

# PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL AMONIACO MEDIANTE SIMULACIÓN MOLECULAR

Tras el éxito en las *Conferencias sobre la Tecnología de la Refrigeración con Amoníaco*, en los años 2005, 2007 y 2009, la Facultad de Ingeniería Mecánica, de la Universidad "Sv. Kiril & Metodij", en Skopje, ha vuelto a organizar la **4ª Conferencia Internacional** relacionada con esta tecnología, **celebrada en Ohrid (Macedonia)** los días 14 al 16 de Abril de 2011. Durante este evento tuvieron lugar las sesiones de las Comisiones B2 conjuntamente con la B1, y de la Comisión D1, del International Institute of Refrigeration (Paris), contando con el patrocinio de Mycom, LU-VE, Johnson Controls, Baltimore Aircoil, Grasso International, GCAP LLC, Evapco, eurammon, y el IIR-International Institute of Ammonia Refrigeration. En el evento citado se presentaron numerosas ponencias relacionadas con la temática del mismo, entre las que hemos seleccionado para nuestros lectores la presentada por el grupo de investigadores constituido por **Jadran VRA-BEC**, del departamento *Thermodynamics and Energy Technology*, Universidad de Paderborn (Alemania), **G. Guevara-Carrion**, **C. Engin**, **T. Merker**, **B. Eckl** y **H. Hasse**, del *Laboratory of Engineering Thermodynamics*, de la Universidad de Kaiserslautern (Alemania), titulada: **"THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AMMONIA BY MOLECULAR SIMULATION"**

## SINOPSIS

El éxito del diseño del proceso en ingeniería química y en tecnología de la energía depende de la disponibilidad y la exactitud de las propiedades termodinámicas. En recientes años, el modelado molecular y la simulación se han convertido en una prometedora herramienta para predecir exactamente las propiedades termodinámicas de los fluidos.

Los datos termodinámicos pueden predecirse exactamente con modelos moleculares que están basados en los cálculos cuánticos químicos y están optimizados sólo para datos del equilibrio vapor-líquido (VLE: acrónimo en inglés de vapor-liquid equilibrium). Este enfoque se aplica aquí al amoníaco, estudiando un amplio espectro de propiedades y condiciones termodinámicas.

Además de las propiedades estáticas, se determinan el coeficiente de auto-difusión, la viscosidad a esfuerzo cortante y la conductividad térmica. El modelo molecular empleado está basado en el potencial de Lennard-Jones y las cargas de cuatro puntos.

Además, se ha estudiado la influencia de los grados intramoleculares de libertad en el VLE, demostrando que el ángulo de flexión juega un inesperado papel importante en el estado líquido, debido al momento dipolar fuertemente intensificado.

## 1. INTRODUCCIÓN

El amoníaco es una sustancia particularmente importante y ampliamente utilizada en numerosas aplicaciones en la sociedad moderna. También para el desarrollo de teorías

sobre el comportamiento de la materia juega un papel importante debido a su estructura molecular simple y sus intensas interacciones.

Con el fin de comprender el comportamiento termodinámico del amoníaco se requieren modelos a nivel molecular. En las tres décadas precedentes, se han realizado un gran esfuerzo para desarrollar modelos efectivos del campo de fuerzas para las interacciones moleculares a fin de facilitar esta tarea. (*Jorgensen and Ibrahim, 1980; Hinchliffe et al., 1981; Impey and Klein, 1984; Gao et al., 1993; Kristóf et al., 1999; Eckl et al., 2008; Zhang y Siepmann, 2010*). En comparación con los enfoques químicos cuánticos, tales modelos requieren un pequeño esfuerzo de cálculo por ordenador para su evaluación, es decir mediante la dinámica molecular o la simulación de Monte-Carlo. A través del progreso en la metodología y en el potencial de cálculo por ordenador, resultan exactos los campos actuales de la fuerza efectiva y permiten predicciones convincentes en un amplio espectro de estados (*Kristóf et al., 1999; Eckl et al., 2008; Zhang y Siepmann, 2010*).

