

TEORÍA ANCLADA DE POTENCIALES EFECTIVOS
Y SU APLICACIÓN A FLUIDOS REALES

Tesis que presenta

Jesús Eloy Ramos Lara

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias

Agosto del 2002

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Resumen

En este trabajo se presenta el estado actual de la teoría ANC (*Approximate Non-conformal Theory*) de potenciales efectivos, después de haberse revisado y modificado. Se muestran los resultados de aplicar la teoría en su versión final a un gran número de importantes sustancias reales que van desde gases nobles, gases homodiatómicos, n -alcanos, n -perfluoroalcanos y gases poliatómicos; así como también sus mezclas binarias. Se muestra la confiabilidad de la teoría al comparar sus predicciones con otros modelos.

Con la teoría ANC se obtienen potenciales efectivos que representan excelentemente el segundo coeficiente virial de los sistemas puros. Estos potenciales se comparan con potenciales propuestos por otros autores. En el caso de las mezclas binarias se propone un conjunto de reglas de combinación que permiten predecir los potenciales intermoleculares efectivos de la interacción cruzada, los cuales se usan para calcular las propiedades de la mezcla dentro de la incertidumbre experimental reportada.

Agradecimientos

El autor agradece al Dr. Fernando del Río por su valiosa dirección de esta tesis; al Dr. Ian A. McLure por su valiosa colaboración y apoyo en la realización de este trabajo y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el patrocinio de este trabajo.

Mayo de 2002.

A mi colega Fernando del Río,

porque sólo nosotros conocemos el valor de este trabajo.

Mayo del 2002.

ÍNDICE

Introducción	2
Teoría ANC	6
<i>Diámetros de colisión y volúmenes efectivos</i>	
<i>Suavidad relativa de interacciones no-conformales</i>	
<i>Potenciales efectivos</i>	
<i>Aplicaciones de la teoría ANC a potenciales modelo</i>	
Gases nobles y sus mezclas binarias	18
<i>Gases nobles puros</i>	
<i>Parámetros ANC y propiedades críticas</i>	
<i>Radón</i>	
<i>Mezclas binarias</i>	
Gases homodiatómicos y sus mezclas binarias	36
<i>Gases homodiatómicos puros</i>	
<i>Parámetros ANC átomo-átomo</i>	
<i>Parámetros ANC y propiedades críticas</i>	
<i>Mezclas binarias</i>	
Alcanos y perfluoro-alcanos	47
<i>Metano y perfluoro-metano</i>	
<i>n-alcanos</i>	
<i>Parámetros ANC y propiedades críticas</i>	
<i>n-perfluoro-alcanos</i>	
Gases heterodiatómicos y poliatómicos con multipolos permanentes y sus mezclas binarias	59
<i>Parámetros efectivos ANC</i>	
<i>Parámetros ANC y propiedades críticas</i>	
<i>CO: una heterodiatómica simple</i>	
<i>NO: una heterodiatómica con dimerización</i>	
<i>Mezclas binarias</i>	
Conclusiones	72
Apéndice	74
Referencias	77

1 Introducción

Las propiedades termodinámicas de una sustancia pura están determinadas por las fuerzas intermoleculares que ejercen entre sí las moléculas de esa sustancia. De la misma forma, las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las diferentes moléculas que componen la mezcla. El caso de las mezclas es necesariamente más complicado de estudiar porque la interacción molecular no sólo es entre moléculas de la misma especie sino que también entre moléculas disímiles. Para interpretar y correlacionar propiedades de sustancias puras y sus soluciones es necesario tener algún entendimiento de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, estamos lejos de tener un entendimiento completo de estas interacciones intermoleculares y sólo se han obtenido resultados cuantitativos para modelos simples e idealizados de la materia. La teoría de las fuerzas intermoleculares nos ofrece información cualitativa y frecuentemente semicuantitativa que es útil para entender y correlacionar resultados experimentales.¹ El conocimiento de las fuerzas intermoleculares nos permite calcular propiedades de equilibrio y de transporte para una sustancia pura mediante la *mecánica estadística*. Por ello, la determinación de potenciales intermoleculares, de donde obtenemos las fuerzas intermoleculares, ha sido un problema clásico y de gran importancia en la física teórica con grandes repercusiones en las aplicaciones de la ingeniería.

Existen diferentes métodos para determinar potenciales intermoleculares utilizando diferentes propiedades macroscópicas; también existen diversos modelos para representar los potenciales intermoleculares de sustancias reales o modelo. Actualmente sabemos que las fuerzas intermoleculares tienen una región donde sus efectos son atractivos y otra donde son repulsivos, siendo la distancia r_m el punto que separa estas dos regiones, por lo que el potencial intermolecular en este punto es mínimo y por lo tanto la fuerza es cero. Para distancias más pequeñas que r_m , $u(r)$ crece cuando la distancia disminuye, lo que corresponde a las fuerzas repulsivas entre los átomos. Si disminuimos la distancia interatómica por debajo del valor $r = d$, punto donde la curva cruza el eje horizontal, el potencial se incrementa rápidamente llegando a valores extremadamente grandes, y que por estar dentro de la región repulsiva del potencial corresponde a la llamada “*impenetrabilidad*” de las moléculas. Por esta razón, la distancia d es algunas veces nombrada *diámetro atómico*. Para distancias más grandes que r_m , $u(r)$ se incrementa lentamente y tiende asintóticamente a cero. El incremento de u con la distancia corresponde a la atracción mutua entre los átomos.

El método clásico para determinar potenciales es utilizar información P, V, T , con lo cual el problema de determinar potenciales intermoleculares está muy ligado al problema de la obtención de *ecuaciones teóricas de estado*. En la región del gas, la ecuación de estado utilizada es la ecuación teórica de estado del *virial*; que consiste en un desarrollo del factor de compresibilidad Z en potencias de la densidad, esto es

$$Z = \frac{P}{\rho k T} = 1 + B(T) \cdot \rho + C(T) \cdot \rho^2 + D(T) \cdot \rho^3 + \dots \quad (1.1)$$

donde cada uno de los coeficientes se conocen como *coeficientes viriales* y dependen exclusivamente de la temperatura. Con la ecuación de estado del virial representamos Z de manera precisa hasta un medio de la densidad crítica.² Una de las grandes ventajas de esta ecuación es que puede ser aplicada a mezclas sin suposiciones arbitrarias. El primer término de la serie corresponde a la aproximación de gas ideal y resulta de considerar que las moléculas no colisionan entre sí por lo que la presión es debida sólo al choque de las moléculas contra las paredes del recipiente. El coeficiente $B(T)$ del segundo término se obtiene al considerar que las moléculas colisionan sólo por pares; el tercer coeficiente da cuenta de las interacciones simultáneas entre ternas de moléculas y así sucesivamente para los demás coeficientes. Cuando estamos interesados en estudiar las interacciones binarias es suficiente con estudiar la región del gas diluido, truncando la serie virial hasta el segundo término; con ello la relación entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas está dada por el segundo coeficiente virial $B(T)$. Esta aproximación nos permite representar las propiedades termodinámicas en tanto que no sobrepasemos un cuarto de la densidad crítica, en términos de presión esto es más o menos unas 15 atm.^{1,2} El segundo coeficiente virial $B(T)$ proporciona una valiosa fuente de información que se utiliza para el cálculo directo o estimado de muchas propiedades tanto en física como en la ingeniería.

La mecánica estadística proporciona un puente entre las propiedades microscópicas $u(r)$ y las macroscópicas $B(T)$ por medio de la siguiente relación³

$$B(T) = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-u/kT} \right) dV \quad (1.2)$$

donde u es el potencial intermolecular, T es la temperatura, k es la constante de Boltzmann y dV es el diferencial del elemento de volumen para un determinado sistema de coordenadas espaciales. $B(T)$ tiende asintóticamente a menos infinito cuando la temperatura tiende a cero y tiene dos temperaturas características: la *temperatura de Boyle* T_B donde $B(T_B) = 0$; y la *temperatura de Joule* T_J donde $B'(T_J) = 0$; el apóstrofo denota derivada con respecto de la temperatura.

Hace una década que el grupo encabezado por del Río y colaboradores propusieron una aproximación de la mecánica de fluidos basada en el cálculo de diámetros de colisión para interacciones tanto atractivas como repulsivas la cual ha sido usada para obtener ecuaciones teóricas de estado para sistemas con interacciones repulsivas y con potenciales realistas del tipo de Lennard-Jones $n/6$ (LJ) y $\exp-6$.⁴⁻⁷

Posteriormente, del Río y colaboradores desarrollaron un modelo para los diámetros de colisión en la región del gas diluido que permitió interesantes aplicaciones.^{8,9} En el límite de baja densidad donde los diámetros de colisión sólo dependen de la temperatura, la teoría proporciona expresiones simples para el cálculo del segundo coeficiente virial $B(T)$ de muchos sistemas de

interés tanto reales como modelo.⁹ En este trabajo se mostró que los potenciales efectivos de interacción binaria pueden ser caracterizados muy bien con sólo cuatro parámetros: las ya tradicionales escalas de *distancia* r_m y energía ε ; más un par de nuevos parámetros de *suavidad* S_R y S_A que describen la forma del potencial de interés en sus regiones repulsiva y atractiva respectivamente, con respecto a una referencia esférica fija y universal. También se mostró que las propiedades termodinámicas de dos gases *no-conformales* pueden ser expresadas unas en términos de las del otro por medio de los parámetros de escala y suavidad. Esta aproximación proporciona un método simple y general para el cálculo de $B(T)$. De esta teoría también se obtuvieron parámetros de interacción binaria para muchas sustancias reales, los cuales reproducen los datos experimentales de $B(T)$ dentro de la incertidumbre experimental.⁹ Todo esto fue posible gracias al descubrimiento de relaciones muy simples entre los diámetros de colisión de diferentes sistemas. Sin embargo, la razón de la existencia de estas relaciones tan simples permaneció desconocida; y por ello, la aplicación de la teoría no se extendió a sistemas más complejos.

En trabajos posteriores se expuso de primeros principios la justificación de estas relaciones simples entre los diámetros de colisión y entre segundos coeficientes viriales para una amplia variedad de potenciales intermoleculares binarios no-conformales.^{10,11} Con ello se estableció la teoría ANC, cuyo nombre proviene del mismo en inglés *Approximate Non-Conformal Theory*. Esta teoría se aplicó exitosamente a una amplia variedad de sustancias modelo, como son los elipsoides de revolución con potencial de pozo cuadrado, los esferocilindros de pozo cuadrado, los esferocilindros de Kihara, las cadenas lineales de 2, 3 y 4 centros con átomos del tipo LJ-12/6, las cadenas flexibles de pozo cuadrado y finalmente las moléculas polares con potencial tipo Stockmayer.¹¹ La aplicación de la teoría ANC a este amplio grupo de sustancias mostró el efecto de la geometría, la asimetría y la naturaleza del potencial en los parámetros de suavidad S_R y S_A para sustancias con potencial intermolecular binario y segundo coeficiente virial conocidos. También se aplicó la teoría a un grupo importante de gases reales, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, F₂, Cl₂, CO, HCl, CO₂, CH₄, CF₄, C₂H₄ y SF₆, tanto puros como a sus mezclas binarias.¹²

No obstante que el problema de la inversión se ha hecho usando tradicionalmente $B(T)$, también se utilizó la teoría para obtener potenciales intermoleculares binarios usando mediciones de la velocidad del sonido, una propiedad que se mide con mayor precisión que datos P - V - T ; un orden de magnitud para ser precisos.¹³ En este trabajo se mostró que la teoría ANC permite reproducir las propiedades acústicas con la misma precisión que se tiene cuando se utilizan potenciales muy complicados y precisos como es el potencial de Aziz *et al.* para caso del argón. Debido a la pequeña incertidumbre de las mediciones de la velocidad del sonido en gases, es posible obtener de ésta, potenciales intermoleculares que reproduzcan dentro de la incertidumbre experimental los valores de la velocidad del sonido y los de $B(T)$. Sin embargo, el proceso inverso no sucede, es decir, con potenciales obtenidos de $B(T)$ no se puede reproducir la velocidad del sonido con una precisión adecuada. Esta aplicación mostró que la teoría no sólo es útil para representar $B(T)$, sino que también es útil para representar satisfactoriamente otras propiedades.

En el caso de las mezclas binarias, en la teoría ANC se propone un nuevo conjunto de reglas de combinación para los parámetros efectivos ANC que han resultado muy exitosas en la predicción de interacciones entre moléculas disímiles.

En este trabajo se presenta el estado actual de la teoría, después de haberse revisado y modificado. Se muestran los resultados de aplicar la teoría en su versión final a un gran número de importantes sustancias reales que van desde los gases nobles puros hasta los perfluoroalcanos y también se abordó el problema de sus mezclas binarias. Se muestra la confiabilidad en la teoría al comparar sus predicciones con otros modelos.

En el capítulo 2 se exponen los detalles teóricos y matemáticos de la versión actual de la teoría ANC. En el capítulo 3 se discute su aplicación al grupo de gases nobles y sus mezclas binarias. En el capítulo 4 se exponen los resultados de aplicar la teoría a los gases homodiatómicos y sus mezclas binarias entre sí y con los gases nobles. En el capítulo 5 se aplica la teoría a moléculas lineales con varios sitios, como es el caso de los n -alcanos y los n -perfluoroalcanos. En el capítulo 6 se aplica la teoría ANC a los gases con momentos multipolares permanentes y sus mezclas binarias con gases nobles.

Los resultados de este trabajo se han recopilado en cuatro artículos científicos que fueron publicados en revistas de muy alto impacto y prestigio. Estos artículos se anexan como información complementaria al final de la tesis.

2 Teoría ANC

En este capítulo se exponen los detalles de la teoría ANC, así como algunos resultados de la aplicación de la teoría a potenciales modelo que serán utilizados posteriormente en la aplicación a sustancias reales.

Diámetros de colisión y volúmenes efectivos

Iniciamos considerando un sistema de partículas, todas de la misma naturaleza, interactuando a través del potencial binario $u(r, \Omega)$, el cual para determinada orientación molecular relativa fija Ω , tiene un mínimo bien definido en $r_\Omega(\Omega)$ donde $u(r_\Omega, \Omega) = -\varepsilon(\Omega)$. Para cada orientación molecular relativa Ω , $r_\Omega(\Omega)$ divide el potencial intermolecular en dos regiones, una repulsiva donde $0 < r < r_\Omega(\Omega)$ y otra atractiva para $r > r_\Omega(\Omega)$. El potencial debe cumplir los siguientes límites físicos $u(r, \Omega) \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow 0$ que corresponde a la impenetrabilidad de las moléculas, y $u(r, \Omega) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$.

Los diámetros medios de colisión son un promedio de todas las distancias de máxima aproximación entre los centros de las moléculas a una temperatura dada. En el gas diluido, donde sólo existen colisiones binarias, estos diámetros medios, σ y R , se obtienen de la frecuencia de colisión en el límite de baja densidad;⁹ resultando

$$\sigma^3(T)e^{\beta\varepsilon} = \int d\Omega \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial e^{-\beta u(r, \Omega)}}{\partial r} \quad (2.1)$$

$$R^3(T)(e^{\beta\varepsilon} - 1) = - \int d\Omega \int_\Omega^\infty dr r^3 \frac{\partial e^{-\beta u(r, \Omega)}}{\partial r} \quad (2.2)$$

donde los ángulos Ω que describen la orientación intermolecular relativa están normalizados, de modo que $\int d\Omega = 1$, y $\beta = 1/kT$ donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Definimos los parámetros efectivos de escala r_m y ε , de modo que la posición del mínimo efectivo sea el promedio angular sobre todas las orientaciones relativas

$$r_m^3 = \int r_\Omega^3(\Omega) d\Omega = \langle r_\Omega^3 \rangle_\Omega \quad (2.3)$$

y la profundidad efectiva del potencial como

$$\varepsilon = \langle \varepsilon_\Omega \rangle_\Omega \quad (2.4)$$

estas cantidades r_m y ε serán usadas como escalas de distancia y energía respectivamente. Con estos parámetros definimos el volumen repulsivo adimensional como

$$b^* = \frac{b}{b_m} = \frac{\pi \sigma^3 / 6}{\pi r_m^3 / 6} = \frac{\sigma^3}{r_m^3} = \sigma^{*3} \quad (2.5)$$

y el atractivo adimensional como

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{b_m} = \frac{R^3}{r_m^3} = R^*{}^3 \quad (2.6)$$

Con (2.5) y (2.6) podemos calcular directamente el segundo coeficiente virial. Para mostrar esto integramos por partes (2.1) y (2.2) resultando

$$b^*(T^*)e^{\beta\epsilon} = \int d\Omega z_m^3(\Omega)e^{\beta\epsilon_\Omega} - 3 \int d\Omega \int_0^{\epsilon_\Omega} dz z^2 e^{-\beta u(z,\Omega)} \quad (2.7)$$

$$\Lambda^*(T^*)(e^{\beta\epsilon} - 1) = \int d\Omega z_m^3(\Omega)(e^{\beta\epsilon_\Omega} - 1) + 3 \int d\Omega \int_0^{\epsilon_\Omega} dz z^2 [e^{-\beta u(z,\Omega)} - 1] \quad (2.8)$$

donde $z = r/r_m$, $z_m(\Omega) = r_\Omega/r_m$ y $T^* = kT/\epsilon = 1/\beta\epsilon$. De (2.7) y (2.8) el segundo coeficiente virial adimensional queda escrito en términos de los volúmenes medios de colisión como

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{4b_m} = b^*(T^*)e^{\beta\epsilon} - \Lambda^*(T^*)(e^{\beta\epsilon} - 1) \quad (2.9)$$

Es, en el caso general, mediante los volúmenes efectivos de colisión b^* y Λ^* que la teoría ANC relaciona $B(T)$ con $u(z,\Omega)$.

Suavidad relativa de interacciones no-conformales

Analizaremos ahora la conexión entre la forma del potencial intermolecular u y los volúmenes medios de colisión b^* y Λ^* . Por el momento, nos concentramos sólo en potenciales con profundidad constante, es decir, $\epsilon_\Omega = \epsilon = \text{cte.}$; aunque r_Ω puede o no depender de la orientación relativa Ω . Seguimos el tratamiento propuesto por *Frisch y Helfand [1960]* y *Cox et al. [1980]* al introducir el siguiente potencial adimensional^{14,15}

$$\phi(z,\Omega) = \frac{u(z,\Omega)}{\epsilon} + 1 \quad (2.10)$$

donde ϕ cumple las siguientes condiciones

$$\phi(z \rightarrow 0) \rightarrow \infty \quad \phi(z_m) = 0 \quad \phi(z \rightarrow \infty) \rightarrow 1$$

Ahora cambiamos la variable de integración de z a ϕ de modo que

$$3 dz z^2 = dz^3 = \left(\frac{\partial z^3}{\partial \phi} \right) d\phi \quad (2.11)$$

sustituyendo (2.10) y (2.11) en (2.7) y (2.8), el volumen repulsivo resulta

$$b^* = 1 + \int d\Omega \int_0^{\epsilon} d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi,\Omega)}{\partial \phi} \right]_R e^{-\beta\epsilon\phi} \quad (2.12)$$

y el atractivo

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \int d\Omega \int_0^1 d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi, \Omega)}{\partial \phi} \right]_A (e^{-\beta\epsilon(\phi-1)} - 1) \quad (2.13)$$

donde $z^3(\phi, \Omega)$ es la función inversa de $\phi(z^3, \Omega)$. Los subíndices R y A denotan las regiones repulsiva y atractiva del potencial sobre las cuales se debe realizar la integral; ya que por cada valor de ϕ existen dos valores de z , uno en cada región del potencial. Ahora introducimos un potencial esférico de referencia $u_0(z)$ con profundidad ϵ_0 que está relacionado con el potencial de interés $\phi(z, \Omega)$ mediante la ecuación

$$\left[\frac{\partial z^3(\phi, \Omega)}{\partial \phi} \right]_{\phi} = \left[s(\phi, \Omega) \frac{\partial z_0^3}{\partial \phi} \right]_{\phi} \quad (2.14)$$

donde $z_0^3(\phi)$ es la función inversa de $\phi_0(z^3) = 1 + u_0(z^3)/\epsilon_0$ y la función $s(\phi, \Omega)$ describe la diferencia entre la forma del potencial $\phi(z, \Omega)$ y el potencial esférico de referencia $\phi_0(z)$ para una cierta orientación relativa Ω . Es fácil ver de (2.14) que la función $s(\phi, \Omega)$ es el cociente de la pendiente de $z^3(\phi, \Omega)$ entre la pendiente de $z_0^3(\phi)$ al mismo valor del potencial ϕ . Esto se ilustra en la figura 2.1 para dos potenciales esféricos donde el cociente de las pendientes es siempre constante $s = 0.25$, es decir la pendiente de la línea de trazos es, en todo momento, cuatro veces la pendiente de la línea continua, si las comparamos al mismo valor del potencial.

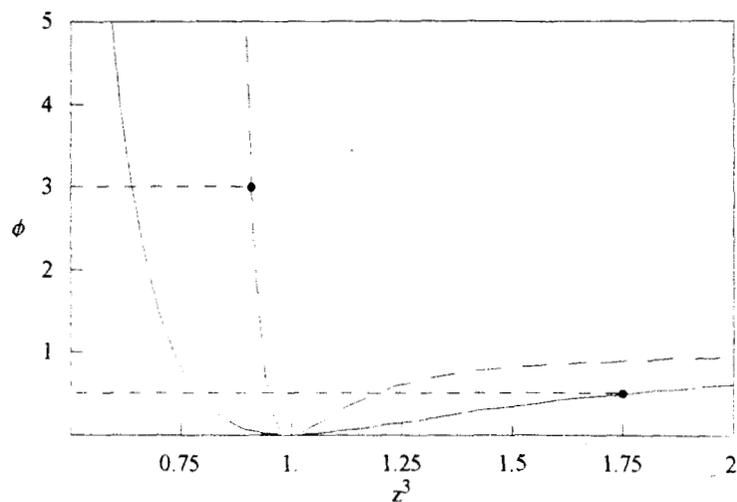


Fig. 2.1.- Comparación entre el potencial de referencia $s = 1$ (línea continua) y un potencial con $s = 0.25$ (línea de trazos). En la gráfica se muestra que para un mismo valor de la energía ϕ , la pendiente de la línea de trazos es cuatro veces la pendiente de la línea continua.

La función $s(\phi, \Omega)$, que llamaremos *suavidad relativa*, nos permite relacionar las propiedades termodinámicas de un sistema de referencia representado por $\phi_0(z)$ y el de interés $\phi(z, \Omega)$. Cuando la suavidad relativa de los dos sistemas es constante y además $s = 1$, entonces sus potenciales adimensionales tienen exactamente la misma forma, en este caso los llamamos *conformales*; y son aquellos sistemas que sus potenciales sólo difieren en sus parámetros de escala r_m y ε . Una suavidad constante y distinta de uno significa que los potenciales difieren en forma; por lo que cuanto más difiera la suavidad relativa del valor uno, tanto más distintos serán los potenciales entre sí. En el caso general cuando $s(\phi, \Omega)$, cuanto más difieran los potenciales entre sí, tanto más complicada será la función $s(\phi, \Omega)$; de modo que la suavidad s refleja la *no-conformalidad relativa* entre dos sistemas.

Cuando dos potenciales son conformales $s = 1$, sus sistemas siguen el principio de estados correspondientes propuesto por Pitzer y Guggenheim;^{16,17} quienes establecieron la teoría molecular de los estados correspondientes sobre la base de cuatro suposiciones específicas:

1. *La energía potencial entre dos moléculas depende sólo de la distancia que las separa y no de su orientación relativa; es decir, el campo de fuerza de las moléculas es simétricamente esférico.*
2. *La energía potencial, reducida con alguna energía característica, se puede escribir como una función universal de la distancia intermolecular reducida con alguna distancia característica.*
3. *Se aplica la mecánica estadística clásica.*
4. *La energía potencial de todo el conjunto de moléculas es la suma de las energías potenciales de todos los pares de moléculas posibles (aditividad por pares).*

Si usamos (2.14) en (2.12) y (2.13) los volúmenes efectivos toman la forma

$$b^* = 1 + \int d\Omega \int_0^\infty d\phi s_R(\phi, \Omega) \left[\frac{\partial z_0^3}{\partial \phi} \right]_R e^{-\beta\varepsilon\phi} \quad (2.15)$$

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \int d\Omega \int_0^\infty d\phi s_A(\phi, \Omega) \left[\frac{\partial z_0^3}{\partial \phi} \right]_A (e^{-\beta\varepsilon\phi} - 1) \quad (2.16)$$

Es importante resaltar que en el caso general tenemos la posibilidad de dos funciones $s(\phi, \Omega)$, una para la región repulsiva $s_R(\phi, \Omega)$ y otra para la región atractiva $s_A(\phi, \Omega)$ del potencial; tal como se usó en las ecuaciones (2.15) y (2.16).

Consideremos ahora diferentes tipos de *no-conformalidad* representados por la función $s(\phi, \Omega)$ en (2.14). Consideramos primero el caso más sencillo al considerar s_R y s_A independientes del valor de ϕ , en cuyo caso definimos las suavidades efectivas como los promedios angulares de $s(\Omega)$. es decir,

$$S_R = \int d\Omega s_R(\Omega) \quad \text{y} \quad S_A = \int d\Omega s_A(\Omega) \quad (2.17)$$

y sustituyendo (2.17) en (2.15) y (2.16) obtenemos

$$b^*(T^*) = 1 - S_R + S_R b_0^*(T^*) \quad (2.18)$$

$$\Lambda^*(T^*) = 1 - S_A + S_A \Lambda_0^*(T^*) \quad (2.19)$$

donde $b_0^*(T^*)$ y $\Lambda_0^*(T^*)$ se obtienen de (2.12) y (2.13) usando el potencial de referencia $\phi_0(z)$. Las ecuaciones (2.18) y (2.19) permiten calcular fácil y directamente $B(T)$ mediante la ecuación (2.9).

Ahora analizaremos el caso cuando $s(\phi)$ y mostraremos que (2.18) y (2.19) se cumplen en forma aproximada. Para ello, existen dos formas de hacerlo, en la primera desarrollamos $s(\phi)$ en serie de potencias

$$s_R(\phi) = \sum_{l=0}^n k_l \phi^l \quad (2.20)$$

y suponemos que la serie converge muy rápido. Usando (2.20) en (2.15) se obtiene

$$b^* = 1 - k_0 + k_0 b_0^* + \sum_{l=1}^n (-1)^l k_l \frac{\partial^l b_0^*}{\partial \beta^{*l}} \quad (2.21)$$

donde $\beta^* = \beta \varepsilon$. Si despreciamos los términos con $l > 0$, obtenemos (2.18) con $S_R = k_0$. Un resultado similar se obtiene para Λ^* si introducimos un desarrollo en serie para $s_A(\phi)$. Truncar el desarrollo en serie a orden cero podría no ser suficiente, sin embargo existe una alternativa para mejorar la aproximación; y consiste en aprovechar la forma de la dependencia de b_0^* con β^* una vez que la referencia $u_0(z)$ ha sido elegida. Como ejemplo mencionaremos que para la referencia, que definiremos posteriormente, se cumple a muy buena aproximación la siguiente relación

$$(-1)^l \frac{\partial^l b_0^*}{\partial \beta^{*l}} \approx -v_l + v_l b_0^* \quad (2.22)$$

para $l \leq 4$. Si nuevamente suponemos que la serie en (2.21) converge muy rápido y que podemos despreciar términos con $l > 4$, y usamos (2.22) en (2.21) obtenemos nuevamente (2.18) con

$$S_R = k_0 + \sum_{l=1}^4 k_l v_l \quad (2.23)$$

De igual forma puede hacerse un análisis similar para S_A que nos permita llegar a (2.19).

La segunda forma es más sencilla y directa, y se obtiene de reemplazar simplemente s_R y s_A en las ecuaciones (2.15) y (2.16) por sus promedios S_R y S_A definidos como

$$S_R = \frac{1}{\phi_{\max}} \int d\Omega \int_0^{\phi_{\max}} d\phi s_R(\phi, \Omega) \quad (2.24)$$

$$S_A = \int d\Omega \int d\phi s_A(\phi, \Omega) \quad (2.25)$$

donde ϕ_{\max} es un valor de corte que depende de la elección del potencial. Para potenciales del tipo LJ/12-6 el valor de $\phi_{\max} \approx 13$. Si usamos (2.24) y (2.25) en (2.15) y (2.16) obtenemos nuevamente las ecuaciones (2.18) y (2.19).

