

LA ECUACIÓN DE ESTADO
DE FLUIDOS DENSOS REALES
A PARTIR DE POTENCIALES EFECTIVOS
NO CONFORMALES

Tesis que presenta

Orlando Guzmán López

para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias

Agosto de 2001

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LA ECUACIÓN DE ESTADO
DE FLUIDOS DENSOS REALES
A PARTIR DE POTENCIALES EFECTIVOS
NO CONFORMALES

Tesis que presenta

Orlando Guzmán López

para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias

Agosto de 2001

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

*A David, mi sobrino,
para que vea que
ya sé sumar...*

Agradecimientos

Deseo agradecer a mi asesor, el Dr. Fernando del Río, por ser mi maestro a lo largo de los ocho años de mi estadía en su grupo de investigación. Estoy seguro que esta interacción será la que tendrá los efectos más importantes y benéficos sobre mi futura vida profesional.

También doy las gracias a los demás miembros del grupo –Benjamín, Edgar, Eloy, Januaria, Rodolfo y Rosario– por la amistad y la cooperación. Quiero agradecer especialmente a la Dra. Dolores Ayala el haberme invitado a dar clases en el tronco básico de CBI de la UAM-Iztapalapa, porque siendo profesor aprendí mucho con ella, con mis compañeros profesores y mis alumnos.

Mis estudios de posgrado fueron posibles gracias a las becas concedidas por el CONACYT (para estudios de maestría y doctorado) y por el Instituto Mexicano del Petróleo (para la preparación de esta tesis). Una breve estancia de investigación en la Universidad de Sheffield, Inglaterra, fue posible gracias a una beca patrocinada por la Unión Europea. Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. José Alejandro por su asesoría en el IMP y al Dr. George Jackson y al Dr. Ian McLure por su hospitalidad en el Reino Unido.

En otro ámbito, agradezco a mis padres, hermanos y sobrinos por su amor y apoyo duraderos; también a mis amigos les doy las gracias por los buenos ratos y las muchas veces que se desviaron de su ruta para acompañarme cuando me había extraviado.

Pero sobre todo agradezco a Landy, que me enseña cuán brillante puede ser la Luna y cuán numerosas son las estrellas.

Índice General

Índice de Tablas	v
Índice de Figuras	vi
Introducción	1
1 Teoría de fluidos no conformales ANC	4
1.1 El potencial intermolecular y la mecánica estadística	4
1.2 La forma del potencial intermolecular	7
1.3 El principio de estados correspondientes para potenciales conformales	13
1.4 Extensiones al principio de estados correspondientes	16
1.5 Potenciales efectivos en fluidos densos	22
2 Ecuación de estado para fluidos ANC	25
2.1 Simulación Monte Carlo	25
2.2 Teoría de perturbaciones	31
2.3 Ecuación de estado empírica para fluidos ANC	42
2.4 Algunos resultados de la ecuación de estado ANC	45
3 Aplicaciones a sistemas modelos	52
3.1 Potenciales efectivos esféricos a partir de la ecuación de estado	52
3.2 El fluido de Lennard-Jones	56
3.3 Esferocilindros de Kihara	60
3.4 Lennard-Jones de dos centros	61
3.5 Pozos cuadrados enlazados	65
3.6 Análisis de los resultados	67

4	El potencial ternario y la representación ANC	69
4.1	El potencial ternario	69
4.2	Análisis del tercer coeficiente virial del argón	71
4.3	El potencial efectivo de Attard-Reatto-Tau	79
4.4	La forma del potencial efectivo	81
5	Aplicaciones a sustancias reales	87
5.1	Obtención de la presión a partir del potencial efectivo	87
5.2	Comparación de p_{vir} y p_{pec} con datos experimentales del argón	88
5.3	Una ecuación de estado ANC modificada	92
5.4	Ecuaciones de estado ANC para diversas sustancias reales . . .	99
	Conclusiones	111
A	Volúmenes de colisión para la referencia ANC	114
B	Representación de l_1 y $l_{0.7}$ para la EDE ANC	116
	Bibliografía	117

Índice de Tablas

1.1	Propiedades de Ar, Kr y Xe en estados correspondientes	16
2.1	Puntos críticos ANC de la EDE Song-Mason	42
2.2	Parámetros de la EDE de la referencia ANC	43
2.3	Puntos críticos de la EDE ANC	49
4.1	Interacciones ternarias entre dipolos y cuadrupolos	71
4.2	Contribuciones al tercer coeficiente virial del argón	75
5.1	Datos experimentales del argón para determinar $\epsilon^{(1,1)}$	97
5.2	Correlaciones empíricas para las sustancias estudiadas	99
5.3	Parámetros ANC para las sustancias estudiadas	100
5.4	Parámetros críticos e intervalos de comparación	101
5.5	Errores estimados de la ecuación ANC modificada	101
A.1	Coeficientes del desarrollo del volumen repulsivo de referencia	115
A.2	Coeficientes del desarrollo del volumen atractivo de referencia.	115

Índice de Figuras

1.1	Potenciales ANC con $s = 0.5, 0.7, 1, 1.2$	19
2.1	División de WCA del potencial binario	33
2.2	Correlación de los volúmenes de esfera dura σ_s^3 y σ_1^3 calculados en la teoría WCA	36
2.3	Comparación de las presiones WCA y MC para $s = 1$	38
2.4	Funciones $g(r)$ de WCA comparadas con resultados MC	39
2.5	Comparación de la EDE ANC y los resultados Monte Carlo	47
2.6	Curvas de saturación de los fluidos ANC comparadas con datos de Dinámica Molecular	48
2.7	Curva de saturación de la referencia ANC de la EDE ANC y resultados GEMC	50
2.8	Correlación de T_c^* vs s	51
3.1	Isotermas ANC de la presión para el fluido de LJ	58
3.2	$\beta_T/\rho kT$ según la teoría ANC para el fluido de LJ	59
3.3	Isotermas ANC de la presión para los esferocilindros de Kihara con $l^* = 1$	62
3.4	Isotermas ANC de la presión para el fluido LJ de dos centros con $l^* = 0.793$	64
3.5	Isotermas ANC de la presión para los pozos cuadrados enlazados	66
4.1	Tercer coeficiente virial del potencial ANC comparado con da- tos experimentales de Ar	77
4.2	Comparación de $\bar{C}(T)$ de Ar para diversos potenciales	78
4.3	El potencial efectivo u_{ef} comparado con u_2	84
4.4	El potencial u_{ef} comparado con el potencial ANC reescalado	86
5.1	p_{vir} comparada con datos experimentales de Ar	90

5.2	p_{pec} comparada con datos experimentales de Ar	91
5.3	EDE ANC modificada y datos experimentales de Ar	96
5.4	Coexistencia líquido-vapor de la EDE ANC modificada com- parada con datos experimentales del Ar	98
5.5	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de Kr	102
5.6	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de Xe	103
5.7	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de O ₂	104
5.8	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de N ₂	105
5.9	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de CH ₄	106
5.10	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de C ₂ H ₆	107
5.11	EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de C ₃ H ₈	108
5.12	Correlación entre kT_c/ε y s según la EDE ANC modificada . .	110

Introducción

Si en un cataclismo se destruyera todo el conocimiento científico y sólo una frase pasara a la siguiente generación, ¿cuál enunciado contendría la mayor información en el mínimo de palabras? Yo creo que sería la *hipótesis atómica* (...), que *todas las cosas están hechas de átomos —pequeñas partículas en movimiento perpetuo, atrayéndose entre sí cuando están cerca, pero repeliéndose cuando se les aprieta*. Verán, en esa frase hay una *enorme* cantidad de información, si tan sólo se aplica un poco de imaginación y pensamiento.

—Richard Feynman

Desde que J.D. van der Waals introdujo su famosa ecuación de estado se reconoce que las moléculas poseen atributos físicos como un tamaño r_m y una energía de interacción ε . El Principio de Estados Correspondientes (PEC) introducido por el mismo van der Waals relaciona las propiedades termodinámicas de sistemas con distintos valores de ε y r_m pero cuya ecuación de estado es de la misma forma.

En términos modernos, este principio es válido para dos o más fluidos con potenciales con la misma forma pero diferentes parámetros de escala (ε puede definirse como la profundidad del mínimo del potencial y la posición de este mínimo define a r_m). El Principio de Estados Correspondientes establece que las propiedades termodinámicas de tales fluidos son iguales cuando se escriben en unidades de la ε y la r_m de cada fluido. A las funciones de potencial de los fluidos que satisfacen el PEC se les denomina “conformales”. [1]

En particular, la ecuación de estado (EDE) en unidades de ε y r_m es la misma para todo conjunto de fluidos conformales. Por ejemplo, con muy buena aproximación, las sustancias nobles Ar, Kr y Xe son conformales. Sin embargo, el PEC provee una relación “de todo o nada” entre los potenciales y tiene poco que decir acerca de los potenciales no conformales. Debido a

esta limitación, se han propuesto varias extensiones empíricas al PEC. Un buen ejemplo es la teoría de Pitzer para gases, la cual introduce el factor acéntrico como un nuevo parámetro que permite construir una EDE para gases no conformales.([2],[3]) A pesar de su uso práctico, las extensiones empíricas al PEC son insatisfactorias desde el punto de vista de la Mecánica Estadística dado que los parámetros de forma, como el factor acéntrico, no están relacionados directamente con las características moleculares de los fluidos.

Recientemente, se propuso la teoría de fluidos no conformales ANC como una extensión rigurosa al principio de estados correspondientes para gases diluidos.[4] En ella se introduce la suavidad del potencial, s , como un nuevo parámetro molecular que da cuenta de la forma del perfil del potencial. La teoría ANC usa un potencial esférico efectivo que depende de ϵ , r_m y s , el cual permite reproducir el segundo coeficiente virial $B(T)$ de una amplia clase de sustancias no conformales y sus mezclas binarias. Dado el interés teórico y práctico por los fluidos densos, es deseable probar la aplicabilidad de la teoría ANC en líquidos. El que se hayan exhibido correlaciones lineales entre la suavidad s y las constantes críticas de más de 50 sustancias reales apoya la búsqueda de dicha extensión.[5]

Así, en este trabajo se propone que la idea de asignar una suavidad, s , al potencial de interacción es relevante incluso a densidades altas, similares a las de los líquidos. Extenderemos la teoría ANC a los fluidos densos para construir la EDE de diversos sistemas de interés. Debido a la influencia de las fuerzas de tres y más cuerpos en los fluidos reales, será conveniente probar la aplicabilidad de la teoría en fluidos modelos densos que interactúen exclusivamente mediante potenciales binarios, para pasar después al caso de sustancias reales.

La estructura de este estudio es la siguiente: en el Capítulo 1 se revisa la teoría ANC en el contexto de los potenciales efectivos para representar la ecuación de estado de diversas sustancias, dando una definición precisa de la suavidad, s . Se discute la utilidad del concepto de potencial efectivo en fluidos densos, para luego aplicarla al describir diversos métodos para obtener dichos potenciales.

En el Capítulo 2 se aborda el problema de construir la EDE de la familia de potenciales ANC, describiendo las simulaciones Monte Carlo realizadas y la manera en que se aprovecharon sus resultados para probar y construir EDE a partir de la teoría de perturbaciones. Se discute la necesidad de mejorar la EDE de la teoría de perturbaciones y se propone una EDE empírica lo

suficientemente precisa para probar la aplicabilidad de la teoría ANC.

A continuación, el Capítulo 3 se dedica a la aplicación de la teoría ANC a fluidos modelos tanto esféricos como no esféricos, ejemplificando la dependencia de los parámetros efectivos ϵ , r_m y s con la densidad y la temperatura.

La inclusión de las fuerzas de tres cuerpos se aborda en el Capítulo 4 tomando como ejemplo el argón. Se calcula la contribución del potencial ternario al tercer coeficiente virial $C(T)$ y al potencial efectivo total, exhibiendo el cambio de los parámetros efectivos. Esto permite representar el potencial efectivo que incluye la contribución ternaria por un miembro de la familia ANC.

En el Capítulo 5, se aplica la teoría ANC a diversas sustancias reales (moléculas nobles, diatómicas no polares y alcanos ligeros). Allí se ejemplifica brevemente la importancia de algunas de estas sustancias en la industria petrolera. Tras una comparación detallada para la superficie $p\rho T$ y la curva de coexistencia líquido-vapor del argón, se resumen los resultados para las otras sustancias.

Finalmente, se señalan la conclusión obtenida y algunas indicaciones para trabajos posteriores.

Capítulo 1

Teoría de fluidos no conformales ANC

1.1 El potencial intermolecular y la mecánica estadística

La mecánica estadística de equilibrio permite calcular las propiedades termodinámicas de un sistema de partículas si se conocen las energías totales cinética y potencial como función de las coordenadas y momentos. La conexión entre los dominios molecular y macroscópico consiste en identificar la proporcionalidad del logaritmo de la función de partición –también llamada “suma sobre estados”– y la energía libre del sistema. Las leyes de la termodinámica permiten obtener a partir de esta última todas las propiedades termodinámicas restantes.[6]

En efecto, si consideramos un sistema de N partículas (esféricas y sin estructura interna) que ocupan un volumen V , en equilibrio con un baño térmico a la temperatura T , la energía libre de Helmholtz, A , será

$$A(N, V, T) = -NkT \ln \mathcal{Z}(N, V, T), \quad (1.1)$$

donde k es la constante de Boltzmann y \mathcal{Z} es la función de partición canónica, dada por

$$\mathcal{Z}(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}. \quad (1.2)$$

En esta expresión, h es la constante de Planck, $\beta = 1/kT$, los conjuntos de las coordenadas y los momentos de las N partículas son \mathbf{q}^N y \mathbf{p}^N . A la vez, el hamiltoniano $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ es la suma de las energías cinética y potencial,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \mathcal{K}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{q}^N). \quad (1.3)$$

El resto de las propiedades termodinámicas se pueden obtener derivando A con respecto a sus variables. Por ejemplo, la entropía S , la presión p y la energía interna U se obtienen al sustituir la ec.(1.1) en las relaciones termodinámicas siguientes,

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, \quad (1.4)$$

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T, \quad (1.5)$$

$$U = \left(\frac{\partial \beta A}{\partial \beta} \right)_V. \quad (1.6)$$

La ec.(1.2) representa el límite clásico de la función de partición cuántica; esta descripción es apropiada cuando la distancia media entre partículas, $(V/N)^{1/3}$, es grande en comparación con la longitud de onda térmica de de Broglie para partículas con masa m ,

$$\lambda_B = h/\sqrt{2\pi mkT}.$$

En otras palabras, en términos de la densidad $\rho = N/V$, el límite clásico será una buena aproximación al comportamiento cuántico fundamental si

$$\rho \lambda_B^3 \ll 1.$$

Como λ_B es mayor mientras más ligera es la partícula o menor sea la temperatura, en la práctica se encuentra que todos los fluidos a temperaturas mayores a la de su punto triple pueden tratarse clásicamente, con la excepción de H_2 , Ne y por supuesto He , los cuales demandan tratamiento cuántico.[7]

Por otra parte, es posible separar las contribuciones cinética y configuracional a la función de partición. Al integrar sobre los momentos \mathbf{p}^N en la ec.(1.2) se obtiene como resultado un factor h/λ_B por cada grado de libertad integrado,

$$\mathcal{Z}(N, V, T) = \left(\frac{1}{\lambda_B^{3N} N!} \right) \int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}. \quad (1.7)$$

Notemos que si las partículas no interactúan —es decir, $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N) = 0$ — el sistema se reduce a un gas ideal, la integral sobre \mathbf{q}^N es V^N y su función de partición es

$$\mathcal{Z}^{id}(N, V, T) = \frac{V^N}{\lambda_B^{3N} N!}. \quad (1.8)$$

Factorizando \mathcal{Z}^{id} en la ec.(1.7) obtenemos

$$\mathcal{Z}(N, V, T) = \mathcal{Z}^{id}(N, V, T) Q_N(N, V, T), \quad (1.9)$$

donde $Q_N(N, V, T)$ es la función de partición configuracional,

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}. \quad (1.10)$$

Sustituyendo las ecs.(1.8) y (1.9) en (1.1), obtenemos la energía libre

$$A(N, V, T) = NkT (\ln(\rho \lambda_B^3) - 1) - NkT \ln Q_N(N, V, T).$$

El primer término conduce a las propiedades del gas ideal: $S^{id}/Nk = \frac{5}{2} - \ln(\rho \lambda_B^3)$, $p^{id} = \rho kT$, $U^{id} = \frac{3}{2} NkT$, entre otras. Si definimos para cada propiedad termodinámica X , la propiedad de exceso configuracional X^E como [1]

$$X^E = X - X^{id},$$

observamos que Q_N es el origen de las propiedades de exceso configuracionales. Por ejemplo, la energía interna configuracional es

$$\begin{aligned} U^E &= -\frac{1}{Q_N} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right)_V, \\ &= \frac{\int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)} \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{\int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}}. \end{aligned}$$

En efecto, las propiedades configuracionales son funcionales de $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$,

$$X^E = X^E(N, V, T; [\mathcal{U}]).$$

Por ello, si se quieren calcular las propiedades termodinámicas de un sistema mediante la mecánica estadística, es necesario averiguar cuál es la energía potencial $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$.

La termodinámica clásica establece cuáles son las leyes que las propiedades de un sistema tienen que cumplir, pero necesita que le suministren las ecuaciones de estado y los parámetros específicos de cada sistema; análogamente, la mecánica estadística recupera las leyes de la termodinámica y permite encontrar las ecuaciones de estado y sus parámetros, pero necesita que le suministren el potencial intermolecular.

1.2 La forma del potencial intermolecular

Hemos señalado que la mecánica estadística requiere conocer el potencial $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$ del sistema de interés. Para esto hay tres vías principales:

1. Calcular directamente las fuerzas intermoleculares a partir de la mecánica cuántica,
2. Estudiar las interacciones de moléculas en haces moleculares mediante experimentos de dispersión (*scattering*) de haces moleculares,
3. Medir propiedades macroscópicas, principalmente aquellas directamente relacionadas con $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$ e invertir los datos experimentales para obtener el potencial.

Los cálculos directos son muy difíciles para sistemas de muchos átomos, pero diversas aproximaciones conducen a varias formas funcionales semiempíricas. Éstas representan una buena guía para la forma general del potencial.

Por su parte, los experimentos con haces moleculares han confirmado que los modelos cuánticos son esencialmente correctos, sin embargo por razones técnicas no aportan más información que la obtenida de la medición de las propiedades macroscópicas.

El problema de determinar el potencial de interacción a partir de las propiedades termodinámicas es el inverso del usual en la mecánica estadística y es complicado cuando el sistema es un fluido denso: la teoría de líquidos sólo puede calcular aproximadamente las propiedades macroscópicas debidas a un potencial arbitrario pues las ecuaciones a resolver son fuertemente no lineales. En cambio, cuando el fluido es un gas diluido, las propiedades

termodinámicas sólo dependen del potencial entre pares de partículas y el problema es más simple.

Si partimos de la mecánica cuántica para calcular el potencial, debemos resolver la ecuación de Schrödinger conjuntamente para los electrones y los núcleos atómicos presentes en el sistema, cuidando que la solución tenga las propiedades de simetría y antisimetría apropiadas. Esta es una tarea extremadamente difícil, por lo que conviene introducir aproximaciones.[8]

La aproximación de Born-Oppenheimer aprovecha la disparidad entre las masas de los electrones y los núcleos –la masa del electrón es unas 10^{-4} veces la masa de un núcleo– que lleva a una separación del orden de magnitud de sus velocidades. Dado que los núcleos son lentos comparados con los electrones, es posible resolver el problema electrónico para una configuración estática de los núcleos y de ahí determinar la función de energía potencial \mathcal{U} en función de las posiciones nucleares.[9]

Una segunda aproximación proviene del hecho de que las fuerzas intermoleculares son frecuentemente más débiles que las fuerzas intramoleculares. Para las moléculas relativamente rígidas, podemos ignorar el acoplamiento entre las vibraciones moleculares y el desplazamiento general de la molécula. Esto se traduce en que la energía \mathcal{U} depende tan sólo de las posiciones del centro de masa \mathbf{r}^N y las orientaciones relativas Ω^N de las moléculas, es decir $\mathbf{q}^N = \{\mathbf{r}^N, \Omega^N\}$. Por supuesto, esta es una aproximación inválida para moléculas flexibles, por ejemplo los polímeros.[8]

Una simplificación más consiste en que las energías potenciales intermoleculares son, a primera aproximación, aditivas y puede desarrollarse a \mathcal{U} en interacciones de cúmulos de dos o más cuerpos,

$$\mathcal{U}(\mathbf{q}^N) = \sum_{i>j} u_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i>j>k} u_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) + \dots,$$

donde el primer término es la contribución debida al potencial binario, el segundo la del potencial ternario, etcétera. El desarrollo continúa hasta la suma sobre el potencial u_N . Para las sustancias simples (como los gases nobles y otras moléculas pequeñas) el término principal es el binario, y el resto puede considerarse una pequeña perturbación. La contribución de u_3 es positiva y, por ejemplo, representa entre un 5% y un 10% de la energía total del argón líquido en el punto triple.[1]

Salvo en las sales fundidas y otros fluidos iónicos, las partículas de un líquido son eléctricamente neutras; sobre ellas actúan las fuerzas electrostáticas originadas por fluctuaciones en su distribución de carga o por la asimetría

permanente de dicha distribución. Analicemos el caso del potencial binario, que puede dividirse en dos términos: el primero es positivo, corresponde a fuerzas repulsivas y decae rápidamente con la separación de las moléculas; el segundo término, negativo, decae más lentamente y corresponde a fuerzas atractivas. La separación entre las moléculas se obtiene del vector de posición relativa, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. Para simplificar la notación, al referirnos a un potencial binario denotaremos esta separación por $r = |\mathbf{r}_{12}|$.

El término repulsivo de $u_2(r)$ proviene esencialmente del principio de exclusión de Pauli; representa la repulsión de las nubes electrónicas de las moléculas cuando éstas se aproximan. Un resultado cuántico aproximado para la forma de este término es

$$F(r) \exp(-r/\lambda),$$

donde $F(r)$ es un polinomio y λ es un parámetro positivo. Un potencial de esta clase no es fácil de usar al calcular las propiedades macroscópicas y en la práctica se reemplaza ya por un término exponencial, $\exp(-r/\lambda)$, o por una potencia negativa de la separación intermolecular, r^{-n} .

El término atractivo puede subdividirse en tres contribuciones, según provengan de la polarización permanente de las moléculas, la polarización inducida en una molécula por la polarización permanente de otra o de la polarización mutuamente inducida:

Las fuerzas atractivas más importantes son las debidas a la polarización inducida mutuamente, porque actúan sobre todas las moléculas, incluso aquellas sin polarización permanente. Estas fuerzas se comprenden solamente en la descripción cuántica de las moléculas y fueron estudiadas por vez primera por F. London en 1930, quien las denominó "fuerzas de dispersión"; hoy son conocidas también como "fuerzas de London". (Para una exposición simplificada, usando el modelo de Drude para la polarización de las moléculas, véase [9].)

La energía potencial asociada a las fuerzas de London es la energía electrostática debida a las polarizaciones mutuas. Puede expresarse como la suma de términos inversamente proporcionales a las potencias pares de la separación entre las moléculas, empezando por el término r^{-6}

$$u_L(r) = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \dots$$

Los coeficientes C_n son negativos y pueden calcularse directamente sólo para los casos sencillos del hidrógeno atómico ó molecular y el helio. Para

las demás sustancias, C_6 puede determinarse a partir del índice de refracción como función de la frecuencia de excitación (es decir, de la relación de dispersión) a través de las intensidades de oscilador dipolar. De manera análoga, C_8 depende de las intensidades de oscilador cuadrupolar.

Las fuerzas asociadas con las polarizaciones permanentes son las segundas en importancia, su energía asociada puede expresarse mediante el desarrollo multipolar. Éste consiste en una serie infinita de potencias del inverso de r cuyos coeficientes son el producto de dos cantidades: una es una función de la orientación relativa entre las moléculas, la otra es el producto de dos cantidades, llamadas momentos multipolares, que describen las distribuciones de carga de cada molécula. Los momentos multipolares son tensores de orden creciente, los tres primeros son la carga neta $C = 0$ para moléculas neutras, el momento dipolar μ y el momento cuadrupolar \mathbb{Q} .

La más simple de las interacciones multipolares es la dipolar, cuya forma es[7]

$$u_{dip}(r) = -\frac{1}{r^3} \mu_1 \cdot \mathbb{T}(\hat{\mathbf{r}}_{12}) \cdot \mu_2.$$

El tensor $\mathbb{T}(\hat{\mathbf{r}})$ sólo depende del vector unitario en la dirección de \mathbf{r} ,

$$\mathbb{T}(\hat{\mathbf{r}}) = 3\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}} - \mathbb{I}.$$

Finalmente están las fuerzas debidas a la interacción de un momento multipolar permante y el inducido sobre otra molécula. Generalmente éstas son débiles y dependen poco de la orientación. El término principal es la interacción de un dipolo permanente y un dipolo inducido,

$$u_{pol}(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{r^6} F(\Omega_{12}),$$

donde μ es la intensidad del dipolo permanente y α la polarizabilidad de las moléculas.[1]

Algunos potenciales binarios (esféricos) que toman en cuenta la forma de los resultados anteriores y que se usan como modelos teóricos son los siguientes:

- Esferas duras. Imita la repulsión a cortas distancias mediante un escalón infinito situado a la separación σ , es equivalente al potencial entre esferas rígidas impenetrables de diámetro σ :

$$u_{hs}(r; \sigma) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ 0 & \sigma \leq r. \end{cases}$$

- Esferas repulsivas suaves. Es un potencial repulsivo con una energía ε y distancia σ características, que decae como una potencia inversa de la separación entre moléculas:

$$u_{srs}(r; \varepsilon, \sigma, n) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad n > 3.$$

Estos modelos carecen de fuerzas atractivas y no presentan coexistencia de fases líquido-vapor. Los siguientes modelos sí poseen tal coexistencia.

- Potencial de pozos cuadrados (SW). Consiste en una esfera dura “cubierta” por un escalón atractivo finito que llega hasta una distancia $\lambda\sigma$:

$$u_{sw}(r; \varepsilon, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma, \\ 0 & \lambda\sigma \leq r. \end{cases}$$

- Potencial de Born-Mayer (BM o Exp-6). Es más realista que el pozo cuadrado pues incluye una repulsión suave y la forma correcta de las fuerzas de dispersión de tipo dipolo-dipolo:

$$u_{BM}(r; A, B, C) = A \exp(-r/B) - \frac{C}{r^6}.$$

- Potencial de Lennard-Jones (LJ). El más popular de los potenciales modelos realistas, utiliza una potencia de r para representar el término repulsivo, también incluye las fuerzas de dispersión dipolo-dipolo:

$$u_{LJ}(r; \varepsilon, \sigma) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right).$$

- Potencial de Kihara (Kih). Es una modificación del potencial de Lennard-Jones que incorpora un nódulo duro impenetrable, de diámetro a . Esto se consigue reemplazando $\sigma \rightarrow \sigma - a$ y $r \rightarrow r - a$ en el potencial LJ, es decir,

$$u_{Kih}(r; \varepsilon, \sigma, a) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right).$$

Para averiguar más sobre el potencial binario, especialmente sobre los parámetros de escala apropiados para las sustancias reales, se debe recurrir a los datos experimentales. Los datos medidos en gases diluidos son los más fáciles de relacionar con el potencial binario, pues en este caso la ecuación de estado del gas es

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + B(T)\rho,$$

donde $B(T)$ es el segundo coeficiente virial que depende de $u_2(r)$ a través de una cuadratura

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty d^3\mathbf{r} (\exp[-\beta u_2(r)] - 1).$$

Si tomamos como ejemplo al argón (por ser el gas mejor estudiado), podemos reproducir el segundo coeficiente virial experimental suponiendo una forma funcional para $u_2(r)$, digamos el potencial LJ, y determinando los parámetros de escala a partir del mejor ajuste a los datos experimentales. Los parámetros de LJ obtenidos por este método resultan ser $\varepsilon/k = 118.13$ K y $\sigma = 0.3499$ nm.[10] El resultado final es un potencial empírico que reproduce de manera efectiva $B(T)$ en el intervalo de temperaturas considerado y por tanto no tenemos la garantía que reproduzca otras propiedades aparte de la presión.

Esto se debe a que, incluso si la forma de Lennard-Jones fuera la correcta para $u_2(r)$, para calcular las propiedades de las fases densas se necesita conocer los potenciales de tres y más cuerpos, sobre los cuales se dispone de relativamente poca información. El término mejor comprendido es el potencial ternario de dispersión dipolo-dipolo-dipolo, descrito por Axilrod y Teller,[11]

$$u_{AT}(r_{12}, r_{23}, r_{31}) = \frac{C_9}{r_{12}^3 r_{23}^3 r_{31}^3} (1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3),$$

donde r_{ij} son los lados y θ_i los ángulos del triángulo formado por las tres moléculas. El coeficiente C_9 depende de las intensidades de oscilador dipolar, y viene dado aproximadamente por

$$C_9 = -\frac{3}{4} \left(\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \right) C_6.$$

Como C_6 es negativo, u_{AT} es positivo salvo para triángulos obtusos. El coeficiente C_9 del argón en unidades SI parece extremadamente pequeño, $C_9 = 7.92 \times 10^{-108} \text{J m}^9$; en términos de los parámetros de escala LJ, $C_9/\epsilon\sigma^9 = 0.0618$ mientras que $C_6/\epsilon\sigma^6 = -4$. [12]

En la discusión precedente se ha supuesto que las moléculas del fluido son idénticas; lo cual no se cumple cuando se estudian mezclas y en ese caso se debe agregar la descripción de las fuerzas entre partículas de distinta especie. [1] Sin embargo, no tocaremos tal tema dado que este trabajo se limita a las sustancias puras.

1.3 El principio de estados correspondientes para potenciales conformales

El difícil cálculo de la función de partición configuracional $Q_N(N, V, T)$ ha llevado a buscar maneras de obtener resultados por medios que no traten de evaluar directamente Q_N mediante la ec.(1.10). Se ha llegado a afirmar que el programa de la mecánica estadística no consiste en contar el número de estados disponibles para un sistema dado sino, precisamente, en encontrar medios para evitar contarlos. [13] El más simple de estos procedimientos es la deducción estadística del principio de estados correspondientes (PEC). Este principio fue introducido por J.D. van der Waals en 1880 (en su formulación termodinámica) a partir de su célebre ecuación de estado.

En su formulación estadística, el PEC es un teorema válido para dos o más fluidos cuyos potenciales tienen la misma forma aunque difieran en sus parámetros de escala, que aquí tomaremos como la ubicación r_m y la profundidad ϵ del mínimo del potencial. A los potenciales que satisfacen esta condición se les llama “conformales” y, por extensión, se aplica el mismo adjetivo a los fluidos con esta clase de interacciones. [1] Dentro de una familia de potenciales conformales se puede construir cualquiera de sus miembros a partir de reescalar un potencial reducido $u^*(z)$ que caracteriza a la familia:

$$u(r; \epsilon, r_m) = \epsilon u^*(r/r_m). \quad (1.11)$$

El PEC afirma que las propiedades termodinámicas de dos o más fluidos conformales son iguales cuando se escriben en unidades de la ϵ y la r_m propias de cada fluido. Por ejemplo, las variables reducidas para la densidad, la

temperatura y la presión son, respectivamente,

$$\begin{aligned}\rho^* &= \rho r_m^3, \\ T^* &= kT/\varepsilon, \\ p^* &= pr_m^3/\varepsilon.\end{aligned}$$

Consideremos dos fluidos conformales, x y y , cuyos parámetros de escala son (ε_x, r_{mx}) y (ε_y, r_{my}) ; a continuación definamos los factores de escala $R_{xy} = r_{mx}/r_{my}$ y $E_{xy} = \varepsilon_x/\varepsilon_y$. A cada estado termodinámico $\{\rho_x, T_x\}$ de x corresponderá otro estado $\{\rho_y, T_y\}$ de y , definido por las relaciones

$$\rho_x = \rho_y/R_{xy}^3, \quad (1.12)$$

$$T_x = T_y E_{xy}. \quad (1.13)$$

Análogamente, para cada configuración \mathbf{r}_x^N se encontrará una configuración de y dada por $\mathbf{r}_y^N = \{\mathbf{r}_{x1}, \mathbf{r}_{x2}, \dots, \mathbf{r}_{xN}\}/R_{xy}$. Según la ec.(1.11), esto implica que los argumentos del factor de Boltzmann para estas configuraciones cumplirán

$$\frac{\mathcal{U}_x(\mathbf{r}_x^N)}{kT_x} = \frac{\mathcal{U}_y((\mathbf{r}_y R_{xy})^N)}{kT_y}. \quad (1.14)$$

Las ecs.(1.10) y (1.14) permiten determinar exactamente Q_N para el sistema x en términos de aquella para el sistema y

$$Q_{Nx}(N, V_x, T_x) = R_{xy}^3 Q_{Ny}(N, V_y, T_y),$$

(con $V_x = V_y/R_{xy}^3$) y a la energía libre configuracional,

$$A_x^E(N, V_x, T_x) = E_{xy} A_y^E(N, V_y, T_y) - 3NkT_x \ln R_{xy}. \quad (1.15)$$

Al derivar respecto al volumen la ec.(1.15), obtenemos la relación entre las ecuaciones de estado de los sistemas,

$$p_x(\rho_x, T_x) = p_y(\rho_y, T_y) E_{xy}/R_{xy}^3. \quad (1.16)$$

Las ecs.(1.12), (1.13) y (1.16) son equivalentes a

$$\begin{aligned}\rho_x^* &= \rho_y^*, \\ T_x^* &= T_y^*, \\ p_x^*(\rho_x^*, T_x^*) &= p_y^*(\rho_y^*, T_y^*),\end{aligned} \quad (1.17)$$

las cuales expresan el PEC a través de variables reducidas con cantidades moleculares. Originalmente, van der Waals enunció el PEC utilizando las constantes críticas de los fluidos para reducir los estados correspondientes. La justificación de esta formulación macroscópica es la siguiente.

