilizado es uno formado por la combinación lineal de polinomios ortogonales de Chebyshev<sup>[57]</sup>, es decir:

$$f(h) \approx A_0 + A_1h + A_2(2h^2 - 1) \quad (7.44)$$

Los coeficientes  $A_0$ ,  $A_1$  y  $A_2$  son valores a determinar.

Por lo anterior, la resolución aproximada para la Ecuación 7.42 es:

$$\gamma_s = \gamma_\infty \exp \left[ - \left( (A_0 + A_2)h + \frac{A_1}{2}h^2 + \frac{2A_2}{3}h^3 \right) \right] \quad (7.45)$$

Con este procedimiento solo interesa el comportamiento puntual de la longitud Tolman respecto al radio de curvatura.

#### 7.2.2.2. Aproximación de la Ecuación de Tolman

La determinación de propiedades por esta metodología se debe a que es posible expresar la Ecuación 7.45 como analogía de la Ecuación 7.1 planteada por Tolman<sup>[4]</sup>.

Se considera la expansión en series de Taylor para la función exponencial:

$$\exp[x] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad (7.46)$$

Considerando solo los dos primeros términos:

$$\gamma_s = \gamma_\infty \left[ 1 - (A_0 - A_2)h - \frac{A_1 - (A_0 - A_2)^2}{2}h^2 \right] \quad (7.47)$$

Expresando la Ecuación 7.47 en la variable original  $r_s$

$$\gamma_s = \gamma_\infty \left[ 1 - (A_0 - A_2)\frac{1}{r_s^*} - \frac{A_1 - (A_0 - A_2)^2}{2} \frac{1}{r_s^{*2}} \right] \quad (7.48)$$

La forma de la Ecuación 7.48 es análoga a:

$$\gamma = \gamma_{\infty}(1 - 2\delta/r_s) \quad (7.49)$$

si se utiliza la Ecuación 7.5:

$$\gamma = \gamma_{\infty}(1 - 2\delta_{\infty}/r_s - 2\delta_l/r_s^2) \quad (7.50)$$

Al considerar lo anterior:

- Determinar la dependencia de  $\delta$  respecto a  $1/r_s$ . Lo anterior se ajusta a una recta de la forma:

$$\delta(r_s) = \delta_{\infty} + \delta_l/r_s \quad (7.51)$$

- Determinación de la tensión interfacial mediante la utilización de las Ecuaciones 7.51 y 7.50

### 7.3. Comparación Método de la Longitud Interfacial

En esta sección se comparan los resultados obtenidos por el método MLI utilizando información de diferentes autores y verificando con los resultados y/o comportamientos reportados por ellos respecto a la longitud de Tolman y su implicancia en el cálculo de la tensión interfacial.

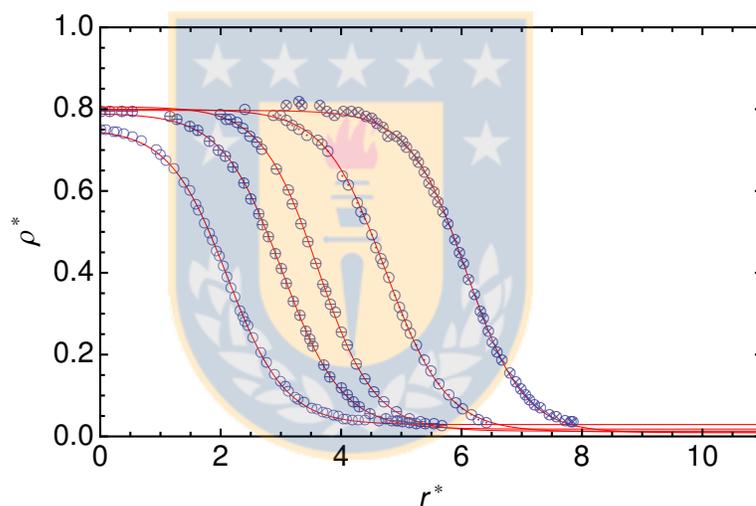
Para el cómputo de las propiedades interfaciales se utiliza el MLI mediante la integración numérica de la ecuación de Tolman (MLI-N) y la aproximación de la Longitud de Tolman (MLI-A). Las variables se trabajan en unidades reducidas, es decir,  $r^* = r/\sigma$ ,  $\rho^* = \rho/\sigma^3$ ,  $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$ ,  $T^* = T\varepsilon/k_B$ ,  $\gamma^* = \gamma\sigma^2/\varepsilon$ ,  $\delta^* = \delta/\sigma$ ,  $\delta_l^* = \delta_l/\sigma^2$ .

Se analiza el trabajo de Thompson et al.<sup>[14]</sup> del año 1984, donde se realizó un estudio de las propiedades de gotas de líquido compuestas entre 41-2004 moléculas, mediante dinámica molecular, obteniendo diferentes propiedades de interés como la tensión superficial, la longitud de Tolman, entre otras.

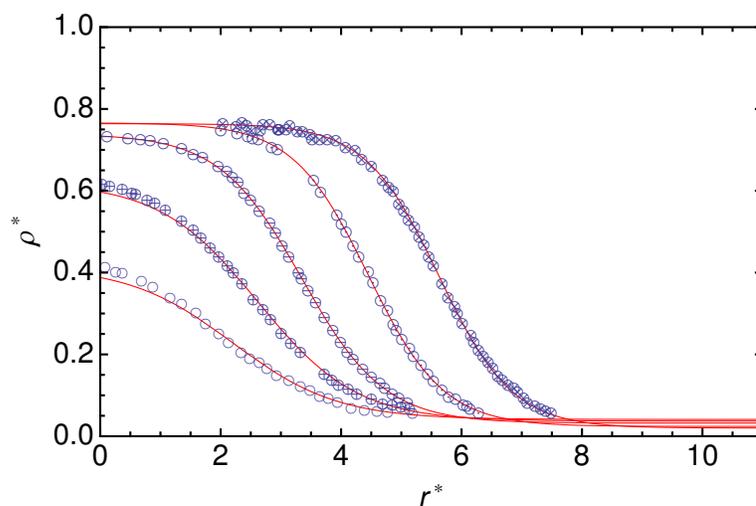
En el trabajo de Thompson et al.<sup>[14]</sup> se presentan dos gráficas, que corresponden a gotas de diferentes tamaños a una determinada temperatura. Para la metodología propuesta (MLI) sólo es necesario el conocimiento del perfil de densidad.

Se presentan las gráficas para  $T^* = 0.71$  y  $T^* = 0.8$  en las Figuras 7.2 y 7.3 respectivamente, los puntos son datos extraídos del trabajo de Thompson et al.<sup>[14]</sup> para gotas de diferentes tamaños ( $N$ ) a las temperaturas definidas y las líneas son el ajuste de los perfiles mediante el perfil hiperbólico dado en la Ecuación 7.31.

Las Tablas 7.1 y 7.2 presentan los resultados para el  $r_i$ ,  $r_s$  y  $\delta$  para cada gota analizada utilizando el MLI. Las Ecuaciones utilizadas son las descritas en la Sección 7.2.



**Figura 7.2:** Perfil de densidad gotas Thompson et al.<sup>[14]</sup> a  $T^* = 0.71$ .  $\circ N=54$ ,  $\oplus N=138$ ,  $\ominus N=250$ ,  $\odot N=454$ ,  $\otimes N=896$ , — Ajustes de perfiles hiperbólicos.



**Figura 7.3:** Perfil de densidad gotas Thompson et al.<sup>[14]</sup> a  $T^* = 0.8$ .  $\circ N=54$ ,  $\oplus N=138$ ,  $\ominus N=250$ ,  $\odot N=454$ ,  $\otimes N=896$ , — Ajustes de perfiles hiperbólicos.

**Tabla 7.1:** Parámetros del MLI para gotas de Thompson et al.<sup>[14]</sup> a  $T^*=0.71$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
54	2.1104	1.5796	0.5499
138	3.0209	2.4710	0.5296
250	3.6168	3.0872	0.5309
454	4.7374	4.1597	0.5777
896	6.0794	5.5171	0.5623

**Tabla 7.2:** Parámetros del MLI para gotas de Thompson et al.<sup>[14]</sup> a  $T^*=0.8$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
54	2.2034	—	—
138	2.6190	1.5972	1.0218
250	3.3485	2.5956	0.7529
454	4.4480	3.7488	0.6992
896	5.6239	4.9242	0.6007

En la Tabla 7.2 no se presenta un valor para  $r_s^*$  correspondiente a la gota más pequeña ( $N = 54$ ), debido que la aplicación de la Ecuación 7.28 y los criterios de selección, dados en la Sección 5.2, no se cumplen.

El ajuste de los datos de  $\delta^*$  v/s  $1/r_s^*$  se presentan tabulados a continuación. El ajuste de los datos fue a través de la Ecuación 7.52, entonces:

$$\delta^*(r_s^*) = \delta_\infty^* + \delta_l^*/r_s^* \quad (7.52)$$

**Tabla 7.3:** Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Thompson et al.<sup>[14]</sup> empleando el MLI.

$T^*$	$\delta_l^*$	$\delta_\infty^*$	$\gamma_\infty^*$
0.71	-0.0806	0.5788	0.581
0.80	0.7977	0.4980	0.404

En la Tabla 7.3 se indica el valor para la tensión interfacial en una interfase plana. Quedando la tensión interfacial definida por:

$$\gamma^* = \gamma_\infty^*(1 - 2\delta^*/r_s^*) \quad (7.53)$$

$$\gamma^* = \gamma_\infty^*(1 - 2\delta_\infty^*/r_s^* - 2\delta_l^*/r_s^{*2}) \quad (7.54)$$

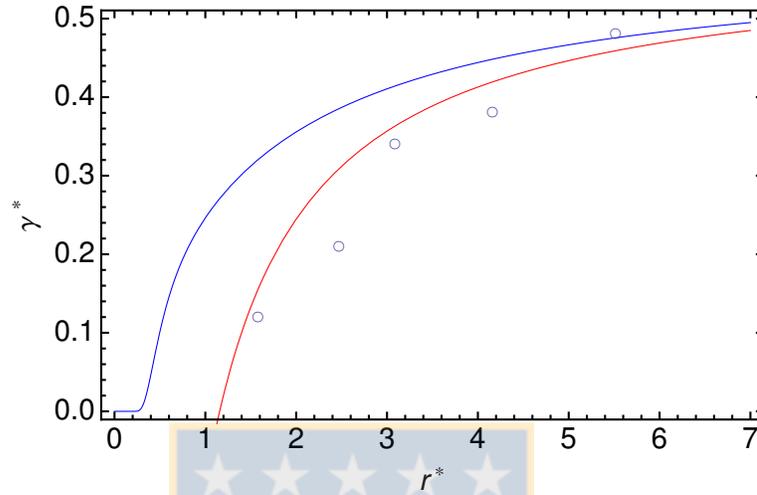
Los coeficientes del polinomio interpolador, basado en polinomios de Chebyshev para el MLI-N son:

**Tabla 7.4:** Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Thompson et al.<sup>[14]</sup>

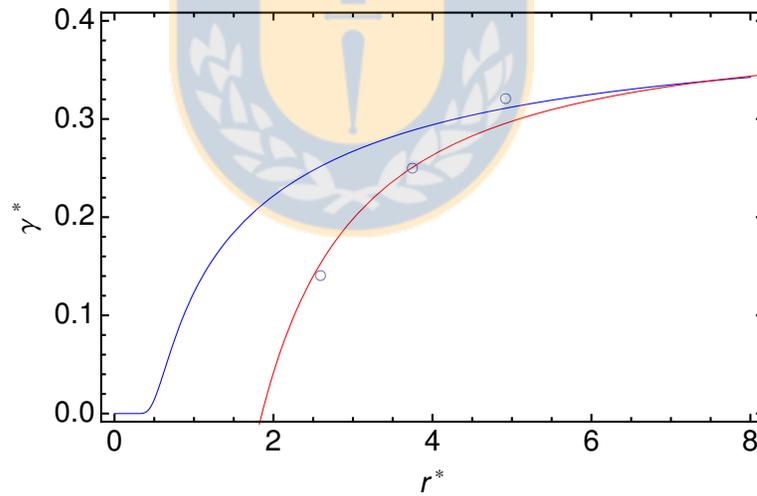
$T^*$	$A_0$	$A_1$	$A_2$
0.71	1.4508	-1.0115	0.2601
0.80	1.9001	-1.0850	0.5168

Utilizando la ecuación de Laplace, se procede a calcular la diferencia de presión,  $p^l - p^v$ , ya que se conoce la tensión interfacial y el radio de tensión. Las Figuras 7.4 y 7.5 muestran el ajuste para tensión interfacial y las Figuras 7.6 y 7.7 para la diferencia de presiones. El trabajo

de Thompson et al.<sup>[14]</sup> presenta resultados basados en la ecuación de Tolman (Presentada en el Capítulo 2), y el tensor de presiones por el método mecánico de Irving y Kirkwood (IK). Los resultados se comparan con el método IK.



**Figura 7.4:** Tensión interfacial a  $T^* = 0.71$ . — MLI-N, — MLI-A, ○ Método IK Thompson et al.<sup>[14]</sup>.



**Figura 7.5:** Tensión interfacial a  $T^* = 0.8$ . — MLI-N, — MLI-A, ○ Método IK Thompson et al.<sup>[14]</sup>.

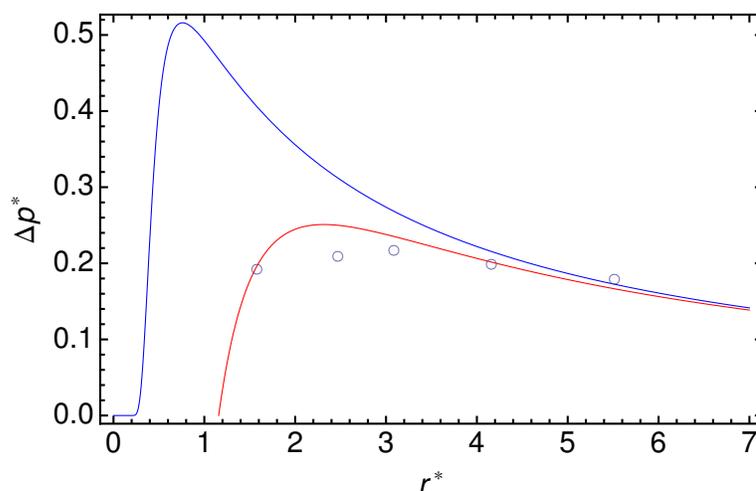


Figura 7.6: Diferencia de presiones a  $T^* = 0.71$ . — MLI-N, — MLI-A, ○ Método IK Thompson et al. [14].

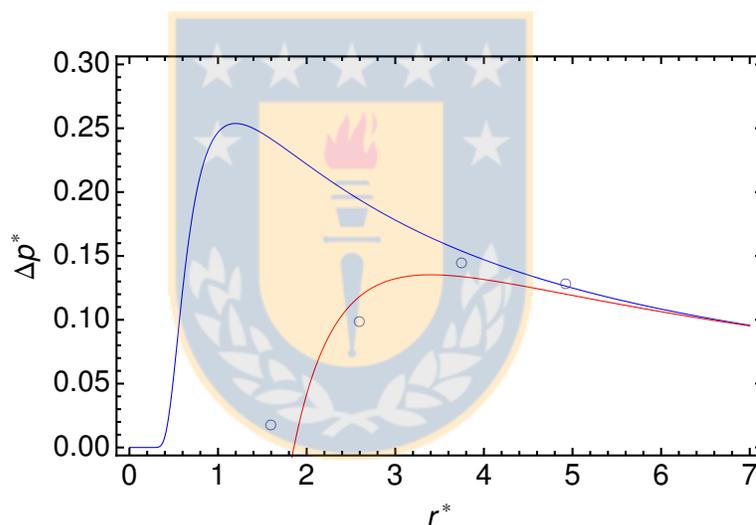
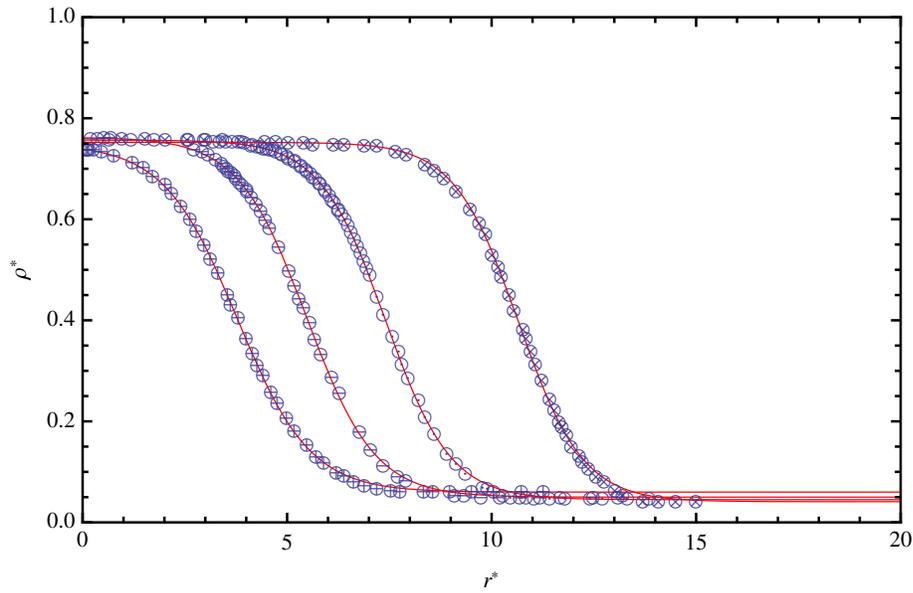


Figura 7.7: Diferencia de presiones a  $T^* = 0.8$ . — MLI-N, — MLI-A, ○ Método IK Thompson et al. [14].