En el presente trabajo, se estudia con detalle un modelo rígido molecular para el amoníaco. Este modelo está basado en el trabajo de *Kristóf et al., (1999)* y se mejoró incluyendo datos sobre la geometría y la electroestática a partir de los cálculos químicos cuánticos *ab initio*. Este modelo, denominado *primer modelo* en lo que sigue a continuación, se ajustó después a los datos del equilibrio experimental vapor-líquido (VLE) hasta que se alcanzó la calidad deseada. El modelo resultante se denomina como *modelo rígido*. Las predicciones para el coeficiente de auto-difusión, la viscosidad a esfuerzo cortante y la conductividad térmica del amoníaco líquido se evaluaron sobre la base de datos experimentales y las ecuaciones de correlación tomadas de la

bibliografía. También se han estudiado la influencia de los grados intramoleculares de libertad sobre las propiedades del VLE. En base al modelo rígido se desarrolló un campo efectivo de fuerza con grados intramoleculares de libertad que se denomina *modelo flexible*.

## 2. MODELO MOLECULAR

Para describir las interacciones moleculares del amoníaco, se elaboró el modelo del átomo de nitrógeno por un sitio cargado negativamente de Lennard-Jones (LJ), y cada uno de los tres átomos de hidrógeno está representado por una carga parcial positiva. Esta lleva a la siguiente fórmula funcional de las interacciones intermoleculares por parejas entre dos moléculas de amoníaco  $i$  y  $j$ .

$$u_{inter} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{a=1}^4 \sum_{b=1}^4 \frac{q_{ia}q_{ib}}{4\pi\epsilon_0 r_{ijab}^2} \quad (1)$$

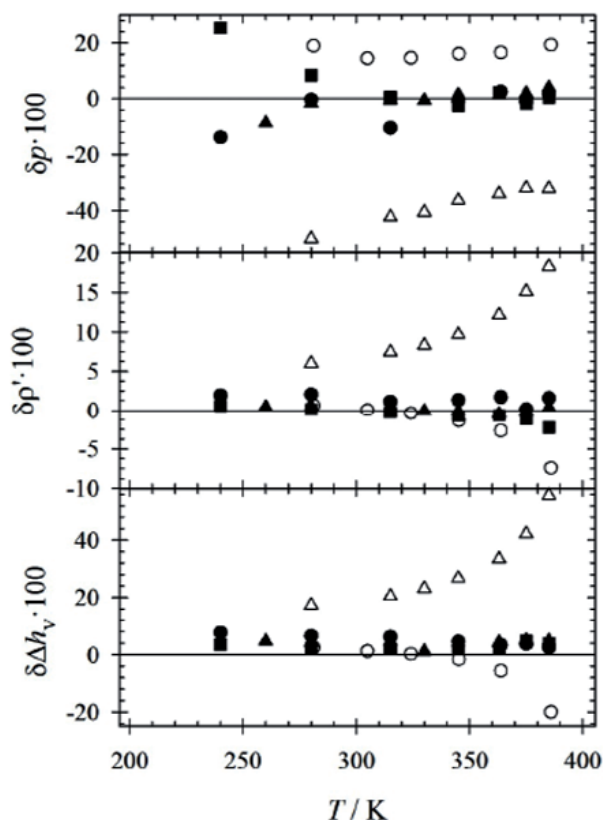
Expresión en la que  $a$  es el índice de sitio de las cargas en la molécula  $i$ , y  $b$  es el índice de sitio de las cargas en la molécula  $j$ , respectivamente. Las distancias sitio-a-sitio entre las moléculas  $i$  y  $j$  están designadas por  $r_{ij}$  para el sitio sencillo de LJ y por  $r_{ijab}$  para las cuatro cargas.  $\sigma$  y  $\epsilon$  son los parámetros del tamaño de LJ y de energía, mientras que  $q_{ia}$  y  $q_{ib}$  son las magnitudes de las cargas  $a$  y  $b$  en las moléculas  $i$  y  $j$ , respectivamente. Finalmente,  $\epsilon_0$  representa la permisividad del vacío.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Equilibrios Vapor-Líquido