Si representamos los estados del par de sustancias conformales en sendos diagramas pVT , obtendremos superficies semejantes en el sentido geométrico. Por ende, todos los puntos correspondientes en dichas superficies, tales como el punto crítico o el punto triple, tendrán valores (p, V, T) en las proporciones dictadas por las ecs.(1.12), (1.13) y (1.16). En particular, las constantes críticas de una y otra sustancia estarán relacionadas mediante las ecuaciones

$$\begin{aligned}\rho_x^c &= \rho_y^c / R_{xy}^3, \\ T_x^c &= T_y^c E_{xy}, \\ p_x^c &= p_y^c E_{xy} / R_{xy}^3.\end{aligned}$$

Al reducir los estados termodinámicos de x y y con sus constantes críticas,

$$\begin{aligned}\tilde{\rho} &= \rho / \rho^c, \\ \tilde{T} &= T / T^c, \\ \tilde{p} &= p / p^c,\end{aligned}$$

se cancelan los factores de escala R_{xy}^3 y E_{xy} , obteniéndose la formulación macroscópica usual del PEC:

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_x &= \tilde{\rho}_y, \\ \tilde{T}_x &= \tilde{T}_y, \\ \tilde{p}_x(\tilde{\rho}_x, \tilde{T}_x) &= \tilde{p}_y(\tilde{\rho}_y, \tilde{T}_y).\end{aligned}\tag{1.18}$$

No hay razones teóricas para preferir la ec.(1.18) sobre la ec.(1.17), pero la forma macroscópica es usada en la ingeniería de manera más frecuente, primero por razones históricas y luego por la amplia disponibilidad de tablas de constantes críticas para fluidos.

Para dar un ejemplo de un conjunto de sustancias conformales basta considerar los tres fluidos nobles Ar, Kr y Xe. La tabla 1.1 reproduce una parte de las propiedades de estas sustancias compiladas por Rowlinson y Swinton.[1] Las cuatro primeras columnas dan la densidad, la temperatura, la presión y el factor de compresibilidad, $Z = \beta p / \rho$, en el punto crítico; las tres siguientes dan la razón de densidades del líquido y el sólido, la temperatura

y la presión en el punto triple. La desviación máxima de las propiedades presentadas, respecto del promedio para las tres sustancias, es menor al 0.4%, salvo la de \tilde{p}^t que es de 3%. Al parecer, el estado sólido es particularmente sensible a la no conformalidad de los potenciales.

Tabla 1.1: Comparación de las propiedades de Ar, Kr y Xe en estados correspondientes

Fluido	$\rho^c/N_A\text{cm}^{-3}$	T^c/K	p^c/bar	$(\beta p/\rho)^c$	$(\rho^l/\rho^s)^t$	T^t/T^c	p^t/p^c
Ar	0.0134	150.7	49.0	0.291	0.870	0.556	0.0141
Kr	0.0108	209.4	55.0	0.291	0.870	0.554	0.0133
Xe	0.00842	289.8	58.8	0.290	0.870	0.557	0.0139

Históricamente, el PEC ha sido usado como guía cuando se necesita una estimación rápida de las propiedades termodinámicas de un sistema dado. Hacia 1880, Olzweski utilizó el PEC en su versión macroscópica para estimar el punto crítico de diversos fluidos, con el propósito de diseñar un proceso de enfriamiento en cascada que abrió las puertas de la licuefacción del hidrógeno y el helio y condujo a la criogenia.[13]

De manera análoga, pero usando el PEC en su versión molecular, se pueden estimar los coeficientes termodinámicos de una suspensión coloidal. Las dimensiones de β_T —el inverso de la compresibilidad isotérmica, κ_T — son las de una energía dividida por un volumen. Para un fluido molecular, $\beta_T \approx kT/r_m^3 \approx 10^6$ Pa. Si suponemos que las fuerzas entre coloides son al menos parecidas a las fuerzas intermoleculares, para una suspensión coloidal tenemos $\beta_T \approx kT/d_c^3$, donde el diámetro del coloide es $d_c \approx 10^3 r_m$. Así estimamos que β_T será del orden de $r_m^3/d_c^3 \approx 10^{-9}$ veces menor que para el fluido molecular, es decir, $\beta_T \approx 10^{-3}$ Pa. [14]

1.4 Extensiones al principio de estados correspondientes

A pesar de su utilidad como guía cualitativa para estimar ordenes de magnitud, el PEC supone la conformalidad de los potenciales a los que se quiere aplicar para que se cumpla la igualdad de sus ecuaciones de estado reducidas.

Sin embargo, la conformalidad es una relación “de todo o nada”: o bien son conformales los potenciales y se aplica el PEC, o no son conformales y este principio no puede afirmar cuál es la relación entre sus ecuaciones de estado.

Debido a esta limitación se han desarrollado varias correlaciones empíricas ([15], [2], [16]). Un buen ejemplo es la teoría de Pitzer para gases, la cual introduce un parámetro de no conformalidad, ω , llamado factor acéntrico. [2] La definición de ω se hace a través de la curva de presión de saturación reducida, \tilde{p}^σ , aproximadamente una recta cuando se grafica de manera semilogarítmica contra $1/\tilde{T}$:

$$\log \tilde{p}^\sigma(\tilde{T}) = \alpha_k \left(1 - \frac{1}{\tilde{T}} \right).$$

La diferencia entre las constantes α_k de dos fluidos es una medida de la no conformalidad entre ellos.[15] Para el argón, kriptón y xenón, $\alpha_k \simeq 7/3$, de manera que

$$\log \tilde{p}_{Ar}^\sigma(0.7) = -1.$$

El factor acéntrico de cualquier fluido x se define como el logaritmo decimal del cociente $\tilde{p}_{Ar}^\sigma(0.7)/\tilde{p}_x^\sigma(0.7)$, es decir,

$$\omega = -1 - \log \tilde{p}_x^\sigma(0.7).$$

La correlación de Pitzer afirma que el factor de compresibilidad de x estará dado por

$$Z(\tilde{\rho}, \tilde{T}; \omega) = Z_0(\tilde{\rho}, \tilde{T}) + \omega Z_1(\tilde{\rho}, \tilde{T}),$$

donde el primer término del lado derecho es la ecuación de estado del argón, mientras el segundo es una función independiente del grado de no conformalidad entre x y los gases nobles.

A pesar de su uso práctico, las extensiones empíricas al PEC son insatisfactorias desde el punto de vista de la mecánica estadística porque sus parámetros de forma, como ω , no se definen directamente en términos moleculares sino macroscópicos. Recientemente se ha propuesto la teoría aproximada de fluidos no conformales ANC (*Approximate Non Conformal theory*) que propone una extensión rigurosa al PEC usando parámetros de forma moleculares y da una aproximación excelente a la ecuación de estado de gases diluidos.[4]

La teoría ANC fue desarrollada para explicar, a nivel del potencial de interacción, las relaciones lineales detectadas en el segundo coeficiente virial reducido,

$$B^*(T^*) = B(T) / \left(\frac{2}{3} \pi r_m^3 \right).$$

Si x y y son un par de gases reales, para muchos de ellos se encuentra empíricamente que

$$B_x^*(T^*) = c_0 + c_1 B_y^*(T^*). \quad (1.19)$$

Las constantes c_0 y c_1 son parámetros que dependen de la no conformalidad entre x y y ; si las sustancias son conformales, $c_0 = 0$ y $c_1 = 1$, obteniéndose la relación esperada del PEC $B_x^*(T^*) = B_y^*(T^*)$. Con gran aproximación, la ec.(1.19) se cumple entre moléculas de gases nobles, diatómicas no polares o poco polares, alcanos, perfluoroalcanos y percloroalcanos, entre otras.

Para explicar la relación expresada en la ec.(1.19), la teoría ANC introdujo una familia de potenciales cuya forma cambia de manera continua con un parámetro s a partir de la de un potencial de referencia. El potencial de referencia reducido, u_1^* , se escoge como el potencial de Kihara

$$u_1^*(z) = \left(\frac{1-a}{z-a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1-a}{z-a} \right)^6, \quad (1.20)$$

con $z = r/r_m$ y la constante $a = 0.0957389$, para que u_1^* sea prácticamente conformal a los gases nobles.[4]

La familia de potenciales no conformales ANC se obtiene de la ec.(1.20) sustituyendo z por $\zeta = \sqrt[3]{1 + (z^3 - 1)/s}$ para obtener

$$u_s^*(z) = \left(\frac{1-a}{\zeta(z; s) - a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1-a}{\zeta(z; s) - a} \right)^6$$

El efecto de cambiar el parámetro s se puede juzgar de la figura 1.1, la cual muestra que la inclinación del potencial ANC crece a medida que s va a cero. Esto sugiere llamar a s la suavidad del potencial.

Una definición precisa de s para cualquier potencial esférico $u^*(z; \alpha)$, donde $\alpha = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots\}$ es un conjunto de parámetros de la forma del potencial, se obtiene al invertir primero la relación $\phi = u^*(z; \alpha) + 1$ separadamente en las

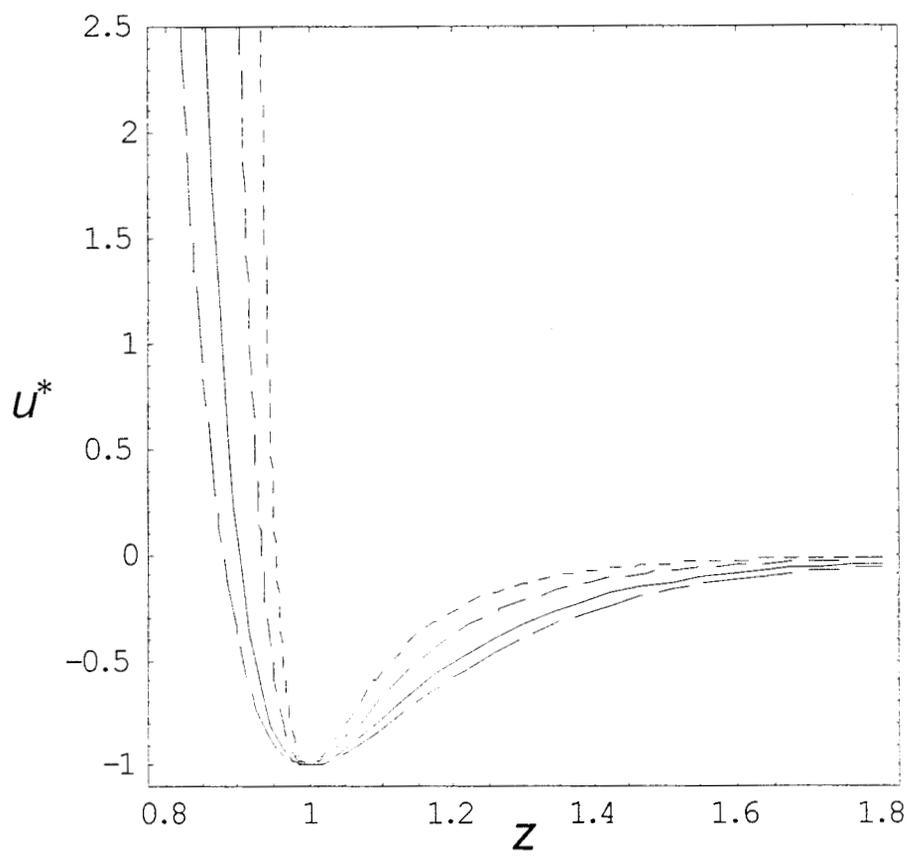


Figura 1.1: Potenciales ANC con $s = 0.5, 0.7, 1, 1.2$ (línea punteada, a trazos, continua y a trazos cortos y largos, respectivamente).

regiones repulsiva y atractiva del potencial para definir la función $z^3(\phi, \{\alpha\})$ y calcular su derivada

$$\kappa_\phi([u^*]) = \frac{\partial z^3}{\partial \phi}.$$

La suavidad s de $u^*(z; \alpha)$ respecto a la referencia $u_1^*(z)$ se define como el promedio[4]

$$s = \left\langle \frac{\kappa_\phi([u^*])}{\kappa_\phi([u_1^*])} \right\rangle_\phi. \quad (1.21)$$

En general este proceso lleva a dos valores diferentes de s : uno para la región repulsiva, s_R , y otro para la atractiva, s_A . Una primera aproximación en la teoría ANC –que resulta ser excelente para reproducir $B(T)$ dentro de la incertidumbre experimental– es suponer

$$s = s_R = s_A, \quad (1.22)$$

aunque para reproducir propiedades con poca incertidumbre experimental es preferible mantener las dos suavidades en la teoría. En lo sucesivo consideraremos únicamente la aproximación de una suavidad dada por la ec.(1.22).

La familia ANC $u_s(r)$ sigue la ec.(1.19) exactamente. Más aún, el coeficiente virial $B_s^*(T^*)$ de un potencial ANC con suavidad s puede escribirse en términos de los volúmenes de colisión repulsivo y atractivo b_s^* y Λ_s^* ,

$$B_s^*(T^*) = e^{\beta\varepsilon} b_s^*(T^*) - (e^{\beta\varepsilon} - 1) \Lambda_s^*, \quad (1.23)$$

donde b_s^* y Λ_s^* están definidos como

$$b_s^*(T^*) = \beta\varepsilon \int_0^\infty z^3(\phi, [u_s^*]) e^{-\beta\varepsilon\phi} d\phi,$$

$$\Lambda_s^*(T^*) = \frac{\beta\varepsilon}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \int_0^1 z^3(\phi, [u_s^*]) e^{-\beta\varepsilon\phi} d\phi.$$

y siguen, respecto a la referencia, relaciones similares a la ec.(1.19)

$$b_s^*(T^*) = 1 - s + b_1^*(T^*), \quad (1.24)$$

$$\Lambda_s^*(T^*) = 1 - s + \Lambda_1^*(T^*). \quad (1.25)$$

Sustituyendo las ecs.(1.24) y (1.25) en (1.23) se llega a la relación lineal deseada entre los segundos coeficientes viriales de los fluidos ANC,

$$B_s^*(T^*) = 1 - s + sB_1^*(T^*). \quad (1.26)$$

Los volúmenes de colisión de la referencia, $b_1^*(T^*)$ y $\Lambda_1^*(T^*)$, se pueden calcular analíticamente. El resultado se puede expresar exactamente en términos de funciones especiales, pero es más cómodo hacerlo a través de series de Taylor como se hace en el Apéndice A.

Para otras familias de potenciales esféricos realistas, la ec.(1.26) se cumple sólo aproximadamente (de ahí el nombre de la teoría ANC). En esos casos, la teoría utiliza el sistema ANC cuyo valor de s corresponde al promedio calculado en la ec.(1.21) para representar efectivamente al potencial original. Esto significa que si bien el potencial ANC es diferente del potencial real, ambos llevan al mismo $B(T)$ con buena aproximación.

Para potenciales no esféricos $u(r, \Omega)$, la posición $r_{\min}(\Omega)$ y profundidad $\varepsilon_{\min}(\Omega)$ del mínimo del potencial dependen de la orientación relativa, así como la derivada $\kappa_\phi([u^*], \Omega) = \left(\frac{\partial z^3}{\partial \phi}\right)_\Omega$. En este caso, los parámetros ANC se obtienen como promedios sobre la orientación,

$$\varepsilon = \int d\Omega \varepsilon_{\min}(\Omega), \quad (1.27)$$

$$r_m = \int d\Omega r_{\min}(\Omega), \quad (1.28)$$

$$s = \int d\Omega \left\langle \frac{\kappa_\phi([u^*], \Omega)}{\kappa_\phi([u_1^*])} \right\rangle_\phi. \quad (1.29)$$

De esta manera, la teoría ANC es capaz de construir potenciales que representen $B(T)$ para una gran diversidad de sistemas, desde potenciales modelos ([4],[17]) hasta sustancias reales y sus mezclas binarias.([18], [19], [5]) Cuando el potencial verdadero es conocido, como para los modelos y algunas sustancias simples, el potencial efectivo se puede obtener de las ecs.(1.27), (1.28) y (1.29). Pero cuando el potencial binario es desconocido, los parámetros ε , r_m y s se determinan a partir de datos experimentales sobre $B(T)$ por medio de una técnica de mínimos cuadrados. De cualquier manera, se obtendrá un potencial efectivo que captura las características más simples y sobresalientes de la interacción molecular en el gas. En la siguiente sección discutimos el significado de los potenciales efectivos en fluidos densos y cómo obtenerlos.

1.5 Potenciales efectivos en fluidos densos

Un potencial efectivo, u_{ef} , que reproduzca alguna propiedad X de un sistema cuyo potencial es u , se define usualmente requiriendo que el sistema con u_{ef} tenga el mismo valor de la propiedad X que el sistema de interés, ([20],[21])

$$X(\rho, T; [u_{ef}]) = X(\rho, T; [u]).$$

En general, u_{ef} dependerá del estado y de la propiedad escogida, en otras palabras, u_{ef} cambiará cuando se reproduzca otra propiedad del mismo sistema o la misma X pero en otro estado.

Aquí consideraremos únicamente potenciales efectivos esféricos $u_{ef}(r)$ para reproducir la presión ($X = p$) en fases isotrópicas. Sean \mathbf{r} y Ω la posición y orientación relativas entre dos partículas, y $g(r, \Omega)$ la función de distribución de dos partículas. Aplicando el teorema del virial,

$$p = \rho kT \left(1 - \frac{1}{6} \int d^3r \int d\Omega r \frac{\partial u}{\partial r} g(r, \Omega; [u]) \right),$$

a los potenciales verdadero y efectivo para satisfacer

$$p_{ef}(\rho, T) = p(\rho, T), \quad (1.30)$$

obtenemos una condición suficiente sobre u_{ef} :

$$g(r; [u_{ef}]) \frac{\partial u_{ef}}{\partial r} = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega g(r, \Omega; [u]) \frac{\partial u}{\partial r}. \quad (1.31)$$

La dependencia de $g(r; [u_{ef}])$ con $u_{ef}(r)$ demanda un método iterativo para resolver la ec.(1.31) que requiere un esfuerzo de cómputo adicional al de calcular $g(r, \Omega; [u])$ a partir del potencial verdadero, ya sea mediante ecuaciones integrales o simulaciones por computadora. Aunque las iteraciones computacionales extra se pueden evitar usando familias apropiadas de potenciales efectivos –como veremos más adelante– esta dificultad hace necesario clarificar cuál es la utilidad del concepto de potencial efectivo.

Los potenciales efectivos son útiles de dos maneras diferentes: La primera aplica cuando el potencial binario es bien conocido y se puede determinar $u_{ef}(r)$ en unos cuantos estados a partir del cálculo de $g(r, \Omega; [u])$. Si $u_{ef}(r)$ tiene una forma suficientemente simple y depende suavemente de las variables de estado, entonces uno puede calcular las propiedades termodinámicas en

otros estados con menor esfuerzo. Como ejemplo podemos mencionar los potenciales efectivos propuestos para dar cuenta de los efectos del potencial ternario del tipo Axilrod-Teller.[22],[23]

El segundo uso de los potenciales efectivos es en el caso de fluidos reales donde se carece generalmente del conocimiento preciso de $u(\mathbf{r}, \Omega)$ pero de los cuales se ha medido sus propiedades termodinámicas en algunos estados. Aquí, un potencial efectivo no solo permite calcular las propiedades en estados diferentes a donde se han hecho experimentos, sino que también da cierta idea acerca de las interacciones moleculares. Esta es precisamente la situación exhibida por la teoría ANC para los gases reales.

Una ruta alterna a resolver la ec.(1.31) para encontrar $u_{ef}(r)$, que no depende de iteraciones computacionales costosas, es introducir una familia parametrizada de potenciales con ecuación de estado conocida y resolver la ec.(1.30) para los parámetros del potencial. En general, para una familia dada de $u_{ef}(r)$, el potencial así encontrado resolverá la ec.(1.31) sólo aproximadamente, aunque la definición de $u_{ef}(r)$ se podrá mejorar incluyendo nuevos parámetros que conduzcan a aproximaciones sucesivamente mejores. La teoría ANC para gases usa precisamente este método tomando a $u_{ef}(r)$ como uno de los potenciales de la familia ANC, es decir,

$$u_{ef}(r) = \varepsilon u_s^*(r/r_m). \quad (1.32)$$

En este sentido los potenciales ANC son “potenciales efectivos aproximados” para los fluidos no conformales que representan.

Si la ec.(1.31) se resolviera exactamente, se obtendría un mapeo de la EDE del fluido de interés sobre las EDE de la familia parametrizada. Este método se ha usado previamente para representar potenciales binarios esféricos usando como interacciones efectivas diversos potenciales modelos.[24] Cuando se usan los pozos cuadrado de alcance variable, dado que éstos no tienen una forma realista, los parámetros efectivos varían fuertemente con el estado.[25]

Los potenciales $u_{ef}(r)$ son funciones que dependen del estado porque al calcular el promedio en el lado derecho de la ec.(1.31) la dependencia con ρ y T de $g(r, \Omega; [u])$ y la de $g(r, [u_{eff}])$ se cancelan sólo aproximadamente. Por tanto, cuando se usa una familia como la ANC, los parámetros del potencial dependen del estado. En particular, se espera que al incrementarse la densidad, los valores de los parámetros difieran de sus valores límite en el gas. Para cuerpos duros, los diámetros efectivos para la presión están influenciados por

cambios en la densidad porque la no esfericidad de las partículas promueve correlaciones de su orientación a altas densidades. [26] Para moléculas suaves se espera además una dependencia de los parámetros con la temperatura.

Sin embargo, para generalizar la teoría ANC a fluidos densos, encontrando el potencial efectivo en la ec.(1.32) a partir de la presión del fluido de interés, es necesario contar antes con la EDE de la familia ANC. El capítulo siguiente describe la construcción de una EDE suficientemente precisa para poner a prueba la aplicabilidad de esta teoría para la descripción de fluidos reales.

Capítulo 2

Ecuación de estado para fluidos ANC

2.1 Simulación Monte Carlo

Para obtener datos con los cuales construir la ecuación de estado para un fluido, del cual conocemos su potencial, existen varias opciones que podemos aplicar en un número más o menos grande de estados:

1. Resolver las ecuaciones integrales de la teoría de líquidos, como el sistema formado por la ecuación de Ornstein-Zernike y la cerradura RHNC,[27]
2. Simular el fluido mediante dinámica molecular (DM), integrando numéricamente las ecuaciones de movimiento de las partículas a partir de las fuerzas intermoleculares,[28]
3. Usar un algoritmo Monte Carlo (MC) para calcular el valor de las propiedades del fluido como promedios sobre el espacio de configuraciones. [29]

Generalmente, resolver una ecuación integral de la teoría de líquidos toma un tiempo menor en uno o dos órdenes de magnitud que hacer una simulación, sin embargo se trata de ecuaciones aproximadas que deben ser verificadas por comparación con otros métodos. Éstos resultados normalmente son los de simulaciones de DM o MC y por tanto se decidió simular directamente los datos requeridos.

La dinámica molecular es una realización de la teoría cinética: al seguir la evolución dinámica de un cúmulo de partículas, la presión y otras propiedades termodinámicas se calculan como promedios temporales “a la Boltzmann”. Ejemplo:

$$X^{DM} = \langle X \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt X(\mathbf{r}^N(t)). \quad (2.1)$$

Análogamente, la simulación Monte Carlo es una realización de la mecánica estadística en el espacio de configuraciones: muestrea este espacio con una cadena estocástica de configuraciones, calculando las propiedades termodinámicas como promedios “a la Gibbs”,

$$X^{MC} = \langle X \rangle_{\mathbf{r}^N} = \frac{1}{Q_N(N, V, T) V^N} \int d\mathbf{r}^N X(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}. \quad (2.2)$$

Uno de los principios de la mecánica estadística es la hipótesis ergódica, la cual establece la igualdad entre los promedios temporales y sobre el espacio fase: $\langle X \rangle_t = \langle X \rangle_{\mathbf{r}^N}$. Sin embargo, para comparar los resultados de simulaciones de DM con MC hace falta tomar en cuenta que, generalmente, las primeras se realizan en el ensemble microcanónico en el que se mantienen fijas N , V y la energía total $E = K + U$, mientras que las MC más comunes se realizan en el ensemble canónico con N , V y la temperatura T fijas. Las propiedades termodinámicas calculadas en ensembles diferentes son distintas para sistemas finitos, aunque son iguales en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ de tal forma que $\rho = N/V = cte$). Aunque es posible simular con DM un sistema en el ensemble canónico, es más sencillo hacer esto empleando MC y por eso elegimos este método para simular los sistemas ANC.

2.1.1 El método de Metropolis

El algoritmo Monte Carlo básico consiste en generar una cadena estocástica de configuraciones de manera que, si $a = \mathbf{r}_a^N$ y $b = \mathbf{r}_b^N$ son dos configuraciones de la cadena y

$$\mathcal{N}(a) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}_a^N)}}{Q_N V^N} \quad (2.3)$$

es la densidad de probabilidad de que el sistema adopte una configuración en el ensemble canónico, las probabilidades $n(a)$ y $n(b)$ de hallar las configuraciones a y b en la cadena estocástica estén en la proporción[30]

$$\frac{n(b)}{n(a)} = \frac{\mathcal{N}(b)}{\mathcal{N}(a)}.$$

Para conseguir esto sin conocer las probabilidades $\mathcal{N}(a)$ y $\mathcal{N}(b)$ se introduce el método de Metropolis.[29] En él se cuida la condición de estado estacionario, la cual garantiza que el sistema permanezca en equilibrio una vez que ya lo ha alcanzado: si la probabilidad de transición desde a hacia b es $\mathcal{T}(a \rightarrow b)$,

$$\sum_a \mathcal{N}(a)\mathcal{T}(a \rightarrow b) = \mathcal{N}(b), \quad (2.4)$$

que significa que la probabilidad de llegar al estado b es igual a la probabilidad de encontrar al sistema en ese estado.[31] Esta condición se satisface al imponer la condición más fuerte del balance detallado de las transiciones,[32]

$$\mathcal{N}(a)\mathcal{T}(a \rightarrow b) = \mathcal{N}(b)\mathcal{T}(b \rightarrow a), \quad (2.5)$$

porque sumando sobre los estados a se obtiene la ec.(2.4).

Para construir la matriz de transición $\mathcal{T}(a \rightarrow b)$ se le factoriza en dos términos,

$$\mathcal{T}(a \rightarrow b) = \text{gen}(a \rightarrow b) \times \text{ac}(a \rightarrow b),$$

donde la probabilidad de generar b a partir de a es $\text{gen}(a \rightarrow b)$ y la probabilidad de aceptar tal transición es $\text{ac}(a \rightarrow b)$. Escogiendo $\text{gen}(a \rightarrow b)$ como una matriz simétrica no nula,

$$\text{gen}(a \rightarrow b) = \text{gen}(b \rightarrow a) \neq 0. \quad (2.6)$$

la ec.(2.5) se transforma en

$$\mathcal{N}(a)\text{ac}(a \rightarrow b) = \mathcal{N}(b)\text{ac}(b \rightarrow a),$$

o de manera equivalente en

$$\frac{\text{ac}(a \rightarrow b)}{\text{ac}(b \rightarrow a)} = \frac{\mathcal{N}(b)}{\mathcal{N}(a)} = e^{-\beta\Delta\mathcal{U}_{ab}}, \quad (2.7)$$

con

$$\Delta\mathcal{U}_{ab} = \mathcal{U}(\mathbf{r}_b^N) - \mathcal{U}(\mathbf{r}_a^N).$$

La probabilidad de aceptación dada por

$$ac(a \rightarrow b) = \min(1, e^{-\beta\Delta\mathcal{U}_{ab}}) \quad (2.8)$$

cumple la ec.(2.7) y, a través de la unicidad del estado estacionario, garantiza que los promedios sobre la cadena estocástica tenderán a sus valores sobre el ensemble de manera asintótica conforme aumente el número de configuraciones en la simulación.

El procedimiento usual para aceptar transiciones de acuerdo a la ec.(2.8) es el siguiente. Se calcula la diferencia de energías entre las configuraciones a y b , si $\Delta\mathcal{U}_{ab} \leq 0$ la transición se acepta de inmediato. Por el contrario, cuando $\Delta\mathcal{U}_{ab} > 0$ generamos primero un número aleatorio $Ran[0, 1]$ con una distribución uniforme en el intervalo $[0, 1]$. La probabilidad de que $Ran[0, 1]$ sea menor a $ac(a \rightarrow b)$ es igual a $ac(a \rightarrow b)$, por lo que garantizamos que se cumpla la ec.(2.8) si aceptamos la transición cuando $Ran[0, 1] < \exp[-\beta\Delta\mathcal{U}_{ab}]$ y la rechazamos en otro caso. Es muy importante que el generador de números aleatorios tenga buenas propiedades estadísticas; una introducción práctica al tema ha sido expuesta por Press *et al.*[33]

Falta por establecer cómo se determina la configuración inicial y la manera en que se garantiza la simetría de $gen(a \rightarrow b)$. Para lo primero basta usar una configuración inicial a_0 para la cual $\exp(-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r}_{a_0}^N)) \neq 0$. Para un fluido denso, una posibilidad es tomar a_0 como una latíz cristalina, excepto cuando el estado del fluido a simular es cercano a la coexistencia sólido-líquido; en general es preferible tomar a_0 como la última configuración de una simulación previa en un estado no muy diferente. En cuanto a lo segundo, el procedimiento común es generar configuraciones nuevas seleccionando aleatoriamente a una partícula y dándole desplazamientos aleatorios a sus coordenadas,

$$\begin{aligned} x_b &= x_a + Ran[-\Delta_{\max}, \Delta_{\max}], \\ y_b &= y_a + Ran[-\Delta_{\max}, \Delta_{\max}], \\ z_b &= z_a + Ran[-\Delta_{\max}, \Delta_{\max}]. \end{aligned}$$

Claramente, la transición inversa $b \rightarrow a$ es igualmente probable y así se satisface la ec.(2.6). El parámetro Δ_{\max} afecta la eficiencia del muestreo

y se escoge para maximizar el número de configuraciones estadísticamente descorrelacionadas en la simulación. Una regla empírica establece que un valor razonable de Δ_{\max} lleva a que se acepten entre el 20% y el 50% de las configuraciones generadas, aunque para potenciales duros el óptimo esté más cerca del 20%. [30]

Para calcular el valor promedio de una propiedad configuracional $X(r)$ es conveniente usar la relación

$$\langle X \rangle = \frac{1}{2} N \rho \int dr X(r) g(r), \quad (2.9)$$

donde hemos supuesto la aditividad por pares de X ,

$$X(\mathbf{r}^N) = \sum_{i>j} X(r_{ij})$$

y empleado la definición de la función de distribución radial $g(r)$ en el ensemble canónico, [7]

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_N V^N} \int d\mathbf{r}^{N-2} e^{-\beta u(\mathbf{r}^N)}.$$

En algunas circunstancias, e.g. si el potencial $u(r)$ es discontinuo, es preferible emplear la función de cavidad —también llamada función de correlación de fondo— definida como

$$y(r) = g(r) e^{\beta u(r)}.$$

Aplicando la ec.(2.9) obtenemos para la energía interna $U^E = \langle u \rangle$, y la presión $p^E = - \langle r \frac{\partial u}{\partial r} \rangle / 3V$,

$$\frac{U^E}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 u(r) g(r), \quad (2.10)$$

$$p^E = \frac{2}{3} \pi\rho \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial u}{\partial r} g(r). \quad (2.11)$$

La ec.(2.11) es simplemente la parte configuracional del teorema del virial. Para una descripción que incluya los numerosos detalles técnicos a tomar en cuenta al realizar una simulación por MC o DM se pueden consultar los capítulos 3 y 4 de la ref.[30].

2.1.2 Descripción de las simulaciones

Utilizando el método de Metropolis, realizamos simulaciones Monte Carlo en el ensemble canónico de fluidos ANC con tres valores distintos de la suavidad, $s = 0.5, 0.7, 1.0$. Se simularon 111 estados para $s = 1$, 26 estados para $s = 0.7$ y 5 estados para $s = 0.5$. La caja de simulación donde se aplican condiciones periódicas de frontera fue cúbica y contenía $N = 500$ partículas, su lado L se determinó como $L = \sqrt[3]{N/\rho}$.

En cada estado dado (ρ^*, T^*) , calculamos $g(r)$ para $r \leq r_c = L/2$ estimando la densidad local promedio alrededor de cada partícula mediante histogramas. Se aproximó

$$g(r) = 1 \text{ para } r > r_c$$

y se tomaron las aproximaciones siguientes para la energía interna y la presión:

$$\begin{aligned} \frac{U^E}{N} &= 2\pi\rho \int_0^{r_c} dr r^2 u(r) g(r) + 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 u(r), \\ p^E &= \frac{2}{3}\pi\rho \int_0^{r_c} dr r^3 \frac{\partial u}{\partial r} g(r) + \frac{2}{3}\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} dr r^3 \frac{\partial u}{\partial r}. \end{aligned}$$

Cada simulación incluyó 4×10^7 configuraciones; las primeras 10^7 fueron descartadas para propósitos de equilibración y únicamente las 3×10^7 configuraciones finales fueron usadas para evaluar los promedios.