A la luz del análisis anterior podemos concluir que las relaciones (2.18) y (2.19) entre los volúmenes de colisión, tanto atractivos como repulsivos, son válidas cuando el cociente de sus derivadas, $s(\phi)$, pueda ser representado por un polinomio de orden cuatro o menor en ϕ .

Substituyendo (2.18) y (2.19) en (2.9) obtenemos una expresión muy simple para $B^*(T^*)$ con dos suavidades independientes S_R y S_A . Sin embargo, puede hacerse una simplificación adicional al reemplazar ambas suavidades por su promedio, es decir, $S = (S_A + S_R)/2$ con lo cual la expresión para $B^*(T^*)$ se simplifica notablemente tomando la forma

$$B_{\text{ANC}}^*(T^*) = 1 - S + S B_0^*(T^*) \tag{2.26}$$

donde $B_0^*(T^*)$ es el segundo coeficiente virial adimensional calculado con el potencial de referencia u_0 . En la ecuación (2.26) tenemos la relación paramétrica más sencilla entre $B^*(T^*)$ y $B_0^*(T^*)$ para sustancias con potenciales no conformales.

Analizamos ahora el caso más general en el que ε_m depende de la orientación molecular relativa Ω . De (1.2) obtenemos

$$B^*(T^*) = \int d\Omega \int_0^\infty (1 - e^{-\beta u}) r^2 dr \tag{2.27}$$

combinando (2.27) con (2.11) y (2.14) obtenemos

$$B^*(T^*) - 1 = \int d\Omega \bar{s}(\Omega) [B_0^*(T_\Omega^*) - 1] \tag{2.28}$$

donde $B_0^*(T_\Omega^*)$ es el coeficiente virial de referencia calculado a la temperatura

$$T_\Omega^* = \frac{kT}{\varepsilon_\Omega(\Omega)} \tag{2.29}$$

Ahora desarrollamos $B_0^*(T_\Omega^*)$ en serie de Taylor alrededor de $T^* = kT/\varepsilon$ donde $\varepsilon = \langle \varepsilon_m \rangle_\Omega$ es el promedio angular de la profundidad, de modo que

$$B_0^*(T_\Omega^*) = B_0^*(T^*) + \delta\varepsilon(\Omega) \left[\frac{\partial B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon} \right] + \frac{1}{2} [\delta\varepsilon(\Omega)]^2 \left[\frac{\partial^2 B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon^2} \right] + \dots \tag{2.30}$$

donde $\delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_m$. En este caso los valores de b_m y la suavidad S son afectados por la dependencia angular de ε_m , esto significa que aunque r_{\min} y S fueran constantes, la dependencia angular de ε_m hace que $r_m \neq r_{\min}$ y $S \neq s$.¹⁰ Sustituyendo (2.30) en (2.28) obtenemos la siguiente expresión para $B^*(T^*)$

$$B^*(T^*) = 1 - \hat{S} + \hat{S} B_0^*(T^*) + \gamma(T^*) \quad (2.31)$$

donde

$$\hat{S} = \int d\Omega S(\Omega) \quad (2.32)$$

y

$$\gamma(T^*) = \langle S \delta\varepsilon \rangle_\Omega \left[\frac{\partial B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon} \right] + \langle S \delta\varepsilon^2 \rangle_\Omega \left[\frac{\partial^2 B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon^2} \right] + \dots \quad (2.33)$$

Como una primera aproximación, γ puede ser despreciada para recuperar (2.26) con $\hat{S} = S$. Si truncamos (2.33) en el primer término, $\langle S \delta\varepsilon \rangle_\Omega$ es pequeño y cuando $B_0^*(T^*)$ es calculado con (2.38), el segundo término en (2.33) es aproximadamente proporcional a $B_0^*(T^*)$, así que a muy buena aproximación se cumple que

$$\gamma \cong c_1 + c_2 B_0^*(T^*) \quad (2.34)$$

donde c_1 y c_2 son constantes relacionadas con $\langle S \delta\varepsilon \rangle_\Omega$ y $\langle S \delta\varepsilon^2 \rangle_\Omega$ respectivamente. En particular, cuando S es independiente de Ω entonces $\langle S \delta\varepsilon \rangle_\Omega = 0$ y c_1 desaparece. Usando (2.34) en (2.31) obtenemos nuevamente (2.26) donde

$$S = \frac{c_2 + \hat{S}}{1 + c_1 + c_2} \quad (2.35)$$

y

$$b_m = \frac{\pi}{6} r_m^3 (1 + c_1 + c_2) \quad (2.36)$$

de modo que la suavidad efectiva y el tamaño efectivo son ambos afectados por $\langle S \delta\varepsilon \rangle_\Omega$ y $\langle S \delta\varepsilon^2 \rangle_\Omega$. Esto significa que si r_Ω y s fueran constantes, debido a la dependencia angular en ε_Ω entonces $r_m \neq r_\Omega$ y $S \neq s$.

Potenciales efectivos

La ecuación (2.26) nos permite escribir $B^*(T^*)$ del potencial de interés $u(z, \Omega)$ en términos del coeficiente virial de la referencia esférica $u_0(z)$ usando la suavidad S . Por simplicidad analizaremos sólo el caso cuando $S_R = S_A = S$, y construiremos familias de potenciales esféricos de suavidad constante con respecto a la referencia. Estos potenciales son útiles para representar interacciones efectivas para gases reales. Usaremos potenciales

adimensionales reducidos con ε , es decir $\omega(z) = u(z) / \varepsilon$. Como punto de partida usamos el conocido potencial de Kihara esférico definido como

$$\omega_K(z; a) = \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^6 \quad (2.37)$$

donde $z = r / r_m$. Este potencial es esférico, suave y con un cascarón duro de diámetro a , lo que significa que la distancia que separa los centros de masa moleculares no podrá ser menor que una distancia a . Del potencial de Kihara se obtiene fácilmente el potencial LJ/12-6 al tomar $a = 0$ y $n = 12$. Para el potencial de referencia se ha escogido el siguiente potencial de Kihara

$$\omega_0(z) = \frac{u_0}{\varepsilon_0} = \left[\frac{1-a_0}{z-a_0} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a_0}{z-a_0} \right]^6 \quad (2.38)$$

donde a_0 es el diámetro del nódulo duro medido en unidades de r_m . El valor $a_0 = 0.0957389$ se ha escogido de modo que este potencial sea conformal con el potencial del Argón. La transformación más general que permite derivar un potencial a partir de (2.38) y que cumple exactamente (2.14) es

$$z^3 \rightarrow \xi^3 = \frac{z^3 - 1 + S}{S} \quad (2.39)$$

con lo cual obtenemos una familia de nuevos potenciales binarios esféricos que cumplen la relación (2.26) en forma exacta; esta familia de potenciales tienen la siguiente forma

$$\omega_{ANC}(z; a, S) = \left[\frac{1-a}{\xi-a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{\xi-a} \right]^6 \quad (2.40)$$

el cual, tiene un nódulo duro cuyo diámetro depende del valor de la suavidad S y está dado por

$$z_0^3 = S a^3 - S + 1 \quad (2.41)$$

El potencial (2.40) tiene un cierto parecido al potencial intermolecular propuesto por *Smith & Takkar*.¹⁸ Si tomáramos como punto de partida al potencial de LJ/12-6 para construir potenciales efectivos obtendríamos el mismo resultado que en (2.40) tomando $a = 0$, es decir

$$\omega_{MLJ}(z; S) = \left(\frac{z^3 + S - 1}{S} \right)^{-4} - 2 \left(\frac{z^3 + S - 1}{S} \right)^{-2} \quad (2.42)$$

El potencial (2.40) puede ser usado como potencial efectivo para sistemas que son adecuadamente representados con una suavidad única; y para sistemas que requieran suavidades diferentes en sus regiones atractiva y repulsiva usaremos el siguiente potencial efectivo

$$\omega_{ef}(z; S_R, S_A) = \begin{cases} \omega_{ANC}(z, S_R), & z < 1 \\ \omega_{ANC}(z, S_A), & z > 1 \end{cases} \quad (2.43)$$

En la figura 2.1 se muestra la gráfica típica de dos de estos potenciales efectivos ANC (2.40).

Una vez que la referencia ha sido establecida, $b_0^*(T^*)$ y $\Lambda_0^*(T^*)$ pueden ser calculadas. Estas funciones $b_0^*(T^*)$ y $\Lambda_0^*(T^*)$ son universales en la teoría ANC y no requieren cambio alguno, en tanto no se cambie el sistema de referencia. En el apéndice 1 se muestran las funciones para evaluar $b_0^*(T^*)$ y $\Lambda_0^*(T^*)$, así como la forma en fueron calculadas.

Existen dos puntos de especial interés en la teoría ANC:

Uno de ellos es cuando el potencial binario $u(r, \Omega)$ es conocido; en este caso el potencial efectivo $u_{ANC}(r; S)$ puede ser calculado con la teoría realizando los promedios necesarios. Este potencial $u_{ANC}(r; S)$ tiene dos grandes ventajas: es más sencillo que el original, y reproduce, tan bien como el original, sus propiedades termodinámicas. Además, la existencia de $u_{ANC}(r; S)$ nos permite entender e interpretar la relación lineal (2.26) de $B(T)$ reportado para numerosas sustancias, y puede ser usado como un nuevo potencial para explorar las propiedades de los fluidos.

El segundo punto de interés en la teoría ANC tiene lugar cuando tratamos con fluidos para los cuales el potencial de interacción no es conocido, como es el caso de la mayoría de las sustancias reales. En este caso, podemos utilizar la información experimental de $B(T)$ y la ecuación (2.26) para encontrar el potencial efectivo $u_{ANC}(r; S)$, el cual puede ser usado como una primera aproximación para describir las interacciones intermoleculares y el posterior cálculo para estimar otras propiedades termodinámicas.

Es importante remarcar que la teoría ANC es la única que ofrece, hasta este momento, una expresión para $B(T)$ donde los parámetros son los que aparecen directamente en el potencial efectivo; es decir, la simple sustitución de los parámetros efectivos en (2.26) permite calcular directamente $B(T)$. Esta es una gran ventaja de los potenciales ANC sobre otros potenciales, para los cuales, $B(T)$ requiere todavía una cuadratura del potencial por cada valor de la temperatura.

Aplicación de la teoría ANC a potenciales modelo

Temperatura de Boyle

La temperatura de Boyle, donde $B(T_B) = 0$, es una cantidad de mucha utilidad en la aplicación de la teoría ANC a las sustancias reales; por lo que conviene analizar su relación con la suavidad.

De la ecuación (2.26) es fácil ver que la temperatura adimensional de Boyle T_B^* se obtiene directamente del coeficiente virial de referencia con la ecuación

$$B_0^*(T_B^*) = \frac{S-1}{S} \quad (2.44)$$

que puede ser invertida para obtener

$$T_B^* = 0.189754 + 2.09123S - 1.404325S^2 + 3.87119S^3 - 3.225S^4 + 1.27345S^5 \quad (2.45)$$

Multicentros LJ/12-6

En un trabajo previo¹¹ se aplicó la teoría ANC a un modelo de interacción no-esférico conocido como moléculas lineales multicentros de LJ/12-6 (nCLJ). En este modelo (nCLJ) se considera que las moléculas son homonucleares, lineales y rígidas con n -átomos, y que sus interacciones atómicas, entre átomos de diferentes moléculas, están dadas por el potencial de LJ/12-6. En esta sección se hace una breve revisión de los resultados de la aplicación de la teoría ANC a moléculas multicentros LJ/12-6 debido a que serán de mucha utilidad en el capítulo 4, cuando apliquemos la teoría ANC a los gases reales homodiatómicos.

El segundo coeficiente virial de las moléculas lineales LJ/12-6, fue calculado para $n = 2, 3$ y 4 centros,^{19,20} y para varias elongaciones $l^* = l/d$, donde l es la distancia internuclear entre átomos adyacentes en la molécula; y d es la distancia donde el potencial átomo-átomo es cero $u_{at}(d) = 0$. d puede calcularse con $d = \zeta r_{at}$ donde

$$\zeta = \frac{l}{l^* r_{at}} \quad (2.46)$$

r_{at} es la posición del mínimo del potencial atómico y ζ depende de la forma del potencial átomo-átomo. Con estas definiciones, la elongación molecular resulta entonces $L^* = (n-1)l^*$. Éste es un caso donde el mínimo del potencial ε_m depende de la orientación molecular relativa Ω .

Para moléculas homodiatómicas con un potencial átomo-átomo del tipo LJ/12-6, se hizo la inversión de $B(T)$ para obtener los parámetros moleculares efectivos ANC, en donde se encontró que los parámetros ANC escritos en unidades de los parámetros atómicos ε_{at} , r_{at} y S_{at} se pueden representar por las siguientes funciones suaves de l^* ,

$$f_{\varepsilon}(l^*) = \frac{\varepsilon(l^*)}{\varepsilon_{at}} = 1 - 0.1653048l^{*} - 3.9138458l^{*2} + 9.5634485l^{*3} - 8.9514047l^{*4} + 3.0455587l^{*5} \quad (2.47)$$

$$f_r(l^*) = \frac{r_m(l^*)}{r_{at}} = 1 + 0.0373599l^* + 1.1004604l^{*2} - 2.0908778l^{*3} + 1.8010783l^{*4} - 0.6081891l^{*5} \quad (2.48)$$

$$f_s(l^*) = \frac{S(l^*)}{S_{at}} = f_s(l^*) = 1 + 0.0151234l^* - 1.5540933l^{*2} + 2.4124546l^{*3} - 1.7468158l^{*4} + 0.4950968l^{*5} \quad (2.49)$$

Como aproximación, podemos suponer que el cambio de los parámetros con la elongación dado por (2.47)-(2.49), es independiente del potencial atómico, es decir, las funciones (2.47)-(2.49) son independientes de S_{at} ; con lo cual podemos utilizar potenciales atómicos ANC (2.40),¹¹ en lugar de los LJ/12-6 en donde ahora

$$\zeta(S_{at}) = (1 - 0.2677292 S_{at})^{1/3} \quad (2.50)$$

Esfercilindros de Kihara

Una forma de modelar moléculas lineales rígidas es a través de los llamados esferocilindros suaves, los cuales denotaremos como SSC (*soft spherocylinders*). Las interacciones de estos esferocilindros, de longitud L , pueden ser representadas con un potencial tipo Kihara; el cual tiene una profundidad máxima ϵ cuando los esferocilindros están paralelos y separados una distancia r_0 , medida de centro a centro. Del trabajo realizado por Ramos *et al.*,¹¹ se encontró que la suavidad efectiva S se puede representar en forma exacta con una función racional de la elongación $L^* = L/r_0$

$$S_{SSC}(L^*) = \frac{\alpha_0 + 3\alpha_1 L^*/2 + 3\alpha_2 L^{*2}/8}{b_{HSC}^*(L^*)} \quad (2.51)$$

donde α_0 , α_1 y α_2 son constantes numéricas, y

$$b_{HSC}^*(L^*) = 1 + 3L^*/2 + 3L^{*2}/8 \quad (2.52)$$

es el volumen efectivo de un esferocilindro duro de elongación $L^* = L/d_0$, donde d_0 es el diámetro de este esferocilindro duro. Este modelo SSC predice que la suavidad efectiva S disminuye cuando la elongación L^* se incrementa.

Usaremos este resultado en el capítulo 5 al aplicar la teoría ANC a los n -alcanos y perfluoro-alcanos.

Moléculas polares

Una forma de modelar las interacciones entre moléculas con dipolos electrostáticos permanentes, es mediante el potencial de Stockmayer generalizado; el cual está formado por el potencial esférico $u_{ANC}(S_B)$ más el término de interacción para un dipolo puntual. El potencial de Stockmayer usual, se obtiene como un caso particular del generalizado cuando $S_B = S_{LJ/12-6} = 1.1315$. De un trabajo previo¹¹ donde se aplicó la teoría ANC a moléculas polares de Stockmayer se encontró que los parámetros intermoleculares efectivos ε , r_m y S , obtenidos por medio de la inversión de datos de $B_{exp}(T)$ recopilados y tabulados por Maitland *et al.*,¹⁹ resultaron ser una función suave del momento dipolar eléctrico adimensional

$$\delta = \frac{\mu^2}{2\varepsilon_B(4\pi\varepsilon_0\sigma_B^3)} \quad (2.53)$$

donde μ es el momento dipolar electrostático permanente, ε_B , r_B y S_B son los parámetros intermoleculares del potencial ANC sin el efecto del dipolo; es decir, los parámetros que tendrían tales moléculas sin dipolo y

$$\sigma_B^3 = r_B^3(1 - S_B \cdot 0.2677292) \quad (2.54)$$

es la distancia donde $u_{ANC}(r = \sigma_B; S_B) = 0$, y ε_0 es la constante de permitividad en el vacío.

El efecto causado en los parámetros sin dipolo ε_B , r_B y S_B al agregar el dipolo está bien representado por¹¹

$$\varepsilon(\delta) = \varepsilon_B(1 + 0.841165\delta + 0.944341\delta^2) \quad (2.55)$$

$$r_m(\delta) = r_B(1 + 0.251831\delta + 0.111388\delta^2) \quad (2.56)$$

$$S(\delta) = S_B(1 - 0.2186873\delta - 0.8498986\delta^2 + 0.6231067\delta^3) \quad (2.57)$$

Una forma de obtener los parámetros ε_B , r_B y S_B , una vez que se han obtenido los intermoleculares efectivos ε , r_m y S ; es resolver iterativamente las ecuaciones (2.55-57) iniciando con el valor de δ que obtenemos al sustituir ε , r_m y S en (2.53).

3 Gases nobles y sus mezclas binarias

La teoría ANC se aplicó exitosamente a un importante y variado número de sustancias reales, cuyos resultados son de gran interés tanto teórico como práctico; pues del conocimiento de los parámetros intermoleculares efectivos de una sustancia real podemos calcular o estimar, además de $B(T)$ en amplios intervalos de temperatura, otras propiedades mediante el uso de la mecánica estadística.

En este capítulo se expone la aplicación de la teoría ANC al grupo de los gases nobles: helio, neón, argón, kriptón y xenón; para los cuales existe información experimental disponible. De los resultados obtenidos de estas sustancias, se infieren los parámetros intermoleculares efectivos del radón así como su coeficiente virial $B(T)$. Finalmente, se aplica la teoría ANC para predecir $B(T)$ en el caso de las mezclas binarias entre los gases nobles más pesados.

En el caso de las sustancias reales la información experimental juega un papel muy importante en la determinación de los parámetros intermoleculares efectivos, ya que los resultados son altamente dependientes de la calidad de los datos de $B(T)$ disponibles. En todos los casos la información experimental de $B(T)$ es limitada, pues los intervalos de temperatura sobre los cuales se mide $B(T)$ son específicos de cada sustancia. Para obtener parámetros intermoleculares confiables necesitaremos valores de $B(T)$ en amplios intervalos de temperatura, de preferencia, que estén regularmente espaciados por arriba y por abajo de la temperatura de Boyle. Además debemos disponer de información experimental consistente, ya que de lo contrario el error en los parámetros intermoleculares se incrementa notablemente.

Como se mostrará en este trabajo, en la aplicación de la teoría ANC a gases reales es suficiente con utilizar la versión de una sola suavidad, puesto que con esta versión se obtienen desviaciones en $B(T)$ del orden de la incertidumbre experimental mínima, que es de aproximadamente $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, y la dispersión entre puntos experimentales es del mismo orden o mayor.

Los parámetros intermoleculares efectivos para gases nobles se obtuvieron invirtiendo los valores experimentales de $B(T)$, minimizando las diferencias absolutas entre $B_{\text{exp}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ y $B_{\text{teo}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ mediante la función Q definida como

$$Q^2 = \frac{1}{n_p} \sum [B_{\text{exp}}^*(T_{\text{exp}}^*) - B_{\text{teo}}^*(T_{\text{exp}}^*)]^2 \quad (3.1)$$

donde n_p es el número de temperaturas experimentales y $B_{\text{exp}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ y $B_{\text{teo}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ son el coeficiente virial adimensional experimental y teórico respectivamente, evaluados a las diferentes n_p temperaturas experimentales. Con esta elección se evitan las grandes desviaciones relativas que ocurren en aquellos puntos muy cercanos a la temperatura de Boyle donde $B(T_B) = 0$.

Aunque la aplicación de la teoría ANC a los gases nobles fue presentada anteriormente,¹² en este trabajo retomamos su estudio dado que la teoría ANC ha sido mejorada; además la información experimental se ha depurado con el fin de obtener resultados más consistentes con el estado actual de la teoría.

Argón, kriptón y xenón

Para los gases nobles más pesados, Ar, Kr y Xe, los cuales tienen interacciones por pares con simetría esférica y que además se comportan clásicamente, los potenciales obtenidos de la teoría ANC deben ser iguales a las interacciones reales por pares. Una forma de estimar este error es comparar los muchos potenciales precisos que existen en la literatura para estas sustancias, por lo que esta comparación constituye una prueba importante para la teoría ANC en su versión de una sola suavidad.

La mayoría de los datos experimentales de $B(T)$ fueron obtenidos de la exhaustiva recopilación hecha por Dymond & Smith.²¹ Fuentes adicionales y relevantes de datos experimentales, $B_{\text{exp}}(T)$, son los de Gilgen *et al.*²² para argón y los publicados por Hohm & Truemper²³ para xenón. Dymond & Smith utilizan un criterio para clasificar los datos experimentales en tres clases según el valor de su incertidumbre experimental:

Clase I

Datos con una precisión estimada menor al 2 por ciento o menor a $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, tomando el mayor de los dos.

Clase II

Datos con una precisión estimada menor al 10 por ciento o menor a $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$, tomando el mayor de los dos.

Clase III

Datos con una precisión estimada mayor que 10 por ciento o $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$, tomando el mayor de los dos.

Aunque este criterio no es universalmente aceptado, en este trabajo lo usamos como referente para clasificar la calidad de la información experimental. La gran mayoría de los datos $B(T)$ experimentales de los gases nobles utilizados en este trabajo están clasificados como de clase I. Para argón, kriptón y xenón la calidad de los datos experimentales es excelente y los intervalos de temperatura de $B_{\text{exp}}(T)$ son amplios e incluyen la temperatura de Boyle.

Existen dos puntos de análisis sobre los resultados de la teoría ANC: El primero, es la calidad de la representación de $B_{\text{exp}}(T)$, ya que una excelente representación de $B_{\text{exp}}(T)$ es indicio de un buen potencial binario. El segundo, es el análisis del potencial ANC, el cuál debe ser consistente con otros potenciales precisos reportados en la literatura.

Iniciamos analizando la representación de $B_{\text{exp}}(T)$ con $B_{\text{ANC}}(T)$ que en el caso del argón, kriptón y xenón la $B_{\text{ANC}}(T)$ está en buen acuerdo con $B_{\text{exp}}(T)$ como lo muestra el valor de Q en la tabla 3.1, donde se incluyen el número de datos experimentales seleccionados, el intervalo de temperatura y las correspondientes referencias. También se muestra el valor de Q , T_B y la temperatura de Joule-Thompson, T_{JT} , predichos por la teoría. Comparamos $B_{\text{ANC}}(T)$ con dos modelos muy conocidos con expresiones explícitas de $B(T)$, los cuales no proveen de información sobre los potenciales intermoleculares; estos son: el modelo de estados correspondientes de Kestin y colaboradores²⁴ y la

correlación empírica de Tsonopoulos²⁵ basada en el bien conocido factor acéntrico de Pitzer. También comparamos nuestros resultados con algunos modelos explícitos de potenciales binarios, pero que carecen de expresiones para $B(T)$, estos son los potenciales binarios esféricos de: Aziz & Slaman,²⁶ Barker,²⁷ Fisher & Watts (BFW),²⁷ Kihara y el sencillo y muy popular potencial de Lennard-Jones LJ-12/6.²⁸ De todos los modelos considerados $B_{ANC}(T)$ tiene el menor valor de Q , y en todos los casos está dentro de la incertidumbre experimental, igualado solamente por los potenciales de Kihara y Barker. En la figuras 3.1 – 3.3 se muestran las gráficas de desviaciones $\delta B = B_{exp}(T) - B_{teo}(T)$, con $B_{teo}(T)$ calculado con la teoría ANC para el intervalo experimental de temperaturas. En las mismas figuras se incluyen las desviaciones de $B_{teo}(T)$ calculados con los potenciales de Aziz-Slaman y Barker así como con la correlación de Tsonopoulos. El modelo ANC tiene las δB más pequeñas, cuyos valores están dentro de la banda de incertidumbre experimental estimada, que en el caso del argón es de $\pm 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para las temperaturas más frías, de $\pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para $110 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$, y de $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para $T > 340 \text{ K}$.

La temperaturas de Boyle obtenidas con la teoría ANC, y que se encuentran en la tabla 3.1, difieren muy poco de las encontradas en la literatura. Por ejemplo, para argón la T_B predicha con la teoría ANC es $T_B = 408 \text{ K}$, idéntica a la reportada por Tegeler *et al.*²⁹ de $T_B = 408 \text{ K}$ y ligeramente menor a $T_B = 413 \text{ K}$ reportada por Stewart & Jacobsen.³⁰ Para argón la teoría ANC predice una temperatura de Joule-Thompson de $T_J = 3310 \text{ K}$, que es ligeramente mayor que la reportada por Tegeler *et al.* $T_J = 3060 \text{ K}$ y muy distinta de la reportada por Stewart & Jacobsen con un valor de $T_J = 2520 \text{ K}$.

Tabla 3.1 Resultados de la representación del segundo coeficiente virial para gases nobles

<i>substancia</i> n_p	<i>modelo</i>	Q (cm ³ /mol)	ΔT (K)	T_B (K) T_{JT} (K)	<i>Referencias</i> ^a
He 128	Teoría ANC	0.5	15.5 – 1473	24.36	[DS: 1, 2, 3, 4, 6, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 27, 28, 29]
	Aziz et al. ³²	4.1		45.6	
	LJ/12-6 ³⁹	3.3			
	Tsonopoulos ²	12.9			
	Kestin et al. ²⁴	25.4			
Ne 46	Teoría ANC	0.6	55.6 - 973	123.97	[DS: 1, 2*, 3, 4, 5, 6]
	Kihara ⁹ ($a=0.0281$)	0.6		233	
	Slaman & Aziz ²⁶	0.6			
	LJ/12-6 ³⁹	5.2			
	Tsonopoulos ²	0.9			
	Kestin et al. ²⁴	7.0			
Ar 70	Teoría ANC	0.4	84.8 - 1024	407.75	[DS: 2*, 3*, 4*, 5*, 11*, 15*, 23*, 25*, 29*, 30*]
	BFW ²⁷	2.1		769	
	Aziz & Slaman ²⁶	0.8			
	Kihara ²⁸ ($a=0.0973$)	0.4			
	LJ/12-6 ²⁸	1.9			
	Tsonopoulos ²	1.2			
	Kestin et al. ²⁴	2.7			
Kr 103	Teoría ANC	1.3	128 - 873	566.87	[DS: 2, 3, 5, 7*, 8*]
	Barker ²⁷	3.3		1069	
	Aziz & Slaman ²⁶	2.8			
	Kihara ²⁸ ($a=0.1137$)	1.3			
	LJ/12-6 ²⁸	5.6			
	Tsonopoulos ²	3.1			
	Kestin et al. ²⁴	2.0			
Xe 94	Teoría ANC	3.0	160 - 1079	784.28	[DS: 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9]
	Kihara ²⁸ ($a=0.1335$)	3.0		1479	
	Barker ²⁷	3.0			
	LJ/12-6 ²⁸	7.8			
	Tsonopoulos ²	3.6			
	Kestin et al. ²⁴	3.8			
Rn	Teoría ANC	---	---	1020.02 1923	

^a DS se refiere a la recopilación hecha por Dymond & Smith²¹, donde los números representan las referencias reportadas en ese trabajo. Los números con asterisco representan los grupos de datos de los cuales fueron omitidos algunos datos con tendencia sospechosa.