Dado que el MLI, solo requiere información del perfil de densidad, se utiliza el MLI con los resultados obtenidos por Falls et al. [6] en el año 1981 mediante la Teoría del Gradiente. Falls et al. [6] para la resolución de la Teoría del Gradiente fijó las densidades de la fase de vapor que rodea a la gota de líquido por lo cual se indicará en vez del tamaño de la gota la densidad del vapor que la rodea, los perfiles ajustados y los datos se presentan a continuación:



**Figura 7.8:** Perfil de densidad gotas Falls et al.<sup>[6]</sup>  $\ominus \rho^{*v}=0.060$ ,  $\omin� \rho^{*v}=0.050$ ,  $\omin� \rho^{*v}=0.045$ ,  $\omin� \rho^{*v}=0.041$ , — Ajustes de perfiles hiperbólicos.

Se presentan la tablas con los valores de  $r_i^*$ ,  $r_s^*$ ,  $\delta^*$ ,  $\delta_l^*$  y  $\delta_\infty^*$  obtenidos utilizando el Método de la Longitud Interfacial, y en la Figura 7.9 los valores de la relación  $\gamma^*/\gamma_\infty^*$  correspondiente al MLI ajustado y los valores de Falls et al.<sup>[6]</sup> aplicando la ecuación de Laplace y de Tolman.

**Tabla 7.5:** Parámetros del MLI para gotas de Falls et al.<sup>[6]</sup>

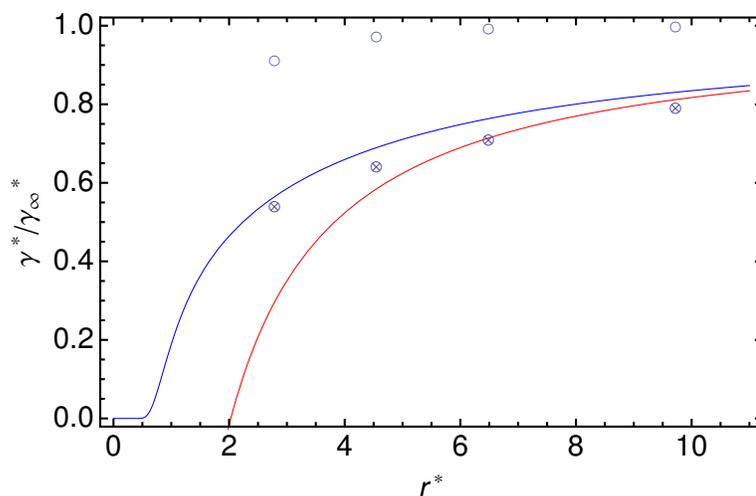
$\rho^{*v}$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
0.060	3.7763	2.7856	0.9908
0.050	5.4763	4.5489	0.9274
0.045	7.4019	6.4867	0.9152
0.041	10.6573	9.7224	0.9349

**Tabla 7.6:** Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Falls et al.<sup>[6]</sup> empleando el MLI.

$\delta_l^*$	$\delta_\infty^*$
0.2542	0.8889

**Tabla 7.7:** Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Falls et al.<sup>[6]</sup>

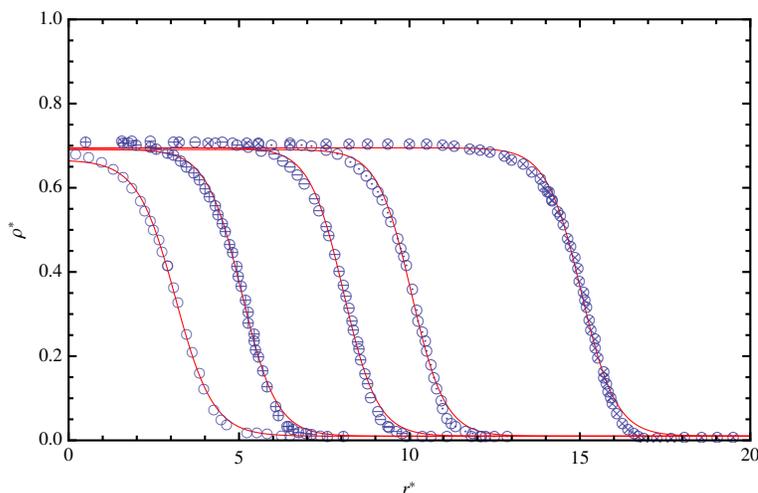
$A_0$	$A_1$	$A_2$
3.5194	-2.6463	1.5891



**Figura 7.9:** Tensión interfacial MLI y resultados de Falls et al.<sup>[6]</sup>  $\circ$ Laplace.<sup>[6]</sup>,  $\otimes$ Tolman<sup>[6]</sup>,  $\text{---}$  MLI-N,  $\text{---}$  MLI-A.

El comportamiento para la relación  $\gamma^*/\gamma_\infty^*$  obtenida al utilizar el MLI es similar al obtenido por Falls et al.<sup>[6]</sup> utilizando la ecuación de Tolman.

Otro trabajo, en el cual se determina teóricamente la tensión para una interfase curva de una gota, es el de Plesner, I<sup>[58]</sup>. de 1964 en el cual se utilizó un método mecánico-estadístico. En la Figura 7.10 se presentan los perfiles correspondientes, donde los tamaños de las gotas se identifican en el trabajo de Plesner, I<sup>[58]</sup> con la definición del tamaño de las gotas, de esta forma se tienen gotas de radio  $r^*$  iguales a 3 ,5 ,8, 10, 15.



**Figura 7.10:** Perfil de densidad gotas Plesner, I.<sup>[58]</sup>  $\circ$  $r^*=3$ ,  $\oplus$  $r^*=5$ ,  $\otimes$  $r^*=8$ ,  $\circ$  $r^*=10$ ,  $\otimes$  $r^*=15$ ,  $\text{---}$  Ajustes de perfiles hiperbólicos.

Los datos obtenidos del Método de la Longitud Interfacial para los perfiles anteriores son:

**Tabla 7.8:** Parámetros del MLI para gotas de Plesner, I. <sup>[58]</sup>

Drop Size	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
3	3.1347	2.5242	0.6105
5	5.0770	4.4861	0.5909
8	8.0644	7.4637	0.6006
10	10.0548	9.4485	0.6063
15	15.0402	14.4047	0.6355

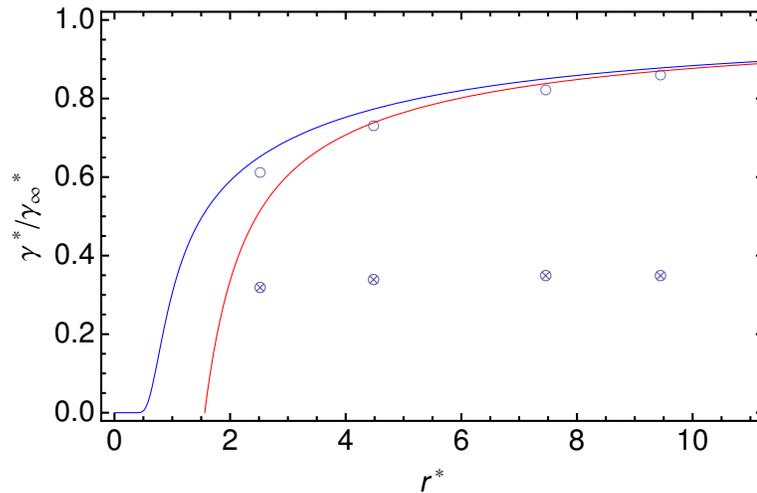
**Tabla 7.9:** Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Plesner, I. <sup>[58]</sup> empleando el MLI.

$\delta_l^*$	$\delta_\infty^*$
-0.0409	0.6164

**Tabla 7.10:** Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Plesner, I. <sup>[58]</sup>

$A_0$	$A_1$	$A_2$
2.51826	-1.8645	1.1971

Los valores para la relación  $\gamma^*/\gamma_\infty^*$  mediante el MLI y los obtenidos por Plesner, I. <sup>[58]</sup> utilizando la ecuación de Tolman y el método mecánico-estadístico son:



**Figura 7.11:** Tensión interfacial MLI para gotas de Plesner, I. <sup>[58]</sup> ○Tolman. <sup>[58]</sup>, ⊗Método Mecánico-Estadístico <sup>[58]</sup>, — MLI-N, — MLI-A.

Los resultados de la MLI son comparables a los obtenidos por la ecuación de Tolman como se ve en los trabajos de Falls et al.<sup>[6]</sup> y Plesner, I.<sup>[58]</sup>, los que son trabajos teóricos. Del trabajo de Thompson et al.<sup>[14]</sup> empleando la MLI se tiene que a partir de perfiles provenientes de dinámica molecular los resultados son comparables a los obtenidos por un método mecánico como es el tensor de Irving y Kirkwood.

A continuación se utiliza la MLI con trabajos más recientes, la idea es probar la potencialidad de ésta metodología con simulaciones moleculares a escalas mayores (mayor número de partículas utilizadas) que las realizadas por el trabajo de Thompson et al.<sup>[14]</sup>, ya que la capacidad de los ordenadores de hoy en día permiten cálculos mejores. Además, poder comparar con resultados teóricos que son menos ideales, a los presentados hasta este momento, debido al desarrollo que han tenido teorías como es la DFT.

El trabajo de Vrabec et al.<sup>[11]</sup> del año 2006 es un estudio exhaustivo de interfases planas y esféricas para fluidos Lennard-Jones mediante dinámica molecular, razón por la cual se utiliza la información de los perfiles de densidad presentada en su trabajo. En las tablas siguientes, se presentan los valores de los parámetros del MLI obtenidos para cuatro diferentes temperaturas para cada uno de los perfiles de densidad presentados en el trabajo de Vrabec et al.<sup>[11]</sup>. En las tablas siguientes se muestran las respectivas gráficas de la tensión superficial y de la diferencia de presión existente entre las fases.

**Tabla 7.11:** Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al.<sup>[11]</sup>  $T^* = 0.7$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$	$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
2759	4.9412	4.3395	0.6017	10286	13.7617	13.0464	0.7153
3058	6.7403	6.1065	0.6337	11081	14.0305	13.3069	0.7235
3357	7.44201	6.7995	0.6425	11668	14.4819	13.7582	0.7237
4151	8.8466	8.1814	0.6652	12557	14.9016	14.1723	0.7293
4897	9.7320	9.0531	0.6790	13351	15.2698	14.5425	0.7273
5841	10.710	10.0239	0.6863	14243	15.6428	14.9073	0.7355
6977	11.667	10.9662	0.7008	15035	15.9644	15.2177	0.7467
8015	12.4041	11.6878	0.7163	15726	16.2433	15.508	0.7353
9099	13.0961	12.3864	0.7097	17219	16.7997	16.0591	0.7406

**Tabla 7.12:** Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al.<sup>[11]</sup>  $T^* = 0.8$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$	$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
5945	6.4033	5.5877	0.8156	10704	12.7479	11.8389	0.9090
6335	7.9486	7.1283	0.8202	11766	13.4539	12.5412	0.9127
6726	8.6312	7.7866	0.8446	12546	13.9331	13.0223	0.9107
7401	9.6456	8.7820	0.8635	13124	14.2827	13.3544	0.9283
8370	10.7586	9.8788	0.8797	13801	14.6515	13.7332	0.9183
9429	11.7847	10.8935	0.8912	-	-	-	-

**Tabla 7.13:** Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al.<sup>[11]</sup>  $T^* = 0.9$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$	$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
5913	7.5474	6.4407	1.1066	10805	13.4367	12.2036	1.2331
6460	8.8159	7.7097	1.1062	11727	14.0732	12.8170	1.2562
7112	9.8574	8.7032	1.1542	12373	14.4808	13.2216	1.2592
7848	10.7749	9.5893	1.1856	13100	14.8767	13.6012	1.2755
8591	11.5928	10.4094	1.1834	14116	15.4603	14.1988	1.2615
9334	12.2673	11.0609	1.2065	14760	15.7983	14.4696	1.3287
10074	12.8941	11.6594	1.2347	-	-	-	-

**Tabla 7.14:** Parámetros del MLI para gotas de Vrabec et al.<sup>[11]</sup>  $T^* = 0.95$

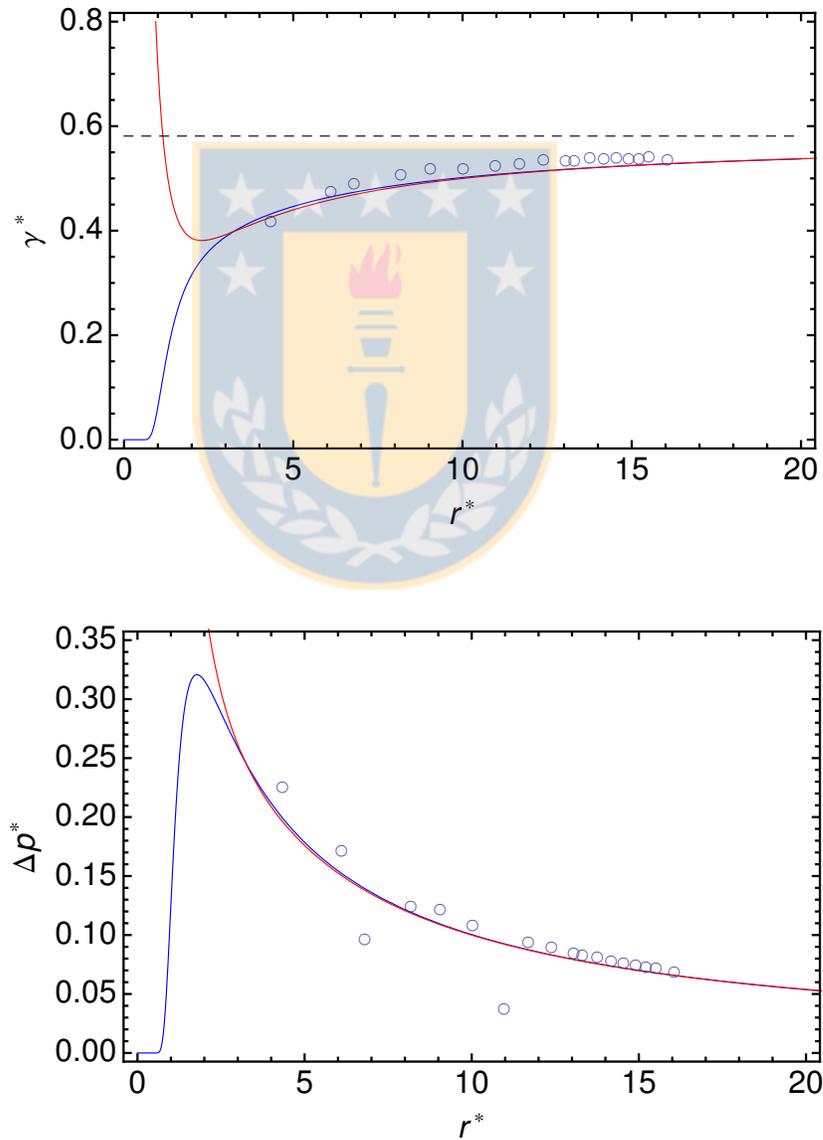
$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$	$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
7799	8.4540	6.8446	1.6094	10661	12.3968	10.6815	1.7153
8409	9.6708	8.0470	1.6238	11190	12.9061	11.2445	1.6616
8844	10.4447	8.8232	1.6215	11535	13.2320	11.5468	1.6852
9280	10.9651	9.3591	1.6060	12150	13.7168	12.0895	1.6273
9890	11.6323	10.0032	1.6291	12878	14.0698	12.4865	1.5833
10232	11.8846	10.2425	1.6421	-	-	-	-