La referencia se simuló en doce isócoras ($\rho^* = 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1.2$) y ocho temperaturas ($T^* = 0.8, 1.2, 1.5, 2, 3, 5, 10$), a estos estados nos referiremos como la rejilla principal. Para $s = 0.7$ se usaron cinco isócoras ($\rho^* = 0.5, 0.7, 0.8, 1, 1.2$). Sólo una isócora ($\rho^* = 1$) se consideró para $s = 0.5$ puesto que este último sistema no se usó para desarrollar la EDE ANC, sino que se usó como parte de su prueba.

Para cada isócora se inició la simulación a la temperatura $T^* = 10$ a partir de una latíz cúbica centrada en la cara. Las siguientes simulaciones se realizaron a temperaturas sucesivamente menores iniciando cada una de la última configuración de la simulación previa. Según estudios previos, algunos de los estados más fríos en la rejilla principal pudieran estar en la región de dos fases y por tanto no se simularon.[34] Se añadieron 20 estados cercanos a la curva de saturación para mejorar el muestreo en esta parte del diagrama de fases, a éstos los llamaremos estados para-ortobáricos.

Finalmente, separamos el teorema del virial en las contribuciones repulsiva y atractiva a la presión de exceso, es decir

$$p_R^*(\rho^*, T^*; s) = \frac{2}{3} \pi \rho^* \int_0^1 dz z^3 \frac{\partial u_s^*}{\partial z} g(z),$$

$$p_A^*(\rho^*, T^*; s) = \frac{2}{3} \pi \rho^* \int_1^\infty dz z^3 \frac{\partial u_s^*}{\partial z} g(z),$$

con

$$\frac{p^E r_m^2}{\varepsilon} = p_R^* + p_A^*.$$

La desviación r.m.s. de la desviación estándar de p^E para las simulaciones con $s = 1$ fue 0.5% y su máximo 3%. Los resultados de las simulaciones que se usaron para desarrollar la EDE para la familia ANC se pueden consultar via Internet.[35]

2.2 Teoría de perturbaciones

La teoría de perturbaciones (TP) consiste en escribir la solución aproximada a un problema en términos de la solución de otro problema ya resuelto que es, en algún sentido, próximo al original. Siendo una teoría aproximada, las propiedades calculadas por este método frecuentemente carecen de consistencia termodinámica: si una propiedad termodinámica se puede calcular por dos o más medios diferentes, el resultado debe ser el mismo; esto no siempre se cumple en la TP.

La razón del éxito de la TP radica en que la estructura de un líquido simple se determina principalmente por las fuerzas repulsivas, mientras que el efecto principal del potencial atractivo es suministrar un potencial de fondo uniforme en el que las moléculas se mueven. Este concepto de separar las contribuciones repulsiva y atractiva se remonta a van der Waals y es la base para su ecuación de estado.[31] Las TP modernas mantienen este esquema, aunque difieren por la manera en que se divide el potencial y en las aproximaciones realizadas. A continuación revisamos los resultados de dos teorías de perturbaciones aplicadas a la representación de potenciales ANC.

2.2.1 La teoría WCA

Weeks, Chandler y Andersen presentaron un esquema perturbativo para calcular la energía libre reducida

$$\beta a^E = A^E / NkT$$

de un fluido cuyo potencial presenta una región repulsiva y otra atractiva que varían suavemente con r . [36] En la teoría WCA se divide el potencial en sus partes repulsiva $u_R(r)$ y atractiva $u_A(r)$ de acuerdo a la definición siguiente:

$$u_R(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & r \leq r_m, \\ 0 & r > r_m, \end{cases}$$

$$u_A(r) = \begin{cases} -\varepsilon & r \leq r_m, \\ u(r) & r > r_m, \end{cases}$$

y se considera a u_A como una pequeña perturbación a u_R . A continuación aplicaremos esta teoría a los potenciales ANC, es decir, $u(r) = u_s(r)$. La figura 2.1 ejemplifica la división WCA con $u_1(r)$.

La función blip, Δe , es la diferencia de los factores de Boltzmann debidos a u_R y el potencial sin perturbar,

$$\Delta e(r; d, s) \equiv \exp[-\beta u_R(r; s)] - \exp[-\beta u_{hs}(r; d)],$$

aquí se ha escogido al potencial sin perturbar como $u_{hs}(r; d)$, i.e. esferas duras de diámetro d . Al desarrollar la energía libre en términos de Δe se obtiene

$$\beta a_R^E = \beta a_{hs}^E - \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} y_{hs}(r; \eta) \Delta e(r; d, s) + \mathcal{O}(\Delta e^2), \quad (2.12)$$

donde se ha empleado el desarrollo en densidad de la función de cavidad $y_R(r)$,

$$y_R(r) = y_{hs}(r; \eta) + \mathcal{O}(\rho),$$

conservando únicamente el primer término. La función de cavidad de las esferas duras $y_{hs}(r; \eta)$ depende de d a través de la fracción de empaque

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3.$$

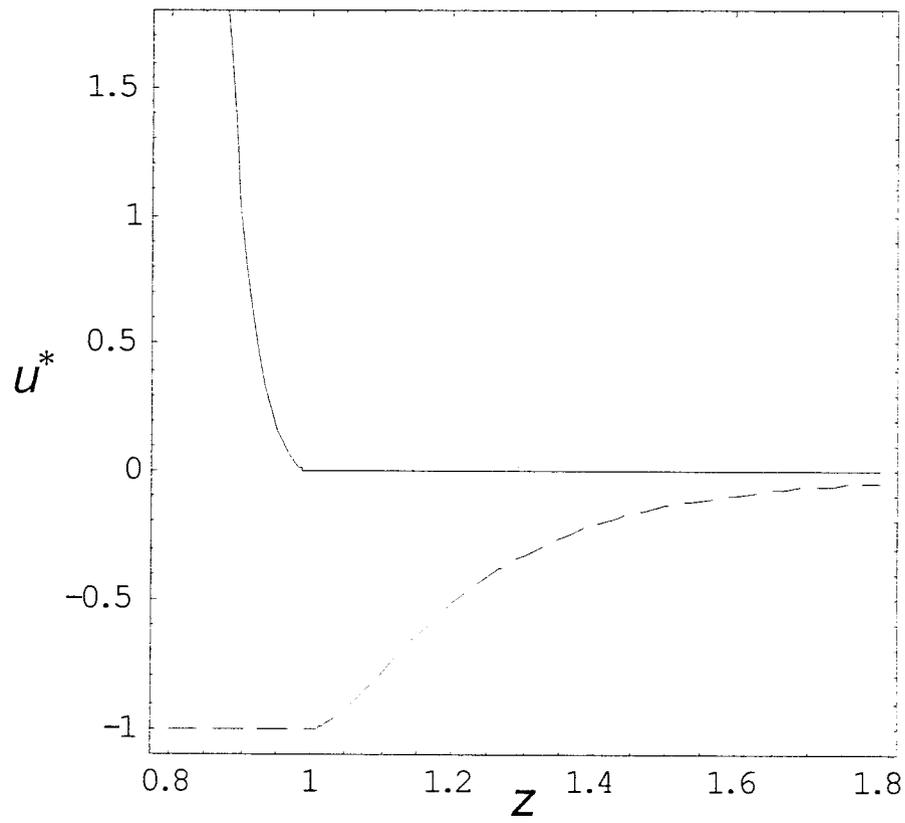


Figura 2.1: División de WCA del potencial $u_1(r)$. La línea sólida corresponde a la parte repulsiva; la línea a trazos, a la parte atractiva.

Para operar fácilmente con $y_{hs}(r; \eta)$ es conveniente contar con una aproximación analítica, por esto utilizamos la parametrización de Grundke-Henderson[7]

$$y_{hs}(r; \eta) = \exp \left(\sum_{n=0}^3 Y_n(\eta) r^n \right)$$

donde los coeficientes $Y_n(\eta)$ se han elegido para reproducir los límites conocidos de $y_{hs}(r, \eta)$ y $\frac{\partial}{\partial r} y_{hs}(r, \eta)$ en $r = 0$ y $r = d$.

Dado que d es arbitrario, una manera de aprovechar este grado de libertad es pedir la anulación del segundo término en la ec.(2.12),

$$\int dr y_{hs}(r; \eta) \Delta e(r; d, s) = 0, \quad (2.13)$$

La solución d_s a la ec.(2.13) será una función de la suavidad y del estado termodinámico. Es conveniente introducir la notación siguiente para el diámetro reducido con r_m ,

$$\sigma_s = \sigma_s(\rho^*, T^*, s) = d_s(\rho, T, s)/r_m.$$

La energía libre del sistema quedará representada ahora por la del sistema de esferas duras, salvo correcciones $\mathcal{O}(\rho^2)$,

$$\beta a_R^E = \beta a_{hs}^E(\eta).$$

Derivando respecto del volumen encontramos la presión,

$$p_R^* = \rho^* T^* z_{hs}^E(\eta) \left(1 + \frac{\partial \ln \sigma_s^3}{\partial \rho^*} \right). \quad (2.14)$$

Para escribir una ecuación analítica a partir de la ec.(2.14) se requiere una ecuación explícita para $z_{hs}^E(\eta)$ y otra para σ_s^3 en función de ρ, T y s . Existen varias ecuaciones empíricas para $z_{hs}^E(\eta)$, una de las más empleadas en la práctica es la ecuación de Carnahan-Starling,

$$z_{CS}^E(\eta) = 4\eta y_{hs}(\sigma; \eta), \quad (2.15)$$

$$y_{hs}(\sigma; \eta) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^2}. \quad (2.16)$$

Para buscar la ecuación para σ_s^3 , observamos que es posible demostrar, a partir de [7]

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} y(\rho) = 1,$$

que el límite de baja densidad del diámetro de WCA es igual al volumen repulsivo de la teoría ANC de gases,

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \sigma_s^3 = b_s^*(T^*).$$

Debido a esto buscamos una relación lineal análoga a la que existe entre b_s^* y b_1^* ,

$$\sigma_s^3 = 1 - s + s\sigma_1^3. \quad (2.17)$$

La figura 2.2 muestra el resultado de calcular numéricamente σ_s^3 y σ_1^3 a partir de la ec.(2.13) y graficarlos al primero como función del segundo, para varios valores de la suavidad $s = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$. Se observa un muy buen acuerdo con la ec.(2.17) para todos los estados considerados ($0 \leq \rho^* \leq 1.2$ y $1 \leq T^* \leq 10$).

Para completar la ecuación buscada para σ_s^3 , buscamos una función que relacionara a σ_1^3 con b_1^* . En general, al aumentar la densidad σ_1^3 se aparta de su valor límite b_1^* para volverse más pequeño, de hecho, el cambio es tan pequeño que queda bien representado por

$$\sigma_1^3 = b_1^* - v\rho^*, \quad (2.18)$$

con $v = 0.007864$. Sustituyendo las ecs.(2.15), (2.16), (2.17) y (2.18) en la ec.(2.14) para p_R^* obtenemos una ecuación de estado analítica. Ésta se simplifica al desarrollar la derivada logarítmica de σ_s^3 en serie de Taylor alrededor de $v = 0$,

$$p_R^* = \rho^* T^* z_{CS}(\eta) \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{sv}{b_s^*} \right)^n (\rho^*)^{n-1} \right).$$

Dado el valor de v , es suficiente truncar la serie conservando términos hasta de orden v^2 ,

$$p_R^* = \rho^* T^* z_{CS}(\eta) \left(1 - \left(\frac{sv}{b_s^*} \right) - \left(\frac{sv}{b_s^*} \right)^2 \rho^* \right).$$

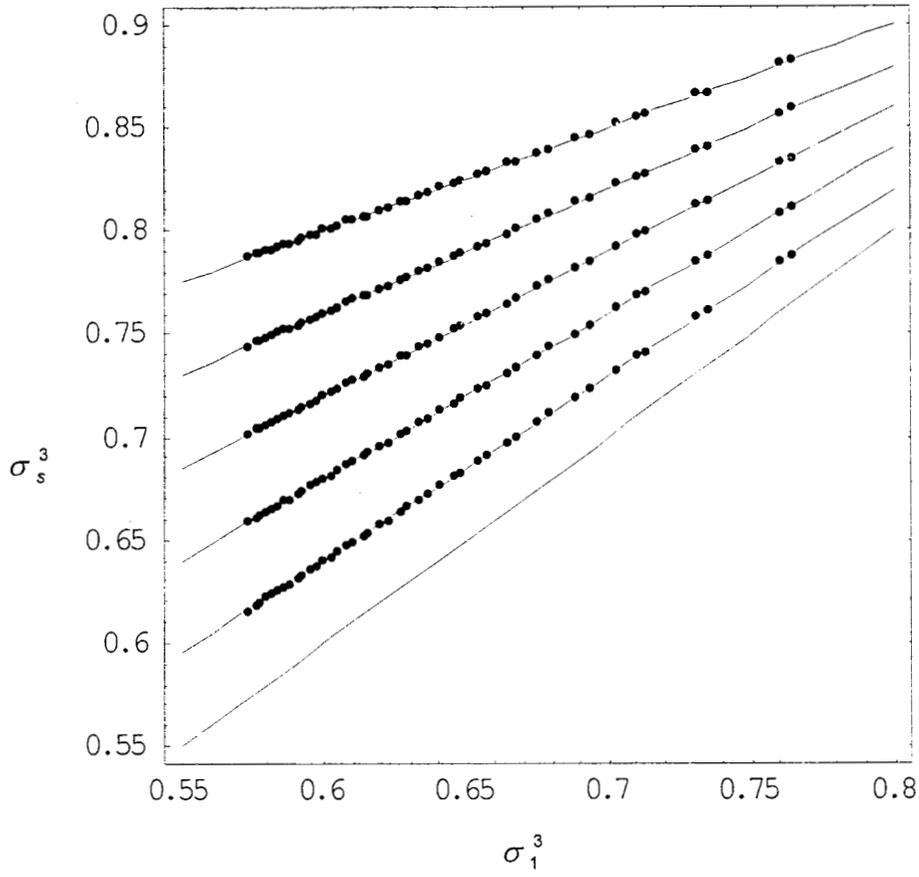


Figura 2.2: La función $\sigma_s^3 = 1 - s + s\sigma_1^3$ comparada con puntos calculados mediante la solución a la ec.(2.13) en la teoría WCA

La teoría de perturbaciones WCA no incorpora explícitamente los efectos de las fuerzas atractivas. Para completar la EDE, esta teoría supone que al perturbar al sistema $u_R(r)$ con el potencial $u_A(r)$ la función de correlación de fondo permanece igual, es decir

$$y(r; [u_s]) = y(r; [u_R]) = y_{hs}(r; \eta).$$

En particular, se puede obtener p_A^* numéricamente a partir del teorema del virial.

En la figura 2.3 comparamos las predicciones de la teoría WCA para p_R^* y p_A^* para $s = 1$ con los resultados Monte Carlo de la sección previa. Las predicciones son muy buenas cuando T^* o ρ^* son grandes, pero tienen mayores desviaciones respecto de las simulaciones a bajas temperaturas o densidades porque en estas condiciones las fuerzas atractivas afectan más la estructura del fluido al “introducir” más partículas en la región del pozo de potencial. En efecto, se observa que las magnitudes de las presiones de la teoría WCA son sistemáticamente menores que las MC cuando la temperatura o la densidad disminuyen.

Este efecto se observa también al comparar la función $g(r)$ predicha por WCA con la MC, como se muestra en la figura 2.4 para $s = 1$, $T^* = 10$ y las densidades $\rho^* = 0.1$ y $\rho^* = 0.4$. La predicción WCA para $g(r)$ se deteriora rápidamente conforme ρ^* disminuye, principalmente por subestimar la altura del primer máximo de $g(r)$. Este efecto es más severo a temperaturas menores.

En resumen, la teoría WCA da una presión total que sólo es suficientemente precisa como para probar la teoría ANC cuando la temperatura y la densidad son altas. A pesar de esto, la teoría nos brinda información cualitativa sobre el efecto de la no conformalidad de los potenciales ANC que se manifiesta de manera sencilla en la dependencia del volumen efectivo de esferas duras σ_s^3 con la suavidad s en la ec.(2.17).

2.2.2 Teoría de Song-Mason

Una variante de la teoría de perturbaciones que incluye explícitamente la contribución atractiva es la teoría de Song-Mason, la cual propone la EDE analítica[37]

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + B(T)\rho + I(\rho, T)\rho,$$

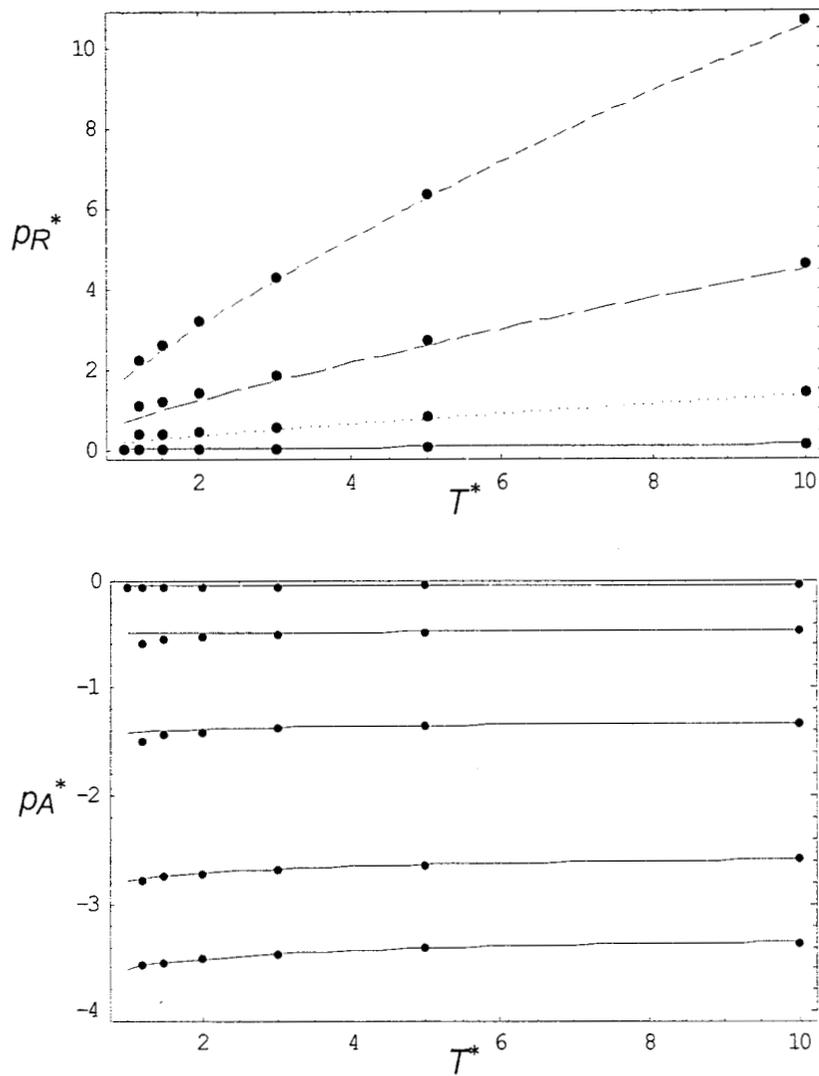


Figura 2.3: Comparación de las presiones WCA y MC para $s = 1$

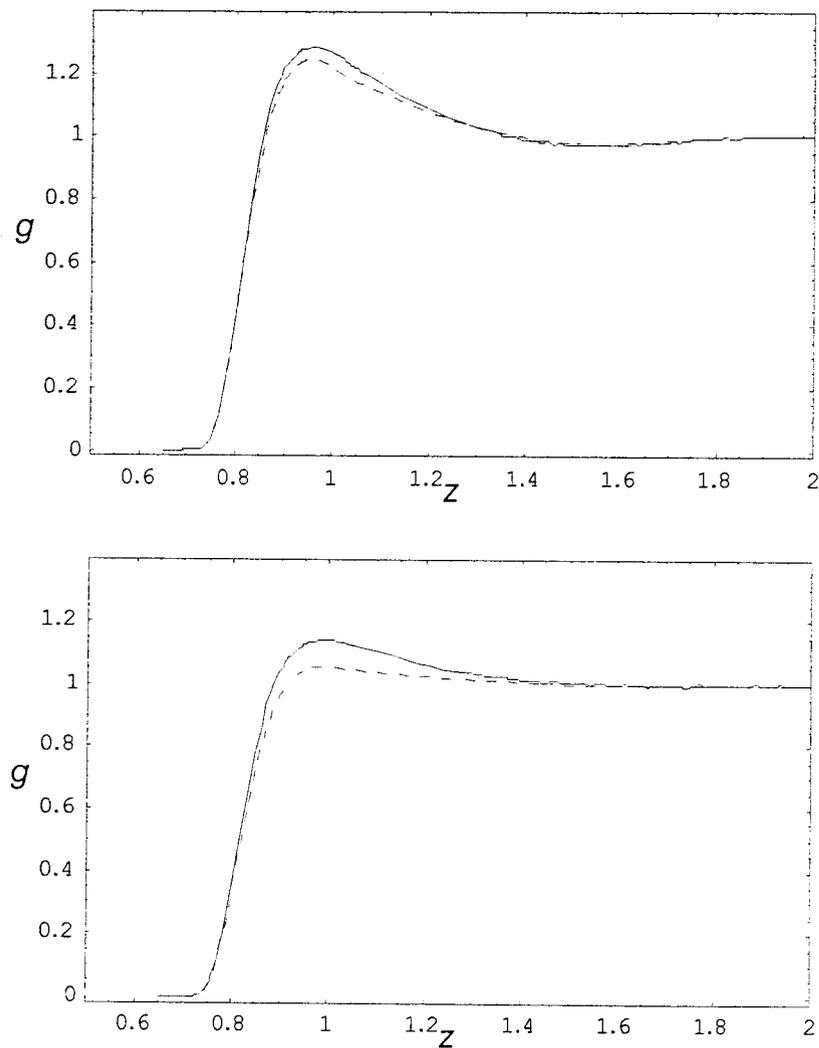


Figura 2.4: Funciones $g(r)$ de WCA (a trazos) comparadas con resultados MC (lineas continuas) para $s = 1, T^* = 10$. En el panel superior, $\rho^* = 0.1$; en el inferior, $\rho^* = 0.4$.

donde $I(\rho, T)$ es la contribución al teorema del virial que no esta incluida en $B(T)$,

$$I(\rho, T) = \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty [y(r) - 1] f'(r) r^3 dr, \quad (2.19)$$

donde

$$f'(r) = \frac{\partial}{\partial r} e^{-\beta u(r)}.$$

Para evaluar $I(\rho, T)$ se introduce de nuevo el potencial no perturbado de WCA $u_R(r)$ y se hace la aproximación

$$I(\rho, T) = \frac{2\pi}{3} \int_0^{r_m} [y_R(r) - 1] f'(r) r^3 dr.$$

A continuación se desarrolla $f'(r)$ a partir de $f'_R(r)$,

$$f'(r) = f'_R(r) (1 + \beta\varepsilon + \dots),$$

truncando el desarrollo a primer orden. Sustituyendo en la ec.(2.19) obtenemos

$$I(\rho, T) = \frac{2\pi}{3} \int_0^{r_m} [y_R(r) - 1] f'_R(r) (1 + \beta\varepsilon) r^3 dr.$$

En este punto, Song y Mason notan que $y_R(r)$ varía linealmente con r cerca de la posición del máximo de $f'_R(r)$, al cual representaremos como r_{\max} . Nuevamente, se emplea un desarrollo de $y_R(r)$ alrededor de un punto r_0 ,

$$y_R(r) = y_R(r_0) + \frac{\partial y_R}{\partial r} (r - r_0).$$

El punto r_0 no se especifica, pero se supone que es cercano a r_{\max} . Las primeras contribuciones a $I(\rho, T)$ son ahora

$$I(\rho, T) = I_0 + I_+ + I_-,$$

donde

$$\begin{aligned} I_0(\rho, T, r_0) &= \frac{2\pi}{3} \int_0^{r_m} f'_R(r) r^3 dr [y_R(r_0) - 1] \\ I_+(\rho, T, r_0) &= \frac{2\pi}{3} \int_0^{r_m} [y_R(r_0) - 1] f'_R(r) r^3 dr \beta\varepsilon \\ I_-(\rho, T, r_0) &= \frac{2\pi}{3} \int_0^{r_m} (r - r_0) f'_R(r) r^3 dr \left[[y_R(r) - 1] \frac{\partial y_R}{\partial r} \right]_{r_0} \end{aligned}$$

Song y Mason aducen que para cualquier elección razonable de r_0 (es decir, para r_0 cercano a r_{\max}) las integrales I_+ e I_- son pequeñas y/o se cancelan entre sí. De esta manera,

$$I(\rho, T) = \alpha(T) [y_R(r_0) - 1],$$

con

$$\alpha(T) = -\frac{2\pi}{3} \int_0^{r_m} (e^{-\beta u_R(r)} - 1) r^2 dr.$$

El parámetro $\alpha(T)$ es simplemente la contribución repulsiva al segundo coeficiente virial, $\alpha(T) = B_R(T)$.

Para representar la función $y_R(r_0)$ Song y Mason introducen un sistema de esferas duras cuya fracción de empaque $\eta = \pi\rho\sigma_{SM}^3/6$ se escoge para que

$$y_R(r_0) = y_{hs}^g(\eta) \equiv y_{hs}(\sigma_{SM}, \eta).$$

Interpolando entre los límites de η para altas y bajas temperaturas, se obtiene la fórmula

$$\eta(\rho, T) = \frac{\rho}{4} \left(\alpha + T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right).$$

Esto completa la EDE de SM,

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + B(T)\rho + \alpha(T)\rho [y_{hs}^g(\eta(\rho, T)) - 1] \quad (2.20)$$

Para potenciales ANC, α es proporcional a b_s^* ,

$$\alpha(T) = \frac{2}{3} \pi r_m^3 b_s^*(T^*),$$

por lo tanto los parámetros de Song-Mason para esta familia de potenciales son funciones lineales de s y los parámetros del potencial de referencia.

La EDE de Song-Mason predice un poco mejor que la teoría WCA la presión total (da un error relativo r.m.s. de 34% sobre la rejilla principal y de 10% cuando se consideran únicamente los estados con $T^* > 1.5$) pero es explícita para la parte atractiva. Esto simplifica el estudio del comportamiento de las constantes críticas con la suavidad y da una imagen cualitativamente correcta de las curvas de coexistencia líquido-vapor de los fluidos ANC. La

Tabla 2.1: Puntos críticos ANC de la EDE Song-Mason

s	ρ_c^*	T_c^*	p_c^*
0.5	0.408	0.744	0.109
0.7	0.382	0.903	0.123
1.0	0.350	1.111	0.139
1.2	0.333	1.235	0.147

ec.(2.20) predice que los potenciales más suaves tendrán valores de p_c^* y T_c^* mayores que aquellos de los más duros, mientras la densidad ρ_c^* será menor, como se aprecia en la tabla 2.1.

En cualquier caso, la descripción de los sistemas ANC mediante la teoría de perturbaciones no es suficientemente precisa para usarla al probar la aplicabilidad de la teoría ANC en fluidos densos. Sin embargo, sí ilustra el efecto general que tiene variar la suavidad s sobre las propiedades termodinámicas de un fluido y, en particular, la forma cerrada de la EDE de Song-Mason puede ser ventajosa para aplicaciones que no demanden mucha precisión.

2.3 Ecuación de estado empírica para fluidos ANC

Para obtener la representación de la presión de los fluidos ANC con la precisión requerida, se desarrolló una ecuación de estado empírica para la familia ANC. La situación es similar, en parte, al caso del fluido de Lennard-Jones, que se ha usado como referencia en muchos estudios y cuya EDE se ha obtenido ajustando datos de simulación. Sin embargo, en este caso no sólo se necesita una EDE para un fluido de referencia, sino una EDE para la familia de potenciales ANC. En esta sección se describe cómo se obtuvo la EDE para la referencia ANC y cómo se emplearon las funciones de distribución radial, obtenidas durante la simulación Monte Carlo, para extender esa ecuación a un continuo de sistemas ANC.

2.3.1 Ecuación de estado para la referencia ANC

La EDE para $s = 1$ se obtuvo seleccionando una forma funcional empírica para $p_1^*(\rho^*, T^*)$ y ajustando sus parámetros por medio de una técnica de mínimos cuadrados sobre los estados para-ortobáricos y de la rejilla principal. Dado que el peso de los estados subcríticos era menor, se espera que la EDE resultante sea más precisa en condiciones supercríticas.

Entre las varias formas funcionales puestas a prueba (Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Benedict-Webb-Rubin) la mejor forma funcional fue la ecuación BWR modificada que se usó para las tablas IUPAC del argón, [38]

$$p_1^*(\rho^*, T^*) = \rho^* T^* \left(1 + \rho^* \sum_{m=1}^5 \frac{k_m}{T^{*m-1}} + \rho^{*2} \left(k_6 + \frac{k_7}{T^*} \right) + \rho^{*3} k_8 + \rho^{*5} \frac{k_{15}}{T^*} \right. \\ \left. + \left(\frac{\rho^*}{T^*} \right)^2 \exp \left[-k_{16} \rho^{*2} \right] \sum_{m=1}^3 \frac{k_{m+8} + \rho^{*2} k_{m+11}}{T^{*m}} \right). \quad (2.21)$$

Es importante notar que los coeficientes k_1 a k_5 determinan el segundo coeficiente virial $B_1^*(T^*)$. Siguiendo el procedimiento de ajuste de Johnson *et al.*, [39] se ajustaron estos cinco coeficientes a datos de $B_1^*(T)$ —calculados con la ec.(1.23) y los volúmenes de colisión del apéndice A— y se mantuvieron fijos durante el ajuste de los demás coeficientes k_m . Los valores finalmente obtenidos se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Parámetros de la EDE para la referencia ANC

m	k_m	m	k_m
1	0.94573	9	-9.50946
2	-1.21988	10	19.47130
3	-4.05036	11	-8.73418
4	1.57206	12	-4.76513
5	-0.37349	13	-1.87642
6	0.63383	14	2.71703
7	0.93327	15	2.20851
8	0.63005	16	0.64007

La EDE para la referencia ANC, ec.(2.21), requiere 16 parámetros mientras que la EDE de Johnson *et al.* para el fluido de Lennard-Jones usa 33

parámetros; esta reducción se debe al hecho de que el peso de los datos simulados en estados subcríticos es menor en nuestro caso. Sobre la precisión de la ec.(2.21) podemos apuntar que representa los datos MC para la presión con un error relativo r.m.s. de 1.3% sobre la rejilla principal y de 3.1% cuando se incluyen los estados para-ortobáricos. Este grado de precisión es un orden de magnitud mejor que el de las teorías perturbativas y es del mismo orden que la precisión de las simulaciones Monte Carlo. Por lo tanto, fue considerado suficiente para probar y aplicar la teoría ANC.

2.3.2 Ecuación de estado para la familia ANC

Para obtener la termodinámica de fluidos ANC con $s \neq 1$, consideramos a la energía libre del fluido como una función de ρ , T y s , es decir, tratamos a s como una propiedad termodinámica del sistema que se puede fijar externamente,[40],[41]

$$dA = -SdT - pdV - Lds.$$

La definición termodinámica de L , la fuerza termodinámica conjugada a s , es

$$L = - \left(\frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T,V}.$$

La mecánica estadística nos permite encontrar la relación

$$L = kT \frac{\partial}{\partial s} \ln Z,$$

y, dado que la función de partición ideal no depende en forma alguna del potencial, L depende únicamente de la función de partición configuracional,

$$L = \frac{kT}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial s},$$

y está dada por

$$L = - \left\langle \frac{\partial u_s}{\partial s} \right\rangle \quad (2.22)$$

La función L tiene dimensiones de energía, definiendo la variable reducida

$$l = \frac{L}{N\varepsilon}$$

podemos escribir la ec.(2.22) como

$$l = -2\pi\rho^* \int_0^\infty dz z^2 \frac{\partial u_s^*(z)}{\partial s} g(z), \quad (2.23)$$

la cual nos permite calcular l a partir de los resultados de simulación para $g(z)$. Finalmente, una relación de Maxwell permite calcular la variación en p^* a medida que la suavidad del potencial varía,

$$\frac{\partial p^*}{\partial s} = -\rho^{*2} \frac{\partial l}{\partial \rho^*}. \quad (2.24)$$

El problema de construir la EDE para la familia ANC se reduce a calcular l mediante la ec.(2.23) para algunos valores de s e integrar el resultado respecto de la densidad de acuerdo a la ec.(2.24).

El cálculo de l sobre una región extensa de ρ^* y T^* requiere un gran número de simulaciones para cada valor de s , por esto se utilizó el método de interpolación de Lagrange: se calculó l en todos los estados simulados para $s = 1$ y $s = 0.7$, los resultados fueron ajustados con un polinomio en ρ^* y $1/T^*$ para construir la interpolación de primer orden

$$l_s(\rho^*, T^*) = \frac{10}{3} [(s - 0.7) l_1(\rho^*, T^*) - (s - 1) l_{0.7}(\rho^*, T^*)].$$

Los detalles de $l_{0.7}$ y l_1 están en el apéndice B.