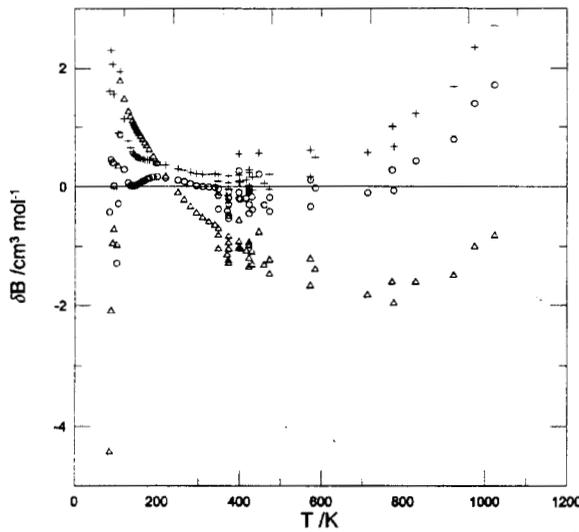


Fig. 3.1 Gráfica de desviaciones $\delta B = B_{\text{exp}}(T) - B_{\text{teo}}(T)$ para argón. (O) Teoría ANC, (+) potencial de Aziz-Slaman y (Δ) correlación de Tsonopoulos.

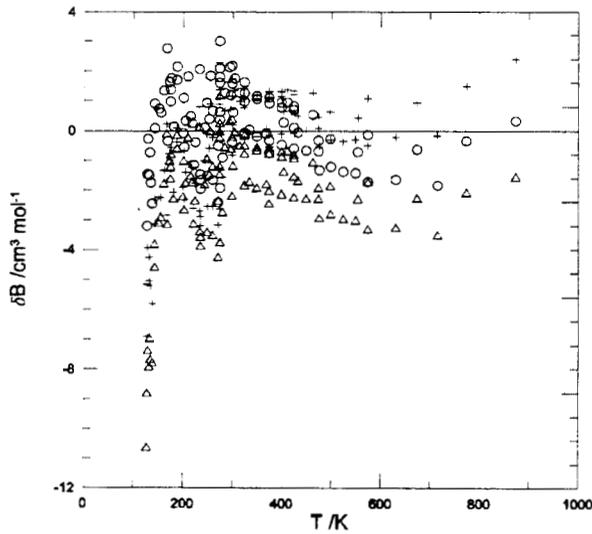


Fig. 3.2 Gráfica de desviaciones para kriptón calculadas con: la teoría ANC (O), el potencial de Aziz-Slaman (+) y la correlación de Tsonopoulos (Δ).

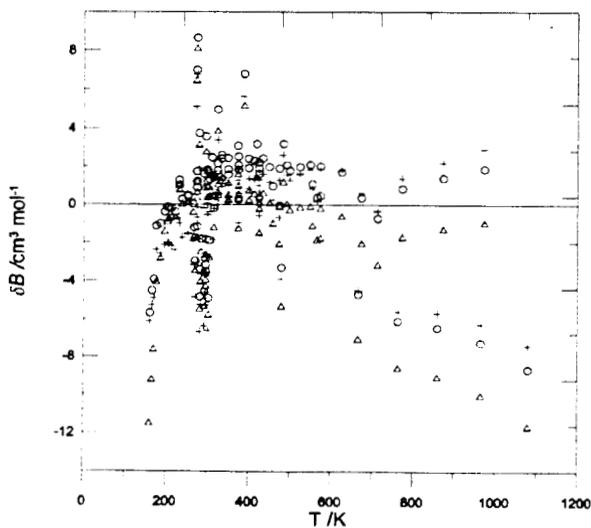


Fig. 3.3 Gráfica de desviaciones δB para xenón calculadas con: la teoría ANC (O), el potencial de Barker (+) y la correlación de Tsonopoulos (Δ).

Ahora analizamos las interacciones intermoleculares. Para argón existen excelentes potenciales binarios propuestos por fuentes independientes. Para comparar los diferentes potenciales se ha calculado la suavidad relativa de cada uno de ellos respecto al potencial de referencia. En la tabla 3.2 se muestran los parámetros de los diferentes potenciales. El potencial ANC es muy similar a los potenciales de Aziz-Slaman²⁶ y BFW,²⁷ considerados los mejores para el argón. La función explícita del potencial ANC se obtiene al sustituir los parámetros de la tabla 3.2 en la ecuación (2.40). En la figura 3.4 se compara el potencial ANC con los modelos de potencial de Aziz-Slaman, BFW y LJ-12/6. Como se puede observar de la gráfica, los tres potenciales son muy similares, siendo el potencial de Aziz – Slaman y el BFW indistinguibles en esa escala. Es importante mencionar que en el caso de los modelos Aziz-Slaman y BFW, los potenciales fueron obtenidos usando, además de $B(T)$, una variedad más amplia de propiedades como es el coeficiente de viscosidad entre otras; lo cual explica las diferencias entre estos potenciales y el ANC; ya que en trabajos previos se ha encontrado que las inversiones basadas sólo en datos de $B(T)$ producen ε más grandes, lo cual se atribuye a posibles errores sistemáticos en $B_{exp}(T)$ a bajas temperaturas.^{27,31} Los valores de ε y r_m para el potencial ANC, difieren en 2% de los correspondientes valores de los potenciales de Aziz-Slaman y BFW. Más aún, los valores ε y r_m para el potencial ANC están entre los de Aziz-Slaman y Smith *et al.*^{26,31} $\varepsilon_{Aziz} < \varepsilon_{ANC} < \varepsilon_{Smith} = 150 \pm 5$ K. Smith *et al.* no reportan valores de r_m por lo que comparamos los valores de d , donde $u(d) = 0$; estos valores son: $d_{Aziz} = 3.35 \text{ \AA} > d_{ANC} = 3.322 \text{ \AA} > d_{Smith} = 3.320 \text{ \AA}$. Dejando de lado las pequeñas diferencias en ε y r_m , las mayores diferencias del potencial ANC con los potenciales de Aziz-Slaman y BFW son del 1%. El potencial de LJ/12-6 muestra ser inadecuado tanto en el valor de sus parámetros, que se pueden comparar en la tabla 3.2, como en la forma del potencial que se muestra en la figura 3.4.

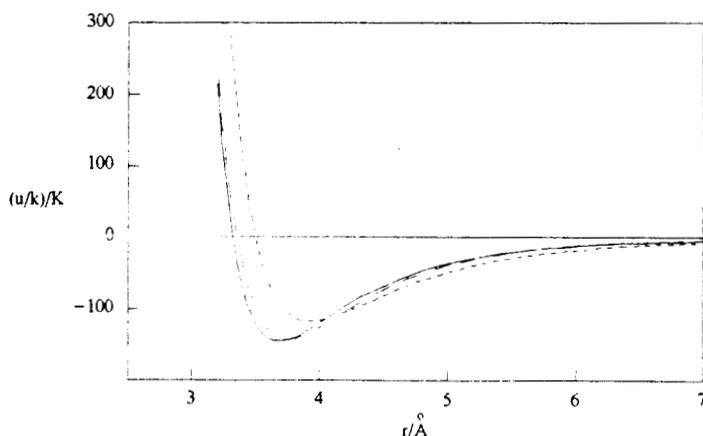


Fig. 3.4 Comparación del potencial ANC para argón (línea continua) con los potenciales binarios de Aziz – Slaman (línea de trazos largos) y LJ/12-6 (línea de trazos cortos). El potencial BFW⁸ es indistinguible del potencial de Aziz – Slaman en esta escala.

En los casos del kriptón y xenón, los potenciales ANC se obtuvieron de dos formas diferentes. En la primera, se invirtió $B_{\text{exp}}(T)$ y se obtuvieron los parámetros $\varepsilon = 217.456$ K, $r_m = 3.88669$ Å, $S = 0.9613$ y $Q = 1.1$ cm³/mol para kriptón y $\varepsilon = 306.262$ K, $r_m = 4.19013$ Å, $S = 0.9559$ y $Q = 2.7$ cm³/mol para xenón. En el caso del kriptón este valor de $S = 0.9613$ es 3% más pequeño que la del argón $S = 0.9993$, y en el caso del xenón es 4% menor. Estas pequeñas diferencias en la suavidad confirman que estas tres sustancias son aproximadamente conformales.

Tabla 3.2 Potenciales binarios para gases nobles^a

substancia	modelo	ε/k (K)	r_m (Å)	S
He	Teoría ANC	7.264	2.98187	1.1152
	Aziz <i>et al.</i> ³²	10.80	2.9673	1.0120
	LJ/12-6 ³⁹	10.30	2.910	1.1315
Ne	Teoría ANC	40.447	3.05437	1.0583
	Kihara ⁹ ($a=0.0281$)	38.542	3.071	1.0887
	LJ/12-6 ³⁹	35.800	3.090	1.1315
	Slaman & Aziz ³⁷	42.250	3.091	1.0184
	Ahlrichs <i>et al.</i> ³⁸	41.200	3.080	---
	Maitland ⁴⁰	39.600	3.070	---
Ar	Teoría ANC	145.906	3.68504	0.9993
	BFW ²⁷	142.095	3.7612	1.0075
	Aziz & Slaman ²⁶	143.224	3.7565	1.0058
	Kihara ²⁸ ($a=0.0973$)	146.520	3.6794	0.9858
	LJ/12-6 ²⁸	118.13	3.9270	1.1315
Kr	Teoría ANC	202.846	3.98496	0.9993
	Barker ²⁷	201.900	4.0067	0.9810
	Aziz & Slaman ²⁶	201.200	4.0080	0.9947
	Kihara ²⁸ ($a=0.1137$)	213.730	3.9112	0.9612
	LJ/12-6 ²⁸	162.740	4.3170	1.1315
Xe	Teoría ANC	280.643	4.33332	0.9993
	Kihara ²⁸ ($a=0.1335$)	298.15	4.2851	0.9315
	Barker ²⁷	281.00	4.3623	0.9767
	LJ/12-6 ²⁸	222.32	4.6021	1.1315
Rn	Teoría ANC	365.0	5.072	0.9993

^a Los valores de la suavidad para los potenciales tomados de la literatura se calcularon usando el procedimiento expuesto en el capítulo 2. El número de decimales en los parámetros de la teoría ANC, son los necesarios para reproducir los valores de Q reportados. Los parámetros del radón se estimaron usando una aproximación de estados correspondientes como se explica en el texto.

En el segundo, se supuso que los tres gases nobles argón, kriptón y xenón siguen estados correspondientes, lo que significa que sus potenciales deben ser conformales y por lo tanto sus suavidades iguales. Se usó la suavidad del argón como suavidad común, y se invirtió nuevamente $B_{exp}(T)$ para obtener ε y r_m para el kriptón y el xenón que se muestran en la tabla 3.2. La diferencia en los valores de Q obtenido en cada procedimiento es irrelevante comparado con la incertidumbre experimental, por lo que se concluye que utilizar suavidades diferentes para kriptón y xenón no aporta información adicional. Además, al utilizar una suavidad común se obtienen parámetros ε y r_m que cambian más regularmente de una sustancia a otra; como se muestra en las figuras 3.5a – 3.5c donde se grafican los parámetros ANC obtenidos por ambos métodos, como función del número atómico. Basados en el análisis anterior, se han preferido los parámetros obtenidos por el segundo método y son los que aparecen en la tabla 3.2 como propios para kriptón y xenón.

En la figura 3.6 se compara $u_{ANC}(z)$ con el potencial de Aziz-Slaman²⁶ y el de Barker,²⁷ donde se aprecia que los potenciales son idénticos para valores de $r > r_m$. ε , r_m y S difieren en menos del 1 % de los reportados para el potencial de Aziz-Slaman, el cual idéntico al potencial de Barker cuyos parámetros también se muestran en la tabla 3.2. El potencial de Kihara para el kriptón es ligeramente más duro con una suavidad 4 % más pequeña, y las diferencias de ε y r_m con los parámetros reportados por Aziz-Slaman y Barker son cinco veces más grandes que las del $u_{ANC}(z)$.

Ahora analizamos el potencial del xenón. El valor de ε_{ANC} es casi idéntico al de Barker y el valor de r_{mANC} es 0.7 % menor. El valor de S para el potencial de Barker es 2 % más pequeño que el valor de estados correspondientes $S = 0.9993$. En la figura 3.7 se comparan los potenciales ANC, de Barker y de LJ-12/6 para el xenón; el potencial ANC es muy cercano al potencial de Barker, excepto a distancias muy cortas. El potencial de LJ-12/6 es claramente inadecuado para xenón.

Helio y Neón

En el caso del helio y neón los valores de Q , mostrados en la tabla 3.1, son pequeños por lo que el modelo ANC representa muy bien $B_{exp}(T)$ para el helio con un valor de $Q = 0.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y de $Q = 0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para el neón. Esto resulta sorprendente porque el helio es una molécula muy ligera con una longitud de onda de de Broglie, $\lambda_B = h / \sqrt{2\pi mkT}$, que es grande excepto a altas temperaturas, por lo que el tratamiento correcto de $B(T)$ debe ser mediante el uso de la mecánica cuántica. Una aproximación clásica, como la teoría ANC, es en principio inadecuada para el helio. Para el neón, siendo éste más pesado que el helio, puede esperarse que el tratamiento clásico sea una buena aproximación a orden cero. Una forma de estimar los efectos cuánticos es tomando $T = \varepsilon/k$ como una temperatura característica de cada gas, y calculando λ_B / r_m , para cada gas; con lo que λ_B / r_m pasa sucesivamente de 3 para helio, 0.2 para neón hasta 0.06 para argón. En las figuras 3.8 y 3.9 se muestran las desviaciones δB para el helio y neón respectivamente.

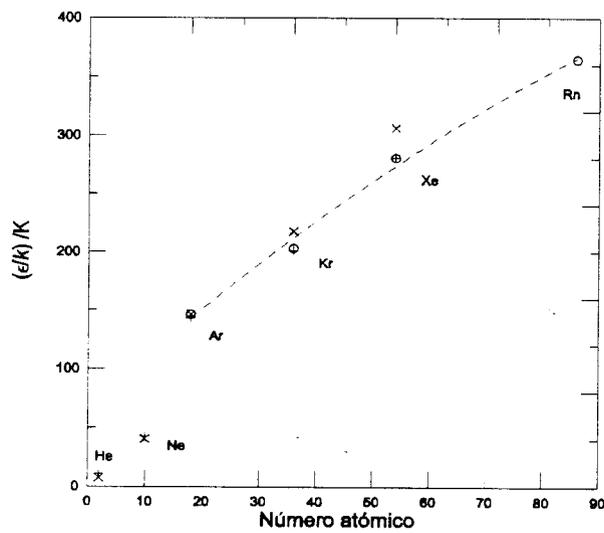


Fig. 3.5a Gráfica de ϵ/k para gases nobles como función del número atómico. (O) Valores de estados correspondientes para el potencial ANC, (X) valores para potencial ANC obtenidos de la inversión individual para cada gas, (+) valores para potenciales reportados por otros autores: He, Aziz et al.; Ne, Slaman-Aziz; Ar y Kr, Aziz-Slaman; Xe, Barker. La línea de trazos corresponde a un polinomio de segundo orden.

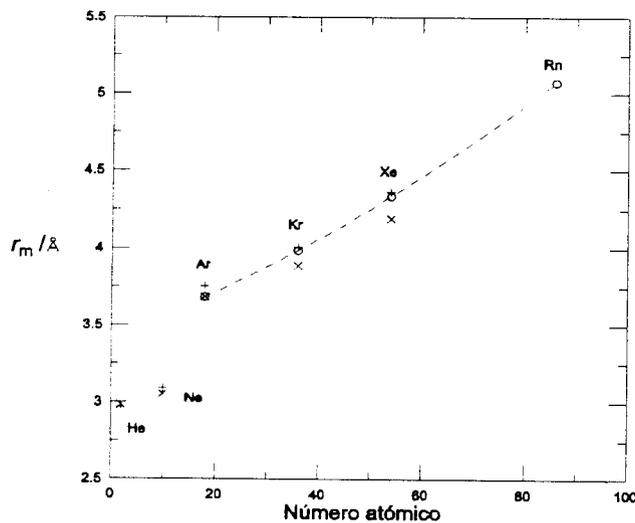


Fig. 3.5b Gráfica de r_m como función del número atómico. Los símbolos tienen el mismo significado que en la figura 3.5a.

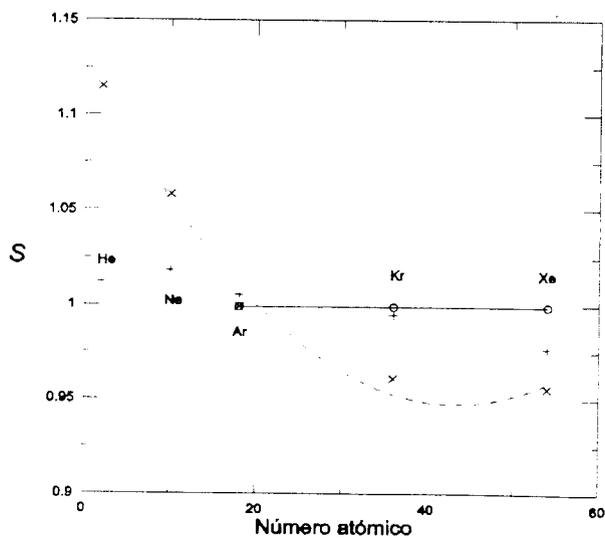


Fig. 3.5c Gráfica de la suavidad como función del número atómico. Los símbolos tienen el mismo significado que en la figura 3.5a. La línea de trazos está sólo como ayuda para guiar el ojo.

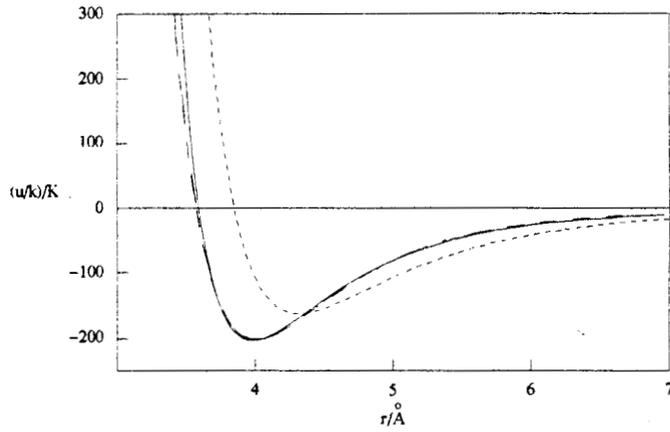


Fig. 3.6 Comparación del potencial ANC para kriptón (línea continua), con los potenciales de Aziz-Slaman (línea de trazos largos) y el LJ/12-6 (línea de trazos cortos). El potencial de Barker para el kriptón es indistinguible del de Aziz-Slaman en esta escala.

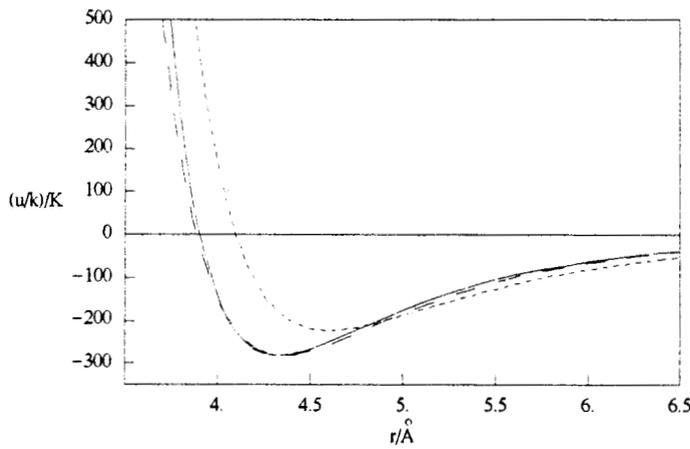


Fig. 3.7 Comparación del potencial ANC para xenón (línea continua), con los potenciales de Barker⁸ (línea de trazos largos) y el LJ-12/6⁹ (línea de trazos cortos).

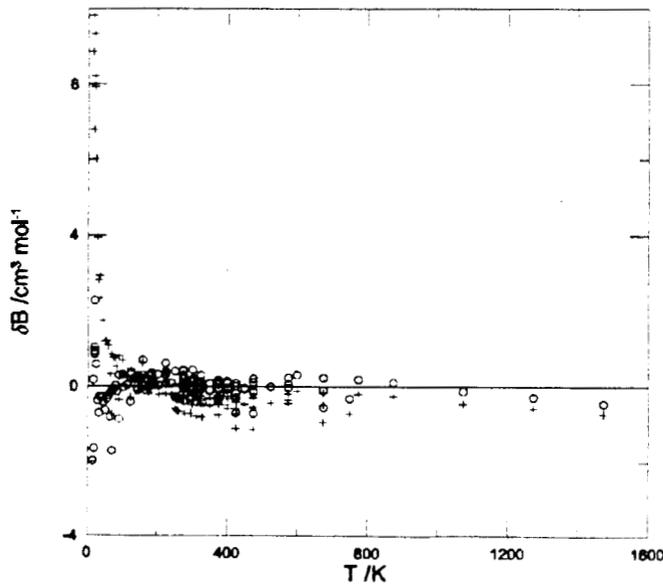


Fig. 3.8 Gráfica de desviaciones δB para helio calculadas con: la teoría ANC (O) y el potencial de Aziz et al. (+).¹⁶

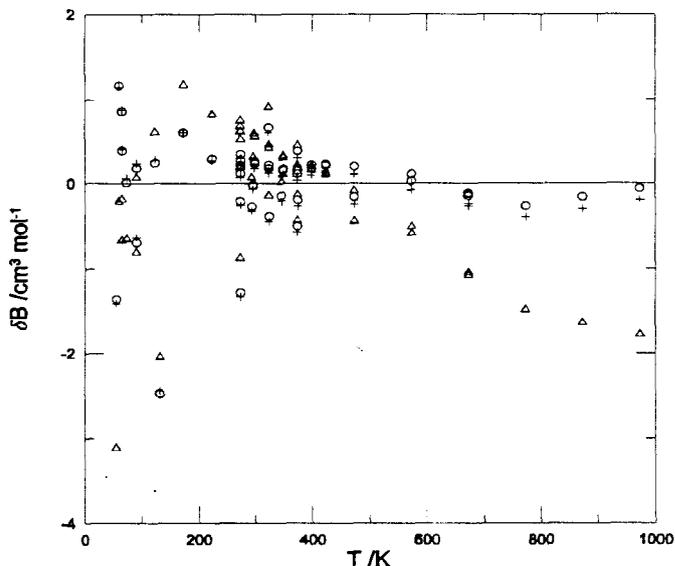


Fig. 3.9 Gráfica de desviaciones δB para neón calculadas con: la teoría ANC (O), el potencial de Kihara (+)¹⁷ y la correlación empírica de Tsonopoulos. (Δ).⁶

No está por demás resaltar que el valor de r_m para el potencial ANC, reportado en la tabla 3.2, es en el caso del helio muy cercano al valor reportado por Aziz *et al.*³² y que el valor de ε/k es del mismo orden de magnitud. Debido a que en el tratamiento cuántico el valor de la energía del estado base en la interacción He-He es mayor que el valor mínimo de la energía $u(r_m)$, no es sorprendente que un potencial efectivo obtenido de la inversión de $B_{exp}(T)$ usando una teoría clásica necesite un pozo de potencial más profundo. El valor de la suavidad del potencial de Aziz *et al.*, $S = 1.012$, es muy cercano al valor de la suavidad para el argón, $S = 0.9993$, lo que nos indica que ambos potenciales deben ser muy parecidos en su forma, o dicho de otra forma, están muy cerca de ser conformales.

Sólo resta por mencionar que con excepción del helio, el potencial LJ/12-6, que tiene suavidad constante $S = 1.1315$, requiere en todos los casos ε menos profundas y diámetros r_m más grandes para representar $B_{exp}(T)$.

Parámetros efectivos y propiedades críticas

Debido a la conformalidad entre Ar, Kr y Xe, y por lo tanto, a que siguen estados correspondientes entre sí a muy buena aproximación; no es de sorprenderse que la temperatura crítica reducida, kT_c / ε , sea la misma para las tres sustancias. Usando valores de T_c reportados en la literatura³³ y los valores de ε/k de la tabla 3.2 obtenemos que $kT_c / \varepsilon = 1.033 \pm 0.001$. En el caso de helio y neón, que no son conformales con Ar, Kr y Xe, obtenemos para He, $kT_c / \varepsilon = 0.714$ y para neón $kT_c / \varepsilon = 1.098$ el cual es muy parecido al valor de estados correspondientes para Ar, Kr y Xe.

Los volúmenes críticos V_c de estas sustancias también tienen un comportamiento muy regular con el diámetro r_m , excepto para helio. Para ilustrarlo en la figura 3.10a se muestra la gráfica

de V_c contra r_m^3 , en la cual se aprecia que la línea es muy cercana a la recta $V_c = 1.4502 r_m^3$. Como el neón también cumple esta comportamiento, inferimos que V_c depende sólo del factor de escala r_m y no del parámetro de forma S como habremos de confirmarlo con otras substancias que no son conformales con los gases nobles argón, kriptón y xenón.

Gas radón

Debido a que el radón es un gas muy escaso y por lo tanto muy costoso, valores experimentales de las propiedades termodinámicas del radón son muy escasos. Las regularidades encontradas en los parámetros y en las propiedades críticas de los gases nobles más pesados como función del número atómico, nos permiten estimar los parámetros del potencial para el radón. Suponiendo que el Rn es conformal con Ar, Kr y Xe, su parámetro de forma debe entonces ser igual $S = 0.9993$. Los parámetros para el radón se reportan en la tabla 3.2. ϵ/k se obtuvo del valor de estados correspondientes para la temperatura crítica reducida $kT_c / \epsilon = 1.033$, de donde $\epsilon/k = 365.0$ K; en la figura 3.5a se observa que el valor de ϵ/k para Rn se encuentra sobre la línea suave que representa la tendencia impuesta por el Ar, Kr y Xe como función del número atómico. De acuerdo con esta tendencia, el valor de ϵ/k debería ser mayor en aproximadamente un 7 %, esta discrepancia es debida quizás al error en el valor de T_c reportado para el Rn.³³ El diámetro del Rn resultó $r_m = 5.072 \text{ \AA}$ de la extrapolación de la línea suave del Ar-Kr-Xe como función del número atómico en la figura 3.5b. Con el valor del diámetro podemos estimar el valor de V_c de la relación lineal del Ne, Ar, Kr y Xe de la figura 3.10a, obteniendo $V_c = 189.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. En la figura 3.10b se muestra que este estimado de V_c es consistente con la tendencia marcada por Ar, Kr y Xe como función del número atómico. En la figura 3.11 se compara $B(T)$ del Rn calculado con la teoría ANC con el calculado por Tsonopoulos basado en propiedades críticas y el factor acéntrico del radón. En esta figura se muestra que la predicción ANC es muy similar a la predicción de Tsonopoulos en la región de alta temperatura. En la región de bajas temperaturas, sin embargo, Tsonopoulos resulta ser menos negativo que la predicción ANC, hasta que llega a un valor mínimo sin significado físico.

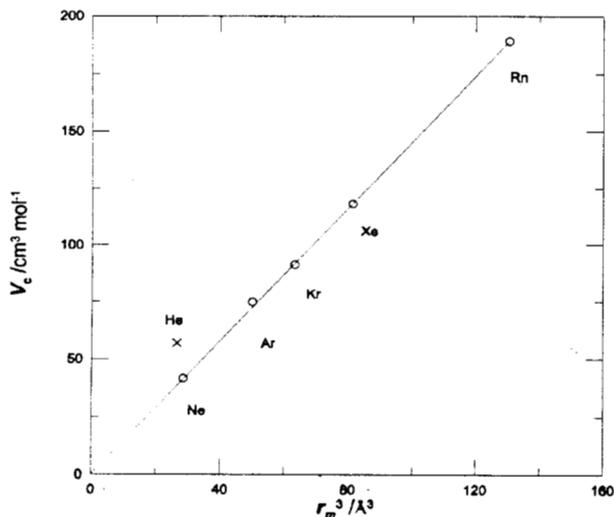


Fig. 3.10a Gráfica del volumen crítico V_c como función de r_m^3 obtenida de la teoría ANC para los gases nobles. La línea continua es un ajuste lineal a los puntos desde Ne hasta Xe. Los valores de V_c fueron tomados del trabajo de Ambrose.²² Valores experimentales para Ne, Ar, Kr, Xe (o). Valor experimental para He (x). En el caso de Rn el valor es una predicción de la teoría ANC.

