

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
FÍSICA DE LIQUIDOS



TERMODINÁMICA DEL FLUIDO DE POZO CUADRADO:  
EFECTOS NO CONFORMALES

Tesis que presenta

**Rodolfo Espíndola Heredia**



Para obtener el grado de

**Doctor en ciencias (física)**

En la especialidad de

**Física de líquidos**

**Director de tesis: Dr. Fernando del Río Haza.**

México D.F. agosto 2009



## RESUMEN

El equilibrio entre líquido y vapor en un sistema de pozo cuadrado ha sido determinado por una aproximación de simulación híbrida combinando calculos de potencial químico calculados a través de la técnica del Gibbs ensamble Monte Carlo con presiones calculadas por el método estándar  $NVT$  Monte Carlo. El equilibrio de fases fue determinado de las condiciones termodinámicas de igualdad de presión y potencial químico entre las dos fases. Los resultados de esta aproximación híbrida fueron probados por calculos independientes de  $NPT$  y  $\mu PT$  y está mostrado que son mucho más adecuados éstos que la simulación convencional  $GEMC$ . Las curvas de coexistencia, presiones de vapor y puntos críticos fueron determinados para el sistema  $SW$  de alcances de interacción  $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75, \text{ y } 2.0$ . Los nuevos resultados muestran una dependencia sistemática con el alcance  $\lambda$ , los cuales se encuentran en conformidad con resultados de teoría de perturbaciones, toda vez que trabajos previos han mostrado comportamiento más errático.

La energía libre del sistema de pozo cuadrado de coraza dura y diámetro  $\sigma$  con alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$  es desarrollada en una serie perturbativa. Este intervalo cubre más alcances de interés, desde fluidos  $SW$  de alcances cortos ( $\lambda \simeq 1.2$ ) usados para modelar coloides hasta alcances grandes ( $\lambda \simeq 3.0$ ) donde la aproximación clásica de van der Waals es alcanzada. Los primeros cuatro términos son evaluados principalmente por extensivas simulaciones de Monte Carlo. Los calculos son correctos para el límite termodinámico y se ha puesto especial interés en la evaluación y control de las distintas fuentes de error. Los resultados para los dos primeros términos de la serie confirman los bien conocidos resultados independientes, pero han estimado un aumento de la precisión y la cobertura en un conjunto más amplio de alcances del pozo. Los resultados para el tercer y cuarto orden son nuevos. El desarrollo de la energía libre para sistemas con corto e intermedio alcance  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$  es visto que tiene propiedades similares a los de los sistemas con alcances más grandes  $2 \leq \lambda \leq 3$ . Una ecuación de estado (EDE), es construida para representar los datos de energía libre. La termodinámica dada por esta EDE confrontada a través de simulaciones independientes es mostrada para predecir adecuadamente la energía interna, presión, calor específico, y potencial químico del fluido  $SW$  considerado para las densidades  $0 \leq \rho\sigma^3 \leq 0.9$  incluyendo temperaturas subcríticas. Esta teoría a cuarto orden es estimadas para ser adecuada a excepto de una pequeña región de altas densidades,  $\rho\sigma^3 \approx 0.9$ , a bajas temperaturas donde términos de orden superior podrian ser todavía necesarios.

## **ABSTRACT**

The equilibrium between vapour and liquid in a square-well system has been determined by a hybrid simulation approach combining chemical potentials calculated via the Gibbs ensemble Monte Carlo technique with pressures calculated by the standard  $NVT$  Monte Carlo method. The phase equilibrium was determined from the thermodynamic conditions of equality of pressure and chemical potential between the two phases. The results of this hybrid approach were tested by independent  $NPT$  and  $\mu PT$  calculations and are shown to be of much higher accuracy than those of conventional  $GEMC$  simulations. The coexistence curves, vapour pressures and critical points were determined for SW systems of interaction ranges  $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75$  and  $2$ . The new results show a systematic dependence on the range  $\lambda$ , in agreement with results from perturbation theory where previous work had shown more erratic behaviour.

The free energy of square-well systems of hard-core diameter  $\sigma$  with ranges  $1 \leq \lambda \leq 3$  is expanded in a perturbation series. This interval covers most ranges of interest, from short-ranged SW fluids ( $\lambda \simeq 1.2$ ) used in modeling colloids to long ranges ( $1 \leq \lambda \simeq 3$ ) where the van der Waals classic approximation holds. The first four terms are evaluated by means of extensive Monte Carlo simulations. The calculations are corrected for the thermodynamic limit and care is taken to evaluate and control the various sources of error. The results for the first two terms in the series confirm well-known independent results but have an increased estimated accuracy and cover a wider set of well ranges. The results for the third- and fourth-order terms are novel. The free-energy expansion for systems with short and intermediate ranges,  $1 \leq \lambda \leq 2$ , is seen to have properties similar to those of systems with longer ranges,  $2 \leq \lambda \leq 3$ . An equation of state, (EOS), is built to represent the free-energy data. The thermodynamics given by this EOS, confronted against independent computer simulations, is shown to predict accurately the internal energy, pressure, specific heat and chemical potential of the SW fluids considered and for densities  $0 \leq \rho\sigma^3 \leq 0.9$  including subcritical temperatures. This fourth-order theory is estimated to be accurate except for a small region at high density,  $\rho\sigma^3 \approx 0.9$ , and low temperature where terms of still higher order might be needed.

*A mis padres, mi esposa y mi  
hija*

Dios,

Mis 2 padres,(Rodolfo y Eloisa)

Mis 3 mujeres,(Elda, Dannah Eliane, Esther)

Mis 4 hermanas,(Bertha, Raquel, Edith y Eloisa)

Mis 5 tios (Ezequiel, Sergio, Demetrio, Alfredo y Hector)

Mis ausencias (Ezequiel y Elvira)

Universidad Autónoma Metropolitana...

a todos

GRACIAS.

# Agradecimientos

Agradezco a mi director de tesis, Dr. Fernando del Río, la guía, asesoría y la oportunidad que me brindó al permitirme formar parte de su grupo de investigación, con lo cual fue posible desarrollar el presente proyecto de tesis doctoral. Asimismo le agradezco lo mucho que he aprendido a su lado en este tiempo, que sin lugar a dudas recordaré con mucho entusiasmo. La ayuda que en todo sentido siempre me brindó y por lo cual siempre le estaré muy agradecido.

De la misma forma, también quiero hacer patente mi deuda y agradecimientos al Dr. José Alejandro, por la ayuda recibida durante el proceso de escritura de algunos códigos de simulación del presente proyecto, así como las enseñanzas recibidas de su parte.

De igual manera agradezco al Dr. Enrique Díaz por sus consejos, preocupación por mi trabajo, sugerencias y enseñanzas que hicieron en su momento que no perdiera el rumbo.

Estoy agradecido también con el Dr. Orlando Guzmán por las recomendaciones, consejos y ayudas, así como su entusiasmo que me sirvieron como aliciente para continuar y finalizar esta investigación.

También agradezco los consejos del Dr. Anatol Maljiveský, su colaboración oportuna para mejorar esta investigación, así como el tiempo que me dedicó cuando tuve la oportunidad de trabajar con él durante una de sus estancias en la universidad.

Asimismo agradezco las facilidades otorgadas por las autoridades de la institución que me formó como profesional, lugar donde he sido alumno, docente e investigador: Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, con profunda emoción y gratos recuerdos que han quedado impresos en mi mente y corazón. Lugar donde surgieron aquellas ideas que me permitieron desarrollar esta investigación a la cual he dedicado una buena parte de mi vida. Al departamento de Física y al Área de Física de Líquidos donde encontré excelentes profesores y buenos amigos que hicieron de mi estancia un lugar agradable para trabajar. En este sentido es justo mencionar y agradecer a mis compañeros de charla y discusión: Adrián, Alfredo, Benjamín, Edgar, Eloy, Raul, Tonalli, y a los que encontré dentro de la institución y fuera del área de líquidos: Alicia, Aldo, Javier ... También externo un profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por la

beca otorgada durante el periodo 2001-2006, sin la cual no habría podido enfrentar esta investigación, también al Sistema Nacional de Investigadores por la beca otorgada en el periodo 1998-2000, uno de los periodos más álgidos en mi vida.

Quisiera también agradecer a aquellos profesores que durante el tiempo de aprendizaje en el periodo de enseñanza elemental, sembraron en mí la semilla de la ciencia y del conocimiento. En la enseñanza básica al Maestro Raúl, la maestra Valdemar y el maestro Julio Rodríguez con quien aprendí los primeros secretos de la electricidad. En la enseñanza secundaria; al profesor Villanueva quien impulsó en mí el deseo por comprender las matemáticas y me mostró el mundo excitante y apasionante de la química y la física. Al Dr. Jorge Garza Olguín con quien aprendí los secretos de la termodinámica y la mecánica cuántica durante mi formación como físico. A todos muchas gracias.

Por último y no por esto menos importantes, quiero agradecer a los que con su apoyo incondicional han permitido que pueda llegar a este día. A mis padres Rodolfo y Eloisa quienes sin su apoyo, dedicación y ejemplo, no habría sido posible. A mis hermanas Bertha, Raquel, Edith y Eloisa que con su apoyo y amor incondicional, siempre me han acompañado. A mi suegra Esther quien me ha mostrado un apoyo total y una ayuda en los momentos verdaderamente difíciles.

A Elda Esther, quien tiene la llave de mi corazón. Que ha tenido que sufrir mis ausencias, mis noches de desvelo, el largo tiempo que he pasado frente a la computadora, las largas jornadas de trabajo que he tenido en este último año, quien se ha hecho fuerte para sostener nuestro hogar, quien me ha apoyado con su amor, alegría y comprensión, quien ha creído en mí a pesar de las adversidades, quien me ha mostrado que tras la tormenta siempre se presentará el arcoíris y un día mejor. Todo mi amor y mi agradecimiento.

Al rayo de luz y esperanza, justicia y verdad que hay en mi hogar, quien me ha esforzado y me ha mostrado que una palabra suya, libera más energía que una reacción de fisión nuclear. A mi hija Dannah Eliane. Muchas gracias por estar conmigo.

RODOLFO ESPÍNDOLA HEREDIA



*... Dios con sabiduría fundó la tierra; Afirmó los cielos con inteligencia. Con su ciencia se partieron los abismos, Y destilan el rocío los cielos.*

(PROVERBIOS 3.19-20)

*... Levántate, pues, y vence tu  
flaqueza con el ánimo que tri-  
unfa en los combates [...] ... y  
al levantarse mira alrededor,  
desvanecido por la grande an-  
gustia por [la] que ha pasado...*

DANTE ALIGHIERI

*(1265-1321)*

# Índice general

<b>1. Propiedades termodinámicas del fluido de pozo cuadrado</b>	<b>19</b>
1.1. El fluido de pozo cuadrado . . . . .	19
1.2. Soluciones de ecuaciones integrales . . . . .	21
1.2.1. YBG . . . . .	21
1.2.2. PY . . . . .	23
1.2.3. MSA . . . . .	23
1.2.4. RHNC . . . . .	24
1.2.5. Miscelánea <i>EI</i> . . . . .	24
1.3. Desarrollo en densidad y coeficientes viriales . . . . .	25
1.3.1. B segundo coeficiente virial . . . . .	26
1.3.2. C tercer coeficiente virial . . . . .	26
1.3.3. D Cuarto coeficiente virial . . . . .	27
1.4. Cálculos a través de métodos de simulación . . . . .	28
1.4.1. Método de dinámica molecular . . . . .	29
1.4.2. Monte Carlo para el pozo cuadrado . . . . .	30
1.4.3. Dinámica molecular para el pozo cuadrado . . . . .	31
1.5. Teorías de perturbaciones . . . . .	32
1.5.1. Teoría de Zwanzing . . . . .	32
1.5.2. Teoría de Barker y Henderson . . . . .	33
1.6. Ecuaciones de estado . . . . .	37
1.6.1. Aproximación de van der Waals aumentada . . . . .	39
1.6.2. Aproximación del número de coordinación . . . . .	39
1.6.3. El término de campo promedio <i>TCP</i> en <i>TP</i> . . . . .	41
1.6.4. Términos de fluctuaciones en <i>TP</i> . . . . .	46
1.7. Resumen . . . . .	51
<b>2. Transición de fases fluidas</b>	<b>55</b>
2.1. Equilibrio líquido-vapor: Antecedentes . . . . .	56
2.2. Simulaciones GEMC y NVT . . . . .	62
2.2.1. Simulación GEMC . . . . .	62
2.2.2. Detalles de la simulación GEMC . . . . .	63

2.2.3.	Simulación MC NVT . . . . .	64
2.2.4.	Detalles de la simulación NVT . . . . .	66
2.3.	Prueba presión y potencial químico . . . . .	67
2.4.	Equilibrio entre fases . . . . .	69
2.5.	Curva de coexistencia . . . . .	71
2.6.	Presiones de vapor . . . . .	73
2.7.	Conclusiones y Resumen . . . . .	74
<b>3.</b>	<b>Construcción de la ecuación de estado</b>	<b>79</b>
3.1.	El método de la <i>FDR</i> . . . . .	79
3.1.1.	Término del campo promedio . . . . .	80
3.1.2.	Términos de fluctuaciones . . . . .	81
3.2.	A través de la energía interna $U$ . . . . .	82
3.2.1.	Resultados de simulación: $U$ . . . . .	82
3.2.2.	Análisis estadístico . . . . .	82
3.2.3.	Límite termodinámico . . . . .	84
3.2.4.	Coefficientes perturbativos . . . . .	87
3.3.	Por medio de la energía libre $A$ . . . . .	92
3.3.1.	Resultados de simulación: $A$ . . . . .	93
3.3.2.	Análisis estadístico $A$ . . . . .	93
3.3.3.	Límite termodinámico . . . . .	96
3.4.	Resumen . . . . .	99
<b>4.</b>	<b>Armado de la ecuación de estado para un fluido de alcance variable</b>	<b>101</b>
4.1.	Contribuciones viriales . . . . .	101
4.2.	El término del campo promedio . . . . .	102
4.2.1.	Según aproximación de corto alcance . . . . .	103
4.2.2.	Una representación correcta . . . . .	105
4.3.	El término de fluctuaciones . . . . .	106
4.4.	Los términos de orden superior . . . . .	109
4.4.1.	Convergencia . . . . .	111
4.5.	La ecuación de estado optimizada . . . . .	112
4.6.	La fórmula de interpolación . . . . .	113
4.6.1.	Los términos $a_i(\rho^*, \lambda)$ . . . . .	113
4.6.2.	Los términos $\gamma_i(\lambda)$ . . . . .	114
<b>5.</b>	<b>Resultados de propiedades termodinámicas</b>	<b>125</b>
5.1.	Construcción de la energía libre . . . . .	126
5.2.	Energía libre . . . . .	126
5.3.	Energía interna . . . . .	128

5.3.1.	$\lambda = 1.25$ (Alcance corto)	128
5.3.2.	$\lambda = 1.5$ (Alcance intermedio)	131
5.3.3.	$\lambda = 1.75$ (Alcance intermedio)	132
5.3.4.	$\lambda = 2.0$ (Alcance grande)	134
5.3.5.	$\lambda = 2.5$ (Alcance grande)	135
5.4.	Factor de compresibilidad	136
5.4.1.	El término de campo promedio $z_1$	137
5.4.2.	Término completo $Z$ corto alcance	139
5.4.3.	Término completo $Z$ alcances intermedios	141
5.4.4.	Término completo $Z$ alcances grandes	143
5.5.	Potencial químico $\mu$	143
5.6.	Calor específico	144
5.7.	Resumen	146
<b>6.</b>	<b>Equilibrio entre fases fluidas</b>	<b>149</b>
6.1.	Equilibrio de fases	149
6.1.1.	Propiedades críticas	150
6.1.2.	Temperatura, densidad y presión crítica	151
6.1.3.	Potencial químico y energía libre críticos	157
6.1.4.	Segundo y tercer coeficiente virial en el PC	159
6.2.	Curvas de coexistencia	162
6.2.1.	Comparaciones con simulaciones	163
6.3.	Presiones de vapor	168
6.4.	Resumen	171
<b>7.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>173</b>
<b>A.</b>	<b>Contribuciones viriales para los coeficientes perturbativos</b>	<b>177</b>
A.1.	Contribuciones del segundo coeficiente virial	178
A.2.	Contribuciones del tercer coeficiente virial	179
A.2.1.	Para $\lambda < 2.0$	180
A.2.2.	Para $\lambda > 2.0$	181
A.3.	Desarrollo virial para el potencial químico	182
A.4.	Resumen	182
<b>B.</b>	<b>Obtención de los coeficientes perturbativos</b>	<b>185</b>
B.1.	Teoría de perturbaciones	185
B.2.	Representación discreta	187
B.3.	La función de partición $Z_N$	187
B.3.1.	Primer desarrollo en serie	188
B.3.2.	Segundo desarrollo en serie	190

B.3.3. Evaluación del potencial . . . . .	191
B.4. Resultados para los 6 primeros términos . . . . .	193
<b>C. Métodos de simulación</b>	<b>195</b>
C.1. NVT Ensemble . . . . .	196
C.2. Implementaciones adicionales . . . . .	201
C.2.1. Caso de esferas duras . . . . .	203
C.2.2. Caso de pozo cuadrado . . . . .	204
C.3. Otros ensambles . . . . .	204
C.3.1. MC NPT . . . . .	204
C.3.2. MC $\mu$ VT . . . . .	206
C.4. Gibbs ensemble (GEMC) . . . . .	208
<b>D. Propiedades termodinámicas en el ensamble canónico</b>	<b>211</b>
D.1. Función de partición canónica . . . . .	211
D.1.1. Entropía . . . . .	212
D.1.2. Energía interna . . . . .	212
D.1.3. Calor específico . . . . .	213
D.1.4. Presión y factor de compresibilidad . . . . .	213
D.1.5. Potencial químico . . . . .	214

# Índice de figuras

1.1.	Esquema del potencial de pozo cuadrado . . . . .	20
2.1.	Gráfica de densidad $\rho$ contra el número de ciclos para el sistema $\lambda = 1.5$ y temperatura $T^* = 1.2$ , los símbolos representan: (●) la densidad del vapor, (◆) la densidad del líquido . . . . .	63
2.2.	Gráfica de potencial químico $\mu$ contra el número de ciclos para el sistema $\lambda = 1.5$ y temperatura $T^* = 1.2$ . Los símbolos representan: (●) el potencial químico del vapor. (◆) el potencial químico del líquido. Observese en la figura como el potencial químico del líquido oscila alrededor del potencial químico del vapor. . . . .	64
2.3.	Función de distribución radial y función de correlación indirecta para el sistema $\lambda = 1.25$ y temperatura $T^* = 0.725$ , los símbolos representan: (o) $g(r)$ , ( $\Delta$ ) $y(r)$ . . . . .	65
2.4.	Presión como función de la densidad para el sistema $\lambda = 1.5$ y temperatura $T^* = 1.20, 1.12, 1.05, 1.00$ , los símbolos representan: (●) la fase del vapor, (◆) la fase del líquido, las curvas son los ajustes propuestos . . . . .	67
2.5.	Presión como función de la densidad para el sistema $\lambda = 1.5$ y temperatura $T^* = 1.20, 1.12, 1.05, 1.00$ , los símbolos representan resultados de simulación: (o) Fase del vapor, (+) Resultados con su incertidumbre de Vega y colaboradores [66] para la temperatura $T^* = 1.20$ , las curvas sólidas son los ajustes propuestos, líneas a trazos corresponde al desarrollo virial considerado hasta el tercer coeficiente . . . . .	68
2.6.	Potencial químico como función de la densidad para el sistema $\lambda = 1.5$ y temperaturas $T^* = 1.20, 1.12, 1.05, 1.00$ , los símbolos representan: (+) la fase del vapor, las curvas a trazos son los resultados obtenidos por medio del desarrollo virial expresión 2.9, las curvas continuas representan nuestra propuesta de ajuste a los resultados obtenidos por la simulación . . . . .	69
2.7.	Determinación de las densidades en el equilibrio $\rho_l^*$ ( $\rho_v^*$ ) para el alcance $\lambda = 1.5$ y $T^* = 1.05$ . Las densidades de equilibrio corresponden a la intersección de las curvas, La curva a trazos corresponde a la expresión que proviene de los potenciales químicos, La curva sólida corresponde a la obtenida a través de la presión . . . . .	70
2.8.	Determinación de la presión ortobárica $P^*$ y potencial químico $\mu$ para el alcance $\lambda = 2.0$ y $T^* = 2.58$ . El equilibrio corresponde a la intersección del $\mu_v(P)$ curva continua y $\mu_l(P)$ curva a trazos. La rama del vapor muestra un pequeño gancho al valor aproximado de la densidad de la espinodal. . . . .	71

