

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**SIMULACION DE FENOMENOS CAPILARES EN REDES POROSAS  
CONSTRUIDAS POR METODOS DE MONTECARLO.  
(El caso de las Funciones de Densidad de Probabilidad Asimétricas)**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUÍMICA**

**ASPIRANTE: ING. LUIS ALFONSO AVALOS PICÓN**

**ASESOR CIENTÍFICO: DR. FERNANDO ROJAS GONZÁLEZ**

**MEXICO, D.F.**

**JULIO DE 2000**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA**

**AREA DE FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES**

**SIMULACION DE FENOMENOS CAPILARES EN REDES POROSAS  
CONSTRUIDAS POR METODOS DE MONTECARLO.  
(El caso de las Funciones de Densidad de Probabilidad Asimétricas)**

**TESIS DE MAESTRIA EN QUIMICA**

**LUIS ALFONSO AVALOS PICÓN**

**2000**

CBI

C B I

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin la estrecha colaboración y amistad de todos mis maestros y compañeros del Área de Fisicoquímica de Superficies: Ph. D. Fernando Rojas González, Dr. Isaac Kornhauser Strauss, Dr. Armando Domínguez, M.Q. Salomón Cordero Sánchez, M.Q. Carlos Felipe Mendoza, M.Q. Miguel Ángel Hernández, M.Q. Marcos Esparza Schulz.

Además, quisiera hacer patente mi agradecimiento a mi esposa, Ing. Olivia Trujillo y a mis hijos: Luis Alfonso, Sandra, Jimena y Rafael por su paciencia y cariño ya que durante estos años de estudio recibí su apoyo incondicional, lo que me permitió cumplir este anhelo personal.

Finalmente, quiero expresar mi admiración y respeto a todos mis maestros del postgrado en química, en especial al Dr. Vicente Mayagoitia Vázquez(†), ya que trataron de disipar una, de los dos tipos de tinieblas con los que nací. Por todos ellos me atrevo a tomar, para mis maestros, la pregunta y a mi persona la súplica del afortunado Bartimeo:

[.....] *Iesus dixit illi: Quid tibi vis faciam?. Caecus autem dixit ei: Rabboni, ut videam (Mc., X, 51.)*

### **En memoria de mis mayores:**

Esperanza Picón de Avalos (†)  
Rafael Picón Sánchez (†)  
Reginaldo Picón Sánchez (†)  
Susana Sánchez Vda. de Picón (†)  
Aristeo Picón Alcaccio (†)  
Manuel Picón Alcaccio (†)

**A mi familia**  
**A mis amigos**

---

# INDICE

## Introducción

### Capítulo 1. Los Conceptos Básicos

- 1.1 Clasificación de los Isotermas de Fisisorción
- 1.2 Teorías sobre el fenómeno de Histéresis de Sorción
  - 1.2.1 Antecedentes
  - 1.2.2 La Histéresis según la Teoría del Retraso en la Formación del Menisco.
  - 1.2.3 La Histéresis según la Teoría del Poro en forma de Tintero.
- 1.3 La Teoría del Cambio de Fase y la Trayectoria de Potencial
- 1.4 Un Enfoque Global. La Teoría de Dominios
  - 1.4.1 El enfoque de los Dominios Independientes
  - 1.4.2 El enfoque de los Dominios Interdependientes

### Capítulo 2. La Simulación de las Redes Porosas

- 2.1 La Teoría Dual
  - 2.1.1 El enfoque Dual
  - 2.1.2 El Principio de Construcción
  - 2.1.3 La Primera Ley de la Teoría Dual
  - 2.1.4 La Segunda Ley de la Teoría Dual
  - 2.1.5 La Función de Correlación  $\phi$

- 2.2 La Clasificación de Sitios y Enlaces según la Teoría Dual
- 2.3 Las Funciones de Densidad y el Acoplamiento Asimétrico
  - 2.3.1 La Función Beta para Enlaces
  - 2.3.2 La Función Gamma para Sitios
- 2.4 El Método de Montecarlo Puro.
  - 2.4.1 Los Conceptos Básicos
  - 2.4.2 El Modelo de Montecarlo Puro y La Teoría Dual
  - 2.4.3 El estado de Equilibrio del Método de Montecarlo Puro

### **Capítulo 3. Resultados de la Construcción de Red y la Simulación de Los Fenómenos Capilares**

- 3.1 La Simulación de los Elementos de Red
  - 3.1.1 La simulación de enlaces con la Función de Densidad tipo Beta
  - 3.1.2 La simulación de sitios con la Función de Densidad tipo Gamma
- 3.2 Desarrollo del Método de Montecarlo Puro
  - 3.2.1 Sembrado Aleatorio de los Elementos de Red
  - 3.2.2 Aplicación del Algoritmo de Montecarlo Puro
- 3.3 Presentación de los Resultados de Red
  - 3.3.1 Red Beta – Gamma
  - 3.3.2 Certificación Estadística de los Resultados de Red
  - 3.3.3 Topología en Color.
- 3.4 Construcción de las Curvas de Fisisorción
  - 3.4.1 Construcción de la Curva Límite Ascendente
    - 3.4.1.1 Condensación Capilar en los Elementos de Red debido a Efectos de Kelvin.
    - 3.4.1.2 Condensación Capilar en los Elementos de Red debido a Efectos Cooperativos.
  - 3.4.2 Construcción de la Curva Límite Descendente
    - 3.4.2.1 Evaporación Capilar en los Elementos de Red tomando en cuenta los Efectos de Kelvin.
    - 3.4.2.2 Evaporación Capilar en los Elementos de Red tomando en cuenta los Efectos de Bloqueo.

- 3.5 Presentación de Resultados de Condensación y Evaporación Capilar En la Red Beta – Gamma.
  - 3.5.1 Ciclos Principales
  - 3.5.2 Barridos Primarios
    - 3.5.2.1 Curvas de Barrido Primario Descendente
    - 3.5.2.2 Curvas de Barrido Primario Ascendente
  - 3.5.3 Ciclo de Histéresis, Complexión de Dominios y Representación Pictográfica.
    - 3.5.3.1 Ciclo de Histéresis en dos Procesos de Fisisorción
    - 3.5.3.2 Complexión de Dominios y el Ciclo de Histéresis
    - 3.5.3.3 Representación Pictográfica para el Proceso 1
    - 3.5.3.4 Representación Pictográfica para el Proceso 2

## **Conclusiones**

## **Referencias**

## **Glosario de Símbolos y Abreviaturas**

## INTRODUCCIÓN

Los medios porosos son agregados moleculares, naturales o sintéticos, cuyo estudio tiene particular importancia en la industria química y petroquímica, ya que en operaciones y procesos tales como el tratamiento de aguas<sup>1,2,3</sup>, la catálisis<sup>4</sup> y la tinción de fibras textiles<sup>5</sup> la comprensión de cómo la estructura o medio poroso define y a veces domina, las posibilidades de reacción, intercambio iónico o la adsorción de colorantes implica que el estudio de los medios porosos tenga una amplia justificación científica e industrial.

La definición de un *medio poroso* se puede dar en términos intrínsecos u operativos. Una definición intrínseca de medio poroso es<sup>6</sup> considerar a una matriz sólida o semisólida como un conjunto de espacios, poros o huecos microscópicos; una definición operativa sería que un medio poroso es aquel espacio físico en el cual, en virtud de sus dimensiones, se podrán efectuar procesos capilares, entendiéndose por proceso capilar la competición de una o más fases o fluidos por la posesión del espacio en el medio poroso<sup>6</sup>.

Esta última definición sugiere la importancia que tienen los efectos sobre las redes porosas y que también serán objeto de estudio en el presente trabajo. Estos efectos se denominan fisiorción, los cual engloba a dos tipos de fenómenos físicos: la adsorción y desorción.

Se llama *adsorción* al fenómeno físico de condensación de los vapores sobre superficies libres, mientras que la *absorción* se refiere a la penetración de un fluido dentro de la masa del sólido que absorbe<sup>7</sup>, por lo cual, el uso de uno u otro término debería ser puntualizado; sin embargo, para propósitos del presente trabajo, adoptaremos la siguiente definición:

Se entiende por *adsorción física* al enriquecimiento de uno o más componentes en una película interfacial<sup>8</sup>, y por contraparte, se llama *desorción física* a la evolución de líquido condensado por medio de una evaporación que tiene como resultado el empobrecimiento de uno o más componentes en el espacio poroso.

Por otra parte, se puede afirmar que aunque el estudio de los fenómenos capilares en medios porosos no es nuevo, sigue siendo un tema de investigación de gran actividad. Históricamente, las primeras líneas de investigación se dieron en el estudio del enriquecimiento o depleción de uno o más componentes en una película interfacial, los perfiles típicos de dicho enriquecimiento y depleción, los debates en cuanto a la objetividad de los primeros resultados en su carácter de proceso irreversible, su posterior reconocimiento e incluso la taxonomía de dicha irreversibilidad y por ultimo, la cuestión fundamental acerca del origen de ese proceso no ideal.

Fue entonces cuando se comienza a reconocer por importantes investigadores tales como Everett, Karnaukhov, entre otros, que el estudio de las estructuras porosas determina, a veces en forma contundente, las características de la adsorción física.

Los intentos para lograr el acoplamiento del equilibrio termodinámico y la morfología de los poros se basaron en evaluar la resistencia al mojado<sup>9</sup>, estudiar los aspectos termodinámicos en los sistemas sólido-líquido-vapor en medios capilares<sup>10</sup>, etc., así como en reproducir las clases más comunes de geometrías tridimensionales de los poros: cilindros, estructuras globulares, botellas de tinta, placas regulares e irregulares, etc. Todos ellos con un manejo matemático aproximado en lo individual pero complicado e inexacto en lo general.

El trabajo científico del Dr. Vicente Mayagoitia Vásquez en la llamada *“Teoría de la Doble Distribución”, “Teoría Dual”, o “Modelo Dual de Sitios y Enlaces” (DSBM, por sus siglas en inglés)*, esta última denominación debida al Dr. Giorgio Zgrablich, colega y amigo personal del Dr. Mayagoitia, tiene el gran mérito de dar un enfoque sistémico a las estructuras porosas y no necesariamente intentar reproducir fielmente la forma geométrica del espacio poroso, sino idealizar dicho espacio para crear una topología completa de la matriz porosa.

La validez de cualquier modelo científico se encuentra en la capacidad de reproducir los hechos que pretende explicar; si el modelo es adecuado podrá no solo explicar los fenómenos experimentales conocidos y concordar con teorías globales, sino que además podrá predecir algunos hechos desconocidos y señalar las limitaciones de esas teorías globales. En este sentido la llamada *“Teoría Dual”* ha tenido éxito y tratamos de demostrar con el presente trabajo que incluso algunos procesos de fisisorción pueden ser explicados con el trabajo del Doctor Mayagoitia.

Este trabajo tiene como objetivo el explorar las características de las redes construidas a partir de funciones de distribución de tamaños no simétricas, así como la simulación de la condensación capilar en dicho medio poroso. La metodología consiste en construir las redes que simularán al medio poroso por un Método de Montecarlo, utilizando para ello funciones de densidad de probabilidad Beta y Gamma (asimétricas); se presentan las representaciones pictográficas de la adsorción y de la desorción capilar en las redes bidimensionales construidas, de tamaño 100 sitios x 100 sitios y se validan estadísticamente dichas redes, además se construyen las isothermas de adsorción y desorción en dicho medio capilar, se comparan las configuraciones de llenado en puntos específicos de dichos isothermas y se confrontan con la Teoría de Dominios de Everett.



En el primer capítulo, que es una recapitulación bibliográfica general, se analizan los principios básicos de los llamados fenómenos capilares tal como la clasificación IUPAC de los principales tipos de Isotermas de Adsorción Física así como las Isotermas que presentan una diferente trayectoria para la adsorción y desorción en un medio poroso; se presentan las Teorías de la denominada Histéresis, en la cual se hace mención de las condiciones de equilibrio mecánico, que traen como consecuencia la Ecuación de Young – Laplace y las condiciones del equilibrio termodinámico para una sustancia pura, sin reacción y en equilibrio térmico, que dan por resultado la Ecuación de Kelvin.

Se enuncia brevemente la *Teoría de Dominios* del Everett<sup>11</sup>, y se llega a las conclusiones de dicha teoría acoplando las teorías de Foster<sup>12</sup> - Cohan<sup>13</sup> y Kraemer<sup>14</sup> denominadas *Teoría del Menisco Retrasado* y la *Teoría del Poro en forma de Tintero* respectivamente, con la *Teoría Dual* de Mayagoitia<sup>15</sup> y la citada Ecuación de Kelvin.

En el segundo capítulo presenta una revisión bibliográfica más específica: La Construcción de Redes, se expone la *Teoría Dual* y se dan algunas de las implicaciones del modelo, específicamente en lo referente a las funciones de densidad de probabilidad de los llamados sitios y enlaces. En el presente trabajo se utilizarán funciones de densidad de probabilidad asimétricas; en la obtención de la Red, se explica el Método de Montecarlo Puro de Riccardo<sup>16</sup> *et. al.*

El capítulo tres explica las particularidades y aportaciones del presente trabajo: el acoplamiento de la Ecuación de Kelvin al modelo de red construido bajo los principios de la Teoría Dual utilizando para ello funciones de densidad de probabilidad Beta y Gamma para representar a los enlaces y los sitios respectivamente. En este caso se resuelve con el Método de Montecarlo Puro, obteniendo seis redes con diferente nivel de traslape; se validan cualitativamente las redes construidas, comparando los valores teóricos que arroja la función de correlación contra los obtenidos en dichas redes.

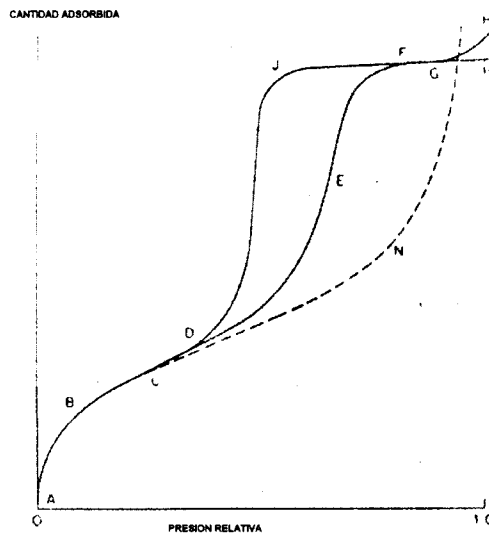
Se hace un estudio topológico en color de las redes en donde se puede notar la existencia de efectos de segregación por tamaño conforme se tienen traslapes mayores (cfr. Cordero<sup>44</sup>), para después hacer una simulación de fenómenos capilares en los resultados de red. Dicha simulación incluye la construcción de curvas límite, las curvas de barrido primario ascendente y descendente, así como un proceso de la construcción de un ciclo de histéresis y complejión de dominios.

Por último, se concluyen los principales resultados de esta investigación y se detallan las perspectivas de investigación.

## CAPÍTULO 1

### LOS CONCEPTOS BÁSICOS

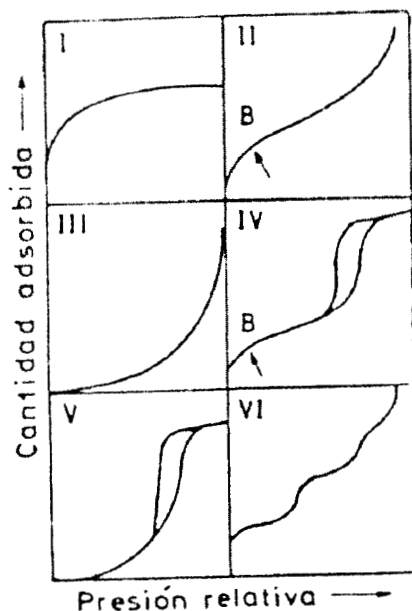
Según Everett<sup>11</sup>, un proceso exhibe histéresis si, cuando la dirección de cambio de una variable independiente  $x$  se revierte, la variable dependiente  $y$  sufre una desviación con respecto a los valores obtenidos en el camino directo; esto implica que si se considera un proceso de adsorción y desorción capilar, en donde se tengan como coordenadas *la presión relativa vs. la cantidad adsorbida* en un medio poroso, para un solo valor de presión relativa existen dos valores correspondientes de masa adsorbida. Ver figura 1:



**Figura 1.** Una isoterma Tipo II: trayectoria ABCN; en contraparte, el ejemplo de una isoterma con ciclo de Histéresis, Tipo IV, con trayectoria ABCDEGH para la adsorción y HFJDBA para la desorción.

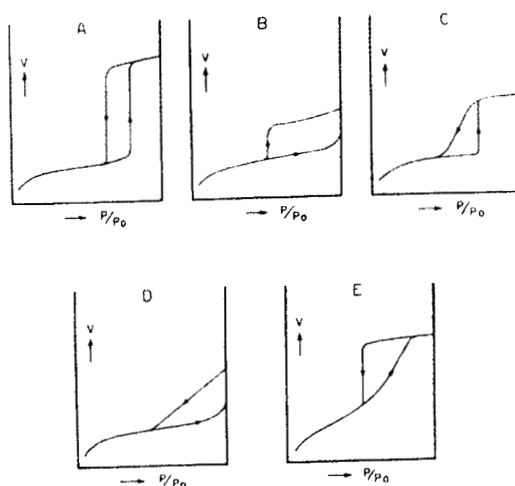
#### 1.1 Clasificación de los Isotermas de Fisorción

En el caso específico de la adsorción física, usualmente los resultados se presentan a temperatura constante por lo cual dichos diagramas se denominan *isotermas de adsorción física o fisorción*; a partir de los cuales se pueden generalizar diversas tendencias en procesos<sup>17</sup> y dependiendo del perfil de dicho diagrama, IUPAC<sup>8</sup> los clasifica como:



**Figura 2.** Tipos de Isothermas de Fisisorción, según IUPAC. ( Ver texto).

Como se puede observar, los isothermas de adsorción tipo IV y tipo V presentan una trayectoria distinta para la adsorción y para la desorción, es decir, de acuerdo con la definición de Everett, presentan un ciclo de histéresis. Por otra parte, de Boer<sup>18</sup> clasificó los resultados experimentales en 5 tipos básicos de isothermas de adsorción en función de la apariencia de los perfiles de adsorción por él conocidos; Everett<sup>11</sup> sugirió una clasificación de los ciclos de histéresis basada en el rango de presión sobre la cual, las curvas límite de adsorción y desorción ejerzan su dominio. La clasificación de de Boer se muestra en la figura 3:



**Figura 3.** Clasificación de Isothermas de Fisisorción con ciclo de Histéresis, según de Boer.

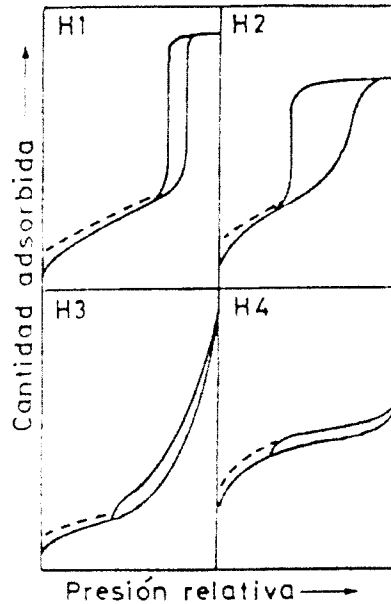
Tipo "A": Capilares en Forma de Tubo, abierto en ambos extremos, Capilares de forma oblonga, Poros en forma de Tinteros,

Tipo "B": Capilares en forma de Placas de Sección Transversal Constante .

Tipo "C": Capilares Cilíndricos de Sección Transversal Variable, Capilares en forma de Placas de Sección Transversal Variable.

Según tanto para Gregg y Sing<sup>7</sup> como para Everett<sup>11</sup>, esta clasificación incluye perfiles poco usuales por lo que reducen a una taxonomía más simple: ubican a los tipos A,B y E, y A,B, C y D como los perfiles más comunes en la práctica experimental, respectivamente.

Finalmente, en 1984 el Subcomité de Presentación de datos de absorción de gases recomendó una clasificación de los tipos de ciclos de histéresis, misma que fue aprobada y publicada en 1985 por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés); ese Subcomité estuvo formado por K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, J. Rouquerol, entre otros, y los tipos de ciclos de histéresis según IUPAC son:



**Figura 4.** Tipos de Ciclos de Histéresis, según IUPAC.

## 1.2 Teorías sobre el Fenómeno de Histéresis.

En términos generales, se puede afirmar que la histéresis procede debido a que la condensación y la evaporación capilar no tienen la misma secuencia termodinámica en uno y otro caso respectivamente, es decir, se tiene un proceso irreversible; a continuación se analizan las llamadas teorías de la condensación y evaporación capilar, a partir de las consideraciones de tipo geométrico que dan origen a la ecuación de Kelvin.

### 1.2.1 Antecedentes

El Radio de Curvatura<sup>20</sup> es un concepto geométrico que se define como la inversa de la Curvatura, y esta última se define como la razón de la variación de la pendiente, en un punto dado de una curva con respecto a la variación del arco que dicha función describe cuando este último tiende a cero. Como resultado de lo anterior, se tiene que para una curva cualquiera, dos radios de curvatura la definen en un espacio bidimensional:

$$r_1 = \frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''} \quad \langle 1.1 \rangle$$

Que es el llamado radio principal y además:

$$r_2 = \frac{x(1 + y'^2)^{\frac{1}{2}}}{y'} \quad \langle 1.2 \rangle$$

Que es llamado radio secundario<sup>21</sup>, perpendicular al radio principal; por otra parte, si se considera el movimiento de una superficie curva, con solo argumentos geométricos acerca del equilibrio mecánico, se llega a la Ecuación de Young – Laplace:

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right) \quad \langle 1.3 \rangle$$

En el caso particular de considerar una esfera, ambos radios tengan igual magnitud, se obtiene:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad \langle 1.4 \rangle$$

donde:

$x, y$  Variables.

$y', y''$  Primera y segunda derivada de la variable "y"

$r_1, r_2$  Radio Principal, Radio Secundario.

$\sigma$  Tensión Superficial.

$\Delta P$  Diferencia de Presión.

Esta ecuación puede aplicarse al equilibrio líquido – vapor<sup>12</sup>, tomando la forma:

$$P_L = P_v - \frac{2\sigma}{r} \quad \langle 1.5 \rangle$$

En donde:

$r$  Radio de la Esfera.

$P_L$  Presion de la fase liquida.

$P_v$  Presion de la fase vapor.

Ahora bien, si se considera la ecuación fundamental<sup>19</sup> para el equilibrio termodinámico sin reacción y a temperatura constante:

$$dg = -s dT + v dP + \sum \mu_i dn_i \quad \langle 1.6 \rangle$$

En donde:

$dg$  diferencial de la energia libre de Gibbs, molar.

$dT$  diferencial de temperatura absoluta.

$dP$  diferencial de presion absoluta.

$dn_i$  diferencial de moles del componente  $i$  – esimo.

$s$  entropia molar.

$v$  volumen molar.

$\mu_i$  potencial quimico molar del componente  $i$  – esimo

A partir de la ecuación anterior, la ecuación de Young – Laplace se convierte en la ecuación siguiente:

$$RT \ln \left( \frac{p_0}{p_v} \right) = v_L (p_0 - p_v) + \frac{2\sigma v_L}{r} \quad \langle 1.7 \rangle$$

En donde:

$p_v$	Presión de equilibrio del vapor en la fase volumétrica
$p_0$	Presión de saturación del vapor a la temperatura de referencia
$\sigma$	Tensión Superficial
$v_L$	Volumen molar del adsorbato
$r$	Radio de curvatura del menisco en la interfase líquido-vapor
$R, T$	Constante universal de los gases, temperatura absoluta

Que es la bien conocida ecuación de Kelvin que rige el equilibrio termodinámico líquido - vapor para el equilibrio líquido - vapor. A partir de esta relación, se desarrollaron las primeras teorías acerca de la histéresis.

### 1.2.2 La Histéresis según la Teoría del Retraso en la Formación del Menisco.

Esta teoría parte de la siguiente evidencia: una sustancia originalmente en fase vapor en la que a continuación se tenga un proceso de compresión isotérmica, todo ello en un medio poroso con un orden de tamaño capilar del poro, según datos<sup>7</sup> de la tabla 1:

Tipo	Tamaño del Poro
Sólidos Microporosos	Menor de 2 nm.
Sólidos Mesoporosos	Mayor de 2 nm y menor a 50 nm
Sólidos Macroporosos	Mayor a 50 nm

**Tabla 1.** Clasificación de los Sólidos Porosos, según el tamaño de los poros.

logra un cambio de fase a pesar de tener una presión de equilibrio por debajo de la presión de saturación. Tal hecho puede explicarse debido al contacto del vapor con la superficie sólida del medio poroso.

Las condiciones particulares de dicha condensación vienen dadas por la Ecuación de Kelvin<sup>24</sup>, expresada de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_m} \quad (1.8)$$

En donde:

- $r_m$  Radio medio de curvatura del menisco en la interfase líquido-vapor
- $p$  Presión de equilibrio del vapor en la fase volumétrica
- $p^0$  Presión de saturación del vapor a la temperatura de referencia

En la expresión anterior de la Ecuación de Kelvin se tiene dos importante consideraciones: (i) se ha despreciado el primer término del lado derecho de la ecuación debido a que es prácticamente nulo, y (ii) se asume que el líquido forma un menisco a nivel de superficie en donde no necesariamente se tiene un casquete esférico<sup>23</sup>; el radio de la esfera ( $r$ ) ha sido sustituido por la expresión denominada "radio medio", cuya expresión matemática es:

$$\left(\frac{1}{r_m}\right) = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (1.9)$$

A partir de la ecuación anterior es claro que si se tiene un ángulo de contacto igual a cero<sup>24,25,26</sup>, es decir, si el líquido tiene una marcada tendencia a mojar al sólido de tal suerte que no existe formación de menisco, tanto en la adsorción como en la desorción, la histéresis sólo procederá siempre y cuando el llamado radio medio de curvatura sea distinto para la adsorción y la desorción<sup>27</sup>.

Cohan<sup>13</sup> considera a un cilindro aislado e independiente en el cual el proceso de condensación capilar se llevará a cabo en las paredes de dicho cilindro, generando un menisco también cilíndrico, de tal manera que tendrá dos radios de curvatura:

$r_1, r_2$



por tanto, a partir de la definición del radio medio de curvatura, definido en (1.9), si se considera un cilindro, se tiene que uno de los radios es mucho mayor que el otro, por tanto:

$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2r_1} \quad \langle 1.10 \rangle$$

finalmente:

$$r_m = 2r_1 \quad \langle 1.11 \rangle$$

por tal motivo, la condensación capilar en un enlace procede, según Kelvin, bajo la siguiente expresión matemática:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\sigma v_L}{RT r_1} \quad \langle 1.12 \rangle$$

Si al radio medio de curvatura se le llama ahora *radio crítico*, con el objeto de denotar una relación biunívoca para el equilibrio del líquido con su vapor en un medio poroso con un orden de tamaño capilar determinado, entonces para un cilindro independiente, la condición de tamaño de cilindro necesario para que la condensación proceda es:

$$r_1 \leq \frac{r_{CR}}{2} \quad \langle 1.13 \rangle$$

donde :

$r_1$     *radio medio del cilindro*

$r_{CR}$     *radio critico*

Si se considera a un cilindro en particular que cumpla con la condición (1.13), entonces dicho cilindro deberá llenarse por completo debido a que la condensación de la multicapa progresa dando como consecuencia que el radio central sea cada vez más pequeño. La presión de operación local se hace cada vez menor cayendo muy por debajo de la presión de operación; la inundación será completa.

Por otra parte, la evaporación a partir de un cilindro lleno se lleva a cabo con un menisco hemiesférico, vaciándose a la presión relativa que sugiere la ecuación de Kelvin, según los siguientes argumentos:

1. La evaporación en un espacio capilar cilíndrico se lleva a cabo por medio de un menisco hemiesférico, lo cual implica que ambos radios de curvatura son de igual magnitud, por lo que, según la Ecuación de Kelvin procederá en condiciones distintas al caso de adsorción.