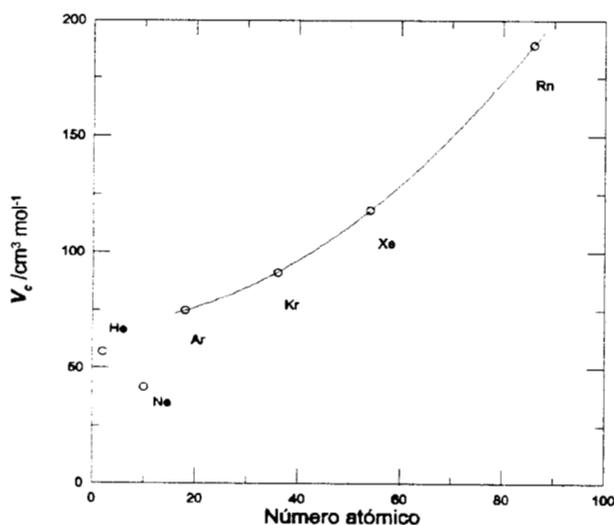


Fig. 3.10b Gráfica del volumen crítico V_c como función del número atómico para gases nobles. La línea continua es un ajuste polinomial de segundo orden a los puntos desde Ar hasta Rn.

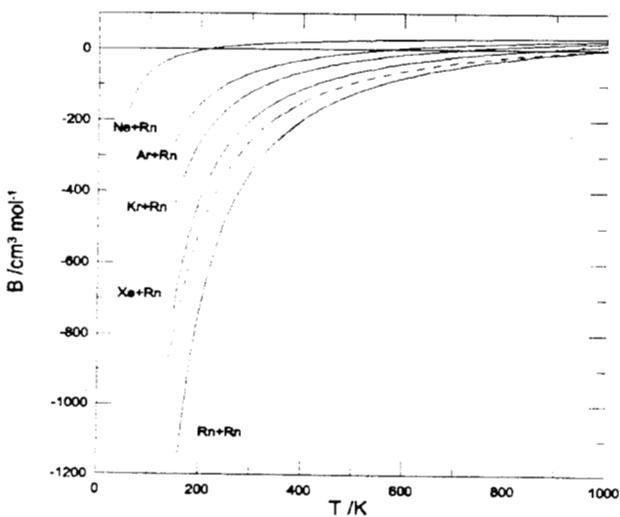


Fig. 3.11 Predicción de $B_{teo}(T)$ para los sistemas Ne+Rn, Ar+Rn, Kr+Rn, Xe + Rn y Rn + Rn. Las líneas continuas representan $B_{teo}(T)$ predichos con la teoría ANC, la línea de trazos representa la predicción usando la correlación de Tsonopoulos para el sistema Rn + Rn.⁶

Mezclas binarias de gases nobles

Desde los tiempos de van der Waals se ha buscado expresar las propiedades de las mezclas binarias de gases a partir de las propiedades de sus componentes puros, usando reglas de mezclado en las ecuaciones de estado. Con el desarrollo de la mecánica estadística estas reglas de mezclado se transformaron en reglas de combinación aplicadas a los potenciales intermoleculares; es decir, a los parámetros intermoleculares que definen el potencial.

La ecuación de estado para las mezclas de gases es exactamente la misma que para los gases puros, ec. (1.1); sólo que ahora los coeficientes viriales de la serie son los coeficientes viriales de la mezcla. Para una mezcla multi-componente el segundo coeficiente virial de la mezcla $B_{\text{mix}}(T)$ se escribe como

$$B_{\text{mix}}(T) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j B_{ij} \quad (3.2)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i y B_{ij} es el coeficiente virial debido a la interacción entre las moléculas de las especies i - j . Para el caso de las mezclas binarias de gases diluidos podemos nuevamente cortar la serie hasta el segundo término, con lo cual el segundo coeficiente virial volumétrico de la mezcla se escribe como la contribución de los componentes puros más la contribución por interacciones cruzadas,²⁸ es decir

$$B_{\text{mix}}(T, x) = x^2 B_1(T) + (1-x)^2 B_2(T) + 2x(1-x)B_{12}(T) \quad (3.3)$$

donde x es la fracción molar de una de las especies. La expresión para calcular la contribución por interacción cruzada $B_{12}(T)$ es exactamente igual que para los componentes puros, ec. (1.2), la única diferencia es el potencial intermolecular; ya que ahora debe utilizarse el potencial que describe la interacción entre la especie 1 y 2, $u_{12}(r)$.

Este potencial $u_{12}(r)$ puede determinarse, como se hizo con las sustancias puras, haciendo una inversión del coeficiente virial $B_{12}(T)$. En el caso de las mezclas, la información que se obtiene directamente del experimento es $B_{\text{mix}}(T, x)$, de donde, si se conocen la fracción molar del gas x y los coeficientes viriales puros $B_1(T)$ y $B_2(T)$ a la misma temperatura que $B_{\text{mix}}(T, x)$ se puede obtener $B_{12}(T)$. De lo anterior es claro que la incertidumbre asociada en el cálculo de $B_{12}(T)$ es mayor que en el caso de los puros, principalmente porque no siempre se mide $B_{\text{mix}}(T, x)$, $B_1(T)$ y $B_2(T)$ a la misma temperatura. Esta dificultad hace que la información experimental en el caso de las mezclas este disponible en menor cantidad y en menor calidad que en el caso de las sustancias puras; por lo que sólo en muy pocos casos podemos obtener de la inversión potenciales confiables. Todas éstas dificultades hacen muy conveniente y útil desarrollar reglas de combinación que permitan predecir las propiedades de la interacción cruzada, y por lo tanto de la mezcla, a partir del conocimiento de los componentes puros. También es conveniente desarrollar reglas de mezclado que nos permitan predecir las propiedades de la mezcla sin conocer $B_{12}(T)$.

Se han propuesto muchas reglas de combinación para mezclas binarias, todas ellas empíricas, para predecir las propiedades de la mezcla a partir de las propiedades de los componentes puros; de las más utilizadas son las famosas reglas de combinación de *Lorentz-Berthelot* aplicables sólo a potenciales tipo LJ con dos parámetros de escala ajustables, tales reglas proponen²⁸

$$r_{12} = \frac{r_{m1} + r_{m2}}{2} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (3.5)$$

Para potenciales tipo Kihara con tres parámetros ajustables, dos de escala y uno de forma, se agrega una expresión más para el diámetro del nódulo duro, esto es

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad (3.6)$$

La expresión (3.5) predice valores de ε_{12} que son más grandes de los que se obtienen por otros métodos; por lo que *Fender y Hasley*³⁴ propusieron la siguiente regla alternativa que ha resultado ser más satisfactoria

$$\varepsilon_{12} = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (3.7)$$

En el caso de la teoría ANC se proponen reglas de combinación empíricas inspiradas en las anteriores, una regla de combinación para cada parámetro de escala

$$r_{12} = \frac{r_{m1} + r_{m2}}{2} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (3.9)$$

y para el parámetro de forma S , se propone una regla indirecta; ya que en lugar de proponer una regla para calcular S_{12} directamente, se propone una regla de combinación para la temperatura de Boyle T_B y después usamos ε_{12} obtenido de (3.9) y la ecuación (2.45) para calcular la suavidad de las interacciones cruzadas de la mezcla S_{12} . La regla que se propone para T_B es

$$T_{B12} = \frac{2T_{B1}T_{B2}}{T_{B1} + T_{B2}} \quad (3.10)$$

Claramente se aprecia que la regla que aplica para las energías, también aplica en las temperaturas de Boyle. La efectividad de estas reglas de combinación (3.8 – 3.10) debe ser probada con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ para un caso específico, este caso es la interacción cruzada en la mezcla Ne + Ar. Este sistema es particularmente importante porque es la única interacción cruzada entre gases nobles con suavidades diferentes, por lo que podemos probar el conjunto de reglas de combinación en este sistema. En la figura 3.12 se muestra la gráfica del segundo coeficiente virial para las interacciones Ne + Ne, Ar + Ar y Ne + Ar, donde se aprecia que $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ para la interacción Ne + Ar aparece entre los

coeficientes viriales de las sustancias puras. En esta gráfica se comparan los resultados de la teoría ANC con los datos experimentales donde se aprecia que la predicción es excelente. El valor ANC de ϵ/k para el neón está entre los valores reportados por Kestin *et al.*²⁴ y por Aziz,¹⁹ y difiere de ellos en un 2 %. El valor de d , donde $u(d) = 0$, reportado por Kestin *et al.* y por Aziz es 2.5 % mayor que el ANC.

Ahora analizaremos la aplicación de las reglas de combinación (3.8 – 3.10) a las mezclas de gases nobles restantes. En la tabla 3.3 se muestran los parámetros intermoleculares de $u_{12}(r)$ para las mezclas de gases nobles predichos con las reglas de combinación, usando los parámetros de los gases nobles puros reportados en la tabla 3.2. Con fines comparativos se incluyen en la tabla 3.3 los parámetros reportados por Kestin *et al.*²⁴ para todas las interacciones, y los parámetros reportados por Aziz (según se reporta en la referencia 19) para la interacción Ne + Ar.

En la tabla 3.4 se muestran los resultados de comparar $B_{12}^{\text{teo}}(T)$ con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$, donde se incluye el intervalo de temperatura experimental, el número de temperaturas experimentales, el valor de Q y la predicción ANC de la temperatura de Boyle para la mezcla. Los valores $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ fueron tomados de la recopilación de Dymond & Smith²¹ más los recientes datos reportados por Shama & Rigby³⁵ para la mezcla Ne + Ar. Para el sistema Ne + Ar, la predicción ANC tiene un valor de $Q = 1.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, el cual está dentro del error experimental cuyos valores máximo y mínimo son 5 y $1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ respectivamente. Es importante resaltar, que el sencillo modelo de la teoría ANC, ecuación (2.26), reproduce la información experimental $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ tan bien como el ajuste de Kestin *et al.*,²⁴ el cual es indistinguible de la predicción ANC en la figura 3.12. En la figura 3.13 se comparan $B_{12}^{\text{teo}}(T)$ con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ para las interacciones Ne + Kr y Ar + Kr, y en la figura 3.14 para las interacciones Ne + Xe, Ar + Xe y Kr + Xe. De las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 y de los resultados mostrados en la tabla 3.4 se concluye que la teoría ANC ofrece una predicción excelente de $B_{12}(T)$ con un valor de Q del orden de la incertidumbre experimental estimada en estas mediciones que varía entre 3 y $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Para todas las mezclas, la predicción ANC es indistinguible del ajuste de Kestin *et al.* y los dos grupos de parámetros, reportados en la tabla 3.3, están en buen acuerdo.

$B_{12}(T)$ para las mezclas de Rn con el resto de los gases nobles, excepto con He, puede obtenerse usando los parámetros de la tabla 3.2 y las reglas de combinación. Como se muestra en la figura 3.11, el comportamiento de B_{12} con la temperatura tiene un cambio regular al cambiar el componente distinto al Rn.

Como último punto, mencionaremos que las mezclas binarias que contienen He no son bien representadas por la teoría ANC, esto es debido a la naturaleza cuántica del He ya que los parámetros intermoleculares de la interacción He-He obtenidos con una teoría clásica, aunque reproducen muy bien $B_{\text{exp}}(T)$, son significativamente diferentes comparados con los de los otros potenciales más precisos.

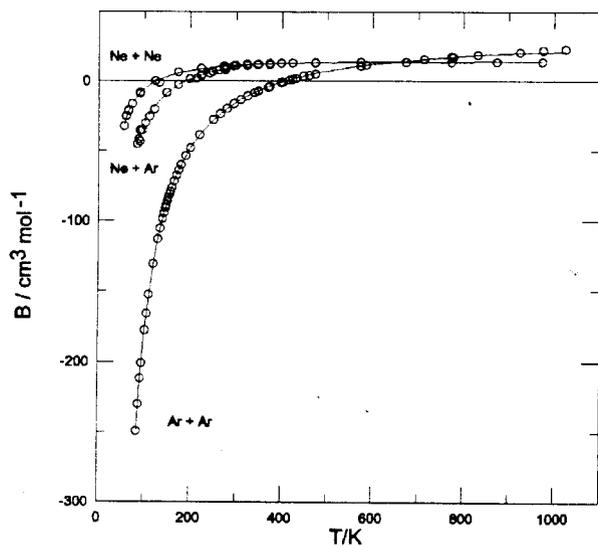


Fig. 3.12 Segundo coeficiente virial $B(T)$ para las interacciones Ne + Ne, Ne + Ar y Ar + Ar: la línea continua representa a $B(T)$ calculado con la teoría ANC, los círculos representan los datos experimentales con referencias en la tabla 3.1. En esta escala las barras de incertidumbre son de menor tamaño que los círculos.

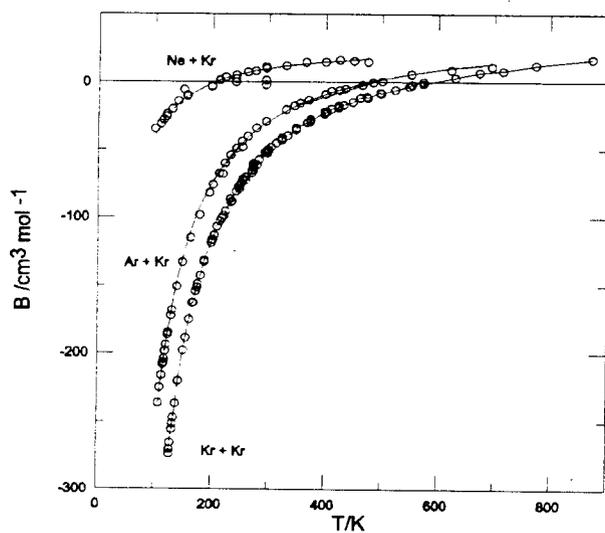


Fig. 3.13 Segundo coeficiente virial $B(T)$ para las interacciones Ne + Kr, Ar + Kr y Kr + Kr: la línea continua representa $B(T)$ calculado con la teoría ANC, los círculos representan los datos experimentales con referencias en la tabla 3.1. En esta escala las barras de incertidumbre son de igual ó menor tamaño que los círculos.

Tabla 3.3 Parámetros intermoleculares para el potencial de interacción cruzada

mezcla	Modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	d (Å)	S
Ne + Ar	ANC	63.336	3.36970	3.0204	1.0454
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	64.17		3.119	
	Aziz ¹⁹	62.00		3.110	
Ne + Kr	ANC	67.446	3.51966	3.1536	1.0484
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	67.32		3.264	
Ne + Xe	ANC	70.704	3.69384	3.3086	1.0509
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	67.25		3.488	
Ar + Kr	ANC	169.728	3.83500	3.4570	0.9993
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	165.8		3.464	
Ar + Xe	ANC	191.994	4.00918	3.6140	0.9993
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	182.6		3.660	
Kr + Xe	ANC	235.485	4.15914	3.7491	0.9993
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	225.4		3.753	

Tabla 3.4 Resultados de la predicción de $B_{12}^{exp}(T)$ en mezclas de gases nobles^a

mezcla	modelo	Q	T_B (K)	ΔT (K)
n_p		(cm ³ /mol)	T_{JT} (K)	
Ne + Ar 22	ANC	1.7	190.1	84 - 323
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	1.6	358	
Ne + Kr 29	ANC	3.4	203.5	100 - 475
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	4.1	383	
Ne + Xe 12	ANC	2.2	214.1	213 - 475
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	4.4	403	
Ar + Kr 44	ANC	2.3	474.3	108 - 695
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	4.5	894	
Ar + Xe 21	ANC	4.4	536.6	203 - 695
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	3.3	1012	
Kr + Xe 29	ANC	4.3	658.1	160 - 700
	Kestin <i>et al.</i> ²⁴	2.3	1241	

^a Para mayores detalles puede consultarse la referencia (36).

4 Gases homodiatómicos y sus mezclas binarias

En este capítulo expondremos los resultados de aplicar la teoría ANC al grupo de gases homodiatómicos H_2 , D_2 , N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 para los cuales existen valores de $B_{exp}(T)$ en la literatura. Analizaremos también la aplicación a mezclas binarias de gases homodiatómicos y con gases nobles. Una discusión más detallada de la aplicación a estas sustancias se presenta en la referencia [41].

En el caso de los gases homodiatómicos, la información experimental se obtuvo en su mayoría de los datos $B_{exp}(T)$ recopilados por Dymond & Smith.²¹ En el caso del Cl_2 los datos $B_{exp}(T)$ fueron tomados de las tablas publicadas por la IUPAC⁴² más los datos reportados por Hohm & Truemper.⁴³ También se utilizó información adicional más reciente y también más precisa como son los datos reportados por Nowak *et al.*,⁴⁴ Duschek *et al.*⁴⁵ y Ewing & Trusler⁴⁶ para N_2 ; los de Wagner *et al.*,⁴⁷ Elias *et al.*⁴⁸ y Fostiropoulos *et al.*⁴⁹ para O_2 . En la tabla 4.1 se incluyen el número de datos experimentales usados en la inversión de $B_{exp}(T)$, el intervalo experimental de temperatura y las referencias correspondientes.

Analizamos primero los resultados correspondientes a la representación de $B_{exp}(T)$, iniciando por las homodiatómicas más pesadas para las cuales en todos los casos el modelo B_{ANC} supera los otros modelos al tener el valor más pequeño de Q . En la mayoría de los casos el modelo LJ/12-6 y la correlación de Tsonopoulos tienen las desviaciones más grandes, y para H_2 y D_2 la correlación de Tsonopoulos es claramente inadecuada. En la tabla 4.1 se incluye, con fines comparativos, los valores de Q para otros modelos reportados en la literatura como son los potenciales de LJ/12-6 y de Kihara esférico^{28,50,51} así como la correlación empírica de Tsonopoulos.² En la figura 4.1 se muestran las desviaciones $\delta B = B_{exp}(T) - B_{teo}(T)$ para H_2 y D_2 donde se aprecia que la mayoría de los puntos están dentro de la incertidumbre experimental que es de aproximadamente $\pm 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. En la figura 4.2 se comparan las desviaciones de los modelos ANC, Kihara y Tsonopoulos para el caso del N_2 y en la figura 4.3 para el O_2 . En el caso del N_2 B_{ANC} está en excelente acuerdo con el experimento con desviaciones de $\pm 2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para la mayoría de los puntos; el modelo de Kihara es muy similar a B_{ANC} pero con desviaciones mayores para temperaturas menores a 200 K. El caso del O_2 es muy similar al N_2 pero con desviaciones grandes a temperaturas menores a 120 K. En la figura 4.4 se comparan las desviaciones de los modelos ANC y Tsonopoulos para el F_2 y el Cl_2 .

Ahora analizamos los potenciales efectivos ANC. A diferencia de los gases nobles, donde los potenciales ANC obtenidos son muy cercanos a los potenciales reales por tener simetría esférica; en los gases homodiatómicos obtendremos potenciales esféricos efectivos ya que los potenciales reales no sólo dependen de la distancia intermolecular r entre sus centros de masa, sino que además dependen de la orientación angular relativa Ω , lo que los hace más complejos. Una ventaja de la teoría ANC sobre otros potenciales, es que para obtener $B_{teo}(T)$ sólo se necesita sustituir los valores efectivos de r_m , ϵ y S en (2.26); a diferencia de otros modelos donde, además del potencial, se requiere una cuadratura.

u_{ANC} para los gases N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 fue obtenido de la inversión directa de $B_{exp}(T)$ para cada sustancia minimizando la función Q definida en (3.1).

Tabla 4.1 Resultados del ajuste de $B(T)$ para homodiatómicas

substancia	modelo	Q	ΔT (K)	T_B (K)	Referencias ^a
n_p		(cm ³ /mol)		T_{JT} (K)	
H ₂	Teoría ANC	2.0	16 – 473	104.6	[DS: 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 13, 16, 22, 24, 27]
90	Tsonopoulos ²	32.0		192	
D ₂	Teoría ANC	0.4	18 – 423	113.1	[DS: 1, 4, 5, 6, 7]
45	Tsonopoulos ²	46.1		208	
N ₂	Teoría ANC	1.0	75 - 748	326.3	[DS: 1, 2, 3, 6, 7, 10, 12*, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23, 25] [44, 45, 46]
145	Kihara ²⁸ ($\alpha=0.1822$)	1.4		617	
	LJ/12-6 ²⁸	4.1			
	Tsonopoulos ²	4.0			
O ₂	Teoría ANC	4.2	77 - 476	410.3	[DS: 1, 2*, 3, 4, 6, 7*, 9*] [47, 48, 49]
76	Kihara ²⁸ ($\alpha=0.2153$)	6.8		775	
	LJ/12-6 ⁵⁰	5.7			
	Tsonopoulos ²	5.1			
F ₂	Teoría ANC	0.2	80 - 300	366.1	[DS: 2]
45	LJ/12-6 ⁵¹	20.1		692	
	Tsonopoulos ²	5.2			
Cl ₂	Teoría ANC	4.1	280 - 970	1020	[42, 43]
49	LJ/12-6 ⁵¹	15.4		1931	
	Tsonopoulos ²	7.5			

Analizamos primero el caso del D₂ y del H₂. Debido a la semejanza molecular entre H₂ y D₂ sus potencial no deberían ser muy distintos entre sí, por lo que suponemos que estos sistemas siguen estados correspondientes y por lo tanto las dos sustancias deben tener la misma suavidad S . De esta manera podemos realizar una inversión simultánea de H₂ y D₂ usando una suavidad común, pero permitiendo diferentes valores de r_m y ϵ para cada gas. Esta suposición es necesaria para obtener un potencial u_{ANC} confiable para el D₂, ya que sus datos $B_{exp}(T)$ no permiten obtener un potencial confiable. Al suponer una suavidad común se obtienen diámetros muy similares y una ϵ/k ligeramente mayor para D₂. Es importante notar que de la aplicación de la teoría ANC a las moléculas homodiatómicas más ligeras, H₂ y D₂, no se espera obtener potenciales efectivos esféricos precisos, porque el tratamiento exacto debe ser vía la mecánica cuántica; sin embargo, estos gases han sido incluidos para mostrar la versatilidad en la extensión de la aplicación de la teoría. Los valores de r_m , ϵ y S reportados en la tabla 4.2, son los necesarios para modelar $B_{exp}(T)$ si H₂ y D₂ se comportaran de manera clásica.

^a DS se refiere a la recopilación hecha por Dymond & Smith²¹, donde los números representan las referencias reportadas en ese trabajo. Los números con asterisco representan los grupos de datos de los cuales fueron omitidos algunos datos con tendencia sospechosa.

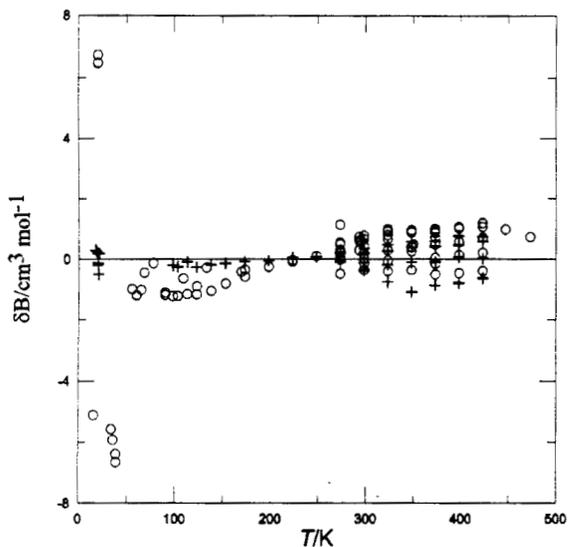


Fig. 4.1 Gráfica de desviaciones δB para H_2 (\circ) y D_2 (+) calculados con la teoría ANC.

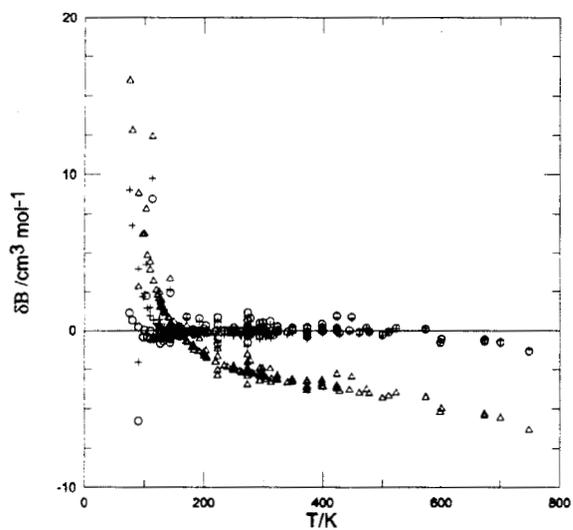


Fig. 4.2 Gráfica de desviaciones δB para N_2 usando la teoría ANC (\circ), el potencial de Kihara (+) y la correlación de Tsonopoulos (Δ).

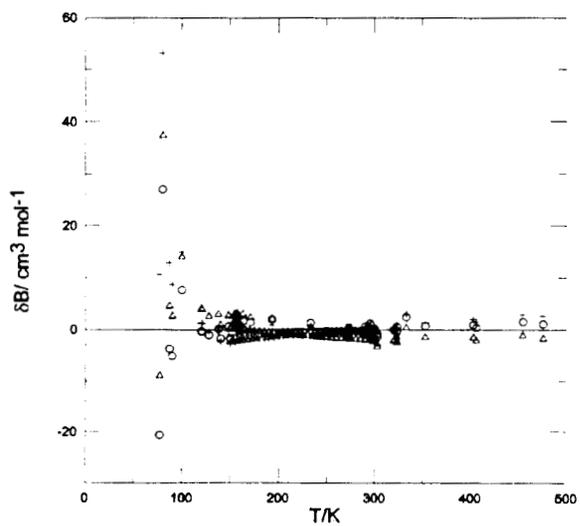


Fig. 4.3 Gráfica de desviaciones δB para O_2 usando la teoría ANC (\circ), el potencial de Kihara (+) y la correlación de Tsonopoulos (Δ).

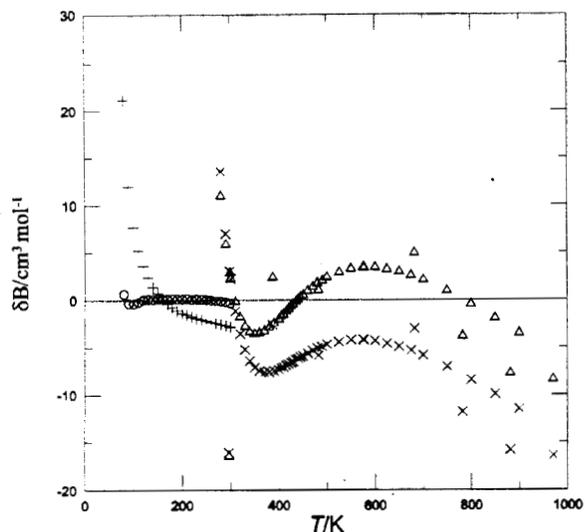


Fig. 4.4 Gráfica de desviaciones δB para F_2 (o) y Cl_2 (Δ) usando la teoría ANC. También se incluye la correlación de Tsonopoulos para F_2 (+) y Cl_2 (x).

Los parámetros efectivos ϵ/k , r_m y S para las homodiatómicas más pesadas se muestran en la tabla 4.2. Comparamos u_{ANC} con el potencial LJ-12/6^{28,50,51} para N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 y el potencial de Kihara esférico²⁸ para N_2 , y O_2 , incluidos en la tabla 4.2. En las figuras 4.5a, 4.5b y 4.5c se muestran las gráficas de los parámetros efectivos como función del número de protones en la molécula, se observa que los parámetros presentan un cambio regular.

Tabla 4.2 Parámetros intermoleculares efectivos para gases homodiatómicos

substancia	modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S
H_2	Teoría ANC	22.183	3.66938	1.3192
D_2	Teoría ANC	23.984	3.67208	1.3192
N_2	Teoría ANC	132.744	3.88887	0.9172
	Kihara ²⁸ ($a=0.1822$)	139.20	3.871	0.8588
	LJ/12-6 ²⁸	96.26	4.146	1.1315
O_2	Teoría ANC	160.280	3.61959	0.9432
	Kihara ²⁸ ($a=0.2153$)	194.30	3.400	0.8094
	LJ/12-6 ⁵⁰	120.00	4.119	1.1315
F_2	Teoría ANC	150.426	3.57345	0.9108
	LJ/12-6 ⁵¹	112.00	4.100	1.1315
Cl_2	Teoría ANC	507.965	4.39093	0.7897
	LJ/12-6 ⁵¹	357.00	4.619	1.1315

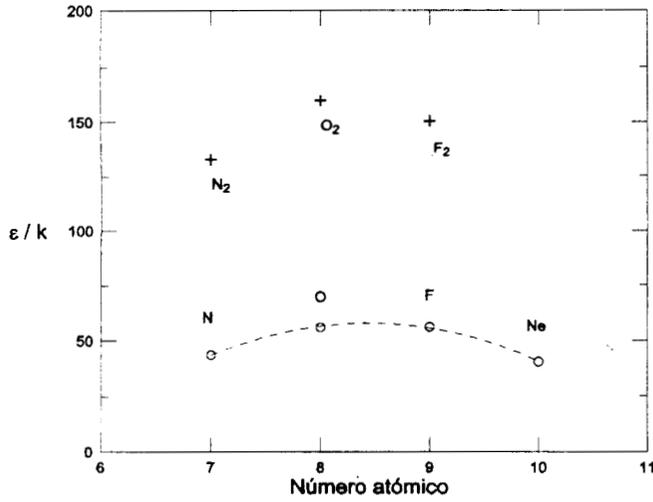


Fig. 4.5a Gráfica de ϵ/k como función del número atómico promedio. Gases homodiatómicos (+), gases atómicos incluyendo Ne (o). La línea de trazos está sólo como referencia.

