

090975

TESIS DOCTORAL

"ECUACION DE ESTADO PARA UN FLUIDO DE POZO CUADRADO DE LARGO
ALCANCE"

Presentada en la Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa C A I.

por

ANA LAURA BENAVIDES OBREGON

Septiembre, 1989

Argos Oct. 91

90975

Esta tesis la dedico

a mis padres,

a mis hijos,

y muy especialmente

a Bulmaro,

quien con su amor, respeto, apoyo y confianza
hizo posible la culminación de mi doctorado.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr Fernando del Río por la dirección de esta tesis que me permitió participar en el rompecabezas que está armando para conocer al fluido de pozo cuadrado. Deseo que este trabajo sea una pieza importante para terminarlo. También quiero agradecerle la paciencia, el entusiasmo, y la dedicación que me brindó durante el desarrollo de esta investigación.

Quiero manifestar mi gratitud al Dr. Pablo Lonngi por el entusiasmo e interés que siempre mostró en este trabajo y por su valiosa orientación y ayuda en la solución de las integrales numéricas de muchos cuerpos.

A la Dra. Dolores Ayala le agradezco su buena disposición para ayudarme a familiarizarme con el tema, proporcionándome bibliografía, software y valiosas sugerencias.

A todos los miembros del área de Fisicoquímica de Fluidos por proporcionarme un ambiente estimulante y por su oportuna colaboración, que me ayudaron en etapas claves del trabajo.

Finalmente, quiero agradecer al la Lic. Ana Aurora Cruz Yañez y a todo el personal del GENDI 2 por el cuidado y cariño que les proporcionaron a mis hijos, durante la elaboración de esta investigación.

ECUACION DE ESTADO PARA UN FLUIDO DE POZO CUADRADO DE LARGO ALCANCE

Contenido

Indice

I.	Introducción	1
II.	El fluido de pozo cuadrado	7
	La ecuación del virial para pozo cuadrado	8
	Solución de ecuaciones integrales para pozo cuadrado	9
	Métodos de Simulación	10
	Teorías de Perturbaciones	12
III.	Ecuación de estado para un fluido de pozo cuadrado	22
	El término de fluctuaciones en la energía libre de pozo cuadrado	25
	Desarrollo de largo alcance	29
IV.	Algunas integrales de las funciones de distribución de varios cuerpos	40
	Extensión del teorema de compresibilidad a 3 y 4 cuerpos	40
	Solución analítica de integrales que involucran momentos de la función de correlación total	47
	Integrales numéricas	51
V.	Resultados	57
	El término de fluctuaciones	57
	La ecuación de estado para el fluido de largo alcance	63
	Perspectivas de este trabajo	65
	Apéndice A	66
	Referencias	68
	Figuras	74

I. INTRODUCCION

El entendimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos densos clásicos ha avanzado considerablemente durante las últimas dos décadas. El desarrollo de técnicas poderosas teóricas y de simulación permite el cálculo correcto de muchas propiedades del estado fluido para una gran variedad de sistemas. Sin embargo, en muy pocos casos estos cálculos han llevado a ecuaciones explícitas entre las propiedades termodinámicas de interés y los parámetros del potencial del modelo. La construcción de ecuaciones explícitas de estado para modelos de sistemas específicos es de gran importancia por razones tanto teóricas como prácticas. Esta tesis es parte de un esfuerzo sistemático en esta dirección, que ha sido enfocado en la ecuación de estado del fluido de pozo cuadrado.

Los potenciales intermoleculares usados comunmente para modelar a los fluidos clásicos involucran dos parámetros, σ y ϵ , con dimensiones de distancia y energía respectivamente, además de otros parámetros adimensionales necesarios para definir una forma particular del potencial. Como ejemplo de estos últimos se encuentran los exponentes en el potencial de Lennard-Jones y el ancho del pozo en el caso del pozo cuadrado. Las propiedades termodinámicas de

estos sistemas siguen el comportamiento de estados correspondientes cuando cambian σ y ϵ y el resto de parámetros se mantiene constante [1]. A esos cambios se les puede llamar conformes porque dejan invariante la forma del potencial [2]. El principio de estados correspondientes se ha entendido bien desde hace muchos años: cualquier cambio conforme lleva a un reescalamiento trivial de las propiedades termodinámicas involucrando factores de ϵ y σ^3 [3,4]. Por lo tanto, se necesita una sola ecuación de estado para aquellos sistemas cuyos potenciales sean conformes entre ellos.

Sin embargo, el efecto en las propiedades termodinámicas de cambios no conformes, es decir, variaciones en el resto de los parámetros que caracterizan a los potenciales de interacción, está lejos de ser trivial y bien entendido [5]. En general, el potencial intermolecular difiere en forma entre un fluido real y otro (excepto entre familias de especies en donde el principio de estados correspondientes es una excelente aproximación), y esta diferencia se refleja, por ejemplo, en la variación del factor de compresibilidad en el punto crítico. En consecuencia, resulta de particular interés investigar la dependencia de la ecuación de estado en los parámetros que definan la forma del potencial.

El desarrollo de ecuaciones teóricas de estado para fluidos densos ha sido muy limitado. De hecho, por más de un siglo la ecuación de estado de van der Waals ha

proporcionado una representación cualitativa notable para las propiedades de gases y líquidos [60]. La tarea de generalizar esta ecuación a potenciales intermoleculares reales no ha sido sencilla. Por otro lado, la necesidad de ecuaciones de estado en diversos campos de la ingeniería ha motivado la introducción y el uso de ecuaciones de estado empíricas de una amplia variedad de tipos [61], algunas de ellas inspiradas en la ecuación de van der Waals y llamadas por esta razón semiempíricas [62]. Entre las ecuaciones teóricas de estado para fluidos simples de interacción puramente repulsiva se pueden mencionar: para el fluido de esferas duras las ecuaciones: de Percus-Yevick [43], de partícula escalada [63], de Carnahan-Starling [49] y una serie de ecuaciones que en general provienen de analizar los resultados de simulaciones y combinarlos con la información disponible de la serie virial [64]; para esfero-cilindros se tiene las ecuaciones: de la teoría de partícula escalada [65], la serie virial limitada a los primeros coeficientes y para algunas elongaciones [66], la serie de Barboy y Gelbart [67], y la ecuación de Nezbeda et al. [68]; para mancuernas se tiene la ecuación que proviene de la teoría de partícula escalada [65] y cierta información sobre sus primeros coeficientes viriales. También para mezclas de esferas duras se tienen las ecuaciones: de la teoría de partícula escalada [69] y de Percus-Yevick [70]. Para fluidos con interacción repulsiva y atractiva se pueden mencionar las ecuaciones de estado para esferas duras adhesivas, esferas

duras con Yukawas atractivos, esferas duras más multipolos [37-39] y esferas duras más pozo cuadrado (cuya información disponible será tratada con más detalle en esta tesis). Cabe mencionar que la bondad y las regiones de validez de todas estas ecuaciones de estado es motivo de discusión pues en general provienen de teorías aproximadas, aún en el caso del sistema más sencillo: las esferas duras [64].

El fluido de pozo cuadrado es un ejemplo importante que muestra un rico comportamiento cuando su alcance, o ancho, es cambiado. Este fluido incluye como casos límite al fluido de esferas duras, al fluido de van der Waals y al llamado fluido de esferas adhesivas.

Otra razón para estudiar la ecuación de pozo cuadrado como función de su alcance es la existencia de una teoría de perturbaciones para fluidos simples que usa un sistema de pozo cuadrado como referencia [6]. Esta teoría es altamente convergente y permite construir la ecuación de estado para el fluido de interés si se tiene una expresión analítica de la energía libre del pozo en términos de densidad, temperatura y alcance [5]. Por lo tanto, una ecuación de pozo cuadrado con alcance variable sirve como base para una amplia variedad de sistemas.

Aún cuando puedan usarse métodos numéricos para obtener muchas de las propiedades termodinámicas de interés y señalar los efectos de cambios no conformes, se necesitan métodos analíticos para considerar casos límites y para

deducir expresiones explícitas que involucren a los parámetros del potencial.

En este trabajo, nos interesaremos por la energía libre de Helmholtz, a partir de la cuál se pueden deducir el diagrama de fases y otras propiedades termodinámicas. La energía A es función de la temperatura T , densidad $\rho = N/V$, y de los parámetros del potencial a través de la temperatura reducida $T^* = kT/\epsilon$, la fracción de empaque $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ y el alcance adimensional $\lambda = R/\sigma$. Para estudiar la dependencia de A en T^* , η y λ es necesario considerar las diferentes teorías aproximadas que sean útiles en distintos intervalos de T^* , η y λ . Con este objetivo en mente, en el Capítulo II se presenta una revisión de los trabajos más exitosos que se han realizado sobre el fluido de pozo cuadrado. Se pretende que después de leer este capítulo se entienda mejor el objetivo central de esta tesis, que es el encontrar una ecuación de estado para pozo cuadrado que sea analítica en los parámetros del potencial.

Usando la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [7], en el capítulo III, se describe el método usado para calcular el término de fluctuaciones a_2 , que está basado en el cálculo del término de campo promedio a_1 realizado por Del Río y Lira [8]. En este mismo capítulo se presenta la aproximación de largo alcance que permite obtener una ecuación de estado analítica en el alcance, densidad y temperatura.

En el capítulo IV se presentan tres de los problemas que se resolvieron al tratar de obtener una ecuación de estado para pozos. Estos problemas fueron puestos en un capítulo aparte por la importancia que tienen desde el punto de vista teórico, ya que su aplicación puede ser muy variada en el estudio de los fluidos. En la primera sección de este capítulo se presenta la extensión del teorema de compresibilidad a 3 y 4 cuerpos. En la segunda sección de este capítulo se presenta una solución analítica de integrales que involucran momentos de la función de correlación total. En la tercera sección se presenta un método para resolver integrales de cuatro cuerpos que tienen en su integrando funciones que tienen relacionadas a las 4 partículas con enlaces en forma de un rectángulo.

Finalmente, los resultados y perspectivas de esta tesis son presentados en el capítulo V.

II. EL FLUIDO DE POZO CUADRADO

Un fluido de pozo cuadrado es aquél cuyas moléculas interactúan con un potencial de la forma

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.1)$$

en donde σ es el diámetro de las moléculas de coraza dura, ϵ es la profundidad del pozo y λ es el alcance del potencial. El interés en este modelo se debe principalmente a dos razones: primero, es físicamente más rico que el modelo de esferas duras, ya que presenta una transición gas-líquido en un intervalo de temperatura reducida ($T^* = kT/\epsilon$) y densidad ($\rho^* = \rho\sigma^3$) comparable con la de los gases raros, y segundo, a diferencia de modelos más realistas no presenta complicaciones debidas a la suavidad de la parte repulsiva del potencial, por lo que resulta ser más simple a tratar desde el punto de vista matemático.

En este capítulo se pretende mostrar lo que a la fecha se ha estudiado sobre el sistema de pozo cuadrado y ayudar a entender la importancia del trabajo de esta tesis doctoral cuyo objetivo es encontrar una ecuación de estado para este sistema.

A continuación se presentan los principales trabajos sobre este tema, clasificados de acuerdo a la metodología utilizada, y se discuten brevemente sus ventajas y limitaciones.

La ecuación del virial para pozo cuadrado

Desde que se desarrolló la bien conocida teoría de la serie virial para gases imperfectos, se le prestó una atención considerable al cálculo de los coeficientes viriales que aparecen en la ecuación de estado:

$$\underline{pV/NkT} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (2.2)$$

en donde $B_k(T)$ es el k -ésimo coeficiente virial y depende de la temperatura. Cada coeficiente está representado como una integral en $3k$ dimensiones de una función del potencial intermolecular. El grado de dificultad de cada integral aumenta conforme aumenta la k referida al coeficiente virial. Dada la dificultad de los cálculos para potenciales realísticos, se consideró importante investigar los coeficientes viriales de potenciales que fueran matemáticamente más tratables como es el caso del pozo cuadrado. En 1953, Kihara [9] calculó hasta el tercer coeficiente virial. Seis años más tarde, Katsura [10] utilizando transformadas de Fourier y el teorema de adición de funciones Bessel, calculó el cuarto coeficiente virial, obteniéndolo de manera explícita para el caso particular de

alcance $\lambda = 2$. Más adelante, Barker y Monaghan [11] retomaron el cálculo del tercer y cuarto coeficiente virial utilizando un método basado en el hecho de que la función de pozo cuadrado puede expresarse como una suma de funciones escalón. El tercer coeficiente coincidió con el calculado por Katsura, sin embargo, se encontraron discrepancias con el cuarto coeficiente calculado previamente por Katsura [10]. Estas discrepancias fueron aclaradas más tarde [12-13] y se tiene ya una expresión para el cuarto coeficiente virial que a diferencia del segundo y tercer coeficiente virial, no es analítica en el alcance.

Los métodos de Katsura y Barker y Monahan, según concluyen ellos en sus respectivos trabajos, pueden aplicarse en el cálculo de coeficientes de más alto orden, sin embargo esto no se ha hecho más que para algunos alcances particulares, como es el caso del quinto coeficiente virial para $\lambda = 1.5$ y $\lambda = 2$ hecho por Barker y Henderson [14]. Se tiene entonces una ecuación de estado completamente analítica hasta el tercer coeficiente virial y en forma de integrales numéricas hasta el quinto.

Solución de Ecuaciones Integrales para pozo cuadrado.

Un método no tan directo para determinar las propiedades de un fluido simple clásico es el que involucra

al cálculo de la función de distribución radial por medio de una ecuación integral aproximada. El conocimiento completo de la función de distribución radial (para varias temperaturas y densidades) permite el cálculo de todas las propiedades termodinámicas. La desventaja principal de este método radica en el hecho, de que, salvo en el caso de la teoría de Percus-Yevick para esferas duras [15-17], no ofrece una ecuación de estado analítica para otros potenciales.

Las ecuaciones integrales aproximadas, que se han usado para determinar la función de distribución radial del pozo cuadrado son: la de cadena hipertejida (HNC) [18,19], la de Percus-Yevick (PY) [20], Born-Green-Yvon (YBG) [21] y la aproximación esférica promedio (MSA) [22].

Métodos de Simulación.

La manera más directa de calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos simples clásicos son las simulaciones por computadora. Dos métodos distintos están disponibles y han sido ampliamente estudiados: el método de Monte Carlo de Metropolis et al. [23] y el método de dinámica molecular, en el que Alder y Wainwright [24] fueron pioneros. Este tipo de cálculos ofrece resultados que pueden considerarse exactos para un potencial intermolecular dado, eliminando, así, la ambigüedad que invariablemente

surge en la interpretación de datos experimentales en los líquidos reales. En el método de dinámica molecular, se usa la computadora para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton de un sistema de partículas que interactúan y el movimiento y velocidad de las partículas se obtiene conforme el sistema evoluciona en el tiempo. Se calculan los promedios apropiados y se relacionan con variables termodinámicas. El método de Monte Carlo involucra la generación de una serie de configuraciones de partículas de un modelo, de tal forma que las configuraciones están distribuidas en el espacio fase de acuerdo a algún algoritmo de densidad de probabilidad. El valor promedio de cualquier propiedad configuracional, determinado a partir de un número suficiente grande de configuraciones ($\approx 10^6$), da una estimación del valor de esa cantidad promediada sobre el ensemble. Normalmente, en los cálculos de simulaciones se representan alrededor de 1000 partículas y se usan condiciones periódicas de frontera para disminuir los efectos del número pequeño de partículas. Puesto que los métodos son tan directos, estos resultados se usan frecuentemente para probar otras teorías menos directas como las ecuaciones integrales y los métodos de perturbaciones. El uso de estos métodos, sin embargo, requiere computadoras con una memoria grande y tiempos de máquina muy largos.

Se han hecho cálculos de Monte Carlo [25-28] y de dinámica molecular [29] para alcance del pozo cuadrado $\lambda = 1.5$ para un amplio intervalo de temperaturas y densidades.

Existen muy pocos resultados para otros valores de λ , se han hecho simulaciones para un estado con $\lambda = 1.85$ [30] y para algunos estados a temperaturas altas con $\lambda = 1.3675$ y 1.2042 [31]. Henderson et al [27] hicieron cálculos de Monte Carlo para algunos valores de λ entre 1.125 y 2.

Teorías de Perturbaciones.

La teoría de perturbaciones ha permitido dar un gran paso en la comprensión y cálculo de propiedades termodinámicas de líquidos clásicos. En ella se utiliza la información de un fluido modelo bien conocido que se espera contenga el comportamiento que se considera esencial en el sistema a estudiar. Las dos teorías más exitosas que usan al sistema de esferas duras con un diámetro determinado como sistema de referencia, han sido la de Barker y Henderson [7] y la de Weeks, Chandler y Andersen [32]. Aunque la teoría de perturbaciones referida a esferas duras ha tenido éxito en la predicción de las propiedades de los líquidos simples a altas densidades, en la región de densidad baja e intermedia, en que el efecto de la temperatura es importante, dicha teoría no predice correctamente las propiedades del fluido real. De Lonngi y Del Rio [6] como se verá más adelante estudiaron una teoría que incorpora en el sistema de referencia las fuerzas atractivas, de manera que éstas puedan tratarse al mismo nivel que las repulsivas y mediante el mismo procedimiento.