2. La condición de radios a considerar es:

$$r_1 = r_2 \quad \langle 1.14 \rangle$$

3. El radio medio de curvatura es:

$$\frac{1}{r_m} = \frac{1}{2} \left[ \frac{r_2 + r_1}{r_1 r_2} \right] \quad \langle 1.15 \rangle$$

$$r_m = \frac{2r_1^2}{2r_1} = r_1 \quad \langle 1.16 \rangle$$

4. Si se reconoce al radio número uno como el radio del cilindro, entonces, la ecuación de Kelvin toma la forma:

$$\ln \left( \frac{p}{p^0} \right) = - \frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_1} \quad \langle 1.17 \rangle$$

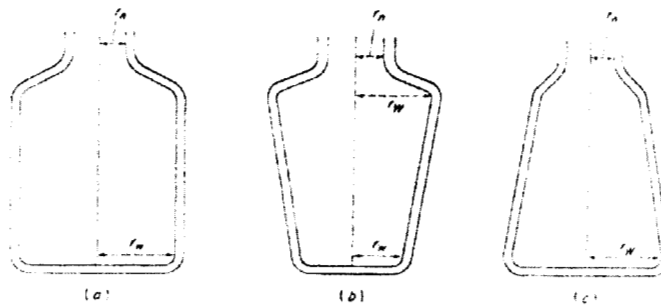
5. Por lo anterior, la condición para la evaporación de un cilindro independiente es:

$$r_1 \geq r_{CR} \quad \langle 1.18 \rangle$$

Como puede observarse, las condiciones para la condensación y para la evaporación capilar no son las mismas por lo cual Cohan concluyó que el mecanismo de adsorción y desorción capilar genera un retraso en el menisco, originando con ello el fenómeno de histéresis

### 1.2.3 La Histéresis según la Teoría del Poro en forma de Tintero.

Kraemer<sup>14</sup> propuso un modelo denominado de la *Botella de Tinta o Tintero*, que es una extensión de la Teoría del Retraso en el Menisco; la Teoría de la Botella de Tinta supone que los cuerpos porosos pueden representarse por medio de un poro, cerrado en uno de sus extremos, en donde el extremo abierto tiene una restricción en tamaño ya que es considerablemente menor que la sección transversal de mayor tamaño de éste. Ver figura 5:



**Figura 5.** Poros en forma de Tintero; en todos los casos se observan dos radios: (i) Radio Principal  $r_w$ , (ii) Radio del cuello  $r_n$ . Ver texto.

Como se puede observar, existen dos radios, uno está referido al cuello ( $r_n$ ) y el otro se refiere a la sección de mayor tamaño o radio principal ( $r_w$ ). Gregg y Sing<sup>7</sup> señalan que el curso de los acontecimientos es distinto, según sea la razón de tamaños entre el radio principal y el radio del cuello.

Si el radio principal tiene, cuando menos, un tamaño dos veces más grande que el radio del cuello, *el mecanismo de condensación procederá en forma distinta que si el radio principal tiene un tamaño menor a dos veces el tamaño del cuello.*

Independientemente de los tamaños relativos, en la zona denominada de radio principal, la condensación se lleva a cabo por medio de un menisco hemiesférico. La ecuación de Kelvin toma la forma:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_l = -\frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_w} \quad \langle 1.19 \rangle$$

donde :

$r_w$  radio principal

Por otra parte, en el cuello del tintero, la condensación se origina a través de un mecanismo cilíndrico. Por Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{II} = -\frac{\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_n} \quad \langle 1.20 \rangle$$

donde :

$r_n$  radio del cuello

Según se ha dicho, la relación de tamaños entre el cuello y el radio principal puede ser:

$$\text{Caso 1:} \quad \frac{r_w}{r_n} < 2 \quad \langle 1.21 \rangle$$

$$\text{Caso 2} \quad \frac{r_w}{r_n} > 2 \quad \langle 1.22 \rangle$$

Para el Caso 1 se cumple:

$$r_w < 2r_n \quad \langle 1.23 \rangle$$

Además, se reconocen dos casos fundamentales:

- a) Condensación.
- b) Evaporación.

## Condensación

Sustituyendo la ecuación (1.23) en la ecuación (1.19), y llamando:

$$K = \frac{\sigma v_L}{RT} \quad \langle 1.24 \rangle :$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_I = -Factor(K) \frac{1}{r_n} \quad \langle 1.25 \rangle$$

donde:

$$Factor > 1.0 \quad \langle 1.26 \rangle$$

por tanto:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_I < \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{II} \quad \langle 1.27 \rangle$$

entonces:

$$p_I \leq p_{II} \quad \langle 1.28 \rangle$$

Dado que en un proceso de adsorción la presión irá aumentando progresivamente, se alcanzará primero la presión de equilibrio para la base y posteriormente, la del cuello.

## Evaporación.

En la evaporación, tanto el cuello como el cuerpo proceden por un menisco hemiesférico, por tal motivo, las ecuaciones son:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{III} = -\frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_w} \quad \langle 1.29 \rangle$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{IV} = -\frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_n} \quad \langle 1.30 \rangle$$

Sustituyendo la ecuación (1.23) en (1.29):

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{III} = -Factor(K) \frac{1}{r_n} \quad \langle 1.31 \rangle$$

Dado que, también debe cumplirse  $r_w \geq r_n$ ; el valor de el llamado "Factor", es:

$$1 \leq Factor \leq 2 \quad \langle 1.32 \rangle$$

para el cuello, la ecuación de Kelvin es:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{IV} = -2(K) \frac{1}{r_n} \quad \langle 1.33 \rangle$$

Entonces, debe cumplirse:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{III} \geq \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{IV} \quad \langle 1.34 \rangle$$

por lo tanto:

$$p_{III} \geq p_{IV} \quad \langle 1.35 \rangle$$

Entonces, primero intentará evaporar el cuerpo del tintero y posteriormente el cuello; sin embargo, el condensado contenido en el cuerpo no podrá evaporarse si no encuentra vía libre hacia la fase volumétrica del vapor.

Resumiendo, para la adsorción la ecuación que regiría sería la ecuación (1.19), pero para la desorción, el fenómeno se explica por la ecuación (1.33).

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_I = -2(K)\frac{1}{r_w} \quad \langle 1.19 \rangle$$

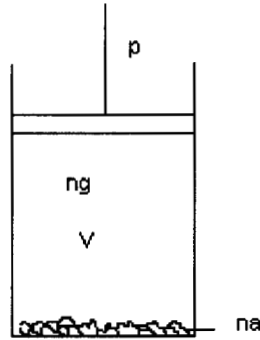
$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)_{IV} = -2(K)\frac{1}{r_n} \quad \langle 1.33 \rangle$$

Como puede observarse, ambas ecuaciones son similares debido a que los radios del cuello y del cuerpo no son iguales, por tanto las isothermas de adsorción no podrán presentar una trayectoria reversible: la histéresis tendrá lugar. El tratamiento para el Caso II es análogo y por tanto, la conclusión también lo es.

### 1.3 La Teoría del Cambio de Fase y la Trayectoria del Potencial.

Las teorías descritas en los dos apartados precedentes acoplan dos consideraciones fundamentales: el medio poroso descrito de manera simple y la condensación y evaporación capilar tomando como fundamento la Ecuación de Kelvin, sin embargo es conveniente aclarar el requerimiento termodinámico básico que cualquier teoría de histéresis debe incluir.

Suponga que se tiene un cilindro en el cual se confina un gas, que en lo sucesivo se le llamara adsortivo, y un material capaz de adsorber, el cual denominaremos adsorbente. El gas tiene una presión inicial igual a cero. Ver figura 6.



**Figura 6.** Esquema de un cilindro con volumen  $V$ , un gas ( $n^g$ ) en el espacio vapor y en estado adsorbido ( $n^a$ ), una muestra de adsorbente, todo a temperatura constante.

Experimentalmente, se observa en la adsorción física que desde un punto de vista macroscópico, la isoterma de adsorción es perfectamente lisa, sin saltos abruptos y esto implica que durante el movimiento uniforme del pistón no existe diferencia entre la presión que ejerce el pistón y la presión del sistema de adsorción.

A partir de lo anterior, el pistón se mueve en forma reversible bajo la condición de isotermicidad hasta que la presión de saturación se alcanza y entonces, se le permite regresar a las condiciones iniciales. Si el pistón efectúa el ciclo referido, de manera reversible hasta alcanzar la presión de saturación y entonces, de nueva cuenta se retorna al estado inicial, el trabajo efectuado por los alrededores sobre el sistema, está dado por la ecuación:

$$dW = -pdV \quad \langle 1.36 \rangle$$

en donde:

$dW$	Diferencial de trabajo.
$p$	Presión ejercida por el pistón.
$dV$	Diferencial de volumen.

Por otra parte, si denotamos por:

$n^0$	moles totales del gas contenidas dentro del cilindro.
$n^a$	moles de gas adsorbidas en un instante dado, después de una etapa de compresión $p$ .



Y suponiendo que el gas se comporte idealmente, se tiene:

$$V = \frac{(n^0 - n^a)RT}{p} \quad \langle 1.37 \rangle$$

Las variables del sistema son: volumen, masa y presión, por lo cual, al derivar se obtiene:

$$dV = - \left[ \frac{(n^0 - n^a)RT}{p^2} \right] dp - \frac{RT}{p} dn^a \quad \langle 1.38 \rangle$$

sustituyendo (38) en (36):

$$dW = -p \left[ - \left[ \frac{(n^0 - n^a)RT}{p^2} \right] dp - \frac{RT}{p} dn^a \right] \quad \langle 1.39 \rangle$$

$$dW = (n^0 - n^a)RT d \ln p + RT dn^a \quad \langle 1.40 \rangle$$

Como se puede apreciar, existe interdependencia entre los valores de presión y los valores de  $n^a$ , por lo que se expresa el trabajo para un ciclo completo, de presión igual a cero hasta la presión de saturación, y de nuevo hasta presión igual a cero:

$$W = -RT \oint n^a d \ln p \quad \langle 1.41 \rangle$$

Entonces, si las curvas de  $n^a$  vs.  $\ln p$  no coinciden a lo largo de las trayectorias de adsorción y desorción, el área del ciclo multiplicada por RT, medirá el decrecimiento de la energía potencial de los alrededores en cada ciclo.

Para un ciclo se cumple:

$$\oint dU = 0 \quad \langle 1.42 \rangle$$

de la primera Ley de la Termodinámica:

$$\oint dQ = -\oint dW \quad \langle 1.43 \rangle$$

Las ecuaciones anteriores indican que se asume que todos los componentes del sistema, pero en particular el adsorbente regresan a su estado inicial, por lo que el ciclo debe ir acompañado de una producción irreversible de entropía. De la definición de entropía:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \quad \langle 1.44 \rangle$$

Donde:

$dQ'$	Diferencial de Calor no compensado.
$dQ' = 0$	Para procesos reversibles.
$dQ' > 0$	Para procesos irreversibles.

Una notación conveniente para la ecuación (44) es:

$$dS = d_e S + d_i S \quad \langle 1.45 \rangle$$

que significa que la entropía del sistema puede variar sólo por dos razones: *por el transporte de entropía a través de las fronteras del sistema*, o bien *por la creación de entropía dentro del sistema*.

Por lo anterior, la entropía del proceso irreversible es:

$$d_i S = Rn^a d \ln p \quad \langle 1.46 \rangle$$

Integrando para el ciclo:

$$\Delta_i S = R \int n^a d \ln p > 0 \quad \langle 1.47 \rangle$$

El resultado anterior, Everett<sup>11</sup> lo señala como el requisito fundamental de cualquier teoría válida, que intente explicar el fenómeno de histéresis de adsorción e implica la creación de entropía dentro del sistema.

Si en un sistema de adsorción se grafica al potencial químico del componente adsorbido contra la cantidad adsorbida, tomando en cuenta que el potencial químico puede medirse a partir de la presión que ejerce el vapor en equilibrio, según la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \langle 1.48 \rangle$$

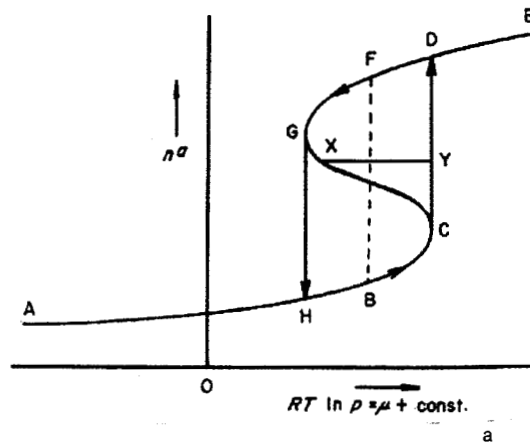
Donde:

$\mu$	Potencial químico, a una presión $p$
$\mu_0$	Potencial químico a una presión de referencia.
$p$	Presión.
$p_0$	Presión de referencia.

En particular, si se toma a la presión de referencia como igual a una atmósfera, la ecuación (1.50) toma la forma:

$$\mu = RT \ln p + \mu_0 \quad \langle 1.49 \rangle$$

La gráfica de potencial vs. moles adsorbidas es la siguiente:



**Figura 7.** Gráfica de  $RT \ln p$  vs. cantidad adsorbida  $n$ , en un dominio con equilibrio metaestable.

Cuando el potencial químico del vapor se eleva debido a un incremento en la presión de dicho vapor, el sistema describe una curva, señalada en el gráfico como ABC; si a partir de C, se incrementa la presión de el vapor, entonces la fase vapor seguirá la trayectoria hacia el punto D pero la fase condensada tendrá la trayectoria CGD, variando su potencial químico. El ulterior incremento en la presión del vapor generaría una trayectoria única hacia el punto E (trayectoria DE).

En cualquier instante, el potencial químico del vapor excederá a el potencial de la fase adsorbida por la cantidad XY. La entropía producida por el cambio irreversible de C a D vendrá dada a partir de la ecuación:

$$\Delta S_i = \frac{1}{T} \int_C^D (\mu^{vap} - \mu^{ads}) dn^a \quad (1.50)$$

La evaluación de la integral es, simplemente el área de el ciclo CGDC; de igual manera, en la desorción, la ruta de el líquido sigue la dirección EFGH. De la gráfica se observa que en el punto G, el líquido sigue la trayectoria de equilibrio metaestable, mientras que el vapor toma el camino GCH; la contribución a la creación de entropía es el área GCHG y por tanto, la creación de entropía de un ciclo de histéresis completo es HCDGH.

A partir de los argumentos anteriores, la histéresis encuentra su explicación termodinámica. El modelo presentado deberá cumplir con:

- a) Los diferentes caminos que se siguen para la adsorción y para la desorción tanto en las curvas límite como en los barridos primarios (ascendente y descendente).
- b) La creación de entropía dentro del sistema.

#### 1.4 Un Enfoque Global: La Teoría de Dominios.

Los isothermas de fisisorción experimentales presentan un aspecto macroscópico con una tendencia suave, sin saltos bruscos. García-Colín<sup>28</sup> señala que los procesos irreversibles tal como la expansión o compresión de un gas siguen un trazo abrupto, haciendo evidente su desviación de una tendencia moderada.

Everett<sup>11</sup> resuelve sugiriendo que la irreversibilidad debe manifestarse en una serie de procesos microscópicos irreversibles, cada uno de los cuales es muy pequeño para detectarse de manera individual, pero además, cada uno de dichos microsistemas, a los que Everett les llama *dominios*, interactúan entre sí generando transiciones globales irreversibles.

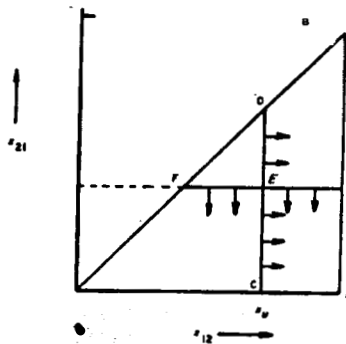
La tendencia de los isothermas de adsorción experimentales se debe, según Everett, a que cada dominio tiene un valor característico de presión (o de radio crítico) en la cual presentan una característica bien definida en su comportamiento de condensación - evaporación y además, ese comportamiento varía sutilmente de un dominio a otro; esto implica que una definición de dominio podría ser la siguiente:

*“Un dominio es una región del espacio poroso a la cual se accede a través de las constricciones en su vecindad y que presentan ciertas características bien definidas en su comportamiento de evaporación y condensación capilar”*

Para describir el comportamiento de un dominio, Everett divide al total del sólido poroso en elementos de volumen, en donde cada elemento de volumen presente características particulares de condensación - evaporación. Debido a lo anterior, cada elemento de volumen tendrá las siguientes características:

1. Cada elemento de volumen solo podrá tener líquido o vapor.
2. Durante la adsorción, existirá una condensación a una determinada presión  $X_{12}$ .
3. Durante la desorción, existirá una evaporación a una determinada presión  $X_{21}$ .
4. Si el dominio en cuestión presenta una condensación - evaporación irreversible, entonces  $x_{12} \geq x_{21}$ .
5. Si el dominio en cuestión presenta una condensación - evaporación reversible, entonces  $x_{12} = x_{21}$ .

Si se clasifica a todos los elementos de volumen en términos de las dos presiones características  $X_{12}$  y  $X_{21}$ , las cuales se tomarán como coordenadas, se tendrá la siguiente figura:



**Figura 8.** Gráfico para definir una Compleción de Dominios Independientes en función de  $x_{12}$  y  $x_{21}$ . El movimiento de la línea vertical significa un proceso de adsorción; el movimiento de la línea horizontal denota un proceso de desorción. Ver texto

A partir de lo antes expuesto, es claro que la hipotenusa del triángulo tendrá, para procesos irreversibles una pendiente menor que uno; además en el caso límite, es decir, para un proceso reversible tendrá una pendiente igual a uno.

Everett asocia a cada elemento de área  $dx_{12} dx_{21}$ , una cantidad correspondiente  $v(x_{12}, x_{21})$ , de tal manera que el volumen de un dominio, asociado a los valores de  $x_{12}, x_{21}$  en los rangos de  $x_{12}$  a  $x_{12} + dx_{12}$  y  $x_{21}$  a  $x_{21} + dx_{21}$ , será igual a  $v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21}$ . Es muy claro entonces que la función de distribución de  $v(x_{12}, x_{21})$  definirá las características de un dominio específico de la matriz porosa.

Por otra parte, existen dos maneras de abordar la Teoría de Dominios:

- a) El enfoque de Dominios Independientes.
- b) El enfoque de la Interdependencia entre Dominios.

### 1.4.1 El Enfoque de los Dominios Independientes

El enfoque de Dominios Independientes supone que cada dominio poroso se comporta como si interactuase con el vapor a manera de un poro aislado; en realidad, tal situación es inexistente a menos que se considere al sistema total como un dominio integral.

Esta imagen figurativa debe comprender a la suma de todos los valores de  $v(x_{12}, x_{21})$  para todos los dominios porosos que está comprendidos en el sistema en términos de una función de volumen agregada, la cual definirá las propiedades de llenado y vaciado de la totalidad de la matriz porosa.

Considere la figura 8 y suponga que a partir de una presión igual a cero ( $x=0$ ) se inicia un proceso de adsorción en un sólido poroso hasta una presión igual a  $p$ , que corresponde al punto C de dicha figura, esto implica que, de acuerdo a la ecuación de Kelvin, existe una cantidad dada de espacio poroso lleno de líquido en virtud de que a dicha presión  $p$ , los poros de tamaño correspondiente  $r_m$  o menores se encuentran llenos de líquido. De acuerdo con la notación de Everett, la expresión matemática enunciativa de tal efecto sería:

$$V = \int_0^x \int_0^x v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad \langle 1.51a \rangle$$

La representación gráfica de la ecuación anterior es el triángulo comprendido por los vértices OCD, luego entonces, un proceso de adsorción puede ser representado por el movimiento de una línea vertical, la cual funge como límite al lado derecho del diagrama, el cual ha sido llamado *Diagrama de Complejión de Dominios* por Everett y Smith<sup>29</sup>. El caso particular de la saturación vendría dado por:

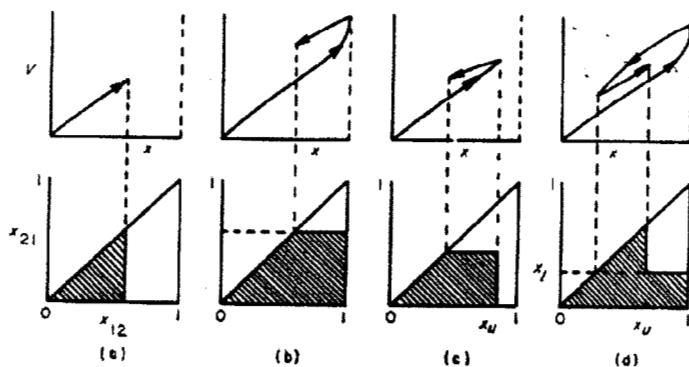
$$V^s = \int_0^1 \int_0^1 v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad \langle 1.51b \rangle$$

ahora, la representación gráfica vendría dada por el triángulo OAB, de la misma figura 8.

Para el proceso de desorción, se supondrá que se llega a una presión (o un determinado radio crítico) a partir de la totalidad de los poros llenos, y que puede ser representado por el punto G de la figura 8, de tal manera que el líquido remanente en el espacio poroso es igual a :

$$V = V^S - \int_x^1 \int_x^1 v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad (1.52)$$

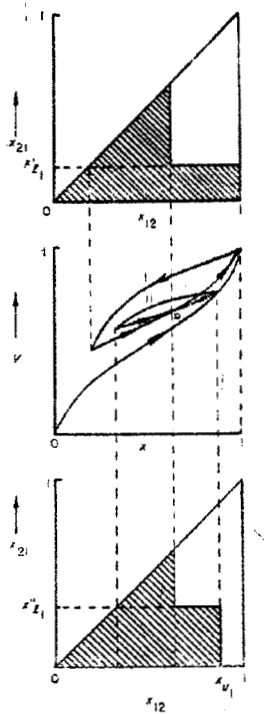
La explicación de la ecuación anterior sobre un diagrama de compleción de dominios es simplemente la resta del área del triángulo FGB del triángulo OAB, mismo que revela el movimiento de la desorción sobre el diagrama de compleción de dominios: la desorción se describe por el movimiento descendente de una línea horizontal, a través del triángulo que represente el diagrama de compleción de dominios. Véase los ejemplos de la figura 9.



**Figura 9.** (a) Construcción de la Curva Límite Ascendente. (b) Construcción de la Curva Límite Descendente. (c) Construcción de una Curva de Barrido Primario Descendente (d) Construcción de una Curva de Barrido Primario Ascendente.

Este forma de visualizar el fenómeno da como resultado que se pueden tener diferentes diagramas de compleción de dominios para un estado particular en una isoterma de adsorción, que ha sido resultado de dos diferentes procesos. Ver figura 10:





**Figura 10.** Dos rutas para llegar a un punto específico, en este caso al punto denominado "P". Observe los Diagramas de Compleción de Dominios, en ambos casos son distintos, según la trayectoria seguida. Ver texto.

Una consecuencia de lo anterior es que el sistema ha guardado memoria del proceso necesario para alcanzar un punto dado y en función de esa memoria, será definido su estado futuro. Las propiedades del sistema se han definido a partir del sencillo concepto de graficar a los estados del sistema usando integrales, que se simbolizan gráficamente como la suma de triángulos que tienen una hipotenusa común sobre la línea OB de la figura 8.

Everett simboliza al volumen asociado con un proceso de adsorción desde una presión inferior hasta una presión superior, ambas cualesquiera como:

$$V(x_l, x_u) = \int_{x_l}^{x_u} \int_{x_l}^{x_u} v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad \langle 1.53 \rangle$$

Además de que, por convención:

$$V(x_l, x_u) = -V(x_u, x_l) \quad \langle 1.54 \rangle$$

Por último, un proceso de Adsorción – Desorción que, de manera enunciativa fuese:

1. Adsorción hasta la saturación
2. Desorción hasta un valor  $x_{l_1}$
3. Adsorción hasta un valor  $x_{u_1}$
4. Desorción hasta un valor  $x_{l_2}$

Para el volumen de líquido adsorbido en este caso, la notación sería:

$$V \begin{pmatrix} 1 & x_{u_1} \\ 0 & x_{l_1} & x_{l_2} \end{pmatrix} = V(0,1) + V(1, x_{l_1}) + V(x_{l_1}, x_{u_1}) + V(x_{u_1}, x_{l_2}) \quad \langle 1.55 \rangle$$

#### 1.4.2 El Enfoque de los Dominios Interdependientes

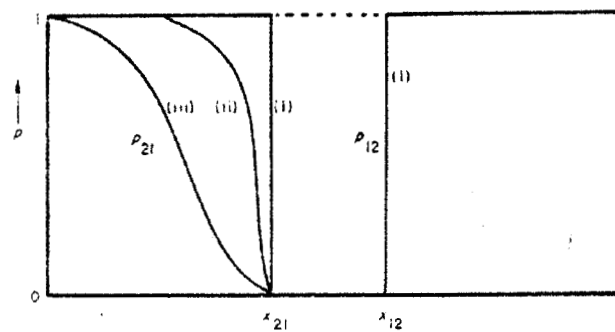
Lo explicado hasta este punto se trazó bajo el supuesto de que los dominios actuaban de forma independiente; sin embargo el comportamiento global de un sistema real está influenciado por la distribución estadística del tamaño de los poros, así como de su interconexión, es decir, el suponer que los dominios actúan de forma aislada es una sobresimplificación excesiva: la manera en que condense o evapore estará influenciado por el estado de los dominios aledaños, debiéndose considerar los efectos de bloqueo. Señala textualmente el mismo Everett<sup>11</sup>:

*“El comportamiento de un elemento de volumen dependerá del estado de los poros adyacentes y, por tanto de la historia del sistema en su conjunto [...] la distribución de tamaños de poros involucra dos funciones estadísticas en lugar de una...”*

Para abordar este problema, el autor se auxilia de dos nuevas funciones:

$$p_{12}, p_{21}$$

Estas funciones definirán la fracción de volumen que será llenado o vaciado respectivamente, con referencia a las condiciones que prevalecerían si los poros se comportaran de manera independiente. Ver figura 11:



**Figura 11.** Influencia de las variables de retraso para la desorción  $p_{12}$  y  $p_{21}$ . Ver Texto.

La grafica señala que ambas funciones dependen del estado en que se encuentren los dominios más cercanos, siendo más importante esa influencia en el caso del vaciado, por tanto, dado que es un enfoque global, se hará la suposición los que efectos de bloqueo son función del volumen adsorbido en un momento dado (en el instante preciso de cambiar de trayectoria) sin hacer referencia del estado preciso de la distribución de dominios llenos o vacíos. La expresión tendrá la siguiente dependencia:

$$p_{21}(x_{12}, x_{21}, x, V) \quad (1.56)$$

De tal manera que el término de la ecuación (1.56) es un factor de corrección a la suposición de la independencia de dominios, entonces para un proceso de adsorción hasta la saturación, seguido de una desorción hasta un punto predeterminado, será:

$$V\left(\begin{array}{cc} & 1 \\ 0 & x \end{array}\right) = V(0,1) + \int_1^x \int_1^x p(x_{12}, x_{21}, V) v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21} \quad \langle 1.57 \rangle$$

La fracción del área que representa una desorción, a partir del reconocimiento de Dominios Independientes es la razón que exista entre el volumen real de desorción y el volumen que predice el considerar Dominios Independientes. Matemáticamente:

$$P = \frac{\int_1^x \int_1^x p(x_{12}, x_{21}, x, V) v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21}}{\int_1^x \int_1^x v(x_{12}, x_{21}) dx_{12} dx_{21}} \quad \langle 1.58 \rangle$$

La variable  $P$  es función del límite superior del proceso de adsorción, del valor  $x$  y de  $V$ ; si llamamos al volumen logrado a partir de suponer dominios independientes a:

$$V^0(x,1)$$

entonces, el mismo proceso descrito en la ecuación (1.57) sería:

$$V\left(\begin{array}{cc} & 1 \\ 0 & x_i \end{array}\right) = V(0,1) - P(1, x_i, V_i) V^0(x,1) \quad \langle 1.59 \rangle$$

*P depende del valor de presión "xi" y del valor del volumen correspondiente a esa presión, digamos  $V_i$ , que es el valor del volumen que se alcanza en la curva de descenso; ahora consideremos un nuevo ascenso (trayectoria ascenso hasta saturación-descenso hasta un valor previo a la desorción total-ascenso hasta un valor previo al de saturación):*

$$V\left(\begin{array}{cc} & 1 & x \\ 0 & x_i & \end{array}\right) = V(0,1) - P(1, x_i, V_i) V^0(x,1) + P(x, x_i, V_i) V^0(x_i, x) \quad \langle 1.60 \rangle$$

A diferencia del caso anterior, en el proceso ascendente, el valor de  $P$  depende del valor del volumen en el punto de inversión ( $V_i$ )

Estas dos ideas son fundamentales en los mecanismos propuestos para la simulación de las curvas de adsorción y desorción capilar.

## CAPÍTULO 2

### La Simulación del Medio Poroso.

Como se ha descrito, las principales teorías de histéresis afirman que buena parte de la irreversibilidad de los ciclos de adsorción y desorción capilar en medios porosos ocurren debido a la estructura y orden de tamaño del poro; aunque proponer con exactitud la morfología del poro es un paso importante para entender la contribución del medio al fenómeno de histéresis, también es cierto que no puede suponerse el efecto independiente de las diferentes regiones del espacio poroso, que pudieran ser consideradas de comportamiento homogéneo, es decir, la suposición de que pueda abordarse el problema correctamente desde un enfoque de todo el sistema suponiendo dominios independientes, no es factible.

Ciertamente, la investigación científica ha impulsado las explicaciones a los fenómenos que aborda y en este caso, el primer paso de reflexión fue estudiar lo que parecía ser la entidad fundamental para luego hacer inferencias, posteriormente, al no concordar con los experimentos, se imponía una revolución en la concepción teórica para ajustarse a los hechos experimentales. La visión sistémica<sup>51</sup> era una necesidad de la teoría, pero la tarea no era fácil debido a la complejidad y multiplicidad de las entidades fundamentales en interacción.