2.9.	Curvas de coexistencia líquido-vapor en el plano $\rho, T^*$ para el fluido SW con los alcances $\lambda = 1.5$ (superior), 1.25 (inferior), los simbolos: (o) este trabajo, (+) Vega y colaboradores [66], ( $\Delta$ ) Elliot y Hu [78], los puntos críticos estimados en cada estudio están también incluidos junto con el punto crítico ( $\times$ ) de Orkoulas y Panagiotopoulos [79] para $\lambda = 1.5$ . La línea continua es obtenida de la descripción de Wegner 2.1 a los datos de simulación . . . . .	72
2.10.	Representación de Clausius-Clapeyron ( $\ln P^*$ vs. $1/T^*$ ) de las presiones de vapor para el fluido SW con alcances $\lambda = 2.0, 1.75, 1.5$ y $1.25$ . La curva continua representa un ajuste polinomial de segundo orden a los resultados de este trabajo, la curva a trazos la predicción AVDW, también se muestran los resultados de Vega y colaboradores [66] (+), Elliot y Hu [78] ( $\Delta$ ) con el punto crítico de Orkoulas y Panagiotopoulos [79] para el alcance de $\lambda = 1.5$ ( $\times$ ) . . . . .	74
3.1.	Función de distribución radial para el fluido HS, datos calculados a partir de la información de Kolafa [41] para las densidades $\rho^* = 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.73, 0.75, 0.78, 0.8, 0.83, 0.85, 0.88, 0.9, 0.91, 0.92, 0.93, 0.94, 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1.0, 1.01, 1.02$	80
3.2.	Resultados de simulación MC para la energía interna $u$ del fluido SW del sistema: $N = 1372$ partículas, $T^* = 1.6$ y densidad $\rho = 0.6$ . En la figura presentamos 100 resultados de corridas distintas .	83
3.3.	Promedios de los resultados de la simulación MC para el fluido SW con $N = 1372$ partículas, $T^* = 1.6$ y densidad $\rho = 0.6$ , cada punto en la gráfica representa una corrida distinta correspondiente a cada hebra en la figura 3.2, la línea continua representa $\langle u \rangle$ , las líneas a trazos representan la incertidumbre . . . . .	84
3.4.	Resultados estadísticos para el fluido SW con alcance $\lambda = 1.5$ , $N = 500, 864, 1372, 2048$ y $2916$ , $T^* = 1.82$ y $\rho = 0.5$ . Obtención del límite termodinámico por extrapolación: ( $\Delta$ ) y curva punteada representan ajuste de cuarto orden a todos los puntos, ( $\square$ ) y línea a trazos representan orden lineal a los primeros cuatro datos, ( $\diamond$ ) y curva sólida son el ajuste lineal a todos los datos, ( $\ast$ ) y línea con dos puntos representan el ajuste lineal a los tres primeros datos. . . . .	85
3.5.	Resultados del límite termodinámico para el fluido SW con alcance $\lambda = 1.5$ , $\rho = 0.7, 0.8, 0.9$ y $T^* = 100, 20, 10, 5.77, 4.0, 3.1, 2.5, 2.1, 1.82, 1.6, 1.43, 1.29, 1.23, 1.18$ . Simbolos (o) extrapolación, ( $\Delta$ ) cambio de ensamble. . . . .	86
3.6.	Resultados del límite termodinámico para el fluido SW con alcance $\lambda = 1.5$ , $\rho = 0.4$ , $T^* = 100, 20, 10, 5.77, 4.0, 3.1, 2.5, 2.1, 1.82, 1.6, 1.43, 1.29, 1.23$ , la curva es la extrapolación para estimar el valor de $u_1$ . . . . .	88
3.7.	Resultados de la función $w(u_1)$ con alcance $\lambda = 1.5$ , $\rho = 0.4$ y las mismas temperaturas que en Fig. 3.6. Los simbolos son: ( $\bullet$ ) valor de $w(-2.553)$ , ( $\blacklozenge$ ) valor de $w(-2.55)$ y ( $\blacktriangle$ ) valor de $w(-2.5506)$ , la curva a trazos es la extrapolación de segundo orden para estimar el valor de $w_1$ con los cinco datos más calientes de $w(-2.55)$ , la curva sólida es la extrapolación para estimar $w_1$ de orden tres a todos los datos $w(-2.55)$ . . . . .	89
3.8.	Resultados de la función $v(u_1, u_2)$ con alcance $\lambda = 1.5$ , $\rho = 0.4$ y las mismas temperaturas que en Fig. 3.6. Los simbolos son: ( $\bullet$ ) valor de $w(-2.55, -0.623)$ , ( $\blacklozenge$ ) valor de $w(-2.55, -0.621)$ y ( $\blacktriangle$ ) valor de $w(-2.55, -0.619)$ . En la gráfica pequeña se observa el incremento que ha tenido la incertidumbre para la temperatura más caliente . . . . .	91



3.9.	Error estadístico para el término $a_2$ como función de $N$ para el pozo virtual con alcance $\lambda = 1.5$ , $\rho = 0.7$ y temperatura $T^* = 5.77$ . Los símbolos representan los valores para $N = 108, 256, 864$ y $1372$ partículas, la curva muestra la tendencia de la incertidumbre al aumentar el tamaño del sistema.	94
3.10.	Error estadístico para el término $a_3$ como función de $N$ para el pozo virtual con alcance $\lambda = 1.5$ , densidades $\rho = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ (de abajo hacia arriba) y temperatura $T^* = 5.77$ . Los símbolos representan los valores para $N = 108, 256, 500, 864$ y $1372$ partículas, las curvas muestran la tendencia de la incertidumbre al aumentar el tamaño del sistema para todas las densidades.	95
3.11.	Dispersión de los valores instantáneos $\langle M \rangle / N$ , los símbolos: ( $\bullet$ ) resultados para $N = 108$ , ( $\blacktriangle$ ) para $N = 1372$ , las curvas solo son un ayuda visual	96
3.12.	Dependencia del término de campo promedio $a_1$ con relación al inverso del número de partículas $1/N$ para dos sistemas: a) $\lambda = 1.2$ , $\rho^* = 0.3$ y b) $\lambda = 1.7$ , $\rho^* = 0.5$ . Las simulaciones fueron desarrolladas para $N = 150, 400, 700, 1500$ y $3000$ partículas. Los símbolos: ( $\blacktriangle$ , línea a trazos) resultados de simulación directa, ( $\bullet$ , línea sólida) valores corregidos por el cambio de ensamble. Las barras de error son únicamente mostradas para los resultados corregidos por el cambio de ensamble de $N$ -constante, pero éstas afectan también los resultados de simulación directa.	97
3.13.	Dependencia de los términos de orden superior, de izquierda a derecha: $a_2, a_3$ y $a_4$ con respecto al inverso del número de partículas $1/N$ para un $SW$ con $\lambda = 1.7$ a varias densidades: de izquierda a derecha $\rho^* = 0.8, 0.3$ y $0.4$ . En ésta escala de la gráfica los datos de simulación directa son indistinguibles de los datos corregidos por el cambio de ensamble. Las barras indican el error estadístico estimado. Las oscilaciones son debido a las condiciones periódicas de frontera y están dentro del error estadístico, el cual es más grande.	98
3.14.	Resultados finales incliyendo el analisis del límite termodinámico para los cuatro coeficientes de la serie	99
4.1.	término del campo promedio $a_1$ Con límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ . Las curvas están dadas por la Ec. 4.9. a) Sistemas con $1.1 \leq \lambda \leq 2$ . b) sistemas con $2.1 \leq \lambda \leq 3$ . Símbolos: ( $\times$ ) resultados de este trabajo; ( $\circ$ ) resultados MC por Largo y Solana [49]; ( $\triangle$ ) resultados obtenidos por integración de $g_{HS}(r)$ calculada por Kolafa [41]. Las barras de error no se muestran a esta escala.	103
4.2.	Función $b(\rho = 0.5, \lambda)$ . Los puntos corresponden a nuestros resultados de simulación con el límite termodinámico. La curva a trazos corresponde a la aproximación Lira y del Río [76] Eq. 4.4. La curva punteada es un ajuste polinomial de orden 10. La curva sólida corresponde a la propuesta por este trabajo Ec. (4.6)	104
4.3.	Término de segundo orden $a_2$ con el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ . Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 4.1, las barras de error son mostradas para algunos valores.	107
4.4.	Término de tercer orden $a_3$ con el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ . Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 4.1, las barras de error son mostradas para algunos valores.	110
4.5.	Término de cuarto orden $a_4$ con el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ . Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 4.1, las barras de error son mostradas para algunos valores.	111

4.6.	izquierda: Contribuciones del segundo coeficiente virial Eq. 4.1 para los primeros cuatro términos perturbativos, de arriba hacia abajo $\alpha_{2,1}$ , $\alpha_{2,2}$ , $\alpha_{2,3}$ , $\alpha_{2,4}$ . Derecha: Contribuciones del tercer coeficiente virial Ecs. 4.2-4.3 para los primeros tres términos perturbativos, de arriba hacia abajo $\alpha_{3,3}$ , $\alpha_{3,2}$ , $\alpha_{3,1}$ , claramente se observa como el término $\alpha_{3,3}$ diverge después del alcance $\lambda = 2.0$	112
4.7.	Funciones $\gamma_{i,n}$ , Eq. 4.21, izquierda para $n = 1$ (término de campo promedio), derecha $n = 2$ (término de fluctuaciones), son parte de la fórmula de interpolación.	114
5.1.	Término de campo promedio $a_1(\rho^*, \lambda)$ con alcances $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . símbolos: (●) resultados de simulación <i>MC</i> por J. Largo y J. R. Solana [49], (◆) resultados de simulación <i>DM</i> por Elliott y Hu [78], curva sólida <i>EOE-SW</i> , Ec. 4.9	127
5.2.	Energía interna por partícula para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.25$ a) densidad $\rho = 0.1$ , b) densidad $\rho = 0.6$ . símbolos en ambas gráficas: (●) resultados de simulación con límite termodinámico, curva sólida <i>EOE-SW</i> , Ec. 5.3, curva a trazos <i>EDE<sub>GV</sub></i> Ref [72], curva punteada <i>EDE<sub>P</sub></i> Ref. [75]	129
5.3.	Dispersiones de las tres <i>EDE</i> con respecto a los datos de simulación $\Delta u_{EDE} = \delta u_{\rho, T^*}  _{EDE}^{\max} - \delta u_{\rho, T^*}  _{EDE}^{\min}$ del sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.25$ , y densidades $\rho = 0.7, 0.8, \text{ y } 0.9$ , los números 1-16 que aparecen en el eje de la abscisas, corresponden a valores del inverso de las temperaturas: $\beta = 0.01, 0.05, 0.1, 0.17331, 0.25, 0.322581, 0.4, 0.47619, 0.549451, 0.625, 0.699301, 0.8, 0.833333, 0.869565, 0.952381$ y $1.25$ respectivamente	130
5.4.	Energía interna por partícula para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.5$ a) densidad $\rho = 0.2$ , b) densidad $\rho = 0.6$ . símbolos en ambas gráficas: (●) resultados de simulación con límite termodinámico, (×) $u_{DIR}$ , curva sólida <i>EOE-SW</i> , Ec. 5.3, curva a trazos <i>EDE<sub>GV</sub></i> Ref [72], curva punteada <i>EDE<sub>P</sub></i> Ref. [75]	131
5.5.	Dispersiones $\Delta u_{EDE} = \delta u_{\rho, T^*}  _{EDE}^{\max} - \delta u_{\rho, T^*}  _{EDE}^{\min}$ para las tres ecuaciones: <i>EOE-SW</i> , <i>EDE<sub>GV</sub></i> y <i>EDE<sub>P</sub></i> , para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.5$ y densidades $\rho = 0.7, 0.8, \text{ y } 0.9$ , (valores acumulados), los números 1-13 que aparecen en el eje de la abscisas, corresponden al valor del inverso de la temperaturas $\beta = 0.01, 0.05, 0.1, 0.17331, 0.25, 0.322581, 0.4, 0.47619, 0.549451, 0.625, 0.699301, 0.8$ y $0.833333$ respectivamente	132
5.6.	Desviaciones $\delta u_{\rho, T^*}  _{EDE} = u_{EDE} - u_{MC}$ , para las ecuaciones <i>EOE-SW</i> y <i>EDE<sub>GV</sub></i> para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.5$ , densidad $\rho = 0.9$ y 13 temperaturas que aparecen con los números 1-13 en el eje de la abscisas y corresponden al mismo valor que en la Fig. 5.5	133
5.7.	Energía interna por partícula para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.75$ a) densidad $\rho = 0.8$ , b) densidad $\rho = 0.9$ . Los símbolos en ambas gráficas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4	134
5.8.	Desviaciones $\delta u_{\rho, T^*}  _{EDE} = u_{EDE} - u_{MC}$ para las ecuaciones <i>EOE-SW</i> y <i>EDE<sub>GV</sub></i> para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 1.75$ , densidades $0.4 \leq \rho \leq 0.7$ , los números 1-10 que aparecen en el eje de la abscisas, corresponden al mismo valor que en la Fig. 5.5	135
5.9.	Energía interna por partícula para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 2.0$ a) densidad $\rho = 0.8$ , b) densidad $\rho = 0.9$ . Los símbolos en ambas gráficas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4	136
5.10.	Dispersiones $\Delta u_{EDE}$ para las ecuaciones <i>EOE-SW</i> , <i>EDE<sub>GV</sub></i> y <i>EDE<sub>P</sub></i> para el sistema <i>SW</i> con alcance $\lambda = 2.0$ .	136

5.11.	Dispersiones $\Delta u_{EDE}$ para las ecuaciones $EOE-SW$ , $EDE_{GV}$ y $EDE_P$ para el sistema $SW$ con alcance $\lambda = 2.5$ . . . . .	137
5.12.	Energía interna por partícula para el sistema $SW$ con alcance $\lambda = 2.4$ a) densidad $\rho = 0.4$ , b) densidad $\rho = 0.9$ . Los símbolos en ambas gráficas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4, con el cambio de la $EDE_{GV}$ (corto alcance) por $EDE_{GV}$ (largo alcance) . . . . .	137
5.13.	Término del campo promedio para el factor de compresibilidad $z_1$ , para el sistema $SW$ con alcances $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . Los símbolos tienen la misma representación que en la Fig. 5.4 . . . . .	138
5.14.	Factor de compresibilidad para el sistema $SW$ con alcances a) $\lambda = 1.05$ con $T^* = 0.5, 0.7$ y $1.0$ , b) $\lambda = 1.125$ con $T^* = 1.0$ . Los símbolos: (●) simulaciones a) Y. Tang, Benjamin C. y Y. Lu [120] y b) J. Largo y J. R. Solana [50], curva sólida $EOE-SW$ , curva a trazos $EDE_{GV}$ , curva punteada $EDE_P$ no se presenta en la Gráf. b) . . . . .	140
5.15.	Factor de compresibilidad para el sistema $SW$ con alcances a) $\lambda = 1.4$ con $T^* = 1.0, 1.5$ y $2.0$ , b) $\lambda = 1.5$ con $T^* = 0.5714, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0$ y $3.0$ . Los símbolos: (●) simulaciones por J. Largo y J. R. Solana [50], (▲) simulaciones por J. A Barker y D. Henderson [51], curva sólida $EOE-SW$ , curva a trazos $EDE_{GV}$ , curva punteada $EDE_P$ . . . . .	141
5.16.	Dispersiones $\Delta Z_{EDE}$ para las ecuaciones $EOE-SW$ , $EDE_{GV}$ y $EDE_P$ para el sistema $SW$ con alcance $\lambda = 1.5$ . . . . .	141
5.17.	Factor de compresibilidad para el sistema $SW$ con alcances a) $\lambda = 1.9$ b) $\lambda = 2.0$ con $T^* = 3.0$ y $5.0$ . Los símbolos: (●) resultados de simulación por J. Largo y J. R. Solana [50], curva sólida $EOE-SW$ , curva a trazos $EDE_{GV}$ , curva punteada $EDE_P$ . . . . .	142
5.18.	Potencial químico $mu$ para el sistema $SW$ con alcances $1.5$ y densidades $\rho^* = 0.8$ y $0.9$ . Los símbolos: (●) resultados de simulación por Labík y colaboradores Ref. [94], las curvas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4 . . . . .	145
5.19.	Calor específico $c_v$ para el sistema $SW$ con alcances a) $\lambda = 1.1$ y temperaturas $T^* = 0.7, 1.0, 1.5, 2.0$ y b) $\lambda = 1.5$ con temperaturas $T^* = 1.5, 2.0$ y $2.5$ . Los símbolos: (●) resultados de simulación por Largo y Solana Ref. [47], (×) valores $C_{vdir}$ , las curvas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4 . . . . .	146
6.1.	Temperatura crítica $T_c^*$ del fluido $SW$ como función del alcance $\lambda$ derecha alcances cortos $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . Línea sólida es $EOE-SW$ ; línea a trazos modelo del número de coordinación Ref [49]; línea a trazos con punto modelo de $vdW$ ; (b) Resultados del método híbrido, (+) otras calculos Ref. [130],(×) modelo SCOZA, ( $\Delta$ ) ecuaciones $EDE_{GV}$ y $EDE_B$ , ( $\nabla$ ) ecuación $EDE_P$ , izquierda Alcances grandes $2.1 \leq \lambda \leq 3.0$ . . . . .	152
6.2.	Desviaciones con respecto al modelo de Yuste Santos para las $EDE$ y modelos, gráfica para alcances cortos $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . De izquierda a derecha: $EOE-SW$ , $SCOZA$ , $EDE_{GV}$ , $EDE_P$ . . . . .	152
6.3.	Desviaciones con respecto al modelo de $vdW$ para las $EDE$ y modelos, gráfica para alcances grandes $2.0 \leq \lambda \leq 3.0$ . De izquierda a derecha: $EOE-SW$ , $SCOZA$ , $EDE_B$ , $EDE_P$ . . . . .	153

6.4.	Densidad crítica $\rho^{*c}$ como función del alcance $\lambda$ , (●) ecuación <i>EOE-SW</i> con línea de tendencia que ayuda para visualizar, (▲) ecuaciones <i>EDE<sub>GV</sub></i> Ref. [73] corto alcance y <i>EDE<sub>B</sub></i> Ref. [70] largo alcance, (◆) ecuación <i>EDE<sub>P</sub></i> Ref. [75] y (■) modelo <i>SCOZA</i> Ref. [131], (×) ecuación <i>EOE-SW</i> truncada a segundo orden . . . . .	154
6.5.	Presión crítica $P_c^*$ como función del alcance $\lambda$ , (●) ecuación <i>EOE-SW</i> (▲) ecuaciones <i>EDE<sub>GV</sub></i> Ref. [73] y <i>EDE<sub>B</sub></i> Ref. [70], (◆) ecuación <i>EDE<sub>P</sub></i> Ref. [75] y (■) modelo <i>SCOZA</i> Ref. [131], (×) y (+) simulaciones de Acedo y Santos Ref. [4], (-) método híbrido Ref. [80], (*) simulaciones de Orea y colaboradores Ref. [53] . . . . .	156
6.6.	a)Potencial químico $\mu(\rho_c^*, T_c^*)$ como función del alcance $\lambda$ , b) Energía libre $a^c(\rho_c^*, T_c^*)$ como función del alcance. Símbolos en ambas gráficas: (●) ecuación <i>EOE-SW</i> (▲) ecuaciones <i>EDE<sub>GV</sub></i> Ref. [73] (corto alcance) y <i>EDE<sub>B</sub></i> Ref. [70] (largo alcance), (◆) ecuación <i>EDE<sub>P</sub></i> Ref. [75] . . . . .	158
6.7.	a) Segundo coeficiente virial $B(T^*)$ , b) Tercer coeficiente virial $C(T^*)$ para el fluido <i>SW</i> alcances $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ . . . . .	159
6.8.	a) Segundo coeficiente virial $B(T_c^*)$ , b) Tercer coeficiente virial $C(T_c^*)$ para el fluido <i>SW</i> . Los símbolos tienen la misma representación que en la figura 6.1 . . . . .	160
6.9.	Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido <i>SW</i> con alcances $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ obtenidas a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> , (●) indica la temperatura y densidad crítica para cada alcance . . . . .	162
6.10.	Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido <i>SW</i> obtenidas a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> representada por la curva sólida en ambas figuras. Para los alcances: a) $\lambda = 1.15$ , (●) resultados de simulación <i>MC</i> por R. López y colaboradores [132], b) $\lambda = 1.25$ , (●) simulación <i>MC</i> por R. López y colaboradores [132], (Δ) <i>GEMC</i> por Vega y colaboradores [66] . . . . .	164
6.11.	Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido <i>SW</i> obtenidas a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> representada por la curva sólida en ambas figuras. Para los alcances: a) $\lambda = 1.375$ , (●) resultados de simulación <i>MC</i> por R. López y colaboradores [132], (Δ) <i>GEMC</i> por Vega y colaboradores [66], b) $\lambda = 1.5$ , (●) simulación <i>MC</i> por P. Orea y colaboradores [53], (×) <i>GEMC</i> por Patel y colaboradores [75], (Δ) Punto crítico <i>EDE<sub>GV</sub></i> , ◇ punto crítico Método Híbrido, pentágono aproximación de <i>SCOZA</i> . . . . .	166
6.12.	Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido <i>SW</i> obtenidas a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> representada por la curva sólida en ambas gráficas. Para los alcances: a) $\lambda = 1.75$ , (o) simulaciones <i>GC - TMMC</i> por J. K. Singh y colaboradores [133], (+) <i>GEMC</i> por Vega y colaboradores [66], b) $\lambda = 2.0$ , los símbolos: (●) simulación <i>GEMC</i> por E. de Miguel [77], (+) simulación <i>MC</i> por P. Orea y colaboradores [53], (o) simulaciones <i>GC - TMMC</i> por J. K. Singh y colaboradores [133]. Puntos críticos en ambas gráficas: (◇) <i>SCOZA</i> , (Δ) <i>EDE<sub>GV</sub></i> , (×) método híbrido Cap. 2 [80] . . . . .	167
6.13.	Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido <i>SW</i> obtenidas a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> representada por la curva sólida en ambas gráficas. Para los alcances: a) $\lambda = 2.5$ , (●) simulaciones <i>MC</i> por Patel y colaboradores [75], (×) <i>MC</i> por Patel y colaboradores [75], b) $\lambda = 3.0$ , los símbolos: (∇) simulación <i>DM</i> por P. Orea y colaboradores [53], (+) simulación <i>DM</i> por A. Benavides y colaboradores [70]. Puntos críticos en ambas gráficas: (◇) <i>SCOZA</i> , (Δ) <i>EDE<sub>GV</sub></i> , (o) aproximación de van der Waals, (∇) Orkoulas y Panagiotopoulos [79] . . . . .	169

6.14.	Presiones de vapor para el fluido <i>SW</i> obtenidos a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> , las curvas con líneas a trazos corresponden a los alcances $\lambda = 1.25, 1.5$ y $2.0$ , respectivamente, ( $\triangleright$ ) corresponde al valor $\ln(P_c^*)$ vs. $1/T_c^*$ . . . . .	170
6.15.	Presiones de vapor para el fluido <i>SW</i> obtenidos a partir de la ecuación <i>EOE-SW</i> , las curvas corresponden a los alcances $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75$ y $2.0$ , respectivamente, ( $\triangleright$ ) resultados de Patel y colaboradores [75], ( $\bullet$ ) resultado método híbrido por del Río [80], Cap. 2 de este trabajo . . . .	171