Los resultados del VLE de todos modelos se comparan con la ecuación de referencia de estado (EOS: acrónimo en inglés de equation of state) (Tillner-Roth et al., 1993), y se representan en la Figura 1, en la que se muestran las desviaciones relativas en todo el intervalo de temperatura del VLE, es decir desde el punto triple hasta el punto crítico. El modelo de Kristóf et al., (1999) muestra notorias desviaciones con respecto a los datos experimentales. Los errores medios no adaptados en todo el intervalo del VLE son 1.9% en la densidad del líquido saturado, 13% en la presión de vapor y 5.1% en la entalpía de vaporización. Incluso sin ningún otro ajuste en los datos experimentales, con el primer modelo se consiguió una descripción mejor.

El primer modelo fue desarrollado con los cálculos químicos cuánticos *ab initio* para las posiciones del núcleo y las magnitudes de las cargas parciales, los modelos de Lennard-Jones se transmitieron a partir del modelo elaborado por Kristóf et al., (1999). Las desviaciones entre los resultados de la simulación y la EOS de referencia (Tillner-Roth et al.,



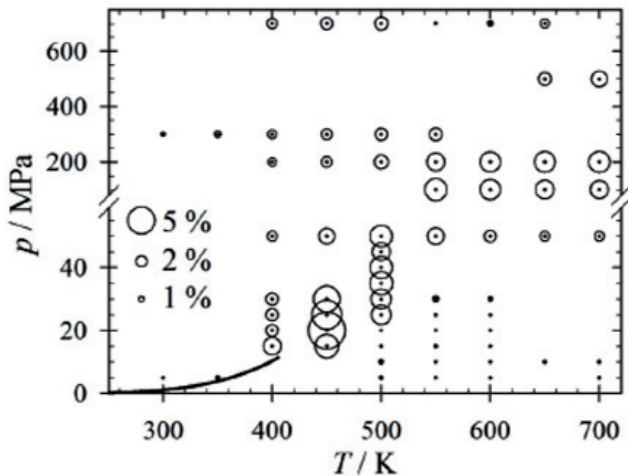
**Figura 1:** Desviaciones relativas de las propiedades del equilibrio vapor-líquido entre los datos de simulación molecular y EOS de referencia (Tillner-Roth, 1993) ( $\delta z = z_{sim} - z_{EOS}$ ):  
○ modelo de Kristóf et al. (1999); ● primer modelo;  
■ modelo rígido; ▲ modelo flexible, Δ modelo rígido con constantes de fuerza tomadas de Shi and Maginn (2009)

1993) son 1.5% en la densidad del líquido saturado, 10.4% en la presión de vapor y 5.1% en la entalpía de vaporización.

Con el modelo rígido se consiguió una significativa mejora adicional. Los dos parámetros de Lennard-Jones  $\sigma$  y  $\epsilon$  se ajustaron a la densidad experimental del líquido saturado, presión de vapor y entalpía de vaporización, usando un esquema de Newton como el propuesto por Stoll (2005). Estas propiedades fueron elegidas para el ajuste ya que las mismas representan las principales características de la región del fluido. La descripción del VLE experimental es muy buena, las desviaciones medias no adaptadas en la densidad del líquido saturado, presión de vapor y entalpía de vaporización son respectivamente 0.7, 1.6 y 2.7. Sólo a temperaturas bajas, y en el intervalo de la presión ambiente, se observó una descripción ligeramente peor de la presión de vapor en comparación con el primer modelo.

