

## Simulación de Monte Carlo del sistema {metanol + agua}: Propiedades termodinámicas

A. Dopazo-Paz\*, P. Gómez-Álvarez, L. Romaní y D. González-Salgado  
*Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias de Ourense  
 Universidad de Vigo. As Lagoas s/n. 32004 Ourense*

El estudio del comportamiento termodinámico del sistema {metanol + agua} ha atraído un enorme interés debido a su inesperado alto grado de no-idealidad. Bajo condiciones estándar, el proceso de mezcla va acompañado de un descenso en la entropía (entropía molar de exceso  $S_m^E$  negativa), en la entalpía (entalpía molar de exceso  $H_m^E$  negativa), y en el volumen (volumen molar de exceso  $V_m^E$  negativo).<sup>1</sup> El comportamiento del volumen molar parcial de exceso de metanol  $\nu_1^E$  y de la expansividad térmica isobárica de exceso  $\alpha_P^E$  frente a la fracción molar de metanol  $x_1$  es especialmente singular; la curva  $\nu_1^E-x_1$  muestra un mínimo para bajas  $x_1$  mientras que la curva  $\alpha_P^E-x_1$  tiene forma de  $W$ .<sup>1,2</sup> Por otra parte, la capacidad calorífica molar isobárica de exceso  $C_{P,m}^E$  toma valores positivos sobre todo el intervalo de concentración.<sup>3,4</sup> El origen microcópico de este comportamiento no está todavía claro. Durante muchos años, la teoría propuesta por Frank y Evans<sup>5</sup> ha sido aceptada, sin embargo, recientes experimentos de dispersión de neutrones<sup>6-9</sup> han proporcionado una nueva imagen a escala molecular basada en la *microinmiscibilidad* de ambos componentes, cuya relación con el comportamiento macroscópico no ha sido esclarecida.

La técnica de simulación molecular por el método de Monte Carlo es una herramienta útil para afrontar este tipo de problemas. Para ello es fundamental disponer de un potencial intermolecular que proporcione una descripción adecuada tanto de la termodinámica del sistema como de la estructura (por ejemplo, las funciones de distribución radial). Los potenciales intermoleculares para una mezcla se construyen comúnmente a partir de aquellos que definen las interacciones entre componentes del mismo tipo y de una regla que los acopla para describir las interacciones entre componentes distintos (regla de mezcla). Existen una amplia variedad de potenciales intermoleculares para agua y metanol puros, que describen adecuadamente la termodinámica y la estructura de estas sustancias (por ejemplo, el TIP4P<sup>10</sup> para agua y el OPLS<sup>11</sup> para metanol), sin embargo, se ha avanzado poco en el desarrollo de uno para el sistema {metanol+agua}.

En un trabajo previo,<sup>12</sup> hemos llevado a cabo un análisis de la capacidad de un potencial construido a

partir del TIP4P para agua, el OPLS para metanol, y la regla de Berthelot, para describir la termodinámica de este sistema. Los resultados no fueron completamente satisfactorios; el  $V_m^E$  se obtuvo de forma correcta, sin embargo, la forma de las curvas frente a composición para la  $H_m^E$  y el  $\nu_1^E$  no fue la adecuada y sólo el signo fue adecuadamente predicho.

En este trabajo, se ha llevado a cabo un estudio similar al previamente descrito utilizando un potencial intermolecular construido a partir de TIP4P para agua, el OPLS para metanol y la regla de Lorentz-Berthelot. Para ello se han realizado simulaciones de Monte Carlo en el colectivo *NPT* considerando  $P = 0.101325$  MPa,  $T = 298.15$  K y  $N = 500$  moléculas en una celda cúbica bajo condiciones de frontera periódicas. El número de propiedades estudiadas se ha extendido incluyendo la  $\alpha_P^E$  y  $C_{P,m}^E$ .

---

\* anadp@uvigo.es

<sup>1</sup> F. Franks and D. J. G. Ives, *Quat. Rev. Chem. Soc.* **20**, 1 (1966).

<sup>2</sup> G. C. Benson and O. Kiyohara, *J. Solution Chem.* **9**, 791 (1980).

<sup>3</sup> G. C. Benson, P. J. D'Arcy, and O. Kiyohara, *J. Solution Chem.* **9**, 931 (1980).

<sup>4</sup> G. C. Benson and P. J. D'Arcy, *J. Chem. Eng. Data* **27**, 439 (1982).

<sup>5</sup> H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **13**, 507 (1945).

<sup>6</sup> A. K. Soper and J. L. Finney, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4346 (1993).

<sup>7</sup> S. Dixit, A. K. Soper, J. L. Finney, and J. Crain, *J. Europhys. Lett.* **59**, 377 (2002).

<sup>8</sup> S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Nature* **416**, 829 (2002).

<sup>9</sup> A. K. Soper, L. Dougan, J. Crain, and J. L. Finney, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3472 (2006).

<sup>10</sup> W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).

<sup>11</sup> W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **90**, 1276 (1986).

<sup>12</sup> D. González-Salgado and I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.* **240**, 161 (2006).