# Índice de tablas

1.1.	Resumen de ecuaciones integrales: [21] Murphy, [22] Simth,[24] del Río, [25, 27] Yuste y Santos, [29] Tang, [31] Tang, [45] Maden, [100] Lincoln, [101] Lincoln y Tago, [105] Luks, [106, 107, 108, 109] Luks y Kozac, [110] Young, [115] Kahl, [114, 116] Tago, [117] Henderson, [118] Acedo, [119] Dubinina, [121] Holtz, [123] Nezbeda . . . . .	22
1.2.	Resumen de simulaciones: [19] B. J. Alder, D. A. Young y M. A. Mark; [39] P. Orea, Y. Duda, Volker C Weiss, Wolfram Shroer y J. Alejandre; [42] T. Einwohner; [43] Rotenberg, [44] F. Lado; [45] D. Henderson, Madden y Fitts; [46, 47, 48, 49, 50] J. Largo y J. R. Solana; [52] D. A. Young y B. J. Alder; [66] L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson y I. A. Mc Lure; [53] P. Orea, Y. Duda y J. Alejandre; [54] G. Chapela; [75] B. H. Patel, H. Docherty, S. Varga, A. Galindo y G. C. Maitland; [77] E. de Miguel; [78] J. R. Elliot y L. Hu; [79] G. Orkoulas y A. Z. Panagiotopoulos; [80] del Río, E. Ávalos, R. Espíndola, G. Jackson, S. Lago; [81] H. Liu, Shekhar y S. Kumar; [83] Henderson, Scalise y Smith; [84] N. Brilliantov y J. P. Valleau; [94] Labík; [134] D. L. Pagan y J. D. Guton; [133] J. K. Singh, D. A. Kofke y J. R. Errington . . . . .	29
1.3.	Resumen de ecuaciones de estado, abreviaciones utilizadas en la tabla. BH: Barker y Henderson, PR: Ponce y Renon, LR: Lira y Del Río, BR: Benavides y del Río, GVR: Gil-Villegas y del Río, SL: Szalai y Liszi, ChS: Chang y Sandler, KELE: Kiselev, Ely, Lue y Elliot, PDVGM: Patel, Docherty, Varga, Galindo y Maitland, AN: Aim y Nezbeda, LLS: Lee, Lombardo y Sandler, K:Kanchanakpan, FB: Fleming y Brugman, LCh: Lee y Chao, GWL: Guo, Wang y Lu, PMF: Paynter, Masada y Fahrenthold, SM: Song y Mason; MC: Monte Carlo, CP: Campo promedio, ACM: Aproximación de compresibilidad macroscópica, ACL: Aproximación de compresibilidad local, CI: Compresibilidad isotérmica, ALA: Aproximación de largo alcance, RIM: Resolución de integrales múltiples, ACA: Aproximación de corto alcance, +C: Corrección, TR: Término residual, EA: Expresión analítica, TCM: Teorema del campo medio, FE: Forma empírica, CV: Coeficientes viriales, CO: Crossover .	38
2.1.	Resumen de parámetros críticos y propiedades críticas para fluidos <i>SW</i> , obtenidos por distintos métodos: <sup>1</sup> <i>ACM</i> , <sup>2</sup> <i>ACL</i> , <sup>3</sup> Método híbrido de simulación, <sup>4</sup> ( <i>2CV</i> : CS con segundo coeficiente virial; <i>3CV</i> CS con tercer coeficiente virial), <sup>5</sup> Ley de diámetros rectilíneos y relación de escalamiento, <sup>6</sup> Gran canónico matriz de transición Monte Carlo, <sup>7</sup> Escalamiento de tamaño finito con 1364 partículas . . . . .	77
2.2.	Resumen de resultados obtenidos a través de la simulación <i>MC NVT</i> . . . . .	78

3.1.	Conjunto de Simulaciones Monte Carlo, desarrolladas en este trabajo, para el fluido de pozo cuadrado, con densidades $\rho = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ . . . . .	83
3.2.	Conjunto de simulaciones Monte Carlo elaborados en este trabajo para el fluido de esfera dura . . . . .	94
4.1.	Coeficientes para el término de campo promedio . . . . .	107
4.2.	Coeficientes para el término de fluctuaciones . . . . .	109
4.3.	Coeficientes para los términos superiores . . . . .	110
4.4.	Coeficientes de las series de Fourier para el término de campo promedio, “parte real” . . . . .	116
4.5.	Coeficientes de las series de Fourier para el término de campo promedio, “parte imaginaria” . . . . .	117
4.6.	Coeficientes de las series de Fourier para el término de fluctuaciones, “parte real” . . . . .	118
4.7.	Coeficientes de las series de Fourier para el término de fluctuaciones, “parte imaginaria” . . . . .	119
4.8.	Coeficientes de las series de Fourier para el tercer orden en perturbaciones, “parte real” . . . . .	120
4.9.	Coeficientes de las series de Fourier para el tercer orden en perturbaciones, “parte imaginaria” . . . . .	121
4.10.	Coeficientes de las series de Fourier para el cuarto orden en perturbaciones, “parte real” . . . . .	122
4.11.	Coeficientes de las series de Fourier para el cuarto orden en perturbaciones, “parte imaginaria” . . . . .	123



# Introducción

Durante el siglo pasado, el entendimiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos ha tomado relevancia en su tratamiento microscópico. La mecánica estadística a través de la teoría de fluidos ha desarrollado tanto técnicas teóricas como las ecuaciones integrales y las teorías de perturbaciones, así como técnicas de simulaciones que permiten entender el comportamiento macroscópico, a partir de las propiedades microscópicas de los fluidos.

En 1873 van der Waals con su trabajo doctoral “Sobre la continuidad de los estados líquido y gaseoso”, desarrolló una ecuación de estado que le valió el premio Nobel de Física en 1910. Van der Waals fue el primero en darse cuenta de la necesidad de tomar en consideración el volumen de las moléculas y las fuerzas intermoleculares del fluido. Desde entonces se ha trabajado arduamente en la construcción de ecuaciones de estado explícitas que dependen tanto de las propiedades termodinámicas de interés, así como de los parámetros del modelo de potencial intermolecular.

Los potenciales intermoleculares que normalmente se usan para modelar un fluido clásico dependen de dos parámetros  $\sigma$  que tiene unidades de distancia y  $\epsilon$  con unidades de energía, además de un tercer (o más) parámetros que carecen de unidades, los cuales sirven para definir la forma particular del potencial de interacción molecular. En el caso del fluido de *Lennard – Jones* este parámetro es  $n$ , mientras que para el fluido *Exp 6* es precisamente el número 6. Para el caso que nos ocupará en este trabajo de investigación, el parámetro que da la forma al potencial es  $\lambda$ , el cual es llamado el alcance del potencial en el fluido de pozo cuadrado (*SW*).

Las propiedades termodinámicas de los sistemas antes mencionados siguen el principio de estados correspondientes cuando solamente cambian los parámetros de distancia y

energía, es decir,  $\sigma$  y  $\epsilon$  y los parámetros adimensionales se mantienen constantes. Estos cambios suelen llamarse cambios *conformales*, debido a que dejan sin cambio la forma del potencial. De modo tal que el principio de estados correspondientes establece que cualquier cambio conformal, solamente requiere de un simple reescalamiento de las propiedades termodinámicas que involucre. Por lo que sólo se necesitará una ecuación de estado (*EDE*) única para describir aquellos sistemas cuyos potenciales sufran cambios conformales. Pero si los parámetros adimensionales son los que cambian, se dice que se produce un cambio *no conformal*, de tal modo que el efecto en las propiedades termodinámicas, mantendrá variaciones que no será reproducible por medio de un rescalamiento, entonces será necesaria una ecuación de estado, por cada cambio *no conformal* que se realice.

En general el principio de estados correspondientes es válido solamente entre familias de la misma especie, por ejemplo gases nobles. Para caracterizar fluidos reales, los potenciales de interacción difieren de forma entre uno y otro. Por ello es que el estudio de los cambios *no conformales* en los fluidos es de particular interés.

El propósito de este trabajo doctoral es investigar sobre la dependencia del equilibrio líquido-vapor y de la ecuación de estado en los parámetros de la forma del potencial. Esto se hizo de dos maneras 1) empleando un novedoso método híbrido de simulación para estudiar el equilibrio líquido-vapor, las curvas de coexistencia y las presiones de vapor del fluido *SW* para distintos alcances, 2) Desarrollando una novedosa ecuación de estado basada en teoría de perturbaciones, la cual se utilizó para indagar sobre las propiedades termodinámicas del sistema, así como las propiedades del equilibrio líquido-vapor.

El primer objetivo planteado al inicio de este trabajo fue sobre la correcta caracterización de las curvas de coexistencia, la localización del punto crítico en el plano  $T^* = kT/\epsilon$  vs.  $\rho^* = \rho\sigma^3$  y las formas de las presiones de vapor. El segundo objetivo fue contar con una ecuación de estado que pudiera describir lo mejor posible las propiedades termodinámicas del sistema *SW* para distintos alcances, asimismo que esta ecuación pudiera tener la capacidad de predicción suficiente para caracterizar el equilibrio líquido-vapor mejor que las ecuaciones existentes hasta el momento. Esta ecuación de estado la hemos llamado *EOE-SW* (Ecuación optimizada de estado del fluido *SW*).

Se ha organizado esta tesis doctoral de forma tal que presentamos el camino recor-

rido para cumplir con el propósito y los objetivos planteado desde el inicio. En el capítulo 1 presentamos una revisión extensa de trabajos y teorías que han estudiado el fluido *SW*. El capítulo 2 presenta una revisión extensa de trabajos que estudiaron el equilibrio líquido-vapor, así como nuestra contribución a este estudio a través del el método híbrido de simulación. El capítulo 3 presenta las alternativas posibles para cosntruir una ecuación de estado, así como los análisis estadísticos realizados. En el capítulo 4 presentamos la ecuación *EOE-SW*. El capítulo 5 presenta los análisis y comparaciones entre los resultados de la ecuación *EOE-SW* y otros trabajos para las propiedades termodinámicas. El capítulo 6 presenta los análisis y comparaciones entre los resultados de la ecuación *EOE-SW* y otros trabajos para el equilibrio líquido-vapor. Finalmente, en el capítulo 7 presentamos las conclusiones y perspectivas de este trabajo doctoral.

Los anexos de este trabajo se presentan de la siguiente manera: En el apéndice A se presentan los cálculos elaborados para obtener las contribuciones viriales para los coeficientes perturbativos. El apéndice B presenta los cálculos necesarios para obtener los coeficientes perturbativos. En el apéndice C disertamos sobre los métodos de simulación empleados en el presente trabajo. El apéndice D contiene los cálculos necesarios para obtener las propiedades termodinámicas a partir de la energía libre en el ensamble canónico.



# Capítulo 1

## Propiedades termodinámicas del fluido de pozo cuadrado

### 1.1. El fluido de pozo cuadrado

El fluido de pozo cuadrado (*SW*), entre los sistemas simples, es quizás el más estudiado. Su riqueza es debida a que el potencial de interacción contiene una parte atractiva a diferencia del potencial de esferas duras (*HS*). La parte atractiva es la responsable de la transición entre las fases líquido y vapor en el diagrama de temperatura y densidad reducida. ( $T^* = kT/\epsilon, \rho^* = \rho\sigma^3$ ). Debido a la forma de su parte atractiva, que no presenta suavidad, es un modelo de potencial más fácil de tratar en comparación con otros potenciales más realistas como: *LJ*, *Kihara*, *ANC*, etc. Este fluido es la base para el entendimiento de sistemas más complejos tales como: Sistemas adhesivos [1], coloidales [2, 3, 4], con multipolos [5, 6, 7, 8, 9], de pozo y hombro [10, 11, 12, 13], discretización de potenciales suaves [14], cadenas de monómeros *SW* [15] e incluso sistemas poliméricos estudiados a través de la teoría escalada de fluidos asociados(*SAFT*) [16, 17].

El fluido *SW* es aquel donde sus moléculas o partículas interactúan con un potencial de la forma:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r \leq \sigma, \\ -\epsilon, & \text{si } \sigma < r \leq \lambda\sigma, \\ 0, & \text{si } \lambda\sigma < r, \end{cases} \quad (1.1)$$

donde  $\varphi$  es la energía potencial,  $\sigma$  el diámetro de las partículas de coraza dura,  $\lambda$  el alcance de la parte atractiva del potencial,  $\epsilon$  es la profundidad del pozo de potencial. En este trabajo estudiamos distintos alcances:  $1.1 < \lambda \leq 3.0$ , la figura 1.1 muestra el esquema del potencial de pozo cuadrado.

Al hacer tender el alcance del pozo a cero, es decir,  $\lambda \rightarrow 1$ , se obtiene el llamado límite de esferas duras:  $\lim_{\lambda \rightarrow 1} \phi_{SW}(r) = \phi_{HS}(r)$ , este límite también es alcanzado al reducir la profundidad del pozo:  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \phi_{SW}(r) = \phi_{HS}(r)$ , ahora bien, al considerar alcances muy grandes, es decir,  $\lambda \mapsto \infty$  se alcanza el llamado límite de van der Waals (*VDW*). Es

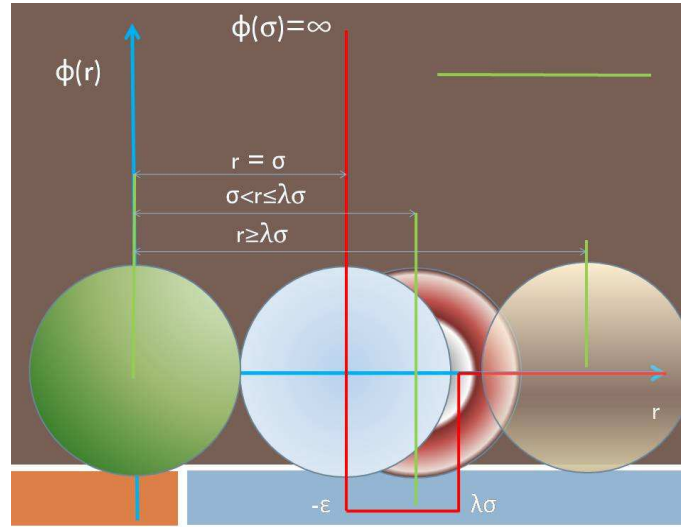


Figura 1.1: Esquema del potencial de pozo cuadrado

posible escribir el potencial en forma reducida al dividir la función potencial entre el valor de la profundidad del pozo:  $\varphi^* = \varphi/\epsilon$ , la expresión (B.3.3) en el *apéndice B* se muestra el potencial en su forma reducida. En este trabajo efectuamos un tratamiento clásico al fluido de pozo cuadrado.

Este sistema ha sido estudiado aproximadamente desde principios del siglo XX, utilizando todas las herramientas teóricas incluidas en la mecánica estadística de fluidos: Ecuaciones integrales, expansiones viriales, simulaciones, teorías de perturbaciones, ecuaciones de estado, etc. En el presente capítulo presentaremos un panorama general de los estudios efectuados al fluido *SW* a través de estas herramientas. Los distintos estudios incluyen cálculos y análisis de las distintas propiedades termodinámicas. Dejaremos para el siguiente capítulo todo lo referente al equilibrio entre fases fluidas líquido-vapor (*ELV*).

## 1.2. Soluciones de ecuaciones integrales

Existen distintos métodos utilizados para determinar la dependencia de las funciones de correlación en términos de la densidad  $\rho^*$  y la separación entre las partículas  $r$ , este es propósito de las teorías de ecuaciones integrales *EI*<sup>1</sup>.

El cálculo de las propiedades termodinámicas a través de tales métodos requiere el conocimiento completo de la función de distribución radial (*FDR*) para un conjunto determinado de densidades  $\rho^*$  y temperaturas  $T^*$ .

La tabla (1.1), presenta referencias de distintos trabajos de investigación donde se obtienen propiedades termodinámicas para el fluido *SW* basados en las distintas teorías de las *EI*. En el *apéndice E*, exponemos muy sucintamente la teoría relacionada con las funciones de distribución radial, así como de las *EI*. Resulta importante comentar que a través de estas técnicas solamente existe solución analítica para el caso del fluido *HS*, la cual fue obtenida por medio de la teoría de *PY*. Al ser así la teoría, vemos que existe una limitante al estudiar otros tipos de fluidos por medio de los métodos de las *EI*. No obstante, muchos esfuerzos se elaboraron principalmente en la década de los 70's por obtener resultados adecuados para las propiedades termodinámicas, incluso algunos investigadores obtuvieron resultados aún en la vecindad del punto crítico. Los resultados obtenidos por la teoría de *PY* para el caso del fluido *HS* permitieron elaborar algunas extensiones para el caso del fluido *SW*, sin embargo, los resultados obtenidos no han sido mejores que los reportados por otras herramientas de investigación, tales como simulaciones o teorías de perturbaciones. A continuación muy brevemente expondremos algunos detalles sobre ciertos resultados de las ecuaciones integrales.

### 1.2.1. YBG

Lincoln, Kozak y Luks son los principales autores de trabajos de investigación que utilizan la teoría **YBG** para estudiar las propiedades termodinámicas del fluido *SW*. Kozak y colaboradores fueron pioneros en el estudio de propiedades críticas del fluido *SW* como se

---

<sup>1</sup>Teoría de Percus-Yevick (*PY*)  
Teoría de Yvon-Born-Green (*YBG*)  
Teoría de la cadena hipertejida (*HNC*)  
Teoría aproximación esférica promedio (*MSA*)  
Teoría de la referencia de la cadena hipertejida (*RHNC*)

<b>Métodos de teoría de líquidos</b>					
	Ecuaciones		integrales		
	YBG	PY	MSA	HNC	RHNC
Energía	[100, 105, 110]	[21, 114]	[29, 115, 116, 121]	[45]	
Presión	[100, 101, 110] [105]	[22, 114]	[115, 116, 119, 22] [21, 29, 120, 121]	[45]	[24]
Propiedades críticas	[100, 102, 104] [106, 107, 108] [101, 103]	[114]			[24]
Calor esp.		[21]	[118, 22, 116]	[45]	
F. compres.	[110]	[123, 117] [31, 21]	[22, 29]		[24]
Equilibrio	[100, 101]		[121]		
Líqu-Vap	[109, 103]				
F. estruc.	[100, 45]	[114, 25, 21, 27]	[116, 30, 120]		

Tabla 1.1: Resumen de ecuaciones integrales: [21] Murphy, [22] Simth,[24] del Río, [25, 27] Yuste y Santos, [29] Tang, [31] Tang, [45] Maden, [100] Lincoln, [101] Lincoln y Tago, [105] Luks, [106, 107, 108, 109] Luks y Kozac, [110] Young, [115] Kahl, [114, 116] Tago, [117] Henderson, [118] Acedo, [119] Dubinina, [121] Holtz, [123] Nezbeda

puede apreciar en la (tabla 1.1). En sus trabajos utilizaron como ecuación de cerradura la aproximación de superposición, sus estudios fueron realizados para el alcance  $\lambda = 1.85$ , en este trabajo concluyen que hay dos exponentes críticos no clásicos  $\beta$  y  $\delta$  y uno estrictamente clásico  $\gamma$ . Lincoln y colaboradores utilizan también esta cerradura para estudiar el sistema de alcance  $\lambda = 1.85$  (al igual que Kozak en 1975), aunque resultados para el alcance  $\lambda = 1.5$  debidos a estudios de simulaciones se encontraban ya disponibles. En otro trabajo aplicaron la teoría **YBG** a la teoría de perturbaciones para el alcance  $\lambda = 1.5$ , evaluaron los primeros cuatro coeficientes de la serie del inverso de la temperatura para la energía libre dada por Zwanzing [18]; sus resultados concuerdan con los de simulación obtenidos por Alder y colaboradores [19] en 1972, los resultados fueron adecuados para describir el término de campo promedio  $A_1$ , hasta aproximadamente una densidad  $\rho^* = 1.14$ . Los siguientes términos de la serie no concuerdan.

Todas las propiedades termodinámicas: Energía libre, energía interna, presión, etc., fueron estudiadas por ellos, sin embargo, enfocaron sus esfuerzos e interés en el estudio de propiedades críticas.

Según Barker y Henderson [20] el problema principal de esta *EI* reside en el hecho de no hacer un tratamiento adecuado de la parte de la coraza dura del potencial, por lo que



los resultados obtenidos no son alentadores.

### 1.2.2. PY

Levesque, Verlet, Tago y Smith aplicaron la teoría **PY** para el caso del fluido *SW*. Debido a los resultados alentadores obtenidos por medio de esta teoría para el fluido de esferas duras se pensó en extender la teoría al fluido de *SW*, pues se observó que para el alcance  $\lambda = 1.5$ , densidades y temperaturas altas ( $\rho^* \sim 0.8, 0.9$ , y  $T^* = 0$ ) “altas temperaturas”, la *FDR* del fluido *SW* es similar a la *FDR* del fluido de la fluido *HS*, por lo tanto, como:  $g_{SW}(r) \simeq g_{PY}(r)$  puede ocuparse la aproximación de *PY*, sin embargo, cuando  $T^* = 1.5$ , “región cercana al punto triple”, la *FDR* de *PY* resulta inadecuada para distancias  $r < 1.5$ . Las propiedades termodinámicas como la presión y la ecuación de compresibilidad no proporcionaron resultados satisfactorios a temperaturas bajas y densidades altas.

Henderson y Smith [21] estudiaron las propiedades: Presión, energía interna, compresibilidad isotérmica y calor específico del fluido *SW* para el alcance  $\lambda = 1.5$ , con distintas densidades y temperaturas, a través de las ecuaciones integrales: *PY*, *HNC* y *MSA*. Compararon con resultados de simulación obtenidos por el propio Henderson para la *FDR*. En este trabajo concluyeron que la aproximación de *PY* resulta inadecuada para una correcta descripción del fluido de *SW*

### 1.2.3. MSA

Los trabajos de Smith [22, 23] elaborados con la teoría **MSA** para el alcance  $\lambda = 1.5$  y densidad  $\rho = 0.8$  y  $T^* = 0$  indican que:  $g_{MSA}(r) \sim g_{PY}(r)$ , entonces, sólo a temperaturas y densidades altas, donde  $g_{SW}(r) \sim g_{HS}(r)$  la teoría *MSA* puede proporcionar resultados adecuados. En esta región los resultados concuerdan con los resultados de simulación.