En efecto, la Teoría de Complejión de Dominios reconoce la necesidad de enfocar el problema de la fisorción como el resultado de la interacción de los diferentes dominios que conforman al medio poroso y aunque valiosa, esta teoría no puede describir la armonía que puede existir en un medio poroso.

Everett<sup>11</sup> señala textualmente que *“la secuencia topológica de las constricciones y los antros [del medio poroso] controlan en buena parte los fenómenos de condensación y evaporación capilar”*. Para tal efecto era indispensable proponer un modelo teórico que pudiese describir dicha secuencia topológica. Esta ha sido, entre otras, la contribución de la “Teoría Dual”.

#### 2.1 La Teoría Dual.

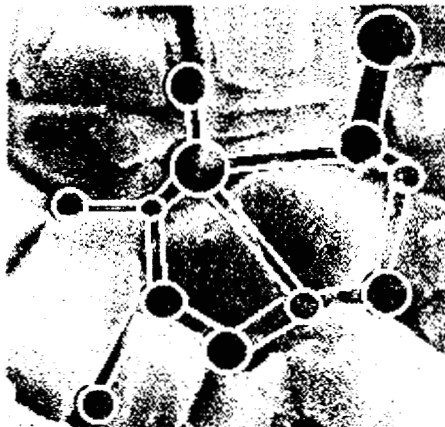
La Teoría Dual esta basado en un modelo dual (ver 2.1.1) cuyo objeto es representar principalmente, pero no exclusivamente<sup>30</sup>, objetos físicos de sistemas heterogéneos que en su estructura puedan ser caracterizados operacionalmente con alguna característica mensurable y continua, que se alternen repitiéndose en una sucesión de tamaño n. Por las características de esta teoría, una de sus aplicaciones básicas es la representación de sólidos porosos, siempre y cuando dicho sólido se pueda idealizar según el siguiente argumento.

Considere el siguiente medio poroso:



**Figura 12.** Un medio poroso. La fotografía muestra cristales de fosfato de hierro – zinc. Tomado de *The Phosphating of Metals* (ref. 52).

Esta imagen totalmente irregular puede ser idealizada de la siguiente manera:



**Figura 13.** Un medio poroso idealizado.

En la figura 13 se ilustra que la estructura original, es decir, la condición limítrofe a la materia sólida de la matriz y que es el espacio hueco, puede considerarse como formada por dos entidades fundamentales: cilindros y esferas. Los cilindros serían los pasajes que interconectan a las esferas y en lo sucesivo se les llamará *enlaces* y *sitios* respectivamente; ambas entidades son figuras regulares huecas por lo cual se les puede caracterizar en función de su tamaño, específicamente por el radio del enlace, que es un cilindro y por el radio del sitio, que es una esfera.

Esta manera de proceder es conveniente porque las ecuaciones que rigen la condensación y evaporación capilar relacionan presión, tensión superficial, volumen molar del líquido condensado, temperatura y radio de curvatura; el radio de curvatura depende de la forma geométrica considerada y si el proceso es de condensación o evaporación, es decir, se podría acoplar la Teoría del Menisco Retrasado y la Teoría del Poro en forma de Botella de Tinta a una estructura global, la cual debería ser conceptualizada a través de funciones de distribución de tamaños para esas entidades fundamentales. Esta es la premisa fundamental de este trabajo.

La metodología que utilizó Mayagoitia<sup>15</sup> para describir formalmente a la estructura porosa se desarrolla en tres etapas:

1. Definir de manera estadística a las dos clases de elementos que conforman la red de manera disociada, ajustando a cada entidad (sitios o enlaces) una función de densidad de probabilidad que simule su densidad de tamaños.
2. Describir las reglas para conectar, de manera apropiada los diferentes elementos de red con sus vecinos (a cada sitio en particular con un enlace conveniente para dicho sitio y viceversa.)
3. Deducir las condiciones para que la estructura porosa sea consistente y verosímil.

### 2.1.1 El Enfoque Dual

Karnaukhov<sup>31</sup> ha señalado que si se consideran estructuras porosas globulares, el arreglo más común es el empaquetamiento tetrahédrico:

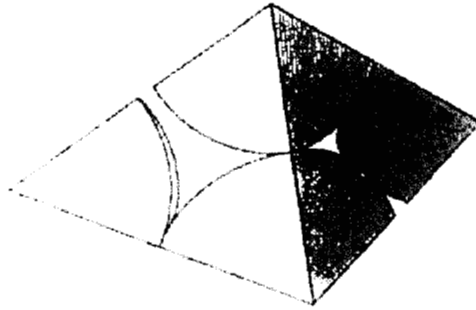


Figura 14. Celda Delaunay con empaquetamiento de Finney<sup>32</sup>. Según Karnaukhov, es el empaquetamiento más común.

De acuerdo a la Teoría Dual, la figura 14 corresponde a un sitio conectado por cuatro enlaces en un arreglo tridimensional; al número de enlaces que convergen en un sitio se le denomina *conectividad*. Aunque la Teoría Dual puede utilizarse para cualquier número de enlaces, por simplicidad se construirá considerando la conectividad más común que reporta Karnaukhov<sup>31</sup> pero en un espacio bidimensional.

Tanto los sitios como los enlaces pueden poseer una gran variedad de tamaños dentro de un intervalo dado pero desde luego no siguen un orden determinístico, sino que el tamaño puede ser tratado como una variable aleatoria, que pertenece al dominio de una función de distribución de tamaños de enlaces y una función de distribución de tamaño de sitios,  $F_B(R)$  y  $F_S(R)$  respectivamente, con base al número de elementos.

Si la función de distribución de tamaños se le normaliza, entonces al integrar sobre un elemento diferencial de tamaño, obtendremos una *función de densidad de probabilidad*.

Para sitios ( $S$ ) y para enlaces ( $B$ ) se cumple:

$$S(R) = \int_0^R F_S(R) dR \quad ; \quad B(R) = \int_0^R F_B(R) dR \quad (2.1)$$

Por lo tanto,  $S(R)$  significa la fracción del número de sitios que tienen un tamaño menor o igual a  $R$ , mientras que  $B(R)$  significa la fracción del número de enlaces que tienen un tamaño menor o igual a  $R$ .



Estas funciones de distribución pueden ser representadas por cualquier distribución de densidad de probabilidad que sea continua, tal como la función de distribución Gaussiana, la función Beta, la función Gamma, entre otras. En resumen, los sitios y los enlaces son entidades de red que pueden caracterizarse por su tamaño, la cual es una variable aleatoria, que siguen funciones de densidad de probabilidad, y que por tanto no es una sino dos las distribuciones a considerar.

### 2.1.2 El Principio de Construcción (PC)

Las ecuaciones (2.1) denotan que los tamaños de los sitios y los enlaces son variables que poseen cierto nivel de recurrencia; a pesar de existir un gran número de enlaces y sitios de diferentes tamaños, existe una restricción de orden práctico: no es posible conectar un enlace de mayor tamaño a un sitio menor.

Esta observación fundamental es denominada “Principio de Construcción”, el cual obviamente no puede ser violado y se expresa formalmente de la siguiente manera:

*“El tamaño de un sitio deberá ser igual o mayor al tamaño de un cualquier enlace que a él se conecte; el tamaño de un enlace deberá ser igual o menor que el tamaño de cualesquier sitio al cual conecte.”*

Este principio se ve garantizado a través de dos leyes de autoconsistencia que a continuación se detallan.

### 2.1.3 La Primera Ley de la Teoría Dual

La consecuencia de las aseveraciones anteriores, a saber:

1. Los Sitios y los Enlaces que forman la Red pueden ser descritos a través de una Función de Distribución de Tamaños, que puede asemejarse a una Función de Densidad de Probabilidad.
2. Ningún enlace conectado a un sitio podrá ser mayor que ese sitio.

Con el fin de dar cumplimiento al primer punto y ser consistente con el segundo, entonces deberá cumplirse:

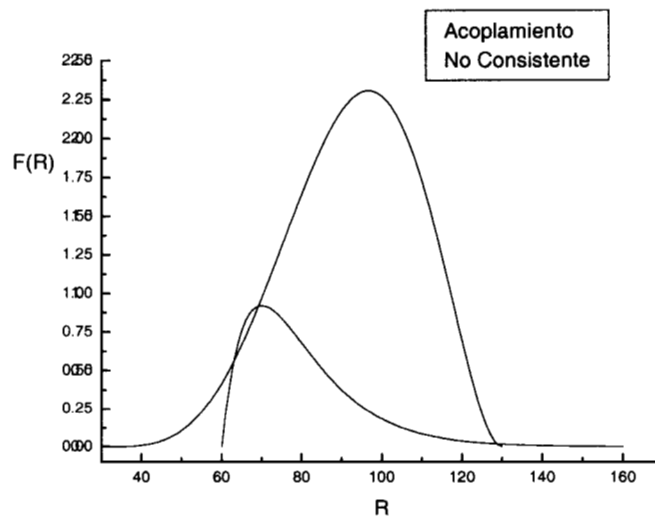
$$B(R) \geq S(R) \quad \langle 2.2 \rangle$$

La ecuación anterior significa que el dominio de cada función no solo es distinto sino que la función de Densidad de Probabilidad que modela a la Función de Distribución de Tamaños de los Sitios se encuentra en cierta posición con respecto a la Función de Densidad de Probabilidad que modela a la Función de Distribución de Tamaños de los Enlaces. Gráficamente:



**Figura 15.** Un Acoplamiento Dual de Sitios y Enlaces. En este caso, se muestran dos distribuciones normales. Al área común se le denomina *traslape* ( $\Omega$ ).

Como se observa en la figura 15, las distribuciones de tamaños pueden tener cierto grado de superposición, que en adelante se le denominará *traslape*. En el caso particular de considerar a ambas con un perfil Gaussiano, el *caso límite del traslape* sería el que las dos tuviesen los mismos estadígrafos (*media y desviación estándar*); o bien que el mayor de los enlaces sea menor o igual que el mayor de los sitios; en el caso más general se debe cumplir además que la *provisión de enlaces mayores sea suficiente para los sitios, especialmente para los enlaces más grandes*, o bien que la *provisión de los sitios sea suficiente para los enlaces, especialmente para los sitios más pequeños, respetando en ambos casos el PC*. Ver figura 16:



**Figura 16.** La gráfica muestra que aunque se respeta la relación de posiciones relativas, la asignación de enlaces violará al PC, y por tanto, se plantearía un acoplamiento no consistente. ¡La posición relativa no es garante del cumplimiento de la ecuación (2.2)!

Los enunciados anteriores se le denomina La Primera Ley de la Teoría Dual, que aplica tanto para distribuciones simétricas como para las distribuciones asimétricas.

#### 2.1.4 La Segunda Ley de la Teoría Dual

A pesar de que se observe escrupulosamente el cumplimiento de la Primera Ley de la Teoría Dual, podría transgredirse el Principio de Construcción, es decir, asignar un enlace a un sitio en donde se tuviese:

$$R_S < R_B \quad \langle 2.3 \rangle$$

Para evitar esta contradicción se enuncia la llamada Segunda Ley (*cfr.* 33) de la Teoría Dual en términos de un evento probabilístico condicionado, pues relaciona la densidad de probabilidad del evento conjunto de encontrar para un sitio y para uno de sus enlaces, de un tamaño dado un cierto valor:

$$\rho(R_S \cap R_B) = F_S(R_S) F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad \langle 2.4 \rangle$$

La expresión anterior puede leerse como: *dado un tamaño de enlace, encontrar un sitio de tamaño adecuado que no transgreda el Principio de Construcción.*

El término:

$$\phi(R_S, R_B)$$

Puede considerarse como un factor de correlación para la probabilidad condicional expresada en la ecuación (2.4); evidentemente:

$$0 \leq \phi(R_S, R_B) \quad \langle 2.5 \rangle$$

En donde:

a) Cuando se tenga una condición que viole el Principio de Construcción:

$$\phi(R_S, R_B) = 0$$

b) en cualquier otro caso :

$$\phi(R_S, R_B) > 0$$

En términos de probabilidad, para la función agregada de enlaces o sitios, considerando al factor de correlación, se tendría:

$$\int_0^{R_S} \phi(R_S, R_B) F_B(R_B) dR_B = 1 \quad \langle 2.6a \rangle$$

$$\int_{R_B}^{\infty} \phi(R_S, R_B) F_S(R_S) dR_S = 1 \quad \langle 2.6b \rangle$$

Esto significa que para un enlace dado de tamaño  $R_B$ , existirá la completa seguridad de encontrar un sitio de tamaño  $R_B$  o mayor y que dado un sitio de tamaño  $R_S$ , existirá la plena certeza de encontrar un enlace de tamaño  $R_S$  ó menor.

### 2.1.5 La Función de Correlación $\phi$

Una forma de resolver las condiciones impuestas sería el considerar a los sitios de menor tamaño y asignarles un conjunto de enlaces que no contengan algún orden preestablecido y cuya única limitación sea el cumplir con el Principio de Construcción.

Si se avanza en la asignación tomando cada vez sitios de mayor tamaño, entonces deberá asignarse una fracción cada vez mayor de enlaces hasta su agotamiento total. Gráficamente:

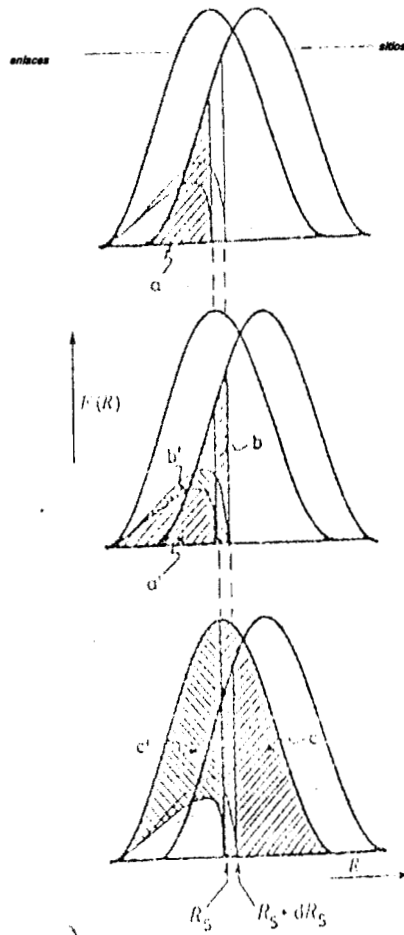


Figura 17. Significado gráfico de las ecuaciones (2.7).

El diagrama revela el proceso de agotamiento de enlaces y la asignación a los sitios calificados para tal fin; un incremento en el tamaño de sitios, trae como consecuencia una asignación de los enlaces disponibles que van desde los enlaces más pequeños hasta los enlaces de tamaño  $R_S$ . A partir de los diagramas, son claras las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 a &= a' = S(R_S) \\
 b &= b' = F_S(R_S) dR_S = dS(R_S) \\
 c &= 1 - B(R_S) \\
 c' &= B(R_S) - S(R_S)
 \end{aligned}
 \tag{2.7}$$

La densidad de probabilidad condicional para encontrar, dado un sitio de tamaño  $R_s$ , un enlace de tamaño  $R_b$ , donde  $R_b \leq R_s$ , es de acuerdo a la ecuación de probabilidad condicional (cfr. Mendenhall, W.<sup>24</sup>)

$$\rho(R_b / R_s) = \rho(R_s \cap R_b) / F_s(R_s) = F_b(R_b) \phi(R_s, R_b) \quad \langle 2.8 \rangle$$

Señala Mayagoitia, que la función de agotamiento de los enlaces ( $\mathfrak{S}$ ), dependerá de el tamaño de los sitios, y es una ecuación diferencial que es función de dos factores: el incremento en el tamaño de los nuevos sitios agotados  $dS(R_s)$  y la provisión de enlaces para esos sitios, de tamaño  $R_b$ :

$$d\mathfrak{S}(R_b, R_s) = \rho(R_b / R_s) dS(R_s) = F_b(R_b) \phi(R_s, R_b) dS(R_s) \quad \langle 2.9 \rangle$$

La fracción de los enlaces agotados de todos los tamaños permitidos cuando se consideran los sitios comprendidos entre  $R_s$  y  $R_s + dR_s$ , se obtiene realizando la integración en todo el rango de  $R_b$  con  $R_s$  constante:

$$b' = \int_0^{R_s} d\mathfrak{S}(R_b, R_s) dR_b = dS(R_s) \quad \langle 2.10 \rangle$$

Durante un lapso de asignación diferencial, la razón de la fracción de enlaces  $d\mathfrak{S}(R_b, R_s) dR_b$ , de un tamaño específico  $R_b$ , y el total de la fracción de enlaces,  $dS(R_s)$ , ambos asignados a sitios de tamaño  $R_s$ , es igual a la razón entre la fracción de enlaces disponibles de tamaño  $R_b$ , los cuales todavía no han sido asignados a ningún sitio:  $[F_b(R_b) - \mathfrak{S}(R_b, R_s)] dR_b$ , y la fracción de todos los enlaces disponibles (aquellos que aún no han sido asignados y que corresponden a toda la gama de valores de  $R$  entre cero y  $R_s$ ),  $B(R_s) - S(R_s)$ .

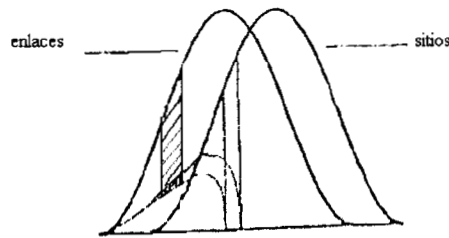


Figura 18. Las proporciones de áreas a/a' y b/b' son iguales. Ver ecuación (2.11)

$$\frac{d\mathfrak{S}(R_B, R_S)}{dS(R_S)} = \frac{F_B(R_B) - \mathfrak{S}(R_B, R_S)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad \langle 2.11 \rangle$$

Resolviendo ésta ecuación diferencial:

$$\mathfrak{S}(R_B, R_S) = F_B(R_B) \left[ 1 - \exp \left( \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS_{R_S}}{B(R_S) - S(R_S)} \right) \right] \quad \langle 2.12 \rangle$$

Por tanto, se tiene la expresión del factor de correlación para la asignación de enlaces de una fracción dada de sitios.

:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left( - \int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS_{R_S}}{B(R_S) - S(R_S)} \right)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad \langle 2.13a \rangle$$

o bien, procediendo de manera inversa, la asignación de sitios para una fracción dada de enlaces, se obtiene la expresión equivalente:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp \left( - \int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB_{R_B}}{B(R_B) - S(R_B)} \right)}{B(R_B) - S(R_B)} \quad \langle 2.13b \rangle$$

Algunas propiedades interesantes de  $\phi$  son las siguientes:

$$\phi(R_S, R_B') = \phi(R_S, R_B) \exp \left( - \int_{S(R_B')}^{S(R_B)} \frac{dS}{B - S} \right) \quad \langle 2.14a \rangle$$

$$\phi(R_S', R_B) = \phi(R_S, R_B) \exp \left( - \int_{B(R_S)}^{B(R_S')} \frac{dB}{B - S} \right) \quad \langle 2.14b \rangle$$

## 2.2 La Clasificación de los Medios Porosos según la Teoría Dual.

Las expresiones obtenidas en las ecuaciones (2.13) son ecuaciones que rigen el nivel de correlación en el acoplamiento de la Función de Densidad de Probabilidad de Enlaces con la de Sitios. Cordero<sup>35</sup> interpreta que si una red porosa cuyas distribuciones de enlaces y sitios no presentan traslape entonces la asignación de enlaces a sitios (o viceversa) puede efectuarse sin ninguna restricción

En el caso de existir un mayor traslape en la Función de Tamaños de Sitios con respecto a la Función de Tamaño de Enlaces, cada elemento en la Construcción de Red influenciará el tamaño que puedan tener los elementos vecinos para que se respete el PC; como consecuencia de lo anterior se tendrán zonas en las predominen elementos de tamaños similares: grandes enlaces con grandes sitios y por otro lado pequeños enlaces con sitios pequeños tal como se ha logrado en diferentes simulaciones para la construcción de redes<sup>25,26</sup>.

Mayagoitia *et al*<sup>66</sup> clasificaron a los medios porosos según el grado de traslape entre las distribuciones de sitios y enlaces debido a que:

1. Las Distribuciones de Sitios y Enlaces se simulan a través de dos distribuciones de probabilidad, en donde debe cumplirse que la distribución de probabilidad de enlaces y la distribución de probabilidad de sitios cumplan con la ecuación (2.2) y por tanto guardan cierta posición relativa entre ellas.
2. El mayor o menor traslape en las Distribuciones de Sitios y Enlaces implican efectos de segregación en la construcción de red, entonces los fenómenos capilares, adsorción y desorción, deberán estar influenciados por el grado de traslape entre la Distribución de Enlaces y la Distribución de Sitios.

Dado lo anterior, es útil reconocer el Perfil de Distribución Dual bajo los criterios trazados por Mayagoitia:

*1. Traslape con tendencia a ser igual a cero.* En este caso, los tamaños de sitios y enlaces son notablemente diferentes, por lo cual bajo ninguna circunstancia puede ser violado el principio de construcción. Para esta clasificación, se consideraron tres posibles casos:

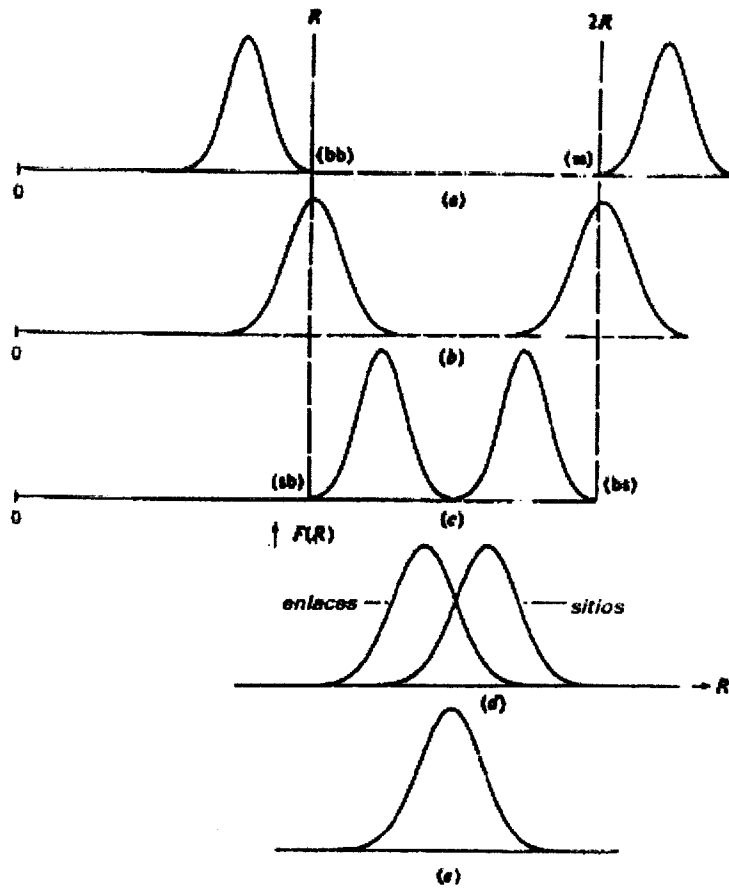


- 1.1 Patrones de distribución dual en donde el mayor tamaño de los enlaces corresponde a la mitad de tamaño del menor de los sitios.
- 1.2 Patrones de distribución dual en donde el tamaño medio de los enlaces corresponde a la mitad del tamaño medio de los sitios.
- 1.3 Patrones de distribución dual en donde el menor de los enlaces corresponde a la mitad de tamaño del mayor de los sitios.

La clasificación de distribución dual son la PDD- Tipo I , PDD - Tipo II y PDD - Tipo III respectivamente.

2. *Traslape entre 0.0 y 1.0.* Este caso muestra la posibilidad de encontrar enlaces de mayor tamaño que los sitios menores, por lo cual se pueden tener traslapes considerables, pero bajo la total observancia del PC; debido al efecto físico mencionado, comienzan a aparecer los efectos de segregación de tamaños, originando con ello fenómenos cooperativos y de bloqueo. La clasificación sugerida por Mayagoitia para éste perfil de distribución dual es PDD - Tipo IV.
3. *Traslape con tendencia a ser igual a 1.0.* Para estos casos, los efectos de segregación son muy fuertes, de tal forma que la red porosa se encuentra separada en regiones de igual tamaño (homotáticas); la clasificación sería entonces PDD - Tipo V.

La figura 19 ilustra los comportamientos arriba descritos:



**Figura 19.** Posiciones relativas de la Función de Distribución de Sitios y la Función de Distribución de Enlaces. Los gráficos (a) , (b) y (c) exhiben un traslape igual a cero. ( $\Omega=0$ ); los gráficos (d) y (e) presentan  $\Omega \neq 0$ , en particular la gráfica (e) tiene  $\Omega=1$ .

### 2.3 Las Funciones de Densidad y el Acoplamiento Asimétrico

La Teoría Dual asume que las funciones de densidad de probabilidad que sirven de modelo para las distribuciones de tamaño de Sitios y Enlaces son conocidas; hasta ahora se ha supuesto que ambas distribuciones de tamaños siguen un comportamiento normal de tal manera que los diferentes análisis realizados han considerado la bien conocida ecuación como válida:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}} \quad (2.15)$$

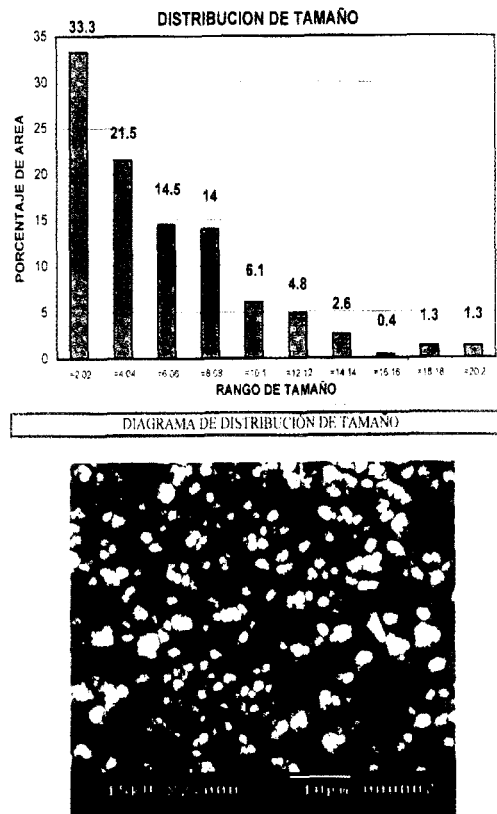
Donde:

$x$  Variable aleatoria

$\mu$  Media

$\sigma$  Desviación Estandar

Las figuras 15,16,17,18 y 19 esquematizan distribuciones Gaussianas, que pueden ser descritas por medio de la ecuación (2.15) sin embargo, se sabe que diversos sistemas no son consistentes con la ecuación de Densidad de Probabilidad de Gauss o Normal. Ver figura 20:



**Figura 20.** Un ejemplo de una Distribución de Tamaño Asimétrica  
(Cortesía de Allyand, S.A. de C.V.)

La figura muestra la microfotografía por Microscopía Electrónica de Barrido<sup>37</sup> (MEB) de un sólido poroso soportado en acero, ampliado con un factor de 2000X; el histograma de frecuencias de tamaño de partícula muestra un comportamiento asimétrico al que se pudiera ajustar una función de densidad de probabilidad tipo Gamma con parámetros  $\alpha=2$ ,  $\beta=1$ ; ver sección 2.3.1.

Esta posibilidad ha dado la pauta para investigar Funciones de Distribución de Tamaño que sean modeladas a partir de Funciones Densidad de Probabilidad que no sean simétricas en lo particular y más aún, presenten los sesgos hacia la derecha y hacia la izquierda para los enlaces y los sitios respectivamente.

### 2.3.1 La Función Beta para Enlaces

La función de densidad de probabilidad tipo Beta<sup>38,39,40</sup> es una función de dos parámetros, cuyo dominio se encuentre en el intervalo cerrado de los números reales:

$$0 \leq y \leq 1$$

Su expresión más general es:

$$f(y) = \frac{y^{\alpha-1}(1-y)^{\beta-1}}{B(\alpha, \beta)}, \quad \alpha, \beta > 0; 0 \leq y \leq 1 \quad \langle 2.16a \rangle$$

$$f(y) = 0 \quad \text{en cualquier otro punto} \quad \langle 2.16b \rangle$$

donde:

$$B(\alpha, \beta) = \int_0^1 y^{\alpha-1}(1-y)^{\beta-1} dy = \frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha + \beta)} \quad \langle 2.17 \rangle$$

La forma de la ecuación será función de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  elegidos. Ver figura 21:

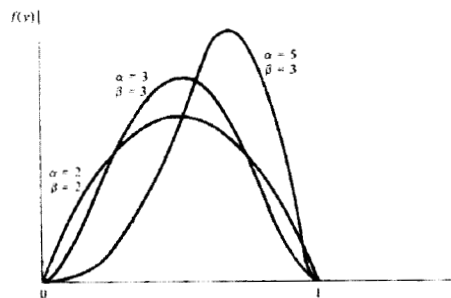


Figura 21. Perfiles de la Función Beta, con diferentes parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ .

En el presente trabajo, la Distribución de Tamaño de Enlaces será modelada a partir de una Función de Densidad de Probabilidad tipo Beta.

### 2.3.2 La Función Gamma para Sitios.

La función de densidad de probabilidad tipo Gamma<sup>38,39,40</sup> es una función continua, sesgada hacia la derecha y cuyo dominio se tiene en el intervalo de los números reales:

$$0 \leq y \leq \infty$$

Su expresión más general es:

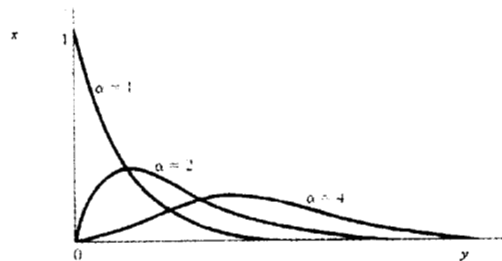
$$f(y) = \frac{y^{\alpha-1} e^{-\frac{y}{\beta}}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad \alpha, \beta > 0; 0 \leq y \leq \infty \quad (2.18a)$$

$$f(y) = 0 \quad \text{en cualquier otro punto} \quad (2.18b)$$

en donde :

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} y^{\alpha-1} e^{-y} dy \quad (2.19)$$

Algunos perfiles de la distribución tipo gamma se muestran a continuación:



**Figura 22.** Perfiles de la Función Gamma, con diferentes valores del parámetro  $\alpha$  y  $\beta = 1$

En el presente trabajo, la Distribución de Tamaño de Sitios será modelada a partir de una Función de Densidad de Probabilidad tipo Gamma.

## 2.4 El Método de Montecarlo Puro

En general, un Método de Montecarlo es un tipo de método numérico que permite resolver problemas matemáticos que involucren funciones de probabilidad, mediante la simulación de variables aleatorias y la generación de números aleatorios<sup>41</sup>; en algunos casos, se puede recurrir a la creación de un modelo probabilístico artificial o bien a la conjunción de la simulación de una variable aleatoria y a la manipulación de una variable, artificialmente aleatoria, con el fin de simular a esa pseudo variable aleatoria (en ambos casos, dicha variable aleatoria deberá estar distribuida en todo el dominio de dicha variable, el cual es conocido).

En el caso de tener, por ejemplo una función matemática conocida, en la cual se conozca el intervalo posible de la variable dependiente y algún límite de la variable independiente, se podría simular los valores de la variable independiente a través de la generación aleatoria de la variable independiente:

$$\int_a^{\xi} p(x)dx = y \quad (2.21)$$

Donde:

- y Variable dependiente ( cifra aleatoria)
- a Límite inferior de la función
- $\xi$  Variable aleatoria independiente

En este caso el procedimiento de Montecarlo sería generar una cifra aleatoria, posteriormente se evalúa la función resolviendo el valor de la variable aleatoria desconocida.

En el caso del Método llamado de *Montecarlo Puro* de Riccardo *et al.*<sup>16</sup> abordan la problemática de las superficies heterogéneas, específicamente sobre los valores de energía de adsorción en un campo en donde existe un potencial de adsorción, pudiéndose aplicar a cualquier variable operacional que defina a una superficie heterogénea tal como los valores de tamaño de Sitios y Enlaces, o bien en valores de energía de adsorción, como en el método original.

Un requisito indispensable del método es que se debe conocer las frecuencias de la distribución de la variable que operacionaliza al campo heterogéneo, pero los autores reconocen que la superficie no se debe caracterizar solamente por la distribución de tamaño de la variable operacional, que en este caso es una variable aleatoria, sino también por su distribución en el espacio. Esto quiere decir que los valores de la variable aleatoria que definen al campo están más o menos correlacionados de tal manera que dicha correlación afecta la manera de operar, como un todo, de esa superficie.

La correlación espacial puede darse a nivel de un par de entidades adyacentes o no, pero también a partir de triquetes, cuartetos o subconjuntos de entidades, sin embargo, para propósitos del presente trabajo se consideraran las llamadas probabilidades condicionales que emanan de la Teoría Dual.

Riccardo *et al.* señalan que este Método encuentra aplicación siempre y cuando se pueda concebir a una superficie como un conjunto de entidades operacionalizados mediante una o más variables, considerándose las distribuciones de tamaño de esas variables y concibiendo a la superficie como un sistema estadístico de objetos interactuando entre sí a través de correlaciones específicas.

Las etapas del método son las siguientes:

1. Se consideran todos los valores posibles de la variable operacional (aleatoria).
2. Se ajustan esos valores posibles a una función de distribución de tamaños conveniente.
3. Se coloca cada entidad, con un valor determinado, en un punto del espacio que conforma a la red (pseudo aleatoria), no importando si cumple con la correlación en la distribución en el espacio.
4. A partir del estado inicial, se logran nuevas configuraciones del sistema con diferentes distribuciones espaciales, que resultan de transiciones permitidas de acuerdo al principio que se detalla de manera formal en el método.

Estas etapas conservan la función de distribución de tamaños inicial, desde un estado espacialmente arbitrario hasta una configuración verosímil que cumpla con las correlaciones teóricas que se consideren, en este caso las probabilidades condicionales de la Teoría Dual.

#### 2.4.1 Los Conceptos Básicos

La simulación de una superficie heterogénea concebida como un conjunto de sitios determinados por una variable dada, de cualesquier conjunto de tamaños y en unidades acordes al tipo de variable considerada, requiere de una función de densidad de frecuencias de *tamaño* conocido.

Si no existen correlaciones espaciales, o si estas no se toman en cuenta, la superficie se puede caracterizar por una función de distribución de *tamaños* ( $t$ ) dada:

$$f(t) \tag{2.22}$$

Desde luego que la suposición de la inexistencia de correlaciones es una fuerte restricción, sin embargo, supongamos que esos sitios están distribuidos en un conjunto  $M$ , donde:

Además siguen una función de densidad bivariada:

$$f(r, r') dr dr' \quad \langle 2.23 \rangle$$

La ecuación (2.23) es la forma como el autor destaca la correlación que existe entre dos sitios vecinos en el modelo de superficie heterogénea, en donde ambas funciones tienen la misma distribución:

$$f_1(r) = \int_{\{r'\}} f(r, r') dr' = \int_{\{r\}} (r, r') dr = f_2(r) \quad \langle 2.24 \rangle$$

Pero en general:

$$f(r, r') \neq f_1(r) f_2(r') \quad \langle 2.25 \rangle$$

La desigualdad (2.22) representa la frecuencia de la variable que operacionaliza a la superficie, sin importar la correlación espacial, esto es, un valor cualquiera de la variable aleatoria es asignado, sin restricción, a un punto del espacio. Esto significa que el estado inicial del conjunto  $M$  de la superficie, idealizada como una red, la cual llamaremos como  $X_0$  y que puede representarse por:

$$X_0 = \{ r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_M \} \quad \langle 2.26 \rangle$$

Donde  $r_i$  es cualquier valor conocido para la variable aleatoria, asociado al lugar  $i$ -ésimo en el espacio que define a la superficie. Es claro que el estado  $X_0$  provee el valor de distribución de frecuencias considerado, pero no necesariamente la frecuencia deseada del par  $(r, r')$  para cumplir con la correlación descrita en la función bivariada  $f(r, r')$ .

La correlación considerada se logra a través de rearrreglos sucesivos del conjunto de valores en la variable aleatoria, a través de la consecución de diferentes estados:

$$X_0 \rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow \dots \rightarrow X_N$$

En los cuales la distribución de frecuencias se conserva pero la correlación del par  $(r, r')$  se modifica hasta lograr un estado estacionario o de equilibrio en donde se obtiene la frecuencia teórica del par  $f(r, r')$ .

Para un cambio de estado sucesivo cualquiera, de  $X$  a  $X'$ , la probabilidad de la transición de cambio viene dada por la siguiente expresión:

$$W(X \rightarrow X') = \min \left\{ 1, \frac{P(X')}{P(X)} \right\} \quad \langle 2.27 \rangle$$



Donde  $P(X)$ ,  $P(X')$  es la probabilidad de encontrar a la red en el estado  $X \leftrightarrow X'$  respectivamente; destaca Riccardo que la definición de  $W(X \rightarrow X')$  se encuentra en el Principio de Reversibilidad Microscópica y debe observarse:

$$P(X) W(X \rightarrow X') = P(X') W(X' \rightarrow X) \quad (2.28)$$

Consecuentemente, los estados convergen a un estado estacionario con una distribución acorde a  $P(X)$ , debiendo entonces desarrollar una expresión para  $P(X)$ .

Riccardo *et al.* resuelven a partir del siguiente razonamiento: suponga una red con  $M$  sitios, operacionalizados con alguna variable cualquiera y convengamos en que cualquier sitio está rodeado por otros sitios; al empaquetamiento le llamaremos *conectividad* ( $c$ ).  $M$  deberá ser suficientemente grande como para permitir una buena representación de la función del par  $(r, r')$ , denominada  $f(r, r')$  como un continuo.

Si de ese conjunto  $M$  se toma un valor cualquiera ( $r_i$ ) y se consideran sus ( $c$ ) sitios vecinos con valores  $\{r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{ic}\}$ , la probabilidad de encontrar esta particular configuración local de valores alrededor del sitio  $i$ , puede escribirse:

$$P_c(r_i, \{r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{ic}\}) \propto f(r_i, r_{i1}) f(r_i, r_{i2}) \dots f(r_i, r_{ic}) \quad (2.29)$$

Entonces, la probabilidad de estado  $X = \{r_1, r_2, \dots, r_M\}$  es:

$$P(x) \propto \prod_{i=1}^M P_c(r_i, \{r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{ic}\}) \prod_{i=1}^M \prod_{k=1}^c f(r_i, r_{ik}) \quad (2.30)$$

la manera más simple de cambiar la distribución espacial de los sitios es la lograda a través del intercambio de posición de dos sitios cualesquiera  $r_i, r_j$  tomados al azar del total de sitios:

Estado Inicial  $X = \{r_1, r_2, r_i, \dots, r_j, \dots, r_M\}$

$$r_i \rightarrow r_i' = r_j$$

$$r_j \rightarrow r_j' = r_i$$

Estado Final  $X' = \{r_1, r_2, r_i', \dots, r_j', \dots, r_M\}$

$$X' = \{r_1, r_2, r_j, \dots, r_i, \dots, r_M\}$$

Por tanto, de la ecuación (2.29):

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \frac{W(x \rightarrow x')}{W(x' \rightarrow x)} \quad \langle 2.31 \rangle$$

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \prod_{k=1}^c \frac{f(r_i', \{r_{i1}, \dots, r_{ik}\}) f(r_j', \{r_{j1}, \dots, r_{jk}\})}{f(r_i, \{r_{i1}, \dots, r_{ik}\}) f(r_j, \{r_{j1}, \dots, r_{jk}\})} \quad \langle 2.32 \rangle$$

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \prod_{k=1}^c \frac{f(r_i', r_{ik}) f(r_j', r_{jk})}{f(r_i, r_{ik}) f(r_j, r_{jk})} \quad \langle 2.33 \rangle$$

o bien, simplemente:

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \prod_{k=1}^c \frac{f(r_i, r_{ik}) f(r_j', r_{jk})}{f(r_i, r_{ik}) f(r_j, r_{jk})} \quad \langle 2.34a \rangle$$

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \prod_{k=1}^c \frac{f(r_j, r_{jk}) f(r_i, r_{ik})}{f(r_i, r_{ik}) f(r_j, r_{jk})} \quad \langle 2.34b \rangle$$

Si se considera una función de correlación sitio – sitio para que, a partir de las funciones de distribución particulares se describa la función bivariada, denominada  $g(r_i, r_{ik})$  :

$$f(r_i, r_{ik}) = f_1(r_i) f_2(r_{ik}) g(r_i, r_{ik}) \quad \langle 2.35 \rangle$$

de tal manera que la ecuación (2.29b) toma la forma:

$$\frac{P(x')}{P(x)} = \prod_{k=1}^c \frac{g(r_j, r_{jk}) g(r_i, r_{ik})}{g(r_i, r_{ik}) g(r_j, r_{jk})} \quad \langle 2.36 \rangle$$

Los autores señalan que el nuevo estado, que no necesariamente es el estado de equilibrio, es aceptado si se cumple la condición:

$$\xi < W(x \rightarrow x') \quad \langle 2.37 \rangle$$

en donde  $\xi$  es un número aleatorio distribuido sobre el intervalo  $[0, 1]$ .

Para la validación estadística una configuración verosímil, se deberá recurrir a demostrar que la distribución del par de variables contiguas de la consideración teórica concuerda con la alcanzada con las transiciones sucesivas; en caso contrario se deberá usar como criterio algún estadígrafo, tal como alguna medida de tendencia central o alguna medida de dispersión.

#### 2.4.2 El Método de Montecarlo Puro y la Teoría Dual.

El método de Montecarlo Puro descrito puede adaptarse para la simulación de redes construidas bajo los criterios de la Teoría Dual, para la cual se hace necesario describir la superficie como un campo de adsorción heterogéneo en cuanto al tamaño de las entidades que lo conforman, pero concebido como un campo continuo en el cual se alternan los sitios de adsorción con los sitios adyacentes a través de las entidades denominadas enlaces, de manera que ambos elementos genéricos se pueden caracterizar por dos distribuciones de tamaños ( para los sitios y enlaces), según se muestra a continuación:

$$F_S(R_S) \ ; \ F_B(R_B)$$

Mientras que las distribuciones acumulativas hasta un valor dado de tamaño de sitio o de enlace se expresarían:

$$S(R_S) = \int_0^{R_S} F_S(R_S) dR_S \quad \langle 2.1 \rangle$$

$$B(R_B) = \int_0^{R_B} F_B(R_B) dR_B$$

Riccardo et al. deducen que la forma más sencilla de expresar la alternancia de las variables, ahora llamadas, de acuerdo con la Teoría Dual, como sitios y enlaces se lograría definiendo la función  $f(R_S, R_B)$ , que es la equivalente a la expresión de probabilidad condicional de la Teoría Dual en la forma  $\rho(R_S \cap R_B)$ , la cual se obtiene a partir de las distribuciones de sitios y enlaces  $F_S(R_S)$ ,  $F_B(R_B)$  respectivamente considerando el fundamental Principio de Construcción (PC).

Dado lo anterior, la relación entre un sitio y cualquiera de sus enlaces sería:

$$f(R_S, R_B) = \rho(R_S \cap R_B) = F_S(R_S)F_B(R_B)\phi(R_S, R_B) \quad \langle 2.38 \rangle$$

Las funciones de distribución de tamaño de sitios y enlaces, como se consigno en el punto 2.1.2 deben estar en una posición relativa entre sí que asegure que la función de distribución de enlaces esté a la derecha de la función de distribución de sitios y que de acuerdo a lo mencionado en el punto 2.2, existe un cierto grado de traslape ( $\Omega$ ) que interesa en la simulación de redes ya que a mayor  $\Omega$ , la simulación se torna difícil y los resultados obtenidos presentan zonas isotrópicas que no concuerdan con la realidad; de acuerdo a lo dicho hasta aquí, será necesario conocer las funciones de distribución de enlaces y sitios, e inherentemente el grado de traslape entre dichas funciones para finalmente asignar a cada tamaño de sitio, en forma aleatoria, un lugar en el espacio considerado en la red. A esto se le llamará el estado inicial, pudiéndose aplicar el método de Montecarlo Puro.

La ecuación de probabilidad de transición para la Teoría Dual se pondrá en función de los factores de correlación ( $\phi$ ) de la red para un cambio aleatorio entre sitios o enlaces, adoptando la notación  $R_{S1}^k, R_{S2}^k$  para denotar dos enlaces contiguos enlazados por el enlace k-ésimo; y por  $R_{B1}^j, R_{B2}^j, \dots, R_{Bc}^j$  para los c enlaces, directamente conectados al j-ésimo sitio.

Si el estado de transición  $X'$  se alcanza a partir del estado  $X$ , por solo un intercambio de sitios de diferente tamaño y ubicados en las posiciones  $i, j$  la probabilidad de transición estará determinada por la razón:

$$\frac{P(X')}{P(X)} = \prod_{k=1}^C \frac{\phi(R_{Sj}, R_{Bk}^i)\phi(R_{Si}, R_{Bk}^j)}{\phi(R_{Si}, R_{Bk}^i)\phi(R_{Sj}, R_{Bk}^j)} \quad \langle 2.39 \rangle$$

Por otra parte, si el estado de transición  $X'$  se alcanza a partir del estado  $X$ , logrado por el intercambio de posición entre enlaces de tamaño distinto, ubicados en las posiciones  $k, l$  la probabilidad de transición estará determinada por la razón:

$$\frac{P(X')}{P(X)} = \prod_{i=1}^2 \frac{\phi(R_{Si}^k, R_{Bl}^i)\phi(R_{Si}^l, R_{Bk}^i)}{\phi(R_{Si}^k, R_{Bk}^i)\phi(R_{Si}^l, R_{Bl}^i)} \quad \langle 2.40 \rangle$$

Utilizando las propiedades de  $\phi$  enunciadas en el punto 2.1.4 resulta:

$$\frac{P(X')}{P(X)} = \begin{cases} 1 & \text{si el PC es satisfecho} \\ 0 & \text{si el PC no se cumple} \end{cases}$$

### 2.4.3 El Estado de Verosimilitud del Método de Montecarlo Puro

Como se mencionó en el apartado 2.2, si se concibe al medio poroso mediante la DSBM, se pueden dar diferentes tipos de Distribución Dual (PDD), en donde se tienen traslapes ( $\Omega$ ) mayores o menores entre las distribuciones de tamaños de las dos entidades de red.

Afortunadamente, bajo la perspectiva DSBM se llega a la importante expresión de la función de correlación  $\phi(R_S, R_B)$  que bajo condiciones de traslape  $\Omega \neq 0$  toma gran relevancia analítica ya que significa el grado de influencia que tiene un elemento de red en la posible asignación de los elementos vecinos a fin de no transgredir el PC.

La función de correlación  $\phi(R_S, R_B)$  permite el cálculo de probabilidades condicionales a través del planteamiento de ecuaciones de probabilidad, por ejemplo, si se desea calcular la probabilidad de que un sitio de tamaño  $R_S$  tenga un enlace dentro de un intervalo de tamaño comprendido entre  $R_B$  y  $R_B + dR_B$ , se debería evaluar entonces la ecuación:

$$P(R_B / R_S) = F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) dR_B \quad \langle 2.41 \rangle$$

A la inversa, se puede calcular la probabilidad de que un enlace de tamaño  $R_B$  tenga un sitio dentro de un intervalo de tamaño comprendido entre  $R_S$  y  $R_S + dR_S$ , y entonces se calcularía la ecuación:

$$P(R_S / R_B) = F_S(R_S) \phi(R_S, R_B) dR_S \quad \langle 2.42 \rangle$$

También se podría calcular, para nuestro caso que se tiene una conectividad igual a cuatro, la probabilidad de tener un sitio de un tamaño comprendido entre  $R_S$  y  $R_S + dR_S$  conectado con cuatro enlaces con tamaños comprendidos entre  $R_{B1}$  y  $R_{B1} + dR_{B1}$ ,  $R_{B2}$  y  $R_{B2} + dR_{B2}$ ,  $R_{B3}$  y  $R_{B3} + dR_{B3}$  y por último  $R_{B4}$  y  $R_{B4} + dR_{B4}$  evaluando la siguiente expresión:

$$P(R_S \cap R_{B1} \cap R_{B2} \cap R_{B3} \cap R_{B4}) = F_S(R_S) F_B(R_{B1}) F_B(R_{B2}) F_B(R_{B3}) F_B(R_{B4}) \phi(R_S, R_{B1}) \phi(R_S, R_{B2}) \phi(R_S, R_{B3}) \phi(R_S, R_{B4}) dR_S dR_{B1} dR_{B2} dR_{B3} dR_{B4} \quad \langle 2.43 \rangle$$

La evaluación de los valores obtenidos en la red construida por el Método de Montecarlo Puro, de alguna de las ecuaciones (2.41), (2.42), (2.43) o alguna otra que pueda ser planteada en a partir de la función de correlación, puede ser utilizado como criterio de verosimilitud, ya que a partir de ese estado particular, las posibles transiciones no alteran la configuración de red, por lo que se considera el estado final de los estados con algún cambio observable y por ende, la finalización del método numérico.

## CAPÍTULO 3

### Resultados de la Construcción de la Red y La Simulación de los Fenómenos Capilares.

#### 3.1 La Simulación de los Elementos de Red.

Como se ha descrito en los capítulos precedentes, la Teoría Dual supone conocidas las Funciones de Distribución de Tamaño, que pueden ser homologadas a Funciones de Densidad de Probabilidad conocidas; en el caso del presente trabajo, los enlaces serán ajustados a una función de probabilidad asimétrica tipo Beta y los enlaces a otro tipo de función de probabilidad, en este caso una función Gamma.

Dado el sesgo de ambas distribuciones, en las redes construidas con cierto traslape se tendrán una abundancia inusual de sitios y enlaces con lo cual se espera tener una gran cantidad de posibilidades de interconexión, con una gran cantidad de dominios interactuando para generar mayores posibilidades de rutas de adsorción- desorción en los barridos primarios.

El objetivo de simular un medio poroso consiste en incorporar propiedades que correspondan a la realidad. *A priori* se deben involucrar cuatro características fundamentales deseables en un medio poroso:

1. *Heterogeneidad en los tamaños de las entidades porosas:* Esto se logra al introducir las Funciones de Distribución de Tamaños de Enlaces y Sitios que son modeladas a partir de las Funciones de Densidad de Probabilidad seleccionadas.
2. *Correlación de tamaños entre las entidades vecinas de la matriz porosa.* Se puede probar estadísticamente que en un sólido poroso se tienen efectos de segregación de tamaños<sup>35,44</sup>, esto significa que habrá zonas constituidas por elementos de red (sitios y enlaces) que estarán separadas de acuerdo a su tamaño: zonas de sitios grandes conectados por enlaces grandes, mientras que los sitios pequeños estarán conectados por enlaces pequeños y desde luego sitios medianos enlazados por enlaces medianos. Estos últimos se encontrarán ubicados entre las zonas o dominios de elementos de red grandes y pequeños respectivamente, en las redes muy correlacionadas *i.e.* con traslapes elevados ( $\Omega \rightarrow 1$ )

3. *Conectividad Variable.* La Teoría Dual puede incorporar el efecto de conectividad, es decir, la convergencia de diferentes enlaces en un sitio y para propósitos del presente trabajo sólo se reconoce la posibilidad de una conectividad igual a cuatro, sin embargo es claro que la conectividad es otra variable de naturaleza aleatoria, pero esa aleatoriedad está acotada por una razón lógica: un sitio de gran tamaño tiene la posibilidad de incorporar una mayor convergencia de enlaces que uno de tamaño pequeño, es decir, debe existir una correlación directa entre el tamaño del sitio y su conectividad.
  
4. *Restricciones Geométricas.* En redes porosas existen impedimentos físicos que involucran restricciones con respecto a la interconexión de sus elementos huecos, por ejemplo, dos enlaces adyacentes que convergen en un sitio no deben interpenetrarse mutuamente en ningún caso, por ejemplo, dos enlaces de radios  $R_{B1}$  y  $R_{B2}$  ortogonales deben estar sujetos a la siguiente restricción:

$$\sqrt{R_{B1}^2 + R_{B2}^2} \leq R_S$$

En el presente trabajo se harán las siguientes simplificaciones:

1. Los sitios serán modelados como esferas huecas abiertas en varios polos.
2. Los enlaces serán modelados como cilindros huecos abiertos en ambos extremos.
3. La red se concebirá a partir de un arreglo regular (*i.e.* cuadrada, rectangular, cúbica, hexagonal, etc.) en los nodos de la red se ubicarán los sitios y los enlaces serán los canales de unión entre ellos. Una consecuencia de establecer esta convención de red regular implica una conectividad constante y una distancia entre nodos invariante (*cf.* 49).

De manera particular, y como consecuencia de lo anterior se puntualiza lo siguiente:

1. Los enlaces se considerarán como ventosas exentas de volumen a diferencia de los sitios, que serán las entidades que manifiesten la porosidad de la red.
2. El tipo de arreglo regular utilizado será una red cuadrada bidimensional con conectividad constante e igual a cuatro.

### 3.1.1 La Simulación de Enlaces con la Función de Densidad tipo Beta.

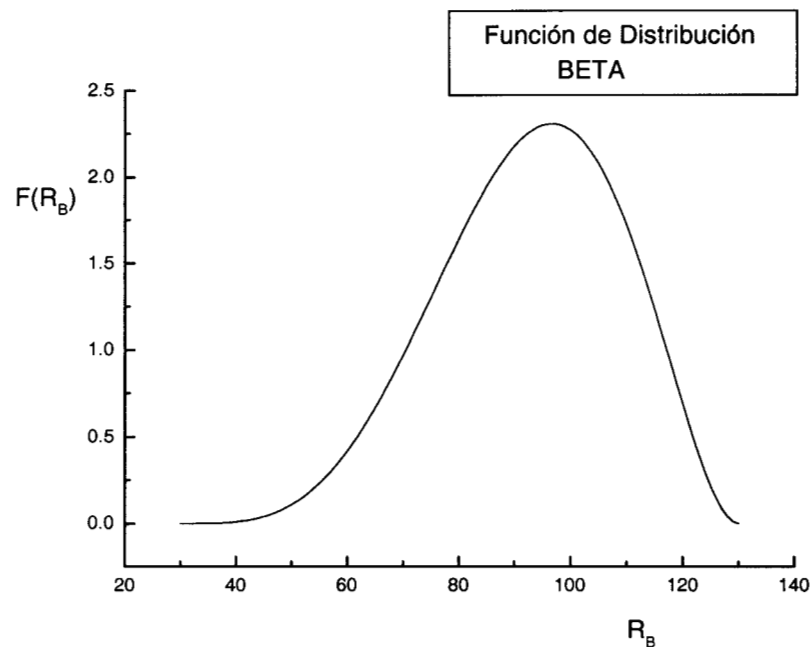
La forma que toma la función tipo Beta para enlaces, en términos de radio, es la siguiente:

$$F_B(R)dR = \left( \begin{array}{l} 105 \times 10^{-14} R_B^6 - 399 \times 10^{-12} R_B^5 - 561.75 \times 10^{-10} R_B^4 - 371.7 \times 10^{-8} R_B^3 + \\ 1261.575 \times 10^{-7} R_B^2 - 2137.59 \times 10^{-6} R_B + 14373.45 \times 10^{-6} \end{array} \right) dR_B \quad (3.1)$$

el dominio de la función anterior es:

$$30 \leq R_B \leq 130$$

Esta función presenta el perfil mostrado en la figura 23:



**Figura 23.** Perfil de una Función de Densidad de Probabilidad tipo Beta con parámetros  $\alpha=5.0$  y  $\beta=3.0$ . En este caso se ha considerado el cambio de variable independiente para ajustarse al dominio requerido de los enlaces.



### 3.1.2 La Simulación de Sitios con la Función de Densidad tipo Gamma.

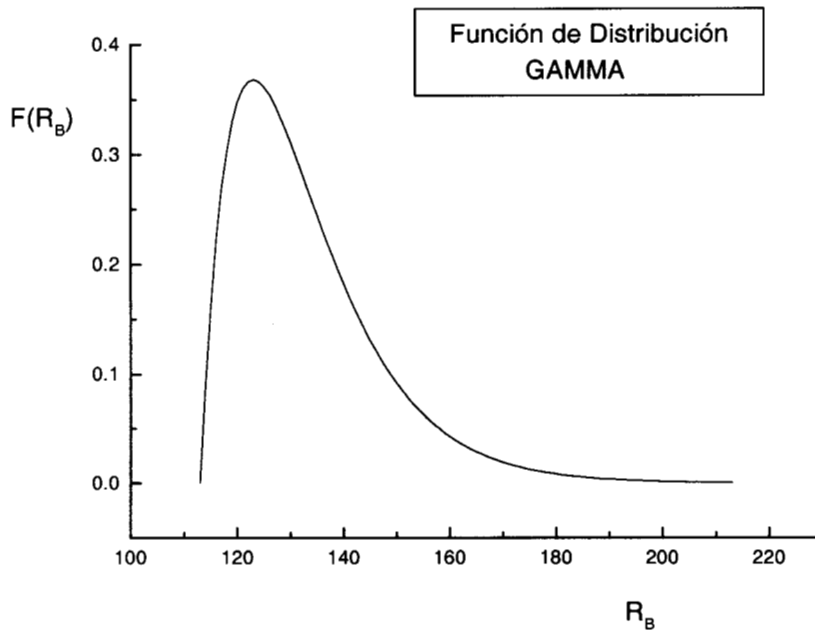
La forma de la ecuación en función de tamaño de radio, para la simulación de sitios, suponiendo un comportamiento tipo Gamma es la siguiente:

$$F_S(R) = 10 \left( \frac{R_S - s_1}{s_2 - s_1} \right)^{10} e^{-10 \left( \frac{s_1 - R_S}{s_2 - s_1} \right)} \quad (3.2)$$

el dominio de la función anterior es:

$$s_1 \leq R_S \leq s_2$$

la forma de la función se muestra en la figura 24:



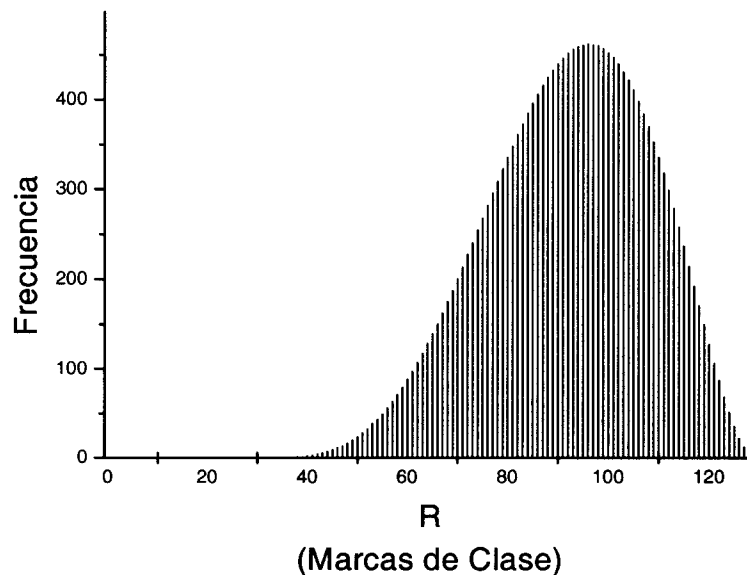
**Figura 24.** Un perfil típico de la Función de Densidad de Probabilidad tipo Gamma, con parámetros  $\alpha = 2$  y  $\beta = 1$ ; por la metodología de la construcción de las Redes, el dominio de la función de Distribución de Tamaños de los Sitios será diferente para cada Red. Ver Tabla 3.

