



Figura 6.22: Isotherma de adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros bimodal y los rombos son los datos obtenidos al utilizar la aproximación dada por la ecuación (6.13) con dos modos. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

tamaños considerados al calcular la integral de adsorción.

Aunque la descripción de la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante una distribución trimodal es simplificada es sin duda más realista que el uso de dos tamaños una bimodal. Se ha necesario por tanto no solo mejorar el modelo sino también el procedimiento para resolver la integral de adsorción.

6.4 Conclusiones

Se ha presentado un modelo molecular simplificado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alúmina dopada con moléculas CuCl) para describir la adsorción de diferentes moléculas en este material poroso. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un adsorbente amorfo que contiene poros de diferentes tamaños y formas. Los poros se han modelado como cilindros estructurados formados por diferentes capas de esferas Lennard-Jones que representan los iones de oxígeno presentes en el adsorbente. Siguiendo diferentes estudios encontrados en la literatura se han dispuesto los iones en una red cúbica empaquetada centrada en las caras. Los resultados experimentales disponibles indican que las posiciones intersticiales de esta red están ocupadas por los iones de aluminio de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el modelo únicamente se han considerado los iones de oxígeno; el resto de iones y defectos en la superficie no se ha modelado explícitamente

aunque los valores de los parámetros moleculares incluyen implícitamente la presencia de estos iones.

Para estudiar la adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha utilizado una versión simplificada del modelo en el que todos los poros se representan con un único tamaño medio efectivo de poro. En el caso de la adsorción de etano y etileno puros en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se escoge el tamaño efectivo de poro y los parámetros de interacción sólido-fluido de manera que reproduzcan la forma y los datos experimentales de las isothermas de adsorción correspondientes. Para modelar la presencia de las moléculas CuCl sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha disminuido el diámetro efectivo del modelo y se han modificado los valores de los parámetros moleculares debido al apantallamiento que sufren las moléculas en el interior del poro. En todos los casos se ha resuelto el modelo utilizando las técnicas de simulación molecular en el colectivo gran canónico. Los resultados obtenidos se han comparado con los datos experimentales disponibles en la literatura. Se ha encontrado un excelente acuerdo entre ambos resultados en prácticamente todos los casos. Para la adsorción de etileno en CuCl/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha comprobado que el modelo presenta saturación a presiones altas mientras que los resultados obtenidos en el laboratorio indican que el material no se satura. Lo que realmente ocurre en el modelo es que se utiliza un único poro de tamaño fijo que a las condiciones de trabajo se satura. El adsorbente real, formado por multitud de poros de diferentes tamaños, es capaz de acomodar nuevas moléculas adsorbidas en poros mayores.

Se ha utilizado el mismo modelo molecular para predecir el comportamiento de mezclas etano/etileno en CuCl/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Puesto que los parámetros moleculares no dependen de las condiciones termodinámicas de trabajo es de esperar que el modelo prediga, al menos cualitativamente, el comportamiento de las mezclas. Se ha estudiado la dependencia de la selectividad del etileno frente al etano con la presión y la composición de la mezcla en el fluido homogéneo. Se ha encontrado que el material adsorbente es capaz de separar etileno de etano a diferentes condiciones termodinámicas. El estudio también ha permitido determinar las condiciones óptimas de separación para los casos estudiados.

El modelo presentado con un único tamaño efectivo de poro no permite explicar de forma satisfactoria la adsorción de este tipo de sustancias en el adsorbente ya que incluye escasa información estructural de la alúmina real. Se ha utilizado el modelo de poro cilíndrico estructurado considerando que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está formada por cilindros independientes con diferentes tamaños. Este modelo es también muy simplificado ya que no contiene información sobre las diferentes formas de los poros presentes ni sobre la conectividad de éstos. Sin embargo estos efectos se encuentran incluidos de manera efectiva de modo que el material poroso está descrito por un modelo en el que todas las heterogeneidades se encuentran incorporadas en la función de distribución de tamaños de poros.

Se ha utilizado la teoría funcional de la densidad para obtener los perfiles de la densidad y las isothermas de adsorción de nitrógeno en poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un amplio rango de tamaños de poros, desde los ultramicroporos a los mesoporos (por encima de los 100Å). Los resultados obtenidos muestran que la presión de llenado de los poros, como función de sus tamaños, presenta un mínimo debido a la existencia de microporos

en el material. También se han estudiado los diferentes comportamientos de adsorción encontrándose condensación capilar, llenado continuo de los poros y transición de capas (*layering transition*) $0 \rightarrow 1$.

Los resultados obtenidos mediante teoría funcional de la densidad se han utilizado para resolver la ecuación integral de adsorción, junto con los datos experimentales de la isoterma de adsorción de nitrógeno y se ha calculado la distribución de tamaños de poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han utilizado dos parametrizaciones de funciones de distribución diferentes (con dos y tres modos) que proporcionan una descripción de la isoterma de adsorción del N_2 en excelente acuerdo con los resultados experimentales disponibles en la literatura. Estos resultados han permitido analizar el proceso de llenado de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y conocer qué tamaños de poros contribuyen a la isoterma de adsorción a determinadas presiones de llenado. Los resultados obtenidos para la función de distribución con tres modos son más realistas que los proporcionados por la descripción con dos modos ya que incorporan información estructural más detallada.

La teoría propuesta representa un primer intento de modelar a un nivel molecular y de la forma más simplificada posible la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para predecir cuantitativamente la adsorción de nitrógeno en el adsorbente. Estos resultados permiten conocer el material de forma más precisa y de este modo proponer nuevos modelos más realistas para su investigación.

Capítulo 7

Conclusiones y futuras líneas de trabajo

En este trabajo se han aplicado las técnicas de modelado molecular a problemas de interés en ingeniería química. Estos métodos, basados en una visión microscópica del sistema, permiten obtener las propiedades de sistemas complejos reales con gran precisión y confianza. El modelado molecular utiliza, desde un punto de vista microscópico, la hipótesis fundamental del estudio de los fenómenos naturales: los sistemas físicos deben idealizarse lo máximo posible de modo se tengan en cuenta las características relevantes del problema. El éxito de una teoría molecular depende en gran medida en distinguir entre las características que son esenciales y las que son incidentales. Una vez que el modelo propuesto describe correctamente la fenomenología del sistema se puede refinar para obtener un mejor acuerdo con los resultados experimentales observados.

Esta tesis ha demostrado que las técnicas de la mecánica estadística (teoría y simulación molecular) son capaces de predecir con gran precisión el comportamiento de sistemas complejos de interés industrial, a diferencia de lo que ocurre con la mayoría de teorías fenomenológicas empleadas tradicionalmente. Estas técnicas de modelización molecular se han aplicado a dos problemas de gran importancia tecnológica: el equilibrio de fases de mezclas complejas y el estudio de adsorción y caracterización de materiales adsorbentes amorfos.

Para el estudio del equilibrio de fases en sistemas complejos multicomponentes se ha utilizado, desarrollado y extendido la Teoría Estadística de Fluidos Asociantes SAFT. Esta ecuación de estado, basada en una teoría de perturbaciones termodinámica, constituye la ecuación más sofisticada y quizás más precisa utilizada hoy en día para la descripción y predicción de propiedades termodinámicas y equilibrio de fases en sistemas de interés en ingeniería química. En este trabajo se ha extendido la SAFT para describir cadenas heteronucleares Lennard-Jones. La ecuación obtenida, denominada *Soft-SAFT*, describe la termodinámica y la estructura (función de distribución) del fluido de referencia mediante expresiones específicamente válidas para el sistema Lennard-Jones. Además, se han llevado a cabo dos extensiones adicionales: la incorporación de un fluido de referencia de dímeros,

en lugar de uno de monómeros, para el caso de mezclas y la modificación de la ecuación para describir cadenas ramificadas. Uno de los pasos más importantes llevados a cabo en el modelado molecular es la comparación de las predicciones de las teorías con los resultados exactos obtenidos mediante simulación molecular. Esta comparación ha permitido validar las ecuaciones propuestas en este trabajo. Una vez realizada esta comprobación se ha utilizado la *Soft-SAFT* para predecir el equilibrio de fases de sistemas reales de interés: hidrocarburos puros (n-alcenos, 1-alcenos y 1-alcenoles), mezclas binarias y ternarias de n-alcenos, líneas críticas, miscibilidad parcial y puntos tricríticos en mezclas binarias de alcenos, y solubilidad de hidrocarburos en disoluciones acuosas. En todos los casos se han comparado las predicciones teóricas con resultados experimentales encontrándose un excelente acuerdo entre ambos.