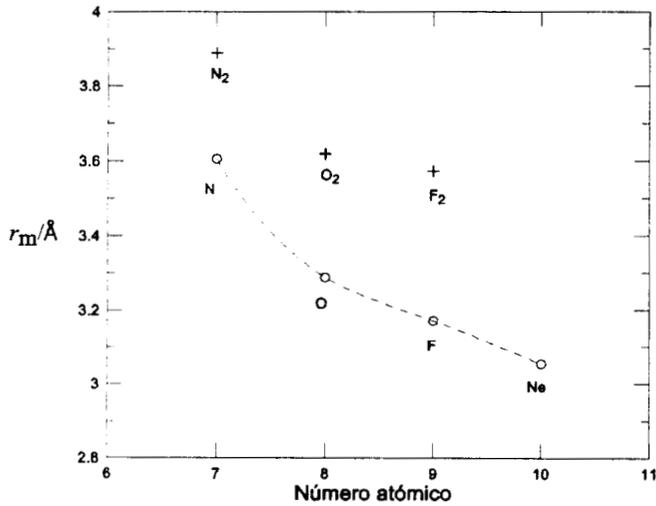


Fig. 4.5b Gráfica de r_m como función del número atómico. Gases homo-diatómicos (+), gases atómicos incluyendo Ne (o). La línea de trazos está sólo como referencia.

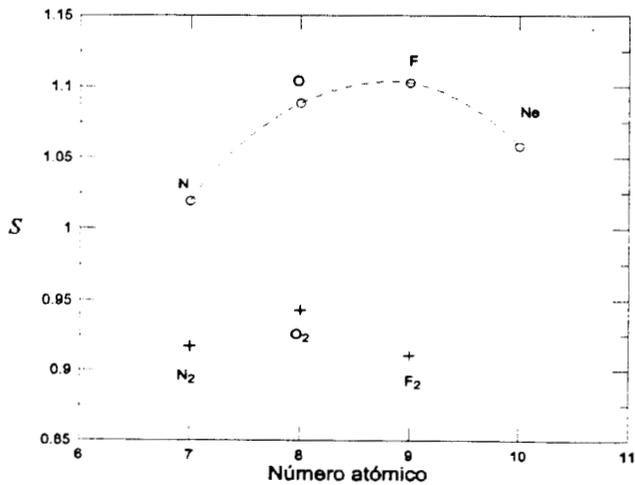


Fig. 4.5c Gráfica de S como función del número atómico. Gases homodiatómicos (+), gases atómicos incluyendo Ne (o). La línea de trazos está sólo como referencia.

El potencial LJ-12/6 resulta inadecuado debido seguramente a que sólo tiene dos parámetros ajustables, ambos de escala, y con forma fija $S = 1.1315$; además este potencial requiere en todos los casos energías más pequeñas y diámetros más grandes.

En un trabajo previo¹¹ se mostró que desviaciones en la esfericidad de una molécula, producen una disminución en la suavidad S ; es decir, que cuanto menos esférica sea la molécula menor será su suavidad y se verá más dura en su interacción efectiva. De modo que si la suavidad de la interacción átomo-átomo en una homodiatómica es cercana a la de los gases nobles, $S \approx 1$, entonces esperamos que la suavidad molecular efectiva sea más pequeña. Esto se confirma con los valores de S para N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 mostrados en tabla 4.2, los cuales son menores que la suavidad de los gases nobles, lo cual implica que estas homodiatómicas no son conformales con los gases nobles. Una observación interesante sobre los potenciales efectivos de H_2 y D_2 es que son mucho más suaves que el resto de las homodiatómicas, más suaves incluso, que los gases nobles; sin embargo, esta coincidencia podría deberse al hecho de utilizar una teoría clásica en gases que obviamente requieren un tratamiento cuántico. En todos los gases nobles aquí tratados los intervalos de temperatura experimentales incluyen la temperatura de Boyle T_B . La predicción ANC de T_B y de Joule-Thompson T_{JT} se incluyen en la tabla 4.1.

Parámetros efectivos y propiedades críticas

Como se discutió en el capítulo 3, los parámetros del potencial ANC para los gases nobles muestran una correlación directa con las propiedades críticas T_c y V_c . En esta sección mostraremos que los parámetros efectivos ϵ/k , r_m y S para los gases homodiatómicos mantienen también una correlación directa con sus propiedades críticas; esta correlación se aprecia en las figuras 4.6a y 4.6b. En la figura 4.6a se muestra la gráfica de V_c contra r_m^3 donde se incluye la línea recta $V_c = 1.45 r_m^3$ anteriormente obtenida para los gases nobles. En esta gráfica se aprecia que los puntos correspondientes a N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 están sobre, ó muy cerca, de la línea de los gases nobles; en tanto que los gases más ligeros He, H_2 y D_2 tienen una notable desviación del comportamiento lineal, seguramente debida a su naturaleza cuántica. Este comportamiento lineal sugiere que V_c sólo depende de r_m y no del parámetro de forma S . En la figura 4.6b se muestra la gráfica de T_c^* contra S , donde se aprecia que para los gases homodiatómicos, que no son conformales entre sí ni con los gases nobles, aparece un punto por cada substancia. Los puntos muestran un comportamiento regular como función de S , excepto para los gases más ligeros He, H_2 , y D_2 .

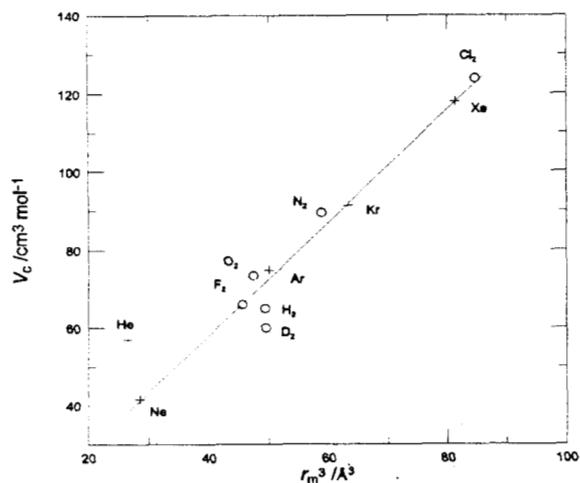


Fig. 4.6a Volumen crítico como función de r_m^3 . Gases nobles (+), gases homodiatómicos (o). La línea continua es $V_c=1.45 r_m^3$ obtenida de los gases nobles.

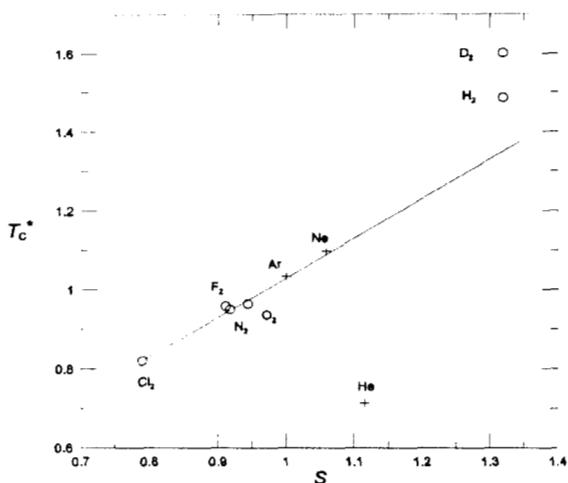


Fig. 4.6b Temperatura crítica reducida kT_c / ϵ como función de S . Gases nobles (+), gases homodiatómicos (o). La línea continua es sólo para guiar el ojo.

Interacciones átomo - átomo

Como se expuso en el capítulo 2, los parámetros moleculares efectivos de una molécula homo-nuclear se pueden obtener directamente de sus parámetros átomo-átomo. Aquí aplicaremos el procedimiento inverso, para obtener los parámetros átomo-átomo a partir de los moleculares efectivos.

El potencial efectivo de un gas homodiatómico depende principalmente de tres factores: el potencial de interacción átomo-átomo (representado en la teoría ANC por los parámetros atómicos ϵ_{at} , r_{at} y S_{at}), la distancia internuclear L y los momentos polares electrostáticos. Dado que estas cantidades cambian de un gas homodiatómico a otro el efecto combinado no es completamente regular, como se aprecia en las figuras 4.5a – 4.5c las cuales muestran ϵ/k , r_m y S como función del número de protones que constituyen la molécula. Usando los valores efectivos de ϵ/k , r_m y S de la tabla 4.2 y valores reportados en la literatura⁵² de la distancia internuclear L ; se pueden resolver simultáneamente las ecuaciones (2.47-2.50) para obtener los parámetros ANC átomo-átomo. En la

tabla 4.3 se muestran los valores de los parámetros de la interacción átomo-átomo obtenidos con la teoría ANC y también se incluyen valores de otros potenciales reportados por otros autores.^{19,53-57} En todos los casos reportados en la literatura, el potencial tiene la misma suavidad $S_{at} = 1.1315$ ya que suponen un potencial tipo LJ/12-6 dos centros con forma fija. De lo analizado hasta el momento, sabemos que el potencial LJ/12-6 es inadecuado para representar los potenciales de las sustancias analizadas hasta el momento, además un potencial con este valor de S es demasiado suave, y no hay razón alguna por la cual los potenciales de la interacción atómica deban ser similares al potencial LJ/12-6. Sin embargo, los parámetros reportados en la literatura están en buen acuerdo con los obtenidos con la teoría ANC. En la tabla 4.3 se puede ver que los potenciales atómicos son más duros que LJ/12-6 teniendo una suavidad muy cercana a la de los gases nobles $S = 0.9993$. En las figuras 4.5a - 4.5c se puede ver que los valores de los parámetros moleculares efectivos son notablemente mayores a sus correspondientes atómicos, los cuales siguen un comportamiento regular incluyendo al neón que fue determinado anteriormente.

Tabla 4.3 Parámetros ANC átomo-átomo

átomo	modelo	$L / \text{Å}^{52}$	$r_{at} / \text{Å}$	S_{at}	ϵ_{at}
H	ANC	0.74611	3.488	1.4066	6.67
	Murad ⁵³		3.159	1.1315	8.63
D	ANC	0.74164	3.492	1.4055	7.20
N	ANC	1.0975	3.606	1.0193	43.52
	Barojas ⁵⁴		3.750	1.1315	43.99
	Cheung ⁵⁵		3.720	1.1315	35.32
	Powles ⁵⁶		3.715	1.1315	36.65
O	ANC	1.208	3.289	1.0883	56.07
	Cheung ⁵⁵		3.468	1.1315	44.50
F	ANC	1.417	3.172	1.1027	56.20
	Singer ⁵⁷		3.171	1.1315	52.80
Cl	ANC	1.988	3.829	0.9954	197.88
	Singer ⁵⁷		3.764	1.1315	173.50

Mezclas binarias

Ahora usaremos la teoría ANC para predecir los potenciales de interacción cruzada $u_{12}(r)$ y por lo tanto su correspondiente $B_{12}(T)$ in mezclas binarias de gases homodiatómicos y de homodiatómicos con gases nobles. Para calcular los diámetros r_{12} , las energías ϵ_{12} y las suavidades S_{12} usaremos las mismas reglas de combinación (3.2 - 3.4) que se usaron para las mezclas de gases

nobles sin incluir algún parámetro extra ajustable. Usando los parámetros moleculares efectivos de la tabla 4.2 y las reglas de combinación (3.2 – 3.4) obtenemos los parámetros r_{12} , ϵ_{12} y S_{12} que se reportan en la tabla 4.4 para cinco mezclas binarias $N_2 + Ne$, $N_2 + Ar$, $O_2 + Ne$, $O_2 + Ar$ y $N_2 + O_2$; cuyos valores de $B_{12}^{exp}(T)$ se encuentran disponibles en la literatura. La tabla 4.4 también contiene el intervalo experimental de temperatura, el número de temperaturas experimentales, el valor de Q , la T_B predicha por la teoría y las correspondientes referencias de la información experimental.

La mayoría de los valores de $B_{12}^{exp}(T)$ fueron tomados de la recopilación de Dymond & Smith.²¹ Se incluye además, información reportada por Vatter *et al.*,⁵⁸ Ewing & Trusler,⁵⁹ Brewer,⁶⁰ Dunlop *et al.*,⁶¹ Martin *et al.*⁶² y Fostiropoulos *et al.*⁴⁹ La teoría ANC proporciona una predicción excelente, completamente teórica, para $B_{12}(T)$ con valores de Q del orden del error experimental estimado que varía de 3 a 6 $cm^3 \cdot mol^{-1}$, excepto para el punto más frío de la mezcla $N_2 + O_2$. Para todas las mezclas y en todo el intervalo experimental de temperaturas medidas, la predicción de la teoría ANC es excelente, como se muestra en las figuras 4.7- 4.9. Un caso especial es la mezcla $O_2 + Ne$, mostrado en la figura 4.8, donde la predicción ANC está en excelente acuerdo con las recientes mediciones de Vatter *et al.*⁵⁸ Otra evidencia de la efectividad de las predicciones de la teoría ANC, es que sus valores de la temperatura de Boyle T_B difiere cuando más en un 2% de las experimentales que reporta Vatter *et al.*, excepto en el caso $O_2 + Ne$ donde el desacuerdo es del 10%.^a Aunque los parámetros r_{12} , ϵ_{12} y S_{12} se pueden obtener de las reglas de combinación, en la tabla 4.5 se muestran las predicciones de r_{12} , ϵ_{12} y S_{12} así como de T_B , para mezclas cuyos valores de $B_{12}(T)$ no están disponibles en la literatura.

Tabla 4.4 Parámetros ANC de interacción cruzada

mezcla n_p	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q (cm^3/mol)	ΔT (K) T_B (K)
$N_2 + Ne$ 11	62.002	3.47162	1.0229	2.3	90 - 463 179.7
$N_2 + Ar$ 52	139.014	3.78695	0.9552	2.5	75 - 700 362.5
$O_2 + Ne$ 15	64.594	3.33698	1.0338	2.7	213 - 475 190.4
$O_2 + Ar$ 8	152.756	3.65231	0.9722	3.9	90 - 463 409.0
$N_2 + O_2$ 14	145.218	3.75423	0.9290	6.2	87 - 476 363.5

^a Una discusión más detallada se encuentra en [41].

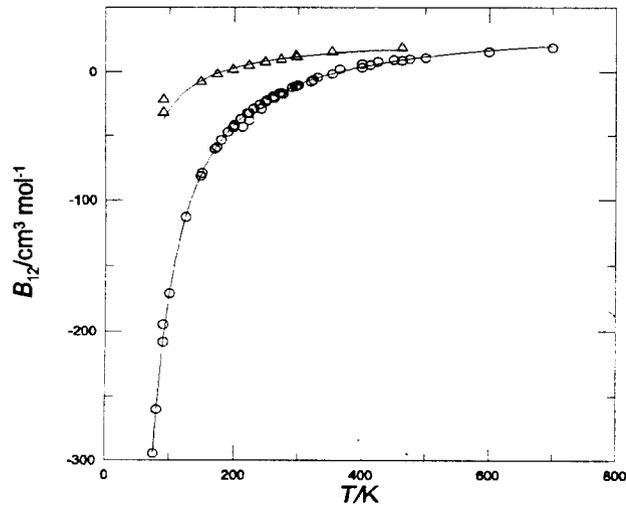


Fig. 4.7 Gráfica de $B_{12}(T)$ para las mezclas $\text{N}_2 + \text{Ne}$ y $\text{N}_2 + \text{Ar}$. Teoría ANC (línea continua); datos experimentales de $\text{N}_2 + \text{Ne}$ (Δ); datos experimentales de $\text{N}_2 + \text{Ar}$ (o).

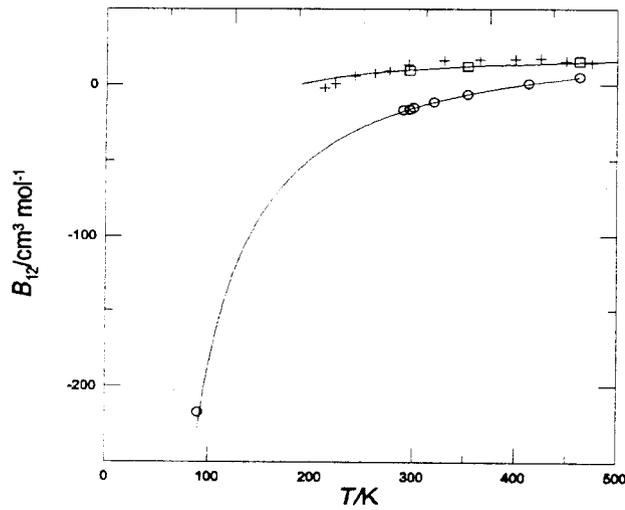


Fig. 4.8 Gráfica de $B_{12}(T)$ para las mezclas $\text{O}_2 + \text{Ne}$ y $\text{O}_2 + \text{Ar}$. Teoría ANC (línea continua). Datos experimentales de $\text{O}_2 + \text{Ne}$ ref. [33] ($+$) y ref. [34] (o). Datos experimentales de $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (o).

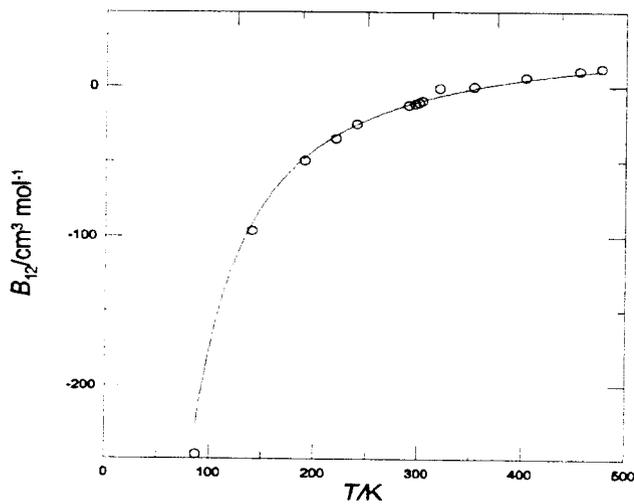


Fig. 4.9 Gráfica de $B_{12}(T)$ para las mezclas $\text{O}_2 + \text{N}_2$. Teoría ANC (línea continua). Datos experimentales (o).

Tabla 4.5 Parámetros ANC de interacción cruzada

<i>mezcla</i>	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	T_B (K)
N₂ + Kr	160.473	3.93691	0.9486	414.2
N₂ + Xe	180.236	4.11109	0.9426	460.9
N₂ + Rn	194.685	4.48043	0.9382	494.4
N₂ + F₂	141.033	3.73116	0.9143	345.0
N₂ + Cl₂	210.483	4.13990	0.8883	494.4
O₂ + Kr	179.068	3.80227	0.9676	476.1
O₂ + Xe	204.033	3.97645	0.9633	538.8
O₂ + Rn	222.747	4.34579	0.9600	585.2
O₂ + F₂	155.197	3.59652	0.9264	386.9
O₂ + Cl₂	243.673	4.00526	0.9024	585.2
F₂ + Ne	63.752	3.31391	1.0245	185.2
F₂ + Ar	148.132	3.62925	0.9544	385.8
F₂ + Kr	172.747	3.77921	0.9471	444.9
F₂ + Xe	195.867	3.95338	0.9404	499.2
F₂ + Rn	213.049	4.32273	0.9355	538.8
F₂ + Cl₂	232.115	3.98219	0.8807	538.8
Cl₂ + Ne	74.928	3.72265	1.0343	221.1
Cl₂ + Ar	226.697	4.03798	0.9458	582.6
Cl₂ + Kr	289.919	4.18795	0.9316	728.7
Cl₂ + Xe	361.540	4.36212	0.9159	886.7
Cl₂ + Rn	424.776	4.73147	0.9023	1019.9

5 Alcanos y perfluoro-alcanos

El grupo de sustancias que analizamos ahora es el de los n -alcanos y los n -perfluoroalcanos. Esto es debido a la calidad de la información experimental y a su geometría molecular, ya que estas moléculas pueden ser consideradas como moléculas lineales rígidas. En este capítulo se exponen los resultados de la aplicación de la teoría ANC a estos dos grupos de sustancias en su estado puro.

La inversión de $B_{\text{exp}}(T)$ se llevó a cabo minimizando las desviaciones relativas entre el modelo ANC y $B_{\text{exp}}(T)$ mediante la función

$$Q_{\text{rel}}^2 = \frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} \left\{ 100x \left[1 - \frac{B_{\text{ANC}}(T_i; S, \varepsilon, r_m)}{B_{\text{exp}}(T_i)} \right] \right\}^2 \quad (5.1)$$

excepto en aquellos casos donde el intervalo experimental de temperatura incluye la temperatura de Boyle T_B , ya que este último criterio es inadecuado debido a las grandes desviaciones relativas que ocurren cerca de la temperatura de Boyle donde $B \approx 0$; en cuyo caso minimizamos las desviaciones absolutas Q definidas en (3.1).

Metano y perfluoro-metano

Iniciamos nuestra discusión por los miembros de los n -alcanos y perfluoroalcanos para los cuales $B_{\text{exp}}(T)$ es de la más alta calidad: CH_4 y CF_4 . Su análisis por separado también se debe a que la geometría de estas sustancias es diferente a la de las otras moléculas que componen cada serie. Dado que para estas sustancias el intervalo experimental de temperatura incluye T_B , se utilizó Q en el criterio de la inversión de $B_{\text{exp}}(T)$. La mayoría de la información experimental $B_{\text{exp}}(T)$ fue obtenida de la recopilación de Dymond & Smith.²¹ En el caso del CH_4 la información experimental disponible es de muy alta calidad por lo que se seleccionaron sólo los datos de clase I.^a Información adicional que se usó para CH_4 es la reportada por Haendel *et al.*,⁶³ Kleinrahn *et al.*,⁶⁴ Bignell & Dunlop⁶⁵ y Trusler *et al.*⁶⁶ En el caso de CF_4 se han agregado los datos reportados por Bignell & Dunlop,⁶⁵ Elias *et al.*⁶⁷ y Ewing & Trusler.⁶⁸

En la tabla 5.1 se muestran los valores de Q resultado de la inversión de $B_{\text{exp}}(T)$, también se incluye el número de datos experimentales usados, el intervalo experimental de temperatura, las referencias correspondientes de la información utilizada y las predicciones ANC de T_B y T_{JT} .

^a El capítulo 3 contiene los criterios aplicados para la clasificación de la información experimental.

Tabla 5.1 Comparación de la representación de $B(T)$ para CH_4 y CF_4 .

Substancia	Modelo	Q (cm^3/mol)	T_B (K)	ΔT (K)	Referencias
n_p			T_{JT} (K)		
CH₄	ANC	0.7	509.4	110 - 511	[DS: 3, 4, 5, 6, 12, 18, 24, 26] [63-66]
	105 Kihara ($\alpha=0.201$) ²⁸	3.8	963		
	LJ/12-6 ²⁸	4.5			
	Dymond <i>et al.</i> ⁶⁹	1.2			
	Tsonopoulos ²⁵	2.3			
McG-Potter ⁷⁰	3.9				
CF₄	ANC	1.5	522.7	173 - 773	[DS: 2*, 3*, 4, 5, 6, 8, 9*] [65-67]
	68 Kihara ($\alpha=0.308$) ²⁸	2.2	989		
	LJ/12-6 ⁶⁷	9.7			
	McG-Potter ⁷⁰	14.3			

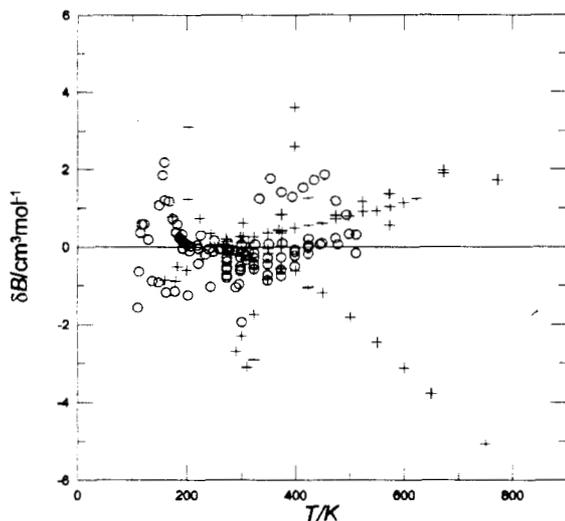


Fig. 5.1 Gráfica de desviaciones calculadas con la teoría ANC para CH_4 (O) y CF_4 (+).

Con fines comparativos se incluyen en la tabla 5.1 valores de Q de otros modelos reportados en la literatura: los potenciales de Kihara y LJ/12-6,^{28,67,68} y las correlaciones empíricas de Dymond *et al.*,⁶⁹ Tsonopoulos² y McGlashan & Potter.⁷⁰ De la tabla 5.1 se puede ver que la teoría ANC tiene los valores más pequeños de Q , los cuales son menores a las incertidumbres experimentales estimadas. Las excelentes representaciones de la teoría ANC se aprecian en la figura 5.1 donde se muestran las gráficas de desviaciones para ambas sustancias. De los valores en la tabla 5.1 observamos que el potencial LJ/12-6 es inadecuado.

* DS Denota las referencias citadas por Dymond & Smith²¹ en su recopilación de información experimental. El asterisco significa que no todos los datos experimentales reportados fueron usados en la inversión de $B(T)$.

En la tabla 5.2 se reportan los valores de los parámetros ANC obtenidos de la inversión de $B_{\text{exp}}(T)$. También se incluyen los valores de parámetros para otros modelos de potencial, los cuales muestran buen acuerdo con los resultados de la teoría ANC. Es importante mencionar que estos potenciales que se incluyen, Kihara, LJ/12-6 y Ewing *et al.*, son esféricos y por lo tanto, son efectivos en el mismo sentido que lo es el potencial ANC. De estos modelos sobresale el potencial propuesto por Ewing *et al.*⁷¹ el cual fue obtenido siguiendo un algoritmo numérico desarrollado por Smith y colaboradores^{15,31} para invertir $B_{\text{exp}}(T)$. Este potencial puede ser considerado como el mejor porque no presupone de antemano una forma fija del potencial. Los parámetros ANC de escala, ε y r_m , difieren en 2% de los obtenidos por Ewing *et al.*⁷¹

Tabla 5.2 Parámetros intermoleculares efectivos para CH₄ y CF₄.