### 3.2 Desarrollo del Algoritmo de Montecarlo Puro.

A partir de las ecuaciones descritas en el apartado 2.4.2, es claro que se necesita una conformación inicial de red, de tal suerte que es necesario conocer el número de dimensiones de la red, así como su tamaño. Para los propósitos del presente trabajo será necesario trabajar con redes bidimensionales de tamaño 100 sitios x 100 sitios.

#### 3.2.1 Sembrado Aleatorio de los Elementos de Red.

Dado que se trabajan con funciones de densidad de probabilidad, estas funciones tienen un área bajo la curva exactamente igual a uno en todo el dominio de la función, por lo cual se deberá integrar a intervalos regulares a lo largo del dominio de la función (hasta donde sea significativo) y haciendo el cambio de variable correspondiente, es decir, cambiando las funciones de probabilidad de variable aleatoria adimensional a radios dentro del intervalo de tamaño considerado. Posteriormente se evalúa la integral por etapas y se multiplica por el número total de elementos de red, sitios o enlaces y serán el total de elementos de cada intervalo; se decide sobre una marca de clase por intervalo y entonces se considerará que existen un cierto número de elementos de tamaño " $R_i$ ". Ver figura 25:



**Figura 25.** Integración en etapas sobre una Función de Distribución de Tamaños, ajustada a una Función de Probabilidad (Normalizada); al obtener el área por etapa y multiplicar por el total de elementos de Red considerados (Sitios o Enlaces), se obtiene el número de elementos de Red por clase y se asigna a un valor específico, que será el de la Marca de Clase.

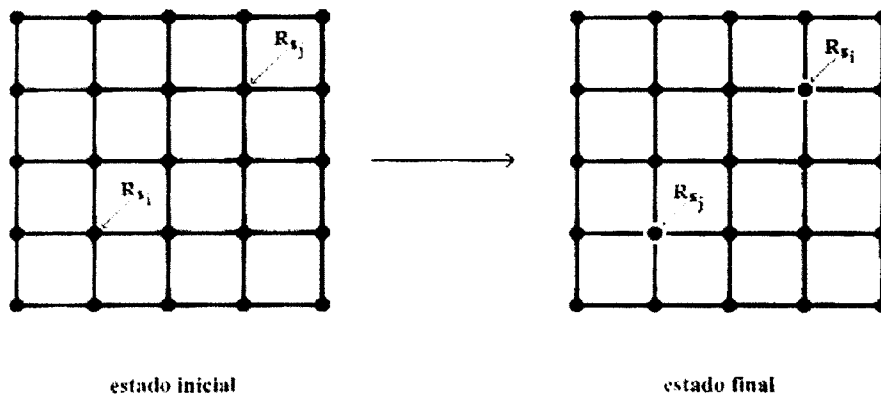
### 3.2.2 Aplicación del Algoritmo de Montecarlo Puro

Cada elemento, Sitio o Enlace, se numera en orden creciente de tamaño y se colocan en un vector; por medio de un generador de números aleatorios, se elige un elemento del vector, se coloca ordenadamente en un lugar preciso de la matriz porosa y entonces se desecha del vector original.

Este procedimiento genera una secuencia enlace-sitio-enlace que no respeta al PC, luego entonces, no se logra una red consistente, sin embargo, de acuerdo con el Método de Montecarlo Puro de Riccardo *et al.*, se debe resolver de acuerdo con:

$$W(x \rightarrow x') = \begin{cases} 1 & \text{si el PC es satisfecho} \\ 0 & \text{si el PC no se cumple} \end{cases}$$

Operativamente, esto significa que al lograr una red, consistente con el PC o no, se deben intercambiar sus elementos siempre y cuando sean homólogos y seleccionados al azar –enlaces con enlaces y sitios con sitios–; si en el intercambio se cumple el PC, el cambio se mantiene, pero en caso contrario, los elementos de red vuelven a su posición original. Ver figura:

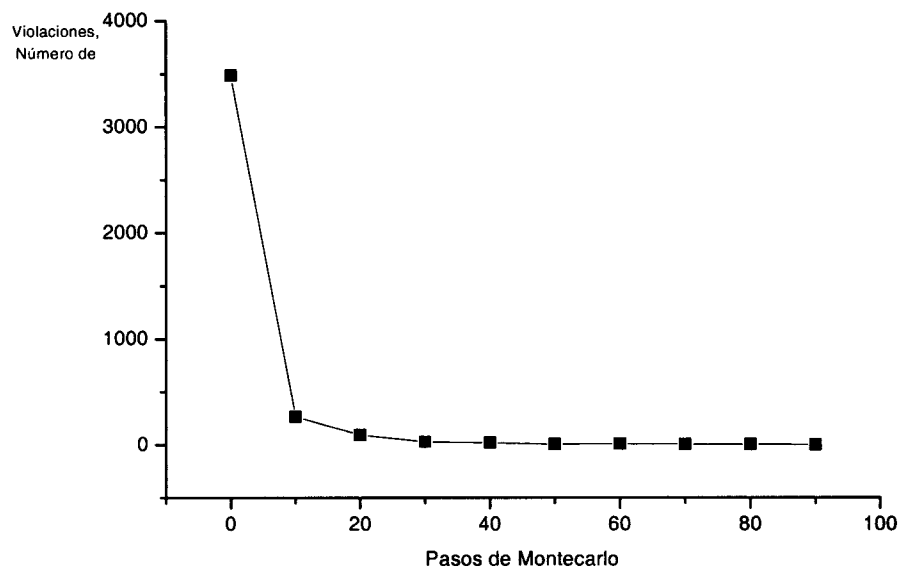


**Figura 26.** La figura muestra dos estados configuracionales distintos en un Medio Poroso simulado, y que son logrados por medio de un intercambio de un sitio denominado  $R_{s_1}$  por otro sitio llamado  $R_{s_2}$ . (Ref. 35).

Se denominará un *Paso de Montecarlo* (PMC) como :

$$\text{Paso de Montecarlo} = \text{Numero total de enlaces} + \text{Numero total de sitios} \quad (3.3)$$

En la definición anterior, no importa si los intercambios son exitosos o no lo son: Típicamente, a mayor número de “Pasos de Montecarlo” (PMC), se puede esperar menores violaciones al PC.



**Figura 27.** La gráfica muestra la relación entre PMC y el número de violaciones al PC. Los datos fueron obtenidos de una Red modelada con Enlaces de Distribución Beta y Sitios de Distribución Gamma, de tamaño 100 Sitios x 100 Sitios y con un  $\Omega = 0.80$ . E general, a menores PMC, mayores violaciones al PC

### 3.3 Presentación de los Resultados de Red

Para el estudio realizado, se utilizaron funciones de densidad de probabilidad sesgadas; los enlaces fueron modelados con una función Beta, con parámetros  $\alpha=5.0$  y  $\beta=3.0$ , lo cual significa que tiene un sesgo negativo<sup>39</sup>.

Los sitios fueron modelados con una función de densidad de probabilidad tipo Gamma, con parámetros  $\alpha=2.0$  y  $\beta=1.0$ , por lo que dicha distribución tiene un sesgo positivo<sup>39</sup>.

Se manejaron seis redes con diferentes perfiles de distribución dual, tres de ellas no presentan traslape ( $\Omega=0$ ) ya que son PDD T I, PDD T II y PDD T III; las últimas tres son PDD T IV con valores de traslape igual a  $\Omega=0.28$ ,  $\Omega=0.54$  y  $\Omega=0.80$

Como se mencionó, se utilizó conectividad (C) constante e igual a 4, no se consideraron restricciones de tipo geométrico y se tomaron en cuenta los efectos de contorno. Las redes fueron bidimensionales, de tamaño 100x100, por lo que se tuvieron 10000 sitios y 20200 enlaces.

El equipo utilizado fue utilizando una máquina Hewlett-Packard, Modelo Pavilion 8661C, con HD 13 GB, Memoria RAM 128 MB y procesador de 500 MHz; se utilizó un compilador *Borland C++ Versión 5*, por lo que los programas para la construcción de redes, así como la simulación de fenómenos capilares fueron realizados en C++ de Borland<sup>42,43</sup>.

La mayoría de los gráficos se hicieron en *Origin Versión 4*; algunos otros en *Excel 2000*. Por último, para las topologías en color se utilizaron las utilidades de graficación de *Borland C++ Versión 5*.

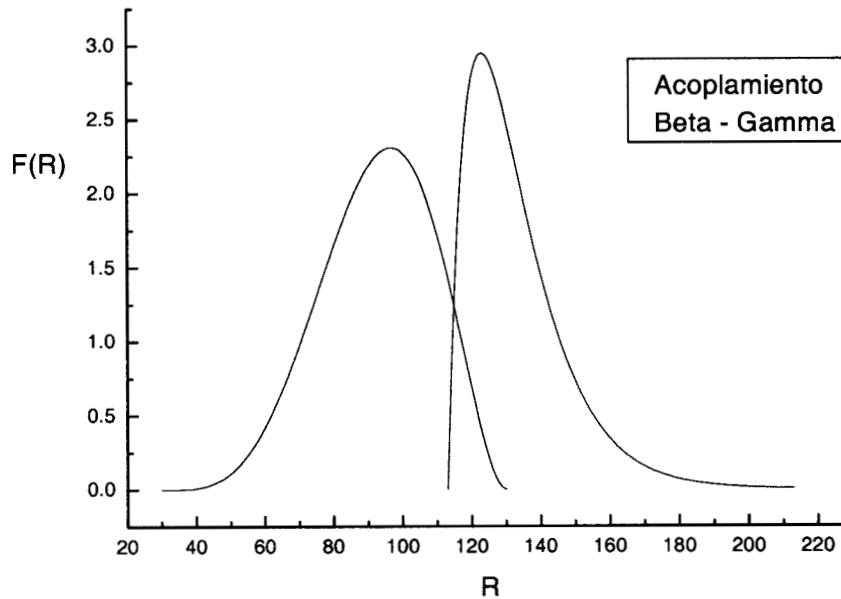
Los datos relativos a las distribuciones utilizadas en la construcción de red, se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Características de las Distribuciones utilizadas en la construcción de redes por el Método de Montecarlo Puro. La información está dada en función de Traslape ( $\Omega$ ), Perfil de Distribución Dual Tipo (PDD T), Radio Medio de Sitios (RMS), Radio Medio de Enlaces (RMB) y las Desviaciones Estándar de Sitios ( $\sigma_S$ ) y Enlaces ( $\sigma_B$ ).

Perfil de Distribución Dual	Tendencia Central	Dispersión
$\Omega=0$ PDD T1	RMS=280	$\sigma_S=141.42$
	RMB=93	$\sigma_B=16.14$
$\Omega=0$ PDD T2	RMS=185	$\sigma_S=141.42$
	RMB=93	$\sigma_B=16.14$
$\Omega=0$ PDD T3	RMS=150	$\sigma_S=141.42$
	RMB=93	$\sigma_B=16.14$
$\Omega=0.28$ PDD T4	RMS=133	$\sigma_S=141.41$
	RMB=93	$\sigma_B=16.14$
$\Omega=0.54$ PDD T4	RMS=126	$\sigma_S=141.41$
	RMB=93	$\sigma_B=16.14$
$\Omega=0.80$ PDD T4	RMS=116	$\sigma_S=141.41$
	RMB=93	$\sigma_B=16.14$

### 3.3.1 Red Beta – Gamma

El acoplamiento Beta – Gamma puede observarse, de manera descriptiva, tal como se muestra en la figura 28:



**Figura 28.** Acoplamiento Beta – Gamma considerando el cambio de variables de dominio convencional al dominio del intervalo considerado de Sitios y Enlaces. El traslape ilustrado es  $\Omega= 0.28$ .

### 3.3.2 Certificación Estadística de los Resultados de Red.

En este trabajo, la certificación estadística se hará de manera cualitativa a través del comportamiento de los factores de correlación, que serán evaluados por la función de correlación ( $\phi$ ), debiendo cotejar dos maneras de evaluación:

- a.  $\phi$  de Construcción.
- b.  $\phi$  Analítica.

Para el primer caso, se debe considerar:

$$\rho\left(\frac{R_B}{R_S}\right) = F_B(R_B) \phi(R_S, R_B) \quad \langle 3.4 \rangle$$

$$\rho\left(\frac{R_S}{R_B}\right) = F_S(R_S) \phi(R_S, R_B)$$

Por lo que:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\rho\left(\frac{R_B}{R_S}\right)}{F_B(R_B)} \quad \langle 3.5 \rangle$$

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\rho\left(\frac{R_S}{R_B}\right)}{F_S(R_S)}$$

Por otra parte, para la evaluación analítica se utilizarán las formulas:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(-\int_{S(R_B)}^{S(R_S)} \frac{dS_{R_S}}{B(R_S) - S(R_S)}\right)}{B(R_S) - S(R_S)} \quad \langle 2.13a \rangle$$

y:

$$\phi(R_S, R_B) = \frac{\exp\left(-\int_{B(R_B)}^{B(R_S)} \frac{dB_{R_B}}{B(R_B) - S(R_B)}\right)}{B(R_B) - S(R_B)} \quad \langle 2.13b \rangle$$



Las ecuaciones (3.5) y (2.13) denotan los dos procedimientos a los que se puede recurrir para calcular los valores de  $\phi$ , que son los que hemos llamado de construcción y analítica respectivamente.

En el primer caso -la  $\phi$  de construcción-, la ecuación sugiere elegir a un valor dado de Sitio y medir las frecuencias relativas de cada uno de los diferentes tamaños de Enlace, unidos a ese Sitio en particular para luego dividirlo entre cada una de las frecuencias totales de cada uno de los tamaños de Enlace sembrados en la Red o bien, elegir a un valor dado de Enlace y medir las frecuencias relativas de cada uno de los diferentes tamaños de Sitio, unidos a ese Enlace en particular para luego dividirlo entre cada una de las frecuencias totales de cada uno de los tamaños de Sitio sembrados en la Red.

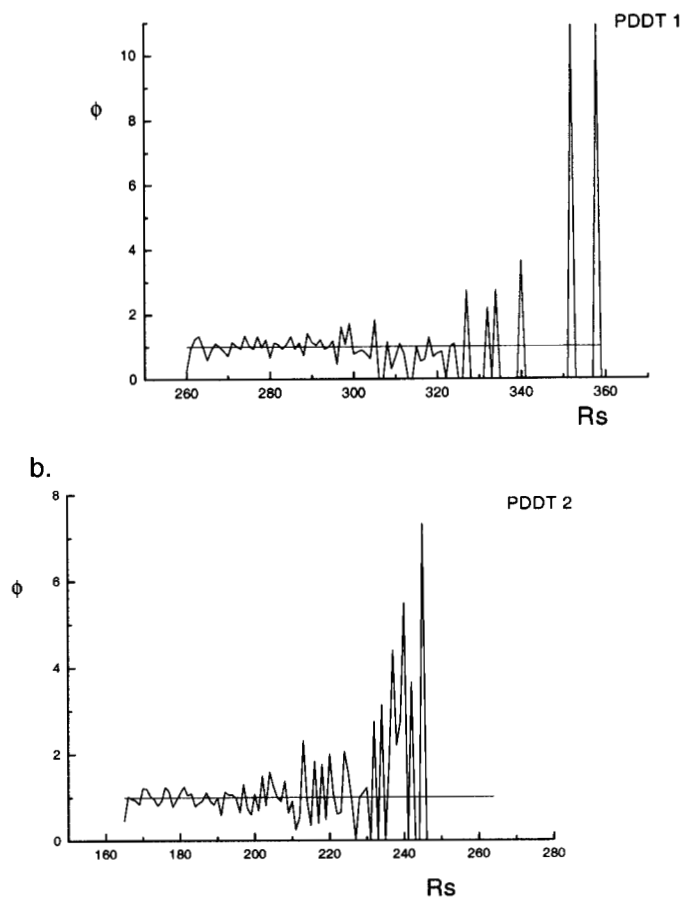
En el segundo caso -la  $\phi$  analítica-, se integra según el valor elegido de Sitio o Enlace determinado para efectuar la evaluación; en este caso se integra por el Método Numérico del Trapecio.

En la Tabla 3 se hace una sinopsis de los valores de referencia para la evaluación empírica y analítica de ( $\phi$ ), en cuanto al valor fijo de  $R_B$  o  $R_S$  y los valores posibles de asignación  $R_S$  o  $R_B$  respectivamente:

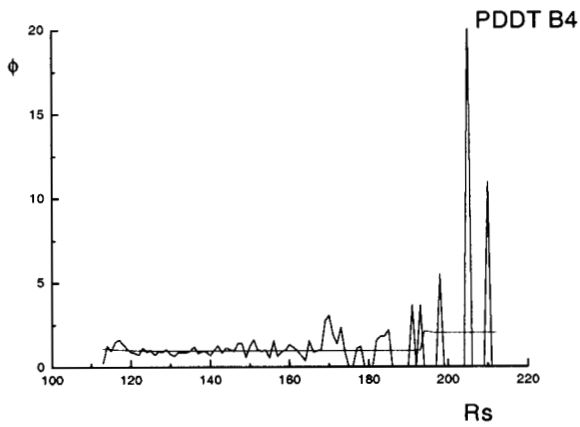
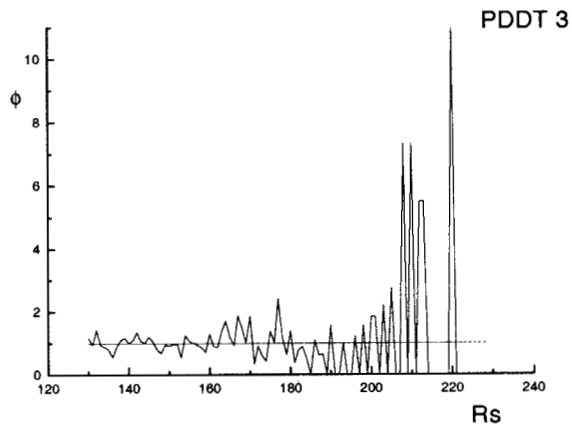
**Tabla 3.** Síntesis de información para la evaluación de ( $\phi$ ).

Perfil de Distribución Dual	Límites de Tamaño de Enlaces	Límites de Tamaño de Sitios	Elemento Condicionante	Aplicación
$\Omega=0$	$b_1=30$	$s_1=260$	$R_S=280$	$30 \leq R_B \leq 130$
	$b_2=130$	$s_2=360$	$R_B=93$	$260 \leq R_S \leq 360$
$\Omega=0$	$b_1=30$	$s_1=165$	$R_S=185$	$30 \leq R_B \leq 130$
	$b_2=130$	$s_2=265$	$R_B=93$	$165 \leq R_S \leq 265$
$\Omega=0$	$b_1=30$	$s_1=130$	$R_S=150$	$30 \leq R_B \leq 130$
	$b_2=130$	$s_2=230$	$R_B=93$	$130 \leq R_S \leq 230$
$\Omega=0.28$	$b_1=30$	$s_1=113$	$R_S=133$	$30 \leq R_B \leq 130$
	$b_2=130$	$s_2=213$	$R_B=93$	$113 \leq R_S \leq 213$
$\Omega=0.54$	$b_1=30$	$s_1=106$	$R_S=126$	$30 \leq R_B \leq 126$
	$b_2=130$	$s_2=206$	$R_B=93$	$106 \leq R_S \leq 206$
$\Omega=0.80$	$b_1=30$	$s_1=96$	$R_S=116$	$30 \leq R_B \leq 116$
	$b_2=130$	$s_2=196$	$R_B=93$	$96 \leq R_S \leq 196$

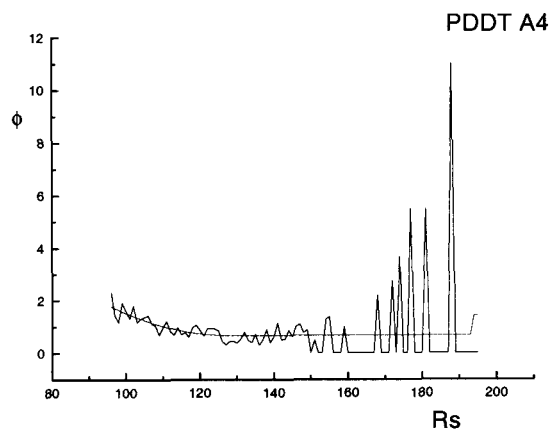
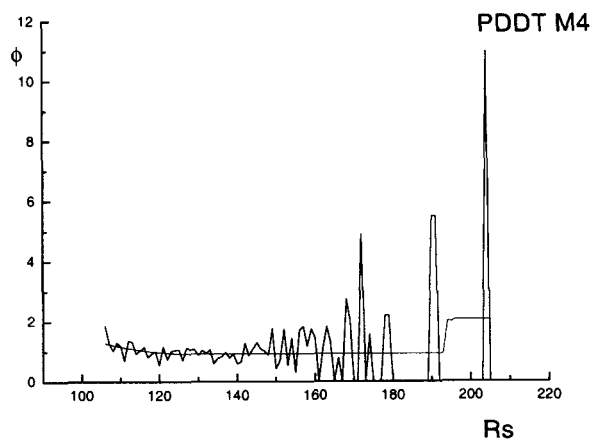
Los resultados se presentan en las figuras 29:



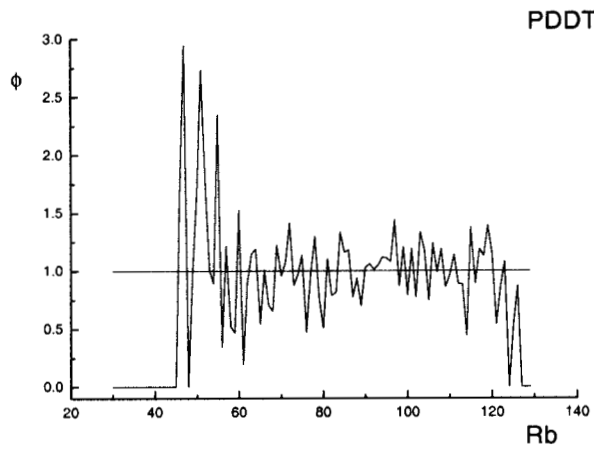
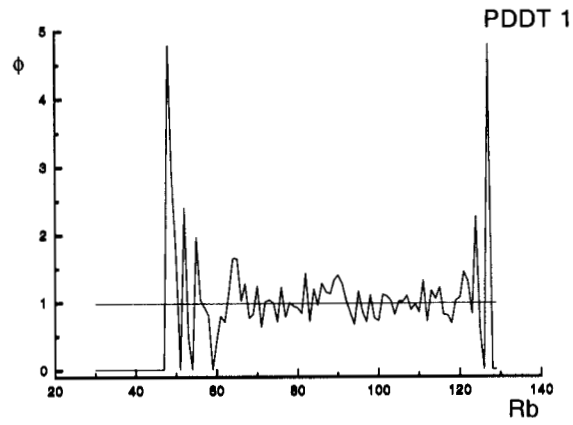
**Figura 29(a)(b).** Contraste de los valores de  $\phi$  teórico contra  $\phi$  de construcción para redes con  $\Omega=0$ , en el PDDT I y PDDT II. En ambos casos, se ha elegido un valor específico de enlace,  $R_E=93$ ; los valores de  $R_S$  están en el intervalo de  $[260,360]$  y  $[165,265]$  respectivamente. El valor de  $\phi$  teórico se muestra en la línea color rojo.



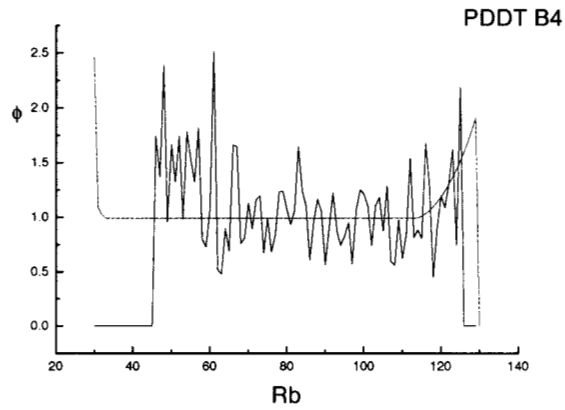
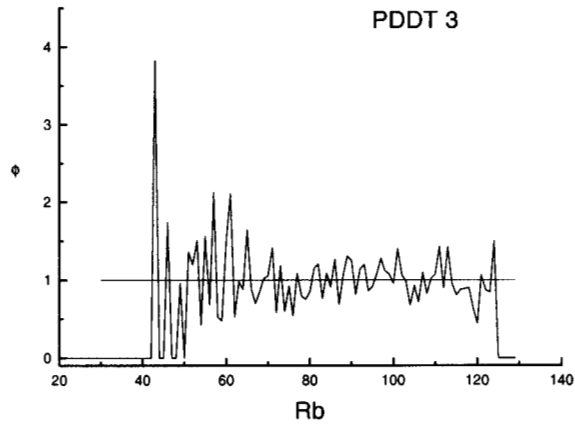
**Figura 29(c)(d).** Contraste de los valores de  $\phi$  teórico contra  $\phi$  de construcción Para redes con  $\Omega=0$  y  $\approx 0.28$  en PDDT III y PDDT IV respectivamente. En ambos casos, se ha elegido un valor específico de enlace,  $R_B=93$ ; los valores de  $R_S$  están en el intervalo de  $[130,230]$  y  $[113,213]$ . El valor de  $\phi$  teórico se muestra en la línea color rojo.



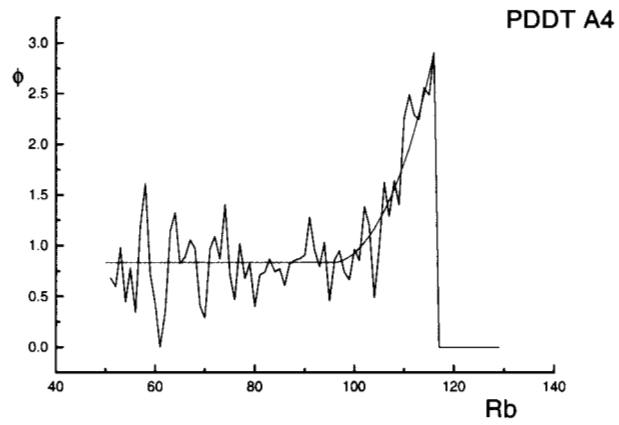
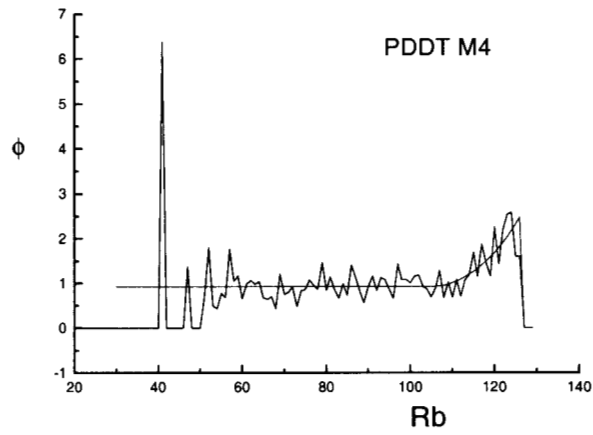
**Figura 29 (e)(f).** Contraste de los valores de  $\phi$  teórico contra  $\phi$  de construcción para redes con  $\Omega = 0.54$  y  $\Omega = 0.80$  en PDDT IV. En ambos casos, se ha elegido un valor específico de enlace,  $R_B = 93$ ; los valores de  $R_S$  están en el intervalo de  $[106, 206]$  y  $[96, 196]$  respectivamente. El valor de  $\phi$  teórico se muestra en color rojo.