El procedimiento anterior conduce a la EDE deseada:[42]

$$p^*(\rho^*, T^*, s) = p_1^*(\rho^*, T^*) - \rho^{*2} \frac{\partial}{\partial \rho^*} \left[\frac{l_1 + l_s}{2} \right] (s - 1), \quad (2.25)$$

la cual es una ecuación cuadrática en la suavidad para p_s^* .

2.4 Algunos resultados de la ecuación de estado ANC

Para probar la EDE ANC, ec.(2.25), se calculó la presión p^* en los estados simulados para $s = 0.7$ y $s = 0.5$. (Aquí cabe aclarar que las presiones Monte Carlo para $s = 0.7$ no fueron utilizadas durante el desarrollo de la EDE ANC, únicamente se emplearon las funciones $g(r)$ para evaluar l .) La

figura 2.5 muestra el buen acuerdo entre la EDE ANC y los datos MC, el error relativo r.m.s. es de 3% —del mismo orden que aquél para la EDE de la referencia.

Otra prueba fue el comparar con los datos para $s = 0.5$. Se encontró un error r.m.s. de 5% sobre la isócora simulada $\rho^* = 1$ con $T^* = 1.2, 2, 3, 5$. Dado que muchos fluidos estudiados en la fase gaseosa tienen suavidades en el intervalo $0.5 \leq s \leq 1.2$, esta ecuación de estado puede ser útil para varias aplicaciones.

Se debe conceder que las ecs.(2.21) y (2.25) tienen muchos parámetros y que necesitan mejoras en la región subcrítica. Sin embargo, de acuerdo a la propia teoría ANC, estas ecuaciones se construyen una sola vez pero se aplican a todos los fluidos no conformales.

A pesar de que en esta etapa de la investigación hemos obtenido una ecuación de estado útil sobre todo en condiciones supercríticas, es interesante observar el comportamiento predicho por la ec.(2.25) para el equilibrio líquido-vapor a medida que s varía.

La figura 2.6 compara las curvas de saturación de la ec.(2.25) con aquellas obtenidas por dinámica molecular. [34] Las curvas DM son más planas y tienen una T_c^* más baja que las de la EDE ANC. Esto se debe, en parte, a que las curvas DM fueron extrapoladas hasta el punto crítico usando exponentes críticos universales, mientras los exponentes críticos de la EDE ANC son clásicos. Más aún, las simulaciones DM fueron realizadas con un potencial truncado y corrido,

$$u_{DM}^*(z) = \begin{cases} u_s^*(z) - u_s^*(2.5) & z < 2.5, \\ 0 & z \geq 2.5, \end{cases}$$

para el cual se espera que las simulaciones arrojen un valor de T_c^* menor al valor correspondiente al potencial completo $u_s^*(z)$. [43] Se necesitan nuevas simulaciones con el potencial completo para zanjar este asunto.

Los parámetros críticos calculados con la ec.(2.25) para $s = 0.7, 0.8, 0.9, 1$ tienen una dependencia aproximadamente cuadrática con s ,

$$\begin{aligned} \rho_c^* &= 0.672743 - 0.585472 s + 0.356270 s^2, \\ T_c^* &= 0.828880 - 0.651129 s + 0.983348 s^2, \\ p_c^* &= 0.365987 - 0.646647 s + 0.454104 s^2. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Los valores predichos por estas ecuaciones se comparan con los resultados de dinámica molecular en la tabla 2.3.

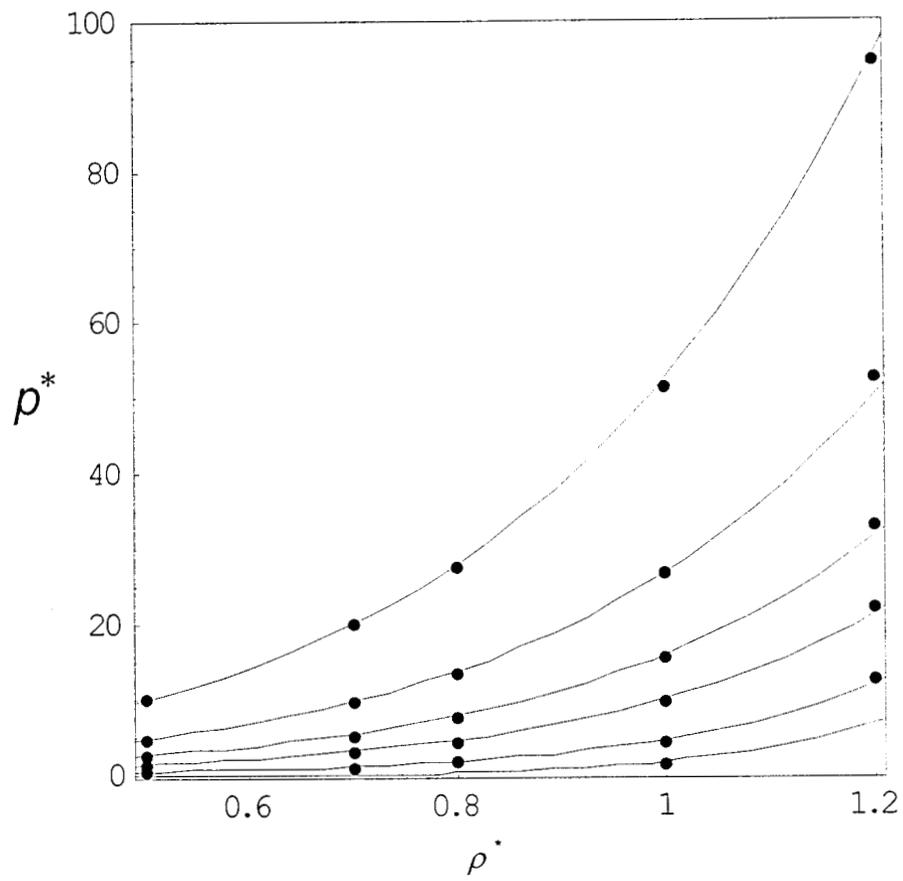


Figura 2.5: Comparación de la presión predicha por la EDE ANC y los resultados Monte Carlo para $s = 0.7$

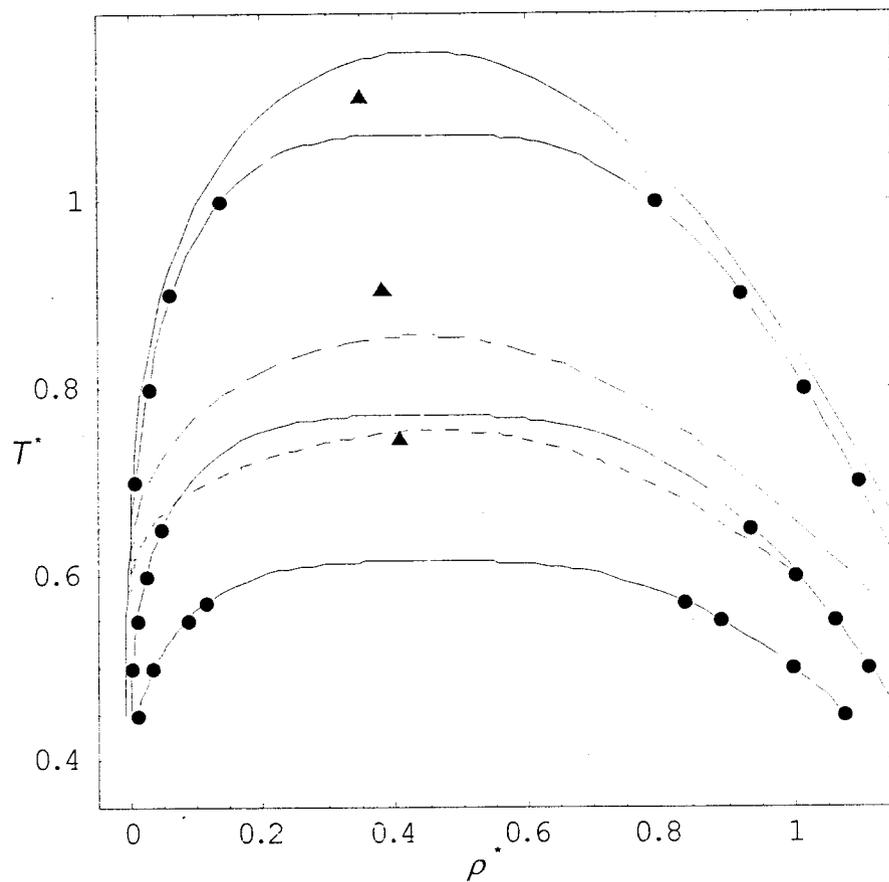


Figura 2.6: Curvas de saturación de los fluidos ANC predichas por la EDE ANC (clave como en la figura 1.1), comparadas con las extrapolaciones de dinámica molecular (líneas enlazando círculos). Los puntos críticos de Song-Mason se muestran como triángulos.

Recientemente se han obtenido resultados de simulación Monte Carlo en el ensemble de Gibbs (GEMC) para el potencial ANC completo.[44] Los primeros resultados para $s = 1$ muestran que la curva de coexistencia predicha por la EDE ANC y la obtenida mediante GEMC coinciden de manera notable, tal como se muestra en la figura 2.7. Nuevos resultados para suavidades $s \neq 1$ están siendo simulados y pronto se podrá realizar una comparación completa.

Tabla 2.3: Puntos críticos de la EDE ANC

s	Método	ρ_c^*	T_c^*	p_c^*
0.5	DM	0.449	0.6141	0.0912
	ec.(2.26)	0.491	0.7492	0.1562
0.7	DM	0.437	0.7767	0.1226
	ec.(2.26)	0.441	0.85493	0.1358
1.0	DM	0.441	1.0719	0.1349
	ec.(2.26)	0.442	1.1611	0.1734

La EDE ANC sobreestima los parámetros críticos, en particular predice que T_c^* disminuye con s pero siempre por arriba de la correlación encontrada a partir de datos experimentales de sustancias reales, como se aprecia en la figura 2.8.[5]

La discrepancia entre ambas curvas puede deberse (aparte de los valores de los exponentes críticos) a la falta de precisión de la ec.(2.25) a temperaturas subcríticas y a que las sustancias reales tienen parámetros efectivos en el punto crítico que no son necesariamente iguales a los del gas diluido. En el capítulo siguiente abordaremos este último tema al probar la aplicabilidad de la teoría ANC usando sistemas modelos que interactúan exclusivamente a través de potenciales binarios.

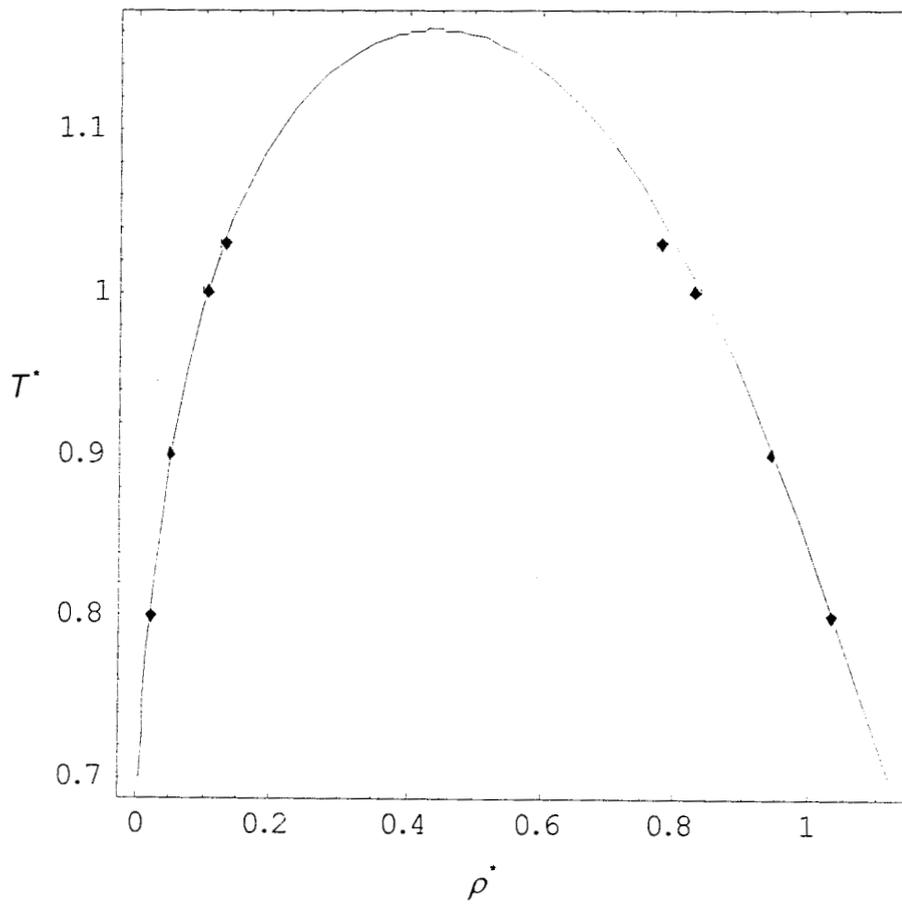


Figura 2.7: Coexistencia líquido vapor del fluido ANC con $s = 1$ calculada con simulaciones en el ensemble de Gibbs. La curva continua es la predicción con la EDE ANC.

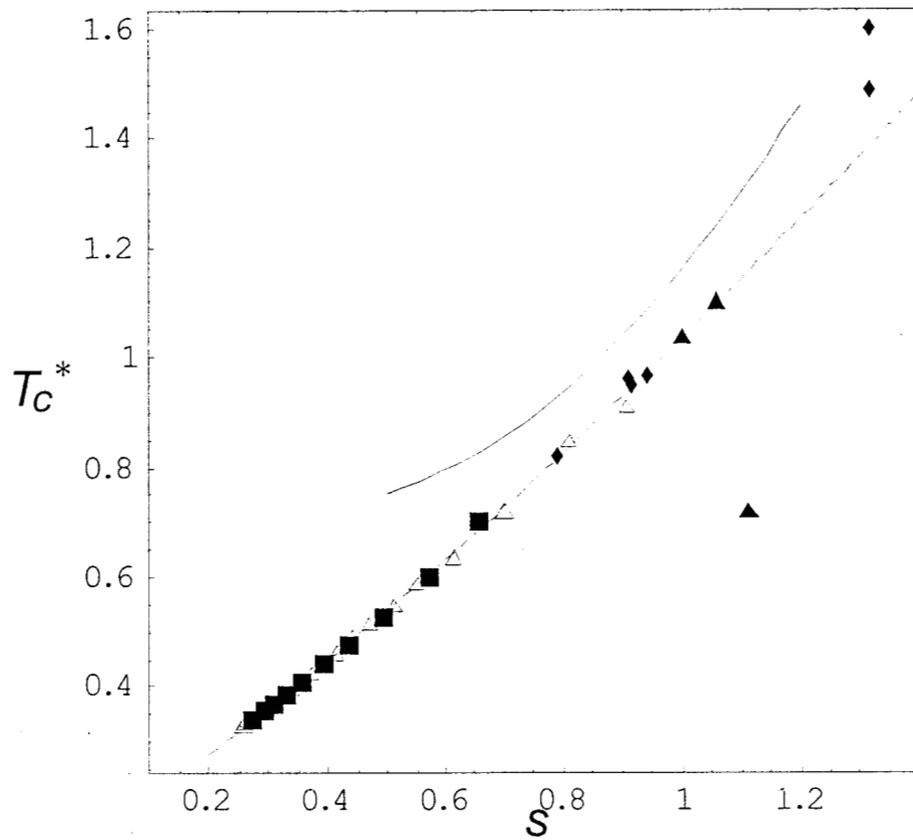


Figura 2.8: Correlación de T_c^* vs s a partir de la EDE ANC (línea continua) y de datos experimentales (línea punteada)

Capítulo 3

Aplicaciones a sistemas modelos

3.1 Potenciales efectivos esféricos a partir de la ecuación de estado

En este capítulo se describe la aplicación de la teoría ANC a fluidos modelos (esféricos y no esféricos) fuera de la región de coexistencia de fases; en estas condiciones la presión de los potenciales efectivos ANC estará bien representada por la EDE ANC. Primero profundizaremos en el modo en que se puede obtener potenciales efectivos esféricos a partir de ecuaciones de estado y luego aplicaremos la teoría ANC para representar la EDE de cuatro fluidos modelos.

Una manera natural de definir potenciales esféricos efectivos es mediante promedios angulares del potencial original no esférico; si $F(u(r, \Omega))$ es una función con inversa F^{-1} , un promedio angular de $u(r, \Omega)$ se define como

$$u(r; [F]) = F^{-1} \langle F(u) \rangle_{\Omega},$$

donde

$$\langle F(u) \rangle_{\Omega} = \frac{\int d\Omega F(u(r, \Omega))}{\int d\Omega}$$

Kohler *et al.* apuntan los méritos de dos modos de realizar el promedio angular,[45] aplicándolos a un potencial de esferocilindro duro de anchura σ

y separación entre hemisferios $L = l^* \sigma$. El primero tipo de promedio es el promedio aritmético sobre las orientaciones,

$$\bar{u}(r) = \langle u \rangle_{\Omega}.$$

Se puede construir una teoría de perturbaciones alrededor de $\bar{u}(r)$ haciendo desarrollos en potencias de un parámetro λ de

$$u(r, \Omega, \lambda) = \bar{u}(r) + \lambda (u(r, \Omega) - \bar{u}(r)),$$

y evaluando para $\lambda = 1$. Sin embargo, esta serie incluye contribuciones infinitas para potenciales duros no esféricos, porque la diferencia $u(r, \Omega) - \bar{u}(r)$ es infinita para la mayoría de las orientaciones a distancias intermedias. Para el esferocilindro duro, esto ocurre cuando

$$\sqrt{1 - \frac{l^{*2}}{2}} < r < 1 + l^*.$$

El segundo tipo de potencial corresponde a un promedio del factor de Boltzmann sobre las orientaciones, a la manera de la teoría RAM (*Random Average Mayer-function*),[46]

$$u_B(r) = -kT \ln \langle \exp(-\beta u(r, \Omega)) \rangle_{\Omega}. \quad (3.1)$$

Incluso para potenciales duros, $u_B(r)$ es un potencial suave que da exactamente el mismo segundo coeficiente virial $B(T)$ que el de $u(r, \Omega)$; el potencial efectivo ANC se parece más a $u_B(r)$ que a $\bar{u}(r)$. Kohler *et al.* encontraron también que $u_B(r)$ produce funciones de distribución $g_B(r)$ aceptables comparadas con los promedios angulares (aritméticos) de $g(r, \Omega)$. La presión obtenida de $u_B(r)$ fue más pequeña que la de simulaciones directas de $u(r, \Omega)$.

Parte del desacuerdo entre las presiones calculadas por Kohler *et al.* puede deberse a que emplearon la ecuación integral de Percus-Yevick para calcular $g_B(r)$ y se sabe que esta ecuación no es exacta.[7] Otra razón para el desacuerdo es que, como se explicó en el Capítulo 1, los parámetros efectivos dependen generalmente de ρ y T porque se calculan a partir de promedios pesados por la función $g(r, \Omega)$. Sólo a bajas densidades, cuando la función de distribución es igual al factor de Boltzmann,

$$g(r, \Omega) = \exp[-\beta u(r, \Omega)],$$

el potencial efectivo para la presión estará calculado correctamente por la ec.(3.1).

En vez de emplear promedios o de resolver la ec.(1.31) para densidades típicas de un líquido, los parámetros efectivos ANC se determinaron para cada sistema de interés resolviendo aproximadamente la ec.(1.30),

$$p_{ef}(\rho, T, [u_s]) = p(\rho, T, [u]),$$

en estados donde se ha evaluado el lado derecho de la ecuación mediante simulaciones. La solución empleada es la solución de mínimos cuadrados definida en la teoría de problemas inversos,[47] esto quiere decir que seleccionamos el potencial efectivo

$$u_{ef}(r) = \varepsilon u_s^*(r/r_m)$$

—cuyos parámetros pueden depender de ρ y T — que minimiza la suma de desviaciones cuadráticas

$$q = \sum_i (p(\rho_i, T_i, [u_{ef}]) - p(\rho_i, T_i, [u]))^2$$

sobre los estados considerados.

Para aquellos sistemas en que los parámetros efectivos dependen de ρ y T , se introdujeron modelos de esta dependencia basados en desarrollos viriales. Para comprender la dependencia con el estado, conviene analizar un caso más simple: la dependencia del diámetro efectivo de esfera dura para potenciales repulsivos. Este problema se ha abordado reconociendo que los parámetros efectivos, al ser funciones del estado, son variables termodinámicas que dependen de la propiedad macroscópica que reproducen.[26] Para encontrar relaciones explícitas entre los diversos diámetros efectivos, se parte de la definición del diámetro d_p que reproduce la presión,

$$\rho kT Z^E(\rho, T) = \rho kT Z_{hs}^E \left(\frac{\pi}{6} \rho d_p^3 \right), \quad (3.2)$$

y de la definición de d_A que reproduce la energía libre,

$$\beta a^E(\rho, T) = \beta a_{hs}^E \left(\frac{\pi}{6} \rho d_A^3 \right). \quad (3.3)$$

La ec.(3.3) difiere de la relación análoga para la teoría WCA en que ésta última es una relación aproximada mientras la primera es exacta. Derivándola,

obtenemos

$$Z^E(\rho, T) = Z_{hs}^E \left(\frac{\pi}{6} \rho d_A^3 \right) \left(1 + \frac{1}{d_A^3} \frac{\partial d_A^3}{\partial \rho} \right). \quad (3.4)$$

Igualando las ecs.(3.2) y (3.4) se encuentra una ecuación diferencial no lineal para d_A en función de d_p ,

$$Z_{hs}^E \left(\frac{\pi}{6} \rho d_A^3 \right) \left(1 + \frac{1}{d_A^3} \frac{\partial d_A^3}{\partial \rho} \right) = Z_{hs}^E \left(\frac{\pi}{6} \rho d_p^3 \right). \quad (3.5)$$

Esta ecuación, pese a ser exacta, es demasiado complicada para determinar d_A a partir de d_p . Por eso se ha propuesto emplear desarrollos viriales de los parámetros efectivos y remplazar la ec.(3.5) por otras más manejables, aunque sean aproximadas.[26] Los coeficientes de los desarrollos viriales para los parámetros que reproducen la presión pueden identificarse como promedios sobre colisiones moleculares.[48],[49]

Introduciendo los desarrollos viriales

$$d_p(\rho, T) = \sum_{n=0}^{\infty} d_p^{(n)} \rho^n,$$

$$d_A(\rho, T) = \sum_{n=0}^{\infty} d_A^{(n)} \rho^n,$$

se pueden sustituir en los argumentos de Z_{hs}^E en la ec.(3.5) y desarrollar ambos lados de la ecuación en potencias de ρ ; así se pueden encontrar relaciones entre los coeficientes $d_A^{(n)}$ y $d_p^{(n)}$. Más importante, al repetir la técnica sustituyendo el desarrollo virial de $Z^E(\rho, T)$ en la ec.(3.2) se determinarán los coeficientes $d_p^{(n)}$ a partir de los coeficientes viriales del sistema original.[49]

Uno de los resultados obtenidos mediante este procedimiento es la relación

$$d_A^{(0)} = d_p^{(0)},$$

es decir, que los límites de baja densidad de d_A y d_p son iguales. Otro resultado importante es que el diámetro efectivo $d_p(\rho, T)$ de un potencial duro no esférico se comporta de la misma manera que el de un potencial suave esférico incluso cuando el fluido es denso. La suavidad efectiva de las moléculas duras aumenta con la elongación molecular l^* del mismo modo que en el gas.[17] En otras palabras,

$$d_p^{(1)} < 0$$

y

$$\frac{\partial}{\partial l^*} |d_p^{(1)}| > 0$$

El coeficiente $d_p^{(2)}$ disminuye y cambia de signo al incrementar la elongación l^* .

A partir de estos resultados, se propone modelar la dependencia de los parámetros efectivos ANC mediante series viriales del tipo

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} &= \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^{(n)} \rho^n, \\ \frac{r_m}{\sigma_o} &= \sum_{n=0}^{\infty} r_m^{(n)} \rho^n, \\ s &= \sum_{n=0}^{\infty} s^{(n)} \rho^n, \end{aligned}$$

donde ε_o y σ_o son los parámetros de escala del potencial que se quiere representar, y los coeficientes $\varepsilon^{(n)}$, $r_m^{(n)}$ y $s^{(n)}$ pueden depender de T . Lo más conveniente es truncar estas series y limitar el número de coeficientes a determinar mediante la solución de mínimos cuadrados a

$$p_{ef}(\rho, T, [u_s]) = p(\rho, T, [u]).$$

Para probar la teoría, seleccionamos cuatro modelos de potencial binario. El primer sistema estudiado es el prototipo de las interacciones esféricas, el potencial de Lennard-Jones;[39] luego se estudian potenciales no esféricos de complejidad creciente, estos son: moléculas lineales de Kihara, los cuales tienen una profundidad ε_{\min} constante y un nódulo duro esferocilíndrico; [50] diatómicas de Lennard-Jones 2-centros, cuya profundidad $\varepsilon_{\min}(\Omega)$ depende de la orientación y sus nódulo duro es homonuclear;[51] finalmente las diatómicas heteronucleares formadas de pozos cuadrados fusionados.[52]

3.2 El fluido de Lennard-Jones

El potencial clásico de Lennard-Jones se define como

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.6)$$

Al ser esférico, la no conformalidad del potencial LJ con respecto a la referencia ANC se debe por completo a la forma del perfil de potencial.

Como una primera aproximación, se supuso que los parámetros efectivos eran independientes del estado e iguales a sus valores límite a baja densidad. A partir de la teoría ANC para $B(T)$ se obtienen los siguientes valores

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_{LJ}, \\ r_m &= 2^{1/6}\sigma, \\ s &= 1.1263.\end{aligned}$$

En la figura 3.1 se compara la presión calculada con la EDE ANC para el potencial efectivo con los resultados de simulación de Johnson *et al.* [39] El acuerdo entre ambas presiones es bueno a temperaturas altas para todas las densidades consideradas (con un error r.m.s. de 5% para todos los estados con $T^* = kT/\varepsilon_{LJ} > 1.2$). No es sorprendente que la falta de precisión de la ecuación de estado ANC a temperaturas subcríticas haga que la predicción para $T^* = 0.8$ sea bastante mala.

Para ver otros efectos de la suavidad s , calculamos el coeficiente térmico de la compresibilidad isotérmica, β_T , a partir de la EDE ANC y de la interpolación de los datos de Johnson *et al.* La figura 3.2 muestra un buen acuerdo entre ambos resultados, nuevamente para una temperatura supercrítica. En la misma figura se observa que

$$\beta_T([u_1]) > \beta_T([u_{LJ}])$$

para todo el recorrido de la densidad. Esto se debe a que

$$\beta_T = \kappa_T^{-1},$$

donde κ_T es la compresibilidad isotérmica, y a que la mayor suavidad del potencial de Lennard-Jones implica una compresibilidad isotérmica mayor que la de la referencia ANC.

Queda claro que el potencial efectivo ANC, con parámetros efectivos constantes iguales a los parámetros obtenidos en el gas diluido, representa bien la ecuación de estado del potencial de Lennard-Jones incluso a densidades altas. Cabe esperar un grado de precisión semejante para las predicciones de la teoría ANC en fluidos densos con otras interacciones binarias: si se emplea la ecuación de estado ANC del capítulo 2, para obtener tal precisión hay que limitarse a condiciones supercríticas y al intervalo $0.5 < s < 1.2$.

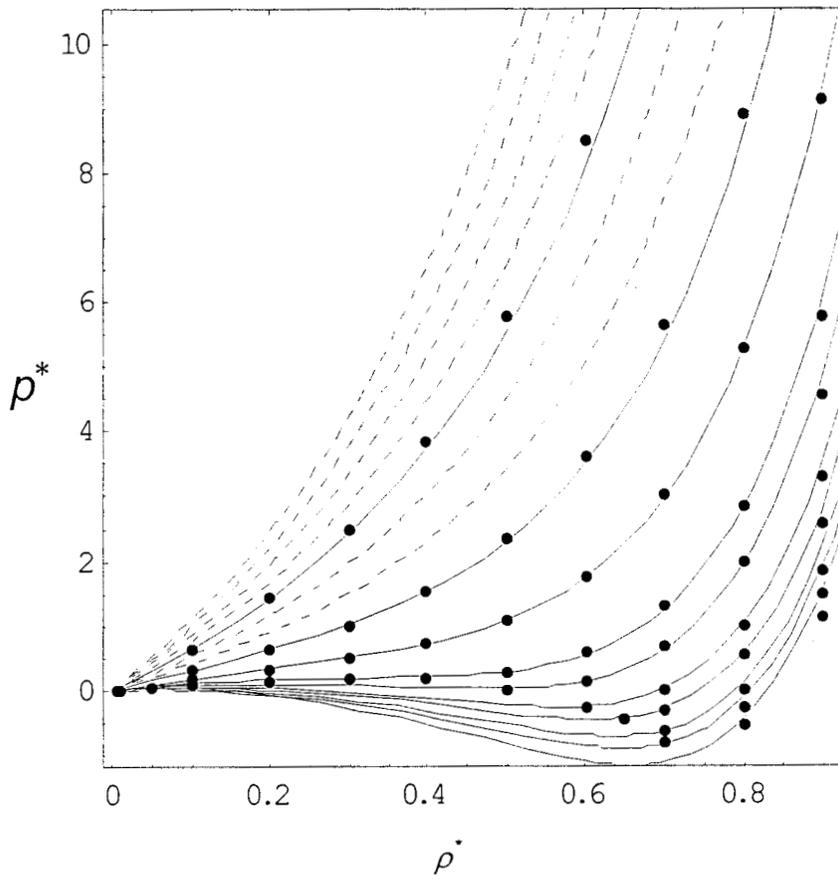


Figura 3.1: Isothermas ANC de la presión para el fluido de LJ, comparadas con datos MC de Johnson *et al.* Las isothermas a trazos corresponden a temperaturas no simuladas.

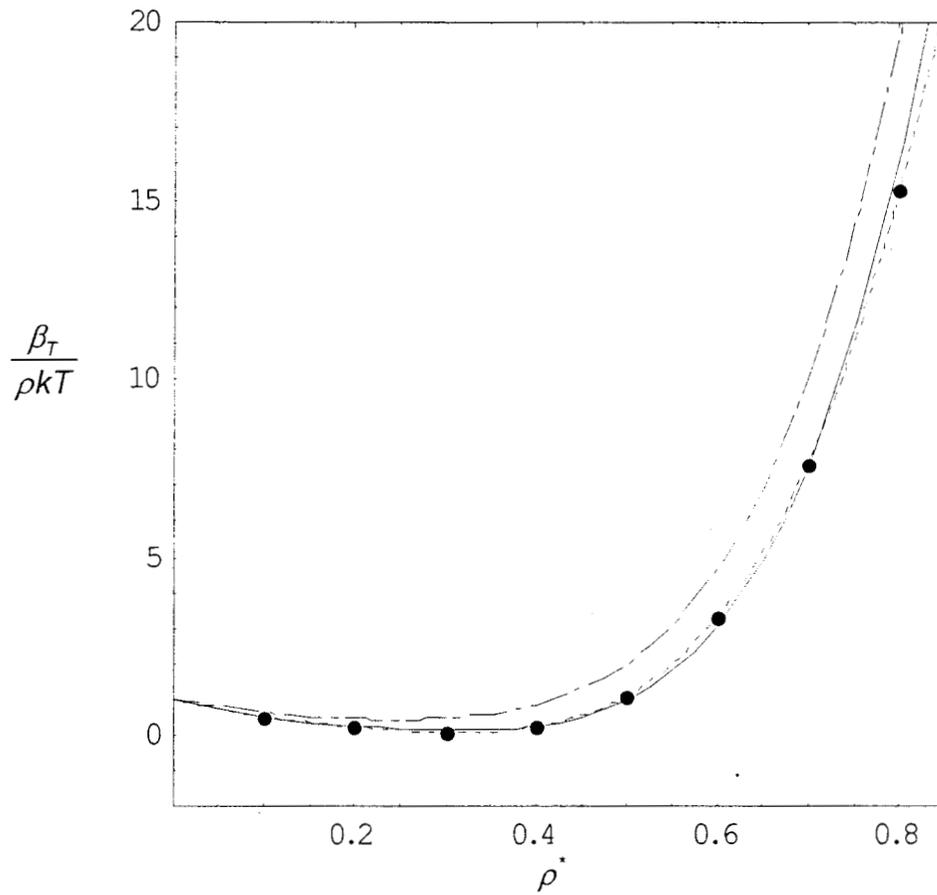


Figura 3.2: $\beta_T/\rho kT$ según la teoría ANC para el fluido de LJ comparado con una interpolación de los datos MC de Johnson *et al.* La línea a trazos largos y cortos corresponde a $s = 1$.