En la segunda parte de esta tesis se ha estudiado en detalle la adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando procedimientos similares a los empleados en el estudio del equilibrio de fases de hidrocarburos. Se han propuesto dos modelos simplificados que describen a nivel molecular la estructura de estos adsorbentes amorfos. El primer modelo, en el que el material poroso se describe mediante un único tamaño medio de poro efectivo, se ha resuelto mediante simulación molecular y se ha comprobado que describe correctamente los resultados experimentales. Sin embargo este modelo no describe cuantitativamente la adsorción en todo el rango de condiciones termodinámicas. El segundo modelo tiene en cuenta la existencia de diferentes tamaños de poro en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se ha estudiado en detalle la estructura interna de este material y se ha caracterizado mediante adsorción de nitrógeno. Para obtener la función de-distribución de tamaños de poro se han utilizado los datos experimentales de la adsorción de nitrógeno y las predicciones de las isothermas de adsorción en poros individuales de alúmina con diferentes tamaños calculadas en esta tesis mediante teoría funcional de la densidad. Esto ha permitido describir cuantitativamente la isoterma de adsorción experimental en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtener una distribución de tamaños efectiva y analizar el proceso de llenado de los poros en función de los tamaños existentes en el material.

Los resultados obtenidos han abierto nuevas líneas de investigación que involucran la aplicación de las ecuaciones y modelos obtenidos en otros sistemas. Los cálculos llevados a cabo también ponen de manifiesto las posibles mejoras que se pueden incluir en futuros trabajos. A continuación se detallan las líneas más relevantes.

En el caso del estudio del equilibrio de fases mediante la *Soft-SAFT* existen posibilidades de nuevas aplicaciones y extensiones de la propia ecuación. En el primer caso sería interesante aplicar la *Soft-SAFT* al estudio de diagramas de fases entre sustancias asociantes (asociación cruzada) en sistemas binarios y ternarios, disoluciones poliméricas, y extender el estudio de líneas críticas y puntos tricríticos a otros sistemas como disoluciones bimodales de polímeros. Otro campo amplio y poco estudiado es el estudio de propiedades de exceso mediante esta teoría. Desde un punto de vista más teórico se debería encontrar el diagrama de fases global de la *Soft-SAFT*, lo que permitiría conocer *a priori* si son posibles determinados fenómenos o tipos de comportamiento para unos valores dados de

los parámetros moleculares. También es casi imprescindible incluir en la energía libre de la ecuación un término que describa las interacciones electrostáticas de largo alcance (momentos dipolares y cuadrupolares). Por último mencionar la incapacidad de la ecuación de estado en la descripción correcta del comportamiento crítico de los sistemas. Esta modificación requerirá el uso de las técnicas de grupo de renormalización y de cálculo numérico para hacer la ecuación tratable desde un punto de vista computacional.

En el modelado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sería interesante estudiar la adsorción de etano y etileno y otras mezclas olefinas/parafinas utilizando el modelo con diferentes tamaños de poro. La teoría funcional de la densidad, utilizada para describir la adsorción de nitrógeno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se puede usar para predecir otras propiedades de interés, como calores isotéricos de adsorción. A más largo plazo se hace necesario mejorar el modelo microscópico de la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando nuevas técnicas desarrolladas recientemente y que permiten *imitar* las condiciones de fabricación y diseño de este tipo de materiales. Estos novedosos modelos incluyen explícitamente, y de manera relativamente sencilla, la conectividad entre los diferentes poros existentes en los materiales amorfos.

Apéndice A

Ecuación de estado y función de distribución radial del fluido de referencia Lennard-Jones

En este apéndice se detallan las ecuaciones de estado utilizadas en esta memoria para describir el fluido de referencia Lennard-Jones y la función de distribución radial de pares de esferas Lennard-Jones. Debido a la complejidad de ambas ecuaciones no existen expresiones analíticas derivadas teóricamente. Puesto que la exactitud de los resultados obtenidos a través de la *Soft-SAFT* depende fuertemente de la precisión con que se describen estas funciones, se han utilizado correlaciones analíticas ajustadas a resultados exactos de simulación. A continuación se comentan los detalles más importantes de las ecuaciones utilizadas.

Ecuación de estado de Johnson *et al.*

La energía libre de exceso reducida del fluido Lennard-Jones, propuesta originalmente por Johnson *et al.* [86], toma la forma:

$$A_r^* = \frac{A_r}{N\epsilon} = \sum_{i=1}^8 \frac{a_i}{i} (\rho^*)^i + \sum_{i=1}^6 b_i G_i \quad (\text{A.1})$$

donde los coeficientes a_i y b_i , que dependen únicamente de la temperatura (tabla A.1), contienen 32 parámetros lineales. Las funciones G_i se describen en términos de funciones exponenciales dependientes de la densidad y de un parámetro no lineal γ . A partir de la energía libre (A.1) se pueden obtener fácilmente todas las propiedades macroscópicas del sistema en unidades reducidas:

$$P^* = \frac{P\sigma^3}{\epsilon} = \rho^* T^* + \sum_{i=1}^8 a_i \rho^{*(i+1)} + F \sum_{i=1}^6 b_i \rho^{*(2i+1)} \quad (\text{A.2})$$

i	a_i	i	b_i
1	$x_1 T^* + x_2 \sqrt{T^*} + x_3 + x_4/T^* + x_5/T^{*2}$	1	$x_{20}/T^{*2} + x_{21}/T^{*3}$
2	$x_6 T^* + x_7 + x_8/T^* + x_9/T^{*2}$	2	$x_{22}/T^{*2} + x_{23}/T^{*4}$
3	$x_{10} T^* + x_{11} + x_{12}/T^*$	3	$x_{24}/T^{*2} + x_{25}/T^{*3}$
4	x_{13}	4	$x_{26}/T^{*2} + x_{27}/T^{*4}$
5	$x_{14}/T^* + x_{15}/T^{*2}$	5	$x_{28}/T^{*2} + x_{29}/T^{*3}$
6	x_{16}/T^*	6	$x_{30}/T^{*2} + x_{31}/T^{*3} + x_{32}/T^{*4}$
7	$x_{17}/T^* + x_{18}/T^{*2}$		
8	x_{19}/T^{*2}		
i	c_i	i	d_i
1	$x_2 \sqrt{T^*}/2 + x_3 + 2x_4/T^* + 3x_5/T^{*2}$	1	$3x_{20}/T^{*2} + 4x_{21}/T^{*3}$
2	$x_7 + 2x_8/T^* + 3x_9/T^{*2}$	2	$3x_{22}/T^{*2} + 5x_{23}/T^{*4}$
3	$x_{11} + 2x_{12}/T^*$	3	$3x_{24}/T^{*2} + 4x_{25}/T^{*3}$
4	x_{13}	4	$3x_{26}/T^{*2} + 5x_{27}/T^{*4}$
5	$2x_{14}/T^* + 3x_{15}/T^{*2}$	5	$3x_{28}/T^{*2} + 4x_{29}/T^{*3}$
6	$2x_{16}/T^*$	6	$3x_{30}/T^{*2} + 4x_{31}/T^{*3} + 5x_{32}/T^{*4}$
7	$2x_{17}/T^* + 3x_{18}/T^{*2}$		
8	$3x_{19}/T^{*2}$		

Tabla A.1: Coeficientes a_i , b_i , c_i y d_i , dependientes de la temperatura reducida, que definen la energía libre de Helmholtz (ecuación (A.1)) y la ecuación de la energía interna (A.3). Las constantes x_i son parámetros de la ecuación de estado que Johnson *et al.* [86] han tratado como ajustables (ver tabla A.3).

donde $F = \exp(-\gamma\rho^{*2})$, γ es el parámetro no lineal ajustable mencionado anteriormente ($\gamma = 3$) y los coeficientes a_i y b_i son los mismos que aparecen en (A.1). La energía interna residual recudida del sistema se puede escribir como:

$$U_r^* = \frac{U}{N\epsilon} = \sum_{i=1}^8 \frac{c_i \rho^{*i}}{i} + \sum_{i=1}^6 d_i G_i \quad (A.3)$$

donde los coeficientes c_i y d_i , dependientes de la temperatura, se muestran en la tabla A.1 y las funciones G_i dependen de la densidad (tabla A.2).