En el desarrollo de alta temperatura, por ejemplo, se tiene una expresión para la energía libre de Helmholtz A de la forma :

$$a = A/NkT = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n/T^{*n} \quad (2.3)$$

en donde a_0 es la energía libre del sistema de referencia y $T^* = kT/\epsilon$. Las a_n son los coeficientes de orden superior en el desarrollo. El coeficiente a_1 , por ejemplo, es una integral que tiene en su integrando el producto del potencial perturbado y la función de distribución radial del sistema de referencia. El coeficiente a_2 está formado de varias integrales complicadas cuyos integrandos contienen productos del potencial perturbativo y de funciones de correlación del sistema de referencia de hasta 4 partículas. La situación empeora para los términos de orden superior ya que el cálculo de a_n requiere las funciones de distribución de hasta $2n$ partículas. El hecho de que no se tenga una expresión analítica sencilla para la función de distribución radial de ningún sistema hace que aún el término a primer orden sea complicado y deba calcularse numéricamente o aproximarse. El desconocimiento de las funciones de distribución de más de dos partículas hace imposible el cálculo exacto de las a_n para $n \geq 2$. Por estas razones se tienen que buscar aproximaciones para estos coeficientes. A continuación se presentan algunas de estas aproximaciones para el fluido de pozo cuadrado.

Algunas aproximaciones para las a_i 's.

Los métodos de simulación también permiten obtener desarrollos de perturbaciones para un potencial dado, de hecho, Alder et al. [29], con sus resultados de dinámica molecular para $\lambda = 1.5$, calcularon hasta el término de cuarto orden en el desarrollo de alta temperatura para la energía libre de Helmholtz. También calcularon la distribución alrededor del valor promedio del número de pares separados por distancias de $\sigma < r < 1.5\sigma$, la cuál resultó ser casi gaussiana a densidades altas. Si la distribución fuera exactamente gaussiana, todas las a_n para $n > 2$ se harían cero. Los resultados de dinámica molecular también indican que la razón a_2/a_1 es sólo del 3% cerca de la densidad del sólido, de modo que el quedarse a primer orden en perturbaciones resulta ser una aproximación excelente para la energía libre y para la ecuación de estado, ya que, a_2 varía muy poco con la densidad. Cuando se baja la densidad, sin embargo, $|a_1|$ disminuye y $|a_2|$ aumenta, y a la mitad de la densidad de solidificación la razón a_2/a_1 es ya del 10%. En la región del punto crítico la convergencia es aún más lenta, como era de esperarse, debido a las grandes fluctuaciones que son características del punto crítico.

Para algunos valores del alcance entre 1.125 y 2, Barker y Henderson [7], con sus simulaciones de Monte Carlo, obtuvieron una expresión para la energía libre a primero y

segundo orden en un desarrollo en perturbaciones. Las expresiones para a_1 y a_2 contienen parámetros cuyos valores dependen del alcance de que se trate.

Barker y Henderson [7] usando la función de distribución de Percus-Yevick para el sistema de referencia de esferas duras en un desarrollo en perturbaciones de alta temperatura calcularon el término a primer orden de la energía libre a_1 y obtuvieron una estimación para el término de segundo orden a_2 basada en teoría macroscópica de fluctuaciones. La expresión para la energía libre a segundo orden queda simplemente como una sola integral

$$a_2 = -(\rho\beta^2/4) \int d\underline{r} [u_1(\underline{r})]^2 kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 g_0(\underline{r}) 4\pi r^2, \quad (2.4)$$

en donde u_1 es el potencial perturbativo y el subíndice 0 está referido al potencial de referencia.

Una aproximación mejor que la anterior fue obtenida por los mismos investigadores al argumentar que se puede usar una compresibilidad local en la ecuación (2.4), relacionada con la derivada de densidad con respecto a la presión a una distancia r de una determinada molécula; es decir, remplazar $(\partial\rho/\partial p)_0 g_0(r)$ en la ecuación (2.4) por $(\partial/\partial p)[\rho g(r)]_0$. A esta expresión se le conoce como la aproximación de compresibilidad local y permite expresar a a_2 como

$$a_2 = -(\rho\beta^2/4) \int d\underline{r} [u_1(\underline{r})]^2 kT \left[\frac{\partial}{\partial p} (\rho g_0) \right] 4\pi r^2, \quad (2.5)$$

en donde nuevamente u_1 es el potencial perturbativo y el subíndice 0 se refiere al sistema de referencia. Ambas teorías fueron aplicadas al fluido de pozo cuadrado usando al sistema de esferas duras como referencia y al pozo como perturbación para el caso particular de $\lambda = 1.5$. Al comparar con los datos de Monte Carlo encuentran que la a_2 resulta ser buena a densidades bajas e intermedias pero muy mala a densidades altas.

Smith, Henderson y Barker [33] calcularon el término de segundo orden en la energía libre de Helmholtz a_2 según la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson para un sistema de pozo cuadrado. a_2 está expresada en términos de integrales de las funciones de distribución del sistema perturbado (esferas duras). Usando la aproximación de superposición [34] para las funciones de distribución de tres y cuatro cuerpos, obtienen integrales que resuelven numéricamente para $\lambda = 1.5$. Los resultados de a_2 al compararlos con los resultados de Monte Carlo son relativamente buenos. Las desventajas principales de esta teoría son por un lado, el que ofrece una expresión muy compleja para a_2 , en términos de integrales que deben ser evaluadas numéricamente, y por otro, que la bondad de la aproximación de superposición sea a la fecha motivo de discusión de muchos investigadores.

Cálculos analíticos

Ponce y Renon [35] obtuvieron una aproximación analítica para a_1 válida en el límite de alcance $\lambda \gg 1$ y que resulta ser relativamente buena para $\lambda \geq 1.5$ si la densidad es $\rho^* \leq 0.4$. Para a_2 , ellos usaron la aproximación de compresibilidad local y obtuvieron una expresión sencilla y analítica en densidad y alcance, que resulta ser relativamente buena a bajas densidades.

En 1987 Del Río y Lira [40] calcularon la energía libre de un sistema de partículas interactuando con un potencial de pozo cuadrado como función del ancho del pozo, haciendo un desarrollo alrededor de un sistema de referencia de alcance definido λ_0 y la diferencia de alcance $\lambda - \lambda_0$ es tratado como un parámetro pequeño. El caso de corto alcance se obtiene cuando se usa un sistema de esferas duras como referencia. El desarrollo se hizo hasta tercer orden en el ancho del pozo, obteniendo expresiones de forma cerrada que son analíticas en el alcance y las variables termodinámicas, excepto por dos cuadraturas. Estas últimas pueden resolverse usando la aproximación de superposición. Del Río y Lira obtuvieron resultados para los dos primeros términos de la energía libre en un desarrollo de alta temperatura y los compararon con datos de Monte Carlo [27] encontrando gran concordancia entre ellos. Este método ofrece una

ecuación de estado analítica como función del alcance λ , de la densidad reducida ρ^* y de la temperatura reducida T^* , válida para el fluido de pozo cuadrado de corto alcance.

Del Río y Lira [8] aprovechando los resultados de su desarrollo de corto alcance para pozos cuadrados [40], encontraron una expresión de forma cerrada para el término de primer orden de la energía libre de Helmholtz a_1 en un desarrollo de alta temperatura como función de la densidad y el alcance del pozo. El procedimiento está basado en la interpolación de los casos extremos de corto y largo alcance, para los cuales se conocen resultados asintóticos exactos. Los autores probaron su fórmula de interpolación al comparar con los cálculos de Monte Carlo disponibles para diferentes valores del alcance y la densidad y encontraron una desviación cuadrática promedio del 2.2%. Con este trabajo se tiene una expresión explícita para el término de campo promedio a_1 de un fluido de pozo cuadrado. La ecuación es válida para cualquier valor del alcance λ y para la mayoría de densidades del fluido, por lo que resulta ser mejor que aproximaciones anteriores.

En la figura 1 se muestran algunas de las aproximaciones mencionadas y de los cálculos analíticos para a_2 para el caso particular de $\lambda = 1.5$.

El pozo cuadrado como sistema de referencia en la teoría de perturbaciones.

A mediados de 1980, De Lonngi y Del Río [6] desarrollaron una teoría de perturbaciones para fluidos simples clásicos que utiliza al fluido de pozo cuadrado con alcance variable como sistema de referencia. Esta teoría ofrece una forma directa de calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos simples clásicos. A primer orden, la teoría da la energía libre del sistema de interés como la del pozo cuadrado con parámetros efectivos: profundidad ϵ , diámetro d de coraza dura y alcance λ , los últimos dos dependientes de densidad y temperatura. Al mismo orden, las peculiaridades de un sistema dado son incorporadas en el comportamiento del diámetro y alcance efectivos. De esta manera, la ecuación de estado toma una forma universal cuando se expresa en términos de variables reducidas ρd^3 , kT/ϵ y λ , estableciendo una conexión entre esta teoría y el principio de estados correspondientes. La incorporación de las fuerzas atractivas permite un buen tratamiento a densidades bajas y moderadas, incluyendo un segundo coeficiente virial exacto. Estos autores aplicaron su teoría al sistema Lennard-Jones (12-6) y la teoría de perturbaciones a primer orden resultó ser altamente convergente en el intervalo de densidad y temperatura en que se conocía adecuadamente al sistema de pozo cuadrado [7,25,27,58]. En las conclusiones de su trabajo se menciona

la necesidad de tener un conocimiento más preciso y compacto de las propiedades del sistema de pozo cuadrado para poder mejorar la aplicación de su teoría.

Ecuación de estado para fluidos moleculares.

En este trabajo Del Río y Benavides [36] presentan la motivación original del trabajo de esta tesis doctoral, que fue el encontrar una ecuación de estado para fluidos moleculares. Para estudiar a un fluido molecular se seleccionó un modelo que incluyera fuerzas repulsivas de corto alcance, fuerzas de dispersión de London y fuerzas electrostáticas. Con este modelo se usó la teoría de perturbaciones basada en un desarrollo de alta temperatura de la energía libre de Helmholtz, usando como potencial de referencia al de esferas duras y a los potenciales de pozo cuadrado, dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo, como perturbación. Para el sistema de esferas duras se utilizó la expresión de Carnahan-Starling [49], para el pozo cuadrado se usaron tanto los resultados de Monte Carlo de Henderson [27,58], como las expresiones para la energía libre hasta cuarto orden de Alder et al. [29] (para $\lambda = 1.5$), y la aproximación de Ponce y Renon [35]. Para los términos del desarrollo que contenían a los múltipolos se usaron los Padés propuestos por Stell et al. [37-39]. Se obtiene una expresión analítica completa para

la energía libre hasta segundo orden, restringida a aquellos valores del alcance en los cuales se tenga información sobre la energía libre de pozo cuadrado.

El estudio de este modelo permitió generar suficiente información sobre propiedades termodinámicas y equilibrios líquido-vapor. Se pudieron apreciar los distintos efectos producidos por los potenciales que forman el modelo. Por ejemplo, se estudió el cambio de la temperatura crítica en función de la presencia o ausencia de multipolos. Se observó que esta temperatura aumenta mucho más bajo el efecto del cuadrupolo que del dipolo al compararse con la temperatura crítica del sistema formado exclusivamente por esferas duras y pozo (véanse figura 2 y 3). Esto mismo puede apreciarse con la presión crítica. Se espera que estos efectos se noten al comparar con fluidos reales. Nuevamente las conclusiones de este trabajo reflejan la necesidad de tener una mejor ecuación de estado para pozo cuadrado que sea válida para cualquier alcance del potencial y para todas las densidades en la región del fluido.

III. ECUACION DE ESTADO PARA UN FLUIDO DE POZO CUADRADO

La teoría de perturbaciones basada en un desarrollo de alta temperatura de la energía libre de Helmholtz A , y utilizando al sistema de esferas duras como sistema de referencia, ha tenido mucho éxito en la teoría de líquidos. Este desarrollo aplicado al sistema de pozo cuadrado resulta ser [7]:

$$A/NkT = A_{ED}/NkT + a_1(\eta, \lambda)/T^* + a_2(\eta, \lambda)/T^{*2} + \dots \quad (3.1)$$

en donde A_{ED} es la energía libre del fluido de esferas duras. Los coeficientes del desarrollo $a_i(\eta, \lambda)$ están expresados en términos de funciones de distribución del fluido de esferas duras [7]. La mayoría de cálculos de los términos de orden inferior a_i están basados en evaluaciones numéricas directas para valores particulares de λ y η , tales como los resultados de Monte Carlo de Rotenberg [28] y de Henderson y colaboradores [25,27] (para $i=1,2$), los cálculos de dinámica molecular de Alder et al. [29] (que incluyen $i=3,4$), o el cálculo numérico de a_2 hecho por Smith et al. [33] en el que utilizó la aproximación de Kirkwood.

En el caso del corto alcance, i.e., cuando λ^{-1} es pequeño, ha sido posible desarrollar la energía libre de

pozo cuadrado en potencias de $\lambda-1$ en forma de una doble serie [40]

$$A/NkT = A_{ED}/NkT + \sum_{L=1}^{\infty} \sum_{m=1}^L f_{Lm}(\eta) [\exp(\beta\epsilon)-1]^m (\lambda-1)^L. \quad (3.2)$$

A este desarrollo se le llamó desarrollo de corto alcance y sus coeficientes $f_{Lm}(\eta)$ fueron obtenidos explícitamente hasta orden $L=3$ [40]. Ambos desarrollos, (3.1) y (3.2), pueden combinarse para obtener un desarrollo de corto alcance de todos los coeficientes del desarrollo de alta temperatura $a_i(\eta, \lambda)$ en términos de $f_{Lm}(\eta)$ [40]

Desde luego, otro resultado útil es el desarrollo virial, que cubre la región de bajas densidades y el cual será utilizado más adelante para comparar con nuestros resultados

$$A/NkT = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n(T^*, \lambda) \eta^{n-1}.$$

El segundo y tercer coeficiente virial, B_2 y B_3 , se conocen para cualquier λ [9], y el cuarto, B_4 , ha sido calculado para $\lambda=2$ [10,11] y su parte correspondiente a altas temperaturas se conoce para $\lambda > 2$.

Recientemente, la región de largo alcance, $\lambda \gg 1$, ha sido explorada [8]. El término de primer orden en (3.1), $a_1(\eta, \lambda)$, da la aproximación de campo promedio a A y es el más importante en el desarrollo junto con A_{ED} [7]. Este término de campo promedio puede expresarse explícitamente como

$$a_1(\eta, \lambda) = a_{13}(\eta)\lambda^3 + a_{10}(\eta) + a_{15}(\eta, \lambda), \quad (3.3)$$

en donde $a_{13}(\eta)$, $a_{10}(\eta)$ y $a_{15}(\eta, \lambda)$ son funciones conocidas y $a_{15} \rightarrow 0$ cuando $\lambda \rightarrow \infty$ [8]. El primer término en (3.3) es simplemente el resultado de van der Waals, que se obtiene a partir de (3.1) y (3.3) en el límite $\lambda \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$. Los siguientes dos términos en (3.3) no son despreciables para λ finita. El término de segundo orden en el desarrollo de alta temperatura, a_2 , que mide las fluctuaciones de energía alrededor del promedio, es un orden de magnitud más pequeño que a_1 , pero da una contribución significativa a bajas temperaturas y no muy altas densidades. El resto de la serie (3.1) puede despreciarse excepto a muy bajas temperaturas y densidades [7]. Es necesario, por lo tanto, incluir a_2 en cualquier expresión exacta de propiedades termodinámicas del pozo cuadrado.

En este trabajo se presenta una aproximación para el término de segundo orden mediante una expresión analítica sencilla en términos de λ y η . Esta expresión es de la misma forma general que (3.3), es decir:

$$a_2(\eta, \lambda) = \sum_{m=0}^M a_{2m}(\eta)\lambda^m + a_{25}(\eta, \lambda), \quad (3.4)$$

en donde el término de corto alcance $a_{25}(\eta, \lambda) \rightarrow 0$ cuando $\lambda \rightarrow \infty$. Las dos secciones siguientes están dedicadas al cálculo de los términos $a_{2m}(\eta)$ en (3.4). El efecto de

despreciar $\alpha_{2S}(\eta, \lambda)$ será discutido en el capítulo V de resultados.