3.3 Esferocilindros de Kihara

Este es un potencial modelo para moléculas no esféricas pues incorpora un nódulo duro con forma de esferocilindro. El ancho del cilindro es σ y su altura es D . La elongación de la molécula se define como

$$l^* = \frac{D}{\sigma}.$$

La forma funcional del potencial es

$$u_{Ksc}(r, \Omega) = 4\varepsilon_{Ksc} \left(\left(\frac{\sigma}{R(r, \Omega)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R(r, \Omega)} \right)^6 \right),$$

donde es la distancia más corta entre los nódulos duros. Para esta prueba de la teoría, seleccionamos el sistema con $l^* = 1$ que ha sido estudiado con simulaciones y teoría de perturbaciones por Vega y Lago.[50]

Dado que la profundidad ε_{\min} del potencial es independiente de las orientaciones, es razonable tomar

$$\varepsilon = \varepsilon_{Ksc}$$

como la profundidad efectiva. La suavidad se aproximó por su valor límite de baja densidad,

$$s = s^{(0)}.$$

Se emplearon los resultados de Ramos *et al.*, quienes estudiaron el gas de esferocilindros de Kihara con una teoría ANC de dos suavidades: s_R para la parte repulsiva y s_A para la parte atractiva.[17] Adoptando el espíritu de la teoría de perturbaciones, aproximamos $s^{(0)}$ por el valor de la suavidad repulsiva, es decir, tomamos

$$s = s_R = 0.7944.$$

Para representar el diámetro efectivo, se propone una serie virial a segundo orden en $\rho\sigma^3$,

$$\frac{r_m}{\sigma} = r_m^{(0)} + r_m^{(1)}\rho\sigma^3 + r_m^{(2)}(\rho\sigma^3)^2.$$

El límite de baja densidad de r_m se tomó igual al diámetro efectivo para el segundo coeficiente virial obtenido por Ramos *et al.*,

$$r_m^{(0)} = 1.5961.$$

Dado que el potencial no es esférico, esperamos que el diámetro efectivo disminuya con la densidad, porque los esferocilindros tienden a alinearse y las colisiones entre ellos serán en promedio más cercanas.[26] Con esto en mente, los coeficientes $r_m^{(1)}$ y $r_m^{(2)}$ se determinaron mediante la solución de mínimos cuadrados de la ec.(1.30). El resultado fue

$$\begin{aligned} r_m^{(1)} &= -0.561, \\ r_m^{(2)} &= 0.76, \end{aligned}$$

lo cual hace que r_m sea una función de ρ monótonamente decreciente en el intervalo simulado, conforme a lo que se había previsto.

La figura 3.3 compara los resultados de simulación Monte Carlo de Vega y Lago y su “teoría de perturbaciones mejorada” con los de la teoría ANC. El acuerdo es bueno salvo para la isoterma $T^* = 0.7$. En la misma figura se muestran isothermas predichas por la teoría ANC a temperaturas distintas de las simuladas.

3.4 Lennard-Jones de dos centros

El potencial de Lennard-Jones de dos centros es un modelo para moléculas diatómicas con dos centros de interacción localizados en el centro de cada átomo. La energía entre dos partículas se obtiene de la suma de potenciales esféricos de Lennard-Jones de las distancias entre los sitios de interacción inter-sitios. Si $\mathbf{r}_{i\mu}$ es la posición del sitio μ de la partícula i , el potencial entre las partículas 1 y 2 es

$$u_{LJ2c}(1, 2) = \sum_{\mu=1}^1 \sum_{\nu=1}^2 u_{LJ}(|\mathbf{r}_{1\mu} - \mathbf{r}_{2\nu}|),$$

donde $u_{LJ}(r)$ está dado por la ec.(3.6). Si la distancia ente los dos sitios de interacción de una molécula es D , la elongación molecular es

$$l^* = \frac{D}{\sigma}.$$

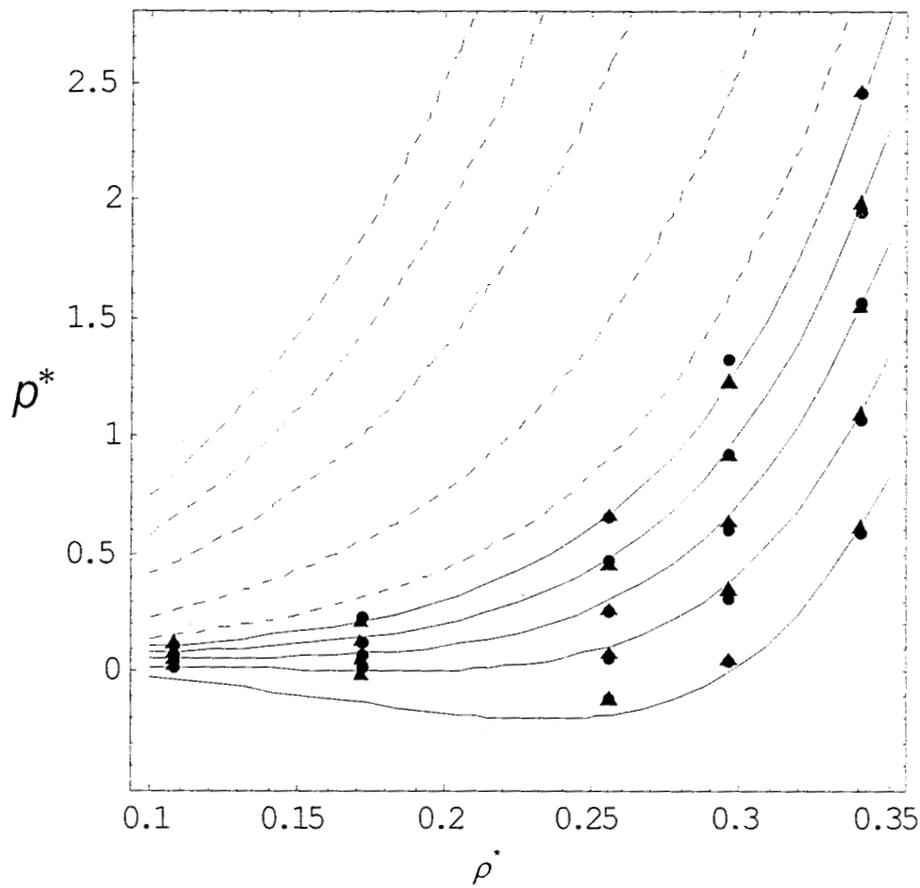


Figura 3.3: Isothermas ANC de la presión para los esferocilindros de Kihara con $l^* = 1$, comparadas con datos de simulación de Vega y Lago (puntos) y de su teoría de perturbaciones (triángulos).

Para probar de nuevo la teoría ANC, se escogió el sistema con $l^* = 0.793$, simulado por Lombardero *et al.*[51] Los valores límite de baja densidad para los parámetros efectivos se obtuvieron de la inversión de datos de $B(T)$ realizada por Ramos *et al.*[17] Tomando como parámetros de escala a ε_{LJ} y σ , los primeros coeficientes viriales de ε , r_m y s son

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(0)} &= 2.32409, \\ r_m^{(0)} &= 1.36542, \\ s^{(0)} &= 0.7960.\end{aligned}$$

Como para los esferocilindros de Kihara, es de esperarse que las moléculas se orienten con sus ejes mayores paralelos a medida que ρ crece, llevando a una disminución de r_m pero, además, la orientación de las moléculas reducirá las oportunidades de que los dos sitios de una molécula queden simultáneamente dentro del pozo atractivo de los dos sitios de otra molécula; por tanto, también se espera que ε disminuya con ρ .

Manteniendo la suavidad constante, se usó el modelo siguiente para los parámetros efectivos:

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{LJ}} &= \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)}\rho\sigma^3, \\ \frac{r_m}{\sigma} &= r_m^{(0)} + r_m^{(1)}\rho\sigma^3, \\ s &= s^{(0)}.\end{aligned}$$

De la solución de mínimos cuadrados a la ec.(1.30) se obtuvo

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(1)} &= -0.631, \\ r_m^{(1)} &= -0.0260,\end{aligned}$$

lo cual indica que tanto ε como r_m se reducen al aumentar la densidad, tal como se esperaba.

La figura 3.4 compara los resultados para la presión de la teoría ANC con las simulaciones de Lombardero *et al.* El acuerdo es bueno para las tres isothermas simuladas ($kT/\varepsilon_{LJ} = 1.5, 1.8, 2.5$). En la misma figura se ilustra la predicción ANC de otras isothermas no simuladas.

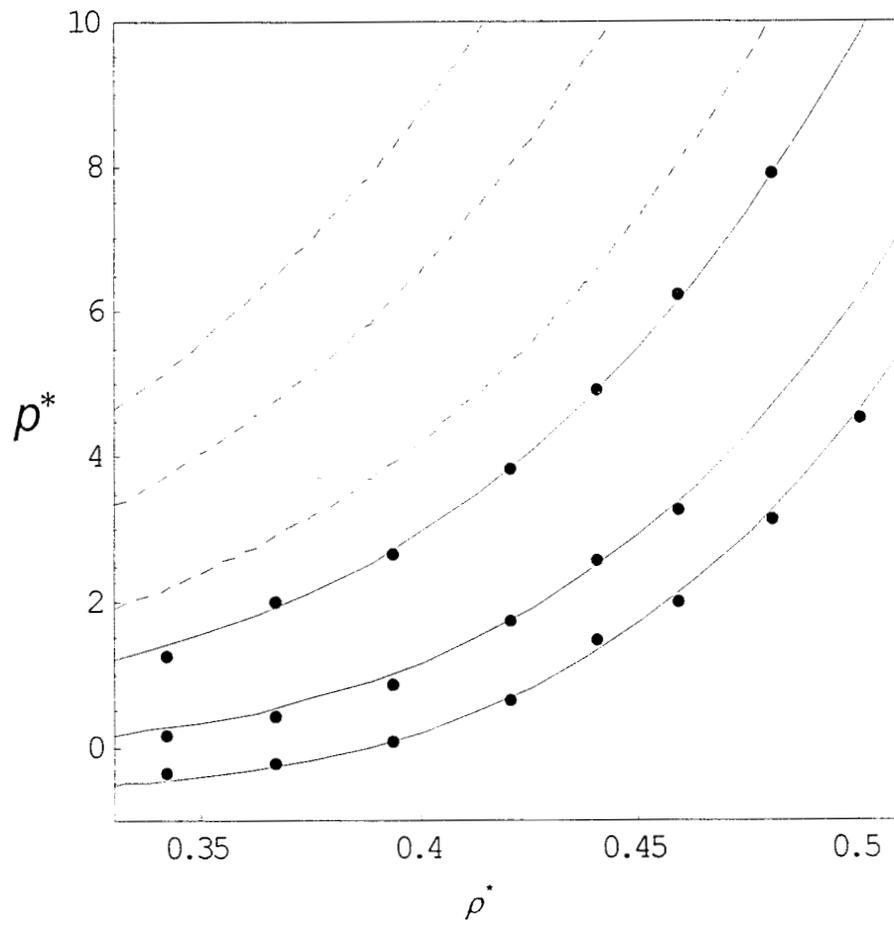


Figura 3.4: Isothermas ANC de la presión para el fluido LJ de dos centros con $l^* = 0.793$. Los puntos corresponden a las simulaciones de Lombardero *et al.*

3.5 Pozos cuadrados enlazados

Finalmente, se consideró un modelo de diatómicas heteronucleares con potencial discontinuo: los pozos cuadrados enlazados (*Bonded Square Wells*). Este potencial también es de tipo interacción sitio-sitio,

$$u_{bsw}(1, 2) = \sum_{\mu=1}^2 \sum_{\nu=1}^2 u_{\mu\nu}(|\mathbf{r}_{1\mu} - \mathbf{r}_{2\nu}|),$$

donde los potenciales $u_{\mu\nu}(r)$ son potenciales de pozo cuadrado,

$$u_{\mu\nu}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{\mu\nu}, \\ -\varepsilon_{\mu\nu} & \sigma_{\mu\nu} \leq r < \lambda_{\mu\nu}\sigma_{\mu\nu}, \\ 0 & \lambda_{\mu\nu}\sigma_{\mu\nu} \leq r. \end{cases}$$

Al definir el potencial se impone que los nódulos duros de cada diatómica sean tangentes, luego, el potencial queda determinado por tres matrices simétricas cuyos elementos son $\varepsilon_{\mu\nu}$, $\sigma_{\mu\nu}$ y $\lambda_{\mu\nu}$.

El sistema seleccionado para probar la teoría fue el sistema I de McCabe *et al.*[52] Este es un sistema heteronuclear con parámetros

$$\begin{aligned} \varepsilon_{22} &= \varepsilon_{12} = \varepsilon_{11}, \\ \sigma_{22} &= \sigma_{11}/2, \quad \sigma_{12} = 3\sigma_{11}/4, \\ \lambda_{22} &= \lambda_{12} = \lambda_{11} = 3/2. \end{aligned}$$

Los límites de baja densidad de los parámetros efectivos pueden calcularse invirtiendo $B(T)$, el cual a su vez se puede calcular de la ecuación de estado SAFT-VR (*Statistical Associating Fluid Theory- Variable Range*) propuesta por Gil-Villegas *et al.*[53] Sin embargo, los límites así obtenidos no fueron útiles para evaluar el potencial efectivo mediante la inversión de las presiones simuladas, con la excepción de la suavidad $s^{(0)} = 0.906$. Esto puede deberse a que la ecuación SAFT-VR no es exacta y tampoco lo es su segundo coeficiente virial. Por lo anterior, en el procedimiento de optimización de la solución de mínimos cuadrados no se fijaron los límites de densidad cero de ε ni r_m .

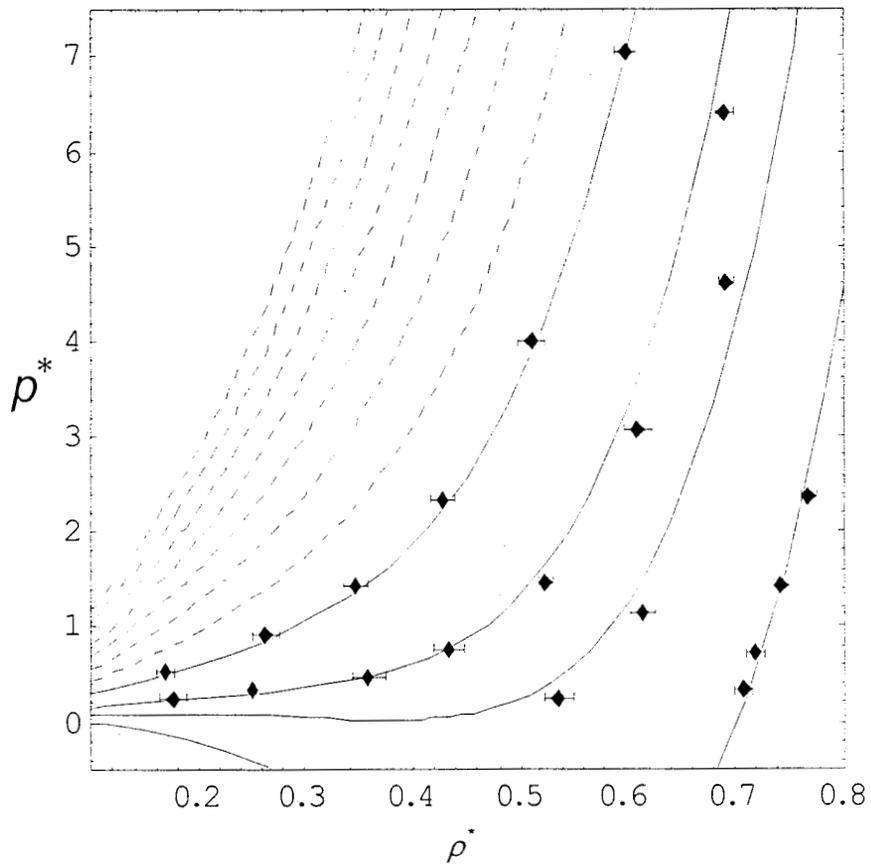


Figura 3.5: Isothermas ANC de la presión para los pozos cuadrados enlazados comparados con datos MC de McCabe *et al.*

El modelo final empleado fue

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{11}} &= \varepsilon^{(0)}, \\ \frac{r_m}{\sigma_{11}} &= r_m^{(0)}(T), \\ s &= s^{(0)},\end{aligned}$$

donde

$$r_m^{(0)}(T) = r_m^{(0,0)} + r_m^{(0,1)} \frac{\varepsilon_{11}}{kT}.$$

Los coeficientes que se obtuvieron como resultado de la inversión de los datos de simulación fueron

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(0)} &= 1.577, \\ r_m^{(0,0)} &= 1.2208, \\ r_m^{(0,1)} &= -0.0487.\end{aligned}$$

La figura 3.5 compara los resultados ANC con las simulaciones Monte Carlo de McCabe *et al.* El acuerdo es bueno para tres isotermas mientras que es menos satisfactorio para la temperatura más baja, $kT/\varepsilon_{11} = 1.5$. Es interesante notar que r_m se incrementa con la temperatura pero que su dependencia con la densidad no es aparente.

3.6 Análisis de los resultados

Se presentaron ecuaciones de estado cerradas para fluidos densos con potenciales modelos que aproximan bien los resultados de simulación. Estas ecuaciones permiten predecir la presión en estados supercríticos en los que no se han realizado simulaciones.

A la vez, se mostró que la familia ANC de potenciales no conformales es útil para representar las interacciones efectivas de fluidos densos que interactúan con potenciales binarios, inclusive si estos no son esféricos. Para el sistema de Lennard-Jones esférico, se encontró un potencial efectivo independiente del estado cuyos parámetros son iguales en el fluido denso y en el gas. Para los sistemas no esféricos, la dependencia con el estado del potencial

efectivo se refleja en una ligera pero importante dependencia de los parámetros de escala ε y r_m con la densidad o la temperatura, sin embargo, parece ser suficiente aproximar la suavidad efectiva por su límite de baja densidad.

La similaridad entre los potenciales ANC y los sistemas realistas es lo que simplifica grandemente la dependencia con el estado de los parámetros efectivos cuando se compara con aquella obtenida cuando se emplean pozos cuadrados de alcance variable para representar el potencial efectivo.[25]

Estos resultados dan una base para la aplicación de la teoría ANC a fluidos densos reales, pero antes es necesario incluir en la teoría a las fuerzas de tres y más cuerpos. En el siguiente capítulo se aborda la inclusión del potencial ternario de Axilrod-Teller en la descripción ANC del argón.

Capítulo 4

El potencial ternario y la representación ANC

4.1 El potencial ternario

Se acepta generalmente que las propiedades físicas de los fluidos están determinadas principalmente por las interacciones por pares de moléculas. Sin embargo, la energía potencial de N moléculas, $U(\mathbf{r}^N)$, contiene términos adicionales:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i>j} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i>j>k} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$

Los términos u_n de cada suma se refieren a todos los grupos con n partículas distintas que se pueden formar a partir de N moléculas. A la energía u_n (como función de las posiciones de n moléculas) se le conoce como “potencial de n -cuerpos”.

Se conoce poco sobre los potenciales u_n para $n > 2$, en especial sobre los términos de corto alcance, y el que mejor se conoce es el potencial ternario u_3 . Barker *et al.* calcularon la contribución de u_3 a la energía potencial, el resultado típico fue de un 5%–10%. [54] La influencia de esta contribución sobre las propiedades termodinámicas es difícil de estimar, tanto por que depende del potencial binario que se emplea durante el cálculo (Barker *et al.* emplearon su potencial semiempírico BFW) cuanto por las dudas sobre la importancia de los diversos términos del potencial u_3 .

El término ternario más estudiado es el de Axilrod-Teller (AT), descrito brevemente en el capítulo 1. Este potencial es el primer término de las

fuerzas de dispersión ternarias, es decir, es análogo al término C_6/r^6 en el potencial binario. Corresponde a la energía de tres dipolos inducidos, por lo que también se conoce como potencial de triple dipolo (DDD),

$$u_{DDD}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) = \frac{C_9}{r_{ij}^3 r_{jk}^3 r_{ki}^3} (1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k),$$

donde las partículas i, j y k forman el triángulo con lados r_{ij} , r_{jk} y r_{ki} y ángulos internos θ_i, θ_j y θ_k . El coeficiente C_9 se puede obtener a partir de C_6 y de la polarización α , [9]

$$C_9 = -\frac{3}{4} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right) C_6.$$

Para el argón, a partir de los valores empíricos ($C_6 = -6.48 \times 10^{-78} \text{J m}^6$, $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = 1.63 \times 10^{-30} \text{m}^3$) se encuentra que $C_9 = 7.92 \times 10^{-108} \text{J m}^9$. Tomando en cuenta la incertidumbre de C_6 y α , la incertidumbre de C_9 es 4%, aproximadamente. [12]

Las interacciones ternarias siguientes, por orden de complejidad creciente, son las fuerzas de dispersión entre dipolos (D) y cuadrupolos (Q): DDQ, DQQ, QQQ. El potencial u_{DDD4} es el siguiente término al potencial AT en el desarrollo de la energía de tres dipolos inducidos. La forma de estas interacciones se muestra en la tabla 4.1. Estas interacciones son cada vez más complicadas, sin embargo varios estudios indican que tomar la fuerza ternaria de Axilrod-Teller como la única contribución de muchos cuerpos a las fuerzas de dispersión es una buena aproximación.

En este sentido, Barker y Henderson evaluaron las contribuciones al tercer coeficiente virial, $C(T)$, debidas a las fuerzas DDD, DDQ, DQQ, QQQ y DDD4. [31] El resultado mostró que el potencial AT corrige la mayor parte de la discrepancia entre experimento y teoría, con los otros términos haciendo contribuciones más pequeñas y que tienden a cancelarse entre sí. Por su parte, Marcelli y Sadus estudiaron el equilibrio líquido vapor del argón mediante simulaciones en el ensemble de Gibbs, incluyendo los cinco términos ya señalados. [55] Sus resultados confirman que, incluso a densidades típicas de líquidos, el potencial de AT da la contribución ternaria más importante. La suma $u_{DDQ} + u_{DQQ} + u_{QQQ}$ contribuye aproximadamente con el 30% del término DDD, mientras el término DDD4 contribuye con el signo opuesto

Tabla 4.1: Interacciones ternarias entre dipolos (D) y cuadrupolos (Q)

$$\begin{aligned}
 u_{DDQ}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) &= \frac{3}{16} \frac{C_{DDQ}}{r_{ij}^3 r_{jk}^4 r_{ki}^4} (9 \cos \theta_k - 25 \cos 3\theta_k) \\
 &\quad + 6 \cos(\theta_i - \theta_j) (3 + 5 \cos 2\theta_k) \\
 u_{DQQ}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) &= \frac{15}{64} \frac{C_{DQQ}}{r_{ij}^5 r_{jk}^4 r_{ki}^4} (3 (\cos \theta_i + 5 \cos 3\theta_i) \\
 &\quad + 20 \cos(\theta_i - \theta_j) (1 - 3 \cos 2\theta_i) \\
 &\quad + 70 \cos 2(\theta_j - \theta_k) \cos \theta_i), \\
 u_{QQQ}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) &= \frac{15}{128} \frac{C_{QQQ}}{r_{ij}^5 r_{jk}^5 r_{ki}^5} (-27 + 220 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k \\
 &\quad + 490 \cos 2\theta_i \cos 2\theta_j \cos 2\theta_k \\
 &\quad + 175 (\cos 2(\theta_i - \theta_j) + \cos 2(\theta_j - \theta_k) \cos 2(\theta_k - \theta_i))), \\
 u_{DDD}(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) &= \frac{45}{64} C_{DDD} \left(\frac{1 + \cos^2 \theta_i}{r_{ik}^6 r_{ij}^6} + \frac{1 + \cos^2 \theta_j}{r_{ij}^6 r_{jk}^6} + \frac{1 + \cos^2 \theta_k}{r_{ik}^6 r_{jk}^6} \right)
 \end{aligned}$$

un 25%. Bomont et al. compararon sus resultados de ecuaciones integrales (HMSA) y de dinámica molecular para el argón incluyendo las fuerzas de tres cuerpos.[56] Determinaron que las contribuciones de u_{DQQ} y u_{QQQ} es muy pequeña comparada con las de u_{DDD} y u_{DDQ} , y que la contribución media de DDQ es de un 10% de la de DDD, ambas positivas.

Lo anterior muestra que tomar $u_3 = u_{DDD}$ es una buena aproximación al potencial ternario, con ella calcularemos el efecto del potencial ternario sobre la ecuación de estado en el marco de la teoría ANC. En este capítulo nos concentraremos en el argón, por ser un fluido simple y el más estudiado.

4.2 Análisis del tercer coeficiente virial del argón

En la ecuación virial

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots$$

el coeficiente de ρ^2 es el tercer coeficiente virial. Las dimensiones de $C(T)$ son las del cuadrado de un volumen, L^6 , y sus unidades SI son m^6 . El tercer coeficiente virial puede calcularse a partir de las fuerzas intermoleculares entre tres partículas por medio de cuadraturas; como hay una contribución a la energía exclusivamente por pares y otra que contiene a u_3 conviene hacer

la separación[57]

$$C(T) = C(2, T) + C(3, T), \quad (4.1)$$

donde

$$C(2, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} f_{12} f_{23} f_{31} \quad (4.2)$$

es la contribución binaria y

$$C(3, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{r}_{13} f_{123} e_{12} e_{23} e_{31} \quad (4.3)$$

es la contribución ternaria. En estas ecuaciones e_{ij} representa el factor de Boltzmann

$$e_{ij} = e^{-\beta u_2(r_{ij})},$$

mientras f_{ij} y f_{123} son funciones de Mayer de 2 y tres cuerpos,

$$\begin{aligned} f_{ij} &= e^{-\beta u_2(r_{ij})} - 1, \\ f_{123} &= e^{-\beta u_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})} - 1. \end{aligned}$$

De acuerdo a la teoría ANC, el potencial binario del argón puede representarse como

$$u_2(r) = \varepsilon u_s^*(r/r_m),$$

donde los parámetros moleculares se pueden obtener de la inversión de $B(T)$, [18]

$$\begin{aligned} \varepsilon/k &= 145.906 \text{ K}, \\ r_m &= 0.368504 \text{ nm}, \\ s &= 0.9993. \end{aligned}$$

Para el potencial ternario hacemos la aproximación $u_3 = u_{DDD}$, es decir, lo aproximamos mediante el potencial de Axilrod-Teller

$$u_3(r_{12}, r_{23}, r_{31}) = \frac{C_9}{r_{12}^3 r_{23}^3 r_{31}^3} (1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3).$$

Para evaluar las integrales en las ecs.(4.2) y (4.3) es conveniente reducir las distancias con r_m y las energías con ε , el coeficiente de acoplamiento reducido se define como

$$C_9^* = \frac{C_9^*}{\varepsilon r_m^9},$$

al sustituir los valores de los parámetros del argón se obtiene $C_9^* = 0.0314$. El error estimado en ε y r_m es de 2%, y como la incertidumbre de C_9 es aproximadamente 4%, la incertidumbre de C_9^* es aproximadamente $\Delta C_9^* = 0.0075$.

Para evaluar $C(2, T)$ es recomendable emplear métodos de la transformada de Fourier,[58] si se define la función $\gamma(2, r_{12})$ como la convolución de f_{23} con f_{31} ,

$$\gamma(2, r_{12}) = \int \mathbf{r}_{31} f(r_{31}) f(|\mathbf{r}_{13} - \mathbf{r}_{12}|), \quad (4.4)$$

podemos evaluar a $C(2, T)$ como

$$C(2, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} \gamma(2, r_{12}).$$

Introduciendo la transformada de Fourier (en tres dimensiones) de $f(r)$,

$$\hat{f}(k) = \frac{i}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dr r f(r) e^{2\pi i kr},$$

aplicando el teorema de convolución se prueba que

$$\hat{\gamma}(2, k) = \left(\hat{f}(k) \right)^2.$$

Aunque se podría calcular la transformada inversa de $\hat{\gamma}(2, k)$, para obtener $\gamma(2, r_{12})$ y sustituirla en la ec.(4.4), es más conveniente aplicar el teorema de Parseval. Éste afirma que si $x(\mathbf{r})$ y $y(\mathbf{r})$ son funciones complejas y \bar{x} es el complejo conjugado de x , entonces la integral del producto $(\bar{x}y)$ da el mismo resultado si se evalúa en el espacio de Fourier o en el de las posiciones.

$$\int d\mathbf{r} \bar{x}(\mathbf{r}) y(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} \bar{x}(\mathbf{k}) y(\mathbf{k}).$$

Por lo tanto,

$$C(2, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{k} \left(\widehat{f}(k) \right)^3. \quad (4.5)$$

Si se emplea la transformada rápida de Fourier,[33] la ec.(4.5) permite calcular eficientemente a $C(2, T)$ a partir del potencial binario.

El cálculo de $C(3, T)$ es más complicado porque aún si se define la integral

$$\gamma(3, r_{12}) = \int r_{31} f_{123} e_{23} e_{31}, \quad (4.6)$$

en analogía con el caso anterior, y en consecuencia

$$C(3, T) = -\frac{1}{3} \int dr_{12} e_{12} \gamma(3, r_{12}), \quad (4.7)$$

no se puede usar el método previo porque $\gamma(3, r_{12})$ no es una convolución. Es más conveniente reescribir la ec.(4.6) en la siguiente forma, válida para moléculas esféricas,

$$\gamma(3, r_{12}) = 2\pi \int_0^\infty dr_{23} r_{23} \int_{|r_{12}-r_{31}|}^{r_{12}+r_{31}} dr_{31} r_{31} f_{123} e_{23} e_{31}.$$

Sustituyendo en la ec.(4.7), la integración completa para obtener $C(3, T)$ es[57]

$$C(3, T) = -\frac{8\pi^2}{3} \int_0^\infty dr_{12} r_{12} e_{12} \int_0^\infty dr_{23} r_{23} e_{23} \int_{|r_{12}-r_{31}|}^{r_{12}+r_{31}} dr_{31} r_{31} e_{31} f_{123}. \quad (4.8)$$

La ventaja de esta forma es que permite establecer límites sencillos para los intervalos de integración numérica,[58] puesto que e_{ij} decae rápidamente a medida que $r_{ij} \rightarrow 0$ y a que la función $f_{123} \rightarrow 0$ rápidamente cuando una partícula se separa de las otras dos. La evaluación numérica de $C(3, T)$ es un orden de magnitud más lenta que la de $C(2, T)$, el tiempo requerido es mayor a temperaturas bajas porque las funciones f_{123} y e_{ij} son más simples a temperaturas altas ($T^* > 2$, aproximadamente).

Para comparar los resultados de las integraciones con los resultados experimentales hay que tomar en cuenta que en los experimentos se reportan

Tabla 4.2: Contribuciones a $\overline{C}(T)$ de Ar usando potenciales ANC y AT

T/K	$\overline{C}(2, T)/\text{cm}^6\text{mol}^{-2}$	$\overline{C}(3, T)/\text{cm}^6\text{mol}^{-2}$	$\overline{C}(T)/\text{cm}^6\text{mol}^{-2}$
113.15	-283.897	1573.38	1289.48
118.15	211.252	1372.89	1584.14
123.15	623.592	1211.14	1834.73
128.15	874.713	1078.75	1953.46
133.15	1034.81	968.978	2003.79
138.15	1155.19	876.918	2032.10
143.15	1222.43	798.901	2021.33
148.15	1260.1	732.167	1992.26
150.65	1273.51	702.348	1975.85
153.15	1281.58	674.599	1956.18
163.15	1278.31	580.742	1859.05
173.15	1247.74	507.923	1755.66
188.15	1180.7	425.550	1606.25
203.15	1109.83	364.848	1474.68
223.15	1024.72	305.520	1330.24
248.15	939.689	253.171	1192.86
273.15	876.276	215.786	1092.06
298.15	829.614	187.888	1017.50
323.15	795.299	166.343	961.642
348.15	769.943	149.236	919.179
373.15	751.079	135.346	886.425
398.15	736.936	123.852	860.788
423.15	726.242	114.193	840.434
573.16	697.414	78.1886	775.603
673.16	690.631	64.8886	755.519
773.15	686.034	55.6105	741.644
923.15	679.704	45.9710	725.675
1073.15	672.860	39.3180	712.178
1223.15	665.397	34.4469	699.844

los coeficientes viriales molares. En el caso de $C(T)$, la cantidad medida experimentalmente es

$$\bar{C}(T) = N_A^2 C(T).$$

Análogamente se definen $\bar{C}(2, T)$ y $\bar{C}(3, T)$.

Los resultados ANC para $\bar{C}(2, T)$, $\bar{C}(3, T)$ y el tercer coeficiente virial total $\bar{C}(T)$ se muestran en la tabla 4.2. La figura 4.1 muestra gráficamente estos resultados y los compara con los datos experimentales más recientes publicados por el grupo de Wagner.[59] Se observa que $\bar{C}(2, T)$ es aproximadamente la mitad del coeficiente virial total y que la inclusión de la contribución ternaria acerca la predicción ANC a los valores experimentales.

Para comparar el desempeño del potencial ANC con el de otros potenciales propuestos para el argón, se muestran en la figura 4.2 los resultados que se obtienen con dos juegos de potenciales u_2 y u_3 :

a) el potencial binario de Aziz[60] y el potencial ternario *ab initio* SAPT (*Symmetry-adapted Perturbation Theory*), empleados por Mas *et al.*[61] El potencial de Aziz es un potencial semiempírico muy preciso, mientras el potencial SAPT incluye los términos de dispersión y de intercambio calculados con mecánica cuántica.

b) el potencial binario de Ewing-Trusler (ET) y el potencial AT, empleados por Estrada-Alexanders y Trusler.[62] El potencial de Ewing-Trusler es un potencial de Aziz modificado para ajustar los datos experimentales de la velocidad del sonido en el argón.