Sustancia	Modelo	ε/k (K)	r_m (Å)	S
CH ₄ 105	Teoría ANC	210.468	3.94650	0.9073
	Ewing <i>et al.</i> ⁶⁸	215.00	3.879	---
	Kihara ($\alpha=0.201$) ²⁸	227.13	3.905	0.8301
	LJ/12-6 ²⁰	142.87	4.501	1.1315
CF ₄ 68	Teoría ANC	325.410	4.49629	0.6558
	LJ/28-7 ⁸⁴	313.1	4.55	---
	Kihara ($\alpha=0.308$) ²⁸	289.7	4.672	0.6743
	LJ/12-6 ⁶⁷	152	5.579	1.1315

Del análisis de potenciales modelo LJ/12-6 multicentros y Stockmayer,¹¹ sabemos que para moléculas poliatómicas, como CH₄ y CF₄, los potenciales efectivos dependen de la interacción átomo-átomo, así como también de la excentricidad y los momentos polares moleculares, que en este caso corresponde a los momentos octupolares. Estos efectos se aprecian en los parámetros obtenidos para estas moléculas, pues aunque las dos son tetraédricas, sus suavidades difieren notablemente, $S_{\text{CH}_4} = 0.9073$ y $S_{\text{CF}_4} = 0.6558$, debido a las interacciones sitio-sitio y al momento octupolar que tiende a endurecer el potencial; ya que el momento octupolar del CF₄ es el doble del correspondiente a CH₄. Como se mostró en el capítulo 4 las interacciones entre átomos F-F son más duras, $S_{\text{F-F}} = 1.1027$, que las interacciones atómicas H-H, $S_{\text{H-H}} = 1.4066$ lo tiene como consecuencia que el CF₄ sea más duro que el CH₄.⁴¹ El potencial de este último (CH₄) es casi conformal con el del F₂ ($S_{\text{F}_2} = 0.9108$) en tanto que el CF₄ es más grande y más atractivo que el CH₄.⁴¹

n - alcanos

Los parámetros ANC de los potenciales efectivos en la aproximación de una suavidad, fueron obtenidos de invertir, por separado, $B_{\text{exp}}(T)$ para los primeros siete *n*-alcanos más pesados que el metano $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_8\text{H}_{18}$, para los cuales existe información experimental disponible. Después de un análisis exhaustivo de $B_{\text{exp}}(T)$ para los *n*-alcanos desde el CH_4 hasta el *n*-octano, Dymond *et al.* recomiendan una serie de valores para este grupo de sustancias.^{69,72,73} En este trabajo, usamos esos datos recomendados por Dymond *et al.* agregando además los datos, muy precisos, reportados recientemente por Estrada-Alexanders & Trusler para el etano.⁷⁴ En la tabla 5.3 se reportan el número de datos $B_{\text{exp}}(T)$ utilizados para cada gas y el intervalo experimental de temperatura. Dado que el intervalo de temperatura de $B_{\text{exp}}(T)$ para estas sustancias no incluye T_B , los parámetros efectivos fueron obtenidos minimizando Q_{rel} , invirtiendo independientemente $B_{\text{exp}}(T)$ para cada alcano, excepto para *n*- C_7H_{16} , donde fue necesario un tratamiento diferente que después se detalla. Para todas las sustancias $B_{\text{ANC}}(T)$ tiene desviaciones menores al 2.5% con lo cual está dentro de la incertidumbre experimental estimada.⁷⁵ Con fines comparativos se incluye en la tabla 5.3 los resultados correspondientes a otros cuatro modelos: el primero es el modelo de Kihara reportado en la literatura,²⁸ los otros tres son correlaciones empíricas propuestas por McGlashan & Potter,⁷⁰ Tsonopoulos²⁵ y Tsonopoulos & Dymond.⁷³

Los parámetros efectivos ANC de los *n*-alcanos se muestran en la tabla 5.3 junto con los parámetros de otros modelos. Estos parámetros ANC dependen de la geometría molecular (que se puede representar por un parámetro de forma como es la elongación ó el número de carbonos en la cadena), la flexibilidad de la cadena y la interacción sitio-sitio.

La gráfica de la suavidad S como función del número de carbonos n de los potenciales efectivos para los alcanos se muestra en la figura 5.2. Como se esperaba según el análisis de moléculas lineales expuesto en el capítulo 2, la suavidad decrece sistemáticamente al incrementar la elongación.¹¹

Tabla 5.3 Parámetros intermoleculares efectivos para *n*-alcanos.

Substancia	Modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q_{rel}	T_B (K)	ΔT (K)
n_p						T_{JT} (K)	
n-C₂H₆ 42	Teoría ANC	361.088	4.62737	0.8088	0.8	747.6	200 - 600
	Kihara ($\alpha=0.242$) ²⁸	496.69	3.820	0.7696	24.5	1416	
	Ref. [73]	---	---	---	1.1		
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	15.0		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	6.1		
n-C₃H₈ 20	Teoría ANC	515.021	4.99662	0.7008	0.5	893.2	240 - 600
	Kihara ($\alpha=0.295$) ²⁸	501.89	4.995	0.6929	2.1	1691	
	Ref. [73]	---	---	---	0.2		
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	13.1		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	3.4		
n-C₄H₁₀ 15	Teoría ANC	671.420	5.33035	0.6148	0.4	1003.9	265 - 560
	Kihara ($\alpha=0.371$) ²⁸	701.15	5.065	0.5870	1.1	1896	
	Ref. [73]	---	---	---	2.0		
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	8.0		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	2.1		
n-C₅H₁₂ 19	Teoría ANC	805.645	5.67249	0.5503	0.3	1071.1	280 - 600
	Kihara ($\alpha=0.422$) ²⁸	837.82	5.368	0.5188	33.7	2017	
	Ref. [73]	---	---	---	0.9		
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	9.8		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	3.7		
n-C₆H₁₄ 15	Teoría ANC	929.867	5.99250	0.5119	0.7	1149.0	320 - 600
	Kihara ($\alpha=0.46$) ⁸⁵	905.47	6.042	0.4425	7.1	2158	
	Ref. [73]	---	---	---	3.1		
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	8.5		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	2.0		
n-C₇H₁₆ 14	Teoría ANC ^a	1059.178	6.25544	0.4693	1.6	1202.8	350 - 600
	Kihara ($\alpha=0.51$) ⁸⁵	1023.30	6.338	0.4133	1.2	2252	
	Ref. [73]	---	---	---	1.7		
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	8.9		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	3.7		
n-C₈H₁₈ 11	Teoría ANC	1174.158	6.51521	0.4388	0.9	1251.9	380 - 580
	Ref. [73]	---	---	---	2.9	2337	
	Tsonopoulos ²⁵	---	---	---	9.6		
	McG-Potter ⁷⁰	---	---	---	3.0		

^a Parámetros obtenidos con las ecuaciones (5.3) y (5.4).

El comportamiento de S mostrado en la figura 5.2 es muy similar al que presentan las moléculas esféricilíndricas suaves dado por (2.51). Basados en la similitud entre la forma de los alcanos y los esféricilindros, podemos suponer que la suavidad de estas moléculas cambia con la elongación de la misma forma que lo hacen los esféricilindros suaves; de modo que la suavidad de los alcanos pueda ser representada por una ecuación del tipo (2.51). Dado que la suavidad $S \cong 1$ cuando $n = 1$, obtenemos que $\alpha_0 = 1$ en (2.51). Esto significa que cuando $n = 1$, las moléculas son esféricas y con suavidad unitaria $S(L^* = 0) = 1$, donde

$$L^* = (n-1)\delta L^* \tag{5.2}$$

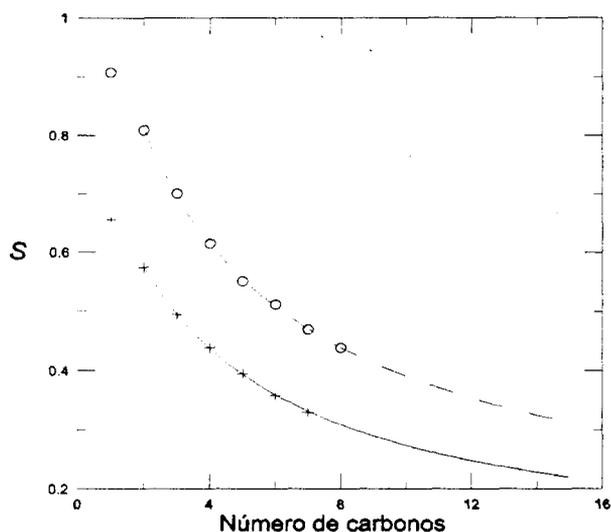


Fig. 5.2 Gráfica de la suavidad como función del número de carbonos. Valores para n -alcanos (o). Modelo SSC ecuación (2.51) aplicado a los n -alcanos (línea de trazos). Valores para perfluoroalcanos (+). Modelo SSC aplicado a perfluoroalcanos (línea continua).

La suavidad S de estos alcanos esféricos ($n = 1$) debe ser muy similar a la del metano $S(\text{CH}_4) = 0.9073$. Las ecuaciones (2.51), (2.52) y (5.2) con $\alpha_0 = 1$ se pueden ajustar a las suavidades de los n -alcanos desde $n = 2$ hasta $n = 8$, listados en la tabla 5.3, para obtener $\alpha_1 = 0.450923$, $\alpha_2 = 0.077033$ y $\delta L^* = 0.3$. El valor $\delta L^* = 0.3$ obtenido en este trabajo es similar al valor usado por otros autores para expresar la elongación de los n -alcanos en términos del número de carbonos. En particular, Vega *et al.* en su análisis de coeficientes viriales de modelos de n -alcanos duros encontraron que $\delta L^* = 0.4$.⁷⁶ Con el modelo SSC aplicado a los n -alcanos se puede predecir la suavidad para n -alcanos más largos.

En general el valor de ϵ debe aumentar con el número de carbonos de la molécula, sin embargo, la forma precisa de este incremento depende del valor de la elongación unitaria δL^* y de la flexibilidad de la molécula. Para un número dado de n sitios y manteniendo constante la energía atómica de interacción ϵ_{at} , la energía total efectiva ϵ disminuye al aumentar δL^* , esto es debido a que los sitios consecutivos están más apartados.¹¹ El aumento de ϵ como función del número de carbonos se puede representar muy bien por la siguiente ecuación

$$\epsilon/k = 59.4739 + 159.825n - 2.43002n^2 \tag{5.3}$$

que en la figura 5.3 se representa con una línea de trazos.

Como era de suponerse, el diámetro efectivo debe incrementarse al aumentar al número de carbonos en la molécula. Este resultado ya se había observado para las moléculas lineales multivalentes.¹¹ En el caso de los *n*-alcanos el diámetro efectivo puede representarse mediante la siguiente función

$$r_m = \exp[1.44099 + 0.0905949 \ln(n) - 0.0570893 \ln(n)^2] \tag{5.4}$$

que en la figura 5.4 se muestra como una línea de trazos.

Los parámetros efectivos del heptano, obtenidos de la inversión directa de $B_{exp}(T)$ muestran un comportamiento distinto al de los parámetros efectivos de los otros *n*-alcanos según se aprecia en las figuras 5.3 y 5.4; lo cual sugiere que los valores $B_{exp}(T)$ podrían presentar algún error.

Esto nos recuerda el caso del butano, donde Ewing *et al.*⁷⁷ encontraron que sus valores de $B(T)$ de 250 K a 320 K, calculados de mediciones de velocidad del sonido, eran más negativos a menores temperaturas. Ewing *et al.* concluyeron que estas diferencias eran debidas a errores en la medición de la densidad debido a efectos de adsorción. Posteriormente Gupta & Eubank⁷⁸ diseñaron un experimento con el cual obtuvieron mediciones de $B(T)$ tomando en cuenta los efectos de adsorción. Sus resultados están en buen acuerdo con los de Ewing *et al.*

Volviendo al caso del heptano, se interpolaron sus parámetros usando las ecuaciones (5.3) y (5.4), valores que se reportan en la tabla 5.3, obteniendo con ellos un valor de Q_{rel} de sólo 1.6% con lo cual $B_{ANC}(T)$ representa a $B_{exp}(T)$ dentro de la incertidumbre experimental reportada por lo que estos parámetros son los que consideramos adecuados para el heptano.^a

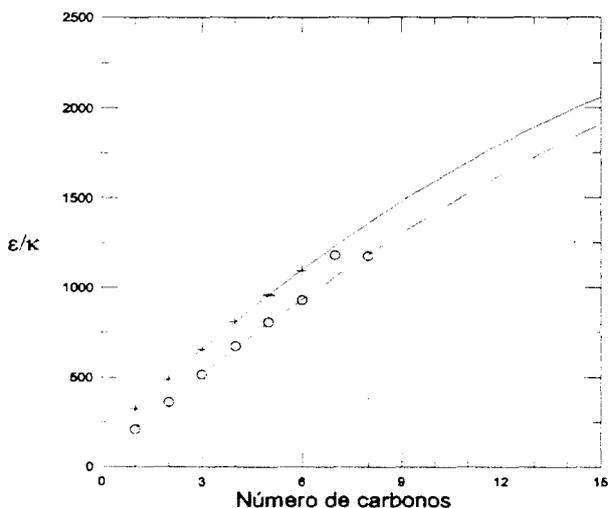


Fig. 5.3 Gráfica de la energía efectiva como función del número de carbonos. Valores para *n*-alcanos (o). Ecuación (5.3) (línea de trazos). Valores para perfluoroalcanos (+). Ecuación (5.5) (línea continua).

^a Un análisis más detallado se expone en [ref. 75].

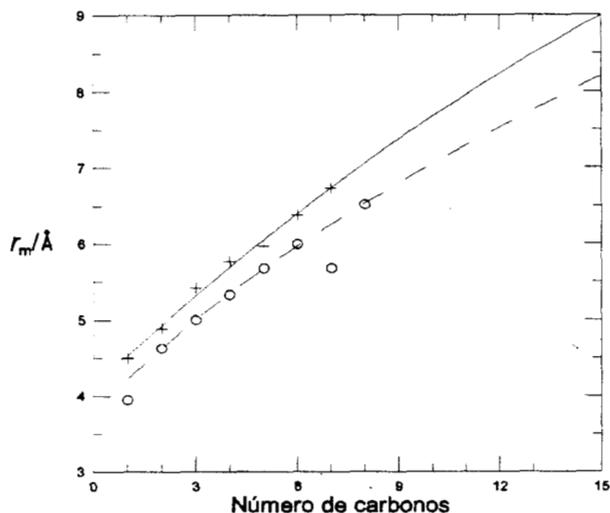


Fig. 5.4 Gráfica del diámetro efectivo como función del número de carbonos. Valores para n -alcenos (o). Ecuación (5.4) (línea de trazos). Valores para perfluoroalcenos (+). Modelo SSC, ecuación (5.6), aplicado a perfluoroalcenos (línea continua).

Como último punto mostraremos la predicción de la teoría ANC para el $C_{14}H_{30}$. La figura 5.5 muestra $B_{ANC}(T)$ para $n = 14$ comparado con la única información existente que es: la correlación empírica de Tsonopoulos²⁵ y la base de datos CDATE.⁷⁹ La predicción de la teoría ANC coincide con la correlación de Tsonopoulos a bajas temperaturas, en tanto que coincide con CDATE en las altas.

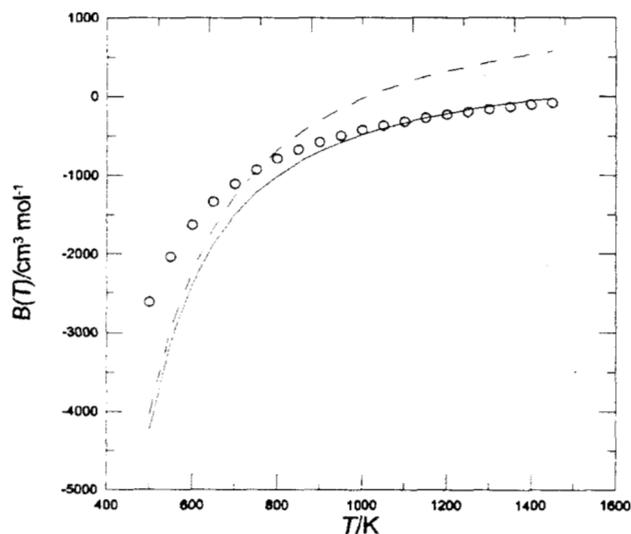


Fig. 5.5 Gráfica $B(T)$ para $C_{14}H_{30}$. Teoría ANC (línea continua). Correlación de Tsonopoulos (línea de trazos). Base de datos CDATE (o).

Parámetros efectivos y propiedades críticas

Como se ha mostrado en capítulos anteriores, los parámetros efectivos ANC se correlacionan con los valores de T_c y V_c . En la figura 5.6 se muestra la gráfica del V_c como función de r_m^3 para los gases nobles, los gases homodiatómicos, CF_4 , CH_4 y los siguientes 17 n -alcenos para los cuales su valor de V_c ha sido reportado en la literatura.^{33,80} Los parámetros ANC para los alcanos con $9 \leq n \leq 18$ fueron calculados con las ecuaciones (2.51), (5.3) y (5.4). En la

figura 5.6 se incluye la línea recta $V_c = 1.748 r_m^3$ para mostrar que los puntos tienen un comportamiento muy regular mostrando la correlación existente entre los parámetros y las propiedades críticas, así como también la confiabilidad de los parámetros predichos con la ecuación (5.4). La segunda regularidad mostrada en los capítulos anteriores, es la correspondiente a la temperatura crítica reducida $T_c^* = kT_c / \varepsilon$ y la suavidad S . En la figura 5.7 se aprecia que T_c^* decrece al disminuir S . Lo más sorprendente, es que esta tendencia es extremadamente regular para una gran variedad de sustancias. El comportamiento de T_c^* como función de S puede representarse muy bien por un polinomio de segundo grado dado por

$$T_c^* = 0.118313 + 0.766495S + 0.147744S^2 \quad (5.5)$$

que en la figura 5.7 se representa con una línea de trazos. La ecuación (5.5) puede usarse para calcular T_c^* a partir de los parámetros efectivos ε y S .

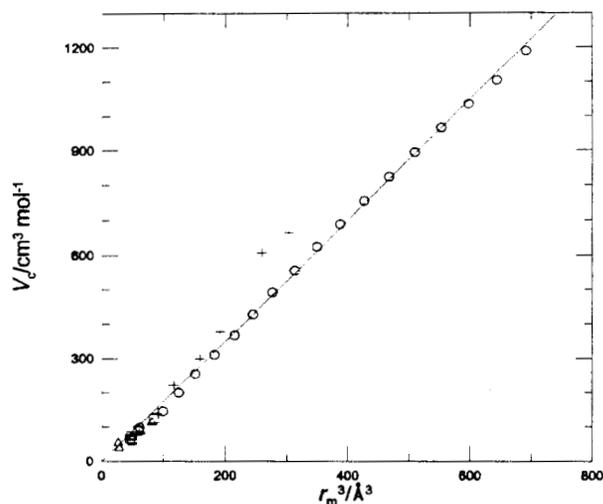


Fig. 5.6 Volumen crítico V_c como función de r_m^3 . Gases nobles He, Ne, Kr y Xe (Δ); Homodiatómicas D_2 , H_2 , N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 (\square); n -alcanos desde CH_4 hasta $C_{18}H_{38}$ (\circ) y perfluoroalcanos desde CF_4 hasta C_7F_{16} excepto para C_3F_{12} ($+$). La línea continua representa la gráfica de la ecuación $V_c = 1.748 r_m^3$.

perfluoroalcanos

Los parámetros efectivos de los n -perfluoroalcanos con número de carbonos n entre $2 \leq n \leq 6$ fueron obtenidos invirtiendo $B_{exp}(T)$. Los valores de $B_{exp}(T)$ se obtuvieron principalmente de la recopilación hecha por Dymond & Smith²¹ más los datos recopilados por Cholinsky *et al.*⁸¹ y los reportados por Bell *et al.*⁸² Los datos $B_{exp}(T)$ para estas sustancias son pocos y de menor calidad que los disponibles para los alcanos. Debido a la calidad de $B_{exp}(T)$ los potenciales se obtuvieron aplicando el siguiente procedimiento: Primero, se obtuvieron directamente de la inversión de $B_{exp}(T)$ los parámetros ANC para cada perfluoro-alcano. De estos parámetros iniciales r_m y S tienen una dispersión muy notable cuando se grafican como función del número de carbonos, en tanto que los valores de ε , mostrados en la figura 5.3, presentan un comportamiento suave y regular muy parecido al obtenido en el caso de los alcanos,

por lo que se ajustó un polinomio de segundo orden a los valores de ε como función del número de carbonos, obteniéndose

$$\varepsilon / k(n) = 148.057 + 178.49n - 3.40491n^2 \tag{5.6}$$

Estos valores de ε fueron usados en (5.5) junto con los valores de T_c tomados de la literatura³³ para obtener un conjunto de valores de la suavidad efectiva S , los cuales se muestran en la figura 5.2. Como se muestra en la figura 5.7, la dependencia de T_c^* como función de S concuerda muy bien con el comportamiento encontrado para los alcanos. La dependencia de S con n resultó tener el mismo comportamiento que para el modelo de los esferocilindros, mostrado en la ecuación (2.51), con las constantes $\alpha_0 = 0.691486$, $\alpha_1 = 0.208824$, $\alpha_2 = 0.075107$ y $\delta L^* = 0.2$; según se muestra en la figura 5.2. En este caso, el valor de S con $n = 1$ es $S = 0.69$ el cual es muy similar al valor del CF_4 $S = 0.66$. La elongación unitaria $\delta L^* = 0.2$ significa que al reemplazar los átomos de hidrógeno por los fluoros, los perfluoroalcanos resultan de menor elongación que los alcanos para un mismo número de carbonos.

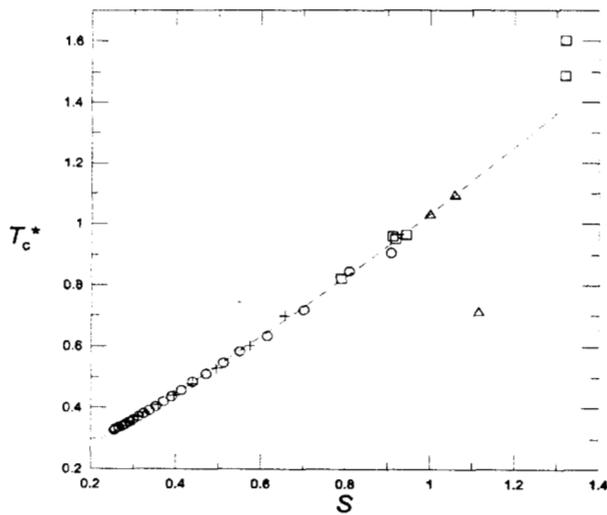


Fig. 5.7 Temperatura crítica reducida $T_c^* = kT_c / \varepsilon$ como función de la suavidad S . Los símbolos significan lo mismo que en la Figura 5.6. La línea de trazos representa la gráfica de la ecuación (5.5).

Finalmente, con estos valores de ε y S se determinó r_m de la inversión directa de $B_{exp}(T)$. La gráfica de los valores finales de r_m se muestra en la figura 5.4. Estos valores se pueden representar como función del número de carbonos por

$$r_m = 4.12071 + 0.416267n - 0.00612051n^2 \tag{5.7}$$

La ecuación (5.7) puede ser usada para predecir diámetros efectivos de perfluoroalcanos con $n \geq 7$. Como se muestra en la figura 5.6, la gráfica del V_c como función r_m^3 con $n = 2, 3$ y 4 se ajusta muy bien a la recta $V_c = 1.748r_m^3$ encontrada para el conjunto formado por los gases nobles, homodiatómicas y n -alcanos. Sin embargo, los volúmenes críticos para $n = 6$ y 7 exhibe un comportamiento anómalo que refleja la falta de precisión en los valores experimentales de V_c , agravado por la falta del valor de V_c para $n = 5$.

Los parámetros efectivos para los perfluoroalcanos se muestran en la tabla 5.4 junto con el valor de Q_{rel} , las predicciones de la temperatura de Boyle y Joule-Thompson, así como el intervalo de temperatura y el número de datos experimentales. En la misma tabla 5.4 se incluyen los parámetros del potencial de Kihara reportados por Danzler-Siebert & Knobler.⁸³

Tabla 5.4 Parámetros intermoleculares efectivos para *n*-perfluoroalcanos

Substancia n_p	Modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q_{rel}	T_B (K) T_{JT} (K)	ΔT (K)
n-C ₂ F ₆ 8	ANC	487.175	4.88382	0.5742	6.9	677.0	180 - 373
	Kihara ($a=0.308$) ⁸³	283	6.761	0.6774	5.2	1276	
n-C ₃ F ₈ 10	ANC	653.650	5.41807	0.4943	2.9	780.4	233 - 373
	Kihara ($a=0.348$) ⁸³	358	7.483	0.6219	4.6	1464	
n-C ₄ F ₁₀ 13	ANC	808.025	5.76610	0.4382	3.6	860.4	283 - 373
	Kihara ($a=0.417$) ⁸³	416	8.64	0.5293	4.6	1606	
n-C ₅ F ₁₂ 6	ANC	957.750	5.96436	0.3946	1.4	928.0	308 - 383
	Kihara ($a=0.472$) ⁸³	497	9.316	0.4595	1.7	1724	
n-C ₆ F ₁₄ 11	This work	1094.775	6.37812	0.3584	1.5	976.3	303 - 452
	Kihara ($a=0.555$) ⁸³	618	9.69	0.3611	11.7	1804	
n-C ₇ F ₁₆	This work	1230.646	6.73467	0.3294	---	1023.4	---
	Kihara ($a=0.629$) ⁸³	---	10.14	0.2815		1882	

Al comparar los parámetros de los *n*-alcanos y los *n*-perfluoroalcanos, se observa que en ambos casos la dependencia con el número de carbonos es muy similar, en particular para *S* que puede ser representado por un modelo de esferocilindros en ambos grupos de sustancias. Como los átomos de flúor tienen diámetros mayores que los hidrógenos, las moléculas de los perfluoroalcanos tienen diámetros efectivos más grandes y elongaciones relativas más pequeñas que los alcanos.

En la figura 5.8 se muestra la gráfica de $B(T)$ para los perfluoroalcanos desde C₂F₆ hasta el C₇F₁₆. Para este último no existe información experimental disponible.

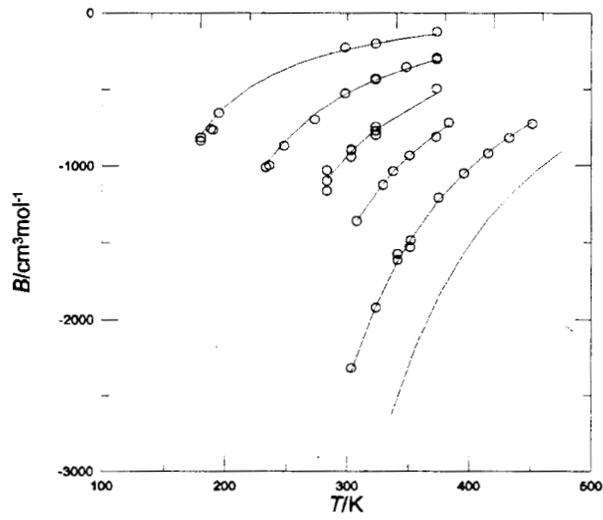


Fig. 5.8 Gráfica de $B(T)$ para perfluoroalcanos entre C_2F_6 hasta C_7H_{16} . Información experimental (o). Teoría ANC (línea continua).

6 Gases heterodiatómicos y poliatómicos con multipolos permanentes y sus mezclas binarias

En este capítulo se exponen los resultados de aplicar la teoría ANC a un grupo de sustancias poliatómicas, NO, CO, HCl, CO₂, H₂O, D₂O, NH₃, CH₂:CH₂ y SF₆ así como a sus mezclas binarias con gases nobles.

El procedimiento para obtener los parámetros efectivos ANC a través de la inversión de $B_{\text{exp}}(T)$ es el mismo que se utilizó en el caso de los alcanos y perfluoro-alcanos. Para datos con intervalos amplios de temperatura que incluyen la temperatura de Boyle, la función que se minimiza es la desviación absoluta Q definida en la ecuación (3.1). La alternativa para sustancias con datos de baja precisión y/o que abarcan intervalos de temperaturas muy limitados, es minimizar las desviaciones relativas Q_{rel} definida en la ecuación (5.1).

La mayoría de los datos $B_{\text{exp}}(T)$ usados para este trabajo fueron obtenidos de la recopilación de Dymond & Smith,²¹ incorporando información adicional más reciente como son los datos de Abdulagatov *et al.*⁸⁶ para H₂O; Schramm *et al.*⁸⁷ para NH₃; Fostiropoulos *et al.*⁴⁹ para NO; Elias *et al.*⁴⁸ y Vatter *et al.*⁵⁸ para CO; Duschek *et al.*⁸⁸ y Estrada & Trusler⁸⁹ para CO₂; Nowak *et al.*⁹⁰ para CH₂:CH₂ y los de Gilgen *et al.*⁹¹ para SF₆. En la tabla 6.1 se reportan los valores de Q junto con las correspondientes referencias, el número de datos experimentales seleccionados, el intervalo experimental de temperatura y T_B . Los parámetros efectivos ANC ϵ , r_m y S se obtuvieron de la inversión directa de $B_{\text{exp}}(T)$ para CO₂, H₂O, C₂H₄, NO y SF₆ debido a la buena calidad de la información experimental. La información experimental para las tres primeras es excelente y se minimizó la función Q . $B_{\text{exp}}(T)$ para NO muestra desviaciones hasta del 10% a las temperaturas más bajas por lo que se minimizó la función Q_{rel} . En el caso del SF₆ con ambos criterios de minimización se obtienen prácticamente los mismos resultados, sin embargo, se utilizó Q_{rel} por arrojar parámetros más consistentes. La dispersión de los datos experimentales para D₂O, NH₃, HCl y CO no permitió una inversión directa, por lo que $B_{\text{exp}}(T)$ fue complementado con los valores de T_c reportados en la literatura³³ usando la correlación (5.5) que relaciona T_c , ϵ y S . Los parámetros de HCl y CO fueron obtenidos usando Q en tanto que D₂O y NH₃, cuyos datos muestran errores sistemáticos o grandes dispersiones a baja temperatura, se usó Q_{rel} . Aunque para algunas sustancias se usó Q y en otras Q_{rel} , en las tablas se muestra sólo el valor de Q para poder comparar la calidad de la representación de $B_{\text{exp}}(T)$ entre sustancias.