El término de fluctuaciones en la energía libre de pozo cuadrado

De acuerdo con la teoría que nos lleva al desarrollo de alta temperatura en la ecuación (3.1) y escogiendo al potencial adimensional de pozo cuadrado como perturbación

$$\underline{u}(\underline{x}) = \begin{cases} -1, & 0 < \underline{x} < \lambda, \\ 0, & \lambda < \underline{x}, \end{cases} \quad (3.5)$$

en donde $x = r/\sigma$, el término de campo promedio resulta

$$\underline{a}_1(\eta, \lambda) = \frac{1}{2} \rho \int d^2 \underline{g}(12) \underline{u}(12)$$

en donde para la integración se escogió el origen en la partícula 1. El término de fluctuación está dado por la suma de cuatro términos [41]

$$\underline{a}_2(\eta, \lambda) = \underline{I}_2(\eta, \lambda) + \underline{I}_3(\eta, \lambda) + \underline{I}_4(\eta, \lambda) + \underline{I}_C(\eta, \lambda), \quad (3.6)$$

en donde

$$\underline{I}_2 = - \frac{1}{2} \rho \int d^2 \underline{g}(12) [\underline{u}(12)]^2, \quad (3.7)$$

$$\underline{I}_3 = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2 d^3 \underline{g}(123) \underline{u}(12) \underline{u}(13), \quad (3.8)$$

$$I_4 = - (1/8)\rho^3 \int d^2d^3d^4 [g(1234) - g(12)g(34)] \\ u(12)u(34) , \quad (3.9)$$

$$I_C = (1/8)K \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} - [\rho^2 \int d^2 g(12)u(12)] \right\}^2 ; \quad (3.10)$$

en donde $g(12\dots n)$ es la función de distribución de n -cuerpos para esferas duras, $K = \rho X/B$, X es la

compresibilidad isotérmica, y $\int d^2d^3\dots$ representa la

integración respecto a las coordenadas de las partículas 2,3,...etc. con la partícula 1 en el origen. De las ecuaciones (3.7 -3.10), se puede ver que $a_2(\eta,\lambda)$ está escrita en términos de integrales múltiples que involucran funciones de distribución de esferas duras de n -cuerpos. Para simplificar las funciones de distribución de tercer y cuarto orden, Smith et al. [33] utilizaron la aproximación de superposición de Kirkwood [34] y calcularon las integrales resultantes que involucran productos de $g(12)$ para el caso particular $\lambda = 1.5$.

En este trabajo se evaluará el término de fluctuaciones $a_2(\eta,\lambda)$ sin utilizar la aproximación de superposición y se obtendrá la dependencia explícita de a_2 en λ y η . Como se mencionó anteriormente se hará un desarrollo suponiendo que λ es grande, es decir, el desarrollo de largo alcance que utilizaron Del Río y Lira

[8] para expresar el término de campo promedio $a_1(\eta, \lambda)$ como en la ecuación (3.3). Para lograr este objetivo se tienen que resolver dos cuestiones:

- 1) Cómo extraer la dependencia analítica en λ de los diferentes términos en a_2 , y
- 2) Cómo calcular analíticamente las integrales múltiples que involucran las funciones de correlación de esferas duras de hasta 4 cuerpos.

Este procedimiento de dos pasos se ilustrará en esta sección con el término más sencillo en a_2 , es decir, I_2 en las ecuaciones (3.6-3.7).

Primero introducimos en I_2 la función de correlación total de dos cuerpos $h(\underline{x}) = g(\underline{x}) - 1$ para encontrar

$$I_2 = -2\eta\lambda^3 - 6\eta \int_0^\lambda dx \underline{x}^2 h(\underline{x}), \quad (3.11)$$

cuyo primer término no involucra la función de correlación y da explícitamente la contribución de orden más alto en λ .

El segundo término en la ecuación (3.11) es una integral en la región en que el potencial $u(\underline{x})$ es distinto de cero. Se puede ver que es finito en el límite de $\lambda \rightarrow \infty$, y puede entonces expresarse como la suma de dos partes:

- 1) una integral sobre todo el espacio que es independiente de λ y puede escribirse en términos de propiedades termodinámicas del fluido de referencia, y

2) otra integral sobre la región en donde el potencial $u(x)$ es cero y que decrece cuando aumenta λ .

Esta separación se obtiene simplemente escribiendo

$$\int_0^\lambda dx \, x^2 h(x) = \int_0^\infty dx \, x^2 h(x) - \int_\lambda^\infty dx \, x^2 h(x)$$

$$= (K - 1)/24\eta - b_2(\eta, \lambda) ; \quad (3.12)$$

en donde la primera integral fue escrita en términos de la compresibilidad de esferas duras K utilizando el teorema de la compresibilidad, y el segundo término

$$b_2(\eta, \lambda) = \int_\lambda^\infty dx \, x^2 h(x; \eta) \quad (3.13)$$

tiende a cero cuando $\lambda \rightarrow \infty$. Del Río y Lira [8] encontraron una expresión exacta para esta integral, que también aparece en el término de campo promedio a_1 . Finalmente, de (3.11) y (3.12) $I_2(\eta, \lambda)$ puede expresarse como

$$I_2 = - 2\eta\lambda^3 - (K - 1)/4 + S_2(\eta, \lambda) , \quad (3.14)$$

cuyo término predominante es de orden λ^3 , el segundo es independiente de λ , y el último

$$S_2(\eta, \lambda) = 6\eta b_2(\eta, \lambda) . \quad (3.15)$$

decae exponencialmente con λ . Se ve que I_2 es cero cuando

$\lambda = 1$, como era de esperarse de la ecuación (3.7) cuando el potencial de perturbación es cero. En la siguiente sección se consideran los términos más complicados, ecuaciones (3.8-3.10).

Desarrollo de largo alcance

Cálculo del término I_3

El mismo razonamiento que condujo a la ecuación (3.14) para I_2 será aplicado para reescribir el resto de los términos en a_2 dados por las ecuaciones (3.8-3.10). Por ejemplo, I_3 escrita en términos de $h(x)$ y la función de correlación total de 3 cuerpos para esferas duras [42]

$$h(123) = g(123) - [h(12) + h(13) + h(23)] - 1,$$

está formada por cinco términos:

$$I_3 = I_{3A} + I_{3B} + I_{3C} + I_{3D} + I_{3E}, \quad (3.16)$$

en donde

$$I_{3A} = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2d^3 h(123)u(12)u(13), \quad (3.17)$$

$$I_{3B} = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2d^3 h(12)u(12)u(13), \quad (3.18)$$

$$I_{3C} = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2d^3 h(13)u(12)u(13), \quad (3.19)$$

$$I_{3D} = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2d^3 h(23) u(12) u(13), \quad (3.20)$$

$$I_{3E} = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2d^3 u(12) u(13) \quad (3.21)$$

Como antes, el término que no contiene a la función de correlación I_{3E} es el de orden superior en λ , en este caso $\mathcal{O}(\lambda^6)$. La integral en la ecuación (3.17) presenta una dificultad especial debida a la presencia de $h(123)$; I_{3A} es una integral restringida a la región en donde los potenciales $u(12)$ y $u(13)$ son diferentes de cero, y en consecuencia, de manera similar que la ecuación (3.12) puede escribirse como la diferencia de dos integrales: una sobre todo el espacio, que es independiente de λ , y la otra sobre la región en que los potenciales son cero, es decir,

$$I_{3A} = - \frac{1}{2} \rho^2 \int d^2d^3 h(123) + S_{3A}(\eta, \lambda), \quad (3.22)$$

en donde el último término es de corto alcance

$$S_{3A}(\eta, \lambda) = \rho^2 \int_{\Sigma_1} d^2d^3 h(123) - \frac{1}{2} \rho^2 \int_{\Sigma_2} d^2d^3 h(123), \quad (3.23)$$

aquí Σ_1 es la región en donde $0 < x_{12} < \infty$ y $\lambda < x_{13} < \infty$ y Σ_2 es la región en que $\lambda < x_{12} < \infty$ y $\lambda < x_{13} < \infty$. Claramente, las dos integrales que forman el término de corto alcance son cero cuando $\lambda \rightarrow \infty$, y juegan el mismo papel que el término b_2 en

la ecuación (3.12). El siguiente paso es expresar la primera integral en (3.22), que depende únicamente del sistema de esferas duras, en términos de propiedades termodinámicas. Esto puede lograrse mediante una generalización del bien conocido teorema de Ornstein-Zernike, que relaciona la compresibilidad de un sistema y la integral de $\underline{h}(12)$, esta generalización será presentada en el siguiente capítulo y para el caso de 3 cuerpos resulta ser

$$\int d2d3 \underline{h}(123) = (1/\rho^2)(\underline{K}^2 + \eta \underline{K} \underline{K}_\eta - 3\underline{K} + 2);$$

en donde \underline{K} y \underline{K}_η son la compresibilidad reducida y su primera derivada respecto a η de cualquier sistema cuya correlación de 3 cuerpos sea $\underline{h}(123)$. En este caso $\underline{h}(123)$ y \underline{K} son propiedades de esferas duras, y sustituyendo en la ecuación (3.22) se tiene

$$\underline{I}_{3A} = - \frac{1}{2}(\underline{K}^2 + \eta \underline{K} \underline{K}_\eta - 3\underline{K} + 2) + \underline{S}_{3A}(\eta, \lambda). \quad (3.24)$$

Se puede demostrar que los siguientes dos términos de \underline{I}_3 , dados por las ecuaciones (3.18) y (3.19), son iguales y factorizables; el factor no trivial es similar a \underline{I}_2 en las ecuaciones (3.11) y (3.14), y entonces

$$I_{3B} = I_{3C} = -4\eta(K-1)\lambda^3 + S_{3B}(\eta, \lambda), \quad (3.25)$$

con

$$S_{3B} = 96\eta^2\lambda^3 b_2(\eta, \lambda). \quad (3.26)$$

El término I_{3D} , dado por la ecuación (3.20), escrito en coordenadas bipolares es

$$I_{3D} = -144\eta^2 \int_0^\infty dx \underline{x} h(\underline{x}) \int_0^\infty dx' \underline{x}' u(\underline{x}') \int_{|x-x'|}^{x+x'} dx'' \underline{x}'' u(\underline{x}''), \quad (3.27)$$

y puede expresarse, como se verá con más detalle en el siguiente capítulo como

$$I_{3D} = -96\eta^2 b_2(\eta, 0)\lambda^3 + 72\eta^2 b_3(\eta, 0)\lambda^2 - 6\eta^2 b_5(\eta, 0) + S_{3D}, \quad (3.28)$$

con

$$S_{3D} = 96\eta^2 b_2(\eta, 2\lambda)\lambda^3 - 72\eta^2 b_3(\eta, 2\lambda)\lambda^2 + 6\eta^2 b_5(\eta, 2\lambda); \quad (3.29)$$

en donde los términos $b_z(\eta, w)$ son integrales de la forma:

$$b_z(\eta, w) = \int_w^\infty dx \underline{x}^z h(\underline{x}; \eta). \quad (3.30)$$

En particular, $b_2(\eta, 0) = (K-1)/24\eta$ puede obtenerse como antes usando el teorema de la compresibilidad, y

$b_3(\eta, 0)$ y $b_5(\eta, 0)$ pueden calcularse exactamente en la aproximación de Percus-Yevick como se verá en el siguiente capítulo [42]

$$b_3(\eta, 0) = (7\eta^5 - 62\eta^4 + 229\eta^3 - 421\eta^2 + 260\eta - 175) / 700(1 + 2\eta)^3 \quad (3.31)$$

y

$$b_5(\eta, 0) = (-756\eta^8 + 17130\eta^7 - 101255\eta^6 + 297700\eta^5 - 518840\eta^4 + 557372\eta^3 - 346930\eta^2 + 117500\eta - 10500) / 63000(1 + 2\eta)^5. \quad (3.32)$$

La integral $b_2(\eta, 2\lambda)$ es la misma que fue calculada para el término de campo promedio [8], y junto con $b_3(\eta, 2\lambda)$ y $b_5(\eta, 2\lambda)$ tiende a cero cuando $\lambda \rightarrow \infty$. Por lo tanto estos términos pueden despreciarse en la aproximación de largo alcance.

El último término de I_3 , dado por la ecuación (3.21), no presenta problema porque no contiene a la función de correlación total y es simplemente

$$I_{3E} = -32\eta^2\lambda^6. \quad (3.33)$$

De las ecuaciones (3.16), (3.24), (3.25), (3.28) y (3.33) se tiene una expresión completa para I_3 como un polinomio de sexto orden en λ mas los términos de corto alcance S_{3A} , S_{3B} , y S_{3D} . Se puede ver que I_3 es cero cuando $\lambda = 1$, como era de esperarse.

Cálculo del término I_4 .

Si nos fijamos en el siguiente término en a_2 , expresado en la ecuación (3.9), podemos observar su similitud con I_3 , por lo que podemos tratarlo siguiendo el mismo procedimiento que con I_3 , salvo por el hecho de que I_4 contiene la función de correlación de 4 cuerpos. Expresado en términos de la función de correlación total de 4 cuerpos [42], I_4 está formada por 4 términos:

$$I_4 = I_{4A} + I_{4B} + I_{4C} + I_{4D} , \quad (3.34)$$

en donde

$$I_{4A} = - (1/8)\rho^3 \int d^2d^3d^4 \underline{u}(12)\underline{u}(34)\underline{h}(1234), \quad (3.35)$$

$$I_{4B} = - (1/2)\rho^3 \int d^2d^3d^4 u(12)u(34)h(123), \quad (3.36)$$

$$I_{4C} = - (1/4)\rho^3 \int d^2d^3d^4 u(12)u(34)h(13)h(24) \quad (3.37)$$

$$I_{4D} = - (1/2)\rho^3 \int d^2d^3d^4 u(12)u(34)h(14) . \quad (3.38)$$

La integral en la ecuación (3.35) presenta la dificultad de contener $\underline{h}(1234)$ y de estar restringida a la región de integración en donde los potenciales $\underline{u}(12)$ y $\underline{u}(34)$ son distintos de cero. Puede tratarse de manera análoga que I_{3A} y escribirse como la suma de dos integrales, una sobre

todo el espacio, que depende únicamente de λ , y la otra sobre la región en donde los potenciales son cero, es decir:

$$I_{4A} = - (1/8)\rho^3 \int d2d3d4 \underline{h}(1234) + S_{4A}(\eta, \lambda), \quad (3.39)$$

en donde el último término es de corto alcance y está dado por

$$S_{4A}(\eta, \lambda) = - (1/8)\rho^3 \int_{\Sigma_3} d2d3d4 \underline{h}(1234) + (1/4)\rho^3 \int_{\Sigma_4} d2d3d4 h(1234) \quad (3.40)$$

y Σ_3 es la región en donde $\lambda \langle x_{12} \rangle \infty$ y $\lambda \langle x_{13} \rangle \infty$ y Σ_4 está definida por $0 \langle x_{12} \rangle \infty$ y $\lambda \langle x_{34} \rangle \infty$. El término S_{4A} en (3.40) claramente tiende a cero cuando $\lambda \rightarrow \infty$. Para poder expresar el primer término de I_{4A} en la ecuación (3.39) en términos de las propiedades termodinámicas de esferas duras se utiliza nuevamente la generalización del teorema de la compresibilidad que para el caso de 4 cuerpos, como se verá en el siguiente capítulo, se expresa de la siguiente forma [42]:

$$\int d2d3d4 h(1234) = (1/\rho^3)[K^3 + 11K - 6K^2 - 6 + K(-6\eta K_\eta + \eta^2 K_\eta^2) + K^2(\eta^2 K_{\eta\eta} + 4\eta K_\eta)], \quad (3.41)$$

en donde K_η y $K_{\eta\eta}$ son la primera y segunda derivada de K con respecto a η para cualquier sistema cuya función de correlación total de 4 cuerpos sea $h(1234)$. En este caso estamos usando al sistema de esferas duras e I_{4A} puede escribirse como

$$I_{4A} = - (1/8) [K^3 + 11K - 6K^2 - 6 + K(-6\eta K_\eta + \eta^2 K_{\eta\eta}^2) + K^2(\eta^2 K_{\eta\eta} + 4\eta K_\eta)] + S_{4A}(\eta, \lambda) \quad (3.42)$$

La integral en I_{4B} contiene a $h(123)$ y puede tratarse como I_{3A} para dar

$$I_{4B} = - 4\eta(K^2 + \eta K K_\eta - 3K + 2)\lambda^3 + S_{4B}(\eta, \lambda), \quad (3.43)$$

en donde

$$S_{4B} = 4\eta\rho^2\lambda^3 \int_{\Sigma_5} d2d3 h(123) \quad (3.44)$$

y donde Σ_5 es la región definida por $\lambda < x_{12} < \infty$. Nuevamente S_{4B} tiende a cero cuando $\lambda \rightarrow \infty$.

El siguiente término, I_{4C} , presenta un problema particular porque todas las partículas están conectadas con h 's y con u 's. Sin embargo, dado que es una convolución, puede escribirse en el espacio de Fourier como

$$I_{4C} = - \rho^3 / (8\pi^2\sigma^3) \int d\mathbf{k}^* \mathbf{k}^{*2} [\underline{u}(\mathbf{k}^*) \underline{h}(\mathbf{k}^*)]^2 \quad (3.45)$$

en donde $\tilde{u}(k^*)$ y $\tilde{h}(k^*)$ son las transformadas de Fourier de $u(x)$ y $h(x)$ respectivamente y $k^* = k\sigma$. La integral sobre k^* en (3.45) fué calculada numéricamente utilizando la $\tilde{h}(k^*)$ en la aproximación de Percus-Yevick [43], esto se hizo para varios valores de λ y η y presentó un comportamiento muy suave como se verá con mayor detalle en el siguiente capítulo:

$$I_{4C} = - 2\eta(K-1)^2\lambda^3 - f_1(\eta)\lambda^2 - f_2(\eta). \quad (3.46)$$

El último término de I_4 , I_{4D} definido por la ecuación (3.38) puede tratarse como la ecuación (3.7) para dar

$$I_{4D} = - 32\eta^2(K-1)\lambda^6 \quad (3.47)$$

De acuerdo con la ecuación (3.34), las ecuaciones (3.42), (3.43), (3.46) y (3.47) proporcionan una expresión completa para I_4 , que fue calculada explícitamente excepto por los términos de corto alcance S_{4A} y S_{4B} .