Sin embargo, cuando  $T^* = 1.5$ , región del líquido cercana al punto triple, la *FDR* dada por la teoría *MSA* es adecuada para distancias  $r < 1.5$ , aunque parezca que tales resultados son mejores que los de *PY* para temperaturas más bajas, se descubrió que esto es debido a la cancelación de errores que ocurre en la teoría *MSA*, ya que la teoría corrige la función  $g(r)$  de la esfera dura, toda vez a que las fuerzas atractivas son sobreestimadas en la región de contacto  $r \sim \sigma$ , los resultados de la teoría *MSA* para el caso del fluido *SW* resul-

taron mejores a los obtenidos con la teoría *PY* inclusive para propiedades termodinámicas calculadas por medio de la ecuación para la energía.

#### 1.2.4. RHNC

Una de las mejores soluciones de las ecuaciones integrales para el fluido *SW* es obtenida por del Río y colaboradores [24] al trabajar con la teoría **RHNC**, donde estudiaron 18 sistemas de una sola fase, con alcances:  $1.1 < \lambda < 2.0$ , densidades:  $0.05 < \rho^* < 0.9$  y temperaturas:  $0.6 < T^* < 10$ . Comparaciones con resultados de simulación disponibles en la época, mostraron que los resultados de la teoría son similares a los de simulación. No existiendo solución para la teoría en la vecindad del punto crítico, se obtuvieron estados metaestables dentro de la región de coexistencia.

En este trabajo se utiliza una parametrización propuesta por Malijevsky y Labik para la función puente, la cual provee una excelente descripción de la estructura del fluido *SW* para los alcances estudiados. Resultados para la *FDR* al contacto  $r = \sigma$  coinciden con resultados de simulación, al contacto presentan desviaciones menores al 1% , mientras que la desviación es menor de 1.5% en el alcance  $r = \lambda$ .

#### 1.2.5. Miscelánea *EI*

W. R Smith y D. Henderson [21, 22, 23] tienen una serie de trabajos, de entre los que resaltamos el elaborado en 1978, donde estudian algunas extensiones de las teorías: *CHNC*, *CPY* y *CMSA*, en él incorporan correcciones a la cerredura que normalmente es usada entre las relaciones  $h(r)$  y  $c(r)$ , indican que tales correcciones de las tres teorías pueden ser construidas de manera similar, por ello las consideran como miembros de una misma familia, asimismo presentan resultados numéricos para la ecuación de estado y *FDR* para el caso del alcance  $\lambda = 1.5$ , concluyen que sólo la aproximación *CHNC* resulta ser la más satisfactoria para una teoría de líquidos.

Una fuente de consulta muy interesante que comenta sobre los alcances de este tipo de teorías para distintos fluidos fue elaborada por J. A. Barker y D. Henderson [20] ellos realizaron una revisión del material publicado al menos hasta 1976 sobre las teorías de líquidos, donde aparte de explicar lo que es un líquido, las distintas herramientas para

estudiarlo, así como la teoría necesaria para su entendimiento, le dedican una buena parte de su escrito al estudio del fluido  $SW$ .

Por su parte Yuste Santos y colaboradores [25, 26, 27] han desarrollado un modelo a partir de  $EI$ , basado principalmente en transformadas de Laplace, que en el límite de esferas pegajosas: ( $\lambda \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow \infty, (\lambda - 1) \exp[1/T^*]$ ) el modelo se reduce a la solución exacta de la ecuación  $PY$  propuesta por Baxter [28], comparaciones con resultados de simulación, mostraron que es una muy buena aproximación e incluso una extensión a la solución de Baxter para pozos angostos, para el caso de pozos anchos el modelo representó una aproximación aceptable, según los autores, para densidades y temperaturas por debajo de los valores críticos.

Finalmente cabe mencionar un modelo propuesto por Yiping Tang y colaboradores [29] que también fue utilizado en la obtención de resultados para la  $FDR$ , este método resuelve la ecuación de Ornstein-Zernike ( $OZ$ ) para fluidos de esferas duras con distintas partes atractivas [30, 31]:  $SW$ ,  $Yukawa$ ,  $Lennard-Jones$ , combinando la teoría de perturbaciones con transformaciones de Hilbert, resultando una solución analítica general en forma de serie para la función de correlación indirecta del fluido  $SW$  en el espacio de Laplace  $h_1^L(S)$ , entonces de esta forma obtienen un resultado para  $g_1(x)$  y dado que se conoce  $g_0(x)$ , pueden construirse las propiedades termodinámicas del sistema, al considerar las definiciones de la serie perturbativa para la energía libre a segundo orden, los resultados para la  $FDR$  del pozo son consistentes con las simulaciones, su predicción para el segundo término perturbativo mostró resultados consistentes con las simulaciones [31].

### 1.3. Desarrollo en densidad y coeficientes viriales

La conocida ley del gas perfecto  $PV = NkT$  es la ecuación de estado de un gas en el límite de densidad cero. Al aumentar la densidad el gas exhibe desviaciones a esta ley, entonces este gas es conocido como un gas imperfecto. Una ecuación de estado que describe el comportamiento de este tipo de gases se obtiene al hacer un desarrollo de potencias de  $\rho$  y puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 + BV_m + C/V_m^2 + D\rho^3 + \dots, \quad (1.2)$$

donde  $B$ ,  $C$ ,  $D$  etc., son los llamados: Segundo, tercero, cuarto, etc., coeficientes viriales,  $V_m$  es el volumen molar. La expresión (1.3) es conocida como el desarrollo virial. Desde luego (1.3) no representa satisfactoriamente las bases de una teoría de líquidos, sin embargo, el desarrollo virial es utilizado para estudiar gases imperfectos a densidades bajas.

### 1.3.1. B segundo coeficiente virial

Existen expresiones generales para los coeficientes viriales, para el segundo coeficiente virial de un potencial central la forma es la siguiente:

$$B = 2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1)r^2 dr, \quad (1.3)$$

donde el término entre paréntesis es la llamada función de Mayer:  $f = e^{-\beta u(r)} - 1$ , desde luego, este coeficiente virial (1.3) depende del potencial de interacción de las partículas y es válido únicamente para potenciales esféricos. Para el caso del potencial  $SW$ , el resultado es analítico y representa un ejercicio académico en los cursos regulares de mecánica estadística.

$$B = -\frac{2\pi\sigma^3}{3}(1 - (\lambda^3 - 1)(e^\beta - 1)) \quad (1.4)$$

### 1.3.2. C tercer coeficiente virial

Al truncar la serie virial al segundo orden se está despreciando la información de la correlación entre ternas de moléculas, entonces, para dar un paso más en la aproximación, contar las ternas de partículas es necesario, por lo que el tercer coeficiente virial se escribe como sigue:

$$C = -\frac{N_m^2}{3V} \int f_{12}f_{13}f_{23}d\vec{r}_1d\vec{r}_2d\vec{r}_3 \quad (1.5)$$

y como  $C$  es independiente del volumen se tiene:

$$C = -\frac{N_m^2}{3} \int f_{12}f_{13}f_{23}d\vec{r}_1d\vec{r}_2d\vec{r}_3 \quad (1.6)$$

El tercer coeficiente virial del fluido de pozo cuadrado fue calculado de manera analítica por Kihara en 1953 [33], establece dos tipos de resultados: Para alcances menores que dos  $\lambda < 2$  y para alcances mayores a dos  $\lambda > 2$ , desde luego, el valor del tercer coeficiente virial

para  $\lambda = 2$  es el mismo obteniéndose con ambos resultados.

$$C(T) = \frac{2\pi^2\sigma^6}{6^2} \begin{cases} 5 - P_1(\lambda)(e^{-\beta} - 1) + P_2(\lambda)(e^{-\beta} - 1)^2 - P_3(\lambda)(e^{-\beta} - 1)^3 & \text{sí } \lambda < 2, \\ 5 - 17(e^{-\beta} - 1) + P_4(\lambda)(e^{-\beta} - 1)^2 - P_5(\lambda)(e^{-\beta} - 1)^3 & \text{sí } \lambda > 2, \end{cases} \quad (1.7)$$

donde los polinomios  $P_1(\lambda) - P_5(\lambda)$  están dados en el apéndice A en las ecuaciones (A.21-A.25)

### 1.3.3. D Cuarto coeficiente virial

Los coeficientes viriales de orden superior adicionan la interacción de cuádruplas, quintuplas, séxtuplas, etc. de moléculas, es decir, son una suma de integrales donde los integrandos son productos de funciones de Mayer  $f$ , normalmente se representan estas integrales de cúmulo por diagramas que son conocidos como los *diagramas de Mayer*, en los cuales una barra representa la función de Mayer  $f(r)$ , la unión de dos barras es llamada *punto campo* y representa una molécula donde sus coordenadas son integradas, mientras que un círculo al final de la barra, es llamado *punto raíz* y representa una molécula con posición fija.

El cuarto coeficiente virial para el fluido de pozo cuadrado para el alcance  $\lambda = 2$ , fue obtenido por Katsura [34] en 1959, al utilizar transformadas de Fourier y el teorema de adición de Bessel, para 1962 Barker y Monahan [35] obtuvieron un cálculo basados en que las funciones de pozo cuadrado pueden expresarse como funciones escalón, lo recalcularon posteriormente en 1966 para corroborar el cálculo de Katsura del mismo año y en 1966 se corrigieron discrepancias encontradas entre ambos equipos de trabajo.

La década pasada, en 1991 Rahman Hussein y Mohamed Ahmed [36] realizaron un cálculo donde derivan expresiones para el tercer coeficiente con dimensionalidad<sup>2</sup>  $d$ , algunas de estas expresiones exactas son usadas en la obtención del cuarto coeficiente. Este tratamiento ha sido utilizado con éxito para otros potenciales y distintas dimensionalidades (esferas duras:  $1 \leq d \leq 9$ , LJ: $d = 2, 3$ ), entonces, con este método y basados en el hecho de que las integrales múltiples de configuración pueden ser reexpresadas como integrales múltiples en el espacio  $k$ , con integrandos que involucran productos de funciones de Bessel y el método de Katsura, obtienen resultados para el cuarto coeficiente virial, donde lo expresan de la

---

<sup>2</sup>Esta dimensionalidad tiene que ver con el radio de una hipersfera donde se ensambla el coeficiente virial de orden superior

siguiente manera:  $D(T) = D_1(T) + D_2(T) + D_3(T)$ , los resultados para cada una de las integrales  $D_i$  se obtienen cuando el ancho del pozo atractivo es igual al radio de la esfera, para  $d = 3$  y  $1$ , los resultados para  $D_1$  y  $D_2$  son analíticos, sin embargo, para el resultado para  $D_3$ , sigue siendo numérico.

El quinto coeficiente virial  $E(T)$ , fue obtenido en 1967 por Barker y Henderson [37], para los alcances  $\lambda = 1.5$  y  $2.0$ , en este trabajo, reportaron que la serie virial no es convergente incluso a valores de temperaturas y densidad muy superiores a los valores críticos, esto es debido a que los coeficientes viriales de orden superior son muy grandes.

En resumen, hoy día se tienen resultados numéricos para el cuarto coeficiente virial, que se obtienen a través de varias técnicas utilizadas para resolver todas las integrales que involucra este coeficiente. A diferencia del segundo y tercer coeficiente virial, no se ha encontrado aún una función analítica en el alcance. Además, existen algunos cálculos numéricos para coeficientes viriales de orden superior. [38]

Finalizamos esta sección comentando sobre un interesante artículo de Alejandro y colaboradores [39], donde calculan las propiedades críticas del fluido  $SW$  para los alcances  $\lambda = 1.5, 2.0, 3.0$ , combinando la ecuación de estado para el fluido  $HS$  propuesta por Carnahan-Starling, junto con la serie virial (1.3) truncándola a segundo (2CV) y tercer orden (3CV), en este trabajo encontraron para la aproximación 3CV, un resultado adecuado en la localización del punto crítico (valor absoluto de la  $T_c^*$ ) y de la tensión interfacial en el intervalo  $T^*/T_c^* \geq 0.9$ , sin embargo, este resultado rápidamente se descompone al disminuir la temperatura, debido a la sobreestimación de la densidad del fluido en la fase fluida, la aproximación 2CV sobreestima los valores de la temperatura crítica aproximadamente en un 10% para los distintos alcances.

## 1.4. Cálculos a través de métodos de simulación

Hoy en día las técnicas computacionales son una herramienta necesaria en la investigación de fenómenos físicos, químicos, biológicos, etc., si bien es cierto, estos métodos son usados principalmente para poner a prueba resultados expuestos por herramientas teóricas. Debido al tratamiento estadístico que se hace de los fluidos, al suponer que se encuentran constituidos por átomos, moléculas o partículas, las simulaciones son utilizadas con mucha

<b>Métodos de teoría de líquidos</b>				
	Técnicas		computacionales	
	DM	MC	GEMC	OTROS
Energía	[19, 52] [78]	[50, 94, 49, 83] [43, 44]	[66, 75]	[84]
Presión	[42, 19, 78]	[53, 50, 94] [48, 43, 44, 79]	[66, 75]	[84]
Propiedades críticas	[19] [78]	[133, 134] [79, 39, 77]	[66]	[80]
Calor específico	[19]	[47]		[84]
Potencial químico		[94, 77]		
Equilibrio	[52, 78]	[80, 53, 79, 77]	[66, 80]	[80, 84]
Líquido-Vapor	[133, 54]	[133, 134, 39, 81]	[81, 75]	[133]
fluido-sólido	[52]	[81, 134]	[81]	
F. Estructura	[42]	[46, 48, 44, 45, 83]	[75]	

Tabla 1.2: Resumen de simulaciones: [19] B. J. Alder, D. A. Young y M. A. Mark; [39] P. Orea, Y. Duda, Volker C Weiss, Wolfram Shroer y J. Alejandre; [42] T. Einwohner; [43] Rotenberg, [44] F. Lado; [45] D. Henderson, Madden y Fitts; [46, 47, 48, 49, 50] J. Largo y J. R. Solana; [52] D. A. Young y B. J. Alder; [66] L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson y I. A. Mc Lure; [53] P. Orea, Y. Duda y J. Alejandre; [54] G. Chapela; [75] B. H. Patel, H. Docherty, S. Varga, A. Galindo y G. C. Maitland; [77] E. de Miguel; [78] J. R. Elliot y L. Hu; [79] G. Orkoulas y A. Z. Panagiotopoulos; [80] del Río, E. Ávalos, R. Espíndola, G. Jackson, S. Lago; [81] H. Liu, Shekhar y S. Kumar; [83] Henderson, Scalise y Smith; [84] N. Brilliantov y J. P. Valleau; [94] Labík; [134] D. L. Pagan y J. D. Guton; [133] J. K. Singh, D. A. Kofke y J. R. Errington

regularidad en el estudio y comprensión de sus propiedades y características.

Existen dos tipos de simulación a las que se recurre para el estudio de los fluidos en equilibrio: 1) La simulación de dinámica molecular (*DM*) y 2). La simulación Monte Carlo (*MC*), este tipo de simulación es explicado con detalle en el *apéndice C* en todas sus modalidades, la tabla 1.2, presenta referencia de trabajos de investigación que emplean las simulaciones moleculares, así como el tipo de estudio que realizan.

En este trabajo no se utilizó *DM*, no obstante, comparamos y utilizamos algunos resultados obtenidos por simulación *MC* con resultados obtenidos por *DM* [41], por lo que a continuación expondremos muy brevemente sobre la simulación.

#### 1.4.1. Método de dinámica molecular

El método *DM* resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton de un sistema de partículas que interactúan de acuerdo con un potencial dado, durante la simulación conforme el sistema evoluciona en el tiempo, tanto las coordenadas como la velocidad de las partículas son conocidas.

El primer cálculo elaborado con dinámica molecular para sistemas discontinuos, fue hecho por Alder y Wainwright en 1957 y 1959 [40]. Utilizaron los potenciales intermoleculares de esferas duras y de pozo cuadrado. Estos potenciales tienen la propiedad de que las fuerzas entre las partículas es cero a excepción de los lugares donde las fuerzas impulsivas actúan, para el caso del sistema  $HS$  esto ocurre cuando la distancia entre partículas alcanzan la distancia del diámetro de las moléculas; esto es,  $r_{ij} = \sigma$ , para el caso del sistema  $SW$  es en esta misma distancia  $r_{ij} = \sigma$  y cuando la distancia entre partículas es menor al ancho del pozo de potencial  $\sigma \leq r \leq \lambda\sigma$ . Entonces la dinámica de las moléculas que se mueven en línea recta es obtenida esencialmente al predecir una serie de colisiones entre pares de partículas.

Dado un conjunto de coordenadas y velocidades moleculares, inmediatamente después de una colisión es posible calcular cuándo ocurrirá la siguiente colisión, por lo que se procede inmediatamente a evaluar el cambio de velocidades por medio de conservación de energía y momento de las dos partículas involucradas en la colisión. Por lo tanto, el paso del tiempo base para el cálculo es efectivamente igual al del tiempo promedio entre colisiones.

#### 1.4.2. Monte Carlo para el pozo cuadrado

En cuanto a simulaciones  $MC$  para el fluido de pozo cuadrado, mencionamos el trabajo pionero de Rotenberg [43] publicado en 1965, donde obtiene resultados para el alcance  $\lambda = 1.5$ , con un sistema de  $N = 256$  moléculas, establece una ecuación de estado para el fluido  $SW$ , indicando además que aparecen dos “loops” de tipo van der Waals, para isothermas de temperatura baja en el plano  $p - v$ , una a densidades superior a la región de transición del fluido de  $HS$  y otra a densidades bajas, estos resultados a altas densidades, proporcionaron un valor muy negativo para la presión, lo cual sugirió un comportamiento anómalo para la transición al sólido. Posteriormente para 1976, F. Lado y W. W. Wood [44], rehicieron el cálculo para distintos sistemas  $N = 256, 500, 800$  moléculas, graficaron la  $FDR$  y notaron que al aumentar el tamaño del sistema, el primer pico de la  $FDR$  también se incrementa, mientras que el segundo pico decrece, desde luego, estos cambios afectan el cálculo de la presión, concluyeron que la presión es especialmente sensitiva al tamaño del sistema, y recomendaron tener cuidado en la interpretación del “loop”, a densidades altas.



El trabajo de Henderson, Maden y Fitts de 1976 [45] es de destacar, donde calcularon valores para la  $FDR$  para el alcance  $\lambda = 1.5$  con un conjunto de densidades  $0.5 < \rho < 0.8$  y temperaturas  $0.5 < T^* < 1.5$ , estas simulaciones fueron efectuadas con sistemas de  $N = 32$  y 108 partículas, establecieron resultados para propiedades termodinámicas como el factor de compresibilidad:  $Z = P^*/\rho^*T^*$ , energía interna  $u = U/N\epsilon$  y calor específico  $c_v = C_v/Nk$ .

Los trabajos de Henderson y colaboradores basados en simulaciones  $MC$  son también importantes, en 1979 juntamente con Scalise y W. R. Smith publicaron resultados de simulación para la  $FDR$  para alcances:  $1.125 \leq \lambda \leq 2.0$  y temperaturas cercanas a la región crítica  $0.5 \leq T^* \leq 6.0$ , compararon sus resultados con la teoría de perturbaciones al obtener los dos primeros términos de la serie perturbativa, asimismo compararon con la teoría  $YBG$ , y concluyen que la teoría de perturbaciones truncada a segundo orden proporciona una mejor descripción que la teoría  $YBG$  al menos para alcances  $\lambda \leq 1.5$ , en este trabajo también establecen que para alcances  $\lambda > 1.5$ , la ecuación de estado de van der Waals describe cualitativamente bien estos sistemas.

Con el *bum* computacional de la década de los 80's y siguientes, los equipos computacionales evolucionaron y fueron más los estudios que se llevaron a cabo, participando un gran número de equipos de trabajo, aportando conocimiento y experiencia al entendimiento de la física del sistema del fluido  $SW$ , como ejemplo de lo anterior podemos citar el trabajo realizado por J. Largo y J. R. Solana, quienes han proporcionado varias aportaciones al simular funciones de distribución radial evaluadas al contacto ( $g_{SW}(\sigma)$  y  $g_{SW}(\lambda\sigma)$ ) [46], calor específico ( $c_v$ ) [47], factor de compresibilidad ( $Z$ ) [48], energía libre ( $A$ ) [49], energía interna ( $U$ ) [50]. En la mayoría de sus trabajos comparan con el modelo de Yuste-Santos [25, 26, 27].

### 1.4.3. Dinámica molecular para el pozo cuadrado

Alder y colaboradores [19] fueron los primeros en obtener resultados de simulaciones por medio de  $DM$ , hicieron distintos estudios a diferentes potenciales, obteniendo distintas propiedades termodinámicas. En su décima publicación estudiaron el caso del pozo cuadrado con alcance  $\lambda = 1.5$ , probaron la validez de la teoría de van der Waals aumentada  $VDWA$ ,

calcularon los términos de orden  $\beta^3$  y  $\beta^4$  en la serie perturbativa propuesta por Barker y Henderson [51] y simularon para sistemas de  $N = 108$  y 500 partículas. Realizaron corridas de alrededor de 15 millones de colisiones en la *DM* para el sistema de  $N = 108$  partículas, lo cual no fue suficiente para obtener una buena precisión para los coeficientes  $A_3$  y  $A_4$ , indican que el problema se agrava para sistemas mas grandes debido a que estos son sometidos a grandes fluctuaciones, las cuales incrementan el tiempo de simulación para obtener un verdadero equilibrio.

Los valores de las  $A_i$  para  $i \geq 3$  involucra un gran número de partículas correlacionadas, destacan que en cálculos exactos, elaborados para un sistema unidimensional a densidades altas, los coeficientes superiores muestran una estructura mucho más compleja que los coeficientes inferiores, pero debido a las grandes fluctuaciones y la enorme incertidumbre al simular sistemas tridimensionales, los resultados muestran una estructura dispersa para  $A_3$  y  $A_4$ . Este estudio representó uno de los ejes de esta tesis doctoral.