**Figura 29 (g)(h).** Contraste de los valores de  $\phi$  teórico contra  $\phi$  de construcción para redes con  $\Omega=0$ , en PDDT I y PDDT II. En cada caso se ha elegido un valor específico de Sitio,  $R_S=280$  y  $R_S=185$  respectivamente; los valores de  $R_B$  están en ambos casos en el intervalo  $[30,130]$ . El valor de  $\phi$  teórico se muestra en la línea color rojo.



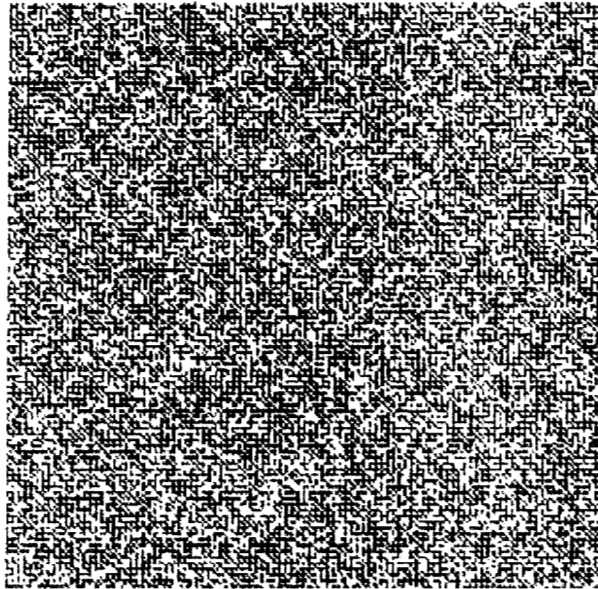
**Figura 29(i)(j).** Contraste de los valores de  $\phi$  teórico contra  $\phi$  de construcción para redes con  $\Omega=0$  y  $\Omega=0.28$  en PDDT III y PDDT IV y en cada caso se ha elegido un valor específico de Sitio,  $R_S=150$  y  $R_S=133$  respectivamente; el intervalo de  $R_B$  está definido, en ambos casos, en  $[30,130]$ . El valor de  $\phi$  teórico se muestra en la línea color rojo.



**Figura 29(k)(l).** Contraste de los valores de  $\phi$  teórico contra  $\phi$  de construcción para redes con  $\Omega=0.54$  y  $\Omega=0.8$  en PDDT IV, y en cada caso se ha elegido un valor específico de Sitio,  $R_S=126$  y  $R_S=116$  respectivamente; el intervalo de  $R_B$  está definido, en ambos casos, en  $[30,130]$ . El valor de  $\phi$  teórico se muestra en la línea color rojo.

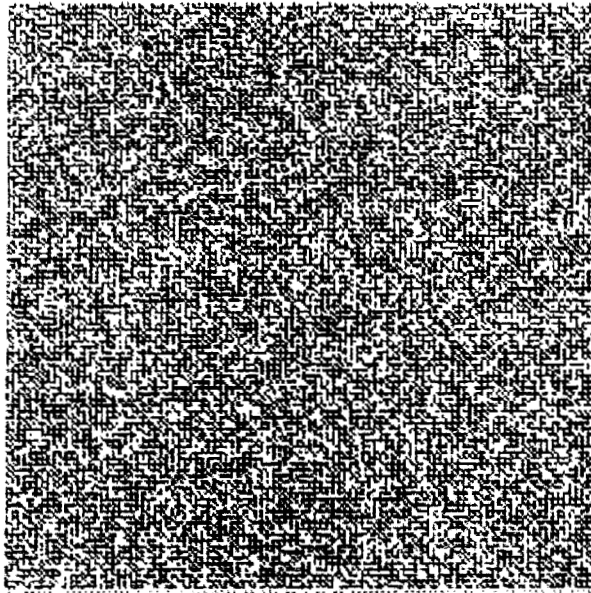
### 3.3.3 Topología en Color

Las diferentes redes obtenidas, presentan la siguiente información de tamaños - ubicación en la red, según se explica en la leyenda de cada imagen topológica. En todos los casos se ilustran por tamaños, tanto Sitios como Enlaces, siguiendo la convención de colorear los elementos de red chicos en tonalidad verde, los medianos en rojo y los grandes en amarillo. Al igual que en los trabajos de Cordero *et al.*<sup>44</sup>, se observan efectos de segregación conforme aumenta el grado de traslape.

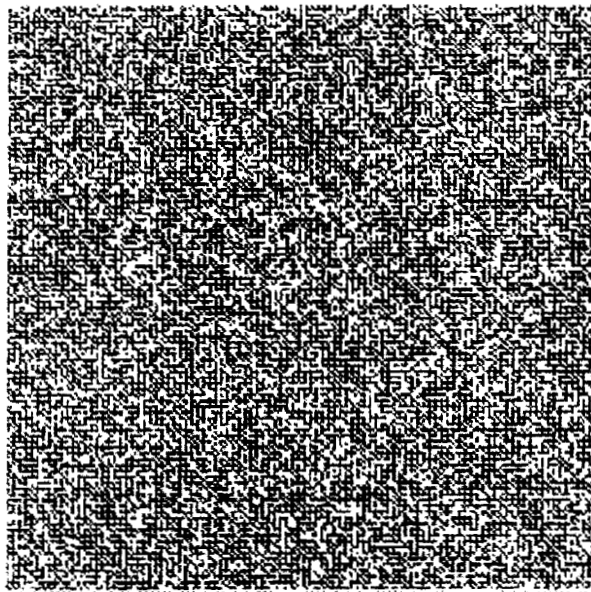


**Figura 30(a).** Topología en color para los Sitios y Enlaces de la Red PDDT I con  $\Omega=0$ . En este caso, el tamaño de los Enlaces chicos se encuentra en el intervalo [30,85], los medianos [86,100] y los grandes [101,130]; el tamaño de los Sitios chicos se encuentra en el intervalo de [260,271], los medianos [272,282] y los grandes [283,360].

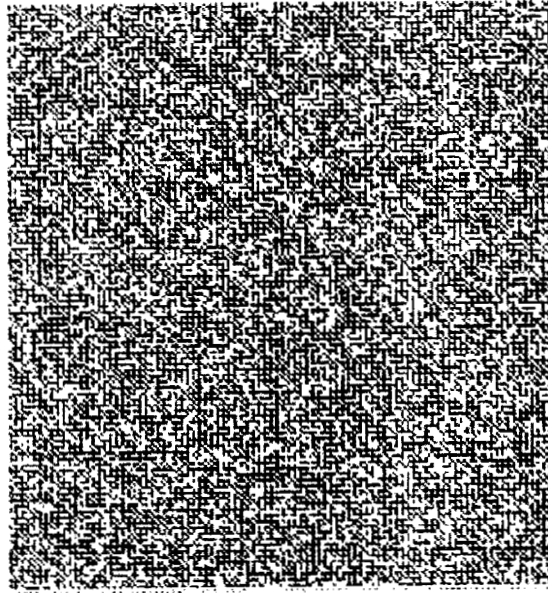




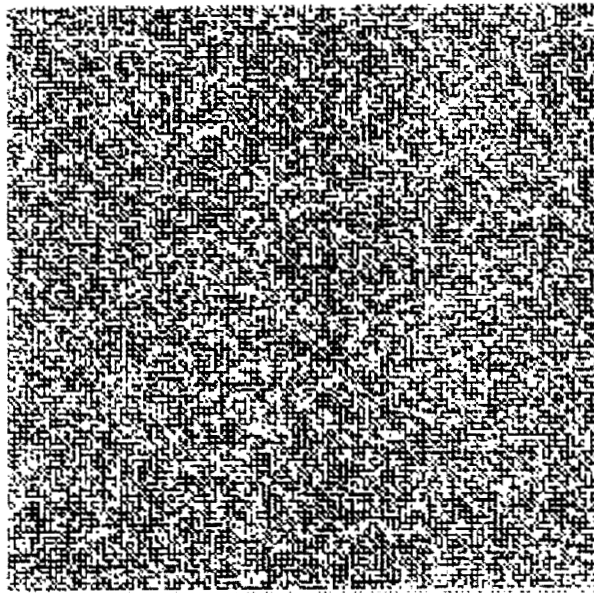
**Figura 30(b).** Topología en color para los Sitios y Enlaces de la Red PDDT II con  $\Omega=0$ . En este caso, el tamaño de los Enlaces chicos se encuentra en el intervalo [30,85], los medianos [86,100] y los grandes [101,130]; el tamaño de los Sitios chicos se encuentra en el intervalo de [165,176], los medianos [177,187] y los grandes [188,265].



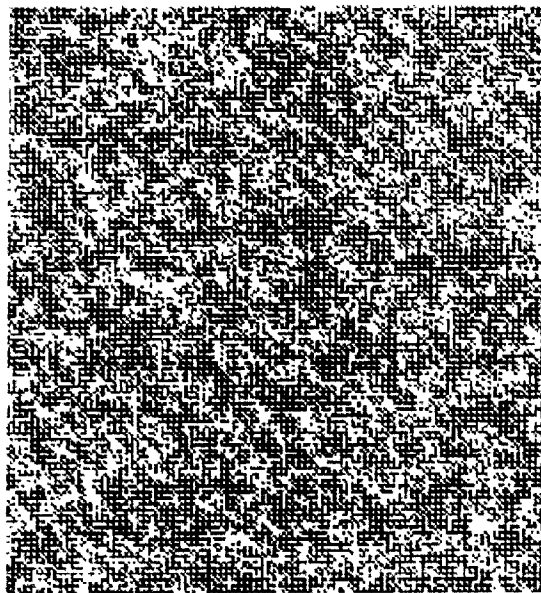
**Figura 30(c).** Topología en color para los Sitios y Enlaces de la Red PDDT III con  $\Omega=0$ . En este caso, el tamaño de los Enlaces chicos se encuentra en el intervalo [30,85], los medianos [86,100] y los grandes [101,130]; el tamaño de los Sitios chicos se encuentra en el intervalo de [130,141], los medianos [142,152] y los grandes [153,230].



**Figura 30(d).** Topología en color para los Sitios y Enlaces de la Red PDDT IV con  $\Omega=0.28$ . En este caso, el tamaño de los Enlaces chicos se encuentra en el intervalo [30,85], los medianos [86,100] y los grandes [101,130]; el tamaño de los Sitios chicos se encuentra en el intervalo de [113,124], los medianos [125,135] y los grandes [136,213].



**Figura 30(e).** Topología en color para los Sitios y Enlaces de la Red PDDT IV con  $\Omega=0.54$ . En este caso, el tamaño de los Enlaces chicos se encuentra en el intervalo [30,85], los medianos [86,100] y los grandes [101,130]; el tamaño de los Sitios chicos se encuentra en el intervalo de [106,117], los medianos [118,128] y los grandes [129,206].

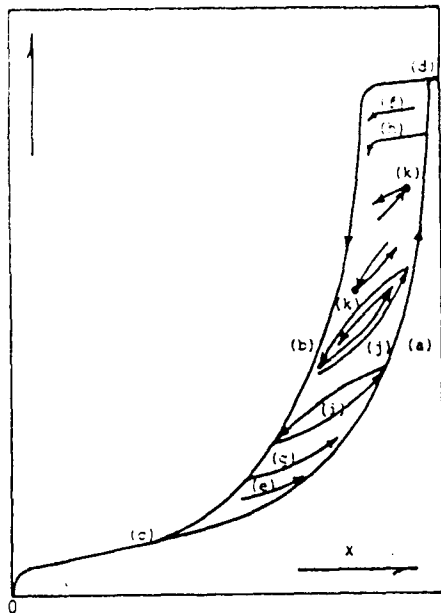


**Figura 30(f).** Topología en color para los Sitios y Enlaces de la Red PDDT IV con  $\Omega=0.8$ . En este caso, el tamaño de los Enlaces chicos se encuentra en el intervalo [30,85], los medianos [86,100] y los grandes [101,130]; el tamaño de los Sitios chicos se encuentra en el intervalo de [96,107], los medianos [108,118] y los grandes [119,196].

### 3.4 Construcción de las Curvas de Fisisorción

Las redes construidas bajo la metodología descrita, ahora pueden ser utilizadas para simular procesos de fisisorción, dado que han sido validadas estadísticamente, sin embargo, es conveniente estandarizar los términos usados y con ello evitar errores semánticos.

La terminología utilizada en los resultados que a continuación presentamos es la sugerida por Kornhauser<sup>6</sup> y se muestra en la figura 31:



**Figura 31.**

**CURVAS DE HISTÉRESIS Y BARRIDO**

(a), curva límite ascendente ; (b), curva límite descendente ; (c), punto de inyección ; (d), punto de conclusión ; (e), curva de barrido ascendente ; (f), curva de barrido descendente ; (g), curva de barrido primario ascendente ; (h), curva de barrido primario descendente ; (i), ciclo subsidiario ; (j), curva en espiral ; (k), puntos de inversión

**3.4.1 Construcción de Curva Límite Ascendente.**

Para la construcción de la Curva Límite Ascendente, es ineludible considerar a los  $m \times n$  sitios y los  $(2mn+m+n)$  enlaces, donde  $m$  y  $n$  son las filas y columnas que componen a la red porosa bidimensional (considerando conectividad constante e igual a cuatro) como entidades interactuantes, esto es, los Enlaces limitarán al llenado de los Sitios y los Sitios tendrán influencia sobre el llenado de los Enlaces. Esta aparente tautología se debe a que se consideran dos mecanismos fundamentales para la condensación y evaporación capilar que son:

1. Por Menisco Hemisférico.
2. Por Menisco Cilíndrico.

Además, se deben considerar los llamados *Efectos Cooperativos*.

Debido que se considera a toda la entidad porosa, que está formada por los elementos básicos que sugiere la Teoría Dual, es decir, Sitios y Enlaces y dado que se han considerado a los Sitios como esferas huecas y a los Enlaces como cilindros huecos, entonces se cumple que el llenado de los Enlaces y los Sitios se lleva a cabo por condensación en los elementos de Red de manera individual para los Enlaces y de manera asistida para los Sitios, que a su vez pueden tener una labor decisiva para llenar a algún Enlace contiguo que aún se encuentre vacío. El mecanismo en detalle se explica a continuación.

### 3.4.1.1 Condensación Capilar en los Elementos de Red.<sup>45,46</sup>

#### 3.4.1.1.1 Condensación Capilar en los Enlaces

La condensación en los enlaces se lleva a cabo por medio de un menisco cilíndrico, por tal motivo presenta dos radios de curvatura, uno de ellos es mucho mayor que el otro, de tal forma que el radio crítico de curvatura es igual a:

$$r_m = 2r_B \quad \langle 3.6 \rangle$$

de tal manera que la ecuación de Kelvin tiene la siguiente expresión matemática:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\left(\frac{\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_B}\right) \quad \langle 3.7 \rangle$$

por tal motivo, la condición para la condensación del vapor en un medio capilar, específicamente para un menisco cilíndrico, es:

$$r_B \leq \frac{r_{CR}}{2} \quad \langle 3.8 \rangle$$

Donde:

$r_B$       *radio medio del enlace*

$r_{CR}$       *radio critico*

#### 3.4.1.1.2 Condensación Capilar en los Sitios.

La condensación capilar en los sitios procede por medio de un menisco hemiesférico, por tanto ambos radios de curvatura son iguales y la ecuación de Kelvin tiene la expresión siguiente:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r_s} \quad \langle 3.9 \rangle$$

Esto implica que la condición de condensación capilar en un sitio es:

$$r_s \leq r_{CR} \quad \langle 3.10 \rangle$$

donde:

$r_s$       *radio del sitio.*

#### 3.4.1.2 Condensación Capilar en los Elementos de Red, debido a Efectos Cooperativos.

Se llaman *Efectos Cooperativos* a la situación particular del llenado de un Sitio o de un Enlace por medio de un menisco hemiesférico, en virtud de haber alcanzado previamente algunos estados de llenado particulares. Existen dos tipos de Efectos Cooperativos:

##### 3.4.1.2.1 Efectos Cooperativos para el llenado de Sitios.

Si se considera un sitio con un grado de interconexión entre los elementos de red igual a C, entonces el llenado de ese sitio deberá cumplir con dos condiciones:

- a. Deberán estar llenos, cuando menos, ( C-1) enlaces alrededor de ese sitio y
- b. Cumplir con la condición de condensación capilar que impone la ecuación de Kelvin.

En la figura 32, se representan gráficamente dos casos de llenado de sitios por Efectos Cooperativos.



(a) (b)  
**Figura 32.** (a).- Llenado de un Sitio por Efectos Cooperativos;  
 (b).- Llenado de un Enlace de manera asistida.  
 Ver texto.

La figura 32(a) presenta el llenado de un Sitio por Efectos Cooperativos; el Sitio presenta una conectividad de siete y todos los Enlaces están llenos, por lo que el menisco del Sitio puede tener continuidad. Una vez que el tamaño del Sitio posee el tamaño requerido para condensar según el criterio de Kelvin, la inundación no tendrá ningún obstáculo.

La figura 32(b) ejemplifica un caso en el cual se tiene un Sitio con una conectividad de 5, y en un momento dado, se encuentran  $(5-1)=4$  Enlaces llenos. Si en razón a los tamaños del Sitio y el Enlace, así como de sus mecanismos de llenado, cabe en suerte que el primero en cumplir con la condición de Kelvin para el llenado sea el sitio, la condensación puede tener lugar ya que el menisco hemiesférico que inundaría al Sitio es continuo. La situación posterior a este suceso se analizará en el siguiente apartado.

Si el estado de un sitio fuese tal, que se alcanzaran las condiciones que impone la ecuación de Kelvin para que la condensación tenga efecto, pero no se cumpliera con el requisito de la continuidad del menisco, esto es, se tuviese sólo  $(C-n)$ , donde  $n$  es un número igual o mayor que dos, enlaces llenos, según Mayagoitia, Rojas y Kornhauser<sup>45</sup>, el radio de curvatura de la fase condensada decrecería y por tanto el requerimiento del tamaño del sitio para condensar sería mucho mayor: el sitio no podría ser llenado.

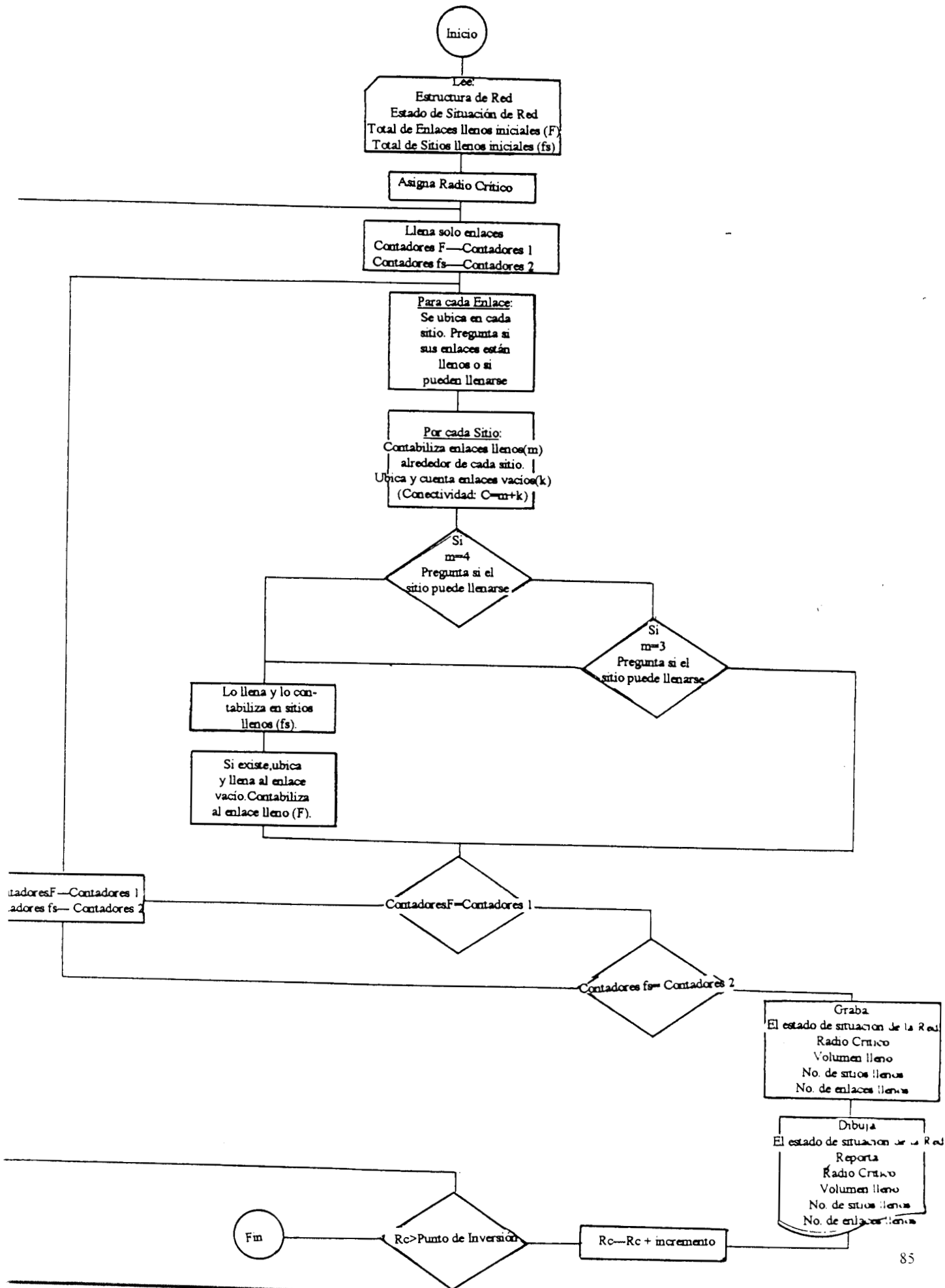
#### 3.4.1.2.2 Efectos Cooperativos para el llenado de Enlaces.

El esquema de la figura 32(b) representa al estado previo de llenado de (C-1) enlaces, seguido de las condiciones necesarias para que se cumpla la condensación en el sitio según Kelvin. En este punto se tiene la formación de un menisco hemiesférico que conforme se acerca al llenado total del sitio, encuentra una severa reducción del radio de curvatura; el equilibrio termodinámico deberá alcanzarse a costa de llenar totalmente a el enlace, que aún no cumplía con el requisito del menisco cilíndrico y ahora lo hará a través de un menisco hemiesférico lográndose la inundación completa de tal enlace. Este es el llamado efecto cooperativo para el llenado de enlaces.

Debido a lo anterior, el algoritmo para la construcción de cualquier curva ascendente será el siguiente:



Algoritmo de Condensación Capilar



### 3.4.2 Construcción de la Curva Límite Descendente.<sup>48</sup>

#### 3.4.2.1 Evaporación Capilar en los Elementos de Red, debido a efectos de Kelvin.

En el caso de la evaporación capilar, el mecanismo que rige tal fenómeno es el del menisco hemisférico, aplicando tanto para sitios como para enlaces. Esto implica que la ecuación de Kelvin aplica sin cambio para cualquier elemento de red:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\sigma v_L}{RT} \frac{1}{r} \quad \langle 3.11 \rangle$$

Desde la perspectiva de la Teoría Dual, los elementos de red presentan una interacción, tanto más intensa como menor sea el traslape entre las distribuciones de sitios y enlaces. En efecto, Mayagoitia, Rojas, Kornhauser, Zgrablich y Riccardo<sup>36</sup> clasificaron, como se ha dicho en el capítulo 2, a los perfiles de Distribución Dual en función de la posición relativa entre ambas distribuciones

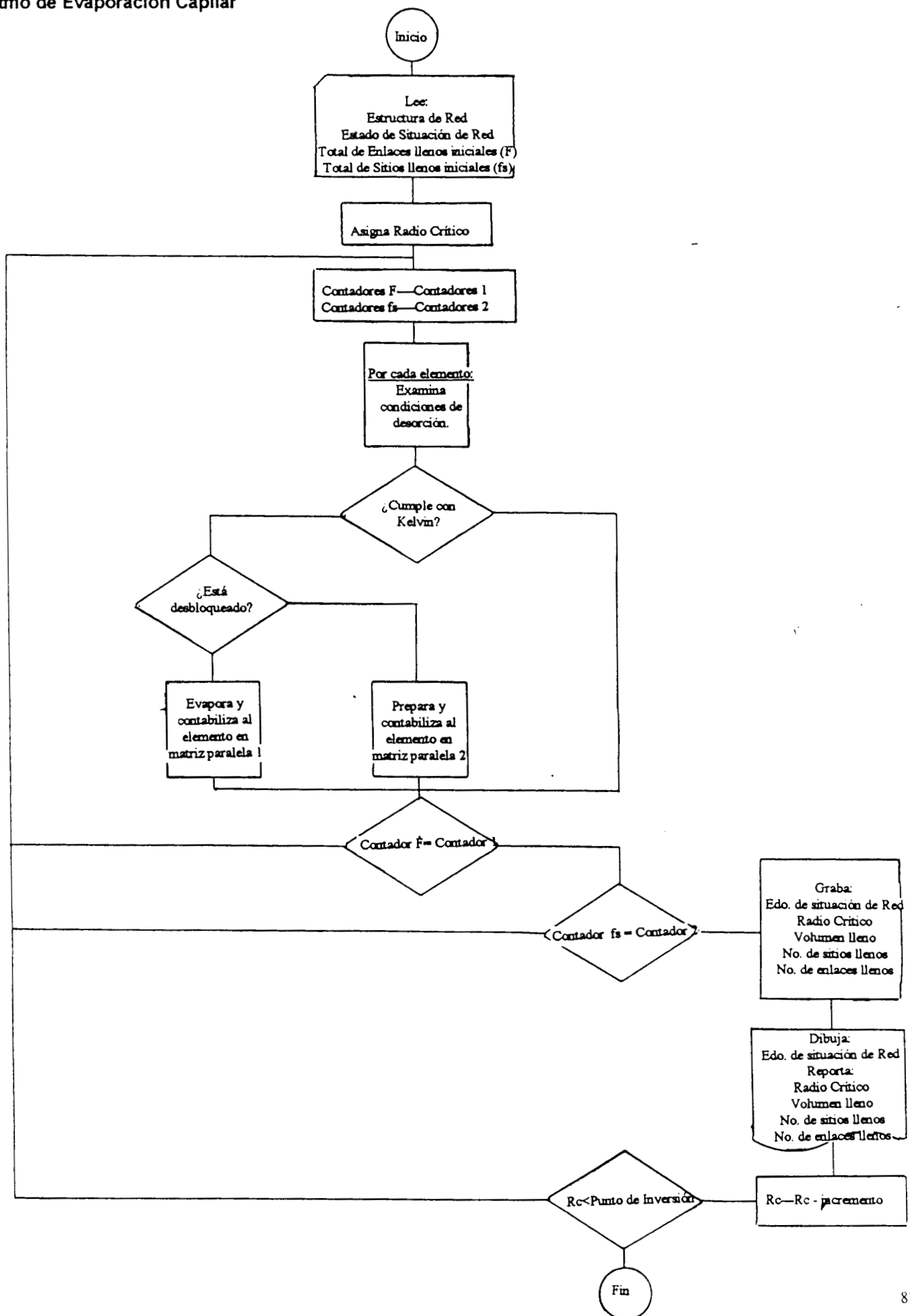
#### 3.4.2.2 Evaporación Capilar en los Elementos de Red tomando en cuenta los Efectos de Bloqueo

Mayagoitia<sup>48</sup> aseveró que los efectos de bloqueo que ocurren durante la evaporación, dentro de la estructura porosa, presentan diferentes grados; este bloqueo depende del grado de traslape entre la distribución de sitios y enlaces. Esta relación se puede sintetizar de la siguiente manera:

- a) *Bloqueo Intenso, si la distribución de enlaces y sitios presenta un traslape igual a cero.*
- b) *Bloqueo Moderado, si la distribución de sitios y enlaces presenta un traslape medio.*
- c) *Bloqueo Inexistente, si el perfil de la Distribución Dual presenta un traslape igual a uno.*

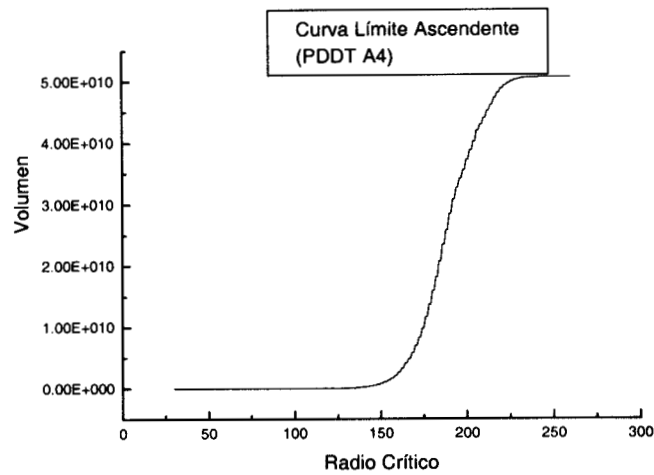
Debido a lo expuesto, un sitio o un enlace podrán evaporar siempre y cuando cumplan con los requisitos que impone la ecuación de Kelvin, pero además, debe existir una ruta de salida hasta la fase volumétrica de vapor. El algoritmo para las curvas descendentes, se muestra a continuación:

# Algoritmo de Evaporación Capilar



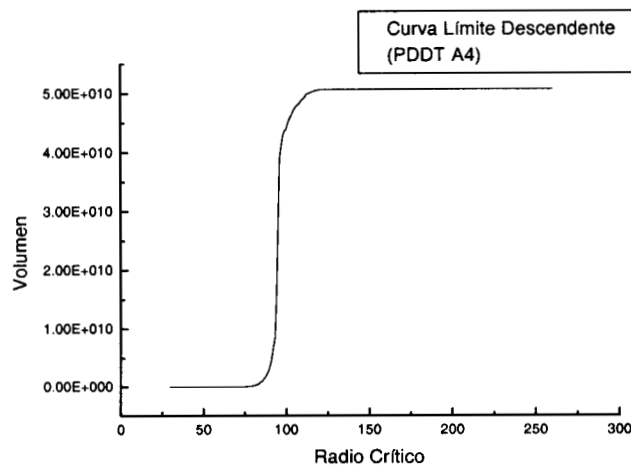
Dados los algoritmos anteriores, se obtienen datos, a partir de los cuales se construyen las gráficas correspondientes.

a) Curva Límite de Adsorción



**Figura 33.** Curva Límite Ascendente para la Red Beta - Gamma con  $\Omega = 0.80$   
La variable independiente es el Radio Crítico; la variable dependiente es el Volumen Adsorbido, ambas en unidades arbitrarias.

b) Curva Límite de Desorción

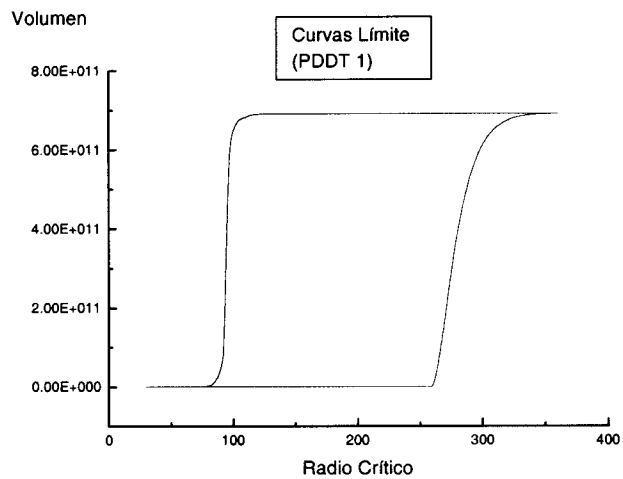


**Figura 34.** Curva Límite Descendente para la Red Beta - Gamma con  $\Omega = 0.80$   
La variable independiente es el Radio Crítico; la variable dependiente es el Volumen Adsorbido, ambas en unidades arbitrarias.