Cálculo de I_C

El último término de a_2 , I_C , proviene de la corrección al cálculo canónico, y puede expresarse directamente en términos de las funciones $b_2(\eta, \lambda)$ y $K(\eta)$ de manera similar que I_2 . El resultado es

$$I_C = 32\eta^2 K \lambda^6 + 4\eta K (K - 1 + \eta K \eta) \lambda^3 + (K/8) [K - 1 + \eta K \eta]^2 + S_C(\eta, \lambda) , \quad (3.48)$$

en donde la parte de corto alcance es ahora

$$S_C = 12\eta K b_2(\eta, \lambda) [24\eta b_2(\eta, \lambda) - 16\eta \lambda^3 - (K - 1 + \eta K \eta)] + 6\eta^2 K b_{2,\eta}(\eta, \lambda) [12\eta^2 b_{2,\eta}(\lambda) - 16\eta \lambda^3 - (K - 1 + \eta K \eta) + 48\eta b_2(\eta, \lambda)] , \quad (3.49)$$

con $b_{2,\eta}(\eta, \lambda)$ la derivada de $b_2(\eta, \lambda)$ con respecto a η . La inclusión de estos términos garantiza que I_C se haga cero cuando $\lambda = 1$.

Resultado final para $a_2(\eta, \lambda)$.

Finalmente, juntando todos los términos que contribuyen a mismos ordenes en λ se obtiene una expresión muy sencilla para a_2 :

$$a_2(\eta, \lambda) = a_3(\eta) \lambda^3 + a_2(\eta) \lambda^2 + a_0(\eta) + a_{SR}(\eta, \lambda) , \quad (3.50)$$

con coeficientes

$$a_3(\eta) = - 2\eta K^2 , \quad (3.51)$$

$$a_2(\eta) = 72\eta^2 b_3(\eta, 0) - f_1(\eta) , \quad (3.52)$$

$$\alpha_0(\eta) = - (\eta/8) [48\eta b_5(\eta,0) + \eta K^2 K_{\eta\eta} + 2K^2 K_{\eta}] - f_2(\eta) \quad (3.53)$$

en donde $b_3(\eta,0)$ y $b_5(\eta,0)$ están dados por (3.31,3.32) y $f_1(\eta)$ y $f_2(\eta)$ por (4.55,4.56). El término de corto alcance en (3.50) está dado por

$$\alpha_{SR} = \underline{S}_2 + \underline{S}_{3A} + 2\underline{S}_{3B} + \underline{S}_{3D} + \underline{S}_{4A} + \underline{S}_{4B} + \underline{S}_C \quad (3.54)$$

junto con las ecuaciones (3.15), (3.23), (3.26), (3.29), (3.40), (3.44) y (3.49).

IV. ALGUNAS INTEGRALES DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE VARIOS CUERPOS.

En este capítulo se presentan tres secciones que contienen tres de las principales dificultades encontradas al buscar una expresión analítica para el término de fluctuaciones $a_2(\eta, \lambda)$ en el desarrollo de alta temperatura que se exhibió en el capítulo anterior. Estas dificultades se resolvieron de tal forma que pueden ser aplicadas en otros problemas que se presentan en la teoría de líquidos.

Extensión del teorema de compresibilidad a 3 y 4 cuerpos.

La teoría de fluidos clásicos en equilibrio contiene un importante teorema que relaciona la compresibilidad isotérmica X con la función de correlación total $h(12)$, siendo éste

$$\rho X/B = 1 + (\rho^2 / \langle N \rangle) \int d(12) \underline{h}(12) \quad (4.1)$$

en donde $d(12)$ significa integración con respecto a las posiciones de las partículas 1 y 2, $\langle N \rangle$ es el número

promedio de partículas, $\rho = \langle N \rangle / V$ es la densidad promedio y $\beta = 1/KT$.

La ecuación (4.1) fue obtenida originalmente por Ornstein-Zernike [44]. En esta sección del capítulo se presentan relaciones cerradas explícitas para funciones de correlación de 3 y 4 cuerpos. Aunque estas relaciones provienen de propiedades muy conocidas de las funciones de distribución [45], no están explícitas en la literatura y son muy útiles en algunos casos, por ejemplo, en teoría de perturbaciones del estado líquido [7] y servirían para probar la aproximación de superposición de Kirkwood [34].

Los teoremas se obtienen directamente de la propiedad de normalización de las funciones de distribución de densidad de m partículas $\rho^{(m)}(1\dots m)$ en el conjunto Gran Canónico [46]

$$\int d(1\dots m) \rho^{(m)}(1\dots m) = \frac{N!}{(N-m)!} \langle \dots \rangle, \quad (4.2)$$

en donde los brackets $\langle \dots \rangle$ significan el promedio con respecto al número de partículas en el sistema a volumen constante V , temperatura T y potencial químico μ . Cuando el fluido es isotrópico, las funciones de distribución radial están definidas por [46]:

$$g(1\dots m) = \rho^{(m)}(1\dots m) / \rho^m \quad (4.3)$$

El caso $m = 2$, con $h(\underline{r}) = h(1,2) = g(1,2) - 1$, es muy conocido y las ecuaciones (4.2) y (4.3) llevan directamente a

$$I_2 = \rho \int d^3\underline{r} h(\underline{r}) = \langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle - 1, \quad (4.4)$$

en donde $\Delta N = N - \langle N \rangle$ es la desviación numérica. Dado que la desviación cuadrática promedio está relacionada con la compresibilidad a través de la siguiente relación

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle K \quad (4.5)$$

en donde $K = \rho X / \beta$, se puede obtener el teorema de Ornstein-Zernike (4.1).

Integrales de compresibilidad de 3 y 4 cuerpos.

Para tres partículas, la función de correlación total puede definirse apropiadamente por [47]

$$h(123) = g(123) - [h(12) + h(23) + h(13)] - 1, \quad (4.6)$$

que se hace cero correctamente cuando cualquier partícula se encuentre suficientemente alejada de las otras dos. En ausencia de correlaciones de largo alcance, esta propiedad implica que la integral de $h(123)$ sobre todas las configuraciones relativas debe ser finita.

Sustituyendo las ecuaciones (4.3) y (4.6) en (4.2) para el caso $m = 3$ y utilizando la relación (4.4) uno encuentra

$$\rho^3 \int d(123) \underline{h}(123) = \langle (\Delta N)^3 \rangle - 3\langle (\Delta N)^2 \rangle + 2\langle N \rangle \quad (4.7)$$

Análogamente, la definición apropiada para la función de correlación total para 4 partículas es

$$\begin{aligned} \underline{h}(1234) = & g(1234) - 1 \\ & - [\underline{h}(12)\underline{h}(34) + \underline{h}(13)\underline{h}(24) + \underline{h}(14)\underline{h}(23)] \\ & - [\underline{h}(123) + \underline{h}(124) + \underline{h}(134) + \underline{h}(234)] \\ & - [\underline{h}(12) + \underline{h}(13) + \underline{h}(14) + \underline{h}(23) + \underline{h}(24) + \underline{h}(34)], \quad (4.8) \end{aligned}$$

que se hace cero, en un fluido, cuando una o dos partículas están alejadas del resto. Una vez más, la condición de normalización (4.2) da, usando las ecuaciones (4.3), (4.4), (4.7) y (4.8),

$$\begin{aligned} \rho^4 \int d(1234) \underline{h}(1234) = & \langle (\Delta N)^4 \rangle - 3\langle (\Delta N)^2 \rangle^2 - 6\langle (\Delta N)^3 \rangle \\ & + 11\langle (\Delta N)^2 \rangle - 6\langle N \rangle. \quad (4.9) \end{aligned}$$

Las ecuaciones (4.7) y (4.9) son ecuaciones análogas a la ecuación (4.4). Desde luego, los promedios de potencias de las desviaciones están relacionadas con variables termodinámicas [48]

$$\langle (\Delta N)^3 \rangle = \frac{\partial^2 \langle N \rangle}{\partial \alpha^2} \quad (4.10)$$

y

$$\langle (\Delta N)^4 \rangle - 3 \langle (\Delta N)^2 \rangle^2 = \frac{\partial^3 \langle N \rangle}{\partial \alpha^3} \quad (4.11)$$

en donde $\alpha = \beta\mu$. Las ecuaciones (4.5), (4.10) y (4.11) permiten escribir las relaciones de cerradura para $h(123)$ y $h(1234)$ completamente en términos de propiedades termodinámicas. Por lo tanto, integrando la posición de una partícula y usando coordenadas relativas $\underline{r} = \underline{r}_{12}$ y $\underline{r}' = \underline{r}_{13}$, finalmente se encuentra para la integral triple la siguiente expresión:

$$I_3 = \rho^2 \int d^3 \underline{r} d^3 \underline{r}' h(123) = 2 + K(K + \rho K_\rho - 3), \quad (4.12)$$

y la integral cuádruple, con $\underline{r}'' = \underline{r}_{14}$, resulta ser

$$\begin{aligned} I_4 &= \rho^3 \int d^3 \underline{r} d^3 \underline{r}' d^3 \underline{r}'' h(1234) \\ &= K^2(K - 6 + 4\rho K_\rho + \rho^2 K_{\rho\rho}) \\ &\quad + K(\rho^2 K_\rho^2 - 6\rho K_\rho + 11) - 6, \end{aligned} \quad (4.13)$$

en donde el subíndice o significa derivación con respecto a la densidad.

Dado que en el punto crítico $h(r)$ se vuelve de largo alcance y la compresibilidad isotérmica diverge, $K \rightarrow \infty$, entonces de las ecuaciones (4.12) y (4.13), se puede ver que las integrales I_3 e I_4 también divergen. De este modo se puede notar de estas ecuaciones que las correlaciones de 3 y 4 cuerpos también se vuelven de largo alcance en el punto crítico. Por otro lado, si el potencial entre partículas tiene una coraza dura, las desviaciones promedio en el número de partículas debe hacerse cero cuando el sistema está empaquetado, lo cual puede suceder en la fase cristalina u amorfa. Por lo tanto, de las ecuaciones (4.7) y (4.9) uno encuentra en cualquier estado de empaquetamiento que los valores límites de las integrales son respectivamente $I_3 = 2$ e $I_4 = -6$, desde luego la integral $I_2 = -1$ en el mismo estado.

Las ecuaciones (4.12) y (4.13) permiten el cálculo exacto de I_3 e I_4 a partir del conocimiento de la ecuación de estado del sistema de interés. Si utilizamos alguna aproximación para $h(123)$ o $h(1234)$ - o equivalentemente para $g(123)$ y $g(1234)$ - en el lado izquierdo de estas ecuaciones como, por ejemplo la aproximación de superposición de Kirkwood, las desviaciones de I_3 e I_4 de sus valores exactos darán una medida promedio del error introducido por la aproximación.

Los términos de segundo orden en la teoría de perturbaciones de líquidos [7] y en la teoría de electrolitos [47] presentan integrales que contienen

correlaciones de 3 y 4 cuerpos del tipo de las que aparecen en las ecuaciones (4.12) y (4.13) para el sistema de esferas duras, y los resultados que se presentan en esta sección son útiles en esos casos [37-39,42].

Como una ilustración se presentan en la figura 4 los valores de I_3 e I_4 como funciones de la densidad $\rho^* = \rho\sigma^3$ para un sistema de esferas duras con diámetro σ . La integral de la compresibilidad I_2 también se incluye como referencia. $K(\rho^*)$ se obtuvo de la ecuación de estado de Carnahan-Starling [49]. En el caso de esferas duras, I_3 e I_4 varían monótonicamente con ρ^* entre su valor cero en $\rho^* = 0$ y sus límites de empaquetamiento para el estado amorfo, que es $\rho^* = 6/\pi$ con la fórmula de Carnahan-Starling. Se puede observar también, en la figura 4 que I_4 es siempre negativa y más o menos el triple que I_3 .

Sin embargo, no debe olvidarse que estos teoremas son válidos para cualquier sistema termodinámico estable y por lo tanto pueden tener aplicaciones muy variadas.

Solución analítica de integrales que involucran
momentos de la función de correlación total.

En esta sección se presenta una solución analítica para integrales de la forma

$$\underline{b}_\alpha(\eta, 0) = \int_0^\infty dx \underline{x}^\alpha \underline{h}(\underline{x}, \eta) \quad (4.14)$$

en donde α es un entero positivo y $\underline{h}(\underline{x}, \eta)$ es la función de correlación de un sistema de esferas duras. En la teoría de Percus-Yevick [43], la función de distribución radial de un sistema de esferas duras se conoce exactamente del trabajo de Wertheim [16,17] y Thiele [15]. La transformada de Laplace $\underline{\mathcal{L}}[\underline{f}]$ de una función está dada por

$$\underline{f}(\underline{t}) = \underline{\mathcal{L}}[\underline{f}] = \int_0^\infty dx e^{-\underline{t}x} \underline{f}(x) \quad (4.15)$$

con transformada inversa

$$\underline{f}(x) = \underline{\mathcal{L}}^{-1}[\underline{f}] = (1/2\pi i) \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} dt e^{xt} \underline{f}(t) \quad (4.16)$$

Seguendo a Wertheim [16,17] y a Smith [50], la solución de la ecuación de Percus-Yevick para esferas duras puede escribirse como

$$\underline{xg}_{PY}(\underline{x}) = \underline{\epsilon}^{-1} \left[\frac{tL(t)}{12\eta[L(t) + S(t)e^t]} \right] \quad (4.17)$$

en donde $S(t)$ y $L(t)$ son los polinomios:

$$S(t) = (1-\eta)^2(t^3 + s_2t^2 + s_1t + s_0) \quad (4.18)$$

y

$$L(t) = 12\eta(l_1t + l_0), \quad (4.19)$$

con coeficientes

$$s_0 = -12\eta(1 + 2\eta)/(1-\eta)^2, \quad (4.20)$$

$$s_1 = 18\eta^2/(1-\eta)^2, \quad (4.21)$$

$$s_2 = 6\eta/(1-\eta), \quad (4.22)$$

$$l_0 = 1 + 2\eta, \quad (4.23)$$

y

$$l_1 = 1 + \eta/2, \quad (4.24)$$

con $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$.

La inversión en la ecuación (4.17) para obtener $\underline{xg}_{PY}(\underline{x})$ fue hecha numéricamente por Throop y Bearman [51]. Más tarde, Smith [50] y Smith y Henderson [52] encontraron la

forma de representar analíticamente $g_{py}(x)$ en términos de los ceros complejos de $S(t)$.

Dada la función de correlación total $h(x) = g(x) - 1$, de la ecuación (4.16) la transformada de Laplace de $xh_{py}(x)$ puede escribirse en términos de

$$\Gamma_m(t) \equiv \sum_{n=m}^{\infty} \gamma_n t^n, \quad (4.25)$$

en donde

$$\gamma_n \equiv 12\eta[s_0/(n+3)! + s_1/(n+2)! + s_2/(n+1)! + s_3/n!] \quad (4.26)$$

como:

$$\mathcal{L}[xh(x)] = -\Gamma_2(t)/t^2\Gamma_0(t). \quad (4.27)$$

Los momentos de $h(x)$ están dados por

$$b_\alpha(\eta) = \int_0^{\infty} dx \, x^\alpha h(x) = (-1)^{\alpha-1} \left. \frac{d^{\alpha-1} \mathcal{L}[xh(x)]}{dt} \right|_{t=0} \quad (4.28)$$

Usando estas ecuaciones las dos ecuaciones anteriores se encuentra

$$b_1(\eta) = -\gamma_2/\gamma_0 \quad (4.29)$$

$$b_2(\eta) = (+\gamma_0\gamma_3 - \gamma_1\gamma_2)/\gamma_0^2 \quad (4.30)$$

$$b_3(\eta) = 2(-\gamma_4\gamma_0^2 + \gamma_0\gamma_1\gamma_3 - \gamma_1^2\gamma_2 + \gamma_0\gamma_2^2)/\gamma_0^3 \quad (4.31)$$

$$b_4(\eta) = 6(\gamma_0^3\gamma_5 - \gamma_0^2\gamma_1\gamma_4 + \gamma_0\gamma_1^2\gamma_3 - \gamma_1^3\gamma_2 + 2\gamma_0\gamma_1\gamma_2^2 - 2\gamma_0^2\gamma_2\gamma_3)/\gamma_0^4 \quad (4.32)$$

$$b_5(\eta) = 24[\gamma_2\gamma_1^4 - \gamma_0(-\gamma_1^3\gamma_3 - 3\gamma_1^2\gamma_2^2) - \gamma_0^2(\gamma_1^2\gamma_4 + \gamma_2^3 + 4\gamma_1\gamma_2\gamma_3) - \gamma_0^3(-\gamma_1\gamma_5 - 2\gamma_2\gamma_4 - \gamma_3^2) - \gamma_0^4\gamma_6]/\gamma_0^5 \quad (4.33)$$

Estas integrales pueden escribirse como funciones de η

$$b_1(\eta) = (-\eta^2 + 2\eta - 10)/[20(1 + 2\eta)] \quad (4.34)$$

$$b_2(\eta) = (-8 + 2\eta - 4\eta^2 + \eta^3)/[24(1 + 2\eta)^2] \quad (4.35)$$

$$b_3(\eta) = (7\eta^5 - 62\eta^4 + 229\eta^3 - 421\eta^2 + 260\eta - 175) / [700(1 + 2\eta)^3] \quad (4.36)$$

$$b_4(\eta) = (-28\eta^6 + 189\eta^5 - 588\eta^4 + 1022\eta^3 - 1008\eta^2 + 525\eta - 112)/[560(1 + 2\eta)^4] \quad (4.37)$$

$$b_5(\eta) = (-756\eta^8 + 17130\eta^7 - 101255\eta^6 + 297700\eta^5 - 518840\eta^4 + 557372\eta^3 - 346930\eta^2 + 117500\eta - 10500)/[63000(1 + 2\eta)^5] \quad (4.38)$$

Para los fines de este trabajo sólo necesitamos las integrales para los casos particulares $\alpha = 3$ y $\alpha = 5$, pero es obvio que se pueden calcular para valores mayores de α . Como era de esperarse, el caso particular $\alpha = 2$ nos permite encontrar el teorema de la compresibilidad de Ornstein-Zernike.