Por último, es posible determinar la energía libre de exceso de Gibbs reducida, que para el caso de un fluido puro es igual al potencial químico de exceso reducido:

i	G_i
1	$(1 - F)/(2\gamma)$
2	$-(F\rho^{*2} - 2G_1)/(2\gamma)$
3	$-(F\rho^{*4} - 4G_2)/(2\gamma)$
4	$-(F\rho^{*6} - 6G_3)/(2\gamma)$
5	$-(F\rho^{*8} - 8G_4)/(2\gamma)$
6	$-(F\rho^{*10} - 10G_5)/(2\gamma)$

Tabla A.2: Coeficientes G_i dependientes de la densidad reducida para la energía libre de Helmholtz (A.1). La función F se define como $F = e^{-\gamma\rho^{*2}}$ y γ es un parámetro no lineal ajustable. Johnson *et al.* [86] han utilizado $\gamma = 3$.

i	x_i	i	x_i
1	0.8623085097507421	17	6.398607852471505 10 ¹
2	2.9762187658220980	18	1.603993673294834 10 ¹
3	-8.4022301157960380	19	6.805916615864377 10 ¹
4	0.1054136629203555	20	-2.791293578795945 10 ³
5	-0.8564583828174598	21	-6.245128304568454
6	1.5827594701076010	22	-8.116836104958410 10 ³
7	0.7639421948305453	23	1.488735559561229 10 ¹
8	1.7531734143120480	24	-1.059346754655084 10 ⁴
9	2.7982917721903760 10 ³	25	-1.131607632802822 10 ²
10	-4.8394220260857657 10 ⁻²	26	-8.867771540418822 10 ³
11	0.9963265197721935	27	-3.986982844450543 10 ¹
12	-3.6980002912724930 10 ¹	28	-4.689270299917261 10 ³
13	2.0840122994346470 10 ¹	29	2.593535277438717 10 ²
14	8.3054021247172850 10 ¹	30	-2.694523589434903 10 ³
15	-9.5747997152030680 10 ²	31	-7.218487631550215 10 ²
16	-1.4777462292349940 10 ²	32	1.721802063863269 10 ²

Tabla A.3: Nuevos valores de la ecuación de estado modificada de Benedict-Webb -Rubin ajustados a los datos de simulación de Johnson *et al.* [86].

$$G_r^* = \frac{G_r}{N\epsilon} = \mu_r^* = A_r^* + \frac{P^*}{\rho^*} - T^* \quad (\text{A.4})$$

donde A_r^* está dado por (A.1) y P^* por (A.2).

Ecuación de estado de Kolafa y Nezbeda

La energía libre de exceso reducida del fluido de referencia Lennard-Jones propuesta por Kolafa y Nezbeda [87] se expresa de la forma:

$$A^* = \frac{A}{N\epsilon} = A_{HS}^* + \rho^* T^* e^{-\gamma \rho^{*2}} \Delta B_{2,hBH}^* + \sum_i \sum_j C_{ij} T^{*i/2} \rho^{*j} \quad (\text{A.5})$$

donde A_{HS}^* es la energía libre de Helmholtz reducida propuesta por Boublik y Nezbeda [88] para el fluido de esfera dura:

$$A_{HS}^* = T^* \left[\frac{5}{3} \ln(1 - \eta) + \frac{\eta(34 - 33\eta + 4\eta^2)}{6(1 - \eta)^2} \right] \quad (\text{A.6})$$

con η la fracción de empaquetamiento definida de la forma $\eta = (\pi/6)\rho^* d_{hBH}^{*3}$. El diámetro de esfera dura equivalente dependiente de la temperatura reducida, d_{hBH}^* , ha sido obtenido por Kolafa y Nezbeda [87] mediante la teoría de Barker-Henderson [14, 15]:

$$d_{hBH}^* = \sum_i c_i T^{*i/2} + c_{ln} \ln T^* \quad (\text{A.7})$$

donde los valores de los coeficientes c_i y c_{ln} se muestran en la tabla A.4. $\Delta B_{2,hBH}^*$ es el

d_{hBH}		ΔB_2^*	
i	c_i	i	b_i
2	0.011117524	-7	-0.58544978
-1	-0.076383859	-6	0.43102052
0	1.080142248	-5	0.87361369
1	0.000693129	-4	-4.13749995
ln	-0.063920968	-3	2.90616279
		-2	-7.02181962
		0	0.02459877

Tabla A.4: Valores de los coeficientes c_i y b_i correspondientes al diámetro equivalente de esfera dura (ecuación (A.7)) y al segundo coeficiente del virial residual mediante la teoría de Barker-Henderson (ecuación (A.8)).

residuo del segundo coeficiente del virial que se puede expresar en función de la temperatura reducida de la forma:

$$\Delta B_{2,hBH}^* = \sum_i b_i T^{*i/2} \quad (A.8)$$

donde los valores de los coeficientes b_i se muestran en la tabla A.4.

El último término de la ecuación (A.5), que expresa la contribución residual de la teoría de perturbaciones de Kolafa y Nezbeda a la energía libre de Helmholtz del fluido Lennard-Jones, depende de la temperatura en potencias de $T^{*1/2}$ a través de las constantes obtenidas por estos autores y mostradas en la tabla A.5.

Función de distribución radial de pares del fluido Lennard-Jones

Johnson *et al.* [44] han obtenido la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones evaluada a la distancia de contacto, como función de la densidad y temperatura reducidas, $\rho^* = \rho\sigma^3$ y $T^* = k_B T/\epsilon$, en un amplio rango de condiciones termodinámicas ($0.005 \leq \rho^* \leq 1.25$ y $0.7 \leq T^* \leq 6.0$). Para ello han ajustado una forma funcional empírica

i	j	C_{ij}	i	j	C_{ij}	i	j	C_{ij}
0	2	2.01546797	-1	5	93.92740328	-4	2	-13.37031968
0	3	-28.17881636	-1	6	-27.37737354	-4	3	65.38059570
0	4	28.28313847	-2	2	29.34470520	-4	4	-115.09233113
0	5	-10.42402873	-2	3	-112.35356937	-4	5	88.91973082
-1	2	-19.58371655	-2	4	170.64908980	-4	6	-25.62099890
-1	3	75.62340289	-2	5	-123.06669187			
-1	4	-120.70586598	-2	6	34.42288969			

Tabla A.5: Coeficientes del último término de la ecuación (A.5) correspondiente a la energía libre de Helmholtz residual de la teoría de perturbaciones de Kolafa y Nezbeda.

i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}
1	1	0.49304346593882	3	4	107.6370738172600
1	2	2.15283498947450	3	5	-66.6026497357200
1	3	-15.95568232901700	4	1	-7.3633150434385
1	4	24.03599966629400	4	2	51.5535653374530
1	5	-8.64379585139900	4	3	-40.5193692560980
2	1	-0.47031983115362	4	4	-38.7966926472180
2	2	1.14716474873760	4	5	44.6051391983780
2	3	37.88982802421100	5	1	2.9043607296043
2	4	-84.66712149117900	5	2	-24.4788128692910
2	5	39.64391410841100	5	3	31.5001867650400
3	1	5.03254862436200	5	4	-5.3368920371407
3	2	-25.91539922641900	5	5	-9.5183440180133
3	3	-18.86225131009000			

Tabla A.6: Constantes a_{ij} (ecuación A.9) para la función de distribución radial de un fluido Lennard-Jones evaluada a la distancia $r = \sigma$.

a resultados de simulación del fluido Lennard-Jones. El resultado final es una expresión analítica para $g_{LJ}(\sigma)$ de la forma:

$$g^{LJ}(\sigma) = 1 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 a_{ij} (\rho^*)^i (T^*)^{1-j} \quad (\text{A.9})$$

donde los valores de las constantes a_{ij} , obtenidos a partir del ajuste, se muestran en la tabla A.6. La ecuación (A.9) es capaz de reproducir los datos de $g_{LJ}(\sigma)$ obtenidos en simulación con una desviación absoluta promedio del orden del 0.4%.