Alder también realizó simulaciones de *DM* para estudiar los diagramas fases del fluido *SW* [52], simuló incluso en la fase sólida para el alcance  $\lambda = 1.5$ , utilizó un sistema de  $N = 212$  partículas, en este trabajo concluyó que las simulaciones son una buena herramienta para indagar los diagramas de fase del fluido *SW* y mostró que un potencial tan sencillo exhibe diagramas de fase muy complejos.

Son varios los trabajos de simulación *DM* para el fluido *SW*, destacamos los trabajos de Alejandro y colaboradores [53] donde obtienen también resultados para la tensión superficial  $\gamma$ , asimismo podemos mencionar los resultados de Chapela y colaboradores [54] que estudiaron un sistema confinado.

## 1.5. Teorías de perturbaciones

### 1.5.1. Teoría de Zwanzig

La idea de tratar las fuerzas atractivas en un fluido como perturbación en un potencial de coraza dura fue introducida por Zwanzig [18], posteriormente la teoría fue estudiada por otros investigadores (Smith, Alder, McQuarrie, Rowlinson, Henderson, etc.). Todos los trabajos sugieren que el desarrollo en serie de potencias del inverso de la temperatura, provisto por la teoría de perturbaciones, proporciona una ecuación de estado satisfactoria

para temperaturas altas y densidades características de la fase fluida.

La idea fundamental de la teoría de perturbaciones es escribir la energía potencial total del sistema a estudiar, como una suma de dos términos:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1, \quad (1.8)$$

donde  $\Phi_0$  es la energía potencial del sistema de referencia,  $\Phi_1$  la energía potencial de la perturbación, en nuestro caso  $\Phi_0$  representa al fluido de esfera dura, mientras que  $\Phi_1$  representa la parte atractiva del pozo cuadrado, además suponemos que la energía de perturbación  $\Phi_1$  es una suma donde sólo las contribuciones de pares de partículas es considerada:  $\Phi_1 = \sum_{i<j} \phi_1(R_{ij})$ . La integral de configuración  $Q$ , para  $N$  moléculas en un volumen  $V$  está dada por:

$$Q = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp[-\beta(\Phi_0 + \Phi_1)] dr_1 \cdots dr_N, \quad (1.9)$$

donde la exponencial puede ser desarrollada en potencias de  $\beta\Phi_1$ , de aquí que la energía libre puede ser expresada en términos de promedios de  $\Phi_1$ , estos promedios son tomados sobre el sistema de referencia, en éste caso esferas duras, entonces Zwanzing obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A_0}{NkT} + \frac{1}{2}\rho\beta \int \phi_1(R)g_0(R)dR + \vartheta(\beta^2) \quad (1.10)$$

donde  $\rho = N/V$ ,  $A$  es la energía libre del sistema perturbado (pozo cuadrado),  $A_0$  es la energía libre del sistema de referencia,  $g_0(r)$  es la *FDR* del sistema de *HS*.

### 1.5.2. Teoría de Barker y Henderson

Basados en las ideas de Zwanzing, Barker y Henderson [55] proponen un nuevo desarrollo, donde la “suavidad” de la parte atractiva del potencial es aproximada através de promedios de una adecuada selección de esferas duras con distintos diámetros.

Imaginamos que el intervalo de distancias intermoleculares se divide en distancias de:  $R_0$  a  $R_1 \cdots R_i$  a  $R_{i+1}$ , etc. Al tomar el límite cuando el ancho del intervalo tiende a cero, la descripción de Zwanzing es obtenida.

Si el potencial de la perturbación es una suma de interacciones de pares de partículas, entonces el potencial depende únicamente de las distancias intermoleculares (separación entre partículas), por lo tanto las propiedades del sistema de referencia son relevantes para

la teoría, ya que todos los órdenes son obtenidos por medio de la función de distribución de probabilidad de los números de distancias intermoleculares, dentro de varios intervalos:  $R_i$  a  $R_{i+1}$  para  $i = 0, 1, \dots$ .

Si  $\wp(N_1, N_2 \dots, N_i \dots)$  es la probabilidad de que el sistema de referencia tenga  $N_i$  distancias intermoleculares en el intervalo  $R_i$  a  $R_{i+1}$ , y el potencial de la perturbación  $\phi_1(R_i)$  es considerado constante en el intervalo  $R_i$  a  $R_{i+1}$  (el potencial del fluido  $SW$  es constante en un intervalo  $\lambda$ ), entonces la integral de configuración puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} Q &= Q_0 \sum_{N_1, N_2, \dots} \wp(N_1, \dots) e^{-\beta \sum_i N_i \phi_1^i} \\ &= Q_0 \left\langle e^{-\beta \sum_i N_i \phi_1^i} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

donde  $Q_0$  es la integral de configuración del sistema de  $HS$ , el paréntesis angular como siempre denota el promedio sobre la configuración del sistema de referencia. En general la expresión (1.11) es rigurosamente válida para intervalos de anchos suficientemente pequeños, pero en el caso particular del fluido  $SW$ , se escoge un solo intervalo donde la parte atractiva del potencial permanece constante. Entonces la expresión para la energía libre propuesta por Barker y Henderson es la siguiente:

$$A = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (\beta\epsilon)^n A_n, \quad (1.12)$$

donde  $A_0$  es la energía libre del fluido de esferas duras,  $\beta = 1/kT$  y  $\epsilon$  es la profundidad del pozo de potencial.

Para el término  $A_1$  en las relaciones (1.10 y 1.12) es necesario conocer únicamente la  $FDR$  del fluido  $HS$ , lo cual puede hacerse de varias formas:

1. Por medio de simulaciones  $MC$  o  $DM$ . Existen en la actualidad una gran variedad de trabajos donde tabulan resultados de la  $FDR$  para el fluido de  $HS$  para distintas densidades y temperaturas.
2. Por medio de aproximaciones dadas por teorías de ecuaciones integrales, la mejor aproximación por estos medios es la solución de  $PY$ .
3. A través de expresiones analíticas, se han obtenido excelentes formulas de interpolación para la  $FDR$  del fluido  $HS$ , basadas en resultados de simulación.

Existen otras alternativas para evaluar el término  $A_1$  de la serie perturbativa, éstas serán tratadas en capítulos posteriores. Como es posible observar, el problema de evaluar este término en la ecuación (1.12) se encuentra resuelto.

El término  $A_2$  en (1.12), de orden  $\beta^2$ , requiere el conocimiento de funciones de distribución de tres y cuatro cuerpos para el sistema  $HS$ , las aproximaciones disponibles para tal efecto no proporcionan resultados satisfactorios. Realizar la evaluación a través de simulaciones  $MC$  o  $DM$  es complicado pues se sabe que la función de distribución de cuatro cuerpos depende de seis variables (tres distancias y tres ángulos).

J. Largo y J. R. Solana en el 2003 [49] calcularon los términos de orden  $\beta$  y  $\beta^2$  de la Ec.(1.12) utilizando simulación  $MC$  para sistemas de 512 partículas, corrieron  $5 \times 10^4$  ciclos de configuraciones para equilibrar y ocuparon  $2.5 \times 10^5$  configuraciones para calcular promedios. El cómputo se realiza al contar el número de pares de partículas que hay dentro del pozo de potencial después de algún cierto número de ciclos, sus resultados fueron obtenidos para los alcances:  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$  entre las densidades  $0.1 \leq \rho \leq 0.9$ .

En este mismo trabajo intentaron proponer una aproximación más refinada al término de orden  $\beta^2$ , establecieron que tal término se puede escribir como un desarrollo en  $\rho$  de orden 3:

$$\frac{A_2}{NkT} = -\frac{1}{4}\rho J_1 - \frac{1}{2}\rho^2 J_2 - \frac{1}{8}\rho^3(2J_3 + 4J_4 + J_5), \quad (1.13)$$

donde las funciones  $J_i$  con  $i = 1, \dots, 5$  son integrales que involucran funciones de distribución y de correlación, sólo la integral  $J_1$  es fácil de resolver ya que es proporcional al término de orden  $\beta$  en la Ec.(1.12), entonces realizaron aproximaciones principalmente basadas en el modelo de Yuste-Santos [26, 27] para resolver el resto de las integrales, sus resultados son cuantitativamente correctos a densidades bajas  $\rho < 0.2$ .

Los esfuerzos para obtener aproximaciones consistentes para el término de orden  $\beta^2$  en la Ec. (1.12) no han sido pocos, en la sección dedicada a ecuaciones de estado comentaremos algunos de los intentos por describir correctamente este término de la serie perturbativa.

Desde luego para los términos de orden superior las cosas se complican, el conocimiento de funciones de distribución de varios cuerpos es necesario para la evaluación completa de los coeficientes perturbativos. Por esta razón es necesario buscar una nueva formulación en términos de los momentos superiores de la función de distribución radial  $g_0(R)$ .

La teoría de perturbaciones ha sido empleada también por J. Largo y J. R. Solana [48] para estudiar el factor de compresibilidad  $Z$ , al tomar en cuenta la ecuación para la presión:

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3[g(\sigma^+) - \lambda^3\{g(\lambda\sigma^-) - g(\lambda\sigma^+)\}] \quad (1.14)$$

conociendo el desarrollo perturbativo para el factor de compresibilidad  $Z = Z_0 + Z_1\beta$  se obtiene:

$$Z_1 = -\frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3\lambda^3\{g(\lambda\sigma^-) - g(\lambda\sigma^+)\} \quad (1.15)$$

En su trabajo utilizaron simulaciones *MC* con un sistema de 512 partículas y alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 2$ , publicaron resultados sobre las funciones de distribución radial evaluadas al contacto  $g_{HS}(r = \sigma)$  y en el alcance del pozo  $g_{HS}(r = \lambda\sigma)^{(\pm)}$ , también realizan aproximaciones por medio del modelo de Yuste-Santos [26, 27], comparan con la teoría de perturbaciones de Tang-Lu [30], así como con predicciones teóricas de Barker y Henderson y con la teoría de *PY*, obtuvieron resultados acordes entre todas las comparaciones para la mayoría de las densidades con algunas discrepancias en densidades altas.

La expresión (1.12) ha sido utilizada para obtener un gran número de ecuaciones de estado para estudiar las propiedades termodinámicas del fluido *HS*, su correcta caracterización sigue siendo un reto y una grande labor en la actualidad.

La teoría de perturbaciones, así como el estudio del fluido *HS* resultan de gran importancia, pues su entendimiento ha servido como base en el estudio de sistemas más complicados, un ejemplo de ello es la extensión realizada por D. de Longgi y F. del Río en 1983 y 1985 [56, 57], donde desarrollaron una teoría, que de forma directa, calcula las propiedades termodinámicas de fluidos simples clásicos, utilizando al fluido *SW* como sistema de referencia, a primer orden, la energía libre del sistema de interés se expresa en términos de los parámetros efectivos del fluido *SW*:  $\epsilon$ ,  $\sigma(\rho, T^*)$ ,  $\lambda(\rho, T^*)$ , (profundidad, diámetro de coraza dura, alcance). Asimismo el sistema *SW* es utilizado como sistema de referencia, al aplicar la teoría de perturbaciones para obtener propiedades termodinámicas de sistemas multipolares [6, 8, 9], de allí la necesidad de obtener una correcta caracterización de las propiedades de este sistema.

## 1.6. Ecuaciones de estado

En esta sección presentamos distintas alternativas usadas para escribir una **ecuación de estado** (*EDE*), las comparaciones entre algunas de éstas con respecto a nuestro trabajo se haran posteriormente.

Un sistema termodinámico que depende de  $n$  variables independientes se describe por una llamada **ecuación de estado**

Su forma analítica depende en principio de la sustancia en cuestión, pero la deducción es dependiente de un modelo molecular de la materia. Al formular hipótesis sobre la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y la estructura de las moléculas que conforman el fluido es posible calcular las propiedades termodinámicas a través de los métodos de la mecánica estadística.

La hipótesis sobre la naturaleza de las interacciones moleculares es realizada en la teoría de perturbaciones, ésta nos ha provisto una ecuación de estado que funciona para altas temperaturas y densidades características de la fase fluida, tal ecuación se obtiene a partir de la relación (1.12). El trabajo de la construcción de la *EDE* consiste principalmente en obtener una excelente aproximación para cada uno de los coeficientes de la serie perturbativa, las *EDE* difieren entonces en las aproximaciones y en los métodos empleados para tal propósito.

La tabla (1.3) presenta trabajos sobre distintas propuestas de *EDE* para el fluido *SW*, en aquellas *EDE* construidas a partir de la relación (1.12), la serie perturbativa es truncada a orden  $\beta^2$ , asimismo presentamos otras *EDE* construidas de manera diferente, algunas de ellas basadas en el llamado número de coordinación. Como hemos apuntado anteriormente, el trabajo rudo de la construcción de una *EDE*, consiste en la búsqueda de la correcta caracterización de los términos de la serie (1.12), sin embargo, existe también varias aproximaciones teóricas para proponer las formas para los términos perturbativos, pero algunas de ellas, como la aproximación de compresibilidad local (ACL) y la aproximación de compresibilidad macroscópica (ACM), no proporcionan resultados concordantes con las simulaciones para los términos perturbativos.

<b>Ecuaciones de estado vía teoría de perturbaciones</b>				
	Ref.	año	orden $\beta$	orden $\beta^2$
BH 1	[51]	1967	$\langle N_i \rangle$ MC	ACM, CL
BH 2	[55]	1967		ACM
PR	[64]	1976		
AVDW		1987	CP	—
LR	[76, 69]	1987	ACA, $f_{LM}(\eta)$	
BR	[70]	1989	VDW, CI, ACA	CI, RIM
GVR 1	[72]	1993	VDW, CI, ACA	ACM+C, TR
SL	[65]	1993	$g_{HS}(r)$	ACL, ACM
ChS	[67]	1994	$g_{HS}(r)$ EA	ACL
GVR 2	[73]	1996	TCM, $y_{HS}(\xi) _{1<\xi<\lambda}$	CV, CI, TR
KELE	[74]	2002	FE, CV	CO
PDVGM	[75]	2005	VDW, $g_{HS}(1; \eta_{eff})$	ACL
<b>Ecuaciones de estado vía otros métodos</b>				
AN 1	[122]	1983		
AN 2	[123]	1985	Con término de 3 cuerpos	
LLS	[124]	1985	$N_c$ : Número de coordinación	
K	[125]	1986		
FB	[126]	1987		
LCh	[59]	1988	$N_c$ : Número de coordinación	
SM	[127]	1989		
GWL	[60]	1990	$N_c$ : Número de coordinación	
PMF	[128]	1992	Multi isócoras	

Tabla 1.3: Resumen de ecuaciones de estado, abreviaciones utilizadas en la tabla. BH: Barker y Henderson, PR: Ponce y Renon, LR: Lira y Del Río, BR: Benavides y del Río, GVR: Gil-Villegas y del Río, SL: Szalai y Liszi, ChS: Chang y Sandler, KELE: Kiselev, Ely, Lue y Elliot, PDVGM: Patel, Docherty, Varga, Galindo y Maitland, AN: Aim y Nezbeda, LLS: Lee, Lombardo y Sandler, K:Kanchanakpan, FB: Fleming y Brugman, LCh: Lee y Chao, GWL: Guo, Wang y Lu, PMF: Paynter, Masada y Fahrenthold, SM: Song y Mason; MC: Monte Carlo, CP: Campo promedio, ACM: Aproximación de compresibilidad macroscópica, ACL: Aproximación de compresibilidad local, CI: Compresibilidad isotérmica, ALA: Aproximación de largo alcance, RIM: Resolución de integrales múltiples, ACA: Aproximación de corto alcance, +C: Corrección, TR: Término residual, EA: Expresión analítica, TCM: Teorema del campo medio, FE: Forma empírica, CV: Coeficientes viriales, CO: Crossover



### 1.6.1. Aproximación de van der Waals aumentada

Una *EDE* que resulta de suma importancia es la ecuación de van der Waals aumentada *VDWA*, para el caso del fluido *SW* esta ecuación se escribe de la forma siguiente :

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - (\lambda^3 - 1)4\eta\beta^*, \quad (1.16)$$

donde el término del fluido *HS* corresponde a la *EDE* de Carnahan-Starling (*CS*) [58]. El primer término de la perturbación es la aproximación del campo promedio (*ACP*), el cual se obtiene al igualar la *FDR* a la unidad para la región fuera de la coraza dura de la esfera, de aquí que el primer término de la serie perturbativa de orden  $\beta$  sea conocido como el término de campo promedio (*TCP*) y es considerado el más importante de la serie. La aproximación *VDWA* tiene las siguientes características:

1. Esta ecuación se reduce a la expresión de *CS* en el límite  $\lambda \rightarrow 1$ .
2. Para alcances grandes:  $\lambda \gg 1$  proporciona una buena estimación para las propiedades críticas.
3. Para alcances cortos  $\lambda \ll 1.2$  la temperatura crítica es subestimada con respecto a resultados de simulación.
4. La presión crítica aumenta con el alcance, la densidad crítica así como el factor de compresibilidad son constantes con el alcance del pozo  $\lambda$ , con valor de  $\rho_c = 0.25$ , y  $Z = 0.36$ .

### 1.6.2. Aproximación del número de coordinación

Existen algunas ecuaciones de estado que no están basadas en la *TP*, algunas son elaboradas a partir del llamado número de coordinación (ver tabla 1.3), el cual se define como el número de moléculas dentro de la energía del pozo de potencial de una molécula central, el cual se relaciona con la función de distribución radial de la siguiente manera:

$$N_c = 4\pi\rho^* \int_1^\lambda g_{SW}(r)r^2 dr = 24\eta \int_1^\lambda g_{SW}(r)r^2 dr \quad (1.17)$$

Para determinar el número de coordinación del fluido *SW*, varios modelos teóricos han sido desarrollados. Por ejemplo R. J. Lee y K. C. Chao [59] en 1988 utilizan este modelo para

un fluido puro de alcance  $\lambda = 1.5$ , en este trabajo establecen que el número de coordinación puede expresarse de la siguiente manera:

$$N_c = \frac{N_0 \Omega}{1 + \rho^*(\Omega - 1)}, \quad (1.18)$$

donde  $N_0$  es una función del  $\lambda$  y  $\rho^*$ ,  $\Omega = \exp^{\alpha\epsilon/kT}$  y  $\alpha$  es función de  $\rho^*$ . Guo, Wang y Lu [60], comentan en este trabajo, que existen distintos modelos para el número de coordinación de un fluido  $SW$  y que cualquier modelo basado en el número de coordinación puede satisfacer la condición de bajas densidades:

$$N_c = \frac{4\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\rho^* \exp(T^*) \quad (1.19)$$

Lee y Sandler por su parte establecen que para el alcance  $\lambda = 1.5$  el número de coordinación esta dado por:

$$N_c = \frac{N_m V_0 \exp(1/\alpha T^*)}{V + V_0 \exp(1/\alpha T^*)} \quad (1.20)$$

$N_m$ ,  $V_0$  son parámetros propios del alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $\alpha$  es función de estos parámetros. Existen otros modelos que se han desarrollado para el caracterizar el número de coordinación, uno de los más recientes es propuesto por Heyes [61] el cual se escribe de la siguiente manera:

$$N_c = \frac{z\rho^* \exp 1/T^*}{\rho_{\text{máx}} + \rho^*(\exp 1/T^* - 1)} \quad (1.21)$$

donde  $\rho_{\text{máx}} = 0.9428$ , que corresponde aproximadamente a un fluido en equilibrio con el sólido,  $z$  está dado por  $4\pi(\lambda^3 - 1)/3$ . Las propiedades termodinámicas se pueden establecer en términos del número de coordinación, por ejemplo la energía interna del fluido se escribe como:

$$U = -\frac{N}{2}N_c\epsilon, \quad (1.22)$$

donde  $\epsilon$  es la profundidad del pozo de potencial. La energía libre del sistema se obtiene de la fórmula:

$$\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial 1/T} \right]_{N,V}, \quad (1.23)$$

Y como sabemos al tener una expresión para la energía libre, el resto de las propiedades termodinámicas puede obtenerse<sup>1</sup>; por ejemplo, la ecuación para la energía libre al derivarla

---

<sup>1</sup>ver apéndice D donde se establece la relación de las propiedades termodinámicas en el ensamble canónico

con respecto a  $\rho$  produce la expresión para el factor de compresibilidad. Lee y Chao [59] obtiene una expresión para el segundo  $B$  y tercer  $C$  coeficientes virales, este último en término de las función que caracterizan al número de coordinación.

Al tomar en cuenta la ecuación derivada por Heyes [61] para el número de coordinación Ec (1.21) y considerar el límite de altas temperaturas, límite donde el fluido  $SW$  se convierte en un fluido de esferas duras, Largo y Solana [50] proponen que el número de coordinación puede escribirse de la siguiente manera:

$$N_c = \frac{\rho_{\text{máx}} N_c^{HS} \exp 1/T^*}{\rho_{\text{máx}} + \rho^* (\exp 1/T^* - 1)} \quad (1.24)$$

Entonces comparan los resultados para las propiedades termodinámicas  $Z$  y  $u$  con resultados de simulación obtenidos por ellos mismos [62] para los alcances  $\lambda = 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9$  y distintas temperaturas. En este trabajo muestran que el resultado para el número de coordinación propuesto por Hayes (1.21) se desvía para densidades altas, mientras que el resultado de Largo y Solana (1.24) se ajusta mejor a los datos de simulación; sin embargo, A. Tiwari y K. N. Khanna [63] basados en el resultado de Largo y Solana, proponen una nueva expresión para el  $N_c$  de un fluido  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.5$ . Lo aplican en la determinación de las propiedades termodinámicas: energía libre  $A$ , energía interna  $u$ , y calor específico  $c_v$  para densidades  $0.5 \leq \rho \leq 0.8$ . Se puede decir que obtienen resultados concordantes con los resultados de simulación  $MC$  de Largo y Solana en el intervalo de densidades tratadas, pero fuera de esta región el modelo no reproduce correctamente el comportamiento del fluido  $SW$ . Una forma teórica útil para escribir ecuaciones de estado para el fluido  $SW$  ha sido a través del número de coordinación, sin embargo, herramientas como la teoría de perturbaciones parecen ser más eficientes en la predicción de propiedades termodinámicas, como se verá en los capítulos siguientes.