090975

Integrales Numéricas.

Las integrales de la forma

$$\underline{I} = \int d^2d^3d^4 \underline{u}(12)\underline{u}(34)\underline{h}(13)\underline{h}(24) \quad (4.39)$$

no pueden calcularse directamente porque las cuatro partículas están todas conectadas por enlaces de u y de h en un rectángulo. Si definimos la transformada de Fourier de $\underline{f}(\underline{r})$ como:

$$\underline{\tilde{f}}(\underline{k}) = \int d\underline{r}^3 e^{(-i\underline{k}\cdot\underline{r})} \underline{f}(\underline{r}) , \quad (4.40)$$

y usando el teorema de la convolución se obtiene

$$\underline{I} = [1/(2\pi^2\sigma^3)] \int d\underline{k}^* \underline{k}^{*2} [\underline{\tilde{u}}(\underline{k}^*)\underline{\tilde{h}}(\underline{k}^*)]^2 \quad (4.41)$$

La transformada de Fourier del potencial de pozo cuadrado es

$$\underline{\tilde{u}}(\underline{k}^*) = -4\pi\sigma^3\lambda^2 [j_1(\underline{k}^*\lambda)/\underline{k}^*] \quad (4.42)$$

en donde $j_1(\underline{z})$ es una función esférica de Bessel. La transformada de $\underline{h}(\underline{r})$ puede obtenerse a partir de la relación de Ornstein-Zernike [44]

$$\tilde{h}(k^*) = \tilde{c}(k^*) / [1 - \rho c(\tilde{k}^*)], \quad (4.43)$$

y la transformada de la función de correlación directa $\tilde{c}(k^*)$ a partir de la aproximación de Percus-Yevick para $c(x)$ [43]:

$$\begin{aligned} \tilde{c}(k^*) = & (4\pi\sigma^3/k^*) [a(\sin k^* - k^* \cos k^*)/k^{*2} \\ & + b(2k^* \sin k^* - k^{*2} \cos k^* + 2 \cos k^* - 2)/k^{*3} \\ & + d(4k^{*3} \sin k^* - k^{*4} \cos k^* - 24k^* \sin k^* \\ & + 12k^{*2} \cos k^* - 24 \cos k^* + 24)/k^{*5}], \end{aligned} \quad (4.44)$$

en donde a, b y d son funciones conocidas de η .

En el capítulo anterior nos interesó calcular la integral I_{4C} expresada en la ecuación (3.45). Esta integral es simplemente $-(1/4)\rho^3 I$, por lo tanto, usando las ecuaciones (4.41-4.43) se obtiene la siguiente expresión para I_{4C} :

$$I_{4C} = -1152\eta^3(6/\pi)\lambda^4 \int_0^\infty dk^* [j_1(k^*\lambda)\tilde{h}'(k^*)]^2, \quad (4.45)$$

en donde $\tilde{h}'(k^*) = \tilde{h}(k^*)/4\pi\sigma^3$. Cambiando la variable de integración por $z = k^*\lambda$ se tiene

$$\begin{aligned} \int dk^* [j_1(k^*\lambda)\tilde{h}'(k^*)]^2 &= (1/\lambda) \int dz [j_1(z)\tilde{h}'(z/\lambda)]^2 \\ &= P(\eta, \lambda) / \lambda \end{aligned} \quad (4.46)$$

La integral reducida $P(\eta, \lambda)$ se calculó numéricamente con el algoritmo de integración de Simpson-Romberg para distintos valores de λ y η . De hecho, esta integral puede calcularse exactamente en dos casos límites:

$$P(\lambda \rightarrow \infty) = \int_0^{\infty} dz [j_1(z) \tilde{h}'(0; \eta)]^2 = (\pi/6) [\tilde{h}'(0, \eta)]^2, \quad (4.47)$$

en donde $\tilde{h}'(0, \eta) = (K-1)/24\eta$ usando el teorema de la compresibilidad. También utilizando la relación de Ornstein-Zernike y la ecuación (4.44)

$$\begin{aligned} P(\lambda, \eta=0) &= \int_0^{\infty} dz j_1^2(z) [\tilde{h}'(z/\lambda; 0)]^2 \\ &= \lambda^2 \int_0^{\infty} dz [j_1(z)]^2 [j_1(z/\lambda)]^2 / z^2. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Con el resultado de Katsura [10] para la última integral se obtiene

$$P(\lambda, \eta=0) = \pi/54 - \pi/70\lambda + \pi/567\lambda^3. \quad (4.49)$$

Tomando en cuenta los valores límites en (4.47) y (4.49), los valores numéricos de P fueron ajustados a la expresión

$$P = \Gamma(\eta) + \Theta(\eta)/\lambda + \Omega(\eta)/\lambda^3, \quad (4.50)$$

en donde

$$\Gamma(\eta) = (\pi/6)[(K - 1)/24\eta]^2, \quad (4.51)$$

$$\Theta(\eta) = \Theta_0 + \Theta_1\eta + \Theta_2\eta^2 + \Theta_3\eta^3 + \Theta_4\eta^4 + \Theta_5\eta^5 \\ + \Theta_6\eta^6 + \Theta_7\eta^7, \quad (4.52)$$

$$\Omega(\eta) = \Omega_0 + \Omega_1\eta + \Omega_2\eta^2 + \Omega_3\eta^3 + \Omega_4\eta^4 + \Omega_5\eta^5 \\ + \Omega_6\eta^6, \quad (4.53)$$

con

$$\Theta_0 = -\pi/70, \quad \Theta_1 = 0.542606, \quad \Theta_2 = -3.603485,$$

$$\Theta_3 = 15.98034, \quad \Theta_4 = -47.5036, \quad \Theta_5 = 89.215318,$$

$$\Theta_6 = -94.365168, \quad \Theta_7 = 42.480471,$$

$$\Omega_0 = \pi/567, \quad \Omega_1 = -.1201327, \quad \Omega_2 = 1.140300,$$

$$\Omega_3 = -5.853621, \quad \Omega_4 = 16.57782, \quad \Omega_5 = -24.037283,$$

$$\Omega_6 = 13.799866,$$

que junto con las ecuaciones (4.45) y (4.46) permiten escribir finalmente a L_{4C} como:

$$L_{4C} = -2\eta(k-1)^2 - f_1(\eta)\lambda^2 - f_2(\eta) \quad (4.54)$$

en donde

$$f_1(\eta) = 1152\eta^3(6/\pi)\Theta(\eta) \quad (4.55)$$

$$f_2(\eta) = 1152\eta^3(6/\pi)\Omega(\eta). \quad (4.56)$$

El mismo procedimiento puede seguirse utilizando el algoritmo de Verlet-Weis para corregir las h 's de Percus-Yevick y su transformada de Fourier $\tilde{h}(k)$ estudiada por

Henderson y Grundke [53]. Se encontró en este caso que el ajuste de los datos numéricos fué también del mismo tipo que en el caso de Percus-Yevick, es decir:

$$P_{VW} = \Gamma'(\eta) + \Theta'(\eta)/\lambda + \Omega'(\eta)/\lambda^3, \quad (4.57)$$

en donde

$$\Gamma'(\eta) = (\pi/6)[(K-1)/24\eta]^2, \quad (4.58)$$

$$\begin{aligned} \Theta'(\eta) = & \Theta'_0 + \Theta'_1\eta + \Theta'_2\eta^2 + \Theta'_3\eta^3 + \Theta'_4\eta^4 + \Theta'_5\eta^5 \\ & + \Theta'_6\eta^6 + \Theta'_7\eta^7 + \Theta'_8\eta^8, \end{aligned} \quad (4.59)$$

$$\begin{aligned} \Omega'(\eta) = & \Omega'_0 + \Omega'_1\eta + \Omega'_2\eta^2 + \Omega'_3\eta^3 + \Omega'_4\eta^4 + \Omega'_5\eta^5 \\ & + \Omega'_6\eta^6 + \Omega'_7\eta^7 + \Omega'_8\eta^8 + \Omega'_9\eta^9, \end{aligned} \quad (4.60)$$

con

$$\begin{aligned} \Theta'_0 &= -\pi/70, \quad \Theta'_1 = -.332349, \quad \Theta'_2 = 14.308437, \\ \Theta'_3 &= -155.827366, \quad \Theta'_4 = 888.408324, \\ \Theta'_5 &= -2942.099830, \quad \Theta'_6 = 5668.612617, \\ \Theta'_7 &= -5884.169282, \quad \Theta'_8 = 2540.733806 \\ \Omega'_0 &= \pi/567, \quad \Omega'_1 = 3.676679, \quad \Omega'_2 = -84.772564, \\ \Omega'_3 &= 943.800925, \quad \Omega'_4 = -6212.583832, \\ \Omega'_5 &= 25609.794124, \quad \Omega'_6 = -66784.710709, \\ \Omega'_7 &= 107035.850930, \quad \Omega'_8 = -96251.449135 \end{aligned}$$

que junto con las ecuaciones (4.47) y (4.49) permiten expresar $I_{4C}(VW)$ como:

$$I_{4C}(VW) = -2\eta(K-1)^2\lambda^3 - f'_1(\eta)\lambda^2 - f'_2(\eta) \quad (4.61)$$

en donde

$$\underline{f}'_1(\eta) = 1152\eta^3(6/\pi)\theta'(\eta) \quad (4.62)$$

y

$$\underline{f}'_2(\eta) = 1152\eta^3(6/\pi)\omega'(\eta). \quad (4.63)$$

V. RESULTADOS

El término de fluctuaciones.

El término de fluctuaciones en el desarrollo de alta temperatura está expresado en la ecuación (3.50) como función de densidad y del alcance λ . La expresión para a_2 que se obtiene al despreciar α_{SR} en la ecuación (3.50) es la aproximación de largo alcance que puede calcularse mediante una simple sustitución y es válida para alcances grandes.

Un punto importante a notar es el hecho de que a_2 es de orden cúbico en λ . Puesto que a_2 es cuadrática en el potencial de pozo cuadrado, el que aparezcan términos de orden λ^6 , en I_{3E} , I_{4D} e I_{4C} en las ecuaciones (3.33), (3.47) y (3.48) era de esperarse. Es interesante encontrar que la contribución de todos estos términos $O(\lambda^6)$ se cancelan exactamente. En particular, esto significa que a_2/T^2 desaparece en el límite Kac-VDW ($\lambda \rightarrow \infty$, $\epsilon \rightarrow 0$, con $\epsilon\lambda^3 = \text{cte.}$) aún a temperaturas finitas. Este hecho verifica la conclusión más general [54-56] de que el término de campo promedio a_1 en la ecuación (3.1) da la energía libre exacta $-4\eta\lambda^3$ en el límite de Kac-VDW.

Un segundo punto importante a notar es que, excepto por S_C , todos los términos en la corrección I_C se cancelan. Esto debía suceder, según fue señalado por Smith, Henderson

y Barker [33] en su estudio de la aproximación de superposición. Los términos de corto alcance de I_C también deberían de cancelarse si fueran calculados exactamente (lo cuál no se hizo, por no ser parte del objetivo de este trabajo).

Los coeficientes $\alpha_3(\eta)$, $\alpha_2(\eta)$, y $\alpha_0(\eta)$ dependen únicamente de las propiedades de esferas duras, y por lo tanto deben ser exactos si se usan las propiedades correctas de ED. En este trabajo, todas las propiedades termodinámicas de ED se calcularon utilizando la expresión de Carnahan-Starling para la presión de esferas duras [49], y los términos $b_3(\eta,0)$, $b_5(\eta,0)$, $f_1(\eta)$, $f_2(\eta)$ fueron calculados tanto en la aproximación de Percus-Yevick, como con la corrección de Verlet-Weis a PY, como se detalló en la sección 4.3 del capítulo anterior para $f_1(\eta)$ y $f_2(\eta)$.

En particular, puesto que el comportamiento de baja densidad de ED se conoce exactamente de los primeros términos de la serie virial, la ecuación (3.50) debe dar las contribuciones de $1/T^{*2}$ para los coeficientes viriales del pozo cuadrado. Esto último puede obtenerse de los trabajos de Kihara [9], Katsura [10] y Barker y Monaghan [11], a orden η^3 en a_2 , que corresponde al cuarto coeficiente virial.

La expresión encontrada a partir de estos cálculos es

$$\begin{aligned}
 a_2^{\text{VIR}} = & (-2\eta + 32\eta^2 - 264\eta^3)\lambda^3 \\
 & + [18\eta^2 + (8172/35)\eta^3]\lambda^2 \\
 & + 2\eta - (113/2)\eta^2 + 796.8076\eta^3 \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

que es válida para $\lambda \geq 3$ [10,11]. Por otro lado, del desarrollo virial para a_2 en la aproximación de largo alcance, se puede obtener después de algunas manipulaciones una expresión que es idéntica a la anterior, excepto por el último coeficiente, de orden η^3 e independiente de λ , que resultó ser $16687/21 \approx 794.619$. Esta pequeña diferencia de 0.28% puede explicarse con la incertidumbre de 0.3% en algunos de los coeficientes calculados numéricamente por Katsura [12] y por Barker y Monaghan [13,57]. Excepto por esta pequeña discrepancia, se puede asegurar que la aproximación de largo alcance para a_2 es exacta en el límite de baja densidad hasta $\mathcal{O}(\eta^3)$ y para $\lambda \geq 3$. Esto ciertamente garantiza un muy buen comportamiento de a_2 a bajas densidades y también resulta útil para probar que los cálculos tan largos, expuestos en los capítulos III y IV, estén bien hechos.

El comportamiento con densidad de los tres coeficientes $\alpha_i(\eta)$, expresados en las ecuaciones (3.48-3.50), se presenta en la figura 5; el valor de $\alpha_{\text{SR}}(\lambda = 1) = -(\alpha_3 + \alpha_2 + \alpha_0)$ también se muestra. En la región de baja densidad, $\rho^* < 0.4$ todos los coeficientes son de la misma magnitud, mientras que a densidades intermedias,

$0.4 < \rho^* < 0.8$, únicamente α_2 y α_{SR} son significativos, y α_0 se vuelve importante para $\rho^* > 0.8$. Esto significa que la dependencia de a_2 con ρ^* va a ser muy distinta dependiendo de la magnitud de λ .

El comportamiento típico de largo alcance de a_2 se muestra en la figura 6 para λ entre 20 y 50 y en donde el término predominante es α_3 y produce un pronunciado mínimo alrededor de $\rho^* = 0.15$. El segundo mínimo a altas densidades, característico de a_2 para λ 's pequeñas, se debe a α_2 y α_{SR} , y desaparece para alcances muy grandes. El comportamiento exacto de largo alcance es comparado en la misma figura con los resultados de las aproximaciones de compresibilidad local (CL) y macroscópica (CM) [7]. De hecho, ambas aproximaciones pueden escribirse de manera explícita siguiendo el procedimiento mostrado en el capítulo 3 y resultan ser:

$$a_2^{CM} = -2\eta K \lambda^3 - \frac{K(K-1)}{4} + 6\eta b_2(\eta, \lambda),$$

y

$$a_2^{CL} = -2\eta K \lambda^3 - \frac{\eta K K \eta}{4} + 6\eta K (b_2 + \eta b_{2,\eta}).$$

Se puede ver de estas ecuaciones que ambas no predicen el coeficiente correcto del término dominante λ^3 . También se puede ver que sólo predicen el comportamiento a baja densidad a orden η .