Integral de asociación para fluidos Lennard-Jones asociantes

Al utilizar la ecuación de estado *Soft-SAFT* para describir sustancias asociantes es preciso conocer la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones en un determinado rango de distancias, y como función de la temperatura y densidad reducidas, para así poder evaluar la integral de asociación (ver ecuaciones (2.21) y (2.23)). En este trabajo, tal y como se ha explicado en el capítulo 2, se ha utilizado la expresión de Müller y Gubbins [83] de la integral de asociación para evaluar las propiedades termodinámicas de sustancias asociantes:

$$I = \frac{1}{3.84} \int_{0.6}^{1.0} g^{LJ}(r^*) (r^* - 0.4) (1 - r^*)^2 r^* dr^* \quad (\text{A.10})$$

donde $r^* = r/\sigma$ es la distancia reducida en unidades del fluido Lennard-Jones. Müller y Gubbins [83] han evaluado numéricamente la ecuación (A.10) utilizando valores tabulados muy precisos de la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones obtenidos mediante dinámica molecular [83]. Müller y Gubbins han propuesto una forma funcional para la integral de asociación, dependiente de la temperatura y densidad reducidas, y la

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>
0	0	-0.03915191	2	3	-0.42981590
0	1	0.08450471	2	4	0.02798384
0	2	0.06889053	3	0	-0.79573120
0	3	-0.01034279	3	1	0.71873300
0	4	0.57286620 10 ⁻³	3	2	-0.96788040
1	0	-0.59150180	3	3	0.24316750
1	1	0.98381410	3	4	-0.01644710
1	2	-0.48622790	4	0	-0.93995770
1	3	0.10297080	4	1	2.31405400
1	4	-0.69191540 10 ⁻²	4	2	-0.48770450
2	0	1.90836800	4	3	0.03932058
2	1	-3.41572100	4	4	-0.16008500 10 ⁻²
2	2	2.12405200			

Tabla A.7: Constantes a_{ij} para la integral de asociación definida en la ecuación (A.11).

han ajustado a los datos de simulación:

$$I = \frac{1}{3.84 \cdot 10^4} \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^4 a_{ij} (\rho^*)^i (T^*)^j \quad (\text{A.11})$$

donde los valores de las constantes a_{ij} se muestran en la tabla A.7. Los datos de simulación utilizados cubren un amplio rango de condiciones termodinámicas ($0 \leq \rho^* \leq 1.25$ y $0.7 \leq T^* \leq 6.0$). Müller y Gubbins han comprobado que la función dada por la ecuación (A.11) se puede extrapolar más allá del rango definido debido a la suavidad en su comportamiento. La ecuación (A.11) es capaz de reproducir los datos de simulación del fluido Lennard-Jones con una desviación media absoluta del 0.4%.

Apéndice B

Ecuaciones de equilibrio de fases en mezclas

En este apéndice se encuentran todas las ecuaciones termodinámicas que se han utilizado para la obtención del equilibrio de fases. Puesto que estas ecuaciones se pueden encontrar en cualquier texto de termodinámica (ver por ejemplo Callen [270]), únicamente se comentan las peculiaridades aplicadas a la ecuación de estado *Soft-SAFT*.

Se han utilizado las ecuaciones de la termodinámica para determinar propiedades de fases de compuestos puros y mezclas binarias y ternarias. A continuación se detallan los casos particulares dependiendo del número de componentes del sistema.

Dado que la *Soft-SAFT* está escrita mediante una ecuación de estado fundamental que expresa el potencial termodinámico energía libre de Helmholtz en función de las variables naturales del sistema, número de moléculas, N , volumen del sistema, V , y temperatura, T , es posible obtener todas las propiedades termodinámicas del sistema a partir de la forma funcional $A = A(N, V, T)$. De este modo, utilizando las relaciones convencionales de la termodinámica clásica, se pueden expresar la presión y el potencial químico de un sistema puro en función de las derivadas de A respecto a V y N respectivamente:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{TN} \quad (\text{B.1})$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{TV} \quad (\text{B.2})$$

En el caso de un sistema multicomponente, las ecuaciones correspondientes toman la forma:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{TN_j} \quad (\text{B.3})$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{TVN_{j \neq i}} \quad (\text{B.4})$$

donde $N_{j \neq i}$ indica que se mantienen constantes el número de moléculas de los componentes j no iguales al i .

En los dos casos (componentes puros y mezclas) es posible, dada la forma funcional de A , expresar la presión y el potencial químico en función de la temperatura, la densidad y las composiciones del sistema:

$$P = P(\rho, T, x_j) \quad (\text{B.5})$$

$$\mu_i = \mu_i(\rho, T, x_j) \quad (\text{B.6})$$

donde $i = 1, \dots, N$ denota los diferentes componentes y x_j son las fracciones molares de los componentes $j = 1, \dots, N$.

Todas las ecuaciones utilizadas para obtener los diagramas de fases de los sistemas estudiados se presentan a continuación. Las ecuaciones se han tratado utilizando un paquete matemático denominado MINPACK para resolver sistemas de ecuaciones no lineales mediante el método de Marquardt-Levenberg [185]. Para conseguir la mayor estabilidad posible en la solución de las ecuaciones se ha optado en todos los casos por obtener las ecuaciones de forma analítica, sin ningún tipo de aproximación, de modo que únicamente se ha recurrido a métodos numéricos para calcular la solución final de equilibrio.

Compuestos puros

En un sistema puro el interés se centra en el equilibrio líquido-vapor y en su punto crítico asociado. El punto crítico de un componente puro viene determinado por las siguientes ecuaciones:

$$P = P(\rho, T) \quad (\text{B.7})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{TN} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{TN} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Las ecuaciones (B.7)-(B.9) definen unívocamente un único punto del diagrama de fases, el punto crítico (ρ_c, T_c, P_c) .

El equilibrio líquido-vapor de un sistema puro se define a través de las ecuaciones termodinámicas:

$$P(\rho^l, T) = P(\rho^g, T) \quad (\text{B.10})$$

$$\mu(\rho^l, T) = \mu(\rho^g, T) \quad (\text{B.11})$$

La regla de las fases permite fijar una variable termodinámica al estudiar un sistema monocomponente con dos fases en equilibrio [270]. Si se fija T en (B.10) y (B.11) se pueden obtener las densidades de coexistencia ρ^l y ρ^g a esas condiciones. La curva de coexistencia completa se obtiene resolviendo las ecuaciones anteriores en todo el rango de temperaturas, desde el punto triple hasta el punto crítico del sistema puro.

Mezclas binarias

En sistemas con dos componentes aumenta la riqueza de comportamientos observados en el sistema que van desde el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido a la coexistencia de tres fases (líquido-líquido-gas) y las líneas críticas. También es posible encontrar estados termodinámicos especiales, como los azeótropos, en los que la composición de los componentes de la mezcla es idéntica en las dos fases.