### 3.2 Estados Monofásicos

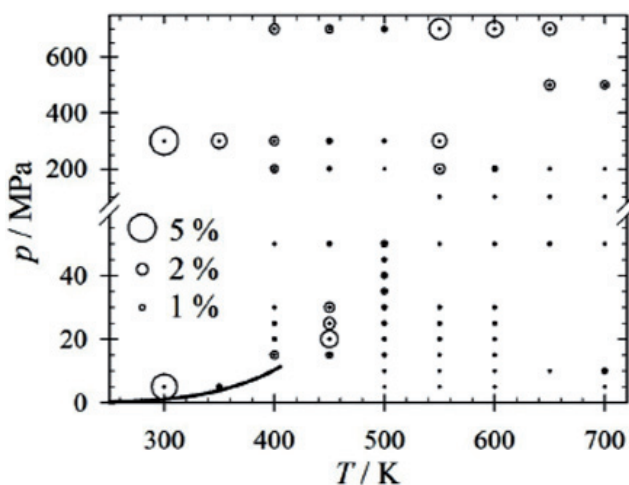
En muchas aplicaciones técnicas se necesitan las propiedades termodinámicas del fluido en su estado monofásico. Por lo tanto, el modelo molecular rígido se ensayó en cuanto a sus capacidades predictivas en estos estados. Se predijeron



**Figura 2:** Desviaciones relativas para la entalpía entre la simulación el EOS de referencia (Tillner-Roth, 1993) ( $\Delta\rho = (\rho_{sim} - \rho_{EOS})/\rho_{EOS}$ ) en la región monofásica: • datos de simulación del nuevo modelo, – curva de la presión de vapor. El tamaño de las burbujas denota la desviación relativa como se indica en el gráfico

las propiedades térmicas y caloríficas con el modelo rígido en el líquido monofásico, región de vapor y de fluido supercrítico. En total se registraron 70 puntos de estado, cubriendo un gran intervalo de estados con temperaturas hasta 700 K y presiones hasta 700 MPa. En la Figura 2 se muestran las desviaciones relativas entre la simulación y la EOS de referencia (Tillner-Roth et al., 1993), en términos de densidad. Las desviaciones son típicas por debajo del 3%, con la excepción de la región crítica ampliada, donde se halló una desviación máxima del 6.8%.

La Figura 3 presenta desviaciones relativas en términos de entalpía entre la simulación y la EOS de referencia (Tillner-



**Figura 3:** Desviaciones relativas para la entalpía entre la simulación y el EOS de referencia (Tillner-Roth, 1993) ( $\Delta h = h_{sim} - h_{EOS})/h_{EOS}$ ) en la región monofásica: • datos de simulación del nuevo modelo; – curva de la presión de vapor. El tamaño de las burbujas denota la desviación relativa como se indica en el gráfico

Roth et al., 1993). En este caso, las desviaciones son muy bajas para presiones bajas y temperaturas elevadas (por debajo del 1-2%). En otros casos, las desviaciones típicas están por debajo del 5%.

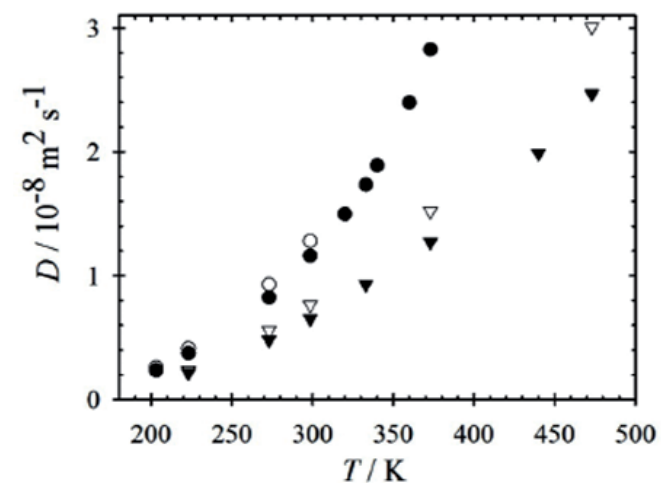
Los resultados confirman el procedimiento de elaboración del modelo. Ajustando solamente los datos del VLE, pueden obtenerse las predicciones cuantitativamente correctas en la mayor parte de la región técnicamente importante del fluido.