Las predicciones de la aproximación de largo alcance no pueden compararse con otros resultados independientes

para $\lambda > 2$. En la figura 7 se muestra que a_2 en la aproximación de largo alcance se comporta correctamente con densidad para $\lambda = 2$ cuando la comparamos con los resultados de Monte Carlo de Henderson, Scalise y Smith [27] y la interpolación de éstos hecha por Barker y Henderson [7,58]. La diferencia entre la aproximación de largo alcance y los resultados de Monte Carlo proviene de dos fuentes: el despreciar los términos de corto alcance a_{GR} y el uso de la aproximación de Percus-Yevick en algunos de los términos de la aproximación de largo alcance. Con el fin de probar la segunda posible fuente de discrepancia, se calcularon los términos $b_3(\eta, 0)$, $b_5(\eta, 0)$, $f_1(\eta)$ y $f_2(\eta)$ usando el algoritmo de Verlet-Weis para corregir la función de distribución radial de Percus-Yevick [53,59]. El efecto de esta corrección también se muestra en la figura 7, lo cual nos permite concluir que en $\lambda = 2$ y para $\rho^* < 0.6$ la mayor parte del error en a_2 en la aproximación de largo alcance proviene del haber despreciado los términos de corto alcance a_{GR} y es menor que el 12%. A más altas densidades, el efecto de la corrección de Verlet-Weis es importante, pero en general, aleja a a_2 de los resultados de Monte Carlo (de hecho, la exactitud de la corrección de Verlet-Weis no ha sido bien analizada para las distancias tan grandes como las presentes en las integrales que aparecen en $b_3(\eta)$, $b_5(\eta)$, $f_1(\eta)$ y $f_2(\eta)$). Desafortunadamente, $\lambda = 2$ es el alcance máximo para el cual hay resultados de Monte Carlo disponibles.

Aunque el objetivo de esta tesis fue encontrar a_2 en la aproximación de largo alcance, en ausencia de datos contra los cuales podamos comparar decidimos comparar con los datos disponibles para $\lambda < 2$. Esto se hizo para $\lambda = 1.5$ en la figura 8, en donde se muestra la aproximación de largo alcance, los resultados de Monte Carlo [27], la aproximación de superposición [12] y la aproximación de compresibilidad local [7]. Se puede observar, que aún para este valor tan pequeño de λ , los términos de corto alcance no son significativos para $\rho^* < 0.5$ pero tiene una contribución importante a densidades más grandes. Sin embargo, la aproximación de largo alcance es tan buena como la de superposición, aunque su forma general es un poco mejor, presentando un mínimo alrededor de 0.8.

La diferencia entre la aproximación de largo alcance y los resultados de Henderson et al. [27], que es igual a α_{SR} , se muestra en la figura 9 como función de λ . La tendencia de $\alpha_{SR}(\lambda)$ es similar a la contribución de corto alcance del término de campo promedio $a_1(\eta)$ [8]: la "verdadera" a_2 oscila alrededor de la a_2 de la aproximación de largo alcance y la amplitud de las oscilaciones decrece con λ . De este análisis se puede estimar que el error en la aproximación de largo alcance se reducirá notablemente para $\lambda > 3$. Un análisis detallado de los términos de corto alcance se puede hacer usando el desarrollo de corto alcance [40] que se utilizó para expresar a a_1 en toda la región de λ .

En conclusión, el término de fluctuaciones de la energía libre a_2 en la aproximación de largo alcance pudo expresarse completamente como una función explícita de λ y η . La expresión encontrada es exacta para valores grandes de λ , puede usarse con un pequeño error estimado para $\lambda \geq 3$ y es comparable con otras aproximaciones disponibles para λ tan pequeña como 1.5. También la aproximación de largo alcance para a_2 da el comportamiento exacto de baja densidad hasta $\Theta(\eta^3)$ para $\lambda \geq 3$.

La ecuación de estado para el fluido de pozo cuadrado de largo alcance.

El término de fluctuaciones junto con los términos de orden cero a_{ED} y el término de primer orden $a_1(\eta, \lambda)$ calculado por Del Río y Lira [8] en la aproximación de largo alcance nos permiten obtener una ecuación de estado para pozos cuadrados de largo alcance ($\lambda \geq 3$). Esta ecuación de estado puede expresarse como:

$$a(\eta, \lambda, T^*) = a_{ED} + a_1(\eta, \lambda)/T^* + a_2(\eta, \lambda)/T^{*2} \quad (5.2.1)$$

en donde a_{ED} es la energía libre de esferas duras para la cual puede usarse Carnahan-Starling:

$$a_{ED} = 3 \ln \Lambda - 1 + \ln \rho^* + (4\eta - 3\eta^2)/(1-\eta)^2 \quad (5.2.2)$$

en donde Λ es la longitud de onda de de Broglie definida como

$$\Lambda = (2\pi\beta h^2/m)^{1/2},$$

m siendo la masa de un átomo y h la constante de Plank.

Para el término de campo promedio $a_1(\eta, \lambda)$ en la aproximación de largo alcance se tiene [8]:

$$a_1(\eta, \lambda) = -4\eta\lambda^3 - (K - 1)/2 \quad (5.2.3)$$

y para $a_2(\eta, \lambda)$ se encontró en el capítulo 3:

$$a_2(\eta, \lambda) = \alpha_3(\eta)\lambda^3 + \alpha_2(\eta)\lambda^2 + \alpha_0(\eta) \quad (5.2.4)$$

con los coeficientes

$$\alpha_3(\eta) = -2\eta K^2,$$

$$\alpha_2(\eta) = 72\eta^2 b_3(\eta, 0) - f_1(\eta),$$

$$\alpha_0(\eta) = -(\eta/8)[48\eta b_5(\eta, 0) + \eta K^2 K_{\eta\eta} + 2K^2 K_{\eta}] - f_2(\eta)$$

y en donde todas las funciones de η que intervienen en estos coeficientes fueron definidas previamente en los capítulos III y IV.

Una característica muy importante de esta ecuación de estado para un fluido de pozo cuadrado de largo alcance es su consistencia con la ecuación de estado termodinámica.

Perspectivas de este trabajo.

1) Se pueden estudiar todas las propiedades termodinámicas, diagramas de fase, puntos críticos, etc. del fluido de pozo cuadrado de largo alcance.

2) Se puede aplicar el mismo razonamiento que se usó con el término de campo promedio a_1 [8] para tener una expresión para el término de fluctuaciones que sea válida para cualquier alcance.

3) El tener una ecuación de estado completa para pozos abre la posibilidad de estudiar fluidos más complejos usando la teoría de perturbaciones que usa al pozo cuadrado como sistema de referencia [6].

APENDICE A

En coordenadas bipolares, la ecuación (3.27) puede separarse en dos integrales :

$$I_{3D} = -144\eta^2(I + J)$$

en donde

$$I = \int_0^{\infty} dx \, h(x) x \int_0^x dx' \, u(x') x' I_1(x, x', \lambda) \quad (A1)$$

y

$$J = \int_0^{\infty} dx \, h(x) x \int_x^{\infty} dx' \, u(x') x' I_1(x, x', \lambda), \quad (A2)$$

con el kernel $I_1 = \int_{x-x'}^{x+x'} dx'' \, u(x'') x''$. Usando la $u(x'')$ de

pozo cuadrado se obtiene

$$I_1 = \begin{cases} -(1/2)[\lambda^2 - (x-x')^2], & \lambda < x+x', \\ -2xx', & \lambda > x+x'. \end{cases} \quad (A3)$$

Sustituyendo $I_1(x, x', \lambda)$ en (A1) y (A2), y tomando en cuenta las distintas regiones de integración dependiendo de los valores relativos de x , x' y λ , se encuentra después de integrar sobre x'

$$\begin{aligned}
 \underline{I} + \underline{J} = & (2/3)\lambda^3 \int_0^{2\lambda} dx \underline{h(x)} x^2 - (1/2)\lambda^2 \int_0^{2\lambda} dx \underline{h(x)} x^3 \\
 & + (1/24) \int_0^{2\lambda} dx \underline{h(x)} x^5. \quad (A4)
 \end{aligned}$$

Dado el carácter de corto alcance de $\underline{h(x)}$, las integrales en (A4) son finitas en el límite de $\lambda \rightarrow \infty$. Por lo tanto, cada una de las integrales en $\underline{I} + \underline{J}$ puede separarse en dos partes, una independiente de λ más otra de corto alcance en λ del tipo definida en la ecuación (3.30):

$$\begin{aligned}
 \underline{I} + \underline{J} = & (2/3)\lambda^3 \left[\int_0^{\infty} dx \underline{h(x)} x^2 - \int_{2\lambda}^{\infty} dx \underline{h(x)} x^2 \right] \\
 & - (1/2)\lambda^2 \left[\int_0^{\infty} dx \underline{h(x)} x^3 - \int_{2\lambda}^{\infty} dx \underline{h(x)} x^3 \right] \\
 & + (1/24) \left[\int_0^{\infty} dx \underline{h(x)} x^5 - \int_{2\lambda}^{\infty} dx \underline{h(x)} x^5 \right], \quad (A5)
 \end{aligned}$$

de donde se obtiene la ecuación (3.28) en el capítulo III.

REFERENCIAS

- [1] Guggenheim, E.A., 1966, Applications of Statistical Mechanics (Clarendon Press, Oxford) Ch.3.
- [2] Rowlinson, J.S., and Swinton, F.L., 1982, Liquids and Liquid Mixtures (Butterworths, 3rd Ed. London) Ch. 7.
- [3] Pitzer, K.S., 1939, J. chem. Phys., 7, 583.
- [4] Guggenheim, E.A., 1945, J. chem. Phys., 13, 253.
- [5] Del Rio, F., 1981, Kinam (Mex.), 3, 409; 1985, Rev. Mex. Fis., 32, 1.
- [6] De Lonngi, D. A., and Del Rio, F., 1983, Molec. Phys., 48, 293; 1985, Molec. Phys., 56, 691.
- [7] Barker, J.A., and Henderson, D., 1967, J. chem. Phys., 47, 2856, 4714; 1976, Rev. Mod. Phys., 48, 587.
- [8] Del Rio, F., and Lira L., 1987, J. chem. Phys., 87, 7179.
- [9] Kihara T., 1943, Nippon-Suugaku-Buturigakwai Kiyi, 17, 11.
- [10] Katsura, H., 1959, Phys. Rev., 115, 1417.
- [11] Barker, J.A., and Monaghan, J.J., 1962, J. chem. Phys., 36, 2558.
- [12] Katsura, S., 1966, J. chem. Phys., 45, 3480.
- [13] Barker, J. A., and Monaghan, J.J., 1966, J. chem. Phys., 45, 3482.
- [14] Barker, J.A., and Henderson D., 1967, Canadian Journal of Physics, 45, 3959.
- [15] Thiele, E., 1963, J. chem. Phys., 39, 474.

- [16] Wertheim, M.S., 1963, Phys. Rev. Lett., 10, 321.
- [17] Wertheim, M.S., 1964, J. Math. Phys., 5, 643.
- [18] Henderson, D., Madden, W.G., and Fitts, D.D., 1976, J. chem. Phys., 65, 2991.
- [19] Smith, W.R., and Henderson, D., 1978, J. chem. Phys., 69, 319.
- [20] Levesque, D., 1966, Physica, 32, 1985.
- [21] Lucks, K.D., and Kosak, J.J., 1978, Adv. chem. Phys., 37, 139.
- [22] Smith, W.R., Henderson, D., and Tago, Y., 1979, J. chem. Phys., 67, 5308.
- [23] Metropolis, M., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.N., and Teller, E., 1953, J. chem. Phys., 21, 1087.
- [24] Alder, B.J., and Wainwirth, T.E., 1959, J. chem. Phys., 31, 459.
- [25] Henderson, D., Madden, W.G., and Fitts, D.D., 1976, J. chem. Phys., 64, 5026.
- [26] Scarfe, K.D., Mc Laughlin, I.L., and Collings, A.F., 1976, J. chem. Phys., 65, 2991.
- [27] Henderson, D., Scalise, O.H., and Smith, W.R., 1980, J. chem. Phys., 72, 2431.
- [28] Rotenberg, A., 1965, J. chem. Phys., 43, 1198.
- [29] Alder, B.J., Young, D.A., and Mark, M.A., 1972, J. chem. Phys., 56, 3013.
- [30] Nelson, P.A., 1966, Ph. D. thesis, Princeton University.

- [31] Rosenfeld, Y., and Thieberger R., 1975, J. chem. Phys., 63, 1875.
- [32] Weeks, J.D., Chandler, D., and Andersen, H.C., 1971, J. chem. Phys., 54, 5237.
- [33] Smith, W.R., Henderson, D., and Barker, J.A., 1970, J. chem. Phys., 53, 508.
- [34] Kirkwood, J.G., 1933, J. chem. Phys., 3, 300.
- [35] Ponce, L., and Renon, H., 1976, J. chem. Phys., 64, 638.
- [36] Del Río, F., and Benavides, A.L., por publicarse.
- [37] Stell, G., Rasaiah, J.C., and Narang, H., 1974, Molec. Phys., 27, 1393.
- [38] Stell, G., Rasaiah, J.C., and Narang, H., 1972, Molec. Phys., 23, 393.
- [39] Larsen, B., Rasaiah, J.C., and Stell, G., 1977, Molec. Phys., 33, 987.
- [40] Del Río, F., and Lira, L., 1987, Molec. Phys., 61, 275.
- [41] Henderson, D., and Barker, J.A., 1971, in Physical Chemistry, D. Henderson, ed. (Academic Press, N.Y.) Vol VIIA, Ch. 6.
- [42] Del Río, F., and Benavides, A.L., " On some properties of the hard-sphere radial distribution function", 1989, por publicarse.
- [43] Percus, J.K., and Yevick, G.J., 1958, Phys. Rev., 110, 1.
- [44] Ornstein, L.S., and Zernike, F., 1914, Proc. Acad. Sci., 17, 793.

- [45] Reed, T. M., and Gubbins K. E., 1973, Applied Statistical Mechanics. (Mc Graw-Hill Kogakusha), p 191.
- [46] Hansen, J.P., and Mc Donald, I.R., 1976, Theory of Simple Liquids. (Academic Press, London).
- [47] Stell, G., and Lebowitz, J.L., 1968, J. chem. Phys., 49, 3706.
- [48] Munster, A., 1969, Statistical Thermodynamics. (Academic Press, New York), p 181.
- [49] Carnahan, N.F., and Starling, K.E., 1969, J. chem. Phys., 51, 635.
- [50] Smith, W. R., Ph. D. Thesis, 1969, University of Waterloo.
- [51] Throop, G. J. and Bearman, R.J., J. chem. Phys., 1965, 42, 2408 ; 1966, Physica, 32, 1298.
- [52] Smith, W. R. and Henderson, D., 1972, Mol. Phys. 24, 773.
- [53] Henderson, D., and Grundke, E.W., 1975, J. chem. Phys., 63, 601.
- [54] Kac, M., Uhlenbeck, G.E., and Hemmer, P.C., 1963, J. Math. Phys., 4, 216; 1963, J. Math. Phys., 4, 229; 1964, J. Math. Phys., 5, 60.
- [55] Lebowitz, J.L., and Penrose, O., 1966, J. Math. Phys., 7, 93; 1971, J. Stat. Phys., 3, 211.
- [56] Van Kampen, N.G., 1964, Phys. Rev., 135A, 362; 1970, Physica, 48, 313.
- [57] Barker, J.A., private communication.
- [58] Henderson, D., private communication.

- [59] Verlet, L. and Weis, J.J., 1972, Phys. Rev., 45, 939.
- [60] van der Waals, J.D., 1873, Doctoral Dissertation,
Leiden.
- [61] Roder, H.M., Weber L.A., and Goodwin, R.D., 1963, Nat
Bur Stand Monograph 94, Washington.
- [62] Henderson, D., 1970, Adv Chem Ser 182, American
Chemical Soc..
- [63] Reiss, H., Frisch, H.L., and Lebowitz, J.L., 1959 J.
chem. Phys., 31, 369.
- [64] Boublik, T., and Nezbeda, I., 1986, Collection
Czechoslovak Chem. Commun., 51, 2301.
- [65] Gibbson, R.M., 1969, Molec. Phys., 17, 81; Nezbeda, I.,
1976, Chem. Phys. Lett., 41, 55; Nezbeda, I., 1977, Molec.
Phys., 33, 1287; Boublik, T., 1975, J. chem. Phys., 63,
4084; Boublik, T., and Nezbeda, I., 1977, Chem. Phys. Lett.,
46, 315.
- [66] Nezbeda, I., Smith, W.R., and Boublik, T., (en prensa),
Molec. Phys.; Nezbeda, I., 1976, Czech. J. Phys. B, 26, 355;
Rigby, M., 1970, J. chem. Phys., 53, 1021; Monson, P.A., and
Rigby, M., 1978, Molec. Phys., 35, 1337.
- [67] Barboy, B., and Gelbart, W.M., 1979, J. chem. Phys.,
71, 3053.
- [68] Nezbeda, I., Pavlicek, J., and Labik, S., (por
publicarse).
- [69] Boublik, T., 1975, J. chem. Phys., 63, 4084.; Mansoori,
G. A., Carnahan, N. F., Starling, K. E., Leland, T. W.,
1971, J. chem. Phys., 54, 1523.