Los parámetros obtenidos de la inversión se muestran en la tabla 6.2. Para CO, CO₂ y C₂H₄ comparamos $B_{\text{ANC}}(T)$ con otros modelos como son: el potencial LJ/12-6, el potencial esférico de Kihara y la correlación empírica de Tsonopoulos.^{25,28,50} Debemos recordar que en el caso de sustancias poliatómicas, los parámetros efectivos ANC dependen de la geometría molecular, que para moléculas lineales está expresada por la elongación o la distancia internuclear, la naturaleza de la interacción átomo-átomo y los momentos multipolares electrostáticos. En la figura 6.1 se muestra, a manera de ejemplo, la gráfica de desviaciones para el H₂O, D₂O y NH₃. Un análisis más detallado se expone en la referencia.⁹²

Tabla 6.1 Comparación de la representación de $B(T)$ para gases poliatómicos.

Substancia n_p	Modelo	Q (cm^3/mol)	ΔT (K)	T_B (K) ^b	Referencias ^a
H₂O 64	ANC	3.1	293 – 1248	1455.3	[DS: 1*, 4, 5*, 6] [86]
D₂O 25	ANC**	7.3	473 – 773	1381.6	[DS: 1]
NH₃ 32	ANC**	5.6	273 – 573	897.7	[DS: 1, 3, 4, 6] [87]
HCl 14	ANC ⁺	5.1	190 – 480	736.6	[DS: 2, 4]
e-NO 33	ANC*	7.4	122 – 476	417.3	[DS: 1, 2] [49]
m-NO	ANC <i>Predicción ANC</i>	---	---	373.1	
CO 49	ANC ⁺ LJ/12-6 ⁹¹ Tsonopoulos ²⁵	1.7 9.5 4.4	77 – 573	340.8	[DS: 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10] [48, 58]
CO₂ 101	ANC LJ/12-6 ²⁸ Kihara ²⁸ ($\alpha=0.354$)	1.9 9.0 4.2	220 - 873	707.1	[DS: 3, 4, 5*, 8*, 13, 15*, 16, 18, 19*, 20] [88, 89]
C₂H₄ 82	ANC LJ/12-6 ⁹¹ Tsonopoulos ²⁵	0.7 3.1 4.1	205 - 448	707.7	[DS: 6, 10*, 18, 19, 20] [90]
SF₆ 60	ANC*	3.1	200 - 550	707.4	[DS: 2*, 3*, 4*, 5*, 6*, 9, 10*, 11, 13*] [91]

* Obtenidos minimizando Q_{rel} .

+ Obtenidos usando T_c .

^a DS Denota las referencias citadas por Dymond & Smith²¹ en su recopilación de información experimental. El asterisco significa que no todos los datos experimentales reportados fueron usados en la inversión de $B(T)$.

^b Predicción usando la teoría ANC.

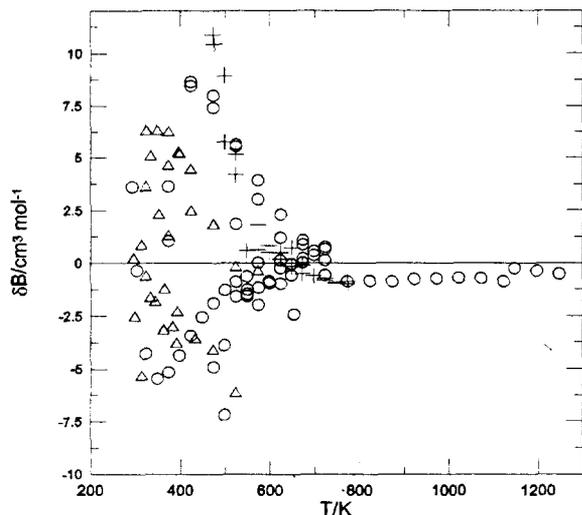


Fig. 6.1 Gráfica de desviaciones $\delta B = B_{\text{exp}} - B_{\text{ANC}}$ para H_2O (o), D_2O (+) y NH_3 (Δ).

Tabla 6.2 Parámetros efectivos ANC para gases poliatómicos.

substancia	μ /Debye	modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S
H_2O	1.85	ANC	1591.185	3.01202	0.3692
D_2O	1.85 (H_2O)	ANC**	1700.261	3.02778	0.3201
NH_3	1.47	ANC**	820.728	3.64508	0.4510
HCl	1.08	ANC ⁺	561.283	3.82339	0.5434
<i>e-NO</i>	0.153	ANC*	317.318	3.24041	0.5445
<i>m-NO</i>	0.153	Predicción ANC	146.725	3.73988	0.9247
CO	0.112	ANC ⁺	145.246	3.95952	0.8876
		LJ/12-6 ⁹¹	100.20	4.224	1.1315
CO_2	---	ANC	486.120	3.83039	0.5994
		LJ/12-6 ²⁸	192.25	4.957	1.1315
		Kihara ²⁸ ($\alpha = 0.354$)	424.16	4.045	0.6099
C_2H_4	---	ANC	341.791	4.38430	0.8088
		LJ/12-6 ⁹¹	199.20	5.077	1.1315
SF_6	---	ANC*	479.891	5.03706	0.6068

* Obtenidos usando Q_{rel} .

** Obtenidos usando T_c .

Parámetros efectivos ANC y propiedades críticas

Como se mostró en capítulos anteriores, los parámetros efectivos ANC presentan una correlación con los valores de las propiedades críticas T_c^* y V_c . Los parámetros de los gases poliatómicos CO_2 , H_2O , C_2H_4 , NO y SF_6 , obtenidos de la inversión directa de $B_{\text{exp}}(T)$ debido a la buena calidad de la información experimental, confirman esta correlación con los valores de las propiedades críticas reportados en la literatura.³³ En la figura 6.2, donde se muestra la gráfica de V_c como función de r_m^3 , se muestra claramente que los parámetros efectivos de CO_2 , H_2O , C_2H_4 , NO y SF_6 confirman las tendencias marcadas por los gases nobles, homodiatómicos, alcanos y perfluoroalcanos. En la figura 6.3 se muestra la gráfica de T_c^* como función de S donde se incluye la gráfica de la ecuación (5.5). En esta gráfica también se muestra un buen acuerdo con los parámetros de las sustancias antes mencionadas. Esta notable correlación de los parámetros efectivos ANC con las propiedades críticas para esta amplio y variado grupo de sustancias para las cuales la información experimental es confiable, sugiere una relación universal válida para todas las sustancias. Por esta razón se utilizó la ecuación (5.5) para complementar la información $B_{\text{exp}}(T)$ en el caso de D_2O , NH_3 , HCl y CO debido a su mala calidad. En la figura 6.2 se puede ver que los valores de r_m obtenidos por este método están en buen acuerdo con la tendencia de V_c marcada por todas las otras sustancias.

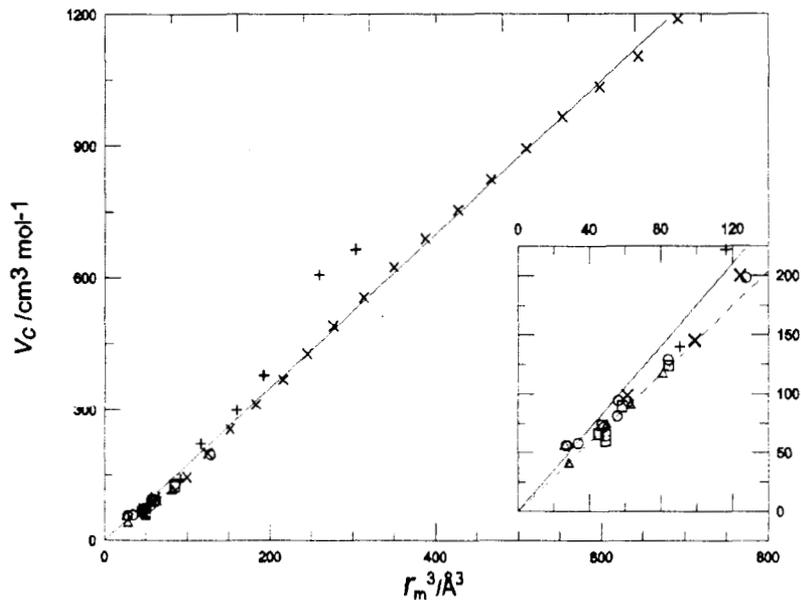


Fig. 6.2 Gráfica de V_c como función de r_m^3 . Gases nobles He, Ne, Ar, Kr y Xe (Δ); Homodiatómicas D_2 , H_2 , N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 (\square); n -alcanos desde CH_4 hasta $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ (\times); n -perfluoroalcanos desde CF_4 hasta C_7F_{16} excepto para C_5H_{12} ($+$) y los gases poliatómicos CO , NO , HCl , H_2O , D_2O , NH_3 , CO_2 , C_2H_4 y SF_6 (\circ). La línea sólida denota la gráfica de $V_c = 1.748r_m^3$. La línea de trazos denota la gráfica de $V_c = 1.45r_m^3$ obtenida para los gases nobles.

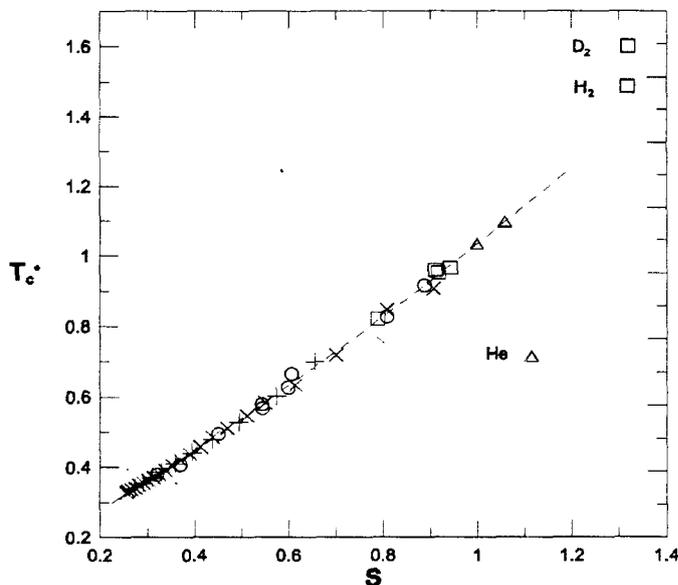


Fig. 6.3 Gráfica de T_c^* como función de S . Gases nobles He, Ne, Ar, Kr y Xe (Δ); Homodiatómicas D_2 , H_2 , N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2 (\square); n -alcenos desde CH_4 hasta $C_{18}H_{38}$ (\times); n -perfluoroalcanos desde CF_4 hasta C_7F_{16} , excepto para C_5F_{12} ($+$), y los gases poliatómicos CO , NO , HCl , H_2O , D_2O , NH_3 , CO_2 , C_2H_4 y SF_6 (o). La línea de trazos denota la gráfica de la ecuación (5.5).

CO: una heterodiatómica simple

En el caso de los gases hetero-diatómicos, la teoría ANC nos da información de las interacciones átomo-átomo a partir del conocimiento del potencial efectivo, complementado con algún modelo para las interacciones binarias entre átomos, más información de la estructura molecular. En este trabajo sólo se analizaron los casos de CO y del NO dado que las interacciones sitio-sitio en moléculas lineales se han estudiado sistemáticamente y sus interacciones átomo-átomo pueden ser tratadas clásicamente.^{11,93,94} Omitiremos en nuestra discusión las interacciones átomo-átomo de los gases HCl y del DCI debido a que las interacciones H-H y D-D requieren tratamiento cuántico y está fuera de los límites de la teoría ANC. El tratamiento para las sustancias heterodiatómicas es en esencia el mismo que se aplicó para las homodiatómicas en el capítulo 4, con la necesidad adicional de tomar en cuenta la existencia del momento dipolar permanente de origen electrostático y las diferentes interacciones átomo – átomo ya que la molécula está compuesta por dos tipos de átomos. Para ello, representamos las interacciones moleculares en términos de las interacciones atómicas, incluyendo el efecto de las interacciones cruzadas entre átomos disímiles, y suponemos que todas las interacciones efectivas, moleculares y atómicas, se pueden representar por un potencial $u_{ANC}(r)$ como el de la ecuación (2.40).

Para estudiar las interacciones entre heterodiatómicas, primero obtenemos los parámetros intermoleculares efectivos ϵ , r_m y S por medio de la inversión de datos de $B_{exp}(T)$. El siguiente paso es calcular el efecto del momento dipolar permanente y descontárselo a los parámetros intermoleculares efectivos para obtener los parámetros intermoleculares efectivos ϵ_B , r_B y S_B sin el efecto del dipolo, es decir, los parámetros que tendrían tales moléculas sin dipolo

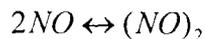
electrostático. El tercer paso es tomar en cuenta la estructura de la molécula diatómica, tal y como se hizo en el capítulo 4, suponiendo por el momento que los átomos de la molécula son iguales, con lo cual obtenemos los parámetros atómicos ϵ_{at} , r_{at} y S_{at} de la molécula homodiatómica efectiva. Como último paso incorporamos las diferencias entre los átomos que forman la molécula heterodiatómica.

CO es probablemente la molécula dipolar más simple para la cual se dispone de un buen número de datos experimentales $B_{exp}(T)$ muy precisos. Las interacciones O-O fueron discutidas en el capítulo 4 de este trabajo, pero dado que C_2 no existe como tal, el potencial efectivo de la interacción C-C se determina siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Usando valores reportados en la literatura⁵² del momento dipolar $\mu = 0.112$ D y de la distancia internuclear de $L = 1.131$ Å, se obtienen los siguientes parámetros del potencial atómico C-C: $\epsilon_c/k = 41.16$ K, $r_c = 4.059$ Å y $S_c = 0.9245$. Estos valores de los parámetros son muy cercanos a los recomendados por Maitland *et al.*¹⁹ para el potencial LJ/12-6: $\epsilon_c/k = 51.2$ K, $r_c = 3.76$ Å y $S_c = 1.1315$. En las figuras 6.4 - 6.6 se muestra que los parámetros C-C ANC tienen un comportamiento regular al compararlos con los obtenidos para N, O, F y Ne en el capítulo 4. En las mismas figuras se incluyen los parámetros moleculares efectivos para N₂, O₂, F₂ y CO como función del número promedio de protones de la molécula. Dado que las moléculas diatómicas tienen cuatro sitios de interacción y su elongación es pequeña, sus energías efectivas de interacción intermolecular son aproximadamente cuatro veces las atómicas correspondientes, como se muestra en la figura 6.4.

NO: una heterodiatómica con dimerización

El gas de NO es más complejo que CO debido a que es en realidad una mezcla en equilibrio (denotada en este trabajo como e-NO) de monómeros (m-NO) y dímeros. La primera discusión sobre la dimerización fue hecha por Guggenheim^{95,96} y por Scott,⁹⁷ quienes mostraron que el grado de disociación, o de asociación, se puede obtener de datos $B_{exp}(T)$. Posteriormente, Fostiropoulos y colaboradores⁴⁹ reportaron nuevas mediciones de $B_{NO}(T)$ y analizaron el problema de la dimerización vía el principio de estados correspondientes. En este trabajo, retomamos este problema y lo abordamos desde la perspectiva propuesta por Guggenheim y secundada por Scott y Fostiropoulos *et al.*

La expresión de gas ideal para la constante de equilibrio K_p para la reacción



es

$$K_p = \frac{P_{(NO)_2}}{P_{NO}^2} \approx \frac{\alpha v}{RT} \tag{6.1}$$

donde P_{NO} y $P_{(NO)_2}$ son las presiones parciales para la fase monómero y dímero respectivamente, α es el grado de disociación y v es el volumen molar. La diferencia entre el coeficiente virial medido de e-NO, $B_{e-NO}(T)$ y el teórico para el monómero m-NO, $B_{m-NO}(T)$ se puede escribir como

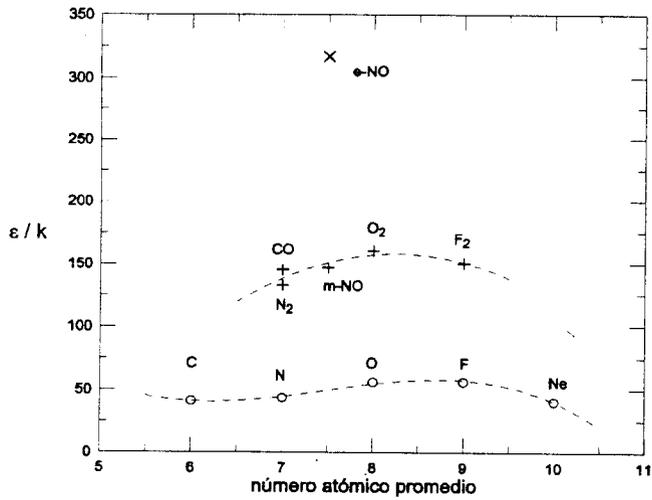


Fig. 6.4 ϵ/k como función del número promedio de protones. Las líneas de trazos están sólo como guía.

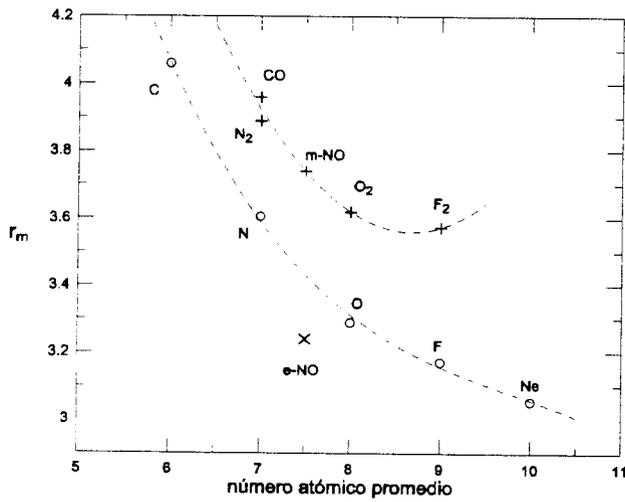


Fig. 6.5 $r_m/\text{Å}$ como función del número promedio de protones. Las líneas de trazos están sólo como guía.

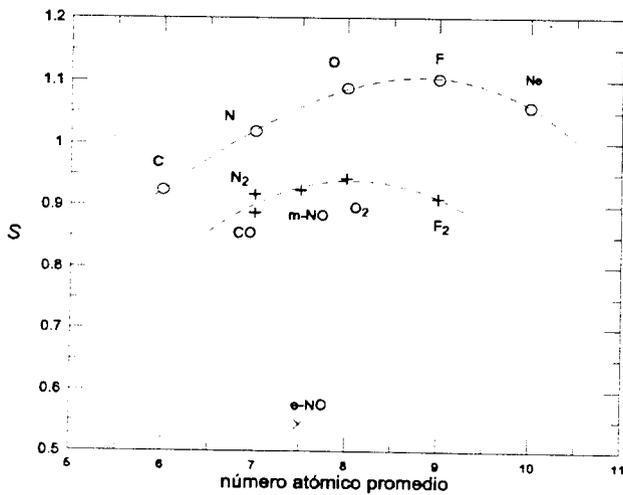


Fig. 6.6 S como función del número promedio de protones. Las líneas de trazos están sólo como guía.

$$\Delta B(T) = B_{e\text{-NO}}(T) - B_{m\text{-NO}}(T) = -RT K_p \quad (6.2)$$

Para calcular K_p de (6.2) necesitamos calcular, de alguna manera, $B_{\text{NO}}(T)$. Este cálculo marca la diferencia entre los valores reportados por Guggenheim, Scott y Fostiropoulos. En este trabajo usamos la teoría ANC para obtener los parámetros del m-NO, pues como conocemos los parámetros de interacción atómica O-O y N-N obtenidos en el capítulo 4, podemos construir los parámetros del m-NO aplicando el procedimiento inverso que se usó en el caso del CO.

Los parámetros efectivos del m-NO predichos con la teoría ANC se reportan en la tabla 6.2. En este cálculo se usó la distancia internuclear N-O $L = 1.1502 \text{ \AA}$ y el momento dipolar $\mu = 0.153 D$ reportados en la literatura.⁵² En la figura 6.7 se compara la gráfica de la predicción de $B_{m\text{-NO}}(T)$ con la de $B_{\text{exp}}(T)$ y la de $B_{\text{ANC}}(T)$ para e-NO. La diferencia entre las curvas disminuye al aumentar la temperatura con lo cual aumenta el grado de disociación. Del análisis de la información se encuentra que $\Delta B(T) \propto T$ por lo que de la ecuación 6.2 K_p debe ser constante. Podemos entonces estimar la entalpía y entropía estándar de disociación, ΔH^0 y ΔS^0 , usando la ecuación (6.2), los valores calculados de $\Delta B(T)$ y la siguiente relación termodinámica

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT}\right) \quad (6.3)$$

con lo cual se obtienen los valores que se muestran en la tabla 6.3 junto con los valores reportados por Guggenheim, Scott y Fostiropoulos *et al.* El hecho que en (6.3) K_p resulte constante es una confirmación de la validez del análisis utilizado. De los valores de la tabla 6.3 observamos que los valores de ΔH^0 y ΔS^0 son muy parecidos a los obtenidos por Scott.

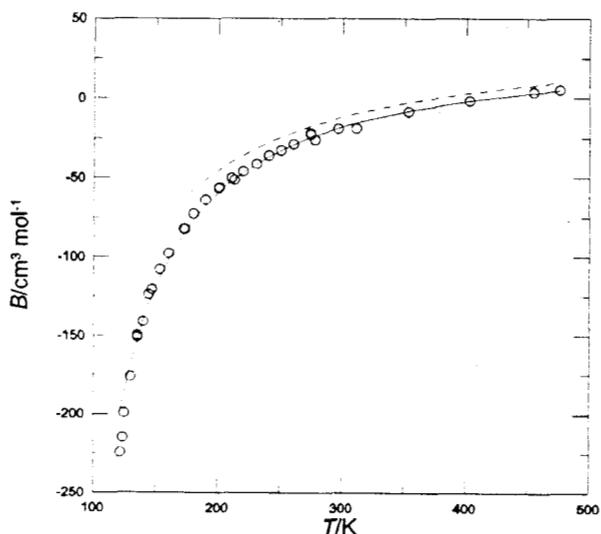


Fig. 6.7 Segundo coeficiente virial como función de la temperatura. Datos experimentales para e-NO (o); $B(T)$ para e-NO calculado con la teoría ANC (línea continua); predicción ANC de $B(T)$ para m-NO (línea de trazos).

Tabla 6.3 Entalpía y entropía estándar de disociación para e-NO.

<i>Modelo</i>	$\Delta H^\circ / R$ (K)	$\Delta S^\circ / R$
ANC	690	10.4
Scott ⁹⁷	752	10.9
Fostiropoulos <i>et al.</i> ⁴⁹	1100	13.5
Guggenheim ^{95,96}	1219	14.1

Mezclas binarias

Por último analizaremos las predicciones ANC para las mezclas binarias formadas por un gas poliatómico y un gas noble. De los parámetros ANC para los gases nobles, CH₄ y CF₄ más las reglas de combinación (3.8)-(3.10) podemos obtener los parámetros de interacción cruzada para las 17 mezclas binarias que se reportan en la tabla 6.4, para las cuales existe información experimental $B_{\text{exp}}(T)$ disponible en la literatura. Estas mezclas son CO + Ne, CO + Ar, HCl + Ar, HCl + Kr, CO₂ + Ne, CO₂ + Ar, CO₂ + Kr, H₂O + Ar, CH₄ + Ne, CH₄ + Ar, CH₄ + Kr, CF₄ + Ne, CF₄ + Ar, CF₄ + Kr, CF₄ + Xe, SF₆ + Ar y SF₆ + Kr. Se incluye también en la tabla 6.4 el intervalo experimental de temperatura, el número de puntos experimentales, el valor de Q y las correspondientes referencias fuente de la información experimental. Dado que la información experimental es escasa en este tipo de mezclas, todos los datos experimentales fueron usados, incluyendo aquellos que muestran una notable dispersión o que aparentemente muestran un error sistemático en su medición. La mayoría de los datos fueron tomados de la recopilación Dymond & Smith.²¹ Las referencias de las fuentes adicionales se citan directamente en la tabla 6.4.

Analizamos primero los resultados de las mezclas con datos experimentales de mayor calidad. En la figura 6.8 se compara $B_{12}^{\text{ANC}}(T)$ con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ para las mezclas de CH₄ con Ne, Ar y Kr. La predicción es excelente en los tres casos. Las predicciones de las mezclas de CF₄ con Ne y Ar son también excelentes, aunque las que contienen Kr y Xe, muestran una desviación sistemática al compararlas con los escasos datos experimentales disponibles. Sin embargo, en estas últimas dos mezclas los datos son sólo tres y del mismo autor, por lo que no podemos concluir algo definitivo. La gráficas de estas últimas cuatro mezclas se muestran en la figura 6.9.

Las predicciones de las mezclas de CO₂, son excelentes cuando contienen Ne o Ar, sin embargo, la mezcla que contiene Kr presenta una desviación sistemática con respecto a los únicos tres datos experimentales reportados por el mismo laboratorio que en el caso de CF₄ + Kr y CF₄ + Xe. En la figura 6.10 se comparan las gráficas de $B_{12}^{\text{ANC}}(T)$ con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ para las mezclas que contienen CO₂.

Tabla 6.4 Parámetros intermoleculares efectivos predichos con la teoría ANC para mezclas con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ disponible en la literatura.

Mezcla n_p	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q (cm^3/mol)	ΔT (K)	Referencias ^a
CO + Ne 3	63.274	3.50694	1.0174	2.1	296 - 463	[61]
CO + Ar 16	145.575	3.82228	0.9410	2.0	213 - 463	[DS: 1, 2] [61]
HCl + Ar 13	231.606	3.75421	0.8655	6.9	190 - 480	[DS: 1]
HCl + Kr 2	297.997	3.90417	0.8322	38.0	328 - 368	[DS: 1]
CO ₂ + Ne 3	74.680	3.44238	1.0065	1.4	290 - 310	[82]
CO ₂ + Ar 28	224.446	3.75772	0.8761	4.3	213 - 475	[DS: 1, 3, 4, 6, 7] [40,41]
CO ₂ + Kr 3	286.248	3.90768	0.8462	7.7	290 - 310	[82]
H ₂ O + Ar 4	267.285	3.36158	0.8953	11.4	298 - 373	[DS: 1]
CH ₄ + Ne 3	67.854	3.50043	1.0318	4.3	290 - 320	[82]
CH ₄ + Ar 56	172.339	3.81577	0.9602	5.1	107 - 550	[DS: 1, 2, 3, 4, 5, 6] [41,42]
CH ₄ + Kr 13	206.587	3.96573	0.9527	1.0	118 - 270	[DS: 1]
CF ₄ + Ne 3	71.951	3.77533	0.9975	0.7	290 - 320	[82]
CF ₄ + Ar 10	201.475	4.09066	0.8676	1.8	290 - 373	[DS: 1] [41, 42, 43]
CF ₄ + Kr 3	249.910	4.24062	0.8399	9.8	290 - 320	[65]
CF ₄ + Xe 3	301.373	4.41480	0.8119	22.0	290 - 320	[65]
SF ₆ + Ar 16	223.775	4.36105	0.8781	6.1	273 - 550	[DS: 1, 2]
SF ₆ + Kr 6	285.158	4.51101	0.8487	36.9	273 - 323	[DS: 1]

^a DS Denota las referencias citadas por Dymond & Smith²¹ en su recopilación de información experimental.