### 3.3 Coeficiente de auto-difusión

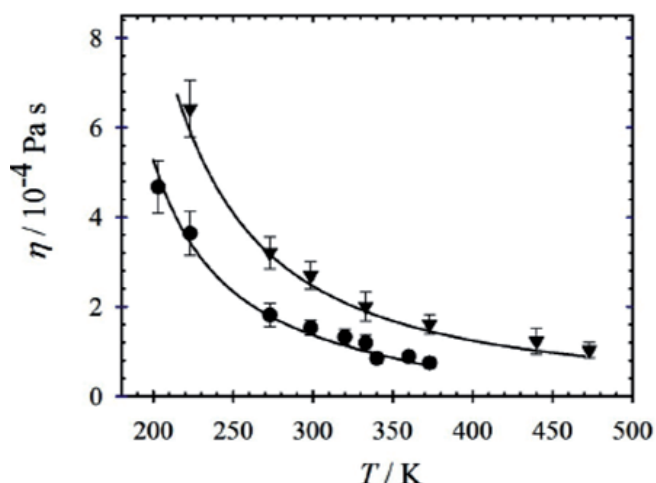
La dependencia de la presión del coeficiente de auto-difusión del amoníaco se predijo sobre la base del modelo rígido a 10, 50, 75, 100, 150 y 200 MPa en la intervalo de temperatura desde 203 hasta 473 K. La Figura 4 muestra, a título de ejemplo, la dependencia de la temperatura del coeficiente de auto-difusión a dos presiones seleccionadas, es decir 10 y 200 MPa, en comparación con los datos experimentales de Gross et al., (1997). El coeficiente de auto-difusión se substituyó algo. Como puede verse en la Figura 4, las desviaciones aumentan a altas temperaturas y presiones, con una diferencia máxima del 25% respecto al experimento a 473 K y 200 MPa. No obstante, en general, existe una buena concordancia con la desviación media del 15% para todo el intervalo de las condiciones estudiadas. Además, los datos de predicción cubren correctamente la dependencia de la temperatura del coeficiente de auto-difusión a temperaturas comprendidas entre 200 y 350 K para todas las presiones estudiadas.

### 3.4 Viscosidad a esfuerzo cortante

Se predijo la viscosidad a esfuerzo cortante del amoníaco a



**Figura 4:** Dependencia de la temperatura del coeficiente de autodifusión del amoníaco líquido. Resultados actuales de la simulación a 10 (•) y 200 MPa (○) comparados con los datos experimentales (símbolos abiertos) según Gross et al. (1997). Las barras de error dentro del tamaño del símbolo



**Figura 5:** Dependencia de la temperatura de la viscosidad a esfuerzo cortante del amoníaco líquido. Resultados actuales de la simulación a 10 (●) y 200 MPa (▼) comparados con los datos experimentales (—) según Fenghour et al (1995)

10, 50, 75, 100, 150 y 200 MPa para las temperaturas comprendidas en el intervalo de 203 a 473 K. En la Figura 5 se muestra la dependencia de la temperatura de la viscosidad a esfuerzo cortante para las dos presiones seleccionadas, es decir 10 y 200 MPa, junto con una correlación de los datos experimentales (Fenghour et al., 1995). Dentro de las incertidumbres estadísticas aproximadamente del 15%, los datos actuales de la viscosidad a esfuerzo cortante a partir de la simulación molecular concuerdan en toda la extensión con la correlación de los datos experimentales. A bajas temperaturas y altas presiones, los resultados de la simulación vienen acompañados de incertidumbres estadísticas más grandes, hasta del 17%, que guardan relación con las dificultades de

la simulación debido a la elevada densidad del amoníaco bajo estas condiciones.

### 3.5 Influencia de los grados intramoleculares de libertad sobre las propiedades del vapor-líquido

La introducción de las interacciones intramoleculares, en base a los potenciales armónicos con las constantes de fuerza por Shi y Maginn (2009) dentro del modelo rígido, ejerce una fuerte influencia sobre las propiedades del VLE. Por término medio, la presión de vapor disminuye en un 38%, la densidad del líquido saturado aumenta el 11% y la entalpía de vaporización aumenta en un 31%, ver Figura 1. Como es habitual, la densidad del vapor saturado sigue la tendencia de la presión del vapor.