[70] Lebowitz, J.L., 1964, Phys. Rev., 133, A895; Andrews,
F.C., Ellerby, H.M., 1981, J. chem. Phys., 75, 3542.

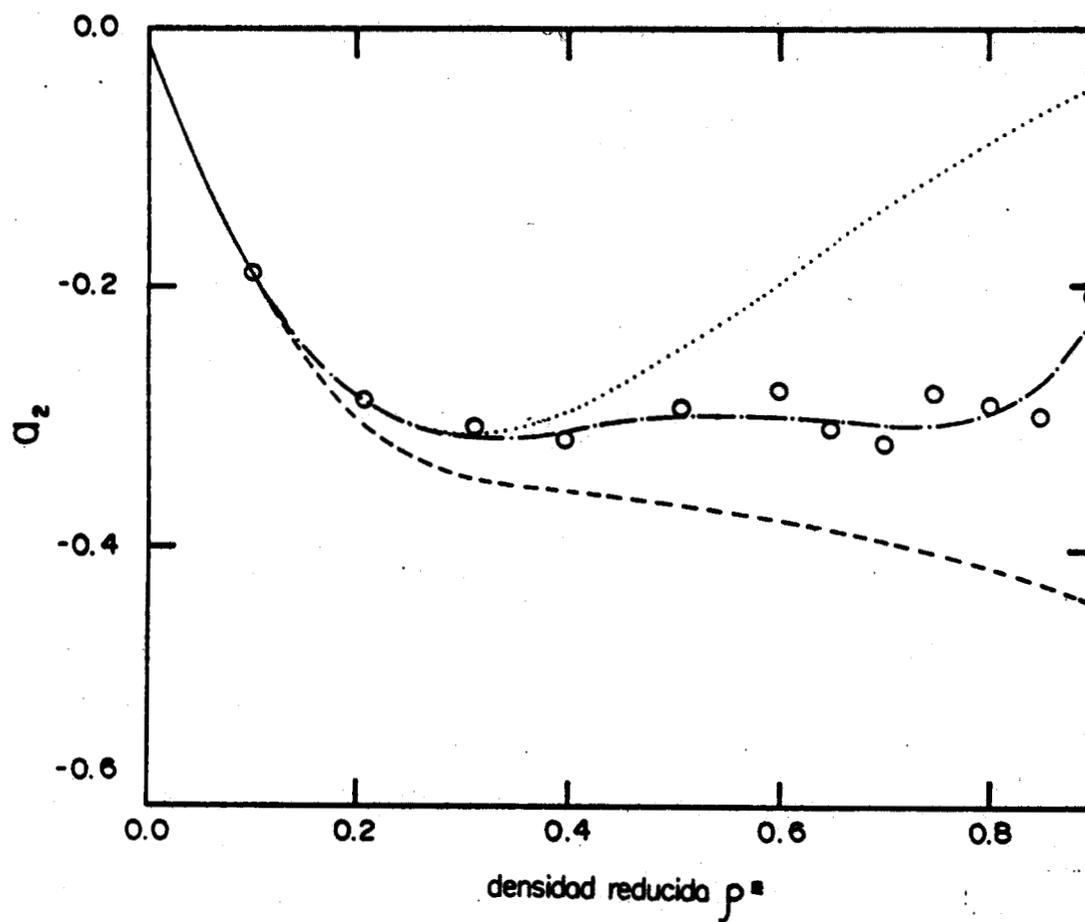


Figura 1. El término de fluctuaciones a_2 de pozo cuadrado para $\lambda = 1.5$. Los círculos representan los resultados de Monte Carlo de Henderson et al [27] y la línea -·-·-·- su interpolación [7,58]. La línea - - - - muestra los resultados de la aproximación de superposición [33]. La línea punteada representa la aproximación de compresibilidad local [7].

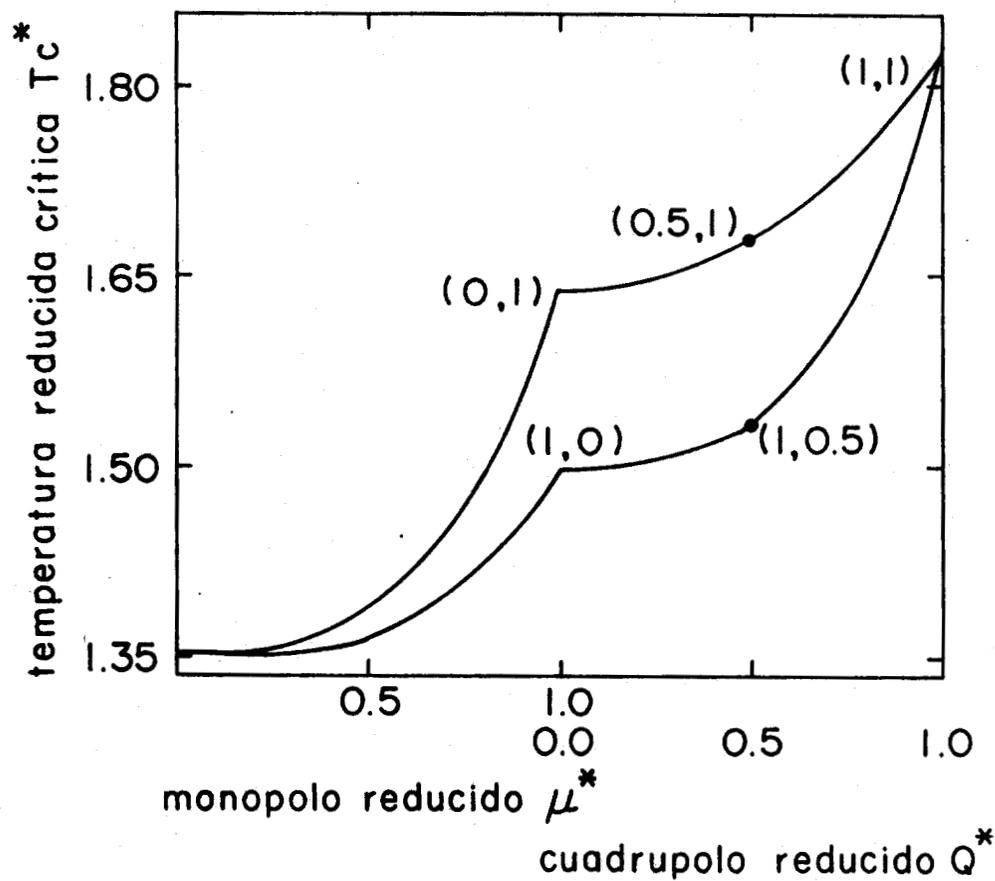


Figura 2. La temperatura reducida crítica como función del dipolo reducido μ^* y el cuadrupolo reducido Q^* para el sistema de esferas duras + pozo + multipolos para el caso $\lambda = 1.5$.

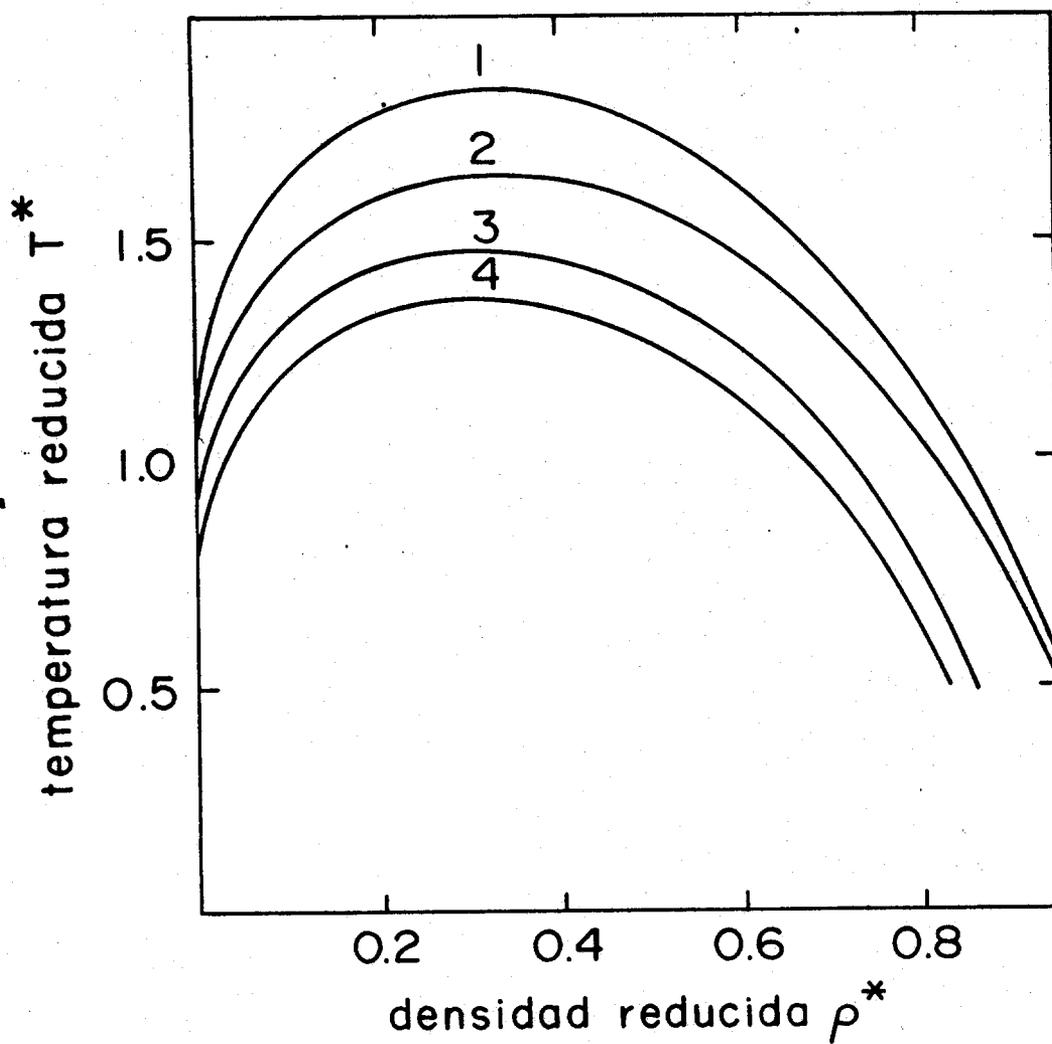


Figura 3. La temperatura reducida T^* como función de la densidad para el sistema de esferas duras + pozo + multipolos para el caso $\lambda = 1.5$. La curva etiquetada con el número 1 se refiere al caso $\mu^* = 1, Q^* = 1$; la etiquetada con el 2 se refiere al caso $\mu^* = 0, Q^* = 1$; la etiquetada con el 3 se refiere al caso $\mu^* = 1, Q^* = 0$ y la etiquetada con el 4 se refiere al caso $\mu^* = 0, Q = 0$.

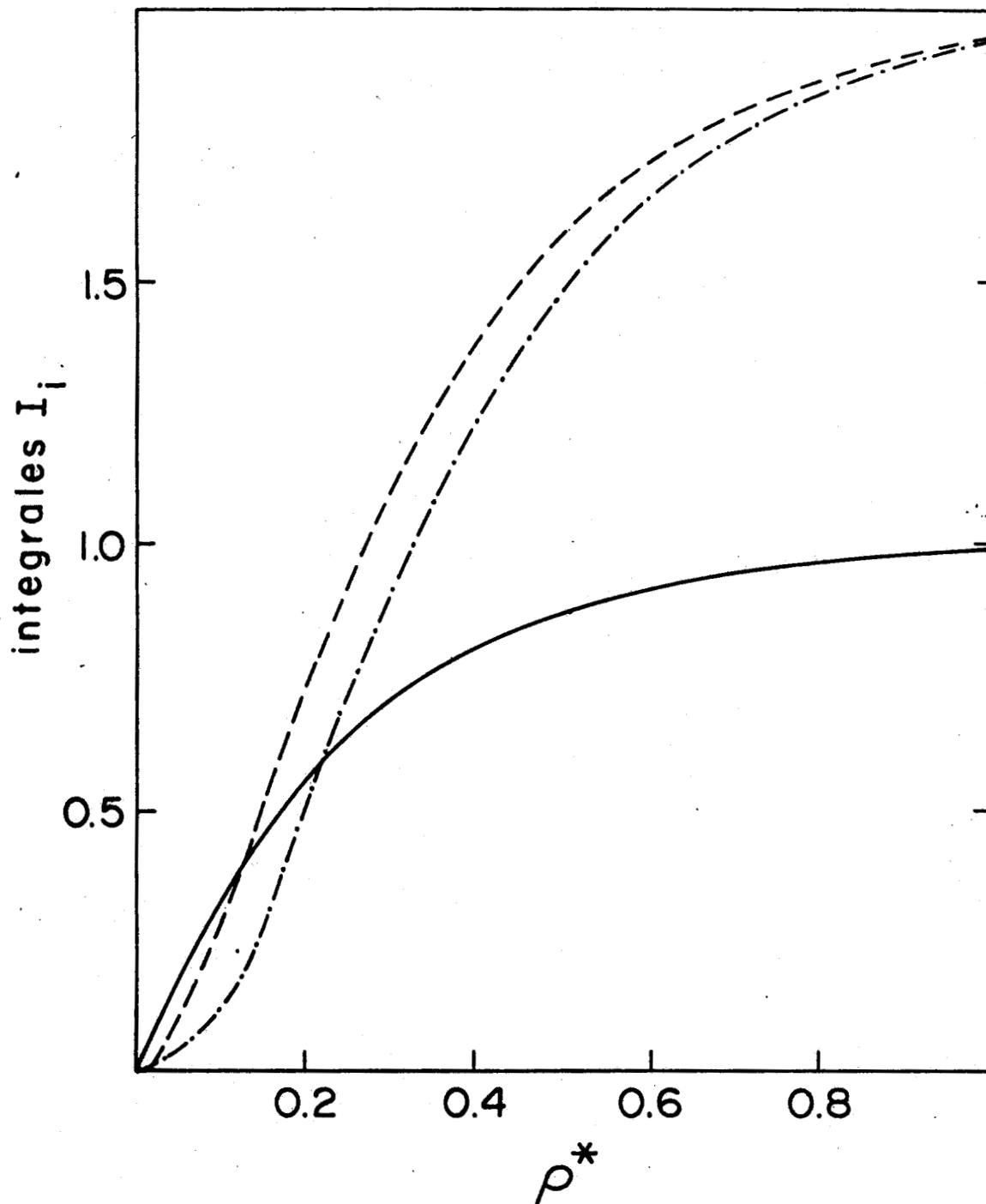


Figura 4. Integrales de compresibilidad de orden superior para el sistema de esferas duras. La línea continua es $-I_2(\rho^*)$; la línea ---- representa la integral triple $I_3(\rho^*)$ y la línea -·-·-·- representa $-I_4(\rho^*)/3$.