Para mostrar el efecto de la incertidumbre ΔC_9^* sobre el resultado ANC, también se incluyen en la figura 4.2 los coeficientes viriales $\bar{C}(T)$ que corresponden a $C_9^* + \Delta C_9^*$ y $C_9^* - \Delta C_9^*$.

En primer lugar se observa que, teniendo en cuenta la incertidumbre de C_9^* , la predicción ANC y los datos experimentales son compatibles. En segundo lugar, el resultado del potencial Aziz+SAPT es virtualmente idéntico al ANC+AT que corresponde al valor medio de C_9^* . De los tres potenciales comparados, el potencial Ewing-Trusler+AT da el mejor acuerdo con los datos experimentales, aunque predice un máximo demasiado pequeño. Las temperaturas del máximo de $\bar{C}(T)$ de los tres juegos de potenciales (ANC+AT, Aziz+SAPT, ET+AT) coinciden dentro de un intervalo de 2K, desde 136.4K para ET+AT hasta 138.2K para ANC+AT.

Aún existe controversia sobre los valores experimental más confiables para $\bar{C}(T)$ e incluso hay desacuerdos sobre la manera más recomendable para

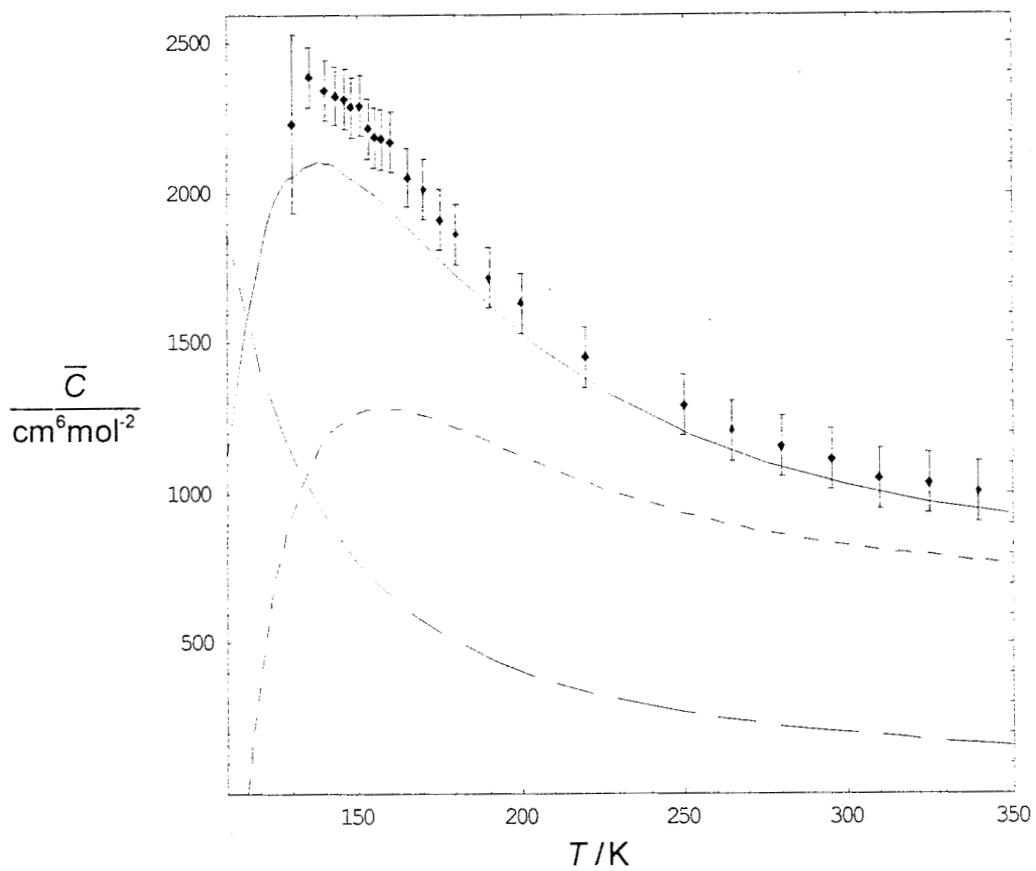


Figura 4.1: El coeficiente $\bar{C}(T)$ del potencial ANC comparado (línea continua) con los datos experimentales del argón. La línea a trazos cortos es la contribución binaria $\bar{C}(2, T)$ y la de trazos cortos y largos es $\bar{C}(3, T)$

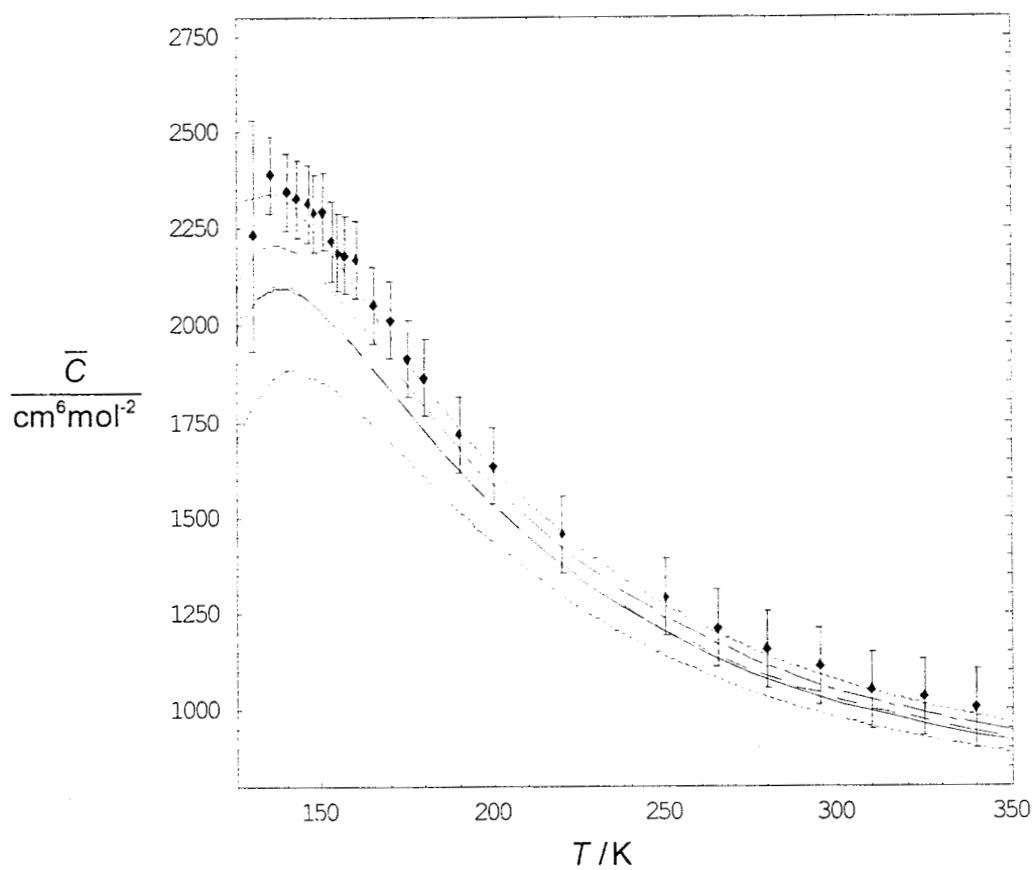


Figura 4.2: Comparación de $\bar{C}(T)$ de Ar para diversos potenciales: línea continua, Aziz+SAPT; a trazos cortos y largos, ET+AT; a trazos, ANC; líneas punteadas, ANC con $C_9^* \pm \Delta C_9^*$.

extraer el tercer coeficiente virial de los datos PVT . [61] Por esta razón y por la incertidumbre asociada con C_3^* mantendremos los valores de los parámetros ANC sin buscar mejorar el ajuste con los datos experimentales. En cambio, proseguiremos la exploración del potencial efectivo necesario para incluir al potencial de Axilrod-Teller dentro de la teoría ANC.

4.3 El potencial efectivo de Attard-Reatto-Tau

Desde hace varias décadas se ha procurado estimar los efectos de u_3 a través de la introducción de un potencial binario efectivo. Los trabajos pioneros de Rushbrooke y Silbert [63] y de Rowlinson, [64] basados en las teorías de ecuaciones integrales de la época, establecieron que la contribución de orden $O(\rho)$ del potencial u_3 sobre las propiedades termodinámicas se puede obtener al definir el término

$$\langle \beta u_3 \rangle^{(1)} = -\rho \int d\mathbf{r}_{31} f_{123} e_{23} e_{31}, \quad (4.9)$$

y el potencial efectivo

$$\langle u \rangle^{(1)} = u_2(r) + kT \langle \beta u_3 \rangle^{(1)}.$$

Más recientemente, Reatto y Tau [65] e independientemente Attard, [22] han propuesto una generalización a la ec. (4.9) que permite considerar densidades características de los líquidos. En la formulación de Attard, se parte de la ecuación de Ornstein-Zernike,

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_{31} c(r_{13}) h(r_{31}).$$

En esta ecuación, $h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$ es la función de correlación total y $c(r_{12})$ es la función de correlación directa. La función de correlación total se puede escribir en términos de la exponencial de $w(r_{12})$, el potencial de la fuerza promedio,

$$h(r_{12}) = 1 + \exp[-\beta w(r_{12})].$$

A su vez, $\beta w(r_{12})$ se puede escribir como

$$\beta w(r_{12}) = \beta u(r_{12}) - S(r_{12}) - B(r_{12}), \quad (4.10)$$

donde $S(r_{12}) = h(r_{12}) - c(r_{12})$ es la suma sobre diagramas serie y $B(r_{12})$ es la suma sobre diagramas puente. Ante la carencia de una expresión exacta para la función $B(r_{12})$ se tiene que introducir alguna aproximación; las teorías de ecuaciones integrales PY, HNC, RHNC y HMSA representan aproximaciones sobre $B(r_{12})$ con mayor o menor éxito.

Al introducir el potencial ternario, a la ec.(4.10) se le deben añadir nuevos términos en serie y de puente. La aproximación de Attard consiste en despreciar la suma sobre los nuevos términos de puente y conservar sólo aquellos diagramas serie que involucran una integración sobre una sola raíz, es decir, aquellos diagramas que son proporcionales a ρ . [22] De esta manera, los diagramas despreciados son por lo menos de orden $O(\rho^2)$ y la presión estará calculada exactamente hasta $O(\rho^2)$. Esto significa que se obtiene exactamente el tercer coeficiente virial, $C(T)$. El resultado final de la aproximación de Attard es el término que se debe añadir a la ec.(4.10),

$$\langle \beta u_3 \rangle = -\rho \int dr_{13} f_{123} g_{23} g_{13}. \quad (4.11)$$

Si se desarrolla $\langle \beta u_3 \rangle$ hasta primer orden en ρ , se recupera el resultado de Rushbrooke, Silbert y Rowlinson. El potencial efectivo total es

$$\langle u \rangle = u_2(r_{12}) + kT \langle \beta u_3 \rangle. \quad (4.12)$$

El potencial $\langle u \rangle$ de Attard-Reatto-Tau (ART) ha sido empleado en varios estudios sobre sustancias nobles. Fue empleado por Attard dentro de la teoría HNC para evaluar la presión, la energía interna y la función $g(r)$ del argón tanto en estados subcríticos como supercríticos. [22] Recientemente, van der Hoef y Madden compararon los resultados de Attard con sus propias simulaciones de dinámica molecular, encontrando a la aproximación excelente. [21] Por su parte, Anta *et al.* emplearon el potencial ART para calcular el equilibrio líquido-vapor del argón mediante la teoría RHNC, comparándolo con resultados de la simulaciones en el ensemble de Gibbs y de teoría de perturbaciones de Barker *et al.* [66], [23], [54] La conclusión de sus estudios es que el potencial $\langle u \rangle$ es una herramienta muy precisa para calcular las propiedades del fluido con interacciones ternarias. Como ejemplos finales, Bomont, Jakse y Bretonnet aplicaron el potencial ART junto con la teoría HMSA al kriptón, [67] encontrando un buen acuerdo entre sus resultados para el factor de estructura $S(k)$ y los resultados experimentales de Formisano *et al.* [68]

mientras que Bomont, Bretonnet y van der Hoef compararon resultados de la ecuación HMSA y de dinámica molecular para estados supercríticos del argón, nuevamente, el acuerdo fue excelente.[69]

En todos los estudios anteriores en que se compararon las funciones $g_{12} = g(r_{12})$ de fluidos con y sin interacciones ternarias se encontró que la diferencia principal se encuentra en la altura del primer máximo. Este efecto es mayor para densidades cercanas a la densidad crítica del fluido sin interacciones ternarias ($\rho_c^* \approx 0.44$ para el argón), donde el máximo de $g_{12}([u_2], [u_3])$ disminuye en un 10% respecto a $g_{12}([u_2])$ a la temperatura $T^* = 1.1$. En contraste, la reducción del máximo a la misma temperatura es de 3% para $\rho^* = 0.14$ y de 1% para $\rho^* = 1.14$. [21] El efecto es menor para densidades pequeñas y altas, con respecto a las intermedias, porque a bajas densidades las colisiones ternarias son poco frecuentes y su efecto medio no es muy significativo, mientras que para densidades altas, la estructura del fluido queda determinada principalmente por las fuerzas repulsivas de corto alcance y las fuerzas de dispersión ternaria no son importantes. Además, Bomont *et al.* señalan que a densidades altas existe una cancelación fortuita entre las contribuciones del potencial AT y de la energía de intercambio.[69]

Por todo lo anterior se puede afirmar que el potencial efectivo de Attard-Reatto-Tau provee una buena aproximación a las propiedades termodinámicas y estructurales de fluidos con interacciones ternarias cuando la función $g(r_{12})$ se calcula con métodos de ecuaciones integrales o de simulación.

4.4 La forma del potencial efectivo

Para evaluar a $\langle \beta u_3 \rangle$, según la ec.(4.11), se necesita conocer la función $g_{12}([u_2], [u_3])$. Como se ha mencionado, la aproximación

$$g_{12}([u_2], [u_3]) = g_{12}([u_2])$$

es buena salvo en estados cerca de la región crítica. Esto significa que podemos aproximar a $\langle \beta u_3 \rangle$ a partir de las funciones $g_{12}([u_2])$ calculadas por simulación Monte Carlo durante el desarrollo de la ecuación de estado ANC. Por supuesto, se estará haciendo la aproximación $s(Ar) = 0.9993 \simeq 1$. En síntesis, se calculará la siguiente aproximación a $\langle \beta u_3 \rangle$:

$$\langle \beta u_3 \rangle^{(2)} = -\rho \int dr_{13} f_{123} g_{23}([u_2]) g_{13}([u_2]). \quad (4.13)$$

Esta aproximación tiene el inconveniente de no reproducir correctamente el tercer coeficiente virial del sistema. En efecto, cuando se evalúa el segundo coeficiente virial,

$$B_{ef} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \left(e^{-\beta u_2 - \langle \beta u_3 \rangle^{(2)}} - 1 \right), \quad (4.14)$$

observamos que B_{ef} depende de la densidad a través de $\langle \beta u_3 \rangle^{(2)}$. Para desarrollar a B_{ef} en serie de potencias de ρ , calculamos la serie de McLaurin para la función de Mayer efectiva

$$f_{12}^{ef} = e^{-\beta u_2 - \langle \beta u_3 \rangle^{(2)}} - 1,$$

al sustituir en la ec.(4.14) se obtiene

$$B_{ef}(\rho, T) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} f_{12} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{13} f_{123} e_{12} e_{13} e_{23} \rho + O(\rho^2).$$

Reconociendo términos, encontramos que a primer orden en la densidad,

$$B_{ef}(\rho, T) = B(T) + \frac{3}{2} C(3, T) \rho.$$

Análogamente, al calcular el tercer coeficiente virial efectivo, $C_{ef}(3, T) = 0$ por construcción y

$$C_{ef}(T) = C_{ef}(2, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} f_{12}^{ef} f_{23}^{ef} f_{13}^{ef}.$$

Al desarrollar en serie el integrando anterior, obtenemos

$$C_{ef}(2, T) = -\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} f_{12} f_{23} f_{13} = C(2, T).$$

Sustituyendo en el desarrollo virial, se obtiene

$$\frac{\beta p_{ef}}{\rho} = 1 + B(T) \rho + \left(C(2, T) + \frac{3}{2} C(3, T) \right) \rho^2.$$

Comparando con la serie virial exacta,

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + B(T) \rho + (C(2, T) + C(3, T)) \rho^2,$$

observamos que la contribución ternaria a $C(T)$ ha sido sobreestimada por el factor $3/2$.

Resulta muy atractiva la idea de calcular las propiedades de un fluido con el potencial ANC+AT a partir de la estructura del fluido binario ANC, sin tener que recurrir al cálculo de la estructura con una ecuación integral o simulaciones. Por esta razón se propone introducir un factor de corrección $2/3$ en la ec.(4.13), como una manera sencilla de recuperar el factor de compresibilidad exactamente a orden ρ^2 . De la misma manera se introduce un potencial efectivo aproximado,

$$u_{ef}(r) = u_2(r) + \frac{2}{3}kT \langle \beta u_3 \rangle^{(2)}. \quad (4.15)$$

que reproduce exactamente el segundo y tercer coeficientes viriales cuando se emplea junto con la función $g_{12}([u_2])$.

Evaluamos numéricamente la contribución ternaria a u_{ef} en la ec.(4.15),

$$\Delta u_{ef} = \frac{2}{3}kT \langle \beta u_3 \rangle^{(2)} = -\frac{2}{3}\rho kT \int dr_{13} f_{123} g_{23}([u_2]) g_{13}([u_2]).$$

Este término se comporta del mismo modo que la contribución ternaria evaluada mediante la ecuación integral HMSA: a distancias cortas, $r/r_m < 0.30$, es negativo; pero a distancias mayores cambia de signo, alcanza un máximo ($r/r_m \simeq 0.35$) y decae.[67] A grandes distancias, la contribución ternaria va como r^{-6} , [22] y en la región del pozo de potencial ($r/r_m \simeq 1$) Δu_{ef} es muy pequeña.

En la figura 4.3 se muestran los potenciales $u_2(r)$ y $u_{ef}(r)$, escalados con ε y r_m del potencial binario, para una temperatura cercana a T_c^* y dos densidades, $\rho^* = 0.4$ y $\rho^* = 1.2$. La profundidad ε_{ef} de u_{ef} es ligeramente menor que ε ; al mismo tiempo, la posición del mínimo r_{mef} de u_{ef} es apenas mayor que r_m . En cuanto a la suavidad del potencial efectivo, la forma asintótica a grandes distancias r^{-6} es la misma que la del potencial ANC. Esto significa que la forma de u_{ef} , por lo menos en el límite de grandes distancias, no será muy distinta a la del potencial binario y por ello proponemos la aproximación

$$s_{ef} = s. \quad (4.16)$$

Para poner a prueba esta idea, comparamos la función $u_{ef}(z)$ evaluada previamente y la calculada mediante la siguiente relación,

$$u_{ef}(z) = \varepsilon_{ef} u_s^*(z/r_{mef}).$$

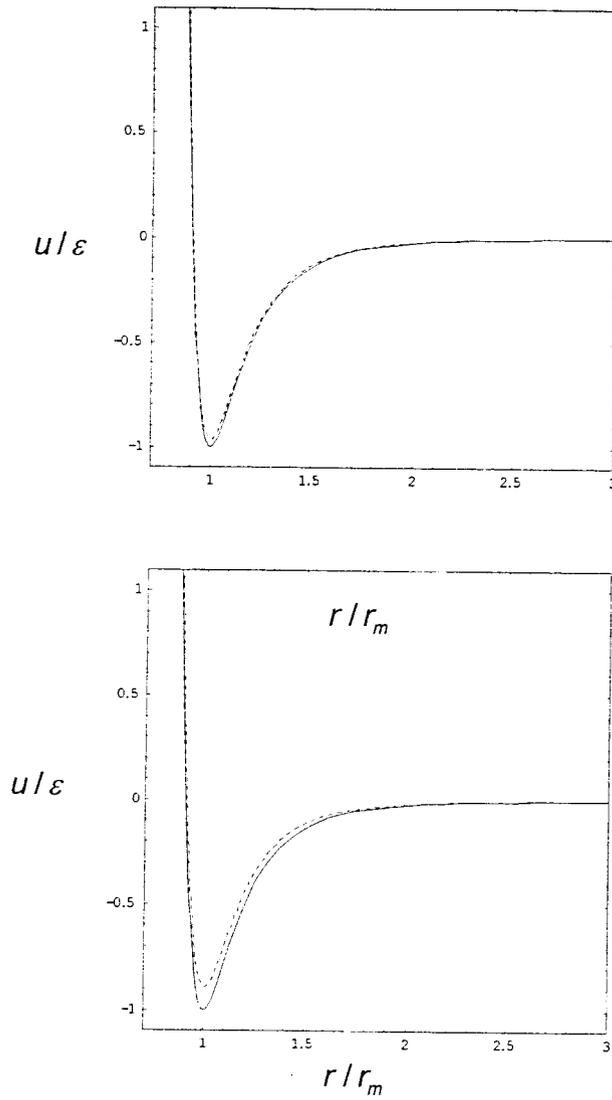


Figura 4.3: El potencial efectivo u_{ef} (línea continua) comparado con u_2 (línea a trazos), a la temperatura $T^* = 1.2$. En la parte superior, $\rho^* = 0.4$, en la inferior, $\rho^* = 1.2$.

La aproximación en la ec.(4.16) es buena sobre los estados de la rejilla principal de las simulaciones Monte Carlo. La figura 4.4 compara gráficamente ambos potenciales y muestra que una aproximación de dos suavidades podría mejorar la representación de u_{ef} , sobre todo a bajas temperaturas y altas densidades.

En resumen, el efecto del potencial de Axilrod-Teller se puede incluir dentro de la teoría ANC mediante un potencial efectivo, u_{ef} , que depende del estado termodinámico. El potencial u_{ef} es, con gran aproximación, conformal al potencial binario ANC y sus parámetros ε_{ef} y r_{mef} dependen de ρ y T . Esta situación es análoga a lo que ocurre con los potenciales binarios no esféricos y cabe esperar que una adecuada representación de las funciones $\varepsilon_{ef}(\rho, T)$ y $r_{mef}(\rho, T)$ conduzca a ecuaciones de estado ANC para fluidos reales.

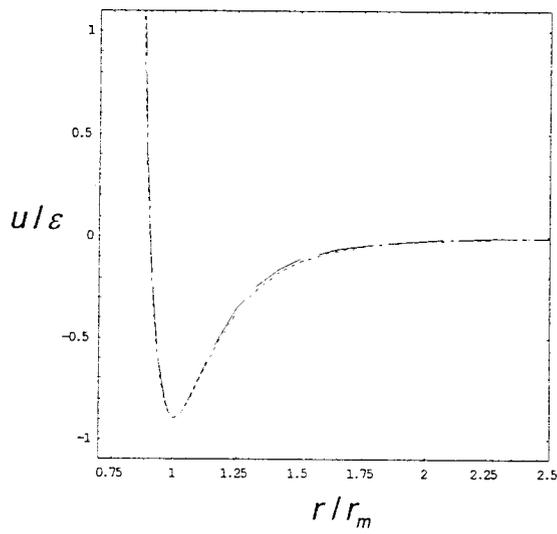
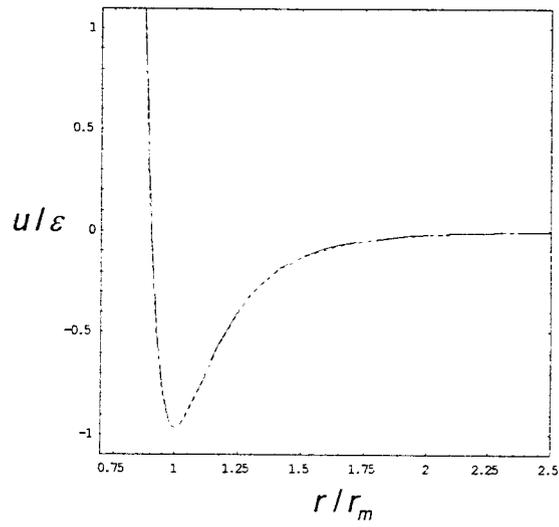


Figura 4.4: El potencial u_{ef} (trazos largos) comparado con el potencial ANC reescalado (trazos cortos), en los mismos estados de la figura 4.3.

Capítulo 5

Aplicaciones a sustancias reales

5.1 Obtención de la presión a partir del potencial efectivo

En el capítulo anterior se estudió el efecto del potencial ternario de Axilrod-Teller sobre el potencial efectivo ANC del argón. Se encontró que el nuevo potencial efectivo, $u_{ef}(r)$, es conformal al potencial binario, es decir

$$u_{ef}(r) = \varepsilon_{ef} u_s^*(r/r_{mef}). \quad (5.1)$$

El parámetro efectivo que mayor modificación sufre debido a las fuerzas ternarias es la profundidad del potencial; la energía ε_{ef} es una función del estado termodinámico,

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{ef}(\rho^*, T^*). \quad (5.2)$$

El diámetro r_{mef} se modifica en mucha menor medida, aunque también es una función de ρ^* y T^* .

$$r_{mef} = r_{mef}(\rho^*, T^*). \quad (5.3)$$

Para evitar confusiones, es importante aclarar que se mantiene la definición de las densidades y temperaturas reducidas,

$$\begin{aligned} \rho^* &= \rho r_m^3, \\ T^* &= kT/\varepsilon, \end{aligned}$$

y en esa definición ε y r_m son los parámetros del potencial ANC binario.

A continuación queremos comparar la presión debida a este potencial efectivo con los resultados experimentales para el argón. En las condiciones presentes tenemos dos opciones sencillas para calcular la presión. La primera es a través de la integración directa del virial efectivo,

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\rho}{6} \int dr_{12} g_{12} r_{12} \frac{\partial \beta u_{ef}}{\partial r}, \quad (5.4)$$

suponiendo que $g_{12} = g_{12}([u_2])$. Previamente hicimos esta aproximación al evaluar el potencial efectivo $\beta u_{ef}(r)$ y ahora la volvemos a hacer al aproximar la estructura del argón por la del sistema con interacciones exclusivamente binarias.

La segunda opción es suponer que el sistema real sigue estados correspondientes con el sistema con potencial $\beta u_{ef}(r)$. En otras palabras,

$$\frac{p r_m^3}{\varepsilon} = p_s^* (\rho r_{mef}^3, kT/\varepsilon_{ef}), \quad (5.5)$$

donde ε_{ef} y r_{mef} están dadas por las ecs.(5.2) y (5.3). En el capítulo anterior hemos evaluado el potencial $u_{ef}(r)$ sobre puntos simulados mediante el método Monte Carlo y por lo tanto tenemos una estimación de ε_{ef} en dichos estados. Comparando con el teorema del virial observamos que, implícitamente, estamos suponiendo que la estructura del fluido está determinada por el potencial efectivo, es decir, $g_{12} = g_{12}([u_{ef}])$.

De ambos modos podremos estimar la presión para los estados simulados. Sin embargo, los datos experimentales no corresponden a los estados simulados y se necesita alguna manera de interpolar o extrapolar las presiones p_{vir} y p_{pec} . Para p_{vir} , obtenida de la integración numérica de la ec.(5.4), se ajustó la ecuación BWR modificada de Angus y Armstrong[38] como una manera simple de “interpolar”. Para poder interpolar a p_{pec} , aproximamos las funciones $\varepsilon_{ef}(\rho^*, T^*)$ y $r_{mef}(\rho^*, T^*)$ con interpolaciones de los valores en los estados simulados.

5.2 Comparación de p_{vir} y p_{pec} con datos experimentales del argón

En esta sección compararemos las estimaciones de la presión del argón p_{vir} y p_{pec} calculadas, respectivamente, mediante el teorema del virial y el principio

de estados correspondientes. Es claro que $p_{vir} \neq p_{pec}$, la razón es que ambas estimaciones están basadas en aproximaciones diferentes.

Los datos experimentales con los que comparamos son los datos $p\rho T$ medidos por el grupo de Wagner, reportados en dos partes: la primera cubre las regiones de una sola fase, desde 90K a 340K para presiones menores que 12 MPa; [70] la segunda parte proporciona la presión de vapor y las densidades de coexistencia del líquido y el vapor sobre toda la curva de saturación, es decir entre la temperatura del punto triple $T_t = 83.8058\text{K}$ y la temperatura crítica $T_c = 150.687\text{K}$. [71]

En primer lugar compararemos sólo con los datos $p\rho T$. Estos consisten en 638 ternas de presión, densidad y temperatura sobre 29 isothermas en el intervalo ya citado. En términos de los parámetros críticos, $\rho_c = 535.6 \text{ kg/m}^3$ y T_c , los intervalos de densidad y temperatura cubierto por estos datos son $[0.01\rho_c, 2.6\rho_c]$ y $[0.6T_c, 2.3T_c]$.

La figura 5.1 compara las isothermas de p_{vir} , ec.(5.4), con los datos experimentales. Se observa que el acuerdo sólo es bueno a temperaturas altas y densidades bajas, digamos menores a 400 kg/m^3 . El error r.m.s. obtenido es enorme: 630%.

La figura 5.2 repite la comparación pero para las isothermas de p_{pec} , ec.(5.5). El panorama general es muy parecido al anterior, pues nuevamente se obtiene un buen acuerdo solo a temperaturas altas y densidades bajas. Sin embargo, el error r.m.s. es algo menor que el anterior: 270%.

El error de las ecuaciones BWR de interpolación respecto de los datos numéricos para p_{vir} y p_{pec} es dos órdenes de magnitud menor que 630% o 270%. Esto significa que las aproximaciones que conducen a las ecs.(5.4) y ec.(5.5) no son suficientemente precisas y que habrá que modificarlas si se quiere producir una ecuación de estado ANC mejorada. Por el tamaño del error porcentual r.m.s. de las dos opciones que comparamos, parece más conveniente seguir la ruta del principio de estados correspondientes. Además, la expresión para p_{pec} ofrece una gran ventaja sobre la correspondiente para p_{vir} , la cual consiste en que la ec.(5.5) es explícita y no requiere integraciones numéricas como ocurre con la ec.(5.4). Por estas razones, en la siguiente sección trataremos de obtener una ecuación ANC mejorada a partir de modificar las aproximaciones que conducen a p_{pec} .