Dada la forma funcional de la ecuación de estado *Soft-SAFT*, el equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido viene dado por:

$$P(\rho^l, T, x) = P(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.12})$$

$$\mu_1(\rho^l, T, x) = \mu_1(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.13})$$

$$\mu_2(\rho^l, T, x) = \mu_2(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.14})$$

donde ρ^l , ρ^g , x e y son las densidades y las fracciones molares del líquido y del vapor respectivamente. La regla de las fases permite fijar dos condiciones termodinámicas en este tipo de comportamiento [270]. Si se fijan T y x es posible resolver las ecuaciones (B.12)-(B.14) y obtener los valores de equilibrio ρ^l , ρ^g e y . Para calcular el diagrama en todo el rango de composiciones basta fijar T e ir resolviendo las ecuaciones anteriores para todos los valores de x .

La línea líquido-líquido-gas de una mezcla binaria viene determinada por las ecuaciones siguientes:

$$P(\rho^{l1}, T, x^{l1}) = P(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.15})$$

$$P(\rho^{l2}, T, x^{l2}) = P(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.16})$$

$$\mu_1(\rho^{l1}, T, x^{l1}) = \mu_1(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.17})$$

$$\mu_1(\rho^{l_2}, T, x^{l_2}) = \mu_1(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.18})$$

$$\mu_2(\rho^{l_1}, T, x^{l_1}) = \mu_2(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.19})$$

$$\mu_2(\rho^{l_2}, T, x^{l_2}) = \mu_2(\rho^g, T, y) \quad (\text{B.20})$$

donde ρ^{l_1} , ρ^{l_2} , ρ^g , x^{l_1} , x^{l_2} e y son las densidades y fracciones molares de equilibrio de las fases líquido 1, líquido 2 y gas respectivamente. Las ecuaciones (B.15)-(B.20) tienen una única solución al fijar T . De este modo se pueden obtener las propiedades de coexistencia de las tres fases en equilibrio termodinámico a la temperatura T .

Un azeótropo es un punto del diagrama de fases en el que coexisten dos fases (líquido y vapor), y además la composición de la mezcla en ambas fases es idéntica. Por lo tanto se pueden utilizar las ecuaciones (B.12)-(B.14) junto con la condición $x = y$ para determinar sus coordenadas termodinámicas a una determinada temperatura:

$$P(\rho^l, T, x) = P(\rho^g, T, x) \quad (\text{B.21})$$

$$\mu_1(\rho^l, T, x) = \mu_1(\rho^g, T, x) \quad (\text{B.22})$$

$$\mu_2(\rho^l, T, x) = \mu_2(\rho^g, T, x) \quad (\text{B.23})$$

De esto modo, una vez fijada T , las ecuaciones (B.21)-(B.23) tienen una única solución, ρ^l , ρ^g y x que determina el azeótropo a la temperatura T . La línea azeotrópica completa se obtiene al resolver las ecuaciones anteriores en todo el rango de temperaturas T donde se extiende la región.

A diferencia de los que ocurre con los compuestos puros, en mezclas binarias los puntos críticos definen líneas de estados en el espacio tridimensional termodinámico. Las ecuaciones de las líneas críticas se expresan a través de las derivadas con respecto a la composición de la energía libre de Gibbs de la mezcla:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{PT} = 0 \quad (\text{B.24})$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} \right)_{PT} = 0 \quad (\text{B.25})$$

Las ecuaciones anteriores se pueden expresar de forma más conveniente para su uso en aplicaciones de la *Soft-SAFT* en función de las derivadas de la energía libre de Helmholtz

$$A_{2V} A_{2x} - A_{V,x}^2 = 0 \quad (\text{B.26})$$

$$A_{3V} \left(\frac{A_{Vx}}{A_{2V}} \right)^3 - 3A_{2Vx} \left(\frac{A_{Vx}}{A_{2V}} \right)^2 + 3A_{V2x} \left(\frac{A_{Vx}}{A_{2V}} \right) - A_{3x} = 0 \quad (\text{B.27})$$

donde se ha utilizado la nomenclatura de Rowlinson para las derivadas parciales respecto a la energía libre de Helmholtz [72] $A_{nVm} = (\partial^{n+m} A / \partial V^n x^m)_T$.

Mezclas ternarias

En este trabajo únicamente se ha obtenido el equilibrio líquido-vapor de mezclas ternarias de n-alcanos. Las ecuaciones utilizadas para su descripción son las siguientes:

$$P(\rho^l, T, x_1, x_2) = P_0 \quad (\text{B.28})$$

$$P(\rho^g, T, y_1, y_2) = P_0 \quad (\text{B.29})$$

$$\mu_1(\rho^l, T, x_1, x_2) = \mu_1(\rho^g, T, y_1, y_2) \quad (\text{B.30})$$

$$\mu_2(\rho^l, T, x_1, x_2) = \mu_2(\rho^g, T, y_1, y_2) \quad (\text{B.31})$$

$$\mu_3(\rho^l, T, x_1, x_2) = \mu_3(\rho^g, T, y_1, y_2) \quad (\text{B.32})$$

donde P_0 es la presión a la que se calcula el equilibrio de fases. Para sistemas con tres componentes y dos fases en equilibrio, la regla de fases permite fijar tres variables termodinámicas. Para resolver las ecuaciones anteriores se han fijado la presión P_0 , la temperatura y una de las composiciones. De este modo se pueden obtener los valores de equilibrio de ρ^l , ρ^g , x_1 , x_2 , y_1 e y_2 , es decir, las densidades y las composiciones en las fases líquida y vapor respectivamente.

Bibliografía

- [1] J. D. van der Waals, *Tesis doctoral*, Leiden (1873).
- [2] O. Redlich y J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949).
- [3] G. Soave, *Fluid Phase Equilib.*, **82**, 345 (1949).
- [4] L. Riedel, *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 83, 259, 679 (1954); *Chem. Ing. Tech.*, **27**, 209, 475 (1955); *Chem. Ing. Tech.*, **28**, 557 (1956).
- [5] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3427 (1955); K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **36**, 425 (1962).
- [6] D. Peng y D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**, 59 (1976).
- [7] J. P. Hansen y I. R. MacDownald, *Theory of Simple Liquids*, ed.: Academic Press, London (1990).
- [8] N. F. Carnahan y K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
- [9] S. Beret y J. M. Prausnitz, *AICHE J.*, **21**, 1123 (1975).
- [10] M. D. Donohue y J. M. Prausnitz, *AICHE J.*, **24**, 549 (1978).
- [11] P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
- [12] I. Prigogine, *The molecular theory of solutions*, ed.: North Holland, Amsterdam (1957).
- [13] B. J. Alder, D. A. Young y M. A. Mark, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3013 (1972).
- [14] J. A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856 (1967).
- [15] J. A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714 (1967).
- [16] C. Kim, P. Vimakhand, M. D. Donohue y S. I. Sandler, *AICHE J.*, **32**, 1726 (1986).
- [17] K. H. Lee, M. Lombardo y S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.*, **4**, 171 (1985).

- [18] S. I. Sandler, *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, ed.: Marcel Dekker Inc. (1994).
- [19] F. J. Blas, *Trabajo de investigación*, Tarragona (1997).
- [20] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **52**, 31 (1990).
- [21] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709 (1990).
- [22] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **35**, 19 (1984).
- [23] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **35**, 35 (1984).
- [24] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **42**, 459 (1986).
- [25] M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.*, **42**, 477 (1986).
- [26] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2929 (1986).
- [27] M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7323 (1987).
- [28] G. Jackson, W. G. Chapman y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **65**, 1 (1988).
- [29] W. G. Chapman, G. Jackson y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **65**, 1057 (1988).
- [30] G. Jackson y K. E. Gubbins, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1021 (1989).
- [31] A. L. Archer y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **73**, 881 (1991).
- [32] M. D. Amos y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **74**, 191 (1991).
- [33] M. D. Amos y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4604 (1992).
- [34] Y.-H. Fu y S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1897 (1995).
- [35] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson y A. N. Burgess, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4168 (1997).
- [36] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas y J. Jackson, *Mol. Phys.*, **93**, 241 (1998).
- [37] S. Phan, E. Kierlik y Rosinberg, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5326 (1993).
- [38] E. A. Müller y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **80**, 957 (1993).
- [39] W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **93**, 4299 (1990).
- [40] J. K. Johnson y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **77**, 1033 (1992).
- [41] J. M. Walsh y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **80**, 65 (1993).