**Tabla 7.15:** Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Vrabec et al.<sup>[11]</sup> empleando el MLI.

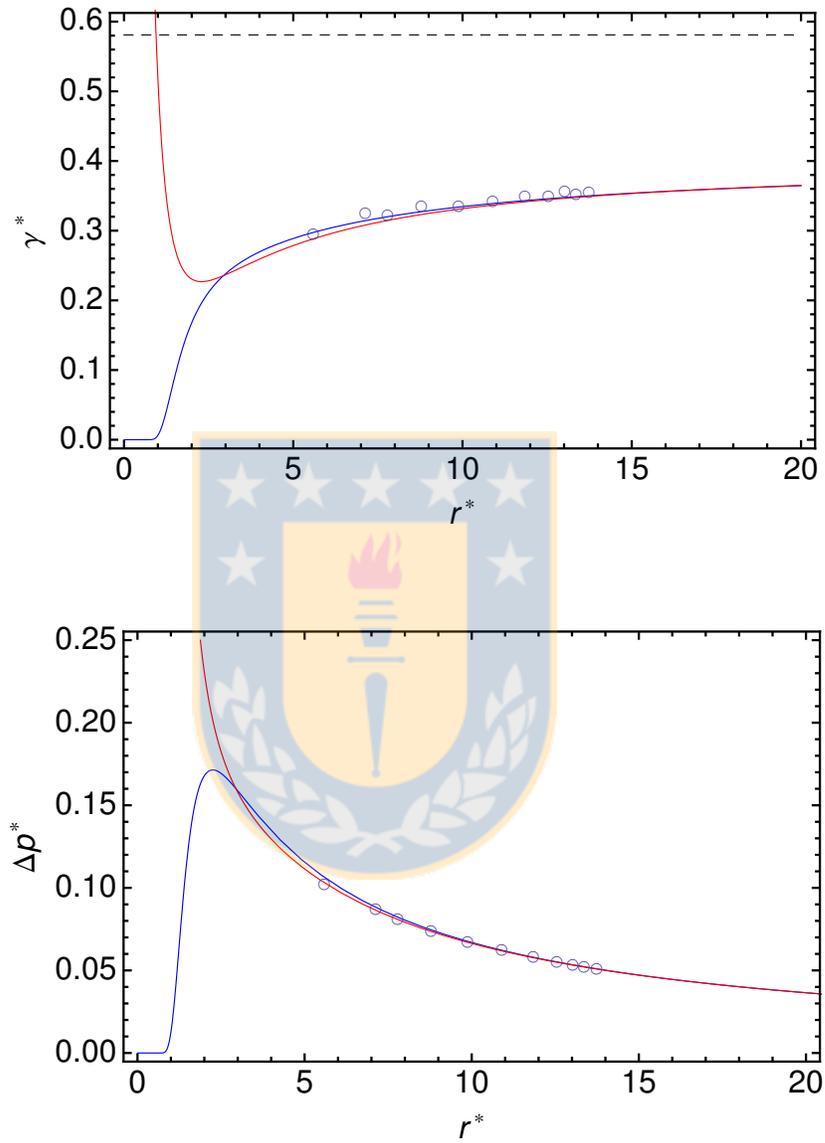
$T^*$	$\delta_i^*$	$\delta_\infty^*$	$\gamma_\infty^*$ [11]
0.70	-0.9054	0.7889	0.581
0.80	-1.1448	1.0003	0.403
0.90	-2.3972	1.4406	0.239
0.95	-1.6170	1.5877	0.156

**Tabla 7.16:** Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Vrabec et al.<sup>[11]</sup>

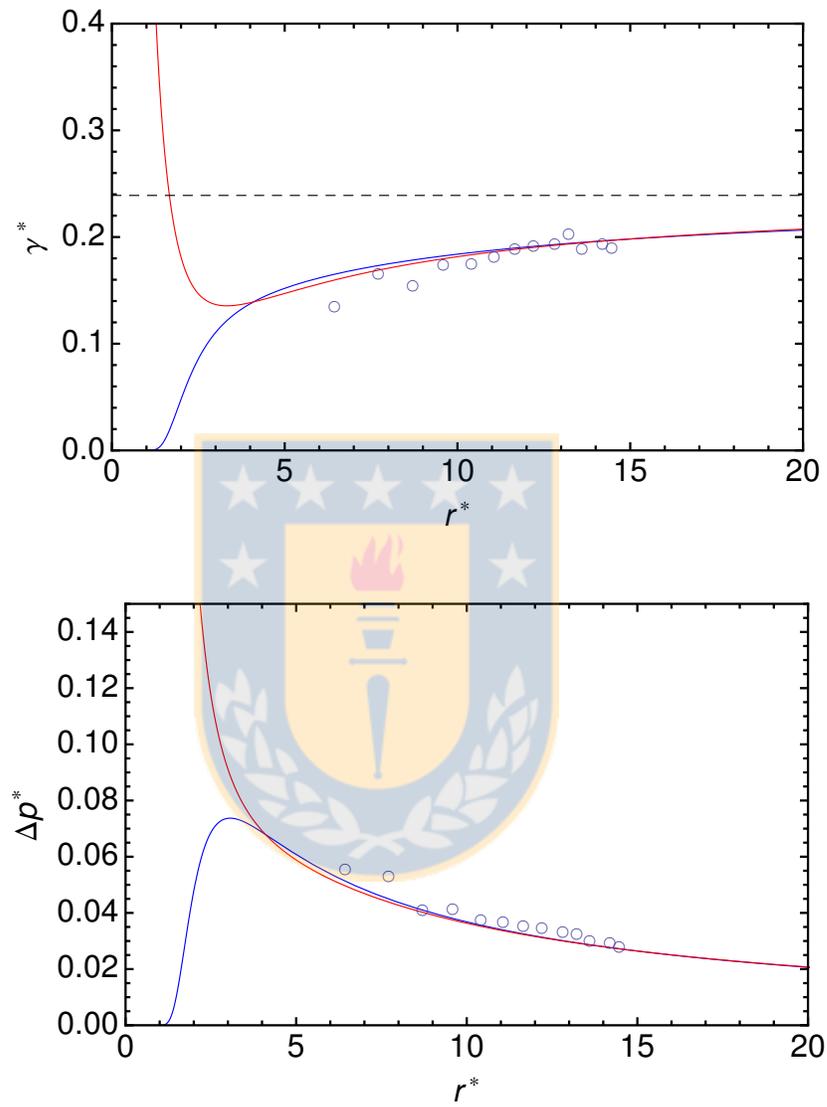
$T^*$	$A_0$	$A_1$	$A_2$
0.70	6.0479	- 4.7343	4.3732
0.80	10.6464	-7.33406	8.4739
0.90	28.5046	-17.1728	25.1945
0.95	21.7775	-14.3821	18.2338



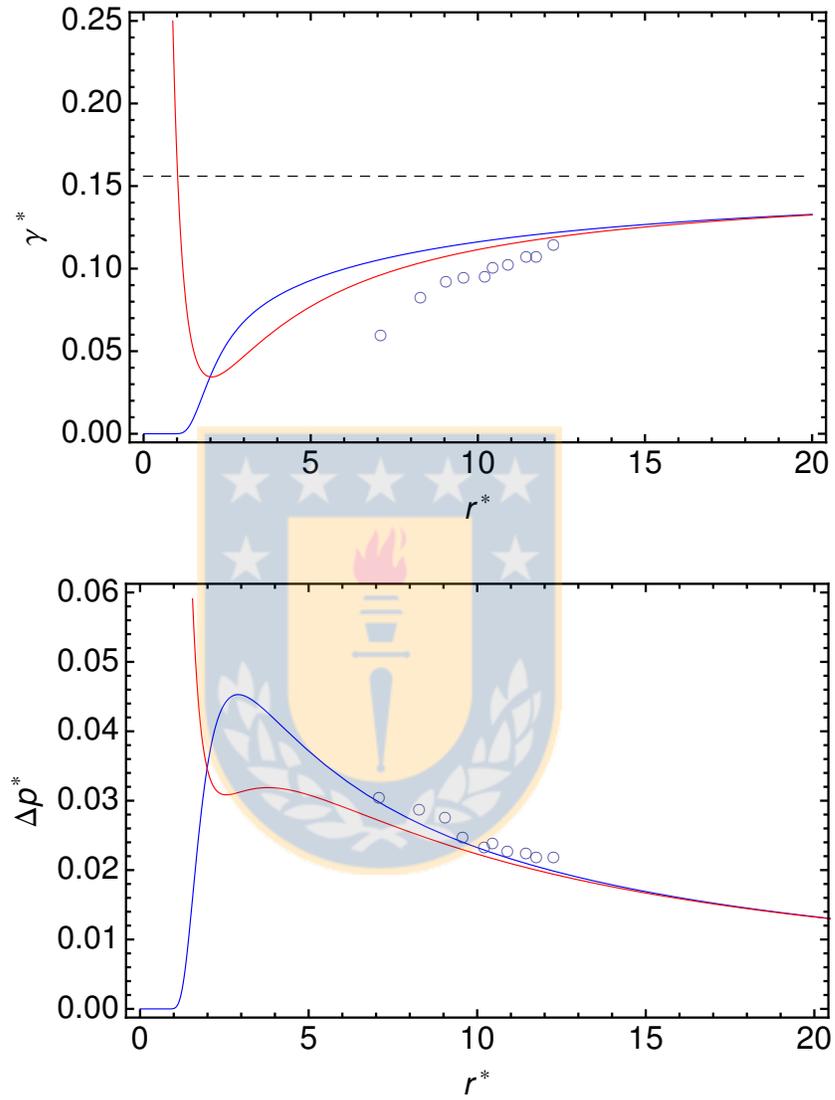
**Figura 7.12:** Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una  $T^* = 0.70$ .<sup>[11]</sup> — MLI-N, — MLI-A, - -  $\gamma_\infty^*$ <sup>[11]</sup>, ○ Método IK Vrabec et al.<sup>[11]</sup>.



**Figura 7.13:** Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una  $T^* = 0.80$ .<sup>[11]</sup> — MLI-N, — MLI-A, - -  $\gamma_\infty^*$ <sup>[11]</sup>, ○ Método IK Vrabec et al.<sup>[11]</sup>.



**Figura 7.14:** Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una  $T^* = 0.90$ .<sup>[11]</sup> — MLI-N, — MLI-A, - -  $\gamma_\infty^*$ <sup>[11]</sup>, ○ Método IK Vrabec et al.<sup>[11]</sup>.



**Figura 7.15:** Tensión interfacial y presión MLI para gotas de Vrabec et al. a una  $T^* = 0.95$ .<sup>[11]</sup> — MLI-N, — MLI-A, - -  $\gamma_\infty^*$ <sup>[11]</sup>, ○ Método IK Vrabec et al.<sup>[11]</sup>.

El trabajo analizado a continuación es el realizado por van Giessen, A.E y Blokhuis, E. M.<sup>[13]</sup> del año 2009, ellos presentan resultados de dinámica molecular para diferencias de presión y determinan la longitud de Tolman a partir de éstas mediante una expansión del tensor de presión de segundo orden en  $1/r_s$ . Obtienen resultados negativos para la longitud de Tolman por dinámica molecular. Al igual que procedimientos anteriores se obtendrán los parámetros del MLI, entonces:

**Tabla 7.17:** Parámetros del MLI para gotas de Blokhuis et al.<sup>[13]</sup> a  $T^*=0.90$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
9295	9.8786	8.7079	1.1707
20000	15.1058	13.9043	1.2014
90000	25.2412	23.9436	1.2976
270000	34.9519	33.5941	1.3578
579000	49.0739	47.6122	1.4617

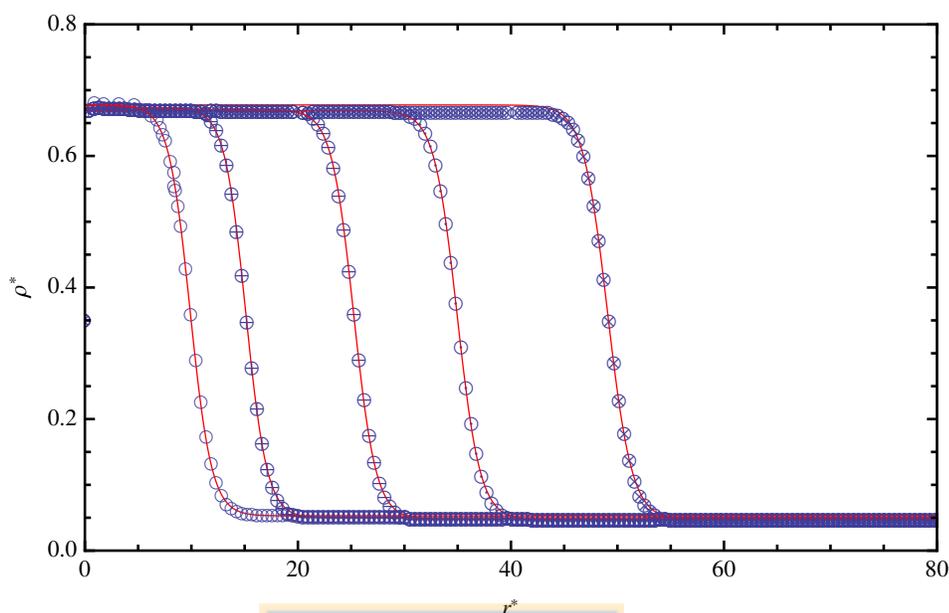
**Tabla 7.18:** Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Blokhuis et al.<sup>[13]</sup> empleando el MLI.

$T^*$	$\delta_l^*$	$\delta_\infty^*$	$\gamma_\infty^*$
0.80	-2.7984	1.4542	0.23

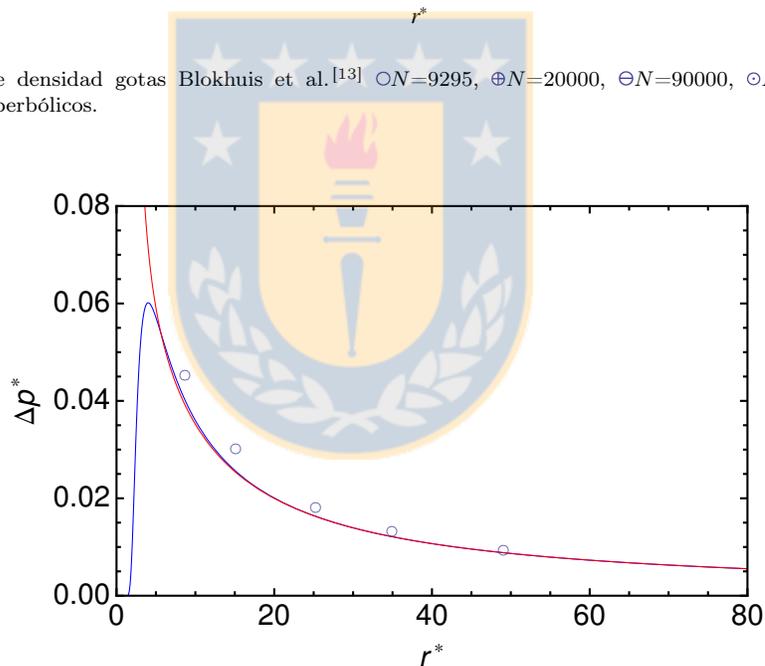
**Tabla 7.19:** Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Blokhuis et al.<sup>[13]</sup>

$A_0$	$A_1$	$A_2$
52.8948	-21.4134	49.6957

La Figura 7.16 muestra los perfiles de densidad para las gotas que varían su tamaño dependiendo de la cantidad de partículas  $N$  utilizadas y la Figura 7.17 la diferencia de presión de las fases obtenida por MLI y lo reportado en el trabajo de Blokhuis et al.<sup>[13]</sup>.