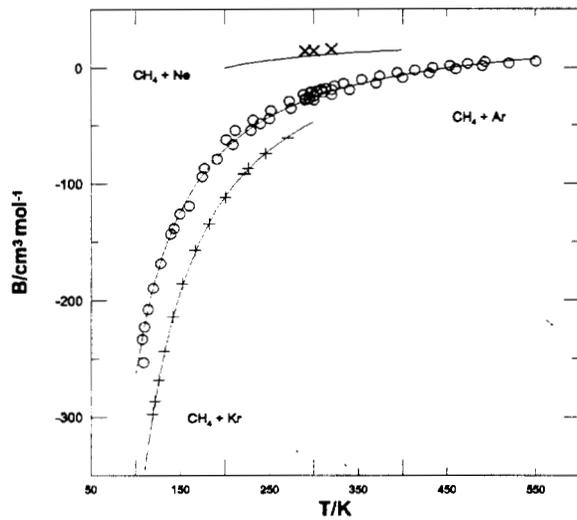


Fig. 6.8 Comparación de $B_{12}(T)$ predicho con la teoría ANC (línea continua) y los datos experimentales de las mezclas $\text{CH}_4 + \text{Ne}$ (\times), $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ (o) y $\text{CH}_4 + \text{Kr}$ (+).

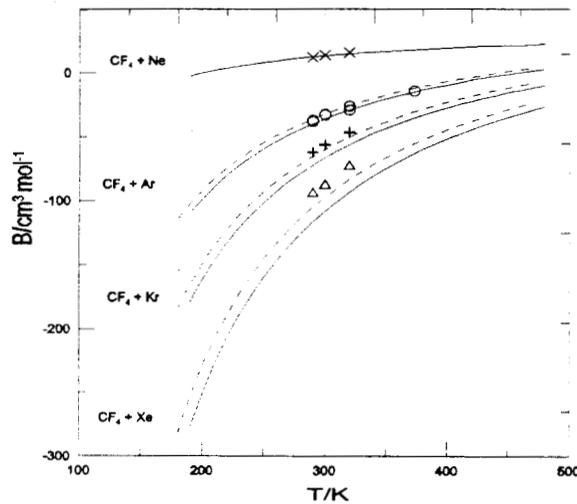


Fig. 6.9 Comparación de $B_{12}(T)$ predicho con la teoría ANC (línea continua) y los datos experimentales de las mezclas $\text{CF}_4 + \text{Ne}$ (\times), $\text{CF}_4 + \text{Ar}$ (o), $\text{CF}_4 + \text{Kr}$ (+) y $\text{CF}_4 + \text{Xe}$ (+).

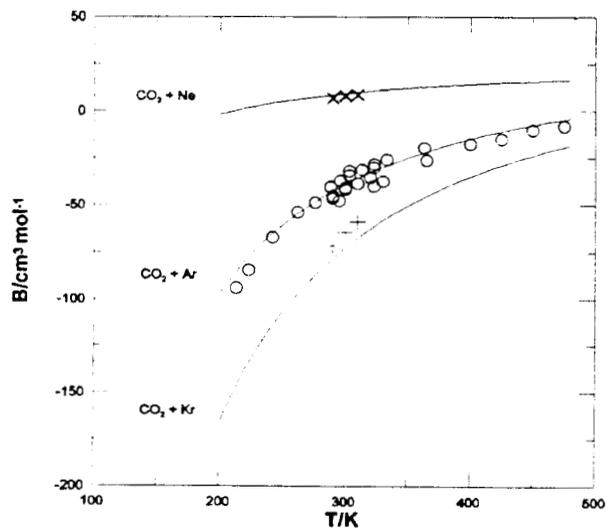


Fig. 6.10 Comparación de $B_{12}(T)$ predicho con la teoría ANC (línea continua) y los datos experimentales de las mezclas $\text{CO}_2 + \text{Ne}$ (\times), $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ (o) y $\text{CO}_2 + \text{Kr}$ (+).

En la figura 6.11 se muestran las correspondientes comparaciones de las mezclas CO + Ne, CO + Ar, HCl + Ar y HCl + Kr. Las primeras tres tienen buenas predicciones y aunque el caso del HCl + Ar muestra una pequeña desviación sistemática su valor de $Q = 6.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ que es del orden de la incertidumbre experimental estimada. Hay un desacuerdo considerable en el caso del HCl + Kr, sin embargo, el hecho de que los pocos datos experimentales están por arriba de la mezcla HCl + Ar los hace sospechosos de algún error experimental.

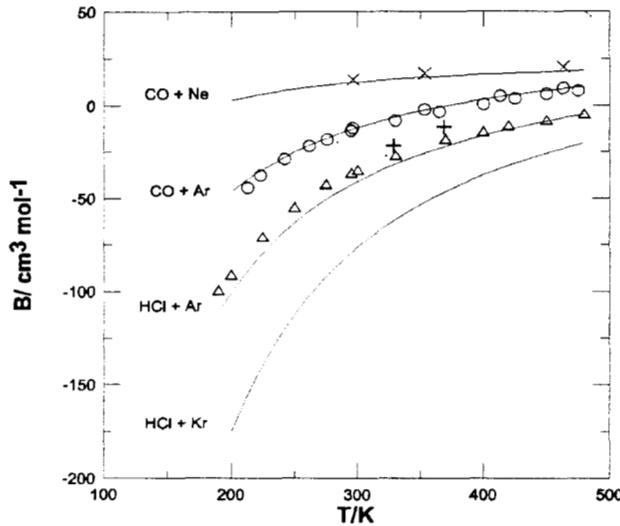


Fig. 6.11 Comparación de $B_{12}(T)$ predicho con la teoría ANC (línea continua) y los datos experimentales de las mezclas CO + Ne (x), CO + Ar (o) HCl + Ar (Δ) y HCl + Kr (+).

Finalmente, en la figura 6.12 se muestran los resultados para las tres mezclas restantes: SF₆ + Ar, SF₆ + Kr y H₂O + Ar. Debido a la complejidad del SF₆ y del H₂O, no es de sorprenderse por el poco acuerdo que existe entre la predicción ANC y el experimento; sin embargo, la predicción ANC coincide con una de las referencias de la mezcla SF₆ + Ar y la otra referencia experimental se separa tanto de la primera como de la predicción ANC. El desacuerdo que muestra la mezcla SF₆ + Kr presenta el mismo problema que en el caso del HCl + Kr. Finalmente la falta de acuerdo en el caso H₂O + Ar, véase figura 6.12, exhibe las limitaciones de las reglas de combinación al aplicarlas a sustancias más complicadas, como es el caso del H₂O en el cual se deben incorporar otro tipo de interacciones específicas.

Los resultados para el grupo de mezclas que comienzan CF₄, véase figura 6.9, aunque muestran una desviación sistemática puede deberse al efecto del momento octupolar permanente presente en la interacción CF₄ – CF₄. Para probar la validez de esta hipótesis, disminuimos el valor de $\epsilon(CF_4)$ hasta que la predicción ANC reproduzca satisfactoriamente los datos experimentales de la mezcla CF₄ + Ar, y usamos este valor que es 25% más pequeño que el original, para predecir nuevamente $B_{12}^{exp}(T)$ para las mezclas CF₄ + Kr y CF₄ + Xe. Como resultado de este ejercicio el acuerdo entre $B_{12}^{exp}(T)$ y $B_{12}^{ANC}(T)$ mejora, como se aprecia en la figura 6.9 donde se han graficado las nuevas predicciones con una línea de trazos. Una mejor corrección requiere un análisis detallado de los efectos de las interacciones cuadrupolares y octupolares sobre el potencial efectivo ANC.

Dado el éxito de la teoría ANC en la predicción de $B_{12}^{\text{exp}}(T)$, en la tabla 6.5 se reportan los parámetros efectivos de las mezclas binarias para las cuales, hasta este momento, no hay $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ disponible en la literatura.

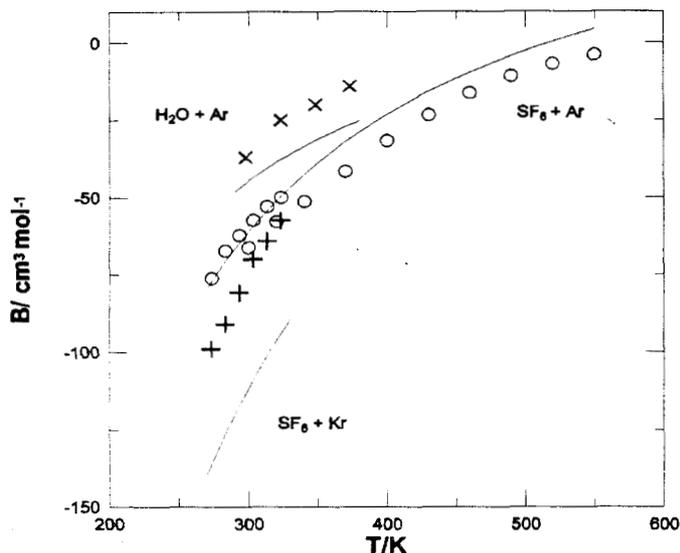


Fig. 6.12 Comparación de $B_{12}(T)$ predicho con la teoría ANC (línea continua) y los datos experimentales de las mezclas $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ (\times), $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ (o) y $\text{SF}_6 + \text{Kr}$ (+).

Tabla 6.5 Parámetros efectivos predichos con la teoría ANC para mezclas con $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ no disponible en la literatura.

Mezcla	ϵ / k (K)	r_m (Å)	S
CO + Kr	169.280	3.97224	0.9319
CO + Xe	191.422	4.14642	0.9235
HCl + Ne	75.456	3.43888	1.0037
HCl + Xe	374.190	4.07836	0.7963
CO ₂ + Xe	355.850	4.08186	0.8144
H ₂ O + Ne	78.887	3.04624	1.0217
H ₂ O + Kr	359.792	3.51154	0.8631
H ₂ O + Xe	477.081	3.68572	0.8247
CH ₄ + Xe	240.542	4.13991	0.9453
SF ₆ + Ne	74.606	4.04572	1.0072
SF ₆ + Xe	354.167	4.68519	0.8175

7 Conclusiones

En el presente trabajo se expone una nueva teoría que nos permite describir las interacciones intermoleculares en forma simplificada al proponer potenciales intermoleculares efectivos. Esta teoría de potenciales efectivos basada en parámetros de suavidad nos ha permitido representar adecuadamente el segundo coeficiente virial de una variedad de sustancias reales tanto puras, como en sus mezclas binarias, dentro de la incertidumbre experimental. Con la teoría ANC podemos extrapolar y obtener valores altamente confiables del segundo coeficiente virial en intervalos de temperatura donde aún no se ha medido. En la aplicación a grupos de sustancias como los alcanos y perfluoro-alcanos, la teoría permite obtener potenciales efectivos, y por lo tanto su segundo coeficiente virial, de sustancias que aún no han sido medidas. En el caso de los gases homodiatómicos, la teoría ANC nos permite obtener los potenciales interatómicos.

Con los parámetros de escala y de forma encontrados en este trabajo se pueden obtener en forma simultánea el segundo coeficiente virial de una manera muy sencilla y precisa y su correspondiente potencial esférico efectivo. Con el parámetro de suavidad se toman en cuenta las desviaciones de la no-conformalidad debida a diferencias en la forma del perfil del potencial y/o de la forma molecular.

El análisis aquí mostrado nos permite afirmar que el conjunto de reglas de combinación (3.8) – (3.10), permite predecir muy bien $B_{12}^{\text{exp}}(T)$ en aquellos casos donde la información experimental es confiable y fuera de sospecha de error. Es importante resaltar que a dichas reglas de combinación no se les han incorporado hasta el momento algún parámetro extra ajustable o alguna corrección similar. Se aporta con estas reglas valiosa información acerca de los potenciales de interacción entre moléculas de diferentes especies en una mezcla binaria, lo cual contribuye al mejor entendimiento de los potenciales y por lo tanto de las propiedades termodinámicas de la mezcla.

Se ha mostrado a lo largo de este trabajo, que la teoría ANC ofrece un camino seguro para predecir $B_{12}(T)$, especialmente en aquellos casos donde no existe algún otro método alternativo; y que las reglas de combinación funcionan en los casos donde las interacciones entre sustancias puras son de la misma naturaleza que las interacciones cruzadas en la mezcla binaria.

La teoría ANC es la única, hasta este momento, que ofrece un método general de primeros principios que nos permite obtener potenciales efectivos, que en este trabajo se probó para 36 sustancias puras para las cuales existe información experimental disponible en la literatura. Y se obtuvieron los potenciales de sus correspondientes interacciones cruzadas en las mezclas binarias, que en este trabajo se probaron para 28 de sus mezclas binarias para las cuales existe información experimental disponible. Tanto para las sustancias puras como para sus mezclas la teoría representa la información experimental dentro de la incertidumbre experimental estimada.

Es necesario estudiar la aplicación de la teoría a un grupo de sustancias más amplio como es el grupo de las moléculas polares, con el fin de incorporar en la teoría los efectos de

interacción por multipolos electrostáticos. La aplicación exitosa de la teoría a propiedades como la velocidad del sonido, nos motivan a estudiar la aplicación de la teoría a propiedades de transporte como la viscosidad en gases. Por último, conviene mencionar que la teoría se ha extendido con éxito a la región del fluido denso, desarrollándose una ecuación de estado que todavía puede ser mejorada, además de estudiar su aplicación a un amplio y variado grupo de sustancias puras y sus mezclas binarias.

8 Apéndice

En este apéndice se hace una revisión del cálculo de la referencia ANC.

Evaluación analítica de los volúmenes de colisión de referencia

El segundo coeficiente virial reducido para la referencia puede escribirse en términos de los volúmenes de colisión tanto atractivos $\Lambda_0^*(T^*)$ como repulsivos $b_0^*(T^*)$ como

$$B_0^*(T^*) = e^{\beta\varepsilon} b_0^*(T^*) - (e^{\beta\varepsilon} - 1) \Lambda_0^*(T^*) \quad (\text{A.1})$$

donde

$$b_0^*(T^*) = 1 + \int_0^\infty d\phi e^{-\beta\varepsilon\phi} \frac{\partial z^3}{\partial \phi} \quad (\text{A.2})$$

$$\Lambda_0^*(T^*) = 1 + \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \int_0^\infty d\phi (e^{-\beta\varepsilon\phi} - 1) \frac{\partial z^3}{\partial \phi} \quad (\text{A.3})$$

Las ecuaciones (A.2) y (A.3) se pueden integrar por partes con lo cual se obtiene

$$b_0^*(T^*) = \beta\varepsilon \int_0^\infty d\phi e^{-\beta\varepsilon\phi} z^3(\phi) \quad (\text{A.4})$$

$$\Lambda_0^*(T^*) = \frac{\beta\varepsilon}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \int_0^\infty d\phi e^{-\beta\varepsilon\phi} z^3(\phi) \quad (\text{A.5})$$

La función $z^3(\phi)$ se obtiene de invertir la función

$$\phi = \omega_0(z) + 1 \quad (\text{A.6})$$

donde $\omega_0(z)$ es el potencial de referencia dado por la ecuación (2.38), resultando

$$z(\phi) = a_0 + \left(\frac{1 - a_0}{1 \pm \phi} \right)^{1/6} \quad (\text{A.7})$$

El doble signo en (A.7) se debe a la existencia la región atractiva y repulsiva de la fuerza. El signo (+) corresponde a la región repulsiva y el signo (-) a la región atractiva. Sustituyendo (A.7) en (A.4) y (A.5) se obtiene

$$b_0^*(T^*) = \beta\varepsilon \int_0^\infty d\phi e^{-\beta\varepsilon\phi} \left(a_0 + \left(\frac{1 - a_0}{1 + \phi} \right)^{1/6} \right)^3 \quad (\text{A.8})$$

$$\Lambda_0^*(T^*) = \frac{\beta\varepsilon}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \int_0^\infty d\phi e^{-\beta\varepsilon\phi} \left(a_0 + \left(\frac{1 - a_0}{1 - \phi} \right)^{1/6} \right)^3 \quad (\text{A.9})$$

Las ecuaciones (A.8) y (A.9) se pueden integrar analíticamente para obtener soluciones en términos de funciones especiales.

Aproximación mediante un desarrollo en serie de Taylor

Para simplificar las soluciones de (A.8) y (A.9), facilitando la aplicación de las mismas, aproximaremos la solución analítica mediante un desarrollo truncado en serie de Taylor.

Tanto para el volumen repulsivo como para el atractivo el intervalo de temperatura es $0.01 < T^* < 350$. Para la región repulsiva de la fuerza el desarrollo queda como

$$b_0^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{n=0}^{10} \alpha_{1n} (\ln T^*)^n & 0.01 < T^* \leq 10 \\ \sum_{n=0}^8 \alpha_{2n} (\ln [T^*/50])^n & 10 < T^* \leq 350 \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

donde los coeficientes α_{1n} y α_{2n} se reportan en la Tabla A.1. El error de esta aproximación es menor al 0.1%.

De manera similar para la parte atractiva, el desarrollo en serie de Taylor es

$$\Lambda_0^*(T^*) = \begin{cases} \sum_{n=0}^{10} \lambda_{1n} (\ln [T^* - \frac{1}{10}])^n & 0.01 < T^* \leq 0.2 \\ \sum_{n=0}^8 \lambda_{2n} (\ln [\frac{1}{T^*} - 1])^n & 0.2 < T^* \leq 350 \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

donde los coeficientes λ_{1n} y λ_{2n} se reportan en la Tabla A.2. El error de esta aproximación es menor al 0.5%.

Tabla A.1 Coeficientes para la serie del volumen repulsivo.

n	α_{1n}	α_{2n}
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 para la serie del volumen atractivo.

n	λ_{1n}	λ_{2n}
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

9 Referencias

- (1) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler R. N.; Gomes de Acevedo, E. *Molecular Thermodynamics*, segunda edición; Prentice Hall: New Jersey, 1986.
- (2) Tsonopoulos, C. *AIChE J.* **1974**, *20*, 263.
- (3) Landau L.D.; Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*, volume 5, Pergamon Press LTD, 1958.
- (4) Del Río, F. *Molecular Physics*, **1992**, *76*, 21.
- (5) Del Río, F. *Molecular Physics*, **1992**, *76*, 29.
- (6) Del Río, F.; Gil-Villegas, A. *Molecular Physics*, **1992**, *77*, 223.
- (7) Gil-Villegas, A.; Del Río, F. *Physical Review E*, **1996**, *53*, 2326.
- (8) Del Río, F.; McLure, I. A.; Arrieta, A. M.; Ramos, J. E. In *AIP Conference Proceedings 342*; Zepeda, A., Ed.; American Institute of Physics: New York, 1994; pp 695-701.
- (9) Del Río, F.; Ramos, J. E.; Gil-Villegas, A.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9104.
- (10) Del Río, F.; Ramos, J. E.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10568.
- (11) Ramos, J. E.; Del Río, F.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10576.
- (12) Ramos, J. E. Potenciales efectivos en gases diluidos y sus mezclas binarias. M.Sc. Tesis; UAM: México, D.F., 1998.
- (13) Ramos, J. E.; Del Río, F.; Estrada-Alexanders, A. F. *International Journal of Thermophysics*, **1999**, *20*, 631.
- (14) Frish, H. L.; Helfand, E., *J. Phys. Chem.*, **1960**, *32*, 269.
- (15) Cox, H. E.; Crawford, F. W.; Smith, E. B.; Tindell, A. R., *Mol. Phys.*, **1980**, *40*, 705.
- (16) Pitzer, K. S.; *J. Chem. Phys.*, **1939**, *7*, 583.
- (17) Guggenheim, E. A., *J. Chem. Phys.*, **1945**, *13*, 253.
- (18) Smith, V. H.; Thakkar, A., *J. Chem. Phys. Lett.*, **1972**, *17*, 274.
- (19) Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A. *Intermolecular forces, their origin and determination*; Clarendon Press: Oxford, 1981.
- (20) Boublík, T.; Nezbeda, I., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **1986**, *51*, 2301.
- (21) Dymond, J. H.; Smith, E. B. *Virial coefficients of pure gases and mixtures*; Clarendon Press: Oxford, 1980.
- (22) Gilgen, R.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 383.
- (23) Hohm, U.; Truemper, U. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1277.

- (24) Kestin, J.; Knierim, K.; Mason, E. A.; Najafi, B.; Ro, S. T.; Waldman, M. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 229.
- (25) Tsonopoulos, C. *AIChE J.* **1974**, *20*, 263.
- (26) Aziz, R. A.; Slaman, R. J. *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 679.
- (27) Barker, J. A. In *Rare Gas Solids*; Klein, M. L., Venables, J. A., Eds.; Academic Press: New York, 1975.
- (28) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics*, 2nd ed.; Prentice Hall: New Jersey, 1986.
- (29) Tegeler, C.; Span, R.; Wagner, W. *Fortschr.-Ber. VDI*, Reihe 3, No. 480, VDI-Verlag: Dusseldorf, 1997.
- (30) Stewart, R. B.; Jacobsen, R. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 639.
- (31) Smith, E. B.; Tindell, A. R.; Wells, B. H.; Crawford, F. W. *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 681.
- (32) Aziz, R. A.; Nain, V. P. S.; Carley, J. S.; Taylor, W. L.; McConville, G. T. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4330.
- (33) Ambrose, D. *Vapour-Liquid critical properties*, a Supplement to *Rep. Chem.* 107, 1980; National Physical Laboratory: London, 1983.
- (34) Fender, B. E. F.; Halsey Jr., G. D. *J. Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 1881.
- (35) Shamma, O.; Rigby, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1982**, *78*, 689.
- (36) McLure, I. A.; Ramos, J. E.; Del Río, F. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7019.
- (37) Slaman, M. J.; Aziz, R. J. *Mol. Phys.* **1991**, *104*, 139.
- (38) Ahlrichs, R.; Penco, R.; Scoles, G. *Chem. Phys.* **1977**, *19*, 119.
- (39) Kihara, T. *Intermolecular forces*; John Wiley: New York, 1978.
- (40) Maitland, G. C. *Mol. Phys.* **1973**, *26*, 513.
- (41) Del Río, F.; Ramos, J. E.; McLure, I. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4937.
- (42) Angus, S.; Armstrong, B.; de Reuck, K. M. in *Final Report on IUPAC Chlorine Tentative Tables*, Part 1, October 1981.
- (43) Hohm, U.; Truemper, U. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*(8), 1277.
- (44) Nowak, P.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *29*, 1157.
- (45) Dusheck, W.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.* **1988**, *20*, 1069.
- (46) Ewing, M. B.; Trusler, J. P. M. *Physica A* **1992**, *184*, 415.
- (47) Wagner, W.; Ewers, J.; Schmidt, R. *Cryogenics*. **1984**, *24*, 37.
- (48) Elias, E.; Hoang, N.; Sommer, J.; Schramm, B. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 342.

- (49) Fostiropoulos, K.; Natour, G.; Sommer, J.; Schramm, B. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 925.
- (50) Hirschfelder, J. O.; Curtis, Ch. O.; Bird, R. B. in *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1964, 1110-1112.
- (51) Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. in *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- (52) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; ed. R. C. Weast, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 59th edn. 1978-1979.
- (53) Murad, S.; Gubbins, K. E. in *Computer modelling of matter*, ACS Symp. Ser., **1978**, *86*, 62.
- (54) Barojas, J.; Levesque, D.; Quentrec, B. *Phys. Rev. A*, **1973**, *7*, 1092.
- (55) Cheung, P. S. Y.; Powles, J. G. *Mol. Phys.*, **1976**, *32*, 1383.
- (56) Powles, J. G.; Gubbins, K. E. *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, *38*, 405.
- (57) Singer, K.; Taylor, A.; Singer, J. V. L. *Mol. Phys.*, **1976**, *33*, 1757.
- (58) Vatter, K.; Schmidt, H. J.; Elias, E.; Schramm, B. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 73.
- (59) Ewing, M. B.; Trusler, J. P. M. *Physica A*, **1992**, *184*, 437.
- (60) Brewer, J., report no. MRL-2915-C, US Air Force Office of Scientific Research no. 67-2795, Airlington, VA., 1976.
- (61) Dunlop, J. P.; Bignell, C. M.; Robjohns, H. L. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 351.
- (62) Martin, L. M.; Trengove, R. D.; Harris, K. R.; Dunlop, P. J. *Aust. J. Chem.*, **1982**, *35*, 1525.
- (63) Haendel, G.; Kleinrahm, R.; Wagner, G. *J. Chem. Thermodyn.*, **1992**, *24*, 685.
- (64) Kleinrahm, R.; Duschek, W.; Wagner, W.; Jaeschke, M. *J. Chem. Thermodyn.*, **1988**, *20*, 621.
- (65) Bignell, C. M.; Dunlop, P. J.; *J. Chem. Eng. Data.*, **1993**, *38*, 139.
- (66) Trusler, J. P. M.; Wakeham, W. A.; Zarari, M. P. *Int. J. Thermodyn.*, **1996**, *17*, 35.
- (67) Elias, E.; Hoang, N.; Sommer, J.; Schramm, B. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 342.
- (68) Ewing, M. B.; Trusler, J. P. M. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1106.
- (69) Dymond, J. H.; Cholinsky, J. A.; Szafranski, A.; Wyrzykowska-Stankiewicz, D. *Fluid Phase Equilib.*, **1986**, *27*, 1.
- (70) McGlashan, M. L.; Potter, D. J. B. *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **1962**, *267*, 478.
- (71) Ewing, M. B.; McGlashan, M. L.; Trusler, J. P. M. *Mol. Phys.*, **1987**, *60*, 681.
- (72) Tsonopoulos, C.; Dymond, J. H.; Szafranski, A. M. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, *61*, 1387.
- (73) Tsonopoulos, C.; Dymond, J. H. *Fluid Phase Equilib.*, **1997**, *133*, 11.
- (74) Estrada-Alexanders, A. F.; Trusler, J. P. M. *J. Chem. Thermodyn.*, **1997**, *29*, 991.

- (75) Ramos, J. E.; Del Río, F.; McLure, I. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 2731.
- (76) Vega, C.; Lago, S.; Garzón, B. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 2182.
- (77) Ewing, M. B.; Goodwin, A. R. H.; McGlashan, M. L.; Trusler, J. P. M. Thermophysical Properties of Alkanes from Speeds of Sound Determined Using a Spherical Resonator. Part II. Butane. *J. Chem. Thermodyn.*, **1988**, *20*, 243.
- (78) Gupta, D.; Eubank, P. T. *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, *42*, 961.
- (79) CDATA, Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, 1991.
- (80) Ambrose, D.; Tsonopoulos, C. *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, *40*, 531.
- (81) Cholinsky, A.; Szafranski, A.; Wyrzykowska-Stankiewicz, D. *Computer-aided second virial coefficient data for organic individual compounds and binary systems*, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1986.
- (82) Bell, T. N.; Bignell, C. M.; Dunlop, P. J. *Physica A*, **1992**, *181*, 221.
- (83) Danzler-Siebert, E. M.; Knobler, C. M. *J. Phys. Chem.*, **1971**, *75*, 3863.
- (84) Douslin, D. R.; Harrison, R. H.; Moore, R. T.; McCullough, J. P. *J. Chem. Phys.*, **1961**, *35*, 1357.
- (85) Vandana, V.; Rosental, D. J.; Teja, A. S. *Fluid Phase Equilib.*, **1994**, *99*, 209.
- (86) Abdulagatov, I. M.; Bazaev, A. R.; Gasanov, R. K.; Ramazanov, A. E. *J. Chem. Thermodyn.*, **1996**, *28*, 1037.
- (87) Schramm, B.; Elias, E.; Kern, L.; Natour, Gh.; Schmitt, A.; Weber, Ch. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 615.
- (88) Duschek, W.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.*, **1990**, *22*, 827.
- (89) Estrada-Alexanders, A. F.; Trusler, J. P. M. *J. Chem. Thermodyn.*, **1998**, *30*, 1589.
- (90) Nowak, P.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.*, **1996**, *28*, 1423.
- (91) Gilgen, R.; Kleinrahm, R.; Wganer, W. *J. Chem. Thermodyn.*, **1992**, *24*, 953.
- (92) Ramos, J. E.; Del Río, F. McLure, I. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 2634.
- (93) Boublik, T. *Mol. Phys.*, **1983**, *49*, 675.
- (94) Boublik, T. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1994**, *59*, 756.
- (95) Guggenheim, E. A. *Mol. Phys.*, **1966**, *10*, 401.
- (96) Guggenheim, E. A. *Mol. Phys.*, **1966**, *11*, 403.
- (97) Scott, R. L. *Mol. Phys.*, **1966**, *11*, 399.