Las razones de estas discrepancias fueron estudiadas en detalle utilizando el VLE a 346.5 K, a título de ejemplo. Estos cambios importantes provienen del cambio significativo en la geometría molecular de la molécula flexible en la fase líquida. Debido a las interacciones intermoleculares en el líquido, las moléculas flexibles oscilan alrededor del ángulo medio de enlace de 103.2°, en vez de 106° en el caso de la estructura de equilibrio que fue adoptada para el modelo rígido. Los tres dipolos parciales, cada uno constituido por el átomo de nitrógeno y un átomo de hidrógeno, están por lo tanto más alineados, de modo que la distribución global del momento dipolar tiene un valor medio de  $\bar{\mu}^{liq} = 2.06$  D que es el del modelo rígido. Esta distribución del momento dipolar es un 10% mayor que el valor de equilibrio de  $\mu = 1.88$  D, ver Figura 6 (arriba). En la fase vapor, la distribución del momento dipolar muestra un valor medio de  $\bar{\mu}^{vap} = 1.92$  D, que sólo es despreciablemente mayor que el de la estructura de equilibrio, ver Figura 6 (abajo). Esto demuestra, como

**Tabla 1:** Influencia de los grados intramoleculares de libertad sobre el equilibrio vapor-líquido del amoníaco a 347.5 K para diferentes modelos con parámetros constantes del potencial de interacción intermolecular. En el modelo rígido, la longitud de enlace y el ángulo de enlace se mantuvieron fijos. En el modelo de la longitud de enlace, se fijó el ángulo de enlace, mientras se permitió que variase la longitud de enlace. En el modelo de ángulo de enlace, la longitud de enlace estaba fijada, mientras se permitió que variase el ángulo de enlace. En el modelo flexible, se permitió que variasen la longitud del enlace y el ángulo de enlace. Las constantes de fuerza dadas por Shi y Maginn (2009) se utilizaron en aquellos casos en que se introdujeron grados intramoleculares de libertad.

Exp hace referencia a los datos del NIST Chemistry Webbook (2010)

Modelo	$\rho^{lig} / \text{mol l}^{-1}$	$\rho^{vap} / \text{mol l}^{-1}$	$p / \text{MPa}$	$\Delta h_v / \text{kJ mol}^{-1}$	$\bar{\mu}^{liq} / \text{D}$	$\bar{\mu}^{vap} / \text{D}$
Rígido	30.3 (1)	1.73 (83)	3.69 (7)	15.9 (4)	1.88	1.88
Longitud enlace	30.5 (1)	1.69 (3)	3.67 (5)	16.1 (4)	1.88	1.88
Ángulo enlace	33.0 (2)	1.05 (8)	2.5 (1)	19.3 (5)	2.05	1.89
Flexible	33.3 (2)	0.98 (5)	2.36 (5)	19.6 (6)	2.06	1.92
Exp.	30.4	1.73	3.66	15.5		1.47

cabía esperar, que para la condición estudiada, las moléculas en estado vapor oscilan alrededor de una geometría que solo es marginalmente diferente de la estructura de equilibrio.

En resumen: las fuertes interacciones intermoleculares en la fase líquida generan cambios en la estructura flexible molecular del modelo, que influyen significativamente en las propiedades termodinámicas, mientras que en la fase gaseosa se observaron cambios menores.

También fue estudiada la influencia de los diferentes grados intramoleculares de los tipos de libertad sobre las propiedades del VLE a la temperatura de 347.5 K.

En el modelo *rígido*, se mantuvieron fijas la longitud de enlace y el ángulo de enlace.

En el modelo de *longitud de enlace* se fijó el ángulo de enlace, mientras se permitió que variase la longitud de enlace.

En el modelo de *ángulo de enlace*, se fijó la longitud de enlace, mientras se permitió que variase el ángulo de enlace.

En el modelo *flexible*, se permitió que variasen tanto la longitud de enlace como el ángulo de enlace.