- [42] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *Mol. Phys.*, **80**, 161 (1993).
- [43] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *Mol. Phys.*, **79**, 291 (1993).
- [44] J. K. Johnson, E. A. Müller y K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6413 (1994).
- [45] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *AIChE J.*, **40**, 878 (1994).
- [46] E. A. Müller, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **83**, 1209 (1994).
- [47] E. A. Müller, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *J. Int. Thermophys.*, **16**, 705 (1995).
- [48] F. J. Blas y L. F. Vega, *Mol. Phys.*, **92**, 135 (1997).
- [49] T. Kraska y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4727 (1996).
- [50] T. Kraska y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4738 (1996).
- [51] M. Banaszak, Y. C. Chiew y M. Radosz, *Phys. Rev. E*, **48**, 3760 (1993).
- [52] F. W. Tavares, J. Chang y S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilib.*, **140**, 129 (1997).
- [53] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6633 (1994).
- [54] J. Chang y S. I. Sandler, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2777 (1994).
- [55] R. J. Sadus, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12363 (1995).
- [56] F. W. Tavares, J. Chang y S. I. Sandler, *Mol. Phys.*, **86**, 1451 (1995).
- [57] J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1729 (1996).
- [58] F. J. Blas, O. R. Contreras, A. D. Mackie y L. F. Vega, *J. Chem. Phys.*, enviado para su publicación (1999).
- [59] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6880 (1994).
- [60] R. P. Sear y G. Jackson, *Phys. Rev. E*, **50**, 386 (1994).
- [61] R. P. Sear y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **87**, 517 (1996).
- [62] D. Ghonasgi y W. G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2585 (1995).
- [63] R. P. Sear y G. Jackson, *Mol. Phys.*, **82**, 1033 (1994).
- [64] R. P. Sear y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1113 (1996).
- [65] L. F. Vega y F. J. Blas, *J. Chem. Phys.*, enviado para su publicación (1999).
- [66] S. H. Huang y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284 (1990).
- [67] S. H. Huang y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994 (1991).

- [68] J. M. Walsh, H. J. R. Guedes y K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10995 (1992).
- [69] M.-L. Yu y Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilib.*, **94**, 149 (1994); C.-S. Wu y Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 103 (1994); S. H. Huang y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **70**, 33 (1991); C. J. Gregg y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **86**, 211 (1993); I. G. Economou, C. J. Gregg y M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2620 (1992); C. J. Gregg, F. P. Stein, S. J. Chen y M. S. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1442 (1993); B. M. Hasch, E. J. Maurer, L. F. Ansanelli y M. A. McHugh, *J. Chem. Thermo.*, **26**, 625 (1994); S. W. Campbell, *Fluid Phase Equilib.*, **102**, 61 (1994); P. J. Smits, I. G. Economou, C. J. Peters y J. D. Arons, *J. Phys. Chem.*, **98**, 12080 (1994); H. S. Byun, B. M. Hasch y M. A. McHugh, *Fluid Phase Equilib.*, **115**, 179 (1996).
- [70] S.-J. Chen, I. G. Economou y M. Radosz, *Macromolecules*, **25**, 4987 (1992); C. J. Gregg, S. J. Chen, F. P. Stein y M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.*, **83**, 375 (1993);
- [71] G. Jackson, *Mol. Phys.*, **72**, 1365 (1991).
- [72] J. S. Rowlinson y F. L. Swinton, *Liquids and liquid mixtures*, ed.: Butterworth, London (1982).
- [73] R. L. Scott y P. H. van Konynenburg, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 87 (1970).
- [74] P. H. van Konynenburg y R. L. Scott, *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **298**, 495 (1980).
- [75] D. G. Green y G. Jackson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1395 (1992).
- [76] D. G. Green y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8672 (1992).
- [77] A. Galindo, P. J. Whitehead, G. Jackson y A. N. Burgess, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6781 (1996).
- [78] A. Galindo, P. J. Whitehead, G. Jackson y A. N. Burgess, *J. Phys. Chem.*, **101**, 2082 (1997).
- [79] A. Galindo, A. Gil-Villegas, P. J. Whitehead y G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7632 (1998).
- [80] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 1511 (1998).
- [81] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4183 (1998).
- [82] C. McCabe, A. Galindo, A. Gil-Villegas y G. Jackson, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8060 (1998).
- [83] E. A. Müller y K. E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3662 (1995).
- [84] F. J. Blas y L. F. Vega, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 660 (1998).

- [85] F. J. Blas y L. F. Vega, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1 (1998).
- [86] J. K. Johnson, J. A. Zollweg y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **78**, 591 (1993).
- [87] J. Kolafa e I. Nezbeda, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 1 (1994).
- [88] T. Boublík e I. Nezbeda, *Colln. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 2301 (1986).
- [89] V. I. Harismiadis, N. K. Koutras, D. P. Tassios y A. Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilib.*, **65**, 1 (1991).
- [90] A. M. Georgoulali, I. V. Ntouros, A. Z. Panagiotopoulos y D. P. Tassios, *Fluid Phase Equilib.*, **100**, 153 (1994).
- [91] A. Z. Panagiotopoulos, *Molec. Simul.*, **9**, 1 (1992).
- [92] P. C. Tsang, O. N. White, B. Y. Perigard, L. F. Vega y A. Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilib.*, **107**, 31 (1995).
- [93] G. Stell y Y. Zhou, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3618 (1989).
- [94] Y. Zhou y G. Stell, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1504 (1992).
- [95] Y. Zhou y G. Stell, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1507 (1992).
- [96] T. Boublík, *J. Chem. Phys.*, **53**, 471 (1970).
- [97] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling y T. W. Leland, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523 (1971).
- [98] P. Attard y G. Stell, *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 128 (1992).
- [99] P. Attard, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3072 (1989).
- [100] E. A. Müller y K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **80**, 65 (1993).
- [101] P. L. T. Brian, capítulo 1, *Staged Cascades in Chemical Processing*, ed.: Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New York (1972).
- [102] H. Järvelin y J. R. Fair, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2201 (1993).
- [103] R. B. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2208 (1993).
- [104] T. K. Ghosh, H.-D. Lin y A. L. Hines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2390 (1993).
- [105] D. R. Laurance y G. W. Swift, *J. Chem. Data*, **17**, 333 (1972).
- [106] T. S. Barron, J. A. Heist, K. M. Hunt y P. J. Wrobel, *Industrial Application of Freeze Technology. Final Report to Electric Power Research Institute*, **EM-5232** (1987).
- [107] J. L. Humphrey, A. F. Seibert y R. A. Koort, *Separation Technologies. Advances and Priorities. U.S. Department of Energy Report*, **12920-1** (1991)