**Figura 7.16:** Perfil de densidad gotas Blokhuis et al.<sup>[13]</sup> ○ $N=9295$ , ⊕ $N=20000$ , ⊗ $N=90000$ , ◉ $N=270000$ , ⊛ $N=579000$ , — Ajustes de perfiles hiperbólicos.



**Figura 7.17:** Diferencia de presiones gotas Blokhuis et al.<sup>[13]</sup> — MLI-N, — MLI-A, ○Blokhuis et al.<sup>[13]</sup>

Con los resultados de Vrabec et al. y de van Giessen, A.E y Blokhuis, E. M. se observa la capacidad que tiene la MLI para la obtención de propiedades de gotas como es la tensión superficial y la diferencia de presiones de las fases. Si se considera que el parámetro de la MLI identificado como  $\delta_\infty$  es la longitud de Tolman, resulta que de todos los análisis es siempre positiva para las gotas de un fluido como fuese definido por Tolman en su investigación<sup>[4]</sup>. En la investigación de van Giessen, A.E y Blokhuis, E. M.<sup>[13]</sup> obtienen una longitud de Tolman negativa mediante dinámica molecular, exponen entre sus comentarios que la longitud de

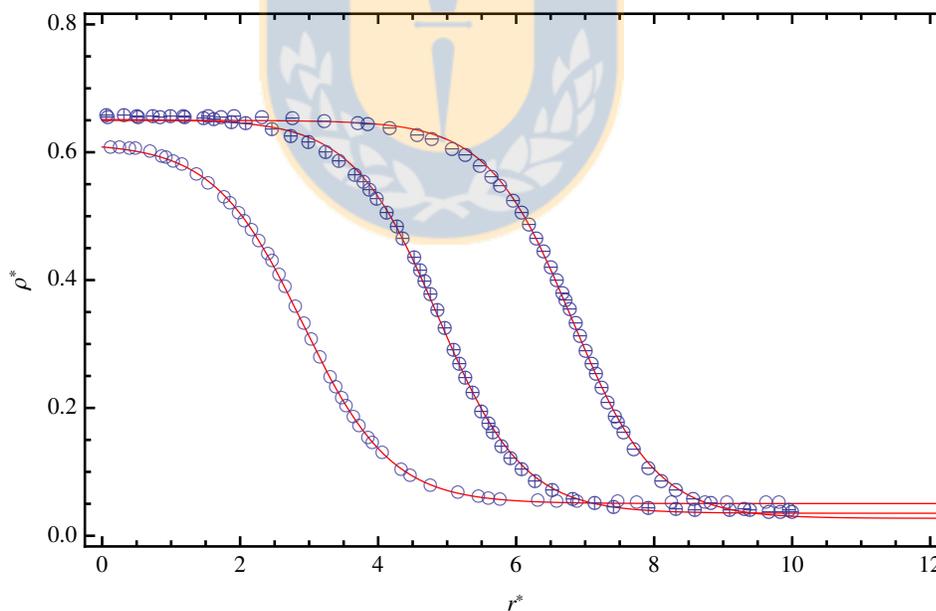
Tolman es muy sensitiva a pequeñas variaciones de los parámetros con los que es calculada.

Por lo general la dinámica molecular entrega valores positivos de la longitud de Tolman, por esta razón se vuelve a utilizar la MLI para comparar el signo que se obtiene para  $\delta_\infty$  y el comportamiento que se genera con un resultado de DFT del trabajo de Malijevsky, A. y Jackson, G.<sup>[28]</sup> del año 2012.

Los datos analizados son los de gotas Lennard-Jones a una  $T^* = 1.0$  con tamaños de 1000, 500, 300 partículas, esto es:

**Tabla 7.20:** Parámetros del MLI para gotas de Malijevsky et al.<sup>[28]</sup> a  $T^*=1.0$

$N$	$r_i^*$	$r_s^*$	$\delta^*$
300	2.9050	2.2002	0.7048
500	4.8678	4.1717	0.6961
1000	6.8112	6.1020	0.7092



**Figura 7.18:** Perfil de densidad gotas Malijevsky et al.<sup>[28]</sup>  $\circ N=300$ ,  $\oplus N=500$ ,  $\ominus N=1000$ , — Ajustes de perfiles hiperbólicos.

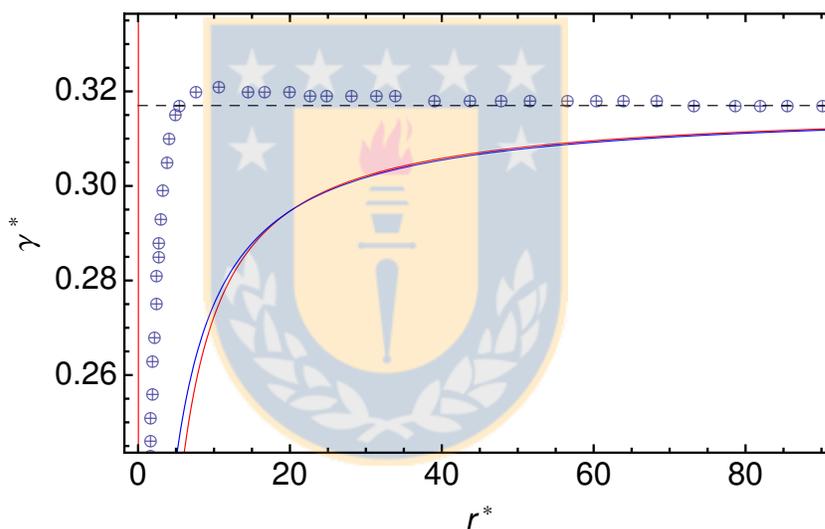
**Tabla 7.21:** Parámetros ajuste longitud de Tolman para gotas de Malijevsky et al.<sup>[28]</sup> empleando el MLI.

$T^*$	$\delta_l^*$	$\delta_\infty^*$	$\gamma_\infty^*$
1.0	-0.0031	0.7042	0.317

**Tabla 7.22:** Coeficientes polinomios de Chebyshev para gotas de Malijeovsky et al.<sup>[28]</sup>

$A_0$	$A_1$	$A_2$
2.20514	-1.6921	0.7036

La comparación de los resultados de la tensión interfacial se muestra en la Figura 7.19, además en la Tabla 7.21 se observa el parámetro  $\delta_\infty^*$  que es nuevamente positivo. Se examina sólo el comportamiento de la tensión debido a que se dispone de tres perfiles para realizar el análisis.



**Figura 7.19:** Tensión interfacial gotas Malijeovsky et al.<sup>[28]</sup>  $\oplus$ FMT-DFT<sup>[28]</sup>, — MLI-N, — MLI-A, - -  $\gamma_\infty^*$ <sup>[28]</sup>.

Se observa que el comportamiento es el mismo que se ha tenido con los demás trabajos analizados, al igual que la FMT-DFT que utilizaron los autores<sup>[28]</sup>.

La tensión curva para una gota tiende a un valor menor de tensión a medida que uno se acerca a tamaño menores de  $10 \sigma$ . Aunque se utilizaron tres gotas de tamaños menores a  $10 \sigma$ , la MLI extrapola el comportamiento. Es posible que el conocimiento de gotas de mayor tamaño asemeje mejor el comportamiento que se obtiene por la FMT-DFT.

## 7.4. Magnitud y Signo

El signo y la magnitud en el límite de curvatura ( $1/r_s \rightarrow 0$ ), que corresponde a una interfase plana, para la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  se obtienen de los siguientes resultados :

A partir del polinomio de interpolación visto en la Sección 7.2, se tiene una aproximación dada por:

$$\gamma_s = \gamma_\infty \left[ 1 - (A_0 - A_2) \frac{1}{r_s^*} - \frac{A_1 - (A_0 - A_2)^2}{2} \frac{1}{r_s^{*2}} \right] \quad (7.55)$$

La forma de la Ecuación 7.55 es análoga a:

$$\gamma = \gamma_\infty (1 - 2\delta_\infty/r_s - 2\delta_l/r_s^2) \quad (7.56)$$

Por lo anterior la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  se obtiene por regresión de las longitudes de tolman  $\delta(r_s)$ , donde  $\delta_\infty$  es el intercepto de la recta ajustada de  $\delta(r_s)$  v/s  $1/r_s$  cuando  $1/r_s = 0$

$$\delta(r_s) = \delta_\infty + \delta_l/r_s \quad (7.57)$$

y por analogía del polinomio interpolador como:

$$\frac{(A_0 - A_2)}{2} = \delta_\infty \quad (7.58)$$

Al utilizar los resultados obtenidos de la Sección 7.3 se tiene:

**Tabla 7.23:** Magnitud y Signo de la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  .

Autor	$T^*$	$\delta_\infty^* = (A_0 - A_2)/2$	$\delta_\infty^*$
Thompson et al. <sup>[14]</sup>	0.71	0.5954	0.581
Thompson et al. <sup>[14]</sup>	0.80	0.6916	0.404
Falls et al. <sup>[6]</sup>	0.67*	0.9652	0.8889
Plesner, I. <sup>[58]</sup>	0.60*	0.6606	0.6164
Vrabec et al. <sup>[11]</sup>	0.70	0.8374	0.7889
Vrabec et al. <sup>[11]</sup>	0.80	1.0862	1.0003
Vrabec et al. <sup>[11]</sup>	0.90	1.6550	1.4406
Vrabec et al. <sup>[11]</sup>	0.95	1.7718	1.5877
Blokhuis et al. <sup>[13]</sup>	0.90	1.5996	1.4542
Malijevsky et al. <sup>[28]</sup>	1.00	0.7508	0.7042

\*: $T^* = T/T_c$

De la Tabla 7.23 se predicen longitudes de Tolman  $\delta_\infty$  positivas, su magnitud es del orden de  $[0.5\sigma-2\sigma]$  y es creciente con la temperatura . La obtención de  $\delta_\infty$  mediante un ajuste lineal predice valores menores para la longitud de Tolman que la obtenida por la aproximación de la integración numérica de la ecuación de Tolman.

En el Capítulo siguiente se emplea el Método de la Longitud Interfacial para una gota de  $CO_2$  a una temperatura de 230 K, se comparan los resultados obtenidos de la MLI con los de una ruta mecánica (IK), para tamaños de gotas de 2000, 4000, 6000, 8000, 10000 y 12000 partículas.

# Capítulo 8

## Dinámica Molecular de Gotas

*“Si no conozco una cosa, la investigaré.”*

Louis Pasteur

Se realizan simulaciones de 2000, 4000, 6000, 8000, 10000 y 12000 moléculas para obtener gotas de diferentes tamaños empleando la metodología indicada en los capítulos anteriores. Se utiliza el programa DL\_POLY<sup>[51]</sup> para realizar la dinámica molecular de los sistemas, empleando un potencial n-m, que está basado en el Potencial Intermolecular Mie para el  $CO_2$  descrito en el Capítulo 4. Lo anterior se debe a que en la rutina del DL POLY no se encuentra el potencial Mie integrado, por ende, se utiliza un potencial generalizado que es el potencial n-m:

$$u^{n-m}(r) = \frac{E_o}{(n-m)} \left[ m \left( \frac{r_o}{r} \right)^n - n \left( \frac{r_o}{r} \right)^m \right] \quad (8.1)$$

Donde los parámetros descritos se relacionan con los de la Tabla 6.1 del potencial CG-Mie por:

$$r_o = \sigma \left( \frac{n}{m} \right)^{1/(n-m)} \quad (8.2)$$

$$n = \lambda_r \quad (8.3)$$

$$m = \lambda_a \tag{8.4}$$

$$E_o = \varepsilon \tag{8.5}$$

**Tabla 8.1:** Parámetros potencial n-m  $CO_2$

	$E_o/k_b$ [K]	$r_o$ [Å]	$n$	$m$
CG-Mie2	353.55	4.0358	23.0	6.66

Para crear gotas estables se sigue la metodología explicada en el Capítulo 4, donde la condición inicial para los arreglos lattice de partículas corresponden a la densidad del líquido en equilibrio a los 230 [K], luego la caja de simulación es expandida para alcanzar la condición de una fase metaestable.

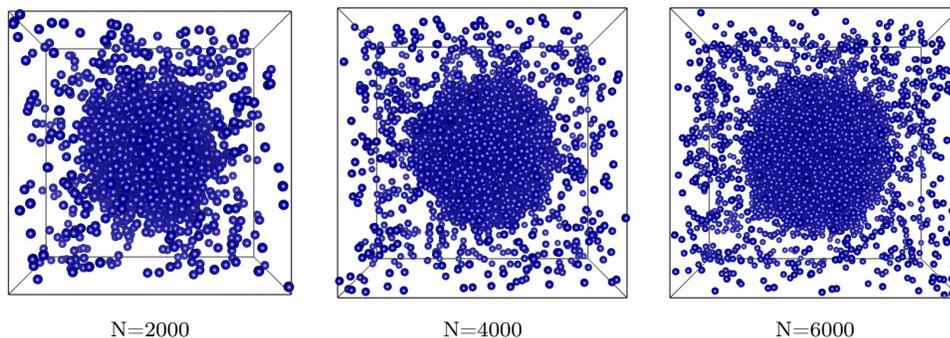
A continuación se presentan las medidas de las cajas de simulación iniciales y cuando se expanden las dimensiones de los lados  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ . Para un mayor detalle de como obtener las dimensiones ver la memoria de título de Canales Mahuzier, A<sup>[43]</sup>:

**Tabla 8.2:** Dimensiones cajas de simulación

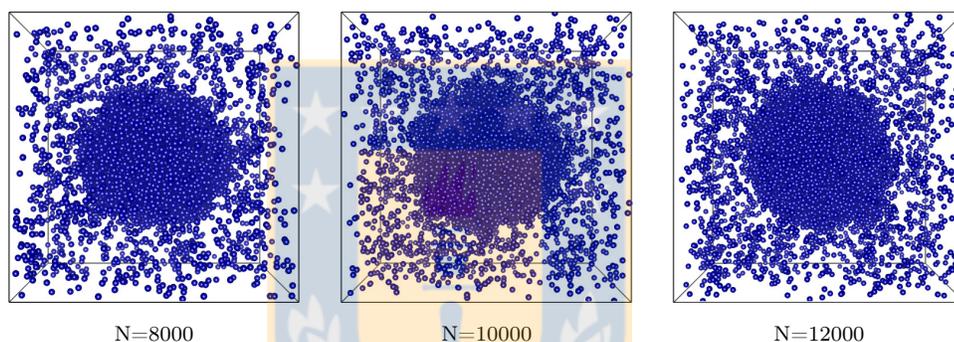
	Inicial	Expandida
$N$	$L_x^* = L_y^* = L_z^*$	$L_x^* = L_y^* = L_z^*$
2000	13.3126	26.5335
4000	16.7728	33.4301
6000	19.2001	38.2678
8000	21.1325	42.1192
10000	22.7650	45.3716
12000	24.1906	48.2146

Una vez establecido el equilibrio del líquido en la simulación inicial ( $\rho^{*l} = 0.8476$ ), se expanden las dimensiones de la caja de simulación a las indicadas en la Tabla 8.2 que corresponden a la densidad del vapor en equilibrio ( $\rho^{*v} = 0.1071$ ), posteriormente se realiza la simulación en un colectivo  $NVT$  con  $50 \cdot 10^6$  pasos de simulación.

Imágenes de las gotas generadas:



**Figura 8.1:** Imágenes Gotas de 2000, 4000 y 6000 partículas



**Figura 8.2:** Imágenes Gotas de 8000, 10000 y 12000 partículas

Para el cálculo de propiedades es necesario que las gotas se encuentren en el centro de la caja de simulación, para lograr este procedimiento se realiza una translación del centro de masa de la gota para cada punto analizado. Procedimiento que realiza el algoritmo encargado de esto:

### Algoritmo centrar gota

Este algoritmo tiene de base el concepto de imagen periódica de contorno, es decir, la imagen central es copiada en 26 direcciones diferentes. Así se genera una macro-imagen del resultado que se tiene en la simulación. La Figura 8.3 presenta dicho procedimiento.