Puede verse en la Tabla 1 que el potencial del ángulo de enlace es crucial, mientras que el potencial del ángulo de

enlace casi no tiene efecto sobre las propiedades del VLE del amoníaco.

Los cambios observados en las propiedades del VLE pueden explicarse por el incremento de las interacciones moleculares de atracción debido al momento dipolar medio incrementado en la fase líquida. La energía potencial media entre dos dipolos (Prausnitz, 1969) es:

$$u_{\mu\mu} = -\frac{2 \mu_i^2 \mu_j^2}{3 k_B T r^6}, \quad (2)$$

Que indica que la energía potencial del dipolo-dipolo depende de la cuarta potencia del momento dipolar. La interacción dipolo-dipolo produce por término medio una contribución de atracción, de modo que el incremento relativo de  $\Delta\mu / \mu_0$  del momento dipolar lleva a un incremento relativo en la energía total potencial de  $\Delta u_{\mu\mu} / u_{\mu\mu}^0 \geq 4\Delta\mu / \mu_0$ . La distribución de carga del amoníaco tiene también un momento cuadrupolar, no obstante es dominante el momento dipolar. Existe también un efecto adicional de cooperación resultante de la configuración de las moléculas, debido a que los grados intramoleculares de libertad intensifican la disponibilidad de las moléculas para evitar configuraciones altamente repulsivas.

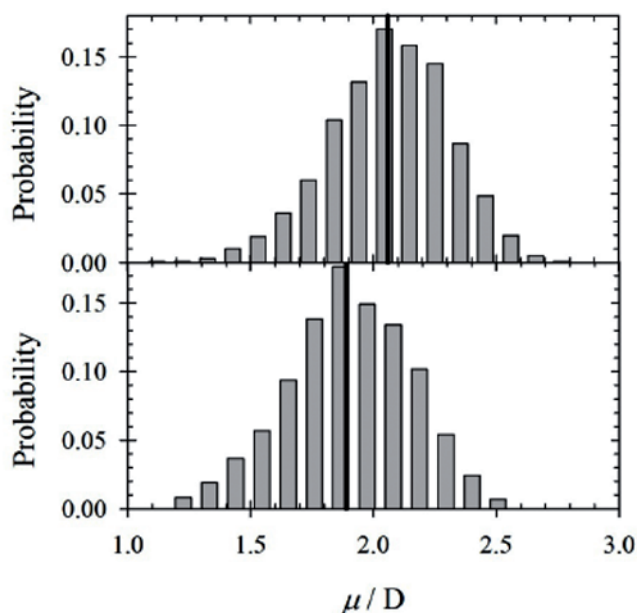
#### 4. CONCLUSIÓN

Se ha propuesto un modelo molecular rígido para el amoníaco. Los lugares de interacción están ubicados de acuerdo con las posiciones del átomo que resultan a partir de los cálculos químico cuánticos *ab initio*. También se parametrizaron las interacciones electrostáticas, aquí en forma de cargas parciales, de acuerdo con los resultados a alto nivel químico cuánticos *ab initio*. Esto último se obtuvo mediante cálculos dentro de las interacciones dieléctricas continuas hasta las mímicas (más fuertes) en la fase líquida. Se especificaron las cargas parciales para el modelo presente del amoníaco para alcanzar el mismo momento dipolar que en la química cuántica. Los parámetros de Lennard-Jones se ajustaron a los datos del VLE, concretamente presión de vapor, densidad del líquido saturado y entalpía de vaporización.

Se predijeron las propiedades de transporte del amoníaco líquido y se compararon con los datos experimentales. En general, se obtuvieron buenos resultados.

Incluso para moléculas muy pequeñas como las del amoníaco, la introducción de grados intramoleculares de libertad tuvo una significativa influencia en las propiedades del VLE. Se desarrolló un campo de fuerza con grados intramoleculares para la libertad en el amoníaco basado en el modelo rígido.