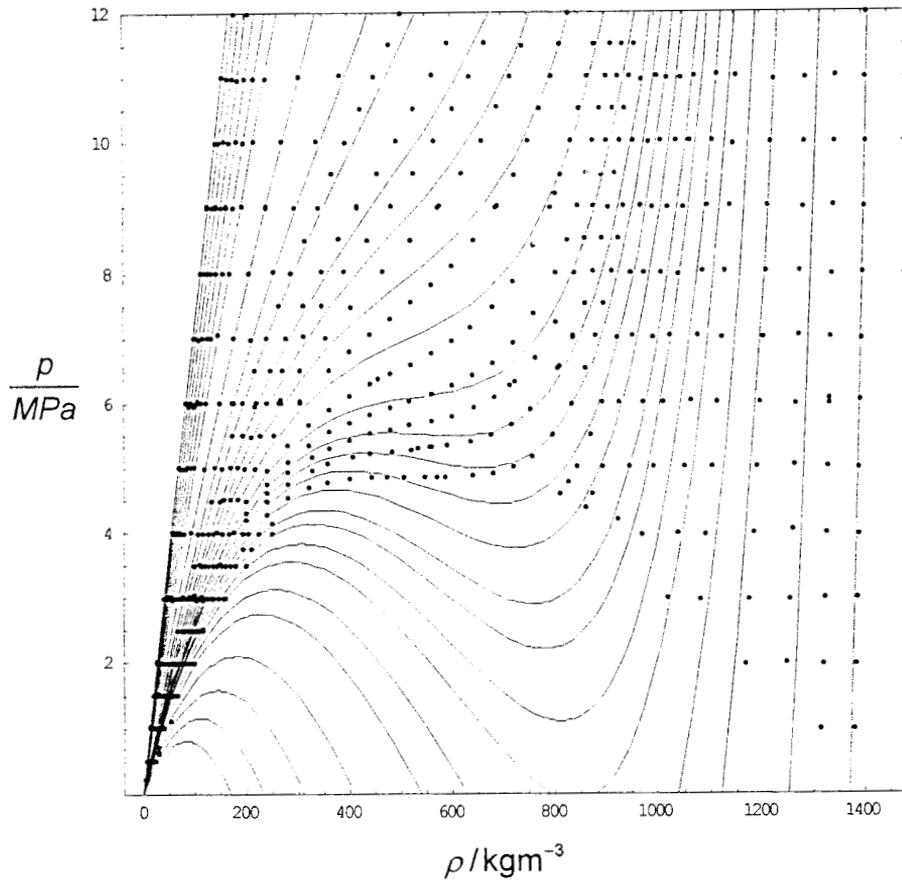


Figura 5.1: p_{vir} comparada con datos experimentales de Ar

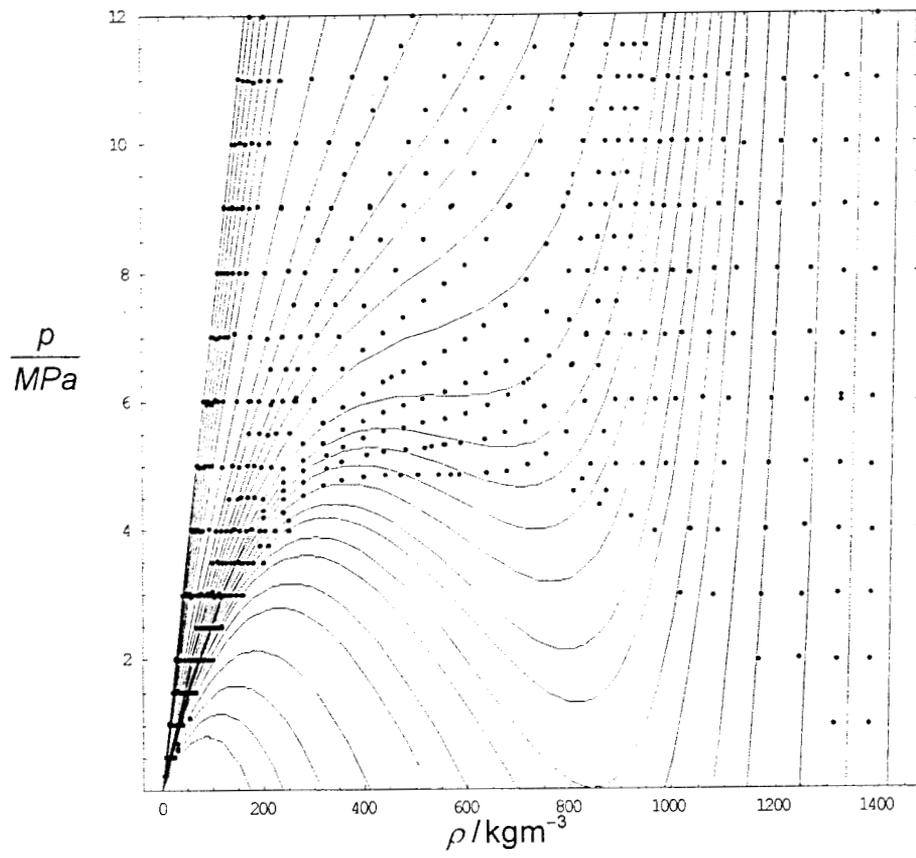


Figura 5.2: p_{pec} comparada con datos experimentales de Ar

5.3 Una ecuación de estado ANC modificada

Una lista breve de las aproximaciones que conducen a la presión p_{pec} es la siguiente:

1. El potencial efectivo se aproximó mediante el potencial de Attard-Reatto-Tau: $u_{ef} \simeq u_s(r) + \frac{2}{3}kT \int dr_{13}f_{123}g_{23}g_{31}$, pero las funciones de distribución radial se estimaron mediante las del sistema sin fuerzas ternarias, $g_{23}(r) = g_{31}(r) \simeq g(r; [u_s])$.
2. El potencial efectivo obtenido $u_{ef}(r)$ es conformal al potencial binario ANC $u_s(r)$, o dicho de otra manera, la suavidad del potencial efectivo es la misma que la del potencial binario, s .
3. Los dos parámetros de escala efectivos, ε_{ef} y r_{mef} , son funciones de ρ y T . Se evaluaron numéricamente los valores de dichas funciones sobre los estados simulados y se construyeron interpolaciones de Lagrange.
4. La función de distribución radial g_{12} en el estado (ρ, T) que aparece en el teorema del virial es la que corresponde al potencial efectivo en ese estado, es decir $g_{12} \simeq g(r; [u_{ef}])$.
5. Aplicando el teorema del virial, se observa que la presión p_{pec} cumple el principio de estados correspondientes. Por lo tanto, si se sustituye en la ecuación de estado ANC las funciones $\varepsilon_{ef}(\rho, T)$ y $r_{mef}(\rho, T)$, en lugar de ε y r_m , se obtendrá la ecuación de estado explícita para el sistema completo con fuerzas binarias y ternarias.

Examinemos cada aproximación. La primera de ellas se divide en dos partes: por un lado está el resultado de Attard-Reatto-Tau para la forma de Δu_{ef} , es decir la contribución ternaria al potencial efectivo. La utilidad de la forma ART de Δu_{ef} ha sido puesta a prueba en diversas ocasiones para fluidos simples, con buenos resultados. [23],[21],[67],[69] Por otro lado, se supuso que la estructura del fluido quedaba bien aproximada por la del fluido binario. Es importante señalar que en los estudios previamente señalados con el potencial ART siempre se calculó $g(r)$ incluyendo las fuerzas ternarias, por lo que encontraremos un primer elemento que se puede mejorar.

En la aproximación (2) mantenemos que la suavidad efectiva es la misma que la suavidad del potencial binario. Esta observación proviene de los

resultados de la aproximación (1) y queremos argumentar de manera independiente a ellos cómo es posible que la suavidad efectiva sea precisamente s . Una manera heurística es hacer una analogía con el potencial de Stockmayer que consiste de un potencial de Lennard-Jones más la interacción entre dos dipolos permanentes. Como el potencial no es esférico, se puede definir un potencial efectivo promediado sobre los ángulos; dicho potencial efectivo va como r^{-6} y al sumarlo con el término de dispersión en el potencial LJ se obtiene otro potencial de Lennard-Jones, con una energía ε_{ef} y un diámetro σ_{ef} que dependen de la temperatura. En el caso de Δu_{ef} , el límite para r lejano va como r^{-6} , [22] y cabe esperar que al sumar el potencial Δu_{ef} con u_s se obtenga un potencial conformal pero con parámetros ε y r_m "perturbados". Esto nos lleva a examinar la siguiente aproximación.

La aproximación (3) consiste esencialmente en suponer que los valores de ε_{ef} y r_{mef} calculados numéricamente a partir de las aproximaciones (1) y (2) varían suavemente, al menos lo suficiente para representar las funciones $\varepsilon_{ef}(\rho^*, T^*)$ y $r_{mef}(\rho^*, T^*)$ mediante interpolaciones. Sin embargo, si las aproximaciones (1) y (2) no son suficientemente precisas, los valores numéricos conducirán a interpolaciones poco útiles. En el capítulo 3, al aplicar la teoría ANC a potenciales modelos, encontramos una situación semejante en que se requería modelar la dependencia de ε_{ef} y r_{mef} con el estado termodinámico. En esa ocasión se propuso emplear un desarrollo virial para estos parámetros,

$$\frac{\varepsilon_{ef}(\rho^*, T^*)}{\varepsilon} = 1 + \varepsilon^{(1)}\rho + \dots,$$

$$\frac{r_{mef}(\rho^*, T^*)}{r_m} = 1 + r_m^{(1)}\rho + \dots,$$

donde los coeficientes viriales son funciones de T^* , y se representan mediante series de Taylor en $1/T^*$

$$\varepsilon^{(n)} = \varepsilon^{(n,0)} + \frac{\varepsilon^{(n,1)}}{T^*} + \dots,$$

$$r_m^{(n)} = r_m^{(n,0)} + \frac{r_m^{(n,1)}}{T^*} + \dots$$

Al menos, de los resultados numéricos podemos ver que r_{mef} no varía más de 0.5% respecto al valor original, r_m . Tomando en cuenta que la incertidumbre estimada para r_m es del orden de 2%, esta variación es despreciable

y por tomaremos a r_{mef} constante, es decir,

$$r_{mef}(\rho^*, T^*) = r_m.$$

Para mantener el modelo sencillo, truncaremos el desarrollo virial de ε_{ef} a primer orden tanto en ρ^* como en $1/T^*$ y quedará representado por

$$\frac{\varepsilon_{ef}(\rho^*, T^*)}{\varepsilon} = 1 + \left(\varepsilon^{(1,0)} + \frac{\varepsilon^{(1,1)}}{T^*} \right) \rho r_m^3.$$

El modelo contiene dos constantes indeterminadas, $\varepsilon^{(n,0)}$ y $\varepsilon^{(n,1)}$; siguiendo el método empleado para potenciales modelos se deberán evaluar a partir de datos empíricos.

La aproximación (4) es consistente con la idea del potencial efectivo. Simplemente mantiene que para determinar función $g(r)$ conviene emplear el potencial efectivo, en vez del potencial binario. A la luz de los errores r.m.s. obtenidos con uno y otro procedimiento parece mejor mantener la aproximación tal como está.

Finalmente, la aproximación (5) es la aplicación del principio de estados correspondientes. La ecuación de estado explícita para el argón será de la forma ANC modificada:

$$p_{ef}(\rho, T) = \frac{\varepsilon}{r_m^3} p_s^* \left(\rho r_m^3, \frac{kT}{\varepsilon + \left(\varepsilon^{(1,0)} + \frac{\varepsilon^{(1,1)}}{kT/\varepsilon} \right) \rho r_m^3} \right). \quad (5.6)$$

El problema consiste ahora en la determinación de los coeficientes $\varepsilon^{(1,0)}$ y $\varepsilon^{(1,1)}$ a partir de los resultados empíricos.

Un primer paso hacia la obtención de la ecuación de estado mejorada resulta de aprovechar un resultado reciente de Marcelli y Sadus obtenido mediante simulaciones de fluidos con fuerzas binarias y ternarias, en el que se encontró empíricamente que la contribución ternaria a la energía interna, U_3 , es proporcional a la contribución binaria, U_2 , [72]

$$U_3(\rho, T) = -\frac{1}{3} \frac{C_9 \rho}{\varepsilon r_m^6} U_2(\rho, T). \quad (5.7)$$

El potencial binario empleado fue el BFW, [54] y el potencial ternario fue el de Axilrod-Teller.

Si suponemos que la relación entre U_3 y U_2 es típica de potenciales realistas, y por lo tanto válida para el ANC, se puede obtener la ec.(5.7) suponiendo que existe una relación microscópica análoga entre Δu_{ef} y u_s , es decir

$$\Delta u_{ef}(r) = -\frac{1}{3} \frac{C_9 \rho}{\varepsilon r_m^6} u_s(r). \quad (5.8)$$

Por lo tanto, el potencial efectivo total sería

$$u_{ef}(r) = \left(1 - \frac{C_9^*}{3} \rho^*\right) u_s(r),$$

donde

$$C_9^* = \frac{C_9}{\varepsilon r_m^9}.$$

Esta forma de $u_{ef}(r)$ es conformal a $u_s(r)$ y tiene una profundidad efectiva

$$\varepsilon_{ef} = 1 - \frac{C_9^*}{3} \rho^*. \quad (5.9)$$

Comparando con el modelo propuesto para ε_{ef} , vemos que la ec.(5.9) proporciona una estimación para $\varepsilon^{(1,0)}$. En efecto, tomaremos para nuestro modelo la siguiente estimación:

$$\varepsilon^{(1,0)} = -\frac{C_9^*}{3}.$$

De esta manera, el único parámetro libre en el modelo es $\varepsilon^{(1,1)}$, el cual es una medida de la variación de ε_{ef} con la temperatura. Para su determinación recurriremos a la inversión de datos experimentales, pero como se estará estimando un sólo parámetro cabe esperar que el número de estados a emplear sea bastante reducido.

El procedimiento es simple: seleccionamos en total 6 ternas (ρ, T, p) de datos experimentales del grupo de Wagner, dos ternas sobre cada una de tres isothermas: 100K, 140K, 180K.[70] Estas temperaturas corresponden a $0.67T_c$, $0.93T_c$ y $1.2T_c$. Los datos experimentales seleccionados aparecen en la tabla 5.1.

A continuación encontramos la solución de mínimos cuadrados a la ec.(1.30)

$$p_{ef} = p(\rho, T),$$

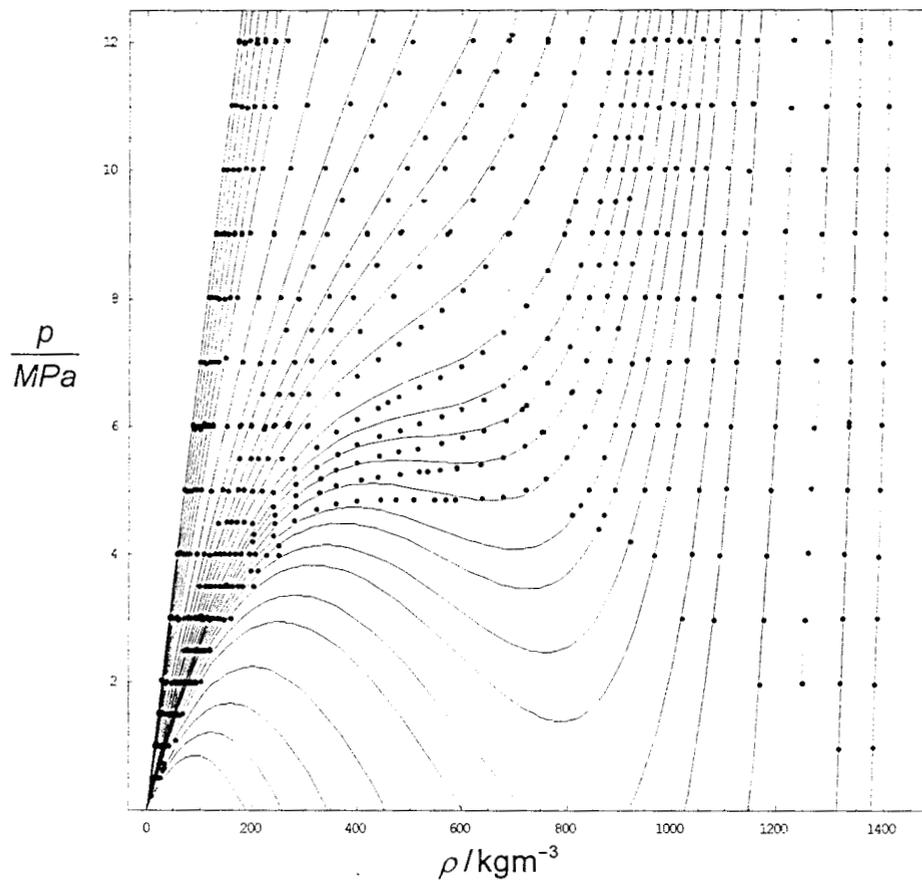


Figura 5.3: EDE ANC modificada y datos experimentales de Ar

Tabla 5.1: Datos experimentales del argón para determinar $\varepsilon^{(1,1)}$

$\rho/\text{kg m}^{-3}$	T/K	p/MPa
1316.36	100	0.972814
1356.00	100	12.02845
86.0830	140	2.00438
1086.24	140	12.01689
28.0842	180	1.00863
621.074	180	12.02789

donde p_{ef} se obtiene de la ec.(5.6). La solución obtenida fue

$$\varepsilon^{(1,1)} = -0.126479.$$

La figura 5.3 compara la predicción de la ecuación de estado ANC (modificada) con los 638 datos experimentales del argón. El acuerdo es bueno en las regiones del vapor y el líquido a baja temperatura y en la región supercrítica. La diferencia es apreciable principalmente cerca del punto crítico, aproximadamente en los intervalos $[360, 570]\text{kg/m}^3$ y $[4.5, 7.5]\text{MPa}$.

El error porcentual r.m.s. es 3.1%, el cual es del mismo orden de magnitud que el error de la ecuación subyacente EDE ANC comparada con los datos de simulación de donde fue obtenida. El error en la determinación de las constantes críticas es 0.8% para ρ_c , 2.1% para T_c y 16% para p_c .

La figura 5.4 muestra la curva de coexistencia líquido-vapor predicha mediante integración termodinámica de la ec.(5.6) y los datos experimentales del grupo de Wagner.[71] El acuerdo es bueno desde la temperatura del punto triple, $T_t = 83.8\text{K}$, hasta $145\text{K} = 0.96T_c$. En la misma figura se observa la curva predicha a partir del potencial binario y se aprecia el gran efecto que tienen las fuerzas ternarias sobre la posición de la curva de coexistencia.

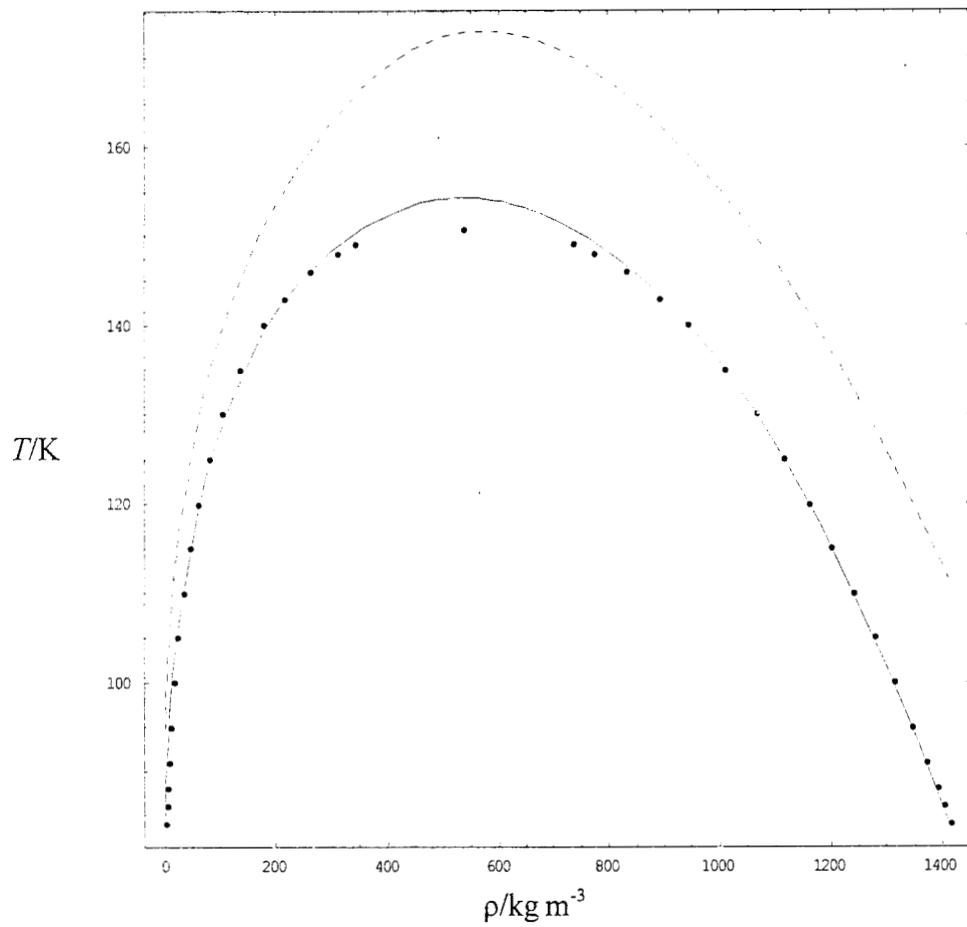


Figura 5.4: Curva de coexistencia líquido-vapor del argón de la EDE ANC modificada (línea continua) comparada con datos experimentales (puntos). La línea a trazos es la curva de coexistencia predicha con el potencial binario exclusivamente.

5.4 Ecuaciones de estado ANC para diversas sustancias reales

En vista de los buenos resultados obtenidos con la ecuación ANC modificada, ec.(5.6), decidimos aplicar la ecuación de estado ANC modificada a la representación de otros fluidos simples. Las sustancias seleccionadas para su estudio fueron siete: los gases nobles kriptón y xenón, las diatómicas de oxígeno y de nitrógeno, y los tres primeros alcanos. Tanto el nitrógeno cuanto los alcanos son de interés para la industria petrolera por estar presentes en el petróleo crudo. Por ejemplo, el crudo mexicano de Cantarell tiene, en porcentaje molar medio, 66% de metano, 9% de etano, 6% de propano y 2% de nitrógeno.[73]

Por razones prácticas (esencialmente, solventar la dificultad de conseguir acceso a algunas revistas y acelerar la captura de datos $p\rho T$) decidimos suplir los datos medidos directamente con los obtenidos de las correlaciones recomendadas por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de EUA (NIST).[74] Dichas correlaciones han sido compiladas dentro del programa ALLPROPS del Centro para Estudios de Termodinámica Aplicada (CATS) de la Universidad de Idaho y se pueden usar de manera gratuita.[75] La tabla 5.2 indica las correlaciones correspondientes a cada sustancia estudiada.

Tabla 5.2: Correlaciones de donde se tomaron datos $p\rho T$ para las sustancias estudiadas

Sustancia	Referencia	Año
Kr	Juza y Sifner[76]	1976
Xe	Sifner y Klomfar[77]	1994
O ₂	Schmidt y Wagner[78]	1985
N ₂	Jacobsen, Stewart y Jahangiri[79]	1986
CH ₄	Setzmann y Wagner[80]	1991
C ₂ H ₆	Friend, Ingham y Ely[81]	1991
C ₃ H ₈	Younglove y Ely[82]	1987

La ecuación de estado ANC contiene cinco parámetros moleculares: en primer lugar, los tres parámetros del potencial binario ANC, ε , r_m , s ; en segundo término, el parámetro de acoplamiento C_9^* de las fuerzas de Axilrod-

Teller; finalmente el parámetro $\varepsilon^{(1,1)}$ que da la variación de ε_{ef} con la temperatura. En todos los casos, estimamos los parámetros del potencial binario mediante los valores obtenidos de la inversión de $B(T)$. [18],[19],[5]. El parámetro C_9^* fue estimado a partir de valores de C_9 calculados mediante métodos cuánticos semiempíricos,[12],[83] o de la inversión de propiedades acústicas.[84],[85] La determinación directa de C_9 conduce a valores consistentes con los estimados semiempíricamente, pero la incertidumbre experimental es mayor por un orden de magnitud.[86] Para completar el modelo ANC, se determinó el parámetro $\varepsilon^{(1,1)}$ a partir de la inversión de la ec.(1.30)

$$p_{ef} = p(\rho, T)$$

con tres pares de datos $p\rho T$ sobre tres isothermas, es decir, seis estados en total para cada sustancia. La tabla 5.3 contiene los valores de los parámetros correspondientes a cada sustancia, así como las temperaturas T_i correspondientes a los estados con que se determinó a $\varepsilon^{(1,1)}$. Se han incluido los parámetros del argón para facilitar comparaciones posteriores.

Tabla 5.3: Parámetros de la ecuación ANC modificada para diversas sustancias reales

Sust.	ε/kK	r_m/nm	s	$C_9/\varepsilon r_m^9$	$\varepsilon^{(1,1)}$	T_i/K
Ar	145.906	0.368504	0.9993	0.0313825 ^a	-0.126479	100,140,180
Kr	202.846	0.398496	0.9993	0.0312815 ^b	-0.095021	220,260,280
Xe	280.643	0.433332	0.9993	0.0413892 ^a	-0.095782	240,480,800
O ₂	160.280	0.361959	0.9432	0.0272880 ^c	-0.146209	130,150,300
N ₂	132.744	0.388887	0.9172	0.0255519 ^d	-0.136249	150,200,350
CH ₄	210.468	0.394650	0.9073	0.0437979 ^d	-0.185497	160,320,540
C ₂ H ₆	361.088	0.462737	0.8088	0.0396836 ^e	-0.077706	300,400,500
C ₃ H ₈	515.021	0.499662	0.7008	0.0459076 ^d	-0.144559	300,350,600
^a [12]	^b [86]	^c [83]	^d [85]	^e [84]		

En la tabla 5.3 observamos que el orden de magnitud de $\varepsilon^{(1,1)}$ es de 10^{-1} , esto significa que si se comparan las profundidades efectivas ε_{ef} del líquido frío y el gas a alta temperatura, ε_{ef} se reduce aproximadamente en 10% respecto al valor del gas.

Las predicciones de la ecuación de estado ANC modificada fueron comparadas con los puntos $p\rho T$ generados con las correlaciones de la tabla 5.2.

En la tabla 5.4 se especifican las regiones de comparación en términos de las constantes críticas, según la correlación correspondiente a cada fluido, así como el número de estados comparados.

Tabla 5.4: Parámetros críticos e intervalos de comparación con la ecuación ANC modificada

Sust.	$\rho_c/\text{kg m}^{-3}$	T_c/K	p_c/MPa	$[\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}]/\rho_c$	$[T_{\text{min}}, T_{\text{max}}]/T_c$	n
Ar	535.6	150.68	4.86	0.01–2.6	0.6–2.3	638
Kr	907.94	209.43	5.51	0.1–2.8	0.7–3.8	679
Xe	1099	289.73	5.84	0.1–2.8	0.7–2.8	202
O ₂	436.14	154.58	5.043	0.1–2.6	0.6–1.9	150
N ₂	313.11	126.19	3.3978	0.2–3.4	0.8–10.0	227
CH ₄	162.66	190.56	4.5992	0.2–2.6	0.6–3.1	198
C ₂ H ₆	206.58	305.33	4.8718	0.2–2.2	0.8–2.1	49
C ₃ H ₈	220.49	369.85	4.2477	0.2–2.5	0.8–1.6	53

Las figuras 5.5 a 5.11 muestran que el acuerdo general es bueno, con errores mayores cerca del punto crítico. La tabla 5.5 muestra los errores porcentuales r.m.s. en la presión sobre la región de comparación y el error porcentual de las constantes críticas para cada fluido.

Tabla 5.5: Errores estimados de la ecuación ANC modificada

Sustancia	r.m.s.(err%(p))	err%(ρ_c)	err%(T_c)	err%(p_c)
Ar	3.1	0.8	2.1	16
Kr	6.3	0.8	4.6	19
Xe	3.6	1.2	4.2	19
O ₂	5.3	0.8	0.8	14
N ₂	4.3	-0.9	0.04	11
CH ₄	5.4	-1.5	-1.1	8
C ₂ H ₆	6.4	-1.6	4.1	22
C ₃ H ₈	6.2	-4.1	3.3	19