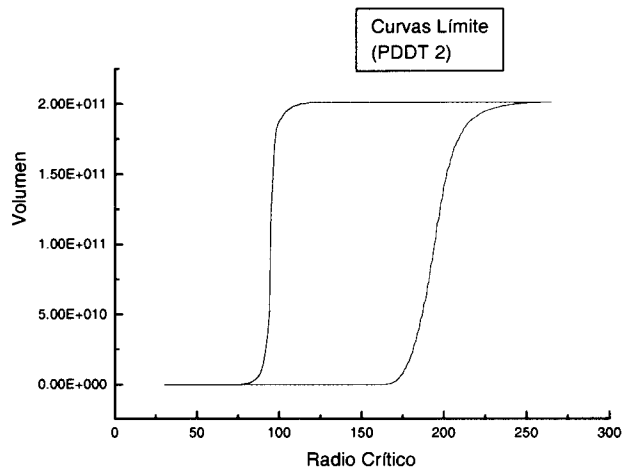
### 3.5 Presentación de Resultados de Condensación y Evaporación Capilar en la Red Beta-Gamma.

#### 3.5.1 El Ciclo Principal

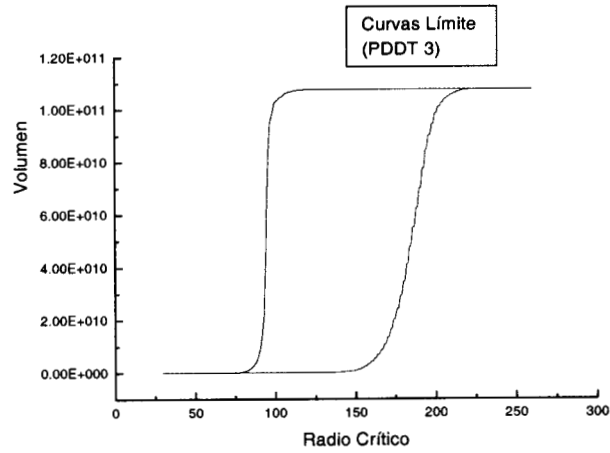
Para las redes con traslapes  $\Omega=0$ ,  $\Omega=0.28$ ,  $\Omega=0.54$  y  $\Omega=0.80$ , las Curvas Límite exhiben un ciclo de histéresis sucesivamente menor conforme aumenta el traslape, tal como se muestra a continuación:



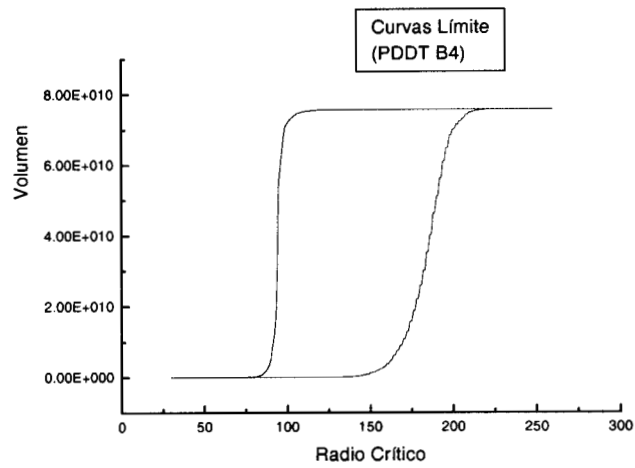
**Figura 35.** Curvas Límite para la Red PDDT 1 ( $\Omega=0$ )  
La Curva Límite Ascendente en color azul; la Curva Límite Descendente en color rojo



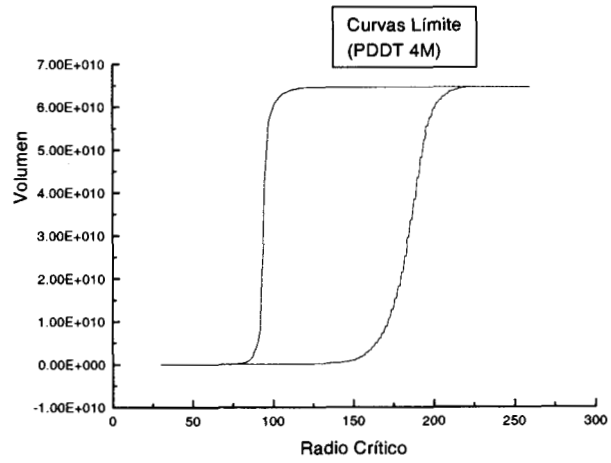
**Figura 36.** Curvas Límite para la Red PDDT 2 ( $\Omega=0$ )  
La Curva Límite Ascendente en color azul; la Curva Límite Descendente en color rojo.



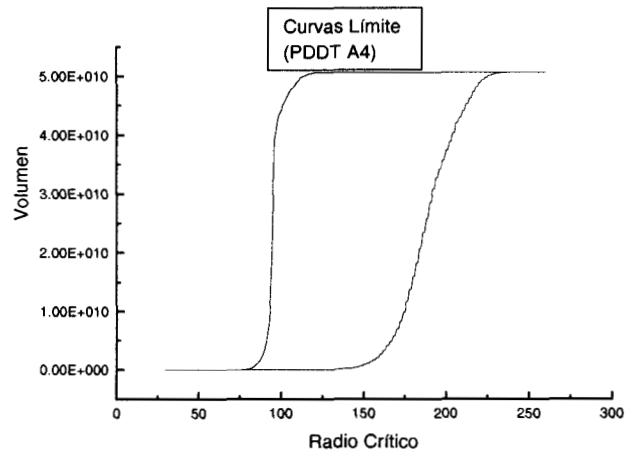
**Figura 37.** Curvas Límite para la Red PDDT 3(  $\Omega=0$ )  
 La Curva Límite Ascendente en color azul; la Curva Límite Descendente en color rojo



**Figura 38.** Curvas Límite para la Red PDDT B4(  $\Omega=0.28$ )  
 La Curva Límite Ascendente en color azul; la Curva Límite Descendente en color rojo



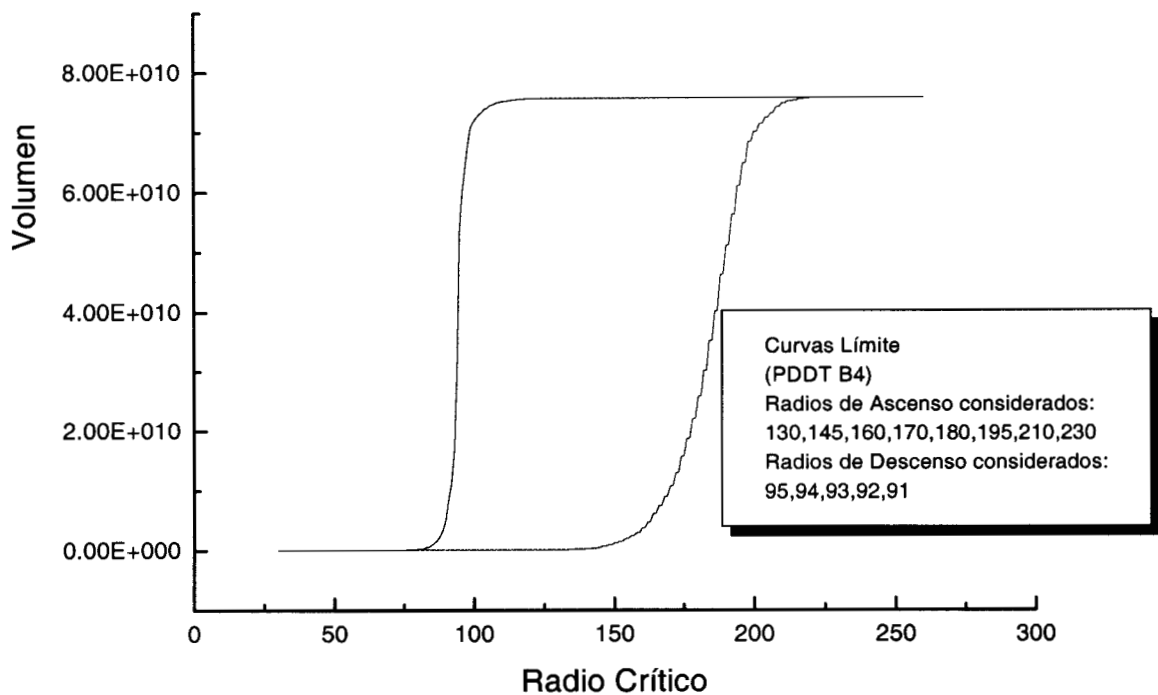
**Figura 39.** Curvas Límite para la Red PDDT M4( $\Omega=0.54$ )  
 La Curva Límite Ascendente en color azul; la Curva Límite Descendente en color rojo



**Figura 40.** Curvas Límite para la Red PDDT A4( $\Omega = 0.80$ )  
 La Curva Límite Ascendente en color azul; la Curva Límite Descendente en color rojo

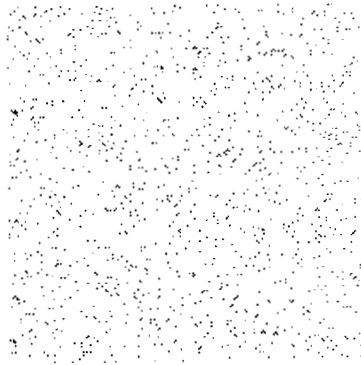
### 3.5.2 Pictogramas del llenado de Red

Dado que el Modelo Dual considera Sitos y Enlaces como entidades fundamentales, entonces, en la Simulación de Fenómenos Capilares esas entidades se irán llenando de condensado conforme se aumente el valor del Radio Crítico y por el contrario, se irán vaciando conforme se disminuya el Radio Crítico. Si se supone una adsorción hasta la saturación y una desorción total, la conjunción de mecanismos de fisorción explicados, serían observados en la Red con traslape bajo ( $\Omega=0.28$ ) de la siguiente manera:

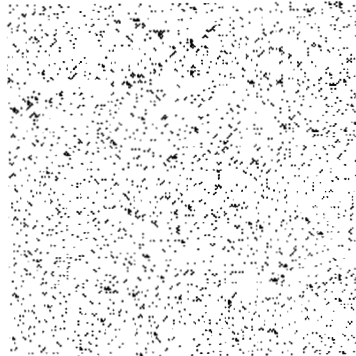


**Figura 41.** Curvas Límite de la Red  $\Omega=0.28$ . Se señalan puntos específicos de llenado de Red. Ver figuras 42 (pictogramas de llenado).

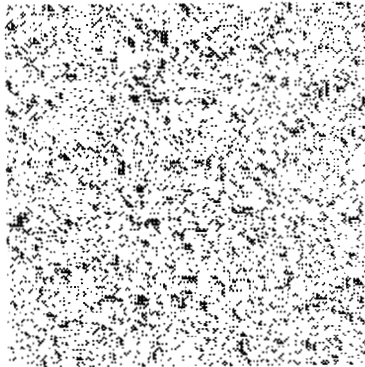




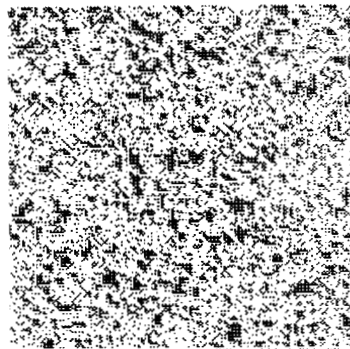
(a)



(b)

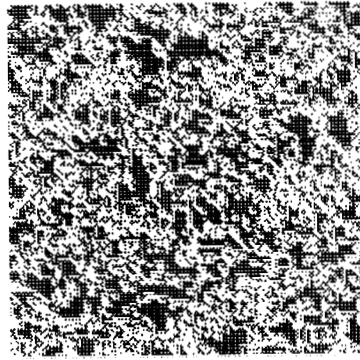


(c)

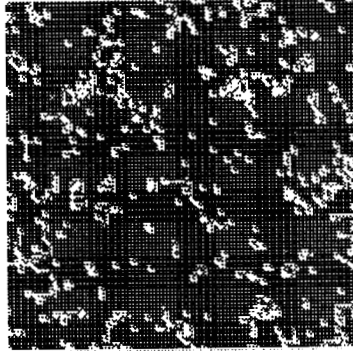


(d)

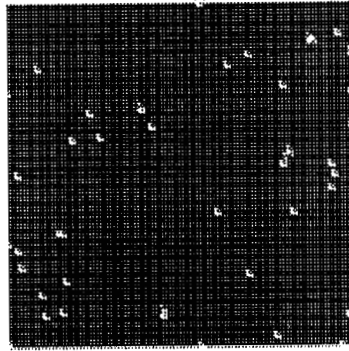
**Figura 42.** (a) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=130$   
(b) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=145$   
(c) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=160$   
(d) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=170$



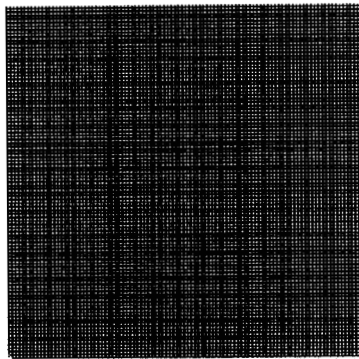
(e)



(f)

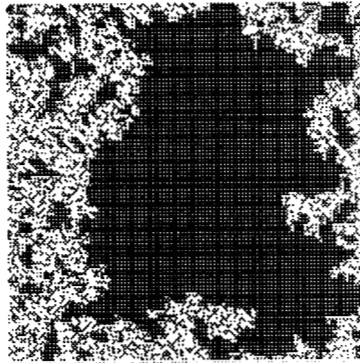


(g)

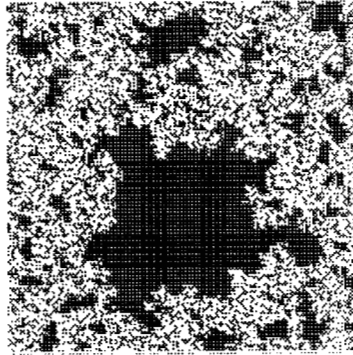


(h)

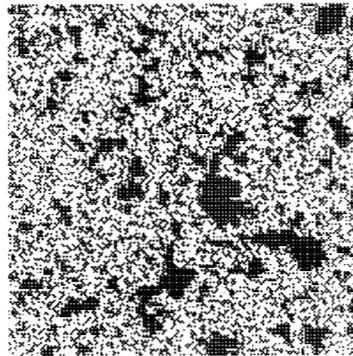
**Figura 42.** (e) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=180$   
(f) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=195$   
(g) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=210$   
(h) Llenado de Sitios y Enlaces a  $R_C=230$



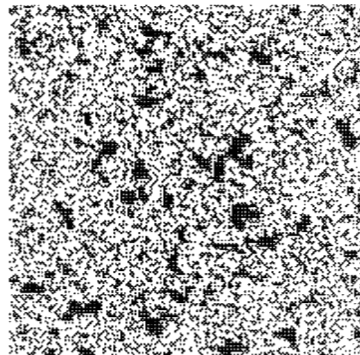
(i)



(j)

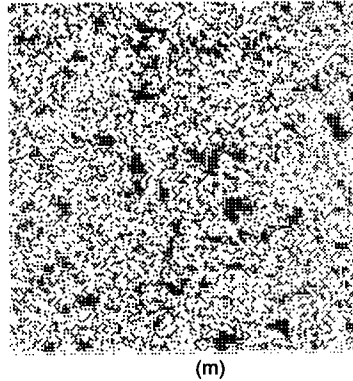


(k)



(l)

**Figura 42.** (i) Vaciado de Sitios y Enlaces a  $R_c=95$   
(j) Vaciado de Sitios y Enlaces a  $R_c=94$   
(k) Vaciado de Sitios y Enlaces a  $R_c=93$   
(l) Vaciado de Sitios y Enlaces a  $R_c=92$

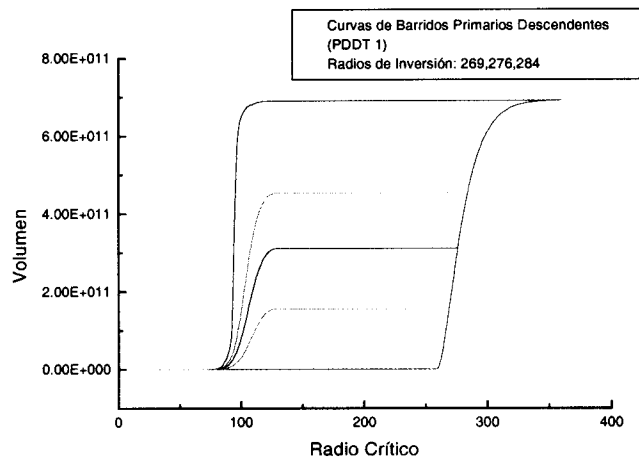


**Figura 42.** (m) Vaciado de Sitios y Enlaces a  $R_c=91$

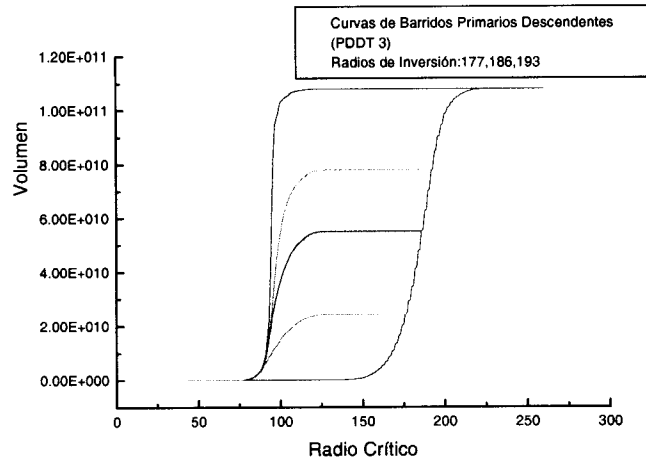
### 3.5.3 Barrido Primario

#### 3.5.3.1 Curvas de Barrido Primario Descendente.

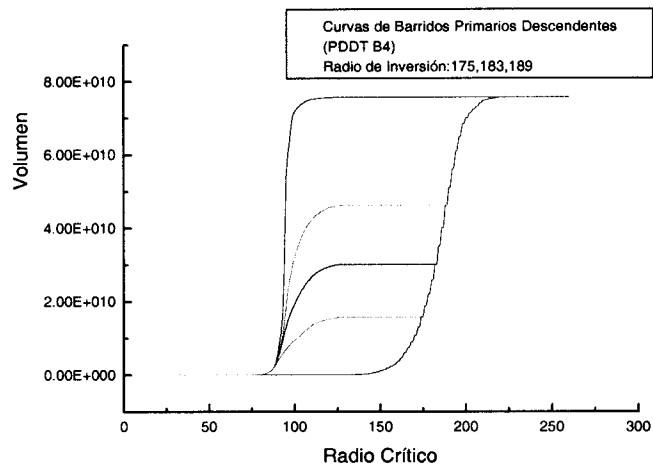
Se llaman curvas de Barrido Primario Descendente a aquellas curvas dentro del ciclo de histéresis, que comienzan en la curva límite ascendente, para finalmente concluir en la curva límite descendente; puede apreciarse un diferente patrón de barrido, dependiendo del nivel de traslape de la red, así como del punto a partir del cual se haga el descenso. Ver figuras.



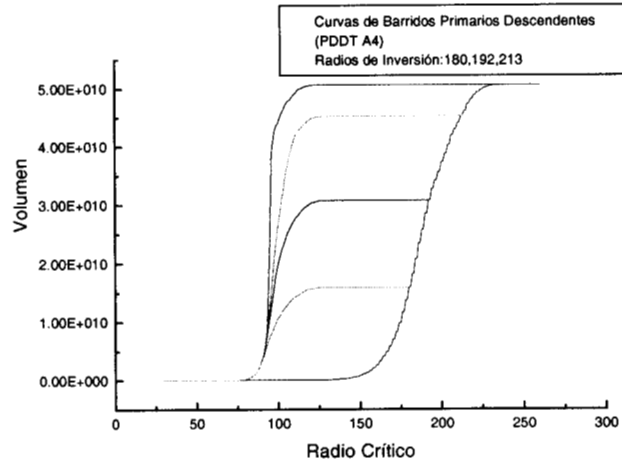
**Figura 43.** Curvas de Barrido Primario Descendente en Red PDDT 1 ( $\Omega=0$ )  
 Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en amarillo, intermedio en púrpura y mayor en gris



**Figura 44.** Curvas de Barrido Primario Descendente en Red PDDT 3 ( $\Omega=0$ )  
 Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en amarillo, intermedio en púrpura y mayor en gris



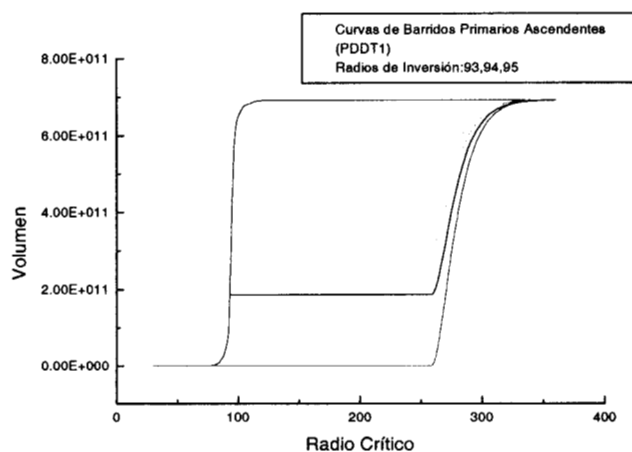
**Figura 45.** Curvas de Barrido Primario Descendente en Red PDDT B4 ( $\Omega=0.28$ )  
 Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en amarillo, intermedio en púrpura y mayor en gris



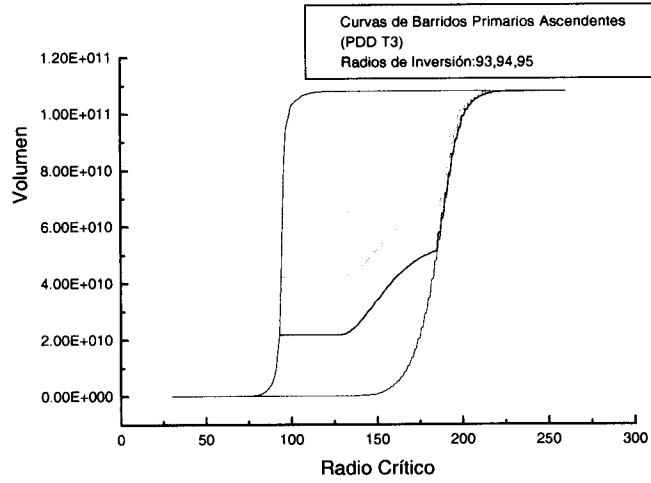
**Figura 46.** Curvas de Barrido Primario Descendente en Red PDDT A4 ( $\Omega=0.80$ )  
 Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en amarillo, intermedio en púrpura y mayor en gris

### 3.5.3.2 Curvas de Barrido Primario Ascendente.

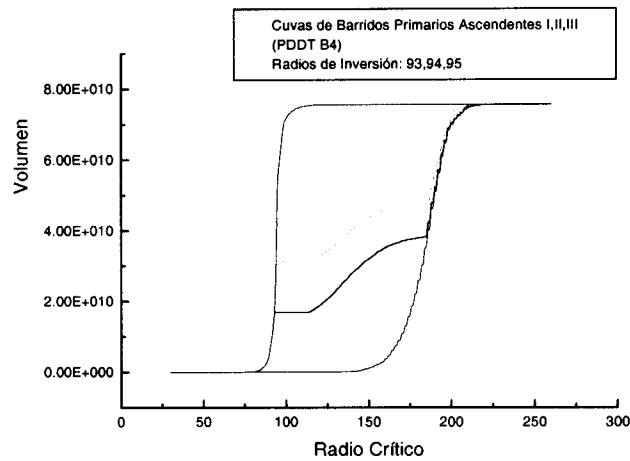
Las curvas de Barrido Primario Ascendente son las curvas que comienzan en la Curva Límite Descendente, para concluir en la Curva Límite Ascendente; se observa que, en efecto concluyen en dicha curva, sin embargo, siguen una tendencia asintótica a la curva límite, mientras menor sea el radio crítico de ascenso, además, mientras es mayor el traslape en la red, las curvas de barrido tienden a disminuir el intervalo de pendiente igual a cero. Los diferentes diagramas de Curvas de Barrido Primario Ascendente, simuladas en algunas de las redes construidas son:



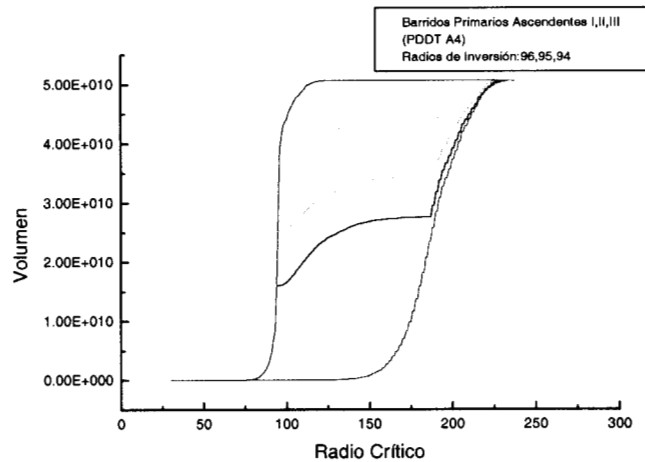
**Figura 47.** Curvas de Barrido Primario Ascendente en Red PDDT 1 ( $\Omega=0$ )  
 Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en negro, intermedio en verde y mayor en tono cian.



**Figura 48.** Curvas de Barrido Primario Ascendente en Red PDDT 3 ( $\Omega=0$ )  
Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en negro, intermedio en verde y mayor en tono cian.



**Figura 49.** Curvas de Barrido Primario Ascendente en Red PDDT 4 ( $\Omega=0.28$ )  
Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en negro, intermedio en verde y mayor en tono cian.



**Figura 50.** Curvas de Barrido Primario Ascendente en Red PDDT 4 ( $\Omega=0.80$ )  
 Los radios de inversión vienen señalados en el recuadro; el radio de inversión menor, en negro, intermedio en verde y mayor en tono cian.