Las desviaciones de las correlaciones de los datos experi-



**Figura 6:** La distribución del momento dipolar en el líquido saturado (arriba) y vapor saturado (abajo) a 347.5 K del modelo rígido de amoníaco con grados intramoleculares de libertad, usando las constantes de fuerza dadas por Shi y Maginn (2009). Estos datos fueron tomados como muestras de seis configuraciones no correlacionadas. Las líneas verticales indican los momentos medios dipolares moleculares  $\bar{\mu}^{liq} = 2.06$  D y  $\bar{\mu}^{vap} = 1.92$  D en las fases coexistentes

mentales para la densidad del líquido saturado se encuentran por debajo del 0.5%, para la presión de vapor por debajo del 5%, y para la entalpía de vaporización por debajo del 1%, en un intervalo de temperatura de  $0.65 \leq T/T_c \leq 0.95$ , siendo  $T_c$  la temperatura crítica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente artículo desean agradecer al Deutsche Forschungsgemeinschaft el apoyo recibido. Este trabajo se ha realizado bajo los auspicios de Boltzman-Zuse Society (BZS) de Computational Molecular Engineering. Las simulaciones se realizaron en un súper ordenador HP XC4000 de la institución Steinbuch Centre for Computing en Karlsruhe (Alemania) con la subvención de LAMO.

La Dirección de la editorial **FRIO CALOR AIRE ACONDICIONADO** agradece a los autores del presente artículo, en especial a **Jadran Vrabec**, y a **Mme. Susane Phalippou**, Directora de Marketing y Comunicación del **International Institute of Refrigeration**, por la amable atención dispensada al autorizar la publicación del presente artículo en español en nuestra Revista.

## REFERENCIAS

- 1) Eckl B, Vrabec J, Hasse H. 2008, A optimized molecular model for ammonia, *Mol. Phys.* 106(8): 1039-1046.
- 2) Fenghour A, Wakeham WA, Vesovic V, Watson JTR, Millat J, Vogel E. 1995, The viscosity of ammonia, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 24(5): 1649-1667.
- 3) Gao J, Xia X, George TF. 1993, Importance of bimolecular interactions in developing empirical potential functions for liquid ammonia, *J. Phys. Chem.* 97(36), 9241-9247.
- 4) Gross T, Buchhauser J, Price WE, Tarassov IN, Lüdemann H-D. 1997, The p,T-dependence of self-diffusion in fluid ammonia, *J. Mol. Liq.* 73/74, 433-444.
- 5) Hinchliffe A, Bounds DG, Klein ML, McDonald IR, Righini R. 1981, Intermolecular potentials for ammonia based on SCF-MO calculations, *J. Chem. Phys.* 74(2), 1211.
- 6) Impey RW, Klein ML. 1984, A simple intermolecular potential for liquid ammonia, *Chem. Phys. Lett.* 104(6), 579-582.
- 7) Jorgensen WL, Ibrahim M. 1980, Structure and properties of liquid ammonia, *J. Am. Chem. Soc.* 102(10), 3309-3315.
- 8) Kristóf T, Vorholz J, Liszi J, Rumpf B, Maurer G. 1999, A simple effective pair potential for the molecular simulation of the thermodynamic properties of ammonia, *Mol. Phys.* 97(10), 1129-1137.
- 9) NIST Chemistry Webbook 2010, National Institute of Standards and Technology, [www.webbook.nist.gov/](http://www.webbook.nist.gov/).
- 10) Prausnitz JM. 1969, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- 11) Shi W, Maginn EJ. 2009, Molecular simulation of ammonia absorption in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ([emim][Tf2N]), *AIChE J.* 55(9), 2414-2421.
- 12) Stoll J. 2005, Molecular models for the prediction of thermophysical properties of pure fluids and mixtures, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf.*
- 13) Tillner-Roth R, Harms-Watzenberg F, Baehr HD. 1993, Eine neue fundamentalgleichung fuer ammoniak, *DKV-Tagungsbericht.* 20, 167-181.
- 14) Zhang L, Siepmann SI. 2010, Development of the TRAPPE force field for ammonia, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 75(5), 577-591.