- [108] J. R. Fair, capítulo 5, *Handbook of Separation Process Technology*, ed.: R. W. Rousseau, John Wiley & Sons, New York (1987).
- [109] Sección 15 en *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, ed.: R. H. Perry y D. W. Green, McGraw-Hill, New York (1984).
- [110] R. E. Treybal, parte 3, *Mass-Transfer Operations*, ed.: McGraw-Hill, New York (1980).
- [111] T. Matsuura, capítulo 1, *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, ed.: CRC Press, Boca Raton, Florida (1994).
- [112] E. R. Guilliland, H. L. Bliss y C. E. Kip, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2088 (1941).
- [113] R. B. Long, capítulo 1, pág. 35, *Developments in Separation Science*, ed.: N. N. Li, CRC Press, Cleveland (1972).
- [114] H. Hirai, S. Hara y M. Komiyama, *Angew. Makromol. Chem.*, **130**, 207 (1985).
- [115] W. S. Ho, G. Doyle, D. W. Savage y R. L. Pruett, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 334 (1998).
- [116] G. E. Keller, A. E. Marcinovsky, S. K. Verma y K. D. Williamson, pág. 59, *Separation and Purification Technology*, ed.: N. N. Li y J. M. Calo, Marcel Dekker, New York (1992).
- [117] G. C. Blytas, capítulo 2, *Separation and Purification Technology*, ed.: N. N. Li y J. M. Calo, Marcel Dekker, New York (1992).
- [118] F. A. Cotton y G. Wilkinson, capítulos 25 y 28, *Advanced Inorganic Chemistry*, ed.: Interscience, New York (1966).
- [119] C. J. King, capítulo 15, *Handbook of Separation Process Technology*, ed.: R. W. Rousseau, Wiley, New York (1987).
- [120] H. W. Quinn, volumen 4, pág. 133, *Progress in Separation and Purification*, ed.: E. S. Perry, Interscience, New York (1971).
- [121] E. R. Guilliland, *U.S. Patent*, **2,369,559** (1945).
- [122] Y.-C. Xie y Y.-Q. Tang, *Adv. Cat.*, **37**, 1 (1990).
- [123] R. Kumar, W. C. Kratz, D. E. Guro y T. C. Golden, *Contribution presented at the Int. Symp. on Separation Technology*, University of Antwerp, Belgium (1993).
- [124] R. T. Yang y E. S. Kikkinides, *AIChE J.*, **41**, 509 (1995).
- [125] R. T. Yang y R. Foldes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1006 (1996).

- [126] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewski, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [127] R. W. Cranston y F. A. Inkley, *Adv. Catal.*, **9**, 143 (1957).
- [128] S. Brunauer, R. S. Mikhail y E. E. Boder, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451 (1967).
- [129] R. Evans y U. Marini Bettolo Marconi, *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 415 (1985).
- [130] J. P. R. B. Walton y N. Quirke, *emphMol. Simul.*, **2**, 361 (1989).
- [131] R. C. Bansal, J. Donnet y F. Stoeckli, capítulos 2 y 3, *Active Carbon*, ed.: Marcel Dekker, New York (1988).
- [132] D. H. Everett y J. C. Powl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 619 (1976).
- [133] H. Kuwabara, S. Takaomi y K. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1915 (1991).
- [134] S. J. Gregg y K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ed.: Academic Press, New York (1982).
- [135] S. Davies y K. J. Packer, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3163 (1990).
- [136] S. Davies, M. Z. Kalam, K. J. Packer y F. O. J. Zebaya, *J. Appl. Phys.*, **67**, 3171 (1990).
- [137] M. E. Davies, C. Saldarraga, C. Montes, J. Garces y C. Crowder, *Zeolites*, **8**, 362 (1988).
- [138] J. D. F. Ramsay y B. O. Booth, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **79**, 173 (1983).
- [139] J. D. F. Ramsay, S. W. Swanton, J. Bunce, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3919 (1990).
- [140] N. A. Seaton, J. R. P. B. Walton y N. Quirke, *Carbon*, **27**, 853 (1989).
- [141] C. A. Jessop, S. M. Riddiford, N. A. Seaton, J. R. P. B. Walton y N. Quirke, páginas 123-132, *Characterization of Porous Solids II*, ed.: F. Rodríguez-Reinoso, Elsevier Science, Amsterdam (1991).
- [142] C. Lastoskie, K. E. Gubbins y N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- [143] C. Lastoskie, K. E. Gubbins y N. Quirke, *emphLangmuir*, **9**, 2693 (1993).
- [144] C. Lastoskie, N. Quirke y K. E. Gubbins, páginas 745-775, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, ed.: W. Rudzinski, W. A. Steele y G. Zgrablick, Elsevier Science, Amsterdam (1997).
- [145] H. Pan, J. A. Ritter y P. B. Balbuena, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1159 (1998).

- [146] N. N. Bogoliubov, *J. Phys. URSS*, **10**, 256 (1946).
- [147] T. Morita y K. Hiroike, *Prog. Theor. Phys. Osaka*, **25**, 537 (1961).
- [148] C. de Dominicis, *J. Math. Phys.*, **3**, 983 (1962).
- [149] F. H. Stillinger y F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1 (1962).
- [150] J. L. Lebowitz y J. K. Percus, *J. Math. Phys.*, **4**, 116 (1963).
- [151] J. K. Percus, pág. II 33, *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, ed.: H. L. Frisch y J. L. Lebowitz, W. A. Benjamin, New York (1964).
- [152] G. Stell, pág. II 171, *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, ed.: H. L. Frisch y J. L. Lebowitz, W. A. Benjamin, New York (1964).
- [153] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [154] J. D. Weeks, D. Chandler y H. L. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971).
- [155] B. Q. Lu, R. Evans y M. M. Telo da Gamma, *Mol. Phys.*, **55**, 1319 (1985).
- [156] R. Evans, capítulo 5, *Inhomogeneous Fluids*, ed.: D. Henderson, Dekker, New York (1992).
- [157] P. Tarazona, *Mol. Phys.*, **52**, 81 (1984).
- [158] P. Tarazona y R. Evans, *Mol. Phys.*, **52**, 947 (1984).
- [159] P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, **31**, 2672 (1985).
- [160] P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi y R. Evans, *Mol. Phys.*, **60**, 573 (1987).
- [161] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 980 (1989).
- [162] E. Kierlik y M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A*, **42**, 3382 (1990).
- [163] E. Kierlik y M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A*, **44**, 5025 (1991).
- [164] J. Percus, *J. Stat. Phys.*, **1988**, 52, 1157.
- [165] Reiss, H.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 369.
- [166] Helfand, E.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 1037.
- [167] Wertheim, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, 10, 321.
- [168] Thiele, E. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 474.
- [169] Lebowitz, J. L. *Phys. Rev.* **1964**, 133, 895.

- [170] S. Nordholm, M. Johnson y B. C. Freasier, *Aust. J. chem.*, **33**, 2139 (1980); T. F. Meister y D. M. Kroll, *Phys. Rev. A*, **31**, 4055 (1985); W. A. Curtin y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **32**, 2090 (1985); A. R. Denton y N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **39**, 4701 (1989); véanse también las referencias [156–160] del presente trabajo.
- [171] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From algorithms to applications*, ed.: Academic Press, London (1996).
- [172] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, ed.: Clarendon Press, Oxford (1987).
- [173] D. Nicholson y N. G. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, ed.: Academic, New York (1982).
- [174] N. Metropolis y S. Ulam, *J. Am. Stat. Ass.*, **44**, 335 (1949).
- [175] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [176] J. von Neumann, *US Nat. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.*, **12**, 36 (1951).
- [177] J. von Neumann y S. Ulam, *Bull. Am. Math. Soc.*, **51**, 660 (1945).
- [178] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, **61**, 813 (1987).
- [179] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Simul.*, **9**, 1, (1992).
- [180] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, ed.: Cornell University Press, Ithaca, New York (1971).
- [181] G. S. Dubey, S. F. O'Shea y P. A. Monson, *Mol. Phys.*, **80**, 997 (1993).
- [182] F. A. Escobedo y J. J. de Pablo, *Mol. Phys.*, **87**, 347 (1996).
- [183] Y.-J. Sheng, A. Z. Panagiotopoulos, S. K. Kumar y I. Szleifer, *Macromolecules*, **27**, 400 (1994).
- [184] R. B. Gupta y K. P. Johnston, *Fluid Phase Equilib.*, **99**, 135 (1994).
- [185] W. H. Press, S. A. Teulolsky, W. T. Vetterling y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, ed.: Cambridge University Press, Cambridge, U. K. (1986).
- [186] B. D. Smith y R. Srivastava, *Physical Science Data: Thermodynamic data for pure compounds, part A: Hydrocarbons and Ketones*, volumen 25, ed.: Elsevier, New York (1986).
- [187] B. D. Smith y R. Srivastava, *Physical Science Data: Thermodynamic data for pure compounds, part A: Halogenated hydrocarbons and alcohols*, volumen 25, ed.: Elsevier, New York (1986).