Luego se calcula el centro de masa de la macro-imagen y se trasladan todas las moléculas en ese sentido. Posteriormente se extrae la imagen central y se repite el procedimiento hasta que el centro de masa de la macro-imagen esté ubicado en  $\underline{r} = (0, 0, 0)$ .

Un esquema del procedimiento se presenta en la Figura 8.4.

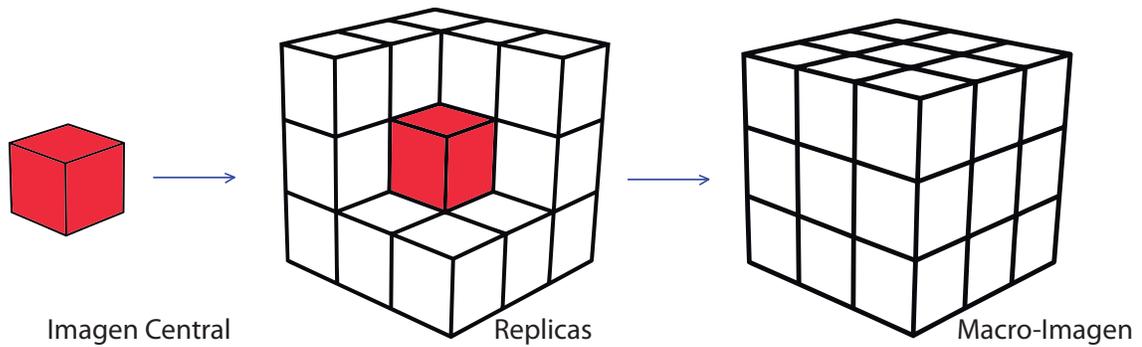


Figura 8.3: Esquema generación Macro-imagen.

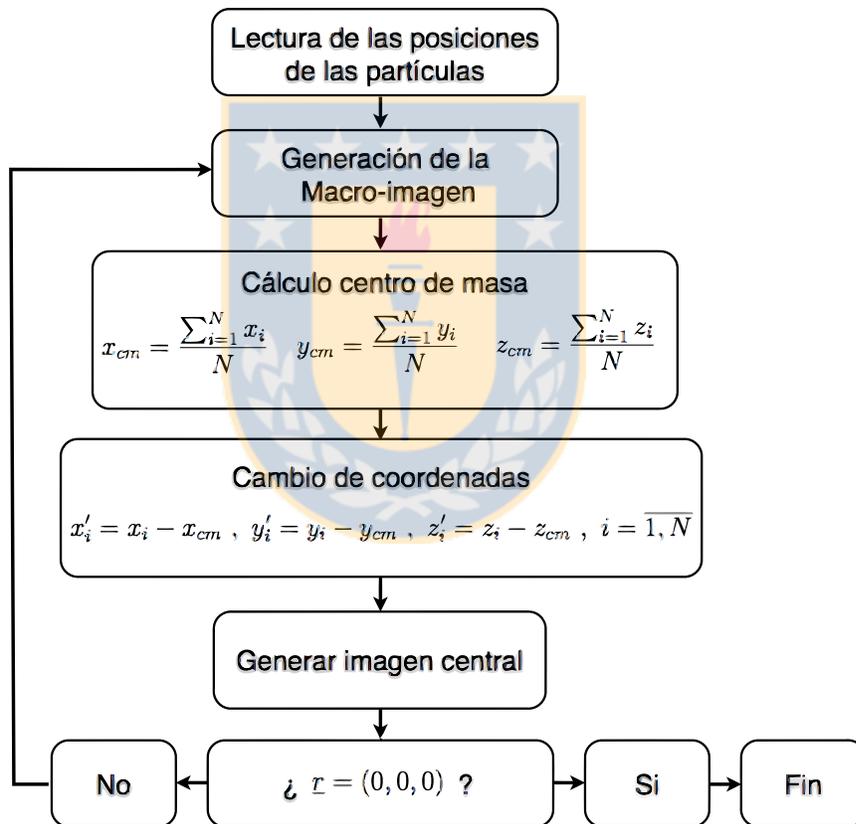


Figura 8.4: Algoritmo centrar gota.

Una propiedad importante en el Método de la Longitud Interfacial, MLI, es la densidad. El perfil de densidad es calculado contando el número de moléculas  $N(r)$  en un “cascarón” de espesor  $\Delta_r = 0.1\sigma$  y usando<sup>[14]</sup>:

$$\rho(r) = \langle N(r) \rangle / v(r) \tag{8.6}$$

donde  $v(r)$  es el volumen del cascarón:

$$v(r) = 4\pi\Delta_r \left( r^2 + \frac{\Delta_r^2}{12} \right) \quad (8.7)$$

donde  $r$  es el punto medio del anillo. La descripción gráfica se presenta en la Figura 8.5.

Posteriormente se ajusta el perfil de densidad para las gotas, utilizando el perfil hiperbólico, de la forma<sup>[14]</sup>:

$$\rho(r) = \frac{1}{2}(\rho^L + \rho^V) - \frac{1}{2}(\rho^L - \rho^V) \tanh \left[ 2.19722 \frac{(r - r_0)}{D} \right] \quad (8.8)$$

el ajuste del modelo presentado permite la obtención de las densidades de la fase líquida y vapor, además de los parámetros de ajustes  $r_0$  y  $D$ .

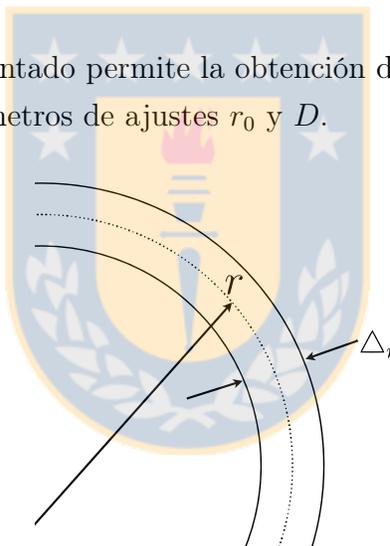
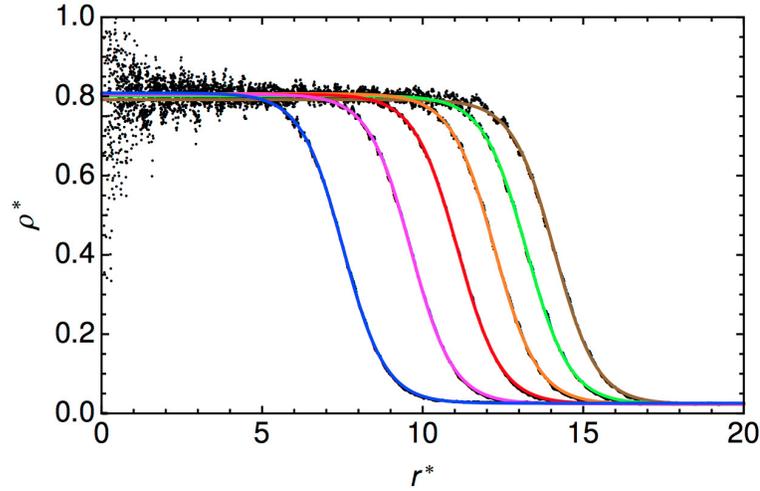


Figura 8.5: Definición del radio y espesor del cascarón esférico.

En la Tabla 8.3 se resumen los resultados para los perfiles ajustados junto con los resultados para el MLI y en la Figura 8.6 se muestran los ajustes.

Tabla 8.3: Ajustes simulaciones de gotas de  $CO_2$  a 230 [K]

$N$	$\rho^{*l}$	$\rho^{*v}$	$r_i^* = r_0^*$	$r_s^*$	$D^*$	$\delta^*$
2000	0.8084	0.02559	7.5226	6.7506	2.8964	0.7720
4000	0.8055	0.02448	9.6263	8.8348	2.9058	0.7915
6000	0.8053	0.02398	11.0865	10.2687	2.9740	0.8178
8000	0.8067	0.02340	12.2403	11.4184	2.9662	0.8219
10000	0.8014	0.02366	13.2321	12.4052	2.9682	0.8269
12000	0.8017	0.02294	14.0852	13.2494	2.9892	0.8358



**Figura 8.6:** Perfiles de gotas de  $CO_2$  en función del número de partículas a 230 [K]. • Dinámica Molecular, —  $N=2000$ , —  $N=4000$ , —  $N=6000$ , —  $N=8000$ , —  $N=10000$ , —  $N=12000$ .

Se procede a analizar los equilibrios de las fases presentes, considerando la densidad de vapor y mediante la Ecuación de estado SAFT- $\gamma$  Mie se calcula la fase de líquido en equilibrio debido a la condición del potencial químico:

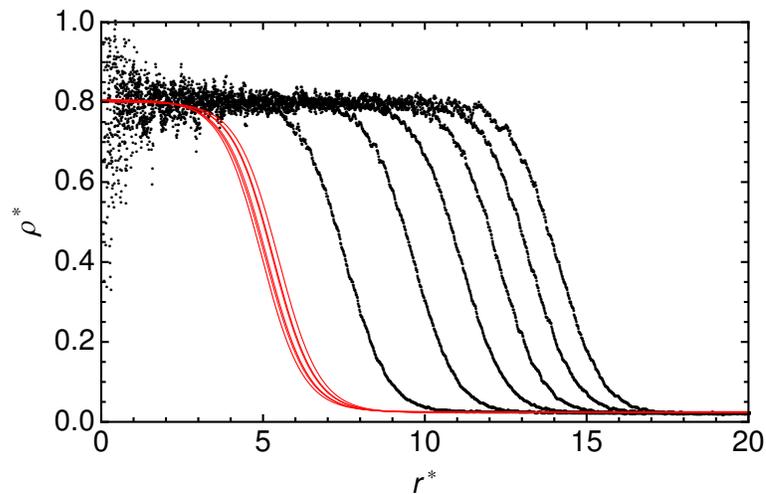
**Tabla 8.4:** Error de la densidad de la fase vapor.

$N$	$\rho^{*l}$	$\rho^{*v}$	$\rho_{SAFT}^{*l}$	$\% \epsilon$
2000	0.8084	0.02559	0.8068	0.2
4000	0.8055	0.02448	0.8042	0.2
6000	0.8053	0.02398	0.8029	0.3
8000	0.8067	0.02340	0.8014	0.7
10000	0.8014	0.02366	0.8020	0.1
12000	0.8017	0.02294	0.8001	0.2

Se presentan los perfiles calculados mediante la Aproximación de la Teoría del Gradiente (ATG) para la obtención de un radio crítico  $r_i^c$ , de esta forma se tiene la Tabla 8.5 con dicha información y en la Figura 8.7 los perfiles críticos en conjunto a los obtenidos por dinámica molecular. Para el cómputo de los perfiles por la ATG se utiliza la densidad de vapor obtenida en las simulaciones.

**Tabla 8.5:** Radios críticos por la Aproximación de la Teoría del Gradiente.

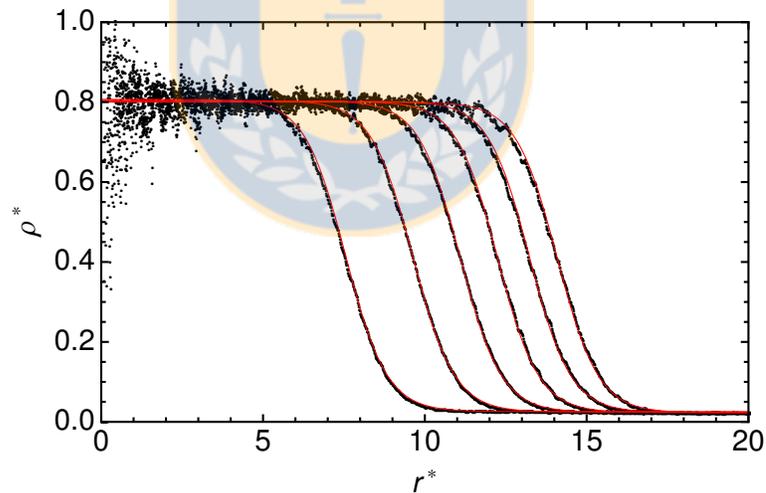
$N$	2000	4000	6000	8000	10000	12000
$r_i^{C*}$	4.9533	5.0607	5.1137	5.3155	5.2865	5.4659
$r_i^*$	7.5226	9.6263	11.0865	12.2403	13.2321	14.0852
$r_i^* - r_i^{C*}$	2.5693	4.5656	5.9728	6.9248	7.9456	8.6193



**Figura 8.7:** Perfiles simulaciones y perfiles críticos de densidad por ATG.● Dinámica Molecular, — ATG.

De la Tabla 8.5 se aprecia que todas las gotas generadas, se encuentran sobre el radio crítico calculado.

Ahora los perfiles ajustados de la ATG, se trasladan una distancia  $r_i^* - r_i^{c*}$ . Lo anterior es:



**Figura 8.8:** Perfiles simulaciones y perfiles críticos de densidad por ATG trasladados.● Dinámica Molecular, — ATG.

En las secciones siguientes se presenta el procedimiento para el cálculo de la tensión superficial mediante el MLI el cual permite determinar la longitud de Tolman y el enfoque mecánico dado por el método de Irving-Kirkwood basado en las posiciones e interacciones entre las moléculas.

## 8.1. Resultados Método Irving-Kirkwood

El método expuesto (MLI) en esta tesis tiene la finalidad de calcular la longitud de Tolman y a partir de ésta calcular otras propiedades como la tensión superficial de una interfase curva. Para tener información con la cual comparar se utiliza el enfoque mecánico mediante la aplicación del tensor de Irving-Kirkwood en coordenadas esféricas, para así obtener a posterior la tensión interfacial y la diferencia de presión de las fases.

A continuación se presenta como se determinan los perfiles de  $p_N$  y  $p_T$  a partir de resultados de dinámica molecular.

Dado:

$$p_N(r) = p_k(r) + p_U(r) \quad (8.9)$$

donde,  $p_k = k_B T \rho(r)$  corresponde al aporte cinético de las moléculas y el término configuracional  $p_U$  es:

$$p_U = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_k f_k \quad (8.10)$$

Debido a la dificultad que existe para obtener la presión al interior de la gota<sup>[54]</sup>, que influye en la determinación del componente  $p_N$ , se procede a separar el término configuracional entre los aportes positivos y negativos que la componen, es decir:

$$p_U = p_U^+ + p_U^- \quad (8.11)$$

$$p_U = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_k f_k^+ + \frac{1}{4\pi r^2} \sum_k f_k^- \quad (8.12)$$

para cada término  $p_N^+$ ,  $p_N^-$  debido a la forma que posee (lo que se indicará más adelante), se ajusta la información mediante un perfil hiperbólico de la forma:

$$p_U^+(r) = \frac{1}{2}(p_U^{l+} + p_U^{v+}) - \frac{1}{2}(p_U^{l+} - p_U^{l-}) \tanh \left[ 2.19722 \frac{(r - r^+)}{D^+} \right] \quad (8.13)$$

$$p_U^-(r) = \frac{1}{2}(p_U^{l-} + p_U^{v-}) - \frac{1}{2}(p_U^{l-} - p_U^{v-}) \tanh \left[ 2.19722 \frac{(r - r^-)}{D^-} \right] \quad (8.14)$$

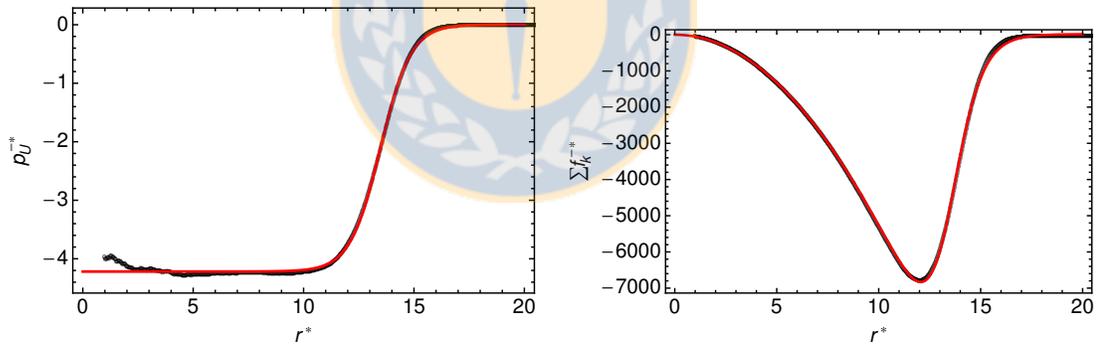
a partir de las Ecuaciones 8.13,8.14 y el perfil de densidad ajustado previamente, la presión normal queda:

$$p_N(r) = k_B T \rho(r) + p_U^+(r) + p_U^-(r) \quad (8.15)$$

y la presión tangencial:

$$p_T(r) = p_N(r) + \frac{r}{2} \frac{dp_N}{dr} \quad (8.16)$$

Como ejemplo de cálculo se presentan los perfiles de presión correspondientes a los términos configuracionales de una gota de 12000 moléculas. Las figuras siguientes corresponden a los datos obtenidos y al ajuste realizado (línea continua).