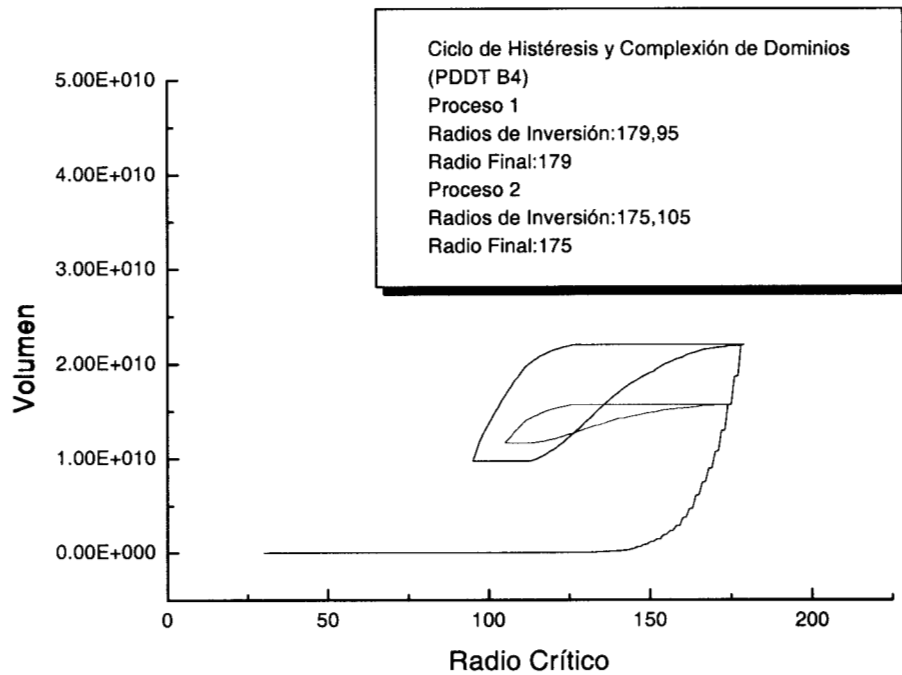
### 3.5.4 Ciclo de Histéresis, Complejión de Dominios y Representaciones Pictográficas.

Este diagrama presenta una particularidad interesante: se construye dos procesos de fisorción teóricos y se construye su Diagrama de Complejión de Dominios; se contrasta dicho Diagrama de Complejión de Dominios y la Configuración de los Sitios y los Enlaces obtenidos a partir de la Teoría Dual.

#### 3.5.4.1 Ciclos de Histéresis en dos Procesos de Fisorción

En el diagrama de absorción (ver figura 51), se observan dos ciclos de histéresis: el primer ciclo se forma a través de la trayectoria de notada por los puntos 0-1-2-3-4-2, el segundo a través de la trayectoria 0-1-5-4-1, es decir, mientras que en el primer ciclo se llega al punto 4 y a partir de este, se sigue una ruta hacia el punto 2, el segundo llega al punto 4 y sigue su camino hacia el punto 1.



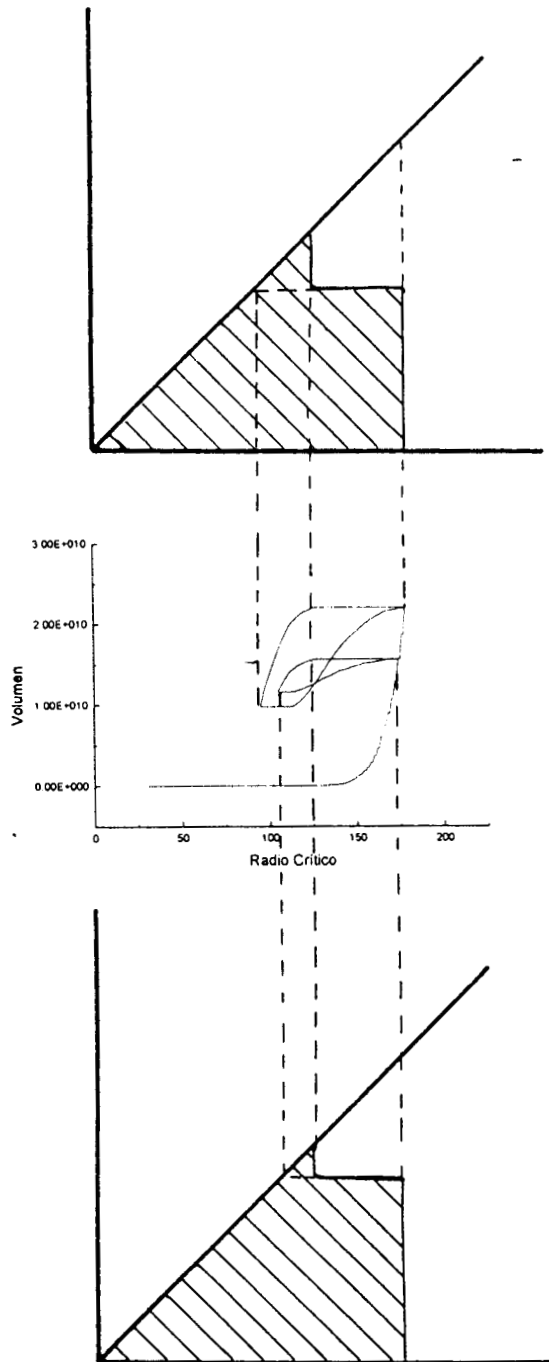


**Figura 51.** Dos procesos de fisiorción en la Red con traslape bajo ( $\Omega=0.28$ ) El proceso 1 se muestra en color negro; el proceso 2 en color rojo. Los datos relativos a los radios de inversión se muestran en el recuadro. Ver Diagrama de Complejión de Dominios (fig.52) y los Pictogramas de los puntos señalados (fig. 53)

### 3.5.4.2 Complejión de Dominios y el Ciclo de Histéresis.

A partir del proceso anterior, se desarrolla el Diagrama de Complejión de Dominios para cada proceso. Ver figura 52:

## CICLO DE HISTÉRESIS Y COMPLEXIÓN DE DOMINIOS

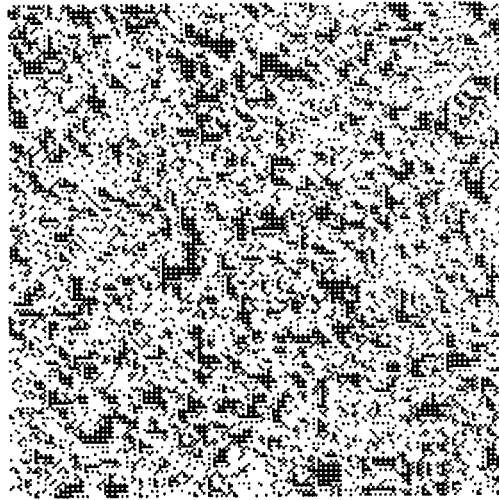


**Figura 52.** Diagramas de Compleción de Dominios; el superior se refiere al proceso 1, el inferior al proceso 2. Note que cada proceso ha impartido su "huella dactilar" en su Diagrama de Compleción correspondiente. (cfr. figura 10)

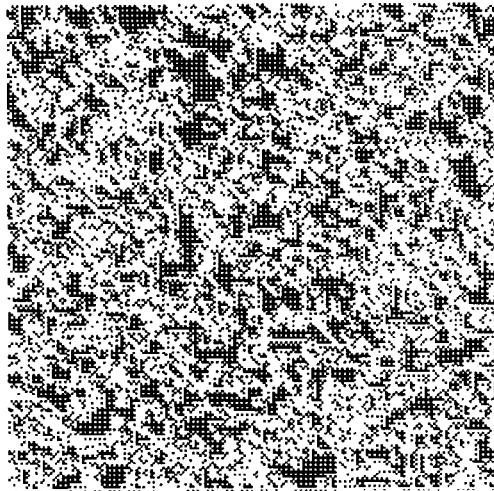
Si se utiliza el Diagrama de Complejión de Dominios para los procesos 1 y 2, se puede concluir que a pesar de que se pueda compartir un mismo punto en una isoterma de fisorción, no se ha seguido la misma trayectoria y esto implica que el Diagrama de Complejión de Dominios funge, tal como lo señala Everett, como la memoria del proceso de adsorción y desorción, pero a partir de él no es posible predecir cuál será el próximo estado del sistema, de manera específica.

### 3.5.5 Representaciones Pictográficas según la Teoría Dual.

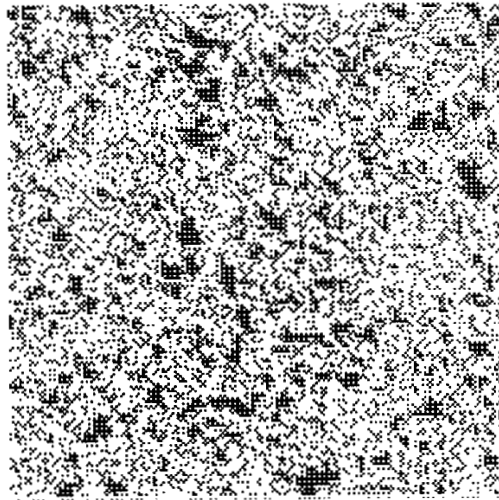
A continuación se muestran los pictogramas de los Enlaces y los Sitios de la Red con  $\Omega= 0.28$  y que ha sido objeto de simulación por dos diferentes procesos de fisorción, según se consigna en la figura 51; la Red tiene a los dos tipos de elementos descritos en el Modelo Dual, en cuyo espacio solo se tiene la posibilidad de tener vapor o líquido; el líquido esta representado en color azul y las configuraciones se dividen en dos partes: Proceso1 y Proceso 2.



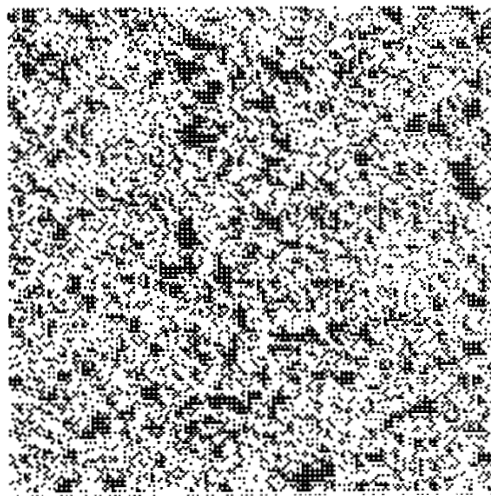
(a)



(b)

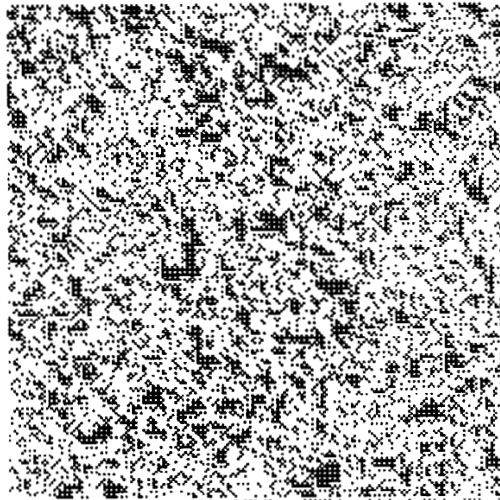


(c)

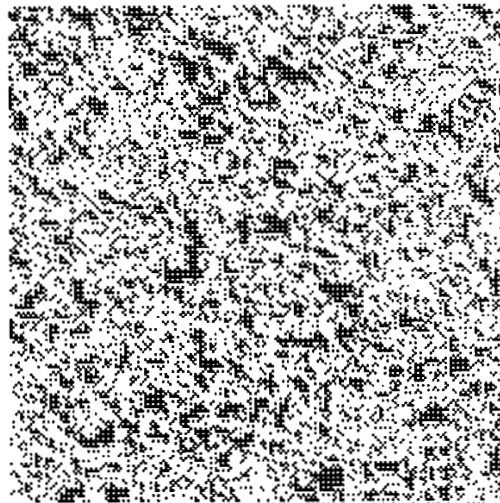


(d)

**Figura 53.** Pictogramas de llenado para Sitios y Enlaces. Proceso 1.  
(a) Punto de Ascenso,  $R_C=175$ .  
(b) Punto de Ascenso,  $R_C=179$ . Inversión para Descenso.  
(c) Punto de Descenso,  $R_C=95$ . Inversión para Ascenso.  
(d) Punto de Ascenso,  $R_C=126$ .



(a)



(b)

**Figura 54.** Pictogramas de llenado para Sitios y Enlaces. Proceso 2.  
 (a) Punto de Descenso,  $R_C=105$ . Inversión para Ascenso.  
 (b) Punto de Ascenso,  $R_C=126$ .

Al utilizar la Teoría Dual, la configuración del llenado de los Sitios y los Enlaces también funge como la memoria del proceso y determina que en ambos casos se tienen historias distintas, pero más aun, la pequeña diferencia entre la representaciones pictográficas de las configuraciones de llenado en el punto de convergencia (*cf.* Figura 53(d) y Figura 54(b), ), revelan que cada configuración específica de Sitios y Enlaces llenos es también la marca del destino inexorable asociado a cada punto en cualquier proceso adsorción física.

Se puede definir al Factor de Identidad como el grado de similitud, elemento por elemento, entre dos configuraciones de llenado de Red, en este caso, si se toma como base a la Figura 53 (d), y se compara con la Figura 54 (b), el Factor de Identidad es igual a 0.91579 .

## Conclusiones

Existen otros factores, además del medio poroso, la ecuación de Kelvin y los efectos cooperativos y de bloqueo que contribuyen decisivamente a la fenomenología capilar y es muy probable que exista otro mecanismo importante (e ignorada hasta ahora), que no ha sido considerado en la fisisorción.

En cuanto a la construcción de redes por el método de Montecarlo utilizando la Teoría Dual, la asignación de enlaces para una fracción de sitios dado y viceversa, sigue una función de agotamiento que tiene una forma similar a la función de densidad de probabilidad que modele a la función de distribución de tamaños, de enlaces o de sitios respectivamente, lo cual implica, que de manera natural se pueden tener casos en los que un sembrado de red difiere de lo esperado teóricamente en la zona de menor área bajo la curva.

Por otra parte, la clasificación del perfil de distribución Dual de Mayagoitia tiene un carácter fuertemente predictivo para la tendencia en la simulación de los fenómenos capilares tanto con el uso de distribución de tamaños Gaussianos (simétricos) como en un ejemplo de acoplamiento asimétrico, desarrollado en funciones de distribución Beta-Gamma. Además los resultados del modelo enfatizan en la presencia de una mayor cantidad de dominios en las redes de traslape bajo, comparada con las de alto traslape, simulando entonces procesos fuertemente irreversibles que generan una gran cantidad de entropía por ciclo.

Además, se puede afirmar que la tendencia a la segregación por tamaños en las redes construidas utilizando Teoría Dual con traslapes elevados, se obtiene tanto en Acoplamiento Simétrico<sup>35,44</sup> como en Acoplamiento Asimétrico.

Finalmente, en la simulación capilar, utilizando a la Teoría Dual como guía fundamental se puede entender la razón básica de la influencia del pasado termodinámico en el porvenir de los procesos de adsorción y desorción física a partir de las sutiles diferencias en la configuración de llenado en un medio poroso.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Departamento de Sanidad de New York. *Manual de Tratamiento de Aguas*. Ed. Limusa. México, (1991).
2. Winkler, M.A. *Tratamiento Biológico de Aguas de Desecho*. Limusa. México, (1986).
3. NALCO Chemical Company. *NALCO Water Handbook*. Mc. Graw Hill. USA, (1988).
4. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, RFA, 1993.
5. Cegarra, J, Puente, P., Valdeperas, J. *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles*. Universidad Politécnica de Barcelona. Barcelona, (1981).
6. Kornhauser, I. *Histéresis y Barrido en Adsorción Física*. Tesis de Maestría. UAM, (1983).
7. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2<sup>nd</sup>. Ed., Academic Press, London, (1995).
8. Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. División de Química Física, Comisión de Química de Superficies y Coloides incluida Catálisis. *Presentación de Datos de Fisorción en Sistemas Gas/Sólido*. Vol. 85, (1989). pp. 386 – 399.
9. Wenzel, R.N. *Resistance of Solid Surfaces to wetting by water*. Ind. Eng. Chem. 1936. Vol. 28, No.8, 988-994.
10. Johnson, R.E. *Conflicts between Gibbsian Thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid-liquid-vapor systems*.
11. Everett, D.H., *Adsorption Hysteresis, in The Solid-Gas Interface*, E.A. Flood. Marcel Dekker, New York, (1967), vol. 2, pp. 1055 – 1113.
12. Foster, A.G., *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 645 (1932).
13. Cohan, L.H., *J.Chem. Soc.* **60**, 433 (1938).
14. Kraemer, E.O., in H.S. Taylor's "A Treatise of Physical Chemistry", Mc Millan, New York (1931).
15. Mayagoitia, V., Cruz, M.J., Rojas, F. *Mechanistic Studies of Capillary Processes in Porous Media*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., (1989), 85(8), 2071-2078.
16. Riccardo, J.L., Steel, W.A., Ramírez-Cuesta, A.J., Zgrablich, G. *Pure Monte Carlo Simulations of Model Heterogeneous Substrates: From Random Surfaces to Many Site Correlations*. Langmuir, **13**, 1064 (1997).
17. Everett, D.H., *A General Approach to Hysteresis. Part 3.- A formal treatment of the Independent Domain Model of Hysteresis*. Trans. of Faraday Soc. No. 382, Vol. 50, Part 10, October, 1954. 1077-1093.
18. de Boer, J.H., *The Shape of Capillaries, in The Structure and Properties of Porous Materials*, Ed. Butterworths Scientific Publications. Bristol, (1958).

19. Yu, V. *Hysteresis Thermodynamics of Capillary Condensation in Mesopores*. Journal of Colloid and Interface Science. **194**, 256-259(1977).
20. Granville,W.A.,*Cálculo Diferencial e Integral*. 27° reimp. Limusa. México,(1998). pp.178-183.
21. Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*. 3<sup>rd</sup>. Ed. John Wiley and Sons., (1976).
22. Mayagoitia,V., Kornhauser,I., *Potencial de Adsorción y Capilaridad*. VI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería. (1980).
23. Prigogine,I.,Defay,R. Traducción de Everett,D.H., *Chemical Thermodynamics*. 4 th. Imp., Longmans. London, (1967).
24. Brown,A.J., Burgess,C.G.V., Everett,D.H., Nuttall,S., *The Kelvin Equation and Adsorption Hysteresis*. School of Chemistry, University of Bristol, Bristol, BS8 1TS.
25. Everett,D.H. *Some Aspects of Wetting and Adhesion*.Department of Physical Chemistry, School of Chemistry, University of Bristol, U.K.
26. Brown,R.C. *The fundamental concepts concerning Surface Tension and Capillarity* Proc. Phys. Soc.,**59**,429(1947).
27. Everett,D.H., Haynes,J.M. *Model Studies of Capillary Condensation.Part I.- Cylindrical Pore Model with Zero Contact Angle*. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 38, No. 1,1972. 125-137.
28. García-Colín,L., *Introducción a la Termodinámica Clásica*. Trillas. México, (1995).
29. Everett,D.H., Smith,F.W., *Trans. Faraday Soc.* **50**, 187(1954).
30. Mayagoitia,V., Rojas,F., Pereyra,V.D., Zgrablich,G., *Mechanistic Study of Surface Proceses on Absorbents*. Surface Science 221 (1989).
31. Karnaukhov, A.P. , *Structure, Clasification and Simulation of Porous Materials*.
32. Bryant,S., Mason,G., Mellor,D. *Quantification of Spacial Correlation in Porous Media and its Effect on Mercury Porosimetry*. Journal of Colloid and Interface Science. 177,88-100(1996).
33. Bunge,M. *The meaning of Scientific Law. Metascientific Queries*. 1958.
34. Mendenhall,W., Scheaffer,R., Wackerly,D.D., *Estadística Metemática con Aplicaciones*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, (1986)
35. Cordero, S. *Simulación de Redes Porosas por Métodos de Montecarlo. Tesis de Maestría*. UAM.(1998).
36. Mayagoitia,V., Rojas,F., Kornhauser,I., Zgrablich,G., Riccardo,J.L., *Fluid Phase Morphologies Induced by Capillary Processes in Porous Media*.Studies in Surface Science and Catalysis.,Vol. 87,141-150.(1994)
37. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico. *Reporte 00RME 036 para Allyand, S.A. de C.V.*
38. Abramowitz,M., Stegun,I. *Handbook of Mathematical Tables*. Dover Publications, Inc. New York, 1970. 255-296.



39. Kreyszig, E. *Introducción a la Estadística Matemática*. Limusa.p. 106-107
40. Montgomery, D.C. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica, 1991.
41. Sobol, I.M., *Método de Montecarlo*. Ed. MIR, Moscú, 1983.
42. Murray, W.H., Pappas, C.H., *Manual de Borland C++*. Mc. Graw Hill, 1997
43. Schildt, H., *Borland C++, Manual de Referencia*. Mc. Graw Hill, 1997.
44. Cordero, S., Rojas, F., Kornhauser, I., Riccardo, J.L., *Sorption Characteristics and Visualization of the State of Porous Entities in Simulated Porous Networks*. Journal of Granular Matter. (En Prensa, 2000).
45. Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I. *Pore Networks Interactions in Ascending Processes Relative to Capillary Condensation*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 1985, 81, 2931-2940.
46. Mayagoitia, V., Rojas, F., Kornhauser, I., *Domain Complexions in Capillary Condensation. Part 1.- The Ascending Boundary Curve*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1988, 84(3), 785-799.
47. Everett, D.H., Haynes, J.M. *The Thermodynamics of Fluid Interfaces in a Porous Medium. Part I. General Thermodynamic Considerations*. Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main. 1972. 36-48.
48. Mayagoitia, V., Gilot, B., Rojas, F., Kornhauser, I. *Domain Complexions in Capillary Condensation. Descending Boundary Curve and Scanning*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 1988, 84(3), 801-813.
49. Burganos, V.N., Payatakes, A.C. *Knudsen Diffusion in Random and Correlated Networks of Constricted Pores*. Chem. Eng. Sci., Vol. 47, No. 6, 1383-1400. (1992).
50. Luthé, R., Olivera, A., Schutz, F., *Métodos Numéricos*. Limusa, 1978.
51. Churchman, C.W., *El Enfoque de Sistemas*. Diana, 1973.
52. Rausch, W., *The Phosphating of Metals*. ASM International, USA, 1990.

## Glosario de Símbolos y Abreviaturas

### Símbolos Griegos

$\alpha, \beta$	En el contexto de las Funciones de Densidad Asimétricas tipo Beta y Gamma, parámetros de dichas funciones.
$\Delta P$	Diferencia de presión en un sistema Líquido-Gas, en equilibrio mecánico.
$\rho(R_S \cap R_B)$	Probabilidad condicional de encontrar unidos a un Enlace y a un Sitio, de tamaños $R_B, R_S$ respectivamente.
$\phi(R_S, R_B)$	Función de correlación para que se cumpla la probabilidad condicional anterior.
$\rho(R_B / R_S)$	Densidad de probabilidad condicional.
$\xi$	Número aleatorio cualquiera, distribuido en [0,1].
$\mu_i$	Potencial químico molar del componente i-ésimo.
$\mu$	En el contexto de las funciones de densidad de probabilidad, parámetro <b>media</b> de la Función de Densidad de Probabilidad Normal.
$v_L$	Volumen molar del adsorbato.
$\pi$	Constante 3.14159....
$\sigma$	Tensión Superficial Líquido-Gas.
$\sigma$	En el contexto de las funciones de densidad de probabilidad, parámetro <b>desviación standard</b> de la Función de Densidad de Probabilidad Normal.
$\sigma_S$	Desviación Standard de Sitios.
$\sigma_B$	Desviación Standard de Enlaces.
$\Gamma$	Función Gamma.
$\Omega$	Traslape. $\Omega$ Traslape.

## Abreviaturas

$K$	Variable auxiliar; cociente $K = \frac{\sigma v_L}{RT}$ .
PC	Principio de Construcción.
PDD	Perfil de Distribución Dual.
C	Conectividad.
PMC	Pasos de Montecarlo.
RMS	Radio Medio de Sitios.
RMB	Radio Medio de Enlaces.

## Símbolos

$b_1$	Valor mínimo de la Distribución de Tamaño de Enlaces.
$b_2$	Valor máximo de la Distribución de Tamaño de Enlaces.
$B(R)$	Función integrada de Enlaces, desde el límite inferior de la distribución de enlaces, hasta un valor de tamaño R.
$d\mathfrak{S}(R_B, R_S)$	Diferencial de la función de agotamiento.
$dg$	Diferencial de la energía libre de Gibbs, molar.
$dn^a$	Diferencial de las moles de gas adsorbido, en un instante dado, después de un proceso de fisisorción.
$dn_i$	Diferencial de masa del componente i-ésimo, en moles.
$dP$	Diferencial de presión absoluta.
$dQ$	Diferencial de calor.
$dQ'$	Diferencial de calor no compensado.
$dR_S$	Diferencial de tamaño de Sitio.
$dR_B$	Diferencial de tamaño de Enlace.
$dT$	Diferencial de temperatura absoluta.
$dV$	Diferencial de volumen.
$dx_{12}$	De la Teoría de Dominios, diferencial de la presión de adsorción.
$dx_{21}$	De la Teoría de Dominios, diferencial de la presión de desorción.

$dU$	Diferencial de energía interna.
$dW$	Diferencial de trabajo.
$e$	Base de los logaritmos Neperianos.
$F_B(R)$	Función de Distribución de Tamaño de Enlaces.
$F_S(R)$	Función de Distribución de Tamaño de Sitios.
$f(t)$	Una función cualquiera monovariada.
$f(r, r')$	Una función bivariada cualquiera.
$\mathfrak{Z}(R_B, R_S)$	Función de agotamiento.
$g(r_1, r_{ik})$	Función de correlación para dos elementos adyacentes de una superficie heterogénea cualquiera.
$m$	Número de filas de una red.
$M$	Conjunto de estados específicos de los valores posibles de una superficie heterogénea.
$n$	Número de columnas de una red.
$n^0$	Moles totales de gas contenidas en un sistema de fisisorción.
$n^a$	Moles de gas adsorbido, en un instante dado, despues de un proceso de fisisorción.
$p$	Presión de equilibrio del vapor en la fase volumétrica, en un sistema de fisisorción; en general, presión de operación.
$p_0$	Presión de saturación del vapor a la temperatura de referencia.
$p_I$	Presión de equilibrio teórica para la condensación en el radio principal para un poro en forma de tintero.
$p_{II}$	Presión de equilibrio teórica para la condensación en el radio secundario para un poro en forma de tintero.
$p_{III}$	Presión de equilibrio teórica para la evaporación en el radio principal para un poro en forma de tintero.
$p_{IV}$	Presión de equilibrio teórica para la evaporación en el radio secundario para un poro en forma de tintero.
$p_{12}, p_{21}$	Fracción del volumen de adsorción y desorción, respectivamente, con respecto al proceso de fisisorción ideal de suponer Dominios Independientes. Factor de corrección al volumen predicho por la Teoría de Dominios Independientes.
$p_v$	Presión de operación en un sistema de Fisisorción.
$P$	En un Diagrama de Complejón de Dominios, es la fracción de área con respecto al proceso ideal de Dominios Independientes y uqe es el resultado del proceso real intepretado por Dominios Interdependientes.

$P_L$	Presión en la fase líquida de un sistema Líquido-Gas que se encuentren en equilibrio mecánico
$P_V$	Presión en la fase vapor de un sistema Líquido-Gas que se encuentre en equilibrio mecánico.
$P(X)$	Probabilidad de un estado específico X.
$r$	Radio de una esfera.
$r_1, r_2$	Radios de curvatura, principal y secundario.
$r_{CR}$	Radio Crítico.
$r_i$	Elementos de un estado específico de una superficie heterogénea.
$r_m$	Radio medio de curvatura del menisco en la interfase Líquido-Vapor.
$r_n$	Radio secundario o del cuello en un poro en forma de tintero.
$r_w$	Radio principal de un poro en forma de tintero.
$R$	Para propósitos de la Teoría Dual, tamaño de elemento de Red.
$R$	Constante universal de los gases.
$R_B$	Radio de un Enlace cualquiera.
$R_S$	Radio de un Sitio cualquiera.
$s$	Entropía molar
$s_1$	Valor mínimo de la Distribución de Tamaño de Sitios.
$s_2$	Valor máximo de la Distribución de Tamaño de Sitios.
$S(R)$	Función integrada de Sitios, desde el límite inferior de la distribución de sitios, hasta un valor de tamaño R.
$V$	Volumen (Absorbido; de un gas a ciertas condiciones, etc.).
$V^S$	Volumen de Saturación.
$V(x_{12}, x_{21})$	Volumen asociado a un elemento de área $dx_{12}, dx_{21}$
$V(x_l, x_u)$	Volumen absorbido en un proceso de fisisorción, desde una presión inferior $x_l$ hasta una presión superior $x_u$
$x$	Variable Aleatoria.
$y$	En el contexto de las Funciones de Densidad Asimétricas, variable aleatoria independiente.
$x_{12}$	De la Teoría de Dominios, una presión de adsorción.
$x_{21}$	De la Teoría de Dominios, una presión de desorción.
$X_i$	Estado específico de una superficie heterogénea.
$W(X \rightarrow X')$	Probabilidad de la transición configuracional de un estado X a otro estado X'.