### 1.6.3. El término de campo promedio $TCP$ en $TP$

Una de las primeras  $EDE$  fue propuesta en 1967 por Barker y Henderson [51, 55], al formular su desarrollo de alta temperatura, obtienen la  $ACP$  a través de calcular el primer momento  $\langle N_i \rangle$ , afirman que no es tan difícil obtener resultados numéricos por medio de simulaciones  $MC$  o  $DM$ , por supuesto, el primer momento  $\langle N_i \rangle$  está directamente relacionado

con la  $g_{HS}(r)$ .

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= 2\pi N\rho \int_{R_i}^{R_{i+1}} R^2 g_{HS}(R) dR \\ &2\pi N\rho R^2 g_{HS}(R_i)(R_{i+1} - R_i) \end{aligned} \quad (1.25)$$

En este mismo trabajo hacen notar que si la función de distribución del primer momento  $\langle N_i \rangle$  fuese una distribución normal, entonces la serie perturbativa dada por (1.12) podría ser determinada con exactitud con el término de orden  $\beta^2$ , pero resulta que la distribución *no* es normal.

Posteriormente en 1970 W. R. Smith juntamente con Barker y Henderson [23] atacan nuevamente el problema de los dos primeros términos de la serie perturbativa, comentan que los términos  $A_n$  dados por la Ec.(1.12), representan el efecto del  $n$  – ésimo orden de la concentración del potencial atractivo, Establecen que el  $TCP$  puede ser expresado como sigue:

$$A_1/NkT = \frac{1}{2}\rho I_1, \quad (1.26)$$

donde  $I_1$  está dado por la integral:

$$I_1 = \int \phi_1(\vec{r})^* g_0(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_2, \quad (1.27)$$

donde  $g_0(\vec{r}_{12})$  es la  $FDR$  del fluido  $HS$ , usan el resultado de  $PY$  para resolver la integral en (1.27). Comparaciones entre este resultado y resultados obtenidos por simulación  $MC$  para el alcance  $\lambda = 1.5$ , indicaron ser muy buenos a densidades bajas, no obstante, algunos errores *no* despreciables se observaron a densidades altas, los cuales fueron asociados al uso de la aproximación de  $PY$  para la  $FDR$  del fluido de  $HS$ .

En 1976 Luis Ponce y Henri Renón [64] proponen una  $EDE$  analítica, basada en la serie perturbativa (1.12) y en un tratamiento analítico de la solución de la ecuación integral de Percus-Yevick para un fluido de  $HS$ , proponen una aproximación analítica para las integrales de los términos de la serie perturbativa.

En un cálculo completamente analítico elaborado en 1987 por F. del Río y L. Lira [69], al estudiar el fluido  $SW$  para alcances intermedios y cortos  $\lambda \gg 1$ , proponen que el  $TCP$  debe presentar la forma siguiente:

$$a_1(\eta, \lambda) = \alpha_{13}(\eta)\lambda^3 + \alpha_{10}(\eta) + \alpha_{1s}(\eta, \lambda) \quad (1.28)$$

donde  $a_1 = A_1/NkT$ ,  $\alpha_{13} = -4\eta$  es simplemente el resultado de  $VDW$ , el cual se vuelve exacto en el límite Kac:  $\lambda \rightarrow \infty$  y  $\epsilon \rightarrow 0$  con  $\epsilon\lambda^3 = \text{constante}$ , la segunda función es la corrección debida al alcance finito y se expresa como:  $\alpha_{10}(\eta) = -(K_{HS} - 1)/2$ , donde  $K_{HS} = kT(\partial\rho/\partial p_{HS})_T$ ,  $\alpha_{1s}$  es una función complicada de  $\eta$  y  $\lambda$  que tiende a cero conforme el alcance se incrementa:  $\alpha_{1s} \rightarrow 0$  cuando  $\lambda \rightarrow \infty$ .

La expresión (1.28) fue utilizada por Benavides y F. del Río en 1989 [70] en su propuesta para la *EDE* para el fluido *SW* de largo alcance  $\lambda \gg 1$  y en 1991 al comparar con resultados de simulación para alcance  $\lambda = 3$  y densidades  $\rho = 0.5$  y  $0.8$  [71].

Asimismo fue utilizada también en la ecuación para alcances intermedios  $1.25 < \lambda < 1.75$  establecida por Gil-Villegas y F. del Río en 1993 [72].

En este trabajo, con la intención de disminuir el error en las desviaciones de la presión que eran de alrededor de un 30% en la función establecida por del Río y Lira en 1987 [69], Gil-Villegas y F. del Río propusieron una interpolación diferente al definir una nueva función:

$$b(\eta, \lambda) = a_{1SR}(\eta, \lambda)/12\eta, \quad (1.29)$$

donde la forma de la función  $b(\eta, \lambda)$  es complicada y está dada de la siguiente forma:

$$b(\eta, \lambda) = \frac{\zeta e^{-\nu\xi}}{(1 + \beta\xi)^n} \cos[\phi + \omega\xi(1 + \gamma\xi)], \quad (1.30)$$

donde  $\xi = \lambda - 1$  y las funciones  $\zeta(\eta), \nu(\eta), \phi(\eta)$ , son determinadas del desarrollo de corto alcance [69], Los parámetros  $n, \beta, \gamma$  fueron elegidos a fin de optimizar la forma de la función  $b(\eta, \lambda)$  para alcances intermedios  $1.375 < \lambda < 1.75$  y densidades  $\rho^* \leq 0.6$ .

Esta *EDE* predice: Energía interna y presión, consistentes con los resultados de simulación de la época.

Hasta entonces los resultados de las *EDE* manifestaban deficiencias para alcances cortos principalmente. Además mostraban ser inadecuados para fluidos densos:  $\rho > 0.7$ . En 1996 A. Gil-Villegas y F. del Río [73] proponen un método teórico para obtener la *ACP* como una función explícita del alcance y la fracción de empaque  $\eta = \pi\rho/6$ . Al hacer uso del teorema generalizado de campo promedio, aproximan el término de la función  $g_{HS}(r)$  dado en (1.27) y proponen que el término  $a_1$  se exprese de la siguiente manera:

$$a_1 = -4\eta(\lambda^3 - 1)y_{HS}(r = \xi), \quad (1.31)$$

donde  $1 < \xi < \lambda$ . Además esta ecuación contiene la información esencial de que la contribución de las fuerzas atractivas es proporcionada principalmente por  $\beta(\lambda^3 - 1)$ . La función  $\xi$  varía muy suavemente con  $\lambda$ . Debido a que la estructura del fluido de esfera dura es despreciado:  $y_{HS}(\xi = 1)$ , estrictamente para  $\lambda \gg 1$ , la expresión contiene el término de la aproximación de *VDW*.

Escogieron además una expresión para la función  $y_{HS}(r)$  de una expresión analítica para la función  $g_{HS}(r)$  elaborada por Boublík, la cual es válida dentro de la teoría de partícula escalada para distancias  $0 < r < \sqrt{2}$  pero bastante adecuada para distancias  $r = 1.75$ .

Las funciones utilizadas en la relación (1.31) fueron ajustadas a resultados de simulación obtenidos para el término  $a_1(\eta, \lambda)$ , obteniéndose curvas muy suaves al graficarse con respecto al alcance  $\lambda$  y  $\eta$ , dentro del límite de aplicabilidad de la fórmula de Boublík, la dependencia fue aproximadamente cuadrática

Esta relación es considerada una explícita y adecuada representación del primer término de la serie perturbativa, que es función del alcance  $\lambda$ , la manera de obtener este primer término, proporcionó un importante logro al tener una expresión útil para alcances:  $1.2 < \lambda < 2$ . Por otro lado, ya no se depende totalmente de las aproximaciones para la *FDR* del fluido *HS*.

En 2002 S. B. Kiselev y colaboradores [74] proponen una *EDE* para el fluido *HS* donde aplican también la técnica llamada *crossover*, esto con la intención de obtener resultados más adecuados en la región crítica.

Llaman “término residual” a la energía libre del sistema *SW* y lo dividen en dos contribuciones: 1) de la *HS*, 2) de interacción atractiva, por lo que es posible escribir:  $A^{res} = A^{ED} + A^{atr}$ . Para la energía de la *HS* usan la ecuación de estado de Carnahan-Starling [58]. El comportamiento de la interacción atractiva es examinado a bajas densidades; en este régimen la energía libre atractiva puede ser representada adecuadamente por medio de la serie virial. En este límite se puede observar que los coeficientes viriales son polinomios de la función de Mayer  $f$ , con estas consideraciones proponen una forma empírica para la energía libre atractiva:

$$\frac{A^{att}}{NkT} = -A_0 \ln(1 + A_1 f + A_2 f^2 + A_3 f^3), \quad (1.32)$$

donde las funciones  $A_0, A_1, A_2$  y  $A_3$  son aproximadas por medio de aproximantes de Padé.

Posteriormente desarrollan la expresión (1.32) alrededor del cero y comparan el resultado con la serie virial, por lo que ahora, la energía libre atractiva posee información exacta del segundo y tercer coeficientes viriales. A altas temperaturas puede ser expresada como:

$$\frac{A^{att}}{NkT} = A'_1 \left( \frac{\epsilon}{kT} \right) + A'_2 \left( \frac{\epsilon}{kT} \right)^2 + \dots \quad (1.33)$$

donde  $A'_1$  puede ser determinado de las propiedades de la *HS* a través de la relación (1.26), en el límite de temperatura infinita ( $\epsilon/kT = 0$ ) se obtiene:  $A'_1 = A_0 A_1$ , estos coeficientes son aproximantes de Padé que contienen información de los coeficiente viriales y ajustes de la *FDR*

Aunque proponen términos nombrados  $A_2$  y  $A_3$ , que son ajustados a sus datos de simulación *MC* para introducir tres parámetros propios del *crossover*, estos ya no representan los siguientes órdenes en la teoría de perturbaciones.

En 2005 B. H. Patel y colaboradores [75], proponen una nueva *EDE* para el fluido *SW*, basados en la misma *TP* de Barker y Henderson. La motivación de tal ecuación, fue la obtención de una *EDE* para el fluido de referencia *SW*, para implementarla en la teoría *SAFT - VR*. Esta ecuación requería ser una función del alcance, que fuera válida tanto para pequeños, intermedios y grandes alcances. Obtuvieron una ecuación compacta válida para  $1.2 < \lambda < 3.0$ , sus autores aseguran que es una excelente aproximación para alcances grandes  $\lambda \leq 2$ .

El *TCP* lo obtienen a partir de la relación

$$\frac{A_1}{NkT} = - \left( \frac{\epsilon}{kT} \right) 12\eta \int_1^\lambda g^{HS}(x; \eta) x^2 dx, \quad (1.34)$$

donde  $x = r/\sigma$ . Entonces proponen que la *FDR* fuese una función complicada de la distancia  $x$  y la fracción de empaque  $\eta$ ,  $g_{HS}(x) = g_{HS}(x, \eta)$ . Posteriormente realizan un mapeo de esta *FDR* al contacto  $x = 1$  y evalúan la función en una densidad efectiva  $\eta_{eff}$ . Con ayuda de la ecuación de Carnahan-Starling proponen una expresión adecuada para la función  $g_{HS}(1; \eta_{eff})$ :

$$g_{HS}(1; \eta_{eff}) = \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3} \quad (1.35)$$

Posteriormente consideran los límites del campo promedio y de *VDW* de la energía atractiva, como en la aproximación del campo promedio:  $g_{HS}(x; \eta) = 1$ . La integral 1.34 se resuelve

con facilidad, por lo tanto el  $TCP$  es expresado de la siguiente manera:

$$\frac{A_1}{NkT} = - \left( \frac{\epsilon}{kT} \right) \eta \alpha^{MF} \frac{1 - \eta_{eff}/2}{(1 - \eta_{eff})^3}, \quad (1.36)$$

donde  $\alpha^{MF} = 4(\lambda^3 - 1)$ . La función  $\eta_{eff}$  es ajustada por medio de aproximantes de Padé, a fin de que la relación pueda ser usada para pequeños y grandes alcances:

$$\eta_{eff} = \frac{c_1\eta + c_2\eta^2}{(1 + c_3\eta)^3}. \quad (1.37)$$

Los coeficientes  $c_i$  para  $i = 1, 2, 3$ , están dados como funciones recíprocas que aumentan en potencias del alcance, de este modo se asegura que  $g_{HS}(1; \eta_{eff}) \mapsto 1$  para cuando  $\lambda \mapsto \infty$  ya que  $\eta \mapsto 0$ .

Hasta aquí presentamos distintas maneras de obtener el término de campo promedio. Las aproximaciones presentadas buscan resolver en la mayoría de los casos la relación (1.26) aproximando la  $FDR$ , dejando ver la creatividad de los distintos grupos de investigación que han atacado el problema, asimismo se muestra lo complicado que resulta aproximar el término más sencillo y simple de la teoría de perturbaciones.

#### 1.6.4. Términos de fluctuaciones en TP

El término  $A_2$  en la ecuación (1.12) representa las desviaciones respecto del  $TCP$ , razón por la cual se ha nombrado a este término y a los siguientes, “términos de fluctuaciones”. Existen varias  $EDE$  que han aproximado este término a través de los criterios de compresibilidad microscópica ( $ACM$ ) y compresibilidad local ( $ACL$ ).

#### Compresibilidad macroscópica

El primer momento de  $N_i$  es suficiente para determinar el término de orden  $\beta^*$  en el desarrollo perturbativo, los términos de orden superior son desviaciones del valor promedio de  $N_i$ . Al no contar con resultados numéricos para el segundo momento, en 1967 Barker y Henderson [51], derivan una expresión aproximada basada en consideraciones semi-macroscópicas.

$N_i$  representa el número de partículas dentro de cavidades esféricas que circundan el centro de alguna otra partícula, ahora bien, si estas cavidades esféricas tienen un volumen macroscópicamente grande, el número de moléculas en diferentes cavidades podría estar



descorrelacionado.  $\langle N_i N_j \rangle \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle = 0$  para  $i \neq j$  y la fluctuación de los números  $N_i$  en alguna cavidad dada, podría estar expresada por:

$$\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2 = \langle N_i \rangle kT \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0, \quad (1.38)$$

donde  $p$  es la presión del sistema  $HS$ , indicado por el subíndice 0. Esta aproximación está basada en el hecho de que la expresión macroscópica puede ser aplicada a la cantidad microscópica  $N_i$ , entonces el segundo término bajo esta aproximación se escribe de la siguiente forma:

$$\frac{A_2}{NkT} = -\pi\beta^{*2}\rho \left( \frac{\partial \rho^*}{\partial p} \right)_0 \int_{\sigma=1}^{\lambda} g_{HS}(\rho^*, r) r^2 dr \quad (1.39)$$

Esta aproximación fue utilizada por Szalai y Liszi en 1993 [65], al igual que la aproximación de compresibilidad local.

### Compresibilidad local

La aproximación de compresibilidad local (*ACL*), relaciona la derivada de la densidad a una cierta distancia con respecto a la presión desde una partícula dada:  $(\partial/p)[\rho g(r)]$ . Entonces se esperaría obtener mejores resultados al cambiar la derivada de la densidad con respecto a la presión del sistema del fluido de  $HS$ , multiplicado por la función  $g_{HS}(r)$  en la Ec. (1.39) por la derivada con respecto a la presión, del producto formado por la densidad y la función  $g_{HS}(r)$ . Se obtiene entonces el resultado siguiente:

$$\frac{A_2}{NkT} = -\pi\beta^{*2}\rho \left( \frac{\partial \rho^*}{\partial p} \right)_0 \frac{\partial}{\partial \rho^*} \rho^* \int_{\sigma=1}^{\lambda} g(\rho^*, r) r^2 dr \quad (1.40)$$

Esta aproximación fue utilizada por Barker y Henderson en 1967 [55], donde expresan que tal aproximación para el segundo término en la serie perturbativa es “razonablemente bueno”, en todas las temperaturas relevantes para líquidos y gases comprimidos.

También fue usada por Szalai y Liszi [65] quienes realizan una comparación entre las dos aproximaciones: *ACM* y *ACL*, donde concluyen que ambas sobreestiman la temperatura crítica para los sistemas estudiados.

En la fase del vapor, ambas aproximaciones coinciden con resultados de simulación *MC* para los alcances  $\lambda = 1.5$  y  $1.75$  los cuales fueron considerados como “buenos”. Para la fase líquida y los mismos alcances la predicción de su *EDE* para distintas temperaturas difiere

de los resultados de simulación *MC* entre 2-15 %. Aseguran que a bajas temperaturas la aproximación *ACM* resulta mejor que *ACL*.

Finalmente aseguran que el estudio del equilibrio líquido-vapor es similar bajo las dos aproximaciones. Sin embargo, para el caso de  $\lambda = 1.375$ , los resultados obtenidos no son alentadores.

J. Chang y S. I. Sandler en 1994 usan la aproximación local. Dicen preferir esta aproximación debido al hecho de ser una expresión analítica que puede ser obtenida con facilidad. Por otro lado, el segundo término de la serie perturbativa es pequeño en magnitud, tanto a bajas como a altas densidades. Además, en éstas últimas es sabido que la distribución de probabilidad de  $N_i$  es aproximadamente una distribución normal alrededor del valor promedio, lo cual les sugirió el uso de la *ACL*, pues para densidades altas, el término de fluctuaciones tiende a cero, razón también utilizada en el truncamiento de la serie a segundo orden.

Basados en la aproximación local, B. H. Patel y colaboradores [75] en 2005 escriben la aproximación para el segundo término perturbativo, de la siguiente forma:

$$\frac{A_2}{NkT} = \beta \frac{1}{2} K^{HS} \eta \left( \frac{\partial A_1 / NkT}{\partial \eta} \right), \quad (1.41)$$

donde  $K^{HS} = kT(\partial \rho / \partial p_{HS})_T$ . Los autores comentan que esta manera de incorporar el segundo término se debió a que en su término del campo promedio, el límite de van der Waals no fue exactamente el enfoque de su aproximación, y que para  $\lambda \mapsto \infty$  el término no se cancela. También argumentan que la contribución de este segundo término es pequeña, y que su *EDE* esencialmente reproduce el límite de *VDW* en alcance infinito. Dicen haber sacrificado el límite exacto, en favor de una más adecuada representación del sistema en alcances intermedios.

En 1989 A. L. Benavides y F. del Río [70] obtienen el segundo término de la serie perturbativa siguiendo una propuesta de Barker y Henderson, quienes sugieren que tal término está dado por la suma de cuatro integrales:

$$\frac{A_2}{NkT} = I_2(\eta, \lambda) + I_3(\eta, \lambda) + I_4(\eta, \lambda) + I_c(\eta, \lambda), \quad (1.42)$$

donde las integrales involucran funciones de distribución de varios cuerpos, la integral  $I_c$  incluye una función  $K$  que involucra el término  $X$  de compresibilidad isotérmica  $K =$

$\rho X/\beta$  del fluido de *HS*, las integrales son simplificadas al hacer uso de la aproximación de superposición para el caso del fluido *SW* propuesto por Smith y colaboradores [23], basados en la teoría de Kirkwood.

Obtienen explícitamente el término de fluctuaciones para un sistema de largo alcance, toman en cuenta la dependencia funcional con el alcance  $\lambda$  y la densidad  $\eta = \pi\rho/6$ , resuelven analíticamente las integrales múltiples que involucran las funciones de correlación de *n-cuerpos* del fluido *HS*, asimismo basaron sus cálculos en el trabajo de del Río y Lira [69, 76] realizado para la aproximación de corto alcance y proponen el siguiente resultado:

$$a_2(\eta, \lambda) = -2\eta K^2 \lambda^3 + [72\eta^2 b_3(\eta) - f_1(\eta)]\lambda^2 - (\eta/8)[48\eta b_5(\eta) + \eta K^2 K_{\eta\eta} + 2K^2 K_\eta] - f_2(\eta) + \alpha_{2SR}(\eta, \lambda), \quad (1.43)$$

las funciones  $K_\eta, K_{\eta\eta}$  son simplemente las derivadas primera y segunda respecto a  $\eta$  de la función  $K$ , la función  $\alpha_{2SR}$  en la aproximación de largo alcance es despreciada.

Esta *EDE* formada por las relaciones (1.28, 1.43) representó la mejor *EDE* para alcances grandes  $\lambda > 2.0$ , esta aproximación para el término de fluctuaciones demostró que las aproximaciones de compresibilidad macroscópica, así como de compresibilidad local proporcionaban resultados pobres para representar adecuadamente el segundo término de la serie perturbativa, la relación (1.43) se apegaba mucho mejor a los resultados de simulación disponibles entonces.

Por su parte A. Gil-Villegas y F. del Río [72] con su *EDE* publicada en 1993, hacen uso de la aproximación de compresibilidad macroscópica al saber que el término  $a_2$  bajo tal aproximación se escribe según la ecuación (1.39) o también:

$$a_{2ACM} = -\frac{6}{2\pi} a_1(\eta, \lambda) kT \left( \frac{\partial \eta}{\partial p_{HS}} \right)_T \quad (1.44)$$

donde  $a_1(\eta, \lambda)$  se escribe según (1.28 y 1.29), no obstante, bajo esta aproximación sólo pueden obtenerse resultados correctos para  $\rho^* \leq 0.2$ , por otro lado la *ACL* mejora ligeramente, pero a cambio se introduce la segunda derivada de la función  $b(\eta, \lambda)$  que amplifica el error, por lo que proponen una corrección al término *ACM*, el cual reproduce resultados de simulación adecuadamente:

$$a_2(\eta, \lambda) = \frac{a_{2ACM}(\eta, \lambda)\Omega(\eta, \lambda)}{(1 - \eta)^2} \quad (1.45)$$

con  $\Omega(\eta, \lambda) = 1 + \sum_{i=1}^4 \Omega_i(\lambda)\rho^i$  donde los coeficientes  $\Omega_i$  son polinomios en  $\lambda$  de orden 3.

Con esta propuesta se obtuvieron resultados consistentes con simulaciones *MC* dentro de 1.4% para alcances intermedios de  $1.325 \leq \lambda \leq 1.75$ .