**Figura 8.9:** Término configuracional  $p_U^-(r)$  y  $\sum_k f_k^-$  para una gota de 12000 partículas. • Dinámica Molecular, — Ajuste realizado.

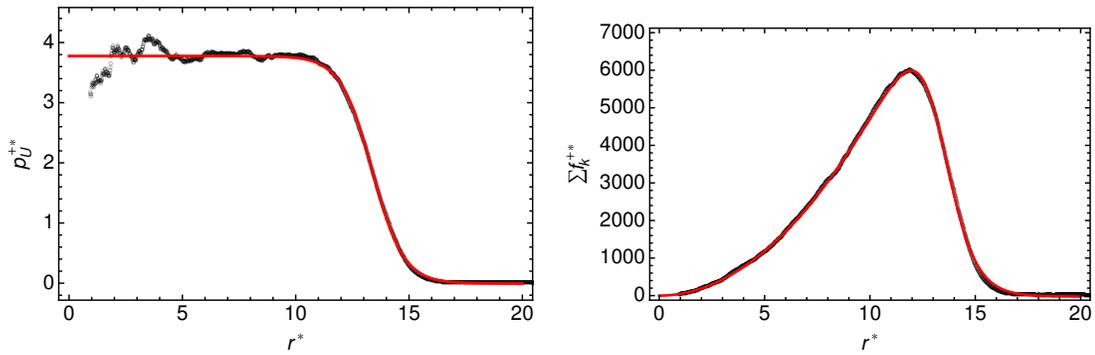


Figura 8.10: Término configuracional  $p_U^{++}(r)$  y  $\sum_k f_k^{++}$  para una gota de 12000 partículas. •Dinámica Molecular, — Ajuste realizado.

En la Tabla 8.6 se presentan los resultados de los ajustes de los perfiles obtenidos y en la Figura 8.11 la presión normal para los diferentes tamaños de gotas. La presión tangencial de cada gota se grafica junto a su presión normal, lo que se aprecia en las Figuras 8.12, 8.13, 8.14, 8.15, 8.16 y 8.17.

Tabla 8.6: Ajustes perfil de presión normal de gotas de  $CO_2$  a 230 [K]

$N$	$p_U^{l-*}$	$p_U^{v-*}$	$r^{-*}$	$D^{-*}$	$p_U^{l+*}$	$p_U^{v+*}$	$r^{+*}$	$D^{+*}$
2000	-4.2092	-0.0011	6.9398	2.8642	3.7985	-0.0030	6.8353	2.8371
4000	-4.2455	0.0037	9.0226	2.9859	3.8186	-0.0081	8.9161	2.9819
6000	-4.2293	0.0010	10.4877	3.0248	3.7936	-0.0051	10.3825	3.0187
8000	-4.2056	0.0004	11.6596	2.9698	3.7585	-0.0033	11.5647	2.9569
10000	-4.2311	0.0011	12.6251	3.0503	3.7847	-0.0041	12.5279	3.0260
12000	-4.2184	0.0031	13.4843	3.0517	3.7749	-0.0052	13.3676	3.0620

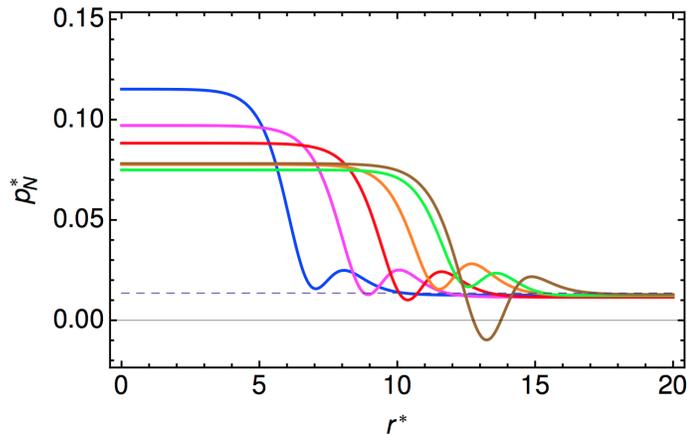


Figura 8.11: Presión normal gotas  $CO_2$ . —  $N=2000$ , —  $N=4000$ , —  $N=6000$ , —  $N=8000$ , —  $N=10000$ , —  $N=12000$ , —  $-p^{EV}$ .

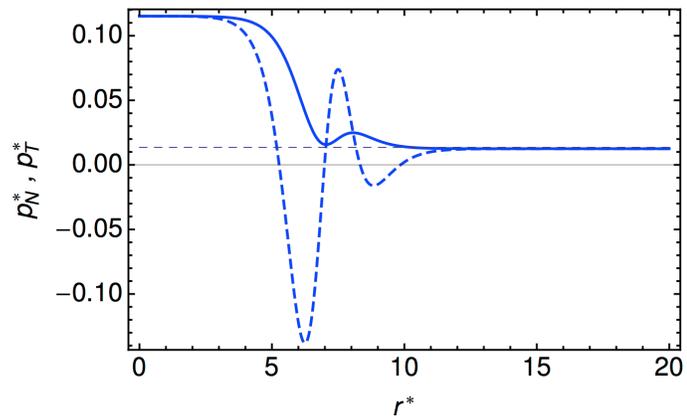


Figura 8.12: Perfiles de presión gota de 2000 partículas. —  $p_N^*$ , - -  $p_T^*$ , - · -  $p^{EV}$ .

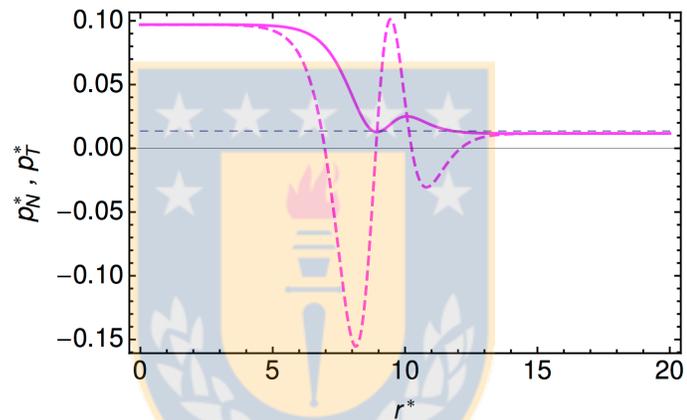


Figura 8.13: Perfiles de presión gota de 4000 partículas. —  $p_N^*$ , - -  $p_T^*$ , - · -  $p^{EV}$ .

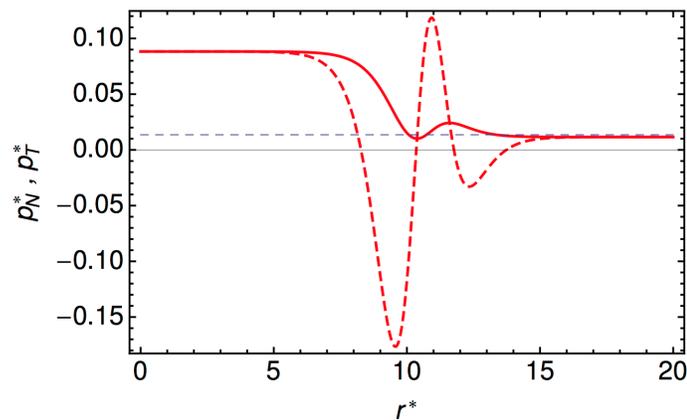


Figura 8.14: Perfiles de presión gota de 6000 partículas. —  $p_N^*$ , - -  $p_T^*$ , - · -  $p^{EV}$ .

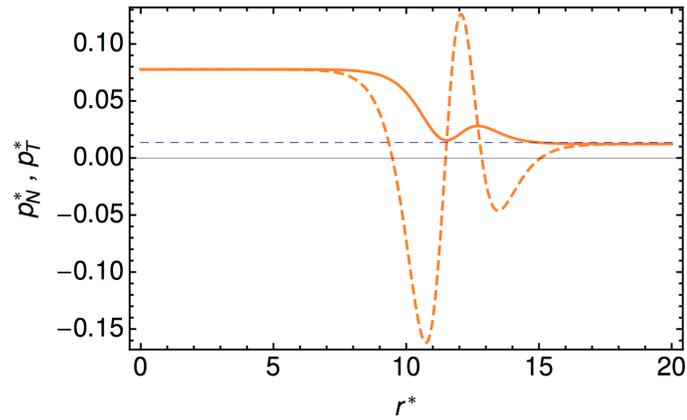


Figura 8.15: Perfiles de presión gota de 8000 partículas. —  $p_N^*$ , - -  $p_T^*$ , - -  $p^{EV}$ .

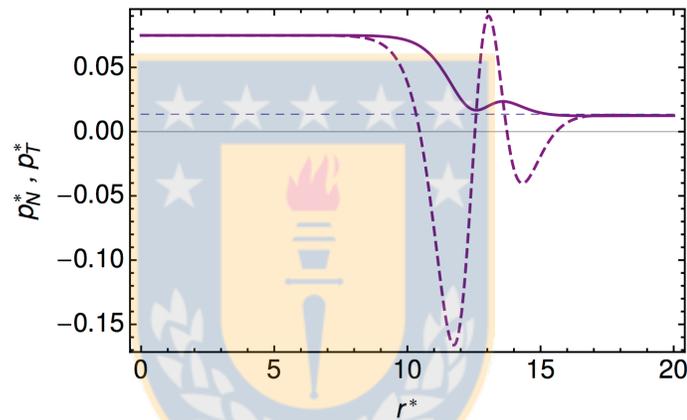


Figura 8.16: Perfiles de presión gota de 10000 partículas. —  $p_N^*$ , - -  $p_T^*$ , - -  $p^{EV}$ .

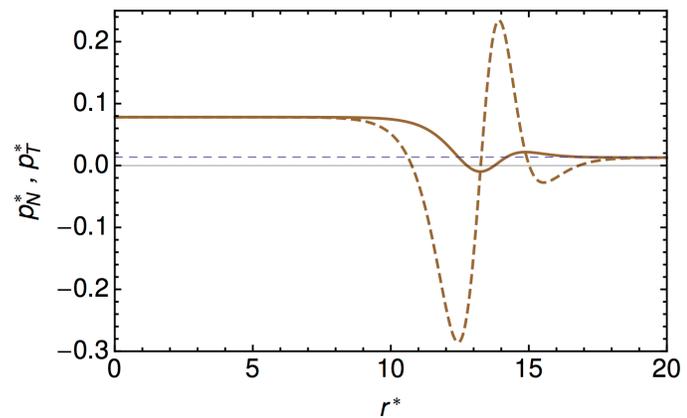


Figura 8.17: Perfiles de presión gota de 12000 partículas. —  $p_N^*$ , - -  $p_T^*$ , - -  $p^{EV}$ .

En general se observa que a medida que una gota crece en tamaño, la presión al interior de la gota del líquido va disminuyendo, acercándose a la presión del equilibrio líquido-vapor

que para este caso es de 1.15 MPa, en unidades reducidas 0.0124. Conociendo los perfiles de presión se procede a calcular la tensión interfacial de las gotas mediante:

$$\gamma_s^3 = -\frac{1}{8}(p^l - p^v)^2 \int_0^\infty r^3 \frac{dp_N}{dr} dr \quad (8.17)$$

En la Tabla 8.7 se presentan los resultados de la tensión interfacial, la presión del líquido y del vapor para los diferentes tamaños de gotas

**Tabla 8.7:** Resultados método Irving-Kirkwood

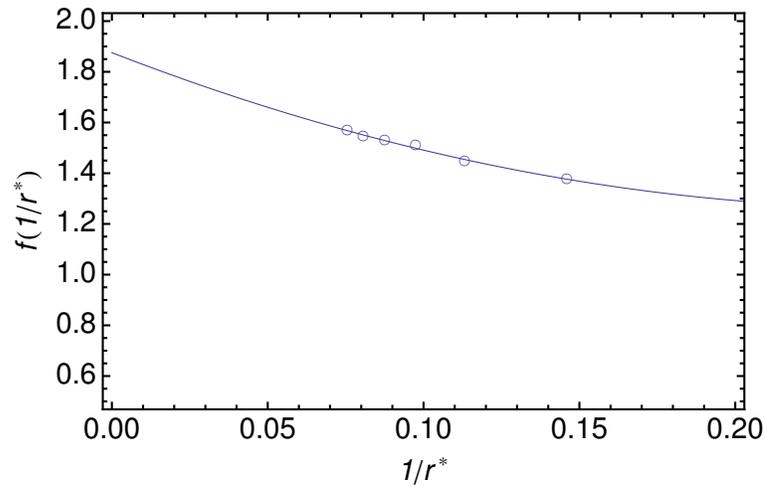
$N$	$p^l^*$	$p^v^*$	$\gamma^*$	$\gamma$ [mN/m]
2000	0.1152	0.0125	0.3216	11.2172
4000	0.0971	0.0116	0.3473	12.1136
6000	0.0883	0.0115	0.3651	12.7341
8000	0.0776	0.0123	0.3601	12.5620
10000	0.0749	0.0124	0.3694	12.8839
12000	0.0781	0.0128	0.3752	13.0865

## 8.2. Resultados Método de la Longitud Interfacial

Como se estableció este método solo requiere el conocimiento del perfil de densidad de las interfases, en la Tabla 8.3 se presentan los parámetros a utilizar, estos son:  $r_s^*$ ,  $r_i^*$  y  $\delta^*$  para el cómputo de la longitud de Tolman  $\delta_\infty^*$ .

Se procede a realizar el ajuste:

Para el MLI-N se tiene la siguiente figura junto al polinomio ajustado utilizando polinomios de Chebyshev de acuerdo lo planteado en el Capítulo 6. En la Tabla 8.8, se presenta los coeficientes de los polinomios utilizados:



**Figura 8.18:** Polinomio interpolador de  $f(1/r_s^*)$  a partir de resultados de simulaciones. —Ajuste ,  $\circ f(1/r_s^*)$  para cada gota realizada.

**Tabla 8.8:** Coeficientes polinomios de Chebyshev

	$A_0$	$A_1$	$A_2$
MD	6.5253	-4.7771	4.6496
ATG	2.3806	-1.9185	0.4322

Para el MLI-A mediante:

$$\delta(r_s) = \delta_\infty + \delta_l/r_s \tag{8.18}$$

Lo anterior se hace por medio del ajuste de una recta  $y = mx + b$ , cuando se tienen tabulados y/o graficados los valores de  $\delta$  v/s  $1/r_s$ . En la Figura 8.19, se presentan los datos tabulados junto a la recta de ajuste y en la Tabla 8.9 los valores de los ajustes obtenidos junto a tensión interfacial de la interfase plana a 230 [k] obtenida por Teoría del gradiente.

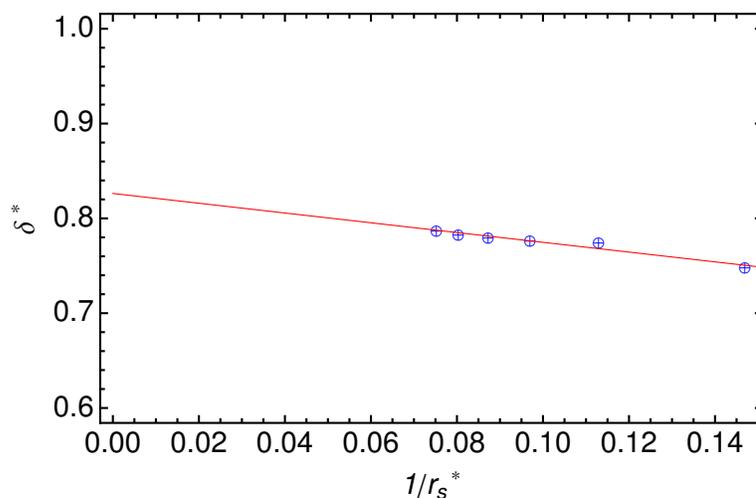


Figura 8.19: Ajuste de longitudes  $\delta$ . — Ajuste  $\delta(r_s) = \delta_\infty + \delta_l/r_s$ ,  $\oplus\delta(r_s)$  para cada gota realizada.