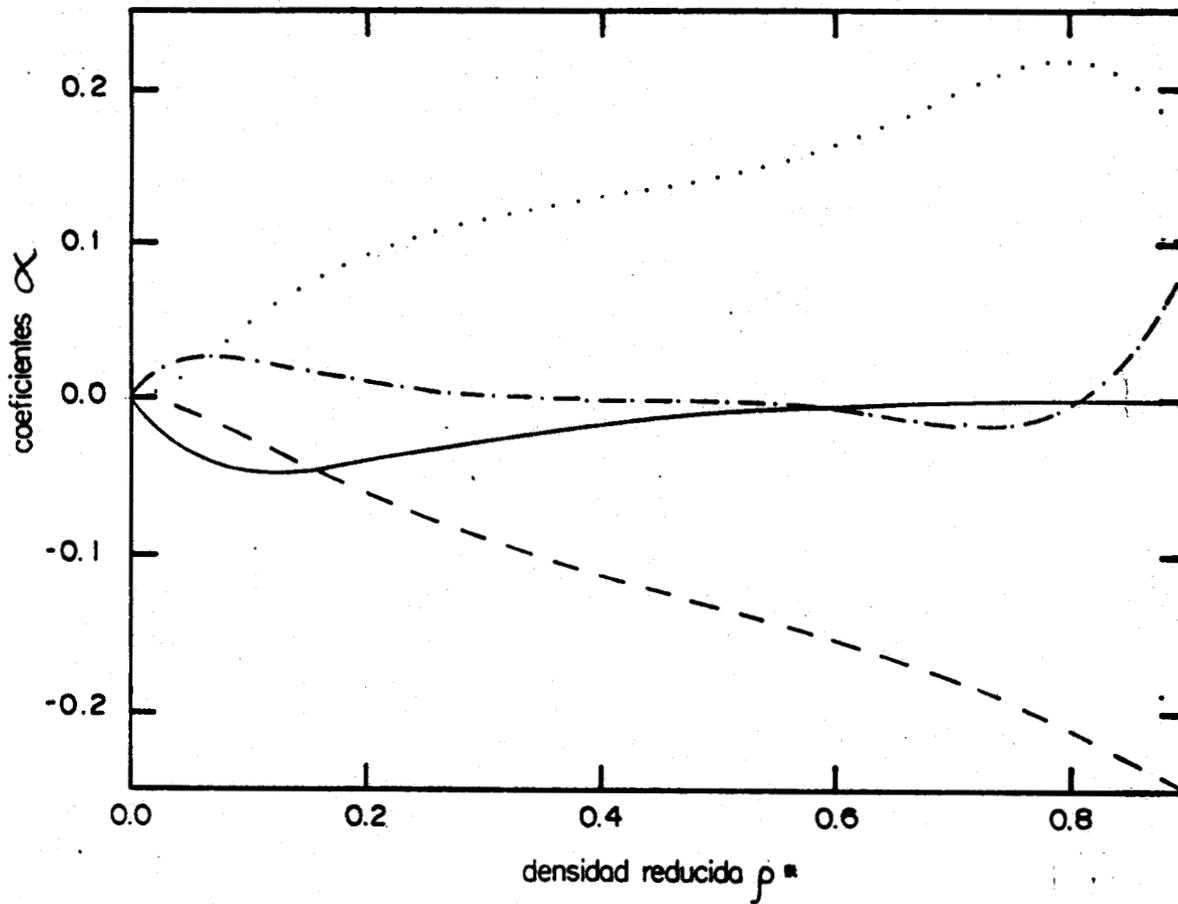


Figura 5. Coeficientes del término de fluctuaciones a_2 de pozo cuadrado en la aproximación de largo alcance. La línea continua representa a_3 , la línea --- es a_2 y la línea -·-·- es a_0 . El término de corto alcance a_{SR} para $\lambda = 1$ se muestra con la línea punteada

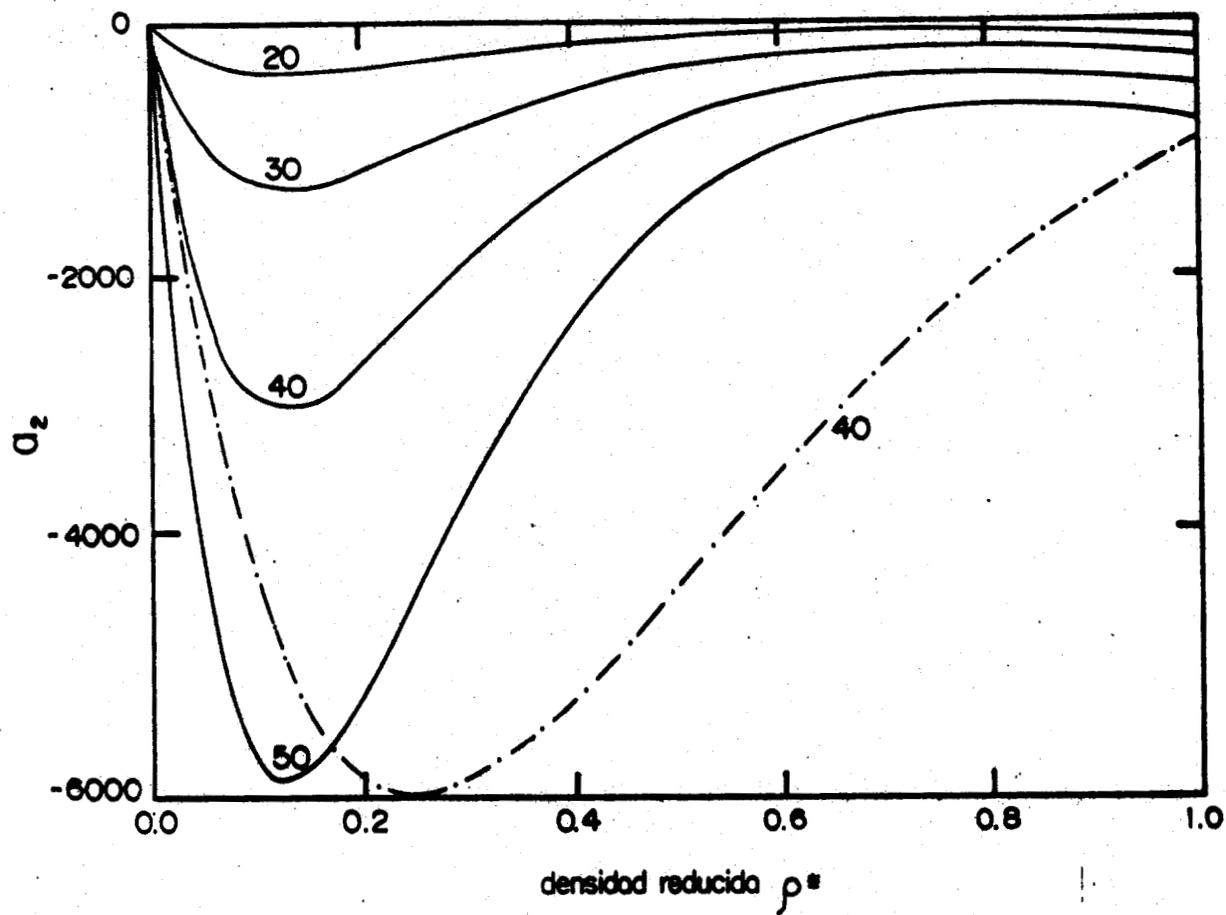


Figura 6. La aproximación de corto alcance para a_2 de pozo cuadrado. Las líneas están etiquetadas con su correspondiente valor de λ . La línea - · - · - representa las aproximaciones de compresibilidad macroscópica y compresibilidad local para $\lambda = 40$.

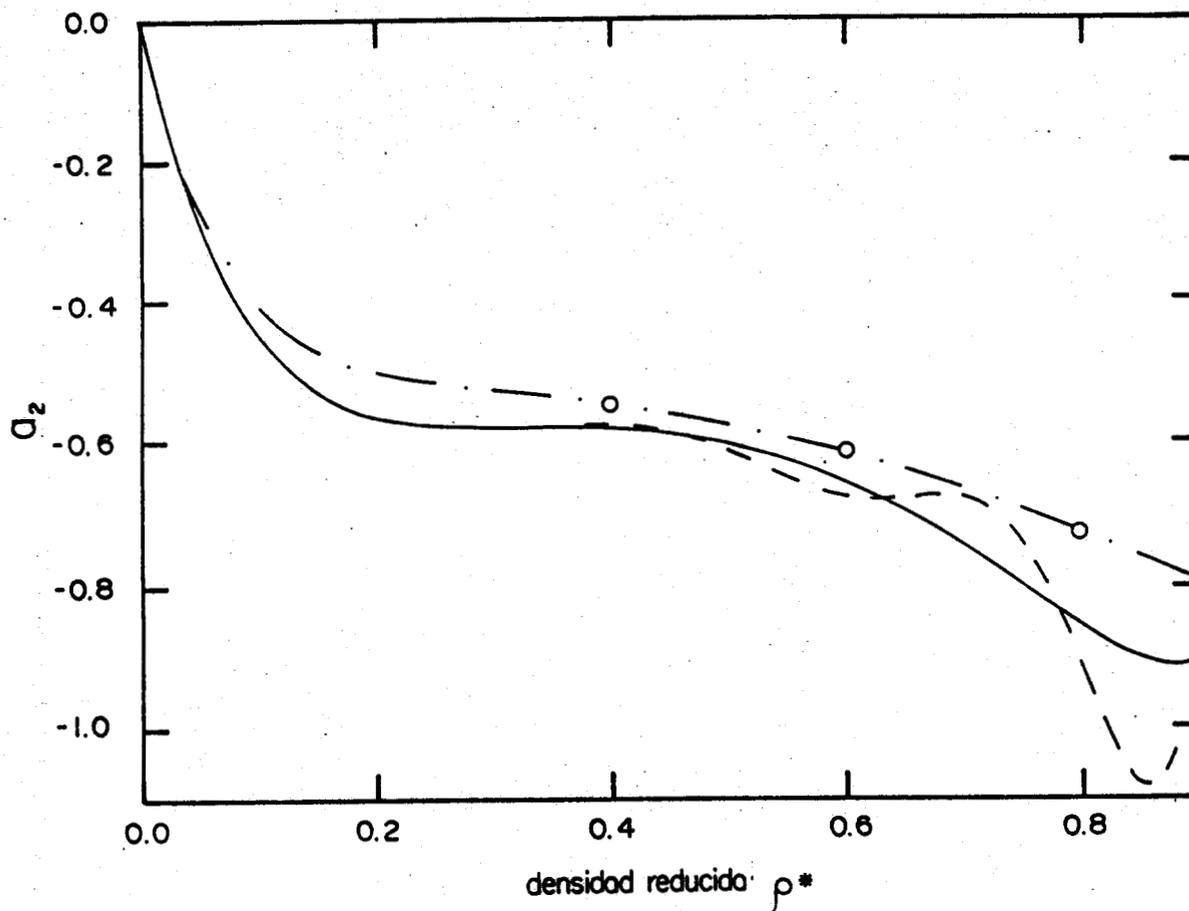


Figura 7. El término de fluctuaciones a_2 para $\lambda = 2$. Los círculos representan los resultados de Monte Carlo de Henderson et al. [27] y la línea -·-·-·- su interpolación [7,58]. La línea continua es la aproximación de largo alcance y la línea - - - incluye la corrección de Verlet y Weis explicada en el capítulo 4.

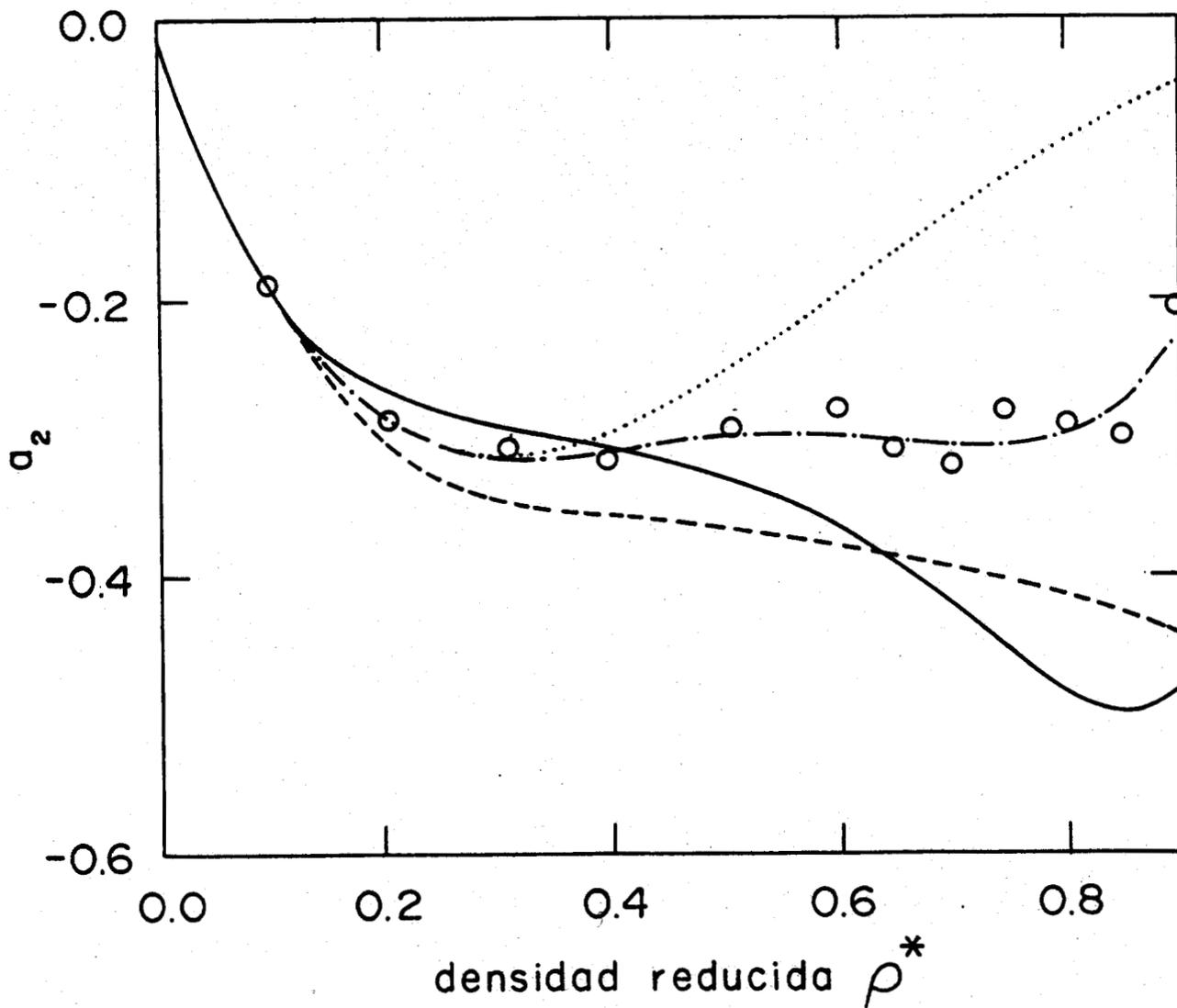


Figura 8. El término de fluctuaciones a_2 de pozo cuadrado para $\lambda = 1.5$. Los círculos representan los resultados de Monte Carlo de Henderson et al [27] y la línea -·-·- su interpolación [7,58]. La línea continua es la aproximación de largo alcance y la línea - - - muestra los resultados de la aproximación de superposición [33]. La línea punteada representa la aproximación de compresibilidad local [7].

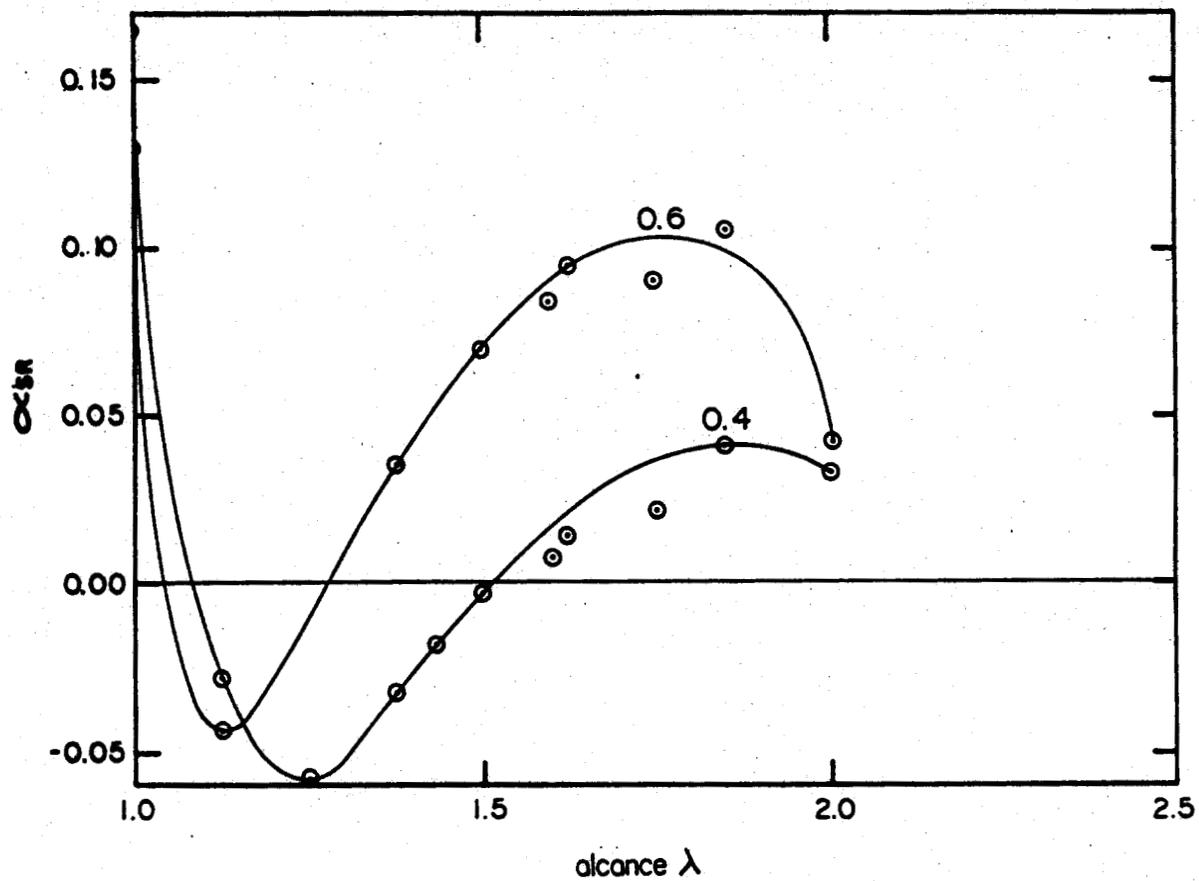


Figura 9. Comportamiento de la contribución de corto alcance α_{SR} como función del alcance λ . Los círculos representan los resultados de Monte Carlo de Henderson et al. [27] y las líneas — etiquetadas con su respectivo valor de ρ^* , son interpolaciones aproximadas para guiar al ojo.