- [188] I. Wichterle y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 4 (1972).
- [189] I. Wichterle y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 13 (1972).
- [190] D. E. Matschke y G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 232 (1962).
- [191] W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 459 (1938).
- [192] W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 590 (1941).
- [193] I. Wichterle y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 13 (1972).
- [194] A. Yethiraj y C. K. Hall, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3943 (1991).
- [195] L. G. MacDowell y C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **109**, XXXX (1998).
- [196] J. S. Rowlinson y P. I. Freeman, *Pure Appl. Chem.*, **2**, 329 (1961).
- [197] A. J. Davenport y J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 78 (1963).
- [198] A. J. Davenport y J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 322 (1966).
- [199] P. K. Frolich, E. J. Tauch, J. J. Hogan y A. A. Peer, *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 548 (1931).
- [200] B. H. Sage, D. C. Webster y W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1045 (1936).
- [201] E. H. Boomer y C. A. Johnson, *Can. J. Research*, **16B**, 396 (1938).
- [202] E. P. Schooch, A. E. Hoffmann y F. D. Mayfield, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 2529 (1941).
- [203] J. Shim y J. P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 3 (1962).
- [204] R. S. Poston y J. J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 362 (1966).
- [205] R. J. J. Cheng, P. S. Chappellear y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 213 (1976).
- [206] Y.-N. Lin, R. J. J. Cheng, P. S. Chappellear y R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 402 (1977).
- [207] C. P. Hicks y C. L. Young, *Chem. Rev.*, **79**, 115 (1975).
- [208] P. Kohnstamm, volumen 10, pág. 223, *Handbuch der Physik*, ed.: H. Geiger y K. Scheel, Springer, Berlin (1926).
- [209] G. S. Radyshevskaya, N. I. Nikurashina y R. V. Mertslin, *Zh. Khim.*, **32** (1962) [*J. Gen. Chem. USSR*, **32**, 673 (1962)].
- [210] I. R. Krichevskii, G. D. Efremova, R. O. Pryanikova y A. V. Serebryakova, *Zh. Fiz. Khim.*, **37** (1963) [*Russ. J. Phys. Chem.*, **37**, 1046 (1963)].

- [211] B. Widom y G. Sundar, *Fluid Phase Equilib.*, **30**, 1 (1986).
- [212] J. L. Creek, C. M. Knobler y R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **67**, 366 (1977).
- [213] J. L. Creek, C. M. Knobler y R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3489 (1981).
- [214] E. Fernandez-Fassnacht, A. G. Williamson, A. Sivaraman, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4133 (1987).
- [215] J. Specovius, M. A. Leiva, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2313 (1981).
- [216] M. C. Goh, J. Specovius, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4120 (1987).
- [217] M. C. Goh, R. L. Scott y C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2281 (1988).
- [218] R. Koningsvel y A. J. Staverman, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **220**, 31 (1967).
- [219] R. Koningsvel, L. A. Kleintjens y A. R. Shultz, *J. Polym. Sci. Part A2*, **8**, 1261 (1970).
- [220] Y. Einaga, Y. Nakamura y H. Fujita, *Macromolecules*, **20**, 1083 (1987).
- [221] T. Dobashi y M. Nakata, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5775 (1986).
- [222] G. Sundar y B. Widom, *Fluid Phase Equilib.*, **40**, 289 (1988).
- [223] H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
- [224] R. B. Griffiths, *J. Chem. Phys.*, **60**, 195 (1974).
- [225] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4106 (1987).
- [226] D. Broseta y L. Leibler, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6652 (1989).
- [227] D. Broseta, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1897 (1989).
- [228] I. Szleifer y G. Ten Brinke, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6343 (1996).
- [229] I. Szleifer, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6940 (1990).
- [230] E. Brunner, *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, 335 (1990).
- [231] C. Tsonopoulos y G. M. Wilson, *AIChE J.*, **29**, 990 (1983).
- [232] J. L. Heideman y C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, **31**, 376 (1985).
- [233] C. Tsonopoulos y J. L. Heideman, *Fluid Phase Equilib.*, **29**, 391 (1986).
- [234] S. Michel, H. H. Hooper y J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.*, **45**, 173 (1989).

- [235] I. G. Economou y M. D. Donohue, *AIChE J.*, **37**, 1875 (1991).
- [236] I. G. Economou y M. D. Donohue, *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 518 (1996).
- [237] I. G. Economou y C. Tsonopoulos, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 511 (1997).
- [238] *Handbook of Chemistry and Physics*, edición 60, ed.: CRC Press, Boca Raton (1981).
- [239] *DECHEMA Chemistry Data Series: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, ed.: DECHEMA, Frankfurt (1971).
- [240] I. G. Economou, *Comunicación privada* (1998).
- [241] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, ed.: Butterworths, Boston (1986).
- [242] F. J. Blas, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *Fluid Phase Equilib.*, **150-151**, 117 (1998).
- [243] F. J. Blas y L. F. Vega, American Institute of Chemical Engineering (1998).
- [244] T. J. Bandosz, F. J. Blas, K. E. Gubbins, C. L. McCullum, S. C. McGrother, S. L. Sowers y L. F. Vega, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Volumen **497**, Materials Research Society, Warrendale (1998).
- [245] W. L. Jorgensen, J. D. Madura y C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984).
- [246] B. G. Gates, *Catalytic Chemistry*, ed.: John Wiley and Sons, Inc., New York (1982).
- [247] K. Tanabe, M. Nisovo, Y. Ono y H. Hattoni, *New Solid, Acids and Bases*, ed.: Elsevier, Amsterdam (1989).
- [248] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, ed.: John Wiley and Sons, Inc., New York (1986).
- [249] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, ed.: Elsevier, Amsterdam (1990).
- [250] D. B. Lippens, *Ph. D. Thesis*, Technische Hogeschool, Delft, The Netherlands (1961).
- [251] J. B. Peri, *J. Chem. Phys.*, **69**, 211 (1965).
- [252] J. B. Peri, *J. Chem. Phys.*, **69**, 220 (1965).
- [253] J. B. Peri, *J. Chem. Phys.*, **69**, 231 (1965).
- [254] H. Knozinger y P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978).
- [255] L. J. Alvarez, M. J. Sanz Capitan y J. A. Odriozola, *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 463 (1992).

- [256] L. J. Alvarez, M. J. Sanz Capitan, M. A. Centeno y J. A. Odriozola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3623 (1993).
- [257] L. J. Alvarez, L. E. Leon, M. J. Sanz Capitan y J. A. Odriozola, *Phys. Rev. B*, **50**, 2561 (1994).
- [258] W. A. Steele, *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, ed.: Pergamon Press, Oxford (1974).
- [259] L. E. Cascarini de Torre, E. S. Flores, J. L. Llanos y E. J. Bottani, *Langmuir*, **11**, 4742 (1995).
- [260] E. A. Müller, L. F. Vega, K. E. Gubbins y L. F. Rull, *Mol. Phys.*, **85**, 9 (1995).
- [261] L. F. Vega, E. A. Müller, L. F. Rull y K. E. Gubbins, *Mol. Simul.*, **15**, 141 (1995).
- [262] L. F. Vega, E. A. Müller, L. F. Rull y K. E. Gubbins, *Adsorption*, **2**, 59 (1996).
- [263] E. A. Müller, L. F. Rull, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1189 (1996).
- [264] F. Medina, *Comunicación privada* (1998).
- [265] R. F. Cracknell, D. Nicholson, N. G. Parsonage y H. Evans, *Mol. Phys.*, **71**, 931 (1990).
- [266] L. D. Gelb y K. E. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097 (1998).
- [267] L. D. Gelb y K. E. Gubbins, *Langmuir*, **15**, 305 (1999).
- [268] F. J. Blas, S. Figueroa Gerstenmaier, L. F. Vega y K. E. Gubbins, *Langmuir*, enviado para su publicación (1999).
- [269] R. T. Yang, *Comunicación privada* (1998).
- [270] H. B. Callen, *Thermodynamics*, ed.: John Wiley and Sons, Inc., New York (1981).