Tabla 8.9: Parámetros Tolman

$T^*$	$\delta_l^*$	$\delta_\infty^*$	$\gamma_\infty$ [mN/m]
MD	-0.8830	0.8996	14.9757*
TGA	-0.4299	0.8213	14.9757*

\* Teoría del Gradiente usando SAFT-VR Mie

Con los perfiles de la ATG, ajustados por medio del  $r_i$ , se procede a realizar los mismos cálculos. Los valores del ajuste se encuentran en la Tabla 8.9. Al compararlos se observa que el valor para la longitud  $\delta_\infty$  posee el mismo orden de magnitud y signo.

Al calcular la tensión interfacial por la Ecuación 7.54, se obtiene el siguiente resultado a partir de los perfiles de dinámica molecular (MD) y ATG, utilizando el Método de la Longitud Interfacial (MLI):

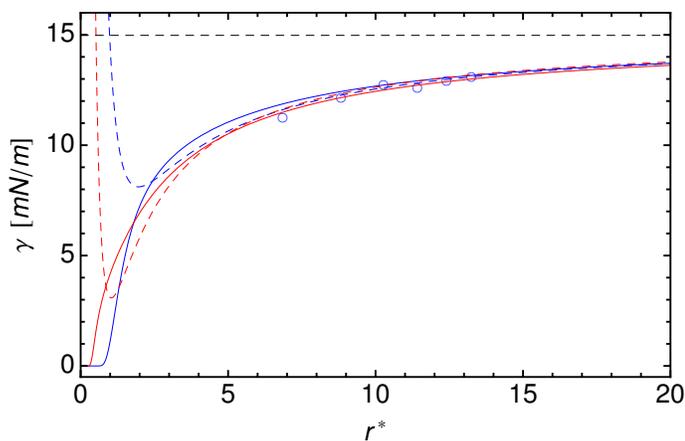
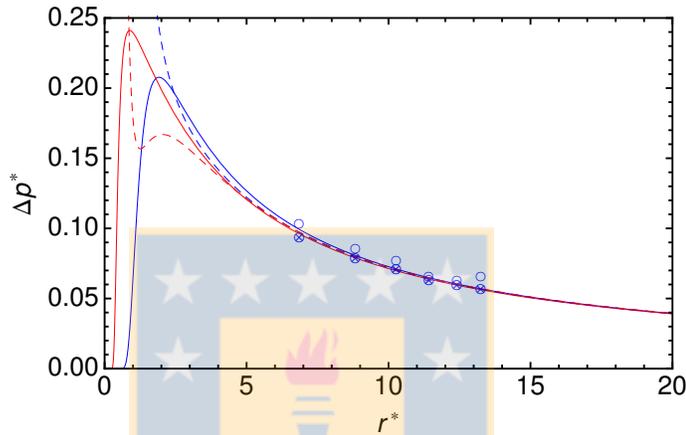


Figura 8.20: Tensión Interfacial.  $\circ$  IK, — MLI-N (DM), - - MLI-A (DM), — MLI-N (ATG), - - MLI-A (ATG), - -  $\gamma_\infty$ .

La diferencia de presión entre las fases se presentan en la Figura 8.21, se incluye el valor de la diferencia de presiones calculada a partir de la Ecuación de Laplace indicada a continuación ya que es conocida la tensión y el radio de tensión:

$$\Delta p^* = \frac{2\gamma^*}{r_s^*} \quad (8.19)$$



**Figura 8.21:** Diferencia de presiones. ○ IK, — MLI-N (DM), - - MLI-A (DM), — MLI-N (ATG), - - MLI-A (ATG), ⊗Laplace.

Para examinar el signo y magnitud de  $\delta_\infty$  como longitud de Tolman, se hace uso de la ecuación:

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_\infty} = -0.4425 \ln(\delta_\infty/R + 1.7937) - 1.6439 \tan^{-1}[1.4548(\delta_\infty/R) + 0.8775] - 0.2788 \ln[(\delta_\infty/R)^2 + 1.2063(\delta_\infty/R) + 0.8363] + 1.3927 \quad (8.20)$$

es una aproximación de la ecuación de Tolman presentada en el trabajo de Falls et al.<sup>[6]</sup>

Con los resultados obtenidos de  $\gamma$  y  $r_s$  se busca el valor óptimo de  $\delta_\infty$  de la Ecuación 8.20, resolviendo:

$$T(r_i) = -0.4425 \ln(\delta_\infty/r_i + 1.7937) - 1.6439 \tan^{-1}[1.4548(\delta_\infty/r_i) + 0.8775] - 0.2788 \ln[(\delta_\infty/r_i)^2 + 1.2063(\delta_\infty/r_i) + 0.8363] + 1.3927 \quad (8.21)$$

$$f = \sum_{i=1}^6 \left( \ln \frac{\gamma_i}{\gamma_\infty} - T(r_i) \right)^2$$

$$f_{min} = f(\delta_\infty) \tag{8.22}$$

con la siguiente restricción:

$$\delta_{\infty} \geq 0 \tag{8.23}$$

$i$  va de 1 a 6 debido a que corresponden a los datos de las gotas. El valor mínimo de  $f$  corresponde a 0.00082 con  $\delta_\infty=0.9825$ . La magnitud y signo del resultado obtenido están de acuerdo a la longitud  $\delta_\infty$  obtenida por medio del Método de la Longitud Interfacial. A continuación en la Tabla 8.10 se presentan los errores relativos de los valores obtenidos por el MLI de las simulaciones respecto al enfoque mecánico de Irving-Kirkwood.

**Tabla 8.10:** Errores relativos porcentuales respecto al Enfoque Mecánico de Irving-Kirkwood

$N$	$\gamma^{MLI-A} [\text{mNm}]$	$\Delta p^{*MLI-A}$	$\% \varepsilon_\gamma$	$\% \varepsilon_{\Delta p^*}$
2000	11.5647	0.0982	3.1	4.3
4000	12.2647	0.0796	1.2	6.9
6000	12.6026	0.0704	1.0	8.3
8000	12.8188	0.0644	2.0	1.4
10000	12.9755	0.0600	0.7	4.0
12000	13.0927	0.0567	0.1	13.2

$N$	$\gamma^{MLI-N} [\text{mNm}]$	$\Delta p^{*MLI-N}$	$\% \varepsilon_\gamma$	$\% \varepsilon_{\Delta p^*}$
2000	11.8334	0.1005	5.5	2.1
4000	12.4315	0.0807	2.6	5.6
6000	12.7250	0.0710	0.1	7.4
8000	12.9147	0.0649	2.8	0.6
10000	13.0545	0.0603	2.3	3.4
12000	13.0865	0.0570	0.5	12.7

Los errores para la tensión superficial son menores al 3.1% (MLI-A) y 5.5% (MLI-N); para la diferencia de presiones son menores a un 13.2% (MLI-A) y 12.7% (MLI-N). La metodología expuesta está basada en la ecuación de Tolman, donde la parametrización de ésta se realiza en base a características del perfil de densidad de las fases.

Lo analizado permite obtener propiedades de una interfase esférica de una gota sin la necesidad de realizar más cálculos que conlleven simulaciones con mayor tiempo de cómputo.

El conocimiento de perfiles de densidad a diferentes tamaños de gotas es importante debido que se tiene más conocimiento de cómo varía la diferencia  $r_i - r_s$ , como se observó en el Capítulo 5 al analizar la metodología con los resultados de Vrabec et al<sup>[11]</sup>.

El signo y magnitud de la longitud de Tolman esperada para una interfase plana se presentan en la tabla continuación:

**Tabla 8.11:** Magnitud y Signo de la longitud de Tolman  $\delta_\infty$  para gotas de  $CO_2$  a 230 [K] .

$\delta_{\infty,MD}^* = (A_0 - A_2)/2$	$\delta_{\infty,MD}^*$	$\delta_{\infty}^*$
0.9378	0.8996	0.9825

De la Tabla 8.11 se tiene que el utilizar  $\delta(r) = \delta_\infty$  como un valor constante, este entrega un valor mayor comparado cuando se admite la variación de  $\delta(r)$  respecto a la curvatura.

Una ecuación de estado capaz de describir el comportamiento de un líquido y un vapor correctamente, en conjunto a una teoría adecuada como es la teoría del gradiente o la teoría de la densidad funcional (DFT), puede aplicarse para obtener perfiles de la interfase a diferentes tamaños y así computar propiedades de interés. El rango de validez debe encontrarse entre los tamaños de las interfases seleccionadas.

# Capítulo 9

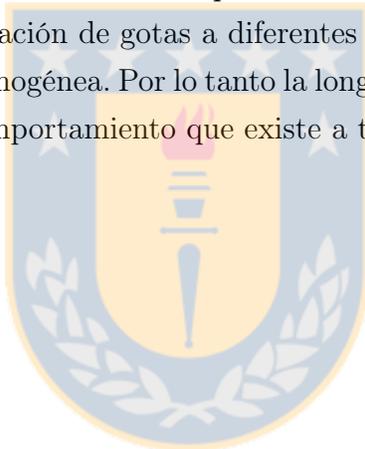
## Conclusiones

Este trabajo tiene como objetivo general la determinación de la longitud de Tolman y propiedades interfaciales de una interfase esférica a través del conocimiento de la densidad en la región interfacial.

Las principales conclusiones de este trabajo son:

- La propuesta de un método para generar interfases curvas estables mediante Dinámica Molecular, lo que permite la caracterización de la interfase para gotas y/o burbujas de un fluido.
- La ecuación de estado SAFT- $\gamma$  Mie para el dióxido de carbono, permite la obtención de propiedades de equilibrio, además su uso en la Teoría del Gradiente de van de Waals proporciona la obtención de la tensión interfacial plana.
- Es factible la obtención de radios críticos de gotas, que corresponden al tamaño mínimo que puede tener una gota con determinadas características de temperatura, densidad y presión, mediante la utilización de una aproximación de la Teoría del Gradiente.
- Entre las características de una gota por lo general la densidad de la fase líquida se encuentra en la región de líquido subenfriado y el vapor está en el límite de la binodal o en la región metaestable como vapor subenfriado. Al comparar los resultados de la densidad de la fase líquida obtenida con la densidad líquida usando la ecuación de estado SAFT- $\gamma$  Mie se tienen errores menores al 1%.
- La longitud de Tolman es positiva para gotas determinadas por el método de la longitud interfacial, basado en características de la densidad a través de la interfase y en condiciones de equilibrio descritas por la teoría del gradiente.

- La longitud de Tolman cuando el radio de curvatura tiende a cero es cerca al radio molecular, es decir,  $\delta_\infty \approx [0.5, 2] \sigma$
- La longitud de Tolman puede ser caracterizada por dos superficies que corresponden a un superficie ideal (si no existiera una región inhomogénea) y otra correspondiente al lugar donde el potencial químico adquiere un valor mínimo que puede ser atribuido al punto donde la materia es mas inactiva a un cambio.
- La predicción de propiedades interfaciales utilizando la longitud de Tolman, respecto a un enfoque mecánico basado en la interacción de las partículas tiene errores entre un 0.1-5.5% para la tensión superficial y entre un 0.6-13.2% respecto a la diferencia de presión de las fases presentes para las gotas de  $CO_2$  simuladas.
- La obtención de la longitud de Tolman para una interfase curva debe realizarse con un rango amplio de información de gotas a diferentes tamaños debido al comportamiento que tiene la región inhomogénea. Por lo tanto la longitud de Tolman depende del tamaño de la interfase y del comportamiento que existe a través de ésta.



# Bibliografía

- [1] Fathi-Azarbayjani, A.; Jouyban, A.; Yung, S. *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* **2009**, *12*, 218.
- [2] Jungwirth, P.; Tobias, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6361.
- [3] Dai, L.; Mau, A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1891.
- [4] Tolman, R. C. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 333.
- [5] Gibbs, J. W. *Trans. Conn. Acad.*, 1876; Vol. III.
- [6] Falls, A. H.; Scriven, L. E.; Davis, H. T. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3986.
- [7] van der Waals, J. *Zeit. Phys. Chem.* **1894**, *13*, 657.
- [8] Carey, B. S.; Ph.D. thesis; University of Minnesota; 1979.
- [9] Irving, J. H.; Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 817.
- [10] Gloor, G. J.; Jackson, G.; Blas, F. J.; de Miguel, E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134703.
- [11] Vrabec, J.; Kedia, G. K.; Fuchs, G.; Hasse, H. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 1509.
- [12] Nijmeijer, M. J. P.; Bruin, C.; van Woerkom, A. B.; Bakker, A. F.; van Leeuwen, J. M. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 565.
- [13] van Giessen, A. E.; Blokhuis, E. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 164705.
- [14] Thompson, S. M.; Gubbins, K. E.; Walton, J. P. R. B.; Chantry, R. A. R.; Rowlinson, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*.
- [15] Young, T. *Philos. Trans. R. Soc.* **1805**, *95*, 65.
- [16] Rowlinson, J. S.; Widom, B. *Molecular Theory of Capillarity*; Clarendon Press Oxford, 1982.

- [17] Fisher, L. R.; Israelachvili, J. N. *J. Colloid Interface* **1981**, *80*, 528.
- [18] Hadjiagapiou, I. *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, 5303.
- [19] Baidakov, G.; Boltachev, G. S. *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 469.
- [20] Talanker, V.; Oxtoby, D. W. *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 2865.
- [21] Iwamatsu, M.; Horii, K. *Aerosol. Sci. Technol.* **1997**, *27*, 563.
- [22] van Giessen, A. E.; Blokhuis, E. M.; Bukman, D. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1148.
- [23] Barrett, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5938.
- [24] Bykov, V.; Zeng, X. C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3705.
- [25] Bykov, V.; Zeng, X. C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10602.
- [26] Napari, I.; Laaksonen, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5796.
- [27] Blokhuis, E. M.; Kuipers, J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 74701.
- [28] Malijevsky, A.; Jackson, G. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 464121.
- [29] Guermeur, R.; Biquard, F.; Jacolin, C. *J. Chem. Phys.* **1984**, *82*, 2040.
- [30] Thompson, S. M.; Gubbins, K. E. *J. Phys. Chem.* **1984**, *81*, 530.
- [31] Lee, D. J.; da Gama, M. M. T.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 490.
- [32] van Giessen, A. E.; Blokhuis, E. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 302.
- [33] Haye, M. J.; Bruin, C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 556.
- [34] Lein, Y. A.; Bykov, T.; Yoo, S.; Zeng, X. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15346.
- [35] Julin, J.; Napari, I.; Merikanto, J.; Verhkamaki, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 44704.
- [36] Zhou, D.; Zeng, M.; Mi, J.; Zhong, C. *J. Chem. Phys. B* **2011**, *115*, 57.
- [37] Bartell, L. S. *J. Chem. Phys. B* **2001**, *105*, 11615.
- [38] Ru-Zeng, Z.; Hong, Y. *Chin. Phys. B* **2011**, *20*, 16801.
- [39] Xue, Y.; Yang, X.; Cul, Z.; Lai, W. *J. Chem. Phys. B* **2011**, *115*, 109.

- [40] Horsch, M.; Hasse, H.; Shcleink, A. K.; Agarwal, A.; Eckelsbach, S.; Vrabec, J.; Müller, E. A.; Jackson, G. *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 31605.
- [41] Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 338.
- [42] Mejía, A.; Ph.D. thesis; Universidad de Concepción; 2004.
- [43] Canales-Mahuzier, A.; Memoria de título; Universidad de Concepción, 2012.
- [44] Vins, V.; Hruby, J.; Plankova, B. *EPJ web of conferences* **2012**, 2028.
- [45] Rocard, Y. *Thermodynamique*; Masson, 1958.
- [46] Bennett, C. H. *J. Comput. Phys.* **1976**, *22*, 245.
- [47] Sampayo, J. G.; Ph.D. thesis; Imperial College London; 2010.
- [48] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press, 1996.
- [49] Zwanzig, R. W. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1420.
- [50] Blokhuis, E. M.; Bedeaux, D. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3576.
- [51] Smith, W.; Forester, T. R.; Todorov, I. T. *The DL POLY 2 User Manual*; STFC Daresbury Laboratory, 2009.
- [52] Avendaño, C.; Lafitte, T.; Galindo, A.; Adjiman, C. S.; Jackson, G.; Müller, E. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 11154.
- [53] Muñoz, R.; Memoria de título; Universidad de Concepción, 2006.
- [54] Maruyama, S.; Matsumoto, S.; Ogita, A. *10th International Heat Transfer Conference* **1994**.
- [55] Tolman, R. C. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 758.
- [56] Tolman, R. C. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 118.
- [57] Chebyshev, P. L. *Mém. Acad. Sci. Pétersb.* **1854**, *7*, 539.
- [58] Plesner, I. W. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1510.
- [59] Harris, J. G.; Yung, K. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021.