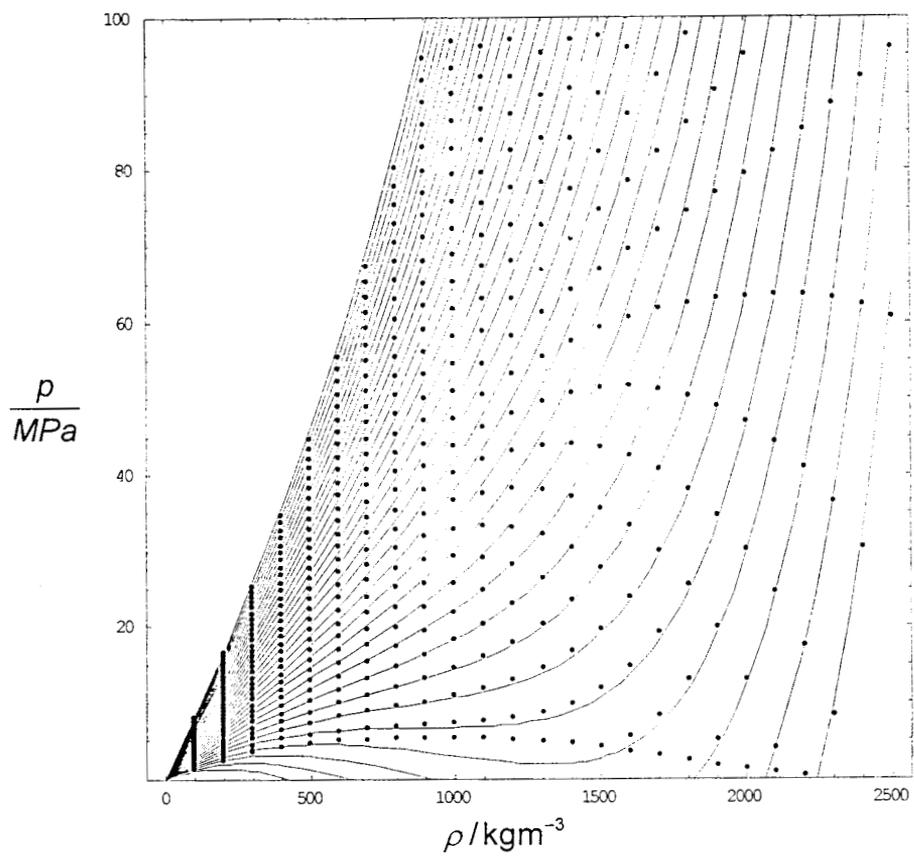


Figura 5.5: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de Kr

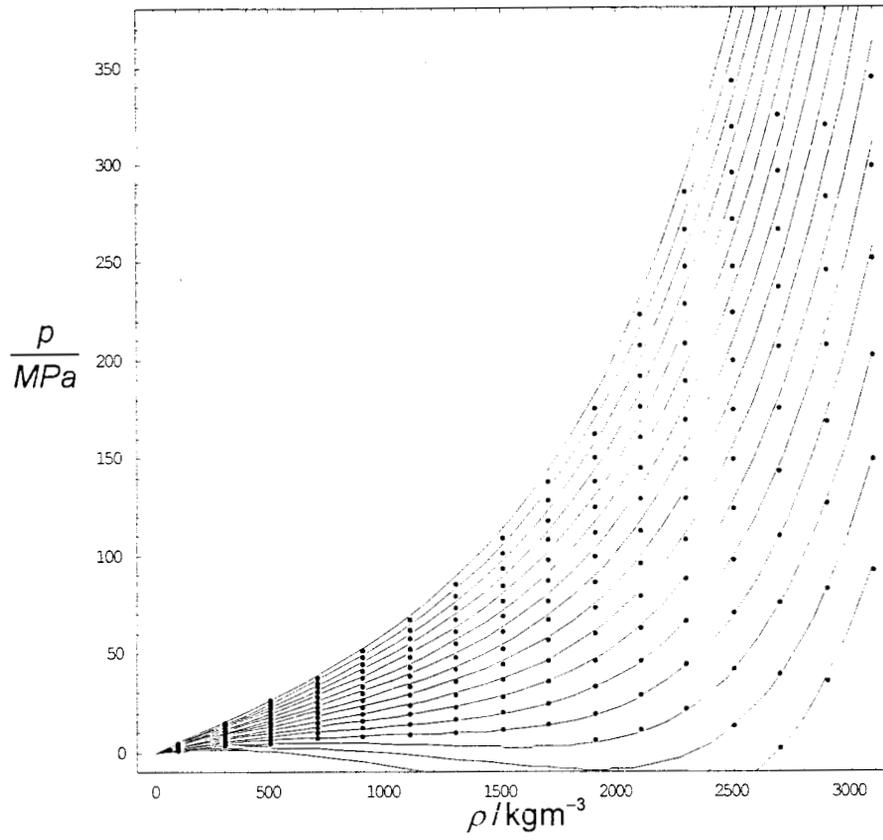


Figura 5.6: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de Xe

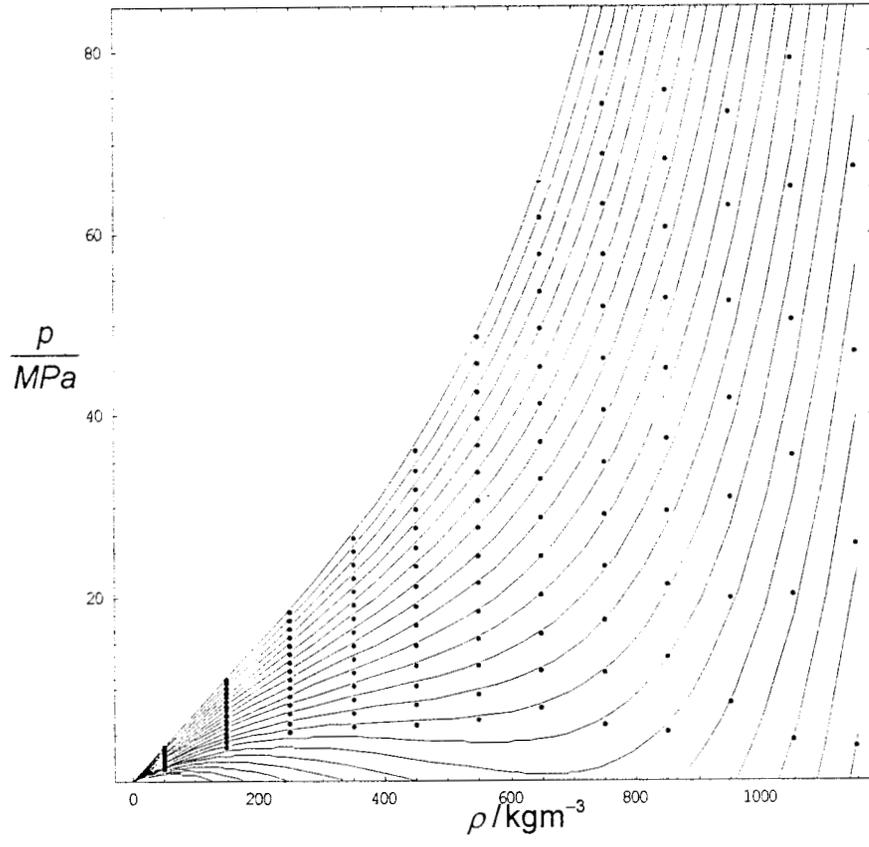


Figura 5.7: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de O_2

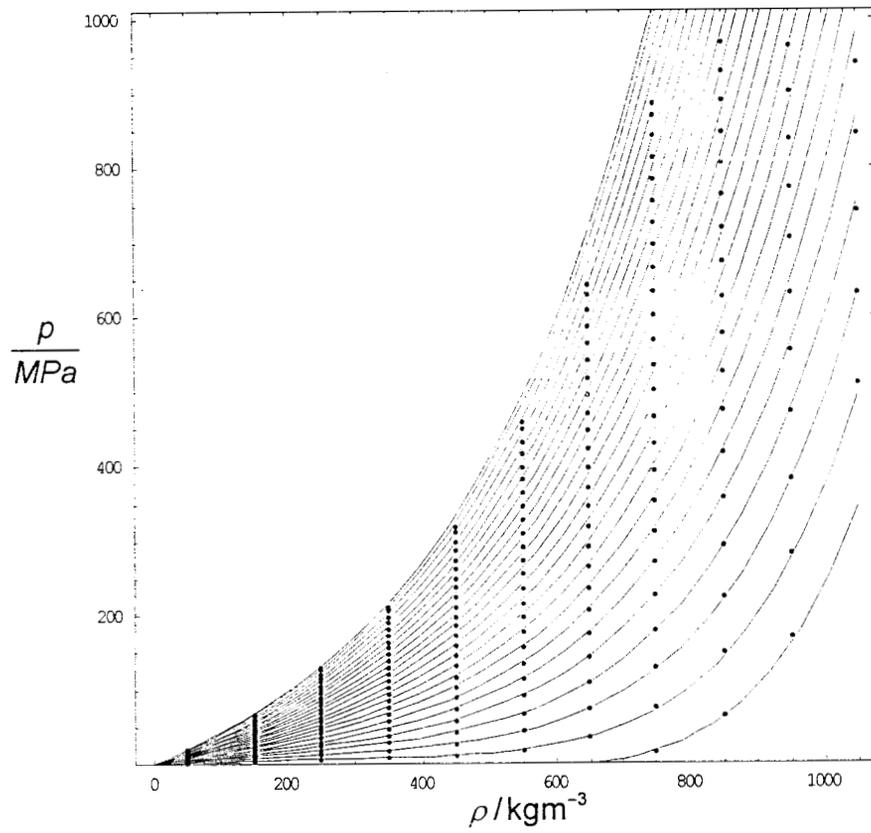


Figura 5.8: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de N_2

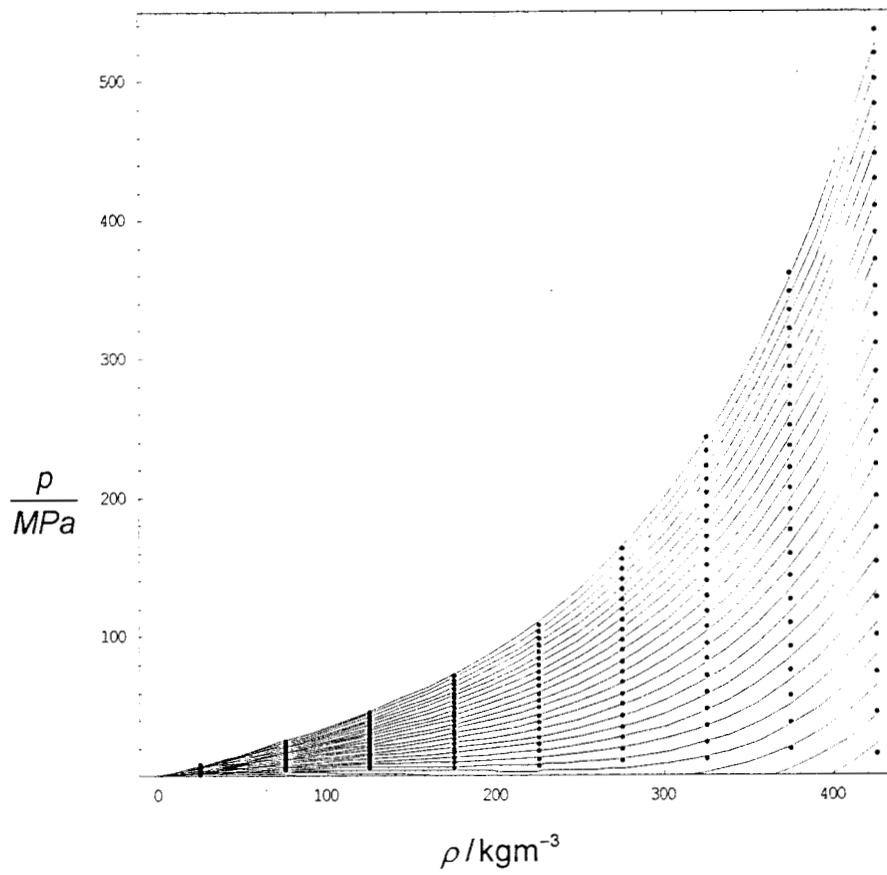


Figura 5.9: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de CH₄

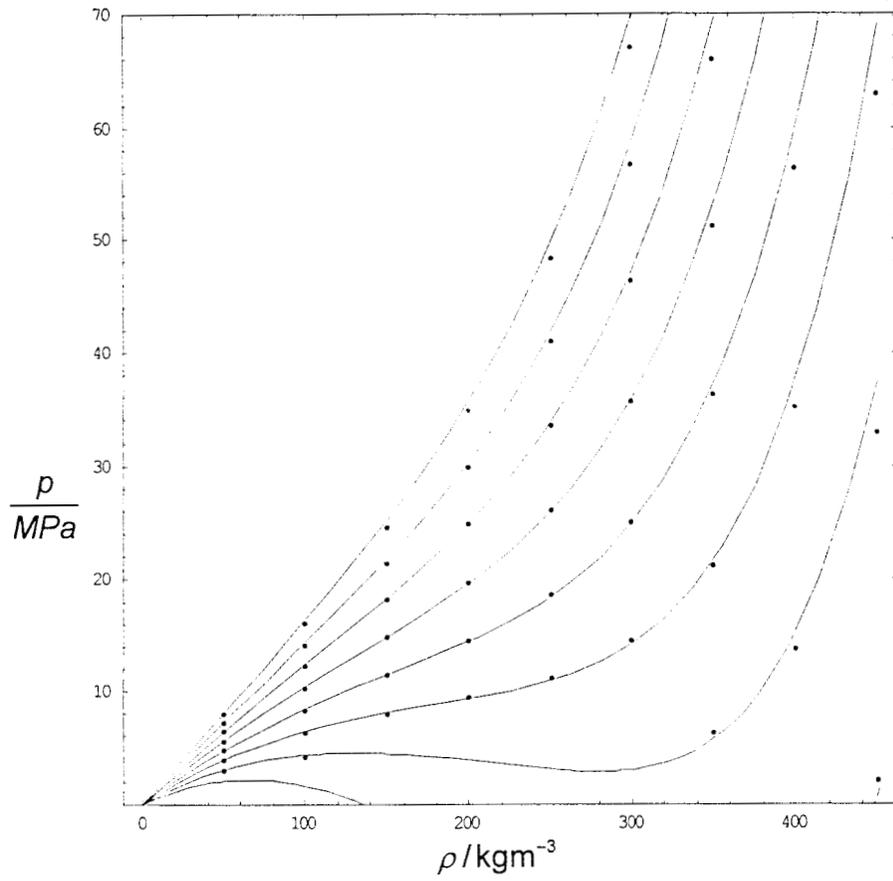


Figura 5.10: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de C_2H_6

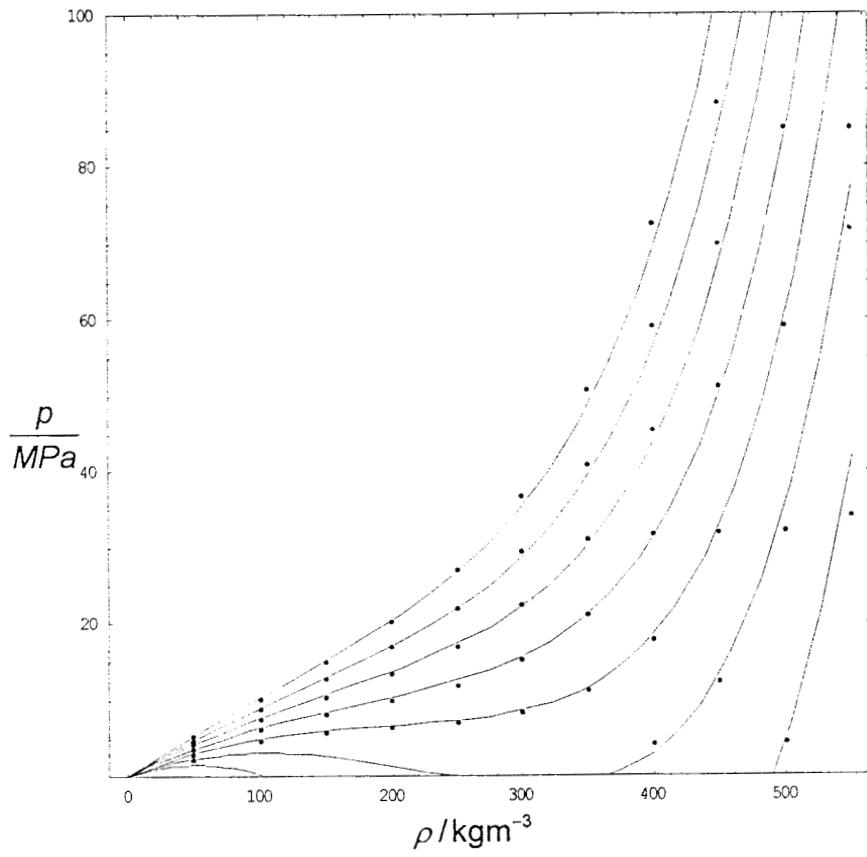


Figura 5.11: EDE ANC modificada y datos $p\rho T$ de C_3H_8

El grado de acuerdo entre las ecuaciones ANC modificadas y los datos $p\rho T$ generados de las correlaciones es del mismo orden de magnitud que el que se obtuvo entre la ecuación de estado ANC original y los datos de simulación. Aparentemente, esto indica que la representación obtenida está cercana a la óptima sujeta a la restricción impuesta por la forma de la ecuación de estado supuesta para los fluidos ANC. Como confirmación indirecta de lo anterior podemos agregar que al determinar el parámetro $\varepsilon^{(1,1)}$ mediante la inversión de todos los 638 puntos experimentales para el argón, el valor así obtenido difiere en menos de 0.1% del obtenido de la inversión con seis puntos experimentales.

Lo anterior sugiere que el error observado en la representación de la ecuación de estado de los fluidos reales estudiados proviene principalmente de la ecuación de estado ANC que se construyó para representar los resultados de las simulaciones. Como se aprecia en las figuras 5.5 a 5.11 las desviaciones de la ecuación ANC modificada se acumulan en las cercanías del punto crítico, tal y como la ecuación ANC original se desvía de los resultados de simulación en la región crítica.

Por lo anterior no sorprende que la representación de los parámetros críticos de las sustancias estudiadas sea dispareja: el error es un orden de magnitud mayor para p_c que para ρ_c o T_c . En general, la temperatura crítica está sobreestimada (salvo para CH_4) mientras que ρ_c se subestima cada vez más a medida que la suavidad decrece. La presión crítica está sobreestimada en todos los casos.

Como último resultado presentamos nuevamente la correlación empírica entre $T_c^* = kT_c/\varepsilon$ y s en la figura 5.12. Hemos añadido los puntos correspondientes a las temperaturas críticas obtenidas con la ecuación ANC modificada. Las barras de error representan la incertidumbre asociada a ε en la tabla 5.3. Se observa que los nuevos puntos se encuentran más cerca de la correlación propuesta y que están dispersos tanto por encima como por debajo de ella, al menos en el intervalo de s cubierto por las sustancias estudiadas en este capítulo.

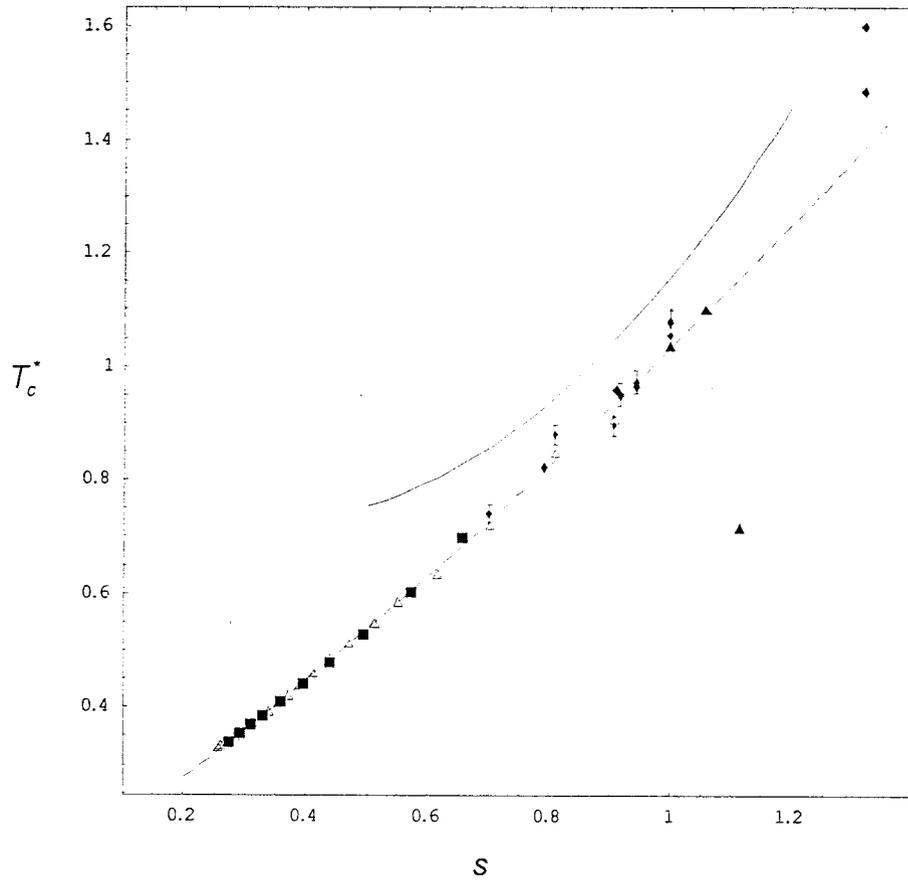


Figura 5.12: Correlación entre kT_c/ε y s según la EDE ANC modificada (puntos con barras de incertidumbre). Los otros elementos de la gráfica – puntos, curvas continua y a trazos– corresponden a los datos experimentales, los resultados de la EDE ANC original y la correlación empírica mostrados en la figura 2.8, respectivamente.

Conclusiones

La extensión de la teoría ANC a fluidos densos se ha realizado en tres etapas. En la primera se obtuvo una ecuación de estado para fluidos ANC (EDE ANC) a partir de datos de simulación. Las ecuaciones de estado de la teoría de perturbaciones convencional (WCA y Song-Mason) no son suficientemente precisas para permitir la aplicación de la teoría, por tanto se construyó una ecuación empírica con la precisión requerida, explícita en los parámetros del potencial (ε, r_m, s) .

En la segunda etapa se aplicó la familia de potenciales ANC para representar el potencial efectivo de fluidos modelos densos con interacciones exclusivamente binarias. Para el fluido LJ esférico estudiado, el potencial ANC efectivo resultó independiente del estado, sin embargo para los sistemas no esféricos la dependencia con el estado del potencial efectivo se manifiesta en una ligera pero importante dependencia de ε y r_m con ρ y T , mientras el parámetro de forma s permanece constante; para representar dicha dependencia se emplearon desarrollos viriales de ε y r_m .

En la etapa final se introdujo en la teoría el potencial de Axilrod-Teller como la contribución más importante de las fuerzas de muchos cuerpos. Aplicando las ideas de Attard, Reatto y Tau en el caso del argón, se evaluó el potencial efectivo ANC que incluye la contribución de las fuerzas ternarias y se observó que es conformal al potencial binario subyacente y que el parámetro que depende más fuertemente del estado es ε . Posteriormente se introdujo un desarrollo virial para ε , uno de sus coeficientes fue determinado a partir de C_9 (el coeficiente de acoplamiento de las fuerzas de Axilrod-Teller) y el otro fue determinado invirtiendo la ecuación que define al potencial efectivo, $p_{ef} = p(\rho, T)$ empleando seis estados. La ecuación de estado obtenida es una EDE ANC modificada,

$$p(\rho, T) = \frac{\varepsilon}{r_m^3} p_s^*(\rho^*, T^* / \varepsilon_{ef}(\rho^*, T^*)), \quad (5.10)$$

donde $\rho^* = \rho r_m^3$ y $T^* = kT/\varepsilon$ se definen mediante los parámetros del potencial binario obtenido de la inversión de $B(T)$.

La aplicación de la ec.(5.10) a ocho sustancias reales (Ar, Kr, Xe, O₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, cuyas suavidades se encuentran entre $s = 0.7$ y $s = 1$) muestra que el error porcentual típico de dicha ecuación es aproximadamente un 5% y que los errores se concentran en la región crítica. En el caso del argón, para el cual realizamos una comparación directa con datos experimentales, la curva de saturación se reproduce con gran precisión desde la temperatura del punto triple hasta aproximadamente $0.95T_c$. Esto nos hace sospechar que si se construye una nueva ecuación de estado ANC con mayor precisión cerca del punto crítico será posible mejorar la representación obtenida por la teoría ANC.

En conclusión, hemos mostrado que al caracterizar la forma de potenciales binarios realistas a través del parámetro de forma s se puede representar la ecuación de estado correspondiente con un alto grado de precisión mediante la ec.(5.10). La idea clave a tener presente es que el potencial a ser representado (mediante la familia ANC) es el potencial binario efectivo, el cual depende del estado. Para un potencial no esférico, el potencial efectivo corresponde a un promedio angular; para un sistema real, el potencial efectivo incluirá además la contribución ternaria y de más cuerpos.

La forma precisa en que ε_{ef} , r_{mef} y s_{ef} dependerán de ρ y T la determina la forma particular del potencial que se quiere representar. Para todos los sistemas estudiados, modelos y reales por igual, fue suficiente tomar a $s_{ef} = s$, es decir, constante e igual a su límite de baja densidad. Por otra parte, el desarrollo virial de ε_{ef} y r_{mef} proporciona un modelo sencillo y apropiado para estos parámetros.

Entre las diversas posibilidades para extender y mejorar el presente estudio podemos mencionar las siguientes: en primer lugar, si se quiere mejorar la representación dada por la teoría ANC, se debería revisar la ecuación de estado ANC, ec.(2.25), para aumentar la precisión en las cercanías de la región crítica. En particular, sería deseable reexaminar la teoría de perturbaciones para descomponer la presión en sus contribuciones atractiva y repulsiva, à la van der Waals. En segundo término, la relación empírica entre la energía ternaria $U_3(\rho, T)$ y $U_2(\rho, T)$ podría investigarse rápidamente mediante una teoría de ecuaciones integrales, por ejemplo HMSA o RHNC. Además de ayudar a explicar esta relación, podría iluminar la mejor manera de determinar los coeficientes del desarrollo virial de ε_{ef} a partir de constantes moleculares como r_m , C_6 , C_9 y los datos empíricos.

Dentro del interés más general por obtener ecuaciones de estado precisas para fluidos densos saltan a la vista dos temas importantes: los fluidos polares y las mezclas. Sobre los primeros podemos señalar que en el Laboratorio de Termodinámica de la UAM-I ya se ha iniciado el estudio de los potenciales efectivos para gases polares diluidos empleando la teoría ANC. El tipo de dependencia con el estado de los parámetros efectivos que se ha observado hasta el momento es muy similar a la que aquí se obtuvo para fluidos densos.[87] Por ello, es posible conjeturar que una EDE ANC modificada puede servir también para fluidos polares (al menos los débilmente polares). Esto permitiría aplicar la teoría ANC a alcoholes densos, por ejemplo.

El problema de las mezclas fluidas densas es de importancia fundamental para la mayoría de las aplicaciones: un caso claro y que ya hemos mencionado es el de la industria extractora de petróleo, donde disponer de una EDE ANC para la mezcla de alcanos y nitrógeno sería directamente aplicable al problema de extracción de crudo asistida por gas (como se planea hacer en Cantarell). Una manera de llegar a ecuaciones de estado ANC para dichas mezclas podría ser la generalización de las reglas de combinación de la teoría ANC y la aplicación de las reglas de mezclado tipo van der Waals que se cumplen en el límite de baja densidad.[88]. Después de todo, una teoría de van der Waals de un fluido para mezclas es, en el fondo, una teoría de “fluidos efectivos”.

Apéndice A

Volúmenes de colisión para la referencia ANC

Los volúmenes de colisión $b_1^*(T^*)$ y $\Lambda_1^*(T^*)$ son la base para calcular el coeficiente virial de cualquier fluido ANC. Es conveniente representar a cada uno por medio de dos desarrollos en serie de Taylor, uno para baja temperatura y otro para alta. Para el volumen repulsivo,

$$b_1^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{n=0}^{10} \alpha_n (\ln T^*)^n & 0.02 < T^* \leq 10, \\ \sum_{n=0}^8 \alpha'_n (\ln (T^*/50))^n & 10 < T^* \leq 100, \end{cases}$$

donde los coeficientes α_n y α'_n (para aritmética de doble precisión) están en la tabla A.1 de este apéndice.

En la misma forma se obtienen desarrollos de alta y baja temperatura para el volumen atractivo,

$$\Lambda_1^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{n=0}^9 \lambda_n \left(\ln \left(T^* - \frac{1}{10} \right) \right)^n & 0.02 < T^* \leq 0.2, \\ \sum_{n=0}^9 \lambda'_n \left(\ln \left(\frac{1}{T^*} - 1 \right) \right)^n & 0.2 < T^* \leq 100, \end{cases}$$

los coeficientes λ_n y λ'_n están dados en la tabla A.2.

Tabla A.1: Coeficientes del desarrollo del volumen repulsivo de referencia

n	α_n	α'_n
0	7.663349878748764E-1	4.461797742379772E-1
1	- 7.248713554616226E-2	- 7.801933720660736E-2
2	-5.704353576400088E-3	3.757540432990063E-3
3	6.410303366720937E-4	4.529867877345605E-4
4	9.954348836534871E-5	-7.684471104022448E-5
5	- 8.415414671686207E-6	1.266153542852243E-6
6	-1.634148323811273E-6	7.969218539139072E-7
7	1.293026585577464E-7	-8.737706432758070E-8
8	2.583314937396134E-8	-1.382184515742755E-9
9	- 2.192933393410215E-9	
10	-3.928864585223391E-10	

Tabla A.2: Coeficientes del desarrollo del volumen atractivo de referencia

n	λ_n	λ'_n
0	1.181656535173155E0	2.053606807991495E0
1	1.419947110218018E0	- 3.302298901965152E-1
2	1.731430996540439E0	4.559714246225832E-2
3	1.750301341975864E1	5.973675884591855E-4
4	-1.404501322570722E2	- 9.146762900131832E-4
5	- 5.391629039482213E2	3.526672340115055E-5
6	5.592592457406222E3	1.987936647385168E-5
7	5.798538384854793E4	- 1.862218155679329E-6
8	-1.048095598012447E6	- 3.937262502695659E-7
9	4.633370729583740E6	6.543542063752738E-8

Apéndice B

Representación de l_1 y $l_{0.7}$ para la EDE ANC

El límite de baja densidad de l se obtiene de la teoría ANC para $B^*(T^*)$ y resulta ser independiente de s ,

$$l^{(0)} = \frac{2}{3}\pi\rho^*T^*(1 - B_1^*(T^*)).$$

Para estados densos, l se calculó numéricamente substituyendo las funciones $g(z)$ MC en la ec.(2.23); la diferencia $l - l^{(0)}$ se ajustó con un polinomio en ρ^* y $1/T^*$, de modo que

$$l_s(\rho^*, T^*) = l^{(0)} + (\rho^*T^*)^2 \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^4 \rho^{*m} \mathcal{M}(s)_{mn} \left(\frac{1}{T^*}\right)^n,$$

donde las matrices $\mathcal{M}(s)$ para $s = 1$ y $s = 0.7$ son

$$\mathcal{M}(1) = \begin{pmatrix} 2.6644 & -3.8682 & -2.7346 & 0 \\ -1.8767 & 4.0818 & 1.3950 & 0 \\ 0.40122 & 0.23051 & -1.6870 & 0.79046 \end{pmatrix},$$
$$\mathcal{M}(0.7) = \begin{pmatrix} 3.1430 & -0.9996 & -4.6500 & 0 \\ -1.7789 & -1.4493 & 5.3935 & 0 \\ 0.66967 & 1.0320 & -1.0458 & -0.36585 \end{pmatrix}.$$

Bibliografía

- [1] Rowlinson, J. S. *Liquids and Liquid Mixtures*; Butterworth: London, 2nd ed.; 1969.
- [2] Pitzer, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3427.
- [3] Pitzer, K. S.; Curl, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2369.
- [4] del Río, F.; Ramos, J. E.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10568-10575.
- [5] Ramos, J. E.; del Río, F.; McLure, I. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2731-2741.
- [6] Huang, K. *Statistical Mechanics*; John Wiley and Sons: New York, 1963 Capítulo 7.
- [7] Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press: London, 2nd ed.; 1986.
- [8] Barker, J. A.; Henderson, D. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714.
- [9] Sprik, M. "Effective Pair Potential and Beyond" en *Computer Simulation in Chemical Physics*; Allen, M.; Tildesley, D. J., Eds.; NATO ASI Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1993.
- [10] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics*; Prentice Hall: New Jersey, 2nd. ed.; 1986.
- [11] Axilrod, B. M.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 299.
- [12] Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A. *Intermolecular Forces*; Clarendon Press: Oxford, 1981.

- [13] Goodstein, D. *States of Matter*; Dover: Mineola, N.Y., 1985.
- [14] Frenkel, D. "Introduction to colloidal systems" en *Soft and Fragile Matter. Nonequilibrium dynamics, metastability and flow*; Cates, M.; Evans, M., Eds.; Institute of Physics Publishing: Bristol, 2000.
- [15] Riedel, L. *Chemie-Ingr-Tech* **1954**, *26*, 83.
- [16] Hirschfelder, J. O.; Buehler, R. J.; McGee, H. A.; Sutton, J. R. *Indust. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 375.
- [17] Ramos, J. E.; Del Río, F.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10576-10585.
- [18] McLure, I. A.; Ramos, J. E.; del Río, F. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7019-7030.
- [19] del Río, F.; Ramos, J. E.; McLure, I. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4937-4945.
- [20] Casanova, G.; Dulla, R. J.; Jonah, D. A.; Rowlinson, J. S.; Saville, G. *Molec. Phys.* **1970**, *18*, 589.
- [21] van der Hoef, M. A.; Madden, P. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1520-1526.
- [22] Attard, P. *Phys. Rev. A* **1992**, *45*, 3659-3669.
- [23] Anta, J. A.; Lomba, E.; Lombardero, M. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 2707-2712.
- [24] Gil-Villegas, A. *Teoría de sistemas equivalentes en Termodinámica Molecular*, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, 1994.
- [25] Gil-Villegas, A.; del Río, F.; Vega, C. *Physical Review E* **1996**, *53*, 2326-2336.
- [26] del Río, F. *Molec. Phys.* **1981**, *42*, 217-230.
- [27] Lado, F. *Phys. Rev. A* **1973**, *8*, 2548-2552.
- [28] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208.

- [29] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. N.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087-1092.
- [30] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*; Academic Press: London, 1996.
- [31] Barker, J. A.; Henderson, D. *Rev. of Mod. Phys.* **1976**, *48*, 587-671.
- [32] Kremer, K. "Computer simulations in soft matter science" en *Soft and Fragile Matter. Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*; Cates, M. E.; Evans, M. R., Eds.; Institute of Physics: Bristol, 2000.
- [33] Press, H. W.; Teukolsky, S.; Vetterling, W.; Flannery, B. *Numerical Recipes in Fortran 77*; volume 1 Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2nd ed.; 1992.
- [34] del Río, F.; Ávalos, E.; Alejandre, J.; Díaz, E. *Por publicarse* **2001**, .
- [35] Guzmán, O.; del Río, F. "Supplement to Theoretical equation of state of dense nonconformal fluids from effective potentials. I. Applications to model systems", <http://fisica.uam.mx/english/research/liquidos/tmt.html>, 2001.
- [36] Weeks, J. D.; Chandler, D.; Andersen, H. *Chem. Phys.* **1971**, *54*, 5237.
- [37] Song, Y.; Mason, E. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7840-7853.
- [38] Angus, M.; Armstrong, B., Eds.; *International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Argon, 1971*; Pergamon Press: London, 1972.
- [39] Johnson, J. K.; Zollweg, J. A.; Gubbins, K. E. *Molec. Phys.* **1993**, *78*, 591-618.
- [40] Landau, L.; Lifshitz, E. *Statistical Physics, 3rd edition*; volume 5 Pergamon Press: Oxford, U.K., 1980.
- [41] Kofke, D. A. *Molec. Phys.* **1993**, *78*, 1331.
- [42] Guzmán, O.; del Río, F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *En prensa*.
- [43] Trokhymchuk, A.; Alejandre, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8510-8523.
- [44] Ramos, J. E.; del Río, F. *Comunicación personal* **2001**.

- [45] Kohler, F.; Marius, W.; Quirke, N.; Perram, J. W.; Hoheisel, H.; Breitenfelder-Manske, H. *Molec. Phys.* **1979**, *38*, 2057-2067.
- [46] Gray, C. G.; Gubbins, K. *Theory of Molecular Fluids*; Clarendon Press: Oxford, 1984.
- [47] Engl, H. *Inverse Problems*; Aportaciones Matemáticas Sociedad Matemática Mexicana: México, D. F., 1995.
- [48] del Río, F. *Molec. Phys.* **1992**, *76*, 21-28.
- [49] del Río, F. *Molec. Phys.* **1992**, *76*, 29-35.
- [50] Vega, C.; Lago, S. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 516-521.
- [51] Lombardero, M.; Martín, C.; Lomba, E. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2724-2732.
- [52] McCabe, C.; Gil-Villegas, A.; Jackson, G.; del Río, F. *Molec. Phys.* **1999**, *97*, 551-558.
- [53] Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4168.
- [54] Barker, J. A.; Fisher, R. A.; Watts, R. O. *Molec. Phys.* **1971**, *21*, 657.
- [55] Marcelli, G.; Sadus, R. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1533-1540.
- [56] Bomont, J. M.; Bretonnet, J. L.; Pfeiderer, T.; Bertagnolli, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6815-6821.
- [57] Trusler, J. M. "The Virial Equation of State" en *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*; Sengers, J. V.; Ewing, M. B.; Kayser, R. F.; Peters, C. J.; White Jr., H. J., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, 2000.
- [58] Pospíšil, R.; Malijevský, A.; Labík, S. *Molec. Phys.* **1988**, *64*, 21-32.
- [59] Tegeler, C.; Span, R.; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 779-850.
- [60] Aziz, R. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4518.

- [61] Mas, E. M.; Lotrich, V. F.; Szalewicz, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6694-6701.
- [62] Estrada-Alexanders, A. F. *Thermodynamic properties of gases from measurements of the speed of sound*, Ph.D. thesis, University of London, 1996.
- [63] Rushbrooke, G. S.; Silbert, M. *Molec. Phys.* **1967**, *12*, 505.
- [64] Rowlinson, J. S. *Molec. Phys.* **1967**, *12*, 513.
- [65] Reatto, L.; Tau, M. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6474.
- [66] Anta, J. A.; Lomba, E.; Lombardero, M. *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 402-409.
- [67] Bomont, J.; Jakse, N.; Bretonnet, J. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 10217-10220.
- [68] Formisano, F.; Benmore, C.; Bafle, U.; Barocchi, F.; Egelstaff, P. A.; Magli, R.; Verkerk, P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 221.
- [69] Bomont, J.-M.; Bretonnet, J.-L.; van der Hoef, M. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5674-5681.
- [70] Gilgen, R.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodynamics* **1994**, *26*, 383-398.
- [71] Gilgen, R.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodynamics*. **1994**, *26*, 399-413.
- [72] Marcelli, G.; Sadus, R. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6382-6385.
- [73] Gil-Villegas, A. *Comunicación personal*, **2001**.
- [74] Lemmon, E.; McLinden, M.; Friend, D. "Thermophysical Properties of Fluid Systems", NIST, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, 2000.
- [75] Center for Applied Thermodynamics Studies, "Allprops", U. of Idaho, <http://calvin.engr.uidaho.edu/~cats>, 1996.
- [76] Juza, J.; Sifner, O. *Acta Technica Csav.* **1976**, *1*, 1-32.

- [77] Sifner, O.; Klomfar, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 63-152.
- [78] Schmidt, R.; Wagner, W. *Fluid Phase Equilibria* **1985**, *19*, 175-200.
- [79] Jacobsen, R. T.; Stewart, R. B.; Jahangiri, M. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 735-909.
- [80] Setzmann, U.; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 1061-1151.
- [81] Friend, D. G.; Ingham, H.; Ely, J. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 275-347.
- [82] Younglove, B. A.; Ely, J. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 577-798.
- [83] McDowell, S. A. C.; Meath, W. J. *Molec. Phys.* **1997**, *90*, 713-719.
- [84] Estrada-Alexanders, A. F.; Trusler, J. P. M. *J. Chem. Thermodynamics* **1997**, *29*, 991-1015.
- [85] Trusler, J. M.; Wakeham, W. A.; Zarari, M. P. *Molec. Phys.* **1997**, *90*, 695-703.
- [86] Guarini, E.; Casanova, G.; Bafle, U.; Formisano, F.; Magli, R.; Barocchi, F. *Europhys. Lett.* **2000**, *49*, 62-67.
- [87] Ávalos, E.; *Comunicación personal* **2001**.
- [88] del Río, F.; *Comunicación personal* **2001**.