Debido a las repulsiones propias del sistema *HS*, los órdenes superiores en la serie perturbativa tienden a cero a densidades altas, entonces para los términos superiores propusieron una forma generalizada de la aproximación *ACL*:

$$a_n(\eta, \lambda, T^*) = a_n^0(\eta, \lambda, T^*) K_{HS}^2(\eta) \quad (1.46)$$

donde la función  $a_n^0$  incorpora el comportamiento de baja densidad para cualquier término como obtenido del segundo y tercer coeficiente virial. Esta forma generalizada pudo reproducir los resultados de simulación de Alder [19] dentro de incertidumbre para  $n = 3$ . Con base en lo anterior propusieron un término adicional al que llamaron término residual para la energía libre:  $a_R$ , el cual tiene una forma similar al término generalizado:

$$a_R(\eta, \lambda, T^*) = a_R^0(\eta, \lambda, T^*) K_{HS}^2(\eta) \quad (1.47)$$

donde  $a_R^0$  es la suma de todas las  $a_n^0$  para  $n \geq 3$  y con un ajuste al tercer coeficiente virial a bajas temperaturas, obtienen  $a_R^0$

Esta *EDE* formada por las ecuaciones: (1.28, 1.29, 1.45 y 1.47) logró reproducir bien resultados de simulación para la energía interna y presión en intervalos intermedios:  $1.325 \leq \lambda \leq 1.75$ , densidades hasta el doble de la densidad crítica y temperaturas no muy elevadas.

Al ser comparada con otras ecuaciones de estado, presentó resultados favorables y hasta notables, al tener la desviación cuadrática media *r.m.s.* más pequeña para el factor de compresibilidad  $Z$  con respecto a datos de simulación *MC* y *DM*.

En el estudio del equilibrio de las fases fluidas líquido-vapor, fue consistente con resultados de simulación disponibles basados en el Gibbs ensemble [66]. Desde luego, en la vecindad del punto crítico los resultados no fueron tan buenos como la gran mayoría de las *EDE* basadas en *TP*

Para el alcance  $\lambda = 1.5$  a temperaturas bajas, reproduce un correcto tercer coeficiente virial, mientras que para temperaturas altas es correcto sólo cualitativamente. No obstante, el comportamiento es mejor que otras *EDE*

Con este mismo espíritu de proponer un término residual para los términos de orden superior, A. Gil-Villegas y colaboradores [73] en 1996 construyeron otra *EDE* al tomar en

cuenta el comportamiento a bajas densidades, tanto para corto como para largo alcance. Asimismo incorporaron la información del segundo y tercer coeficiente virial y propusieron para el término de fluctuaciones la siguiente forma:

$$a_2(\eta, \lambda) = -\eta(\lambda^3 - 1)[2K_{HS}^2 - \frac{\eta\Omega(\lambda)}{(1-\eta)^3}e^{\alpha_1\eta+\alpha_2\eta^2+\alpha_3\eta^3}], \quad (1.48)$$

donde  $\Omega(\lambda)$  surge de introducir la información del tercer coeficiente virial. Para el término residual la propuesta fue la siguiente:

$$a_R(\eta, \lambda, \beta) = -\eta(\lambda^3 - 1)[4(1 - 1.5s(\lambda)\eta)K_{HS}^2W(\beta) + q(\lambda)\eta K_{HS}^3(t(\beta)^3 - \beta^3)] \quad (1.49)$$

Esta *EDE* formada por (1.31, 1.48, 1.49), representó la mejor ecuación para la presión que se deriva de la ecuación de la energía libre (D.12), fue comparada con resultados de simulación disponibles en la época, para sistemas de una fase para alcances  $1.25 \leq \lambda \leq 2.0$ , obteniéndose los mejores resultados de *EDE*.

El comportamiento del equilibrio de las fases fluidas líquido-vapor con respecto al alcance  $\lambda$ , mostró varias propiedades de interés: La posición del punto crítico, las presiones de vapor, y el ancho de la curva ortobárica, presentó oscilaciones con respecto al comportamiento del principio de estados correspondientes predicho por la teoría *VDWA*.

## 1.7. Resumen

1. Las ecuaciones integrales no reproducen adecuadamente las propiedades termodinámicas del fluido *SW*, sin embargo, han sido de utilidad y han jugado un rol importante e interesante en la comprensión y entendimiento de los fluidos en el equilibrio, asimismo representan la base para una teoría de líquidos completa. La ecuación integral que proporciona mejores resultados en el cálculo de propiedades termodinámicas es la teoría *RHNC*.
2. Los coeficientes viriales proporcionan resultados adecuados a bajas densidades. Cálculos de coeficientes viriales de orden superior al tercer coeficiente son complicados por tener que considerar integrales de alta dimensionalidad.
3. Simulaciones de propiedades termodinámicas han proporcionado el patrón de comparación para resultados de las teorías. Un gran número de resultados para alcances

principalmente entre  $1.20 \leq \lambda \leq 2.0$  están disponibles en la literatura. Existen pocos resultados para alcances  $\lambda > 2.0$ . Todas las propiedades termodinámicas  $U, A, Z, \mu, P, C_v, g_{SW}(r), \gamma$ , etc. han sido calculadas por medio de simulaciones.

4. El desarrollo perturbativo de alta temperatura propuesto por Barker y Henderson es el más utilizado para construir ecuaciones de estado. Aunque otros métodos son usados para tal fin, sin embargo, no se alcanzan resultados acordes con las simulaciones, como con las *EDE* basadas en la TP.
5. La correcta caracterización de los dos primeros términos perturbativos en función del alcance no ha sido una tarea sencilla. Para el primer término se ha dependido principalmente de aproximaciones hechas para el caso del fluido de *HS*. Para el segundo término la aplicación de criterios tales como *ACM* y *ACL* no proporciona resultados satisfactorios para caracterizar correctamente el término de fluctuaciones. Las mejores *EDE* requieren de varias aproximaciones.
6. Los términos de orden superior para la serie perturbativa han sido estimados por Alder y colaboradores [19], así como por Henderson y colaboradores [20]. Debido al número de partículas utilizado en las simulaciones, sus resultados son meramente cualitativos. Han dejado la oportunidad de realizar nuevas simulaciones a fin de precisar los valores y la forma de los términos de orden superior, trabajo espuesto en los siguientes capítulos.
7. La principal motivación de obtener una ecuación de estado es para estudiar el equilibrio de las fases fluidas líquido-vapor. Se han obtenido resultados consistentes con simulaciones principalmente en las curvas ortobáricas a temperaturas subcríticas. Muchos trabajos han dedicado sus esfuerzos en la correcta caracterización de las propiedades críticas  $T_c, \rho_c, P_c$ , obteniéndose resultados cualitativos con respecto a las simulaciones, dejando la posibilidad de adicionar términos de orden superior “correctamente” calculados en la TP a fin de mejorar la predicción de las propiedades críticas.
8. De estas ecuaciones, las que mejor concuerdan con los resultados de simulación son:

La ecuación de Gil-Villegas y colaboradores [72] para alcances  $1.25 \leq \lambda \leq 2.0$ , A. Benavides y colaboradores [70] para alcances  $\lambda \geq 2.0$ , Patel y colaboradores [75] para alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ . Ecuaciones con las que compararemos nuestros resultados en los capítulos siguientes.





## Capítulo 2

# Transición de fases fluidas

Una transición de fase para un sistema termodinámico indica un cambio brusco en sus propiedades al sobrepasar cierto valor en alguna variable de control del mismo. El ejemplo clásico lo encontramos en el agua, a temperatura ambiente y una atmósfera de presión se encuentra en la fase líquida, entonces si reducimos la temperatura por debajo de  $0^{\circ}\text{C}$  se congela y se encuentra en la fase sólida. Este cambio ocurre súbitamente, es decir, el agua no comienza a espesarse convirtiéndose en una especie de melaza cada vez más consistente a medida que baja la temperatura, de hecho cristaliza rápidamente. Es posible conseguir el mismo efecto al cambiar la presión del líquido y manteniendo fija la temperatura. Al producirse un cambio de fase de primer orden, se dice que se observa una discontinuidad en algunas de las propiedades del sistema.

De todas las propiedades termodinámicas de un fluido, el equilibrio entre fases es de las más interesantes; y una de las transiciones de fase que más ha llamado la atención de los grupos de investigación es precisamente la que se da entre las fases fluidas líquido y vapor (*ELV*). A continuación haremos una revisión sobre estudios de este tópico para el fluido *SW*, donde se han tratado de responder algunas interrogantes respecto a la curva de coexistencia, propiedades críticas, validez de los exponentes críticos y las pendientes de las curvas en la representación *Clausius – Clapeyron*, es decir, las presiones de vapor.

En el estudio del *ELV* es necesario distinguir entre la fase líquida (*l*) y la fase del vapor (*v*); entonces las propiedades extensivas ahora serán etiquetadas con estos subíndices, por lo que  $X_v$  es una propiedad que corresponde al vapor, mientras que  $X_l$  corresponde al líquido.

## 2.1. Equilibrio líquido-vapor: Antecedentes

La correcta caracterización de las propiedades críticas:  $T_c^*$ ,  $\rho_c^*$ ,  $P_c^*$  del fluido *SW* fue un problema abierto entre 1989 y 1999; esto fue motivo de estudio por parte de distintos grupos de investigación que emplearon variados métodos, basados principalmente en técnicas de simulación a fin de obtener resultados adecuados. Estos estudios fueron encabezados por el trabajo pionero de L. Vega y colaboradores [66], posteriormente fue seguido por: De Miguel [77], Elliot y Hu [78], Orkoulas y Panagiotopoulos [79] y parte de esta tesis doctoral que fue incluido en el trabajo de del Río y colaboradores [80], donde se propone una novedosa manera de obtener estas propiedades a través de un método híbrido de simulación, tema central del presente capítulo.

Las ecuaciones de estado tratadas en el capítulo 1 han sido de utilidad en el estudio del *ELV* para el fluido *SW*; en especial podemos citar la *EDE* de Gil-Villegas [73] y A. Benavides [70], Patel [75], asimismo aquellas que incluyen el “crossover” [74]. También existen algunos trabajos que se han interesado en la transición al sólido [52, 81]; sin embargo estos han sido pocos, toda vez que su estudio así como su comprensión ha representado cierta dificultad debido principalmente a las técnicas de simulación<sup>1</sup> empleadas para tal efecto. En seguida presentaremos un resumen de los trabajos más destacados en este período, a manera de poner en contexto el trabajo realizado en esta investigación.

A. L. Benavides y colaboradores [71] en 1991 estudiaron el comportamiento del fluido *SW* de largo alcance, por medio de la ecuación (*EDE<sub>B</sub>*) propuesta en 1989 [70], en este trabajo compararon las densidades ortobáricas para el alcance  $\lambda = 3$  con resultados de simulación obtenidos por el método empleado originalmente por Chapela<sup>2</sup> y colaboradores [54]. Encontraron que la ecuación *EDE<sub>B</sub>* y la aproximación de van der Waals *AVDW* eran consistentes; fortalecieron de esta manera el hecho de que la ecuación de van der Waals aumentada es suficiente para describir sistemas con alcances grandes. Además se encontró que truncar la serie perturbativa a segundo orden, proporcionó resultados buenos para sistemas de largo alcance.

---

<sup>1</sup>Ver tabla 1.2

<sup>2</sup>Método empleado para el alcance  $\lambda = 1.5$ , con  $N = 768$  partículas confinadas por paredes duras; pusieron un fluido inicialmente homogéneo con densidad  $\rho = 0.4$  y temperaturas subcríticas a fin que el sistema presentase la separación de fases.

L. Vega y colaboradores [66] en 1992 realizaron el primer estudio amplio del *ELV* y comportamiento de propiedades críticas del fluido *SW*, estudio realizado a través de simulaciones *GEMC* (Gibbs Ensamble Monte Carlo). Esta técnica tiene como base la simulación de las dos fases del fluido, que son monitoreadas simultáneamente y se encuentran separadas; ellas se consideran subsistemas del sistema total. En el *apendice C* se expone todo lo relacionado con esta técnica de simulación propuesta originalmente por Panagiotopoulos [82]. Los sistemas estudiados en este trabajo se encuentran enlistados en la tabla 2.1. En el trabajo de Vega y colaboradores [66] simularon subsistemas inicialmente con  $N = 256$  partículas por cada fase, para un sistema total de 512 partículas. Para obtener la curva de coexistencia cerca del punto crítico utilizaron la expresión de Wegner:

$$(\rho_l^* - \rho_v^*) = B_0|t|^\beta + B_1|t|^{\beta+\Delta_1} + B_2|t|^{\beta+\Delta_2} + \dots, \quad (2.1)$$

donde

$$t = 1 - T^*/T_c^*, \quad (2.2)$$

En la teoría del grupo de renormalización (*TGR*),  $\beta$  toma el valor  $\beta = 0.325$  lo que implica una forma casi cúbica para la curva de coexistencia;  $\beta = 0.5$  es el valor clásico para este parámetro y proporciona una forma cuadrática para la curva de coexistencia;  $\Delta_1$  y  $\Delta_2$  son los llamados exponentes “gap”, el valor propuesto por *TGR* para  $\Delta_1 = 0.5$ ;  $B_i$  son los coeficientes de amplitud.

En el trabajo de Vega y colaboradores [66] se concluyó que hay distintos valores para el parámetro  $\beta$ , tal y como puede apreciarse en la tabla 2.1. Por ejemplo, para el alcance  $\lambda = 1.75$ , la forma de la curva de coexistencia resulta muy parecida a una función cúbica, sin embargo, para el alcance  $\lambda = 1.85$ , los resultados indicaron que no exhibe un verdadero punto crítico, por lo tanto, su forma no es fácil de determinar. Para alcances  $\lambda = 2.0$  y  $\lambda = 3.0$  resultan curvas de forma cuadrática. En ese trabajo los autores también mostraron que las presiones de vapor exhiben cambios asistemáticos en su comportamiento con el alcance; es decir, las pendientes de las curvas cambian drásticamente al cambiar el alcance. En 1993 Szalai y Liszi [65] al estudiar el equilibrio entre las fases fluidas líquido-vapor, obtuvieron aproximaciones a los dos primeros términos de la serie perturbativa propuesta por Barker y Henderson [51, 55], estudiaron los sistemas mostrados en la tabla 2.1. En este trabajo

utilizan la ecuación (1.26) para la aproximar el  $TCP$ , aunque no establecen claramente cuál es la naturaleza de la función  $g_{HS}(r)$  usada. Al comparar sus resultados del  $ELV$  entre las dos aproximaciones  $ACM$  y  $ACL$  con los obtenidos por Vega y colaboradores [66], encontraron diferencias significativas cerca de la región crítica, concluyen que la  $TP$  no es una herramienta adecuada para predecir las densidades ortobáricas cerca de la región crítica.

También mostraron que los diámetros rectilíneos del líquido y vapor saturado, los cuales se encuentran dados por la relación:

$$\rho^* = \frac{1}{2}(\rho_l^* + \rho_v^*) = (a - b)T^*, \quad (2.3)$$

donde  $a$  y  $b$  son constanes empíricas, disminuyen linealmente con  $T^*$  para alcances  $\lambda < 1.75$ . Sin embargo, para el alcance  $\lambda = 2$ , el decremento no resulta lineal. Por lo que concluyen que la predicción de la  $TP$  con las aproximaciones de compresibilidad local y macrospópica es pobre para decribir la transición de fase.

En el análisis de las propiedades críticas obtuvieron resultados para  $T_c^*$  y  $Z_c$ . Comparaciones con resultados de simulación indicaron que la  $TP$  predice resultados sobreestimados, repitiéndose este efecto para la  $P_c^*$  con la excepción del alcance  $\lambda = 1.75$  donde la  $ACL$  predice una un valor inferior al de la simulación. Para  $\rho_c^*$  los resultados fueron prácticamente los mismos en cualquier aproximación. Comparaciones de este trabajo con los resultados de simulación de Scalise y colaboradores [83], mostraron cierta concordancia. No obstante, indicaron que las diferencias encontradas se deben principalmente a que las aproximaciones  $ACM$  y  $ACL$  no representan correctamente el segundo término de la serie perturbativa. Los valores de la tabla 2.1 para estas dos aproximaciones muestran concordancia entre ambas; asimismo observamos que los valores para  $T_c^*$  y  $Z_c$  obtenidos por estas dos aproximaciones son similares a los obtenidos por la aproximación LRD-SR de Elliott y Hu [78].

En ese mismo año Gil-Villegas y colaboradores [72], con su ecuación de estado ( $EDE_{GV1}$ ) obtuvieron densidades ortobáricas para el alcance  $\lambda = 1.5$ . Las comparaciones que realizaron con la aproximación de van der Waals  $AVDW$ ,  $GEMC$  [66] y  $DM$  [54], sugirieron las siguientes conclusiones: Los resultados de la  $EDE_{GV1}$  coincidieron con las simulaciones  $GEMC$  y  $DM$ . Solamente en la vecindad del punto crítico existe discrepancia. El comportamiento

es similar para otros alcances.

Asimismo estudiaron las propiedades críticas:  $T_c$  y  $\rho_c$  con  $\lambda$  y compararon con la aproximación de *AVDW*, la *TP* [83, 45], simulaciones *GEMC* [66] y para el caso particular de  $\lambda = 1.5$  con *DM* de Alder y colaboradores [19].

Aquí las conclusiones fueron: La *AVDW* predice valores constantes para  $\rho_c^*$  y  $Z_c$ , mientras que  $T_c^*$  y  $P_c^*$  aumentan como  $\lambda^3$ . Para caracterizar  $\lambda = 3.0$ , el modelo de *AVDW* es suficiente; para alcances inferiores  $\lambda < 2.0$  la predicción de *AVDW* para  $\rho_c^*$  difiere de las simulaciones *GEMC*, sin embargo, para la  $T_c^*$  existe cierto acuerdo. La  $\rho_c^*$  predicha por la *EDE<sub>GV1</sub>* se incrementa sobre el valor constante de la *AVDW* para alcances  $\lambda < 2.0$ ; se observó que la *EDE<sub>GV1</sub>* tiende a sobreestimar los alcances para  $\lambda < 1.4$ , con valores ligeramente superiores para la  $T_c^*$  y la  $P_c^*$ , al compararse con los valores del *GEMC*.

Asimismo J. Chang y S. Sandler en 1994 [67] usan la ecuación 1.26 para la aproximación del *TCP* en su *EDE* elaborada para los alcances  $1 < \lambda < 2$ , allí utilizan una expresión analítica para la *FDR* del fluido de *HS*[68]. Comparan con sustancias reales como: Argón, neón y metano, también comparan los diagramas de fase con el trabajo elaborado por Vega y colaboradores [66], en este trabajo ellos indican que la *TP* predice resultados adecuados para las densidades ortobáricas con excepción de la vecindad del punto crítico, mostraron además que la temperatura crítica aumenta con  $\lambda$ , mientras que la densidad crítica disminuye con  $\lambda$ . Asimismo dejaron claro que el segundo término de la teoría de perturbaciones mejora considerablemente los resultados de la teoría. Las presiones de vapor mostraron un cambio sistemático con el alcance, contrario al resultado hallado por Vega y colaboradores.

Para 1996 Gil-Villegas y colaboradores proponen una nueva *EDE* [72], en este trabajo exhibieron las desviaciones que presenta  $T_c^*$  respecto de la *AVDW* al graficarse con respecto al alcance, tales desviaciones ocurren principalmente en el régimen de corto alcance  $\lambda < 2.0$ . Al obtener la curva de coexistencia para el alcance  $\lambda = 1.5$  se confirmó que las *EDE* basadas en *TP* sobreestiman la temperatura crítica; sin embargo, la introducción de términos de orden superior tiene un ligero efecto en los valores de las densidades ortobáricas, con excepción de la vecindad del punto crítico. Las presiones de vapor predichas por esta *EDE* mostraron un cambio sistemático con el alcance, por lo que el problema de la correcta caracterización del punto crítico permanecía abierto, sin embargo, con este trabajo

se estableció que las presiones de vapor cambian sistemáticamente con el alcance.

Las predicciones a las propiedades críticas por parte de las *EDE* no proporcionaban los valores correctos, por esta razón surgieron distintas propuestas basadas principalmente en técnicas de simulación. Entonces al aplicar todo el conocimiento de la teoría de transiciones de fase se obtuvieron mejores resultados para las propiedades críticas.

En 1997, Enrique de Miguel [77] se interesó por el problema, realizó un estudio de escalamiento finito para estudiar las propiedades del fluido *SW* para el alcance  $\lambda = 2.0$ . Para ello preparó simulaciones *GEMC* en el estándar tradicional, de esta manera obtuvo las densidades ortobáricas para los sistemas  $N = 756$  y  $1364$  partículas. Para estimar las propiedades críticas utilizó la expresión de Wegner, ecuación (2.1) y consideró el parámetro  $\beta$  como un parámetro ajustable, de esta manera tal parámetro coincide con el exponente efectivo  $\beta_e$ , el cual funciona como un parámetro sensitivo para medir la forma de la curva de coexistencia. En su trabajo consideró para el sistema  $N = 756$  partículas los valores de  $\beta_e = 0.4, 1/3, 1/2$ ; en la tabla 2.1 presento los valores utilizados para el sistema  $N = 1364$ . El escalamiento de tamaño finito fue desarrollado a través de una técnica llamada FSS<sup>3</sup>, la cual incorpora los efectos del campo de mezcla, esto es, el comportamiento del sistema cerca del punto crítico es controlado por dos campos de escalamiento: El campo de escalamiento térmico y el campo de escalamiento de ordenación, ambos campos son funciones analíticas de la temperatura  $T^*$  y del potencial químico  $\mu$  y desaparecen igualmente en el punto crítico. Con este trabajo, de Miguel logró proporcionar una forma distinta para estimar mejor los valores del punto crítico, sin recurrir a la *EDE* o simulaciones en la región crítica, las cuales son extremadamente difícil de realizar. Estos resultados fueron consistentes pero sólo válidos para el alcance  $\lambda = 2.0$ .