- [60] NIST Standard Reference Database; NIST Chemistry WebBook; Thermophysical Properties of Fluid Systems, Number 69; NIST: Gaithersburg, MD; <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [61] Merker, T.; Engin, C.; Vrabec, J.; Hasse, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 234512.
- [62] Carnahan, N.; E, S. K. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 635.
- [63] Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. *J. Chem. Phys.* **1997**, 4168.
- [64] Mie, G. *Ann. Phys.* **1903**, 316,657.



# Apéndice A

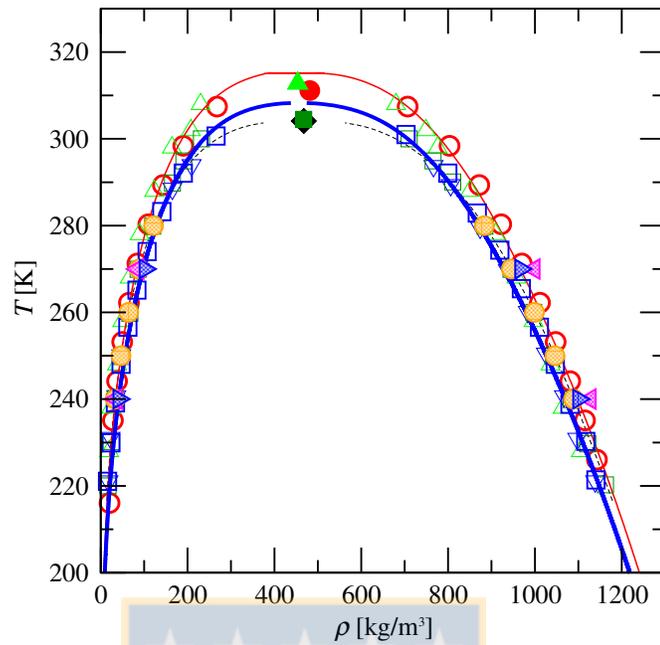
## Validación Potencial Intermolecular Mie

Los parámetros utilizados en el potencial intermolecular Mie fueron validados en la Memoria de título: “Comportamiento Interfacial de Gotas/Burbujas de  $CO_2$ ”<sup>[43]</sup>. El potencial intermolecular Mie utilizado, es identificado como CG-Mie2, el cual simplifica a una molécula de  $CO_2$  como un sólo sitio, modelo Coarse-Grained<sup>[52]</sup>, es comparado con otros tipos de potencial. Dichos potenciales son:

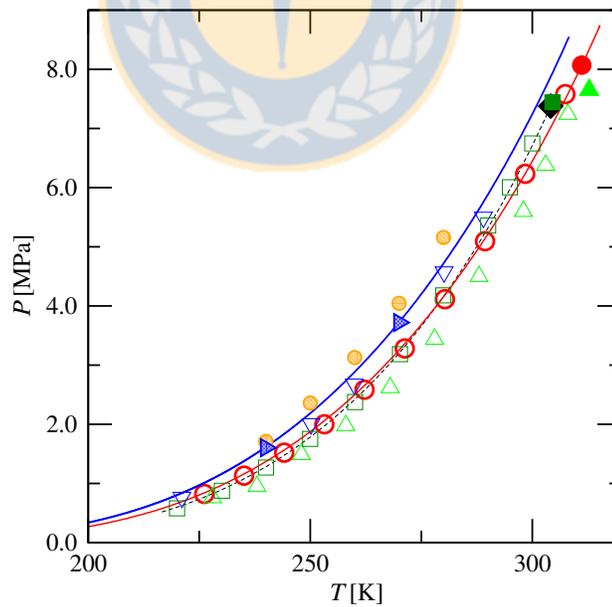
**EPM2**, este modelo está basado en el EPM (Elementary Physical Model), donde se representa a la molécula de  $CO_2$  como tres sitios Lennard-Jones<sup>[59]</sup>, cada átomo posee una carga centrada en él. La diferencia radica en que se reescaló el EPM para reproducir las propiedades críticas.

**3CLJQ**, al igual que el anterior utiliza la estrategia All-Atoms, es decir, representa a la molécula de  $CO_2$  con tres sitios Lennard-Jones en la simulación. Es un modelo rígido donde cada átomo individual no posee carga central, pero, se le agrega un momento cuadrupolar en el centro de masa de la molécula.

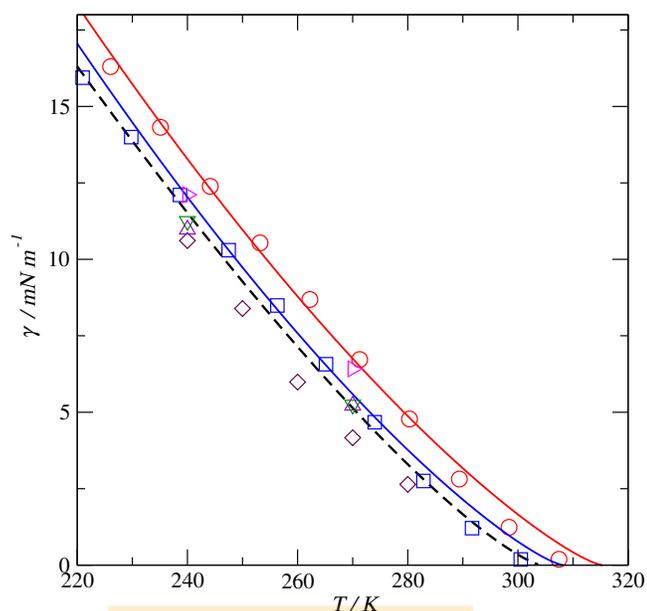
Se presenta como resumen de dichos resultados del equilibrio líquido-vapor, la presión de vapor y tensión interfacial para una interfase plana en las figuras siguientes, donde además se incluyen datos de otros autores reportados:



**Figura A.1:** Curva de coexistencia líquido-vapor.. NIST<sup>[60]</sup>, SAFT-VR Mie, CG-Mie<sup>[52]</sup>, EPM<sup>[59]</sup>, EPM2<sup>[59]</sup>, 3CLIQ by Merker et al.<sup>[61]</sup>, SAFT-VR Mie2, CG-Mie2<sup>[52]</sup>, EPM2, CG-Mie, CG-Mie2.



**Figura A.2:** Presión de vapor  $CO_2$ . NIST<sup>[60]</sup>, SAFT-VR Mie, CG-Mie<sup>[52]</sup>, EPM<sup>[59]</sup>, EPM2<sup>[59]</sup>, 3CLIQ by Merker et al.<sup>[61]</sup>, SAFT-VR Mie2, CG-Mie2.



**Figura A.3:** Resultados tensión superficial interfase plana. -- NIST<sup>[60]</sup>,  
 — EOS SAFT-VR Mie, — EOS SAFT-VR Mie reescalada,  $\diamond$  EPM2 (IK),  $\blacktriangleright$  CG-Mie (IK),  
 $\blacktriangle$  CG-Mie2 (IK),  $\nabla$  CG-Mie2 (TA),  $\circ$  MC-Mie<sup>[52]</sup>,  $\square$  MC-Mie2<sup>[52]</sup>.

Las figuras anteriores muestran que el potencial utilizado predice propiedades del equilibrio líquido vapor, así como la tensión interfacial a pesar de la simplificación de utilizar el  $CO_2$  como un solo sitio sin carga en las simulaciones realizadas.

# Apéndice B

## Ecuación de estado SAFT- $\gamma$ Mie

La formulación está realizada en base a la energía de Helmholtz de la forma  $a = A/Nk_bT$ :

$$a = a^{ideal} + a^{mono} \quad (B.1)$$

donde  $a^{ideal}$  corresponde a la contribución ideal de la energía libre,  $a^{mono}$  es la energía residual debida a los segmentos del monómero.

### Contribución ideal

Es la contribución del gas ideal, dada de la forma usual:

$$a^{ideal} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 \quad (B.2)$$

donde  $\rho$  es la densidad de las moléculas,  $\Lambda$  es la longitud de onda de Broglie que incorpora las contribuciones de translación, rotación y energía vibracional de las moléculas.

## Contribución del monómero

La contribución del monómero correspondiente a una cadena de  $m_s$  segmentos es:

$$a^{mono} = m_s a^M \quad (\text{B.3})$$

donde  $a^M$  es la energía residual de Helmholtz por monómero. Este término expresado como una expansión en serie respecto al inverso de la temperatura dado por  $\beta = 1/k_b T$ , hasta el tercer orden es:

$$a^M = a^{HS} + \beta a_1 + \beta^2 a_2 + \beta^3 a_3 \quad (\text{B.4})$$

La relación  $a^{HS}$  es la energía de Helmholtz asociada a un fluido modelado como una esfera rígida (**H**ard **S**pheres) de diámetro  $d$ , el cual es obtenido de la relación de Carnahan and Starling<sup>[62]</sup> como:

$$a^{HS} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (\text{B.5})$$

donde  $\eta = (\pi/6)\rho_s d^3$ ;  $\rho_s$  es la densidad correspondiente a segmentos esféricos, en general  $\rho_s = m_s \rho$ . De acuerdo a la teoría de Barker y Henderson<sup>[63]</sup>, el diámetro efectivo  $d$  puede ser obtenido como:

$$d = \int_0^\sigma [1 - \exp(-\beta u^{Mie}(r))] dr \quad (\text{B.6})$$

el término  $u^{Mie}$  corresponde al potencial intermolecular Mie<sup>[64]</sup>, que posee la siguiente estructura:

$$u^{Mie}(r) = \varepsilon \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left( \frac{\lambda_r}{\lambda_a} \right)^{\lambda_a/(\lambda_r - \lambda_a)} \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_r} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{\lambda_a} \right) \quad (\text{B.7})$$

a continuación, el primer término de la perturbación  $a_1$ , puede ser obtenido de la siguiente expresión compactada.

$$a_1 = \zeta [x_0^{\lambda_a} \{a_1^s(\eta; \lambda_a) + B(\eta; \lambda_a)\} - x_0^{\lambda_r} \{a_1^s(\eta; \lambda_r) + B(\eta; \lambda_r)\}] \quad (\text{B.8})$$

donde  $x_0 = \sigma/d$  y  $\zeta = \frac{\lambda_r}{\lambda_r - \lambda_a} \left(\frac{\lambda_r}{\lambda_a}\right)^{\lambda_a/(\lambda_r - \lambda_a)}$ .

$$B(\eta; \lambda) = 12\eta\varepsilon \left[ \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} I_\lambda(\lambda) - \frac{9\eta(1 + \eta)}{2(1 + \eta)^3} J_\lambda(\lambda) \right] \quad (\text{B.9})$$

Las funciones  $I_\lambda$  y  $J_\lambda$  son dos integrales que dependen de los parámetros moleculares del potencial Mie y están dadas por:

$$I_\lambda(\lambda) = \int_1^{x_0} \frac{x^2}{x^\lambda} dx = -\frac{(x_0)^{-\lambda+3} - 1}{\lambda - 3} \quad (\text{B.10})$$

y

$$J_\lambda(\lambda) = \int_1^{x_0} \frac{x^3 - x^2}{x^\lambda} dx = -\frac{(x_0)^{-\lambda+4}(\lambda - 3) - (x_0)^{-\lambda+3}(\lambda - 4) - 1}{(\lambda - 3)(\lambda - 4)} \quad (\text{B.11})$$

El segundo término de la perturbación  $a_2$  es evaluado con una modificación de la aproximación de compresibilidad macroscópica (MCA)

$$a_2 = \frac{1}{2} K^{HS} (1 + \chi) \varepsilon \zeta^2 [x_0^{2\lambda_a} \{a_1^s(\eta; 2\lambda_a) + B(\eta; 2\lambda_a)\} - 2x_0^{(\lambda_a + \lambda_r)} \{a_1^s(\eta; \lambda_a + \lambda_b) + B(\eta; \lambda_a + \lambda_r)\} + x_0^{2\lambda_r} \{a_1^s(\eta; 2\lambda_r) + B(\eta; 2\lambda_r)\}] \quad (\text{B.12})$$

Para calcular las perturbaciones  $a_1$  y  $a_2$  es necesario obtener una expresión analítica para el promedio de energía atractiva  $a_1^s(\lambda)$  de un potencial Sutherland de rango variable. La expresión obtenida usando un tratamiento SAFT-VR<sup>[63]</sup>, da como resultado la siguiente expresión:

$$a_1^s(\lambda) = -12\varepsilon\eta \left( \frac{1}{\lambda - 3} \right) \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3} \quad (\text{B.13})$$

donde la fracción de empaquetamiento efectiva  $\eta_{eff}$  es parametrizada como:

$$\eta_{eff} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 + c_4\eta^4 \quad (\text{B.14})$$

donde

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.81096 & 1.7888 & -37.578 & 92.284 \\ 1.0205 & -19.341 & 151.26 & -463.50 \\ -1.9057 & 22.845 & -228.14 & 973.92 \\ 1.0885 & -6.1962 & 106.98 & -677.64 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\lambda \\ 1/\lambda^2 \\ 1/\lambda^3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

en la Ecuación B.12, se tiene el parámetro  $K^{HS}$  que es la expresión para la compresibilidad isothermal de Carnahan y Starling<sup>[62]</sup> dada por:

$$K^{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4} \quad (\text{B.16})$$

y  $\chi$  es una función empírica de  $\eta$  introducida para reproducir el término de fluctuaciones del potencial Mie obtenido por simulación Monte Carlo<sup>[52]</sup>:

$$\chi = f_1(\alpha)\eta x_0^3 + f_2(\alpha)(\eta x_0)^5 + f_3(\alpha)(\eta x_0^3)^8 \quad (\text{B.17})$$

donde  $\alpha$  representa la constante atractiva reducida de van der Waals del potencial Mie:

$$\alpha = \zeta \left( \frac{1}{\lambda_a - 3} - \frac{1}{\lambda_r - 3} \right) \quad (\text{B.18})$$

El término de tercer orden en la expansión está dado por la siguiente función empírica:

$$a_3 = -\varepsilon^3 f_4(\alpha) \eta x_0^3 \exp[f_5(\alpha) \eta x_0^3 + f_6(\alpha) \eta^2 x_0^6] \quad (\text{B.19})$$

el cual depende de los exponentes  $\lambda_a$  y  $\lambda_r$ . La función  $f_i$  se define cómo:

$$f_i(\alpha) = \frac{\sum_{n=0}^{n=3} \phi_{i,n} \alpha^n}{1 + \sum_{n=4}^{n=6} \phi_{i,n} \alpha^n} \quad (\text{B.20})$$

Los valores de los coeficientes  $\phi_{i,n}$  están reportados en la tabla a continuación<sup>[52]</sup>:

**Tabla B.1:** Coeficientes  $\phi_{i,n}$

n	$\phi_{1,n}$	$\phi_{2,n}$	$\phi_{3,n}$	$\phi_{4,n}$	$\phi_{5,n}$	$\phi_{6,n}$
0	7.5365557	-359.44	1550.9	-1.19932	-1911.28	9236.9
1	-37.60463	1825.6	-5070.1	9.063632	21390.175	-129430
2	71.745953	-3168.0	6534.6	-17.9482	-51320.7	357230
3	-46.83552	1884.2	-3288.7	11.34027	37064.54	-315530
4	-2.467982	-0.82376	-2.7171	20.52142	1103.742	1390.2
5	-0.50272	-3.1935	2.0883	-56.6377	-3264.61	-4518.2
6	8.0956883	3.7090	0	40.53683	2556.181	4241.6