En 1997 Nikolai V. Brilliantov y Jonn P. Valleau [84] realizaron un estudio basado en simulaciones *MC* con el método TDSMC<sup>4</sup>, utilizado para estudiar la transición de fase líquido-vapor. El método TDSMC permite extraer propiedades termodinámicas y estructurales en un amplio intervalo de temperaturas y densidades durante una sola corrida de simulación *MC*. Usaron distintos conjuntos de partículas, densidad y temperatura, los re-

---

<sup>3</sup>Finite-size scaling

<sup>4</sup>Temperature-and-density scaling Monte Carlo

sultados a los que nos referiremos son para el alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $N = 256$ ,  $0.1 \leq \rho^* \leq 0.68$  y  $1.053 \leq T^* \leq 1.29$ . Con esta técnica y en estos intervalos obtuvieron resultados para la energía libre, presión, calor específico y factor de compresibilidad, todos como función de la temperatura y densidad, al graficar las curvas para distintos números de partículas, encontraron que la temperatura es sensitiva al tamaño del sistema, mientras que la densidad no depende de éste. Asimismo indican que las curvas de coexistencia exhiben un “crossover” de tamaño finito, aproximadamente del comportamiento de tipo Ising al comportamiento de la aproximación clásica del campo promedio, conforme  $T^*$  se aproxima a  $T_c^*$  por debajo de  $T_c^*$ .

En 1999 Orkulas y Panagiotopoulos [79] estudiaron el comportamiento del cambio de fases con simulaciones en el ensamble gran canónico *GCMC*, y para ello, emplearon dos técnicas: HR y MS<sup>5</sup>. Para estudiar la región crítica aplicaron también el escalamiento de tamaño finito por medio de la técnica FSS, los alcances estudiados, así como algunos de los resultados más importantes están incluidos en la tabla 2.1. Respecto a la forma de las curvas de coexistencia, concluyeron que para alcances cortos, la forma de la curva es muy parecida a una forma cúbica, mientras que para alcances grandes parece ser parabólica. Debido a que se espera que todas las interacciones con alcance finito y parámetro de orden de escalamiento sean del tipo de Ising, sugieren que el comportamiento encontrado para la región crítica del fluido *SW* implica el “crossover” sugerido por Brilliantov y Valleau [84]. Sus resultados para el alcance  $\lambda = 1.5$  fueron comparados con los de Brilliantov y Valleau coincidiendo completamente.

Existen otros trabajos sobre ecuaciones de estado, trabajos teóricos y de simulación que aportaron información y resultados para el *ELV* del fluido *SW* y que proporcionaron distintos métodos y técnicas que han servido en el entendimiento y comprensión de la transición del equilibrio líquido vapor. En seguida expondremos nuestra aportación y participación en el desarrollo del método híbrido de simulación para el estudio del equilibrio líquido vapor del fluido *SW* con alcance variable.

---

<sup>5</sup>Histogram Reweighting y Multicanonical Sampling

## 2.2. Simulaciones GEMC y NVT

El método híbrido de simulación consiste en realizar dos tipos de simulación: 1) El Gibbs Ensamble Monte Carlo *GEMC* y 2) La simulación Monte Carlo en el ensamble *NVT*. El primer tipo de simulación se utiliza para obtener valores de densidades y potencial químico a lo largo de varios ciclos de configuraciones para cada fase. En seguida para cada fase elegimos valores de  $\rho^*$  alrededor de los valores encontrados por la simulaciones *GEMC*, para posteriormente efectuar simulaciones *MC – NVT*, estos resultados servirán para calcular la presión del sistema. Finalmente las presiones en el equilibrio de fases líquido-vapor, se obtienen a través de las ecuaciones proporcionadas por ambas simulaciones.

### 2.2.1. Simulación GEMC

Las variables monitoreadas durante la simulación *GEMC* son: la densidad  $\rho^*$  y el potencial químico  $\mu$  para ambas fases. Para el estudio del equilibrio líquido-vapor, la simulación se realiza con dos celdas, una corresponde a la fase del vapor y la otra corresponde a la fase del líquido, se permite el intercambio de moléculas entre ambas celdas de simulación. El cambio en el número de elementos de la población de alguna de las dos fases, produce cambios en las propiedades termodinámicas:  $\mu_v$ ,  $\mu_l$ ,  $\rho_v$  y  $\rho_l$ , así como en la energía interna de cada fase  $u_l$ ,  $u_v$ . En este tipo de simulación estos cambios no ocurren en el tiempo, por lo que solamente podemos observar estados fijos del sistema. Entonces para observar las fluctuaciones de las propiedades termodinámicas, graficamos los resultados obtenidos cada vez que observamos una configuración del sistema con respecto al número de configuraciones recorridas en la caminata al azar. Recordemos que debido al peso estadístico de la simulación *MC*, esperamos que cada configuración observada se encuentre oscilando alrededor del equilibrio del sistema. Todo lo relacionado con este tipo de simulación ha sido expuesto en el apéndice C. Con estos resultados es posible construir las gráficas ( $\mu_v^*$  vs.  $\#ciclos$ ), ( $\mu_l$  vs.  $\#ciclos$ ), ( $\rho_v$  vs.  $\#ciclos$ ), ( $\rho_l$  vs.  $\#ciclos$ ). La figura 2.1 presenta los resultados para las densidades y la figura 2.2 muestra los resultados para el potencial químico; en las dos figuras se observan ambas fases. Asimismo es posible ver que existe una correlación entre los cambios de  $\mu^*$  y  $\rho^*$ , ya que ambas variables se ven afectadas por la ausencia o presencia de una nueva partícula, esto lo observamos al eliminar el número de ciclos y obtener las



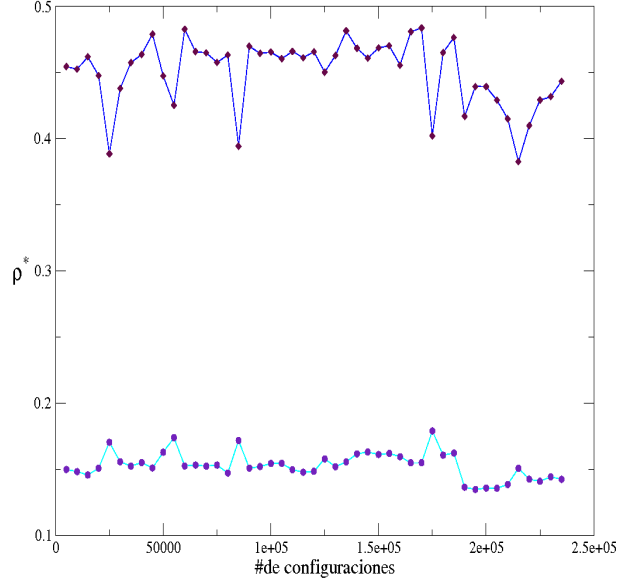


Figura 2.1: Gráfica de densidad  $\rho$  contra el número de ciclos para el sistema  $\lambda = 1.5$  y temperatura  $T^* = 1.2$ , los símbolos representan: (●) la densidad del vapor, (◆) la densidad del líquido

gráficas:  $\mu_v$  vs.  $\rho_v$  y  $\mu_l$  vs.  $\rho_l$ . Que la siguiente relación se cumpla:

$$\mu_v(\rho^*) = \mu_l(\rho^*), \quad (2.4)$$

Es una de las condiciones necesarias para que el equilibrio entre fases se pueda dar, el valor de la densidad que resuelve esta igualdad es el valor de la densidad de equilibrio entre fases, para encontrarla es importante conocer explícitamente la relación funcional entre el potencial químico y la densidad en cada fase:

$$\begin{aligned} \mu_v &= \mu_v(\rho^*) \\ \mu_l &= \mu_l(\rho^*) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Entonces con la simulación *GEMC* es posible obtener en el equilibrio del sistema, valores para el potencial químico como función de la densidad en cada fase, esta relación nos permitirá explorar el equilibrio entre fases. Para caracterizar el potencial químico como función de la densidad para cada fase, propusimos ajustes con expresiones cuadráticas para el caso del vapor y lineales para el caso del líquido, para cada temperatura explorada.

### 2.2.2. Detalles de la simulación GEMC

Realizamos simulaciones para el alcance:  $\lambda = 1.5$  con temperaturas:  $T^* = 1.2, 1.12, 1.05, 1.0$ . Colocamos al inicio  $n = 500$  partículas en cada celda de simulación, para una

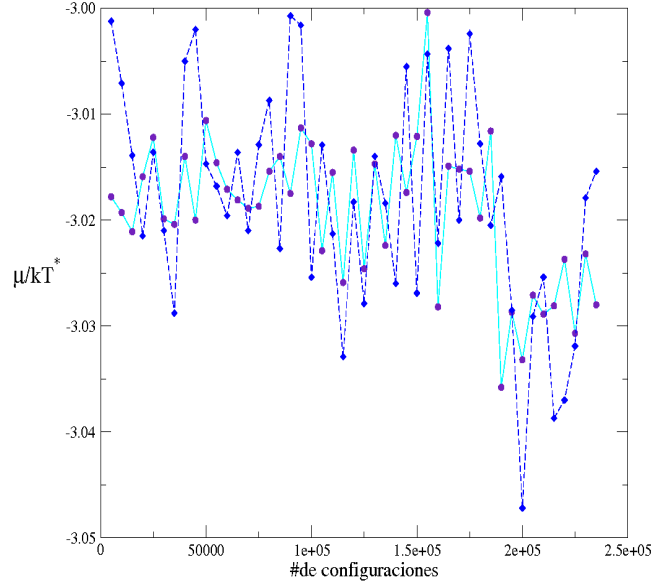


Figura 2.2: Gráfica de potencial químico  $\mu$  contra el número de ciclos para el sistema  $\lambda = 1.5$  y temperatura  $T^* = 1.2$ . Los símbolos representan: ( $\bullet$ ) el potencial químico del vapor. ( $\blacklozenge$ ) el potencial químico del líquido. Obsérvese en la figura como el potencial químico del líquido oscila alrededor del potencial químico del vapor.

población total de  $N = 1000$  partículas. Lanzamos 15 corridas para generar una tanda; el número de ciclos ejecutados antes del equilibrio en cada corrida fue  $1.0 \times 10^3$  ciclos; el número de configuraciones para tomar muestras fue de  $9.0 \times 10^5$  ciclos. Manejamos las tasas de aceptación de desplazamiento, de inserción de partículas y cambio de volumen entre el 20 % y el 40 %. Las densidades iniciales fueron tomadas cercanas a las reportadas por Vega y colaboradores [66], las cuales estimamos se encontraban muy cerca del equilibrio.

Para el alcance  $\lambda = 1.25$ , simulamos para las temperaturas  $T^* = 0.735, 0.725, 0.7, 0.68$ . El resto de los detalles fue similar que para el alcance  $\lambda = 1.5$ . Obtuvimos entonces valores promedios para la densidad de cada fase, con estos valores procedimos a realizar las simulaciones en el ensamble  $NVT$  para ambos sistemas.

### 2.2.3. Simulación MC NVT

En una simulación *MC NVT* se obtiene de manera directa resultados para la energía interna del sistema, también es posible evaluar la *FDR* y la función de correlación indirecta  $y(r)$ , de esta manera es posible obtener resultados numéricos sobre la manera en que están distribuidas y ordenadas las moléculas dentro de la celda de simulación, dada la

temperatura, densidad y número de partículas.

El cálculo de propiedades termodinámicas es posible realizarlo a través de la integración de la *FDR*. La ecuación del virial normalmente es utilizada para calcular la presión del sistema. Esta ecuación involucra derivadas del potencial  $\phi(r)$  por lo que se recurre a la función  $y(r) = \text{Exp}[-\beta\phi(r)]g_{SW}(r)$  [85]. Esta resulta ser una función continua en  $r$  incluso cuando el potencial y la *FDR* son funciones con discontinuidad; esta función ha recibido el nombre de función de correlación indirecta, algunos también la conocen como función de correlación de fondo.<sup>6</sup> La 2.3 ilustra las dos funciones de distribución típicas: radial y la

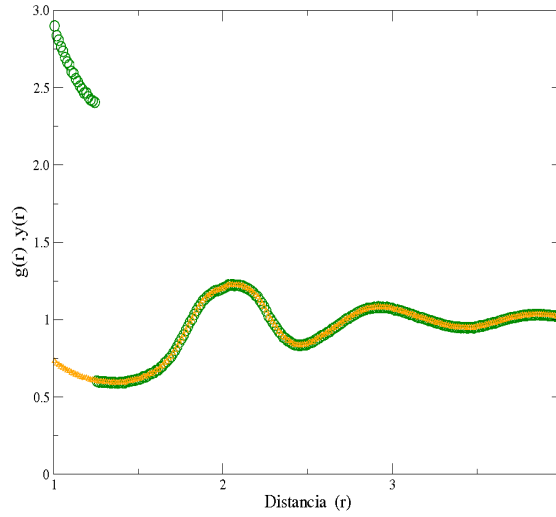


Figura 2.3: Función de distribución radial y función de correlación indirecta para el sistema  $\lambda = 1.25$  y temperatura  $T^* = 0.725$ , los símbolos representan: (o)  $g(r)$ , ( $\Delta$ )  $y(r)$

de correlación indirecta para el alcance  $\lambda = 1.25$ . Basados en la expresión (1.14) es posible escribir la presión del sistema en términos de la función de correlación indirecta:

$$P^* = \rho^* T^* \left\{ 1 + \frac{2\pi}{3} \rho^* \right\} \{g(\sigma) - \lambda^3 y(\sigma\lambda) [\exp 1/T^* - 1]\}, \quad (2.6)$$

para utilizar esta expresión es necesario conocer la *FDR* al contacto:  $g(r = 1.0)$  y la función de correlación indirecta en el alcance:  $y(r = \lambda)$ ; mientras que al utilizar la expresión (1.14) sería necesario conocer la *FDR* al contacto, el alcance por la derecha  $r = \lambda^+$  y el alcance por la izquierda  $r = \lambda^-$ , sin embargo, ambas expresiones son igualmente correctas. Para calcular la presión se realizó un ajuste polinomial considerando los datos que se encuentran

<sup>6</sup>Por la traducción literal: the “background” correlation function [85]

alrededor del contacto y del alcance, estos polinomios sirven para estimar los valores de las funciones de distribución radial e indirecta y así utilizar la expresión (2.6).

Nos interesamos en obtener valores numéricos para las funciones  $g_{SW}(r)$  y  $y_{SW}(r)$  para los sistemas  $\lambda = 1.5$  y  $\lambda 1.25$  en ambas fases y las temperaturas indicadas con anterioridad. Con el uso de la relación 2.6 obtuvimos la presión de los sistemas. El conocer la presión en ambas fases nos permite utilizar la segunda condición necesaria para caracterizar el equilibrio:

$$P_v^*(\rho^*) = P_l^*(\rho^*). \quad (2.7)$$

Las ecuaciones 2.5 y la ecuación 2.7 deben resolverse simultáneamente. Por lo tanto, al igual que con la relación para  $\mu$ , resulta conveniente conocer explícitamente la relación entre  $P^*$  y  $\rho^*$  en ambas fases.

$$\begin{aligned} P_v^* &= P_v^*(\rho^*), \\ P_l^* &= P_l^*(\rho^*), \end{aligned} \quad (2.8)$$

por lo que propusimos ajustes lineales y cuadráticos (ver figura 2.4) similarmente al caso del potencial químico.

En la tabla 2.2 mostramos los resultados de las presiones obtenidas por medio de la expresión (2.6) y también los resultados de la simulación *NVT*. En la tabla se observan que para una temperatura dada hay valores distintos de densidad y presión, lo cuales corresponden a cada fase del fluido, los valores de la densidad fueron seleccionados alrededor de la densidad promedio de equilibrio entre fases, que obtuvimos por medio de la simulación *GEMC*, con estos resultados conocemos la dependencia funcional de la presión y la densidad. La figura 2.4 muestra la gráfica de ( $P^*$  vs.  $\rho$ ) para el alcance  $\lambda = 1.5$ .

#### 2.2.4. Detalles de la simulación *NVT*

Parte del error en la determinación de los valores de la presión en las simulaciones *GEMC* realizadas por Vega y colaboradores [66], tiene su origen en el cálculo de la función de distribución radial  $g(r)$ , la cual es obtenida para cada fase durante la simulación; las fluctuaciones naturales en la densidad, debido a la variación del número de partículas y volumen para cada una de las celdas de simulación, se reflejan, en la imposibilidad de obtener resultados satisfactorios para la  $g(r)$ , por ello, en nuestras simulaciones *GEMC*

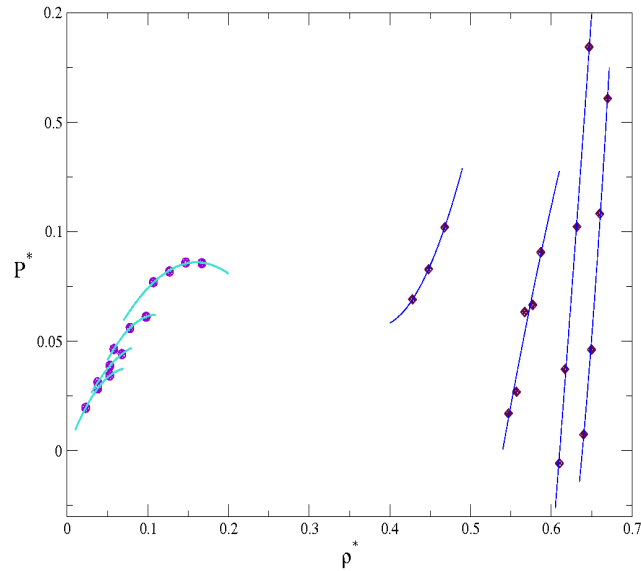


Figura 2.4: Presión como función de la densidad para el sistema  $\lambda = 1.5$  y temperatura  $T^* = 1.20, 1.12, 1.05, 1.00$ , los símbolos representan: (●) la fase del vapor, (◆) la fase del líquido, las curvas son los ajustes propuestos

no obtuvimos resultados para la  $FDR$ , los resultados para esta función son obtenidos por medio de las simulaciones  $MC - NVT$ .

Simulamos para un sistema de  $N = 500$  partículas, lanzando  $6.0 \times 10^6$  pasos para equilibrar el sistema, comenzando desde una red inicial; promediamos sobre  $15-20 \times 10^6$  pasos de configuraciones, las tasas de aceptación de  $MC$  se manejaron según los niveles estándares; entre un 20%-40%. La tabla 2.2 presenta los conjuntos de densidades trabajadas para los dos alcances ( $\lambda = 1.5, 1.25$ ), así como los resultados obtenidos para la presión.

### 2.3. Prueba presión y potencial químico

De acuerdo con la expresión 1.3, la presión del sistema  $SW$  puede obtenerse si se conocen los coeficientes viriales. Una buena aproximación para el fluido  $SW$  es considerar las expresiones para el segundo  $B$  y tercer  $C$  coeficientes viriales, los cuales son analíticos según lo expuesto en el capítulo anterior. Una prueba obligada para los resultados de la presión, obtenidos a través de las simulaciones  $NVT$  y los cálculos de la  $FDR$  es comparar con la serie virial en la parte del gas diluido. La comparación para la presión es mostrada en la figura 2.5, donde las líneas a trazos corresponden a la predicción teórica, mientras que

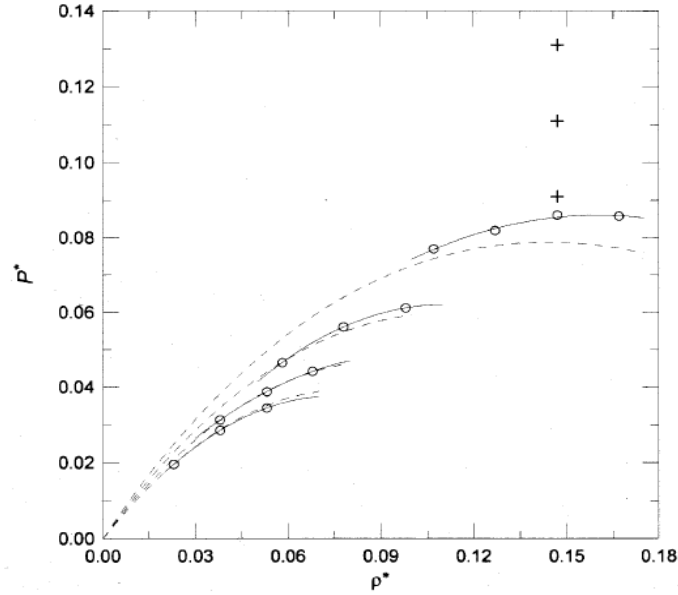


Figura 2.5: Presión como función de la densidad para el sistema  $\lambda = 1.5$  y temperatura  $T^* = 1.20, 1.12, 1.05, 1.00$ , los símbolos representan resultados de simulación: (o) Fase del vapor, (+) Resultados con su incertidumbre de Vega y colaboradores [66] para la temperatura  $T^* = 1.20$ , las curvas sólidas son los ajustes propuestos, líneas a trazos corresponde al desarrollo virial considerado hasta el tercer coeficiente

nuestra propuesta de ajuste es representada por las líneas continuas. Los resultados que exhibimos corresponden a las temperaturas trabajadas para el alcance  $\lambda = 1.5$ . Para un gas diluido el potencial químico también puede escribirse como un desarrollo en términos de  $\rho^*$ , con uso de las expresiones del segundo y tercer coeficiente virial<sup>7</sup> se obtiene la expresión:

$$\mu^* = \ln(\rho^*) + 2B_{SW}\rho^* + \frac{2}{3}C_{SW}\rho^{*2} \quad (2.9)$$

La figura 2.6 muestra las dos curvas: 1) Teórica y 2) ajustada a los datos de simulación para el alcance  $\lambda = 1.5$ , si bien es cierto para densidades altas no “empalman” las predicciones, en la región de bajas densidades muestran una excelente correspondencia. Para el análisis siguiente bien podríamos utilizar las expresiones teóricas para caracterizar  $P^*$  y  $\mu^*$  en la fase diluida, sin embargo, preferimos utilizar nuestros ajustes a los datos de simulación, ya que describen mucho mejor la región de altas densidades.

<sup>7</sup>Ver apéndice A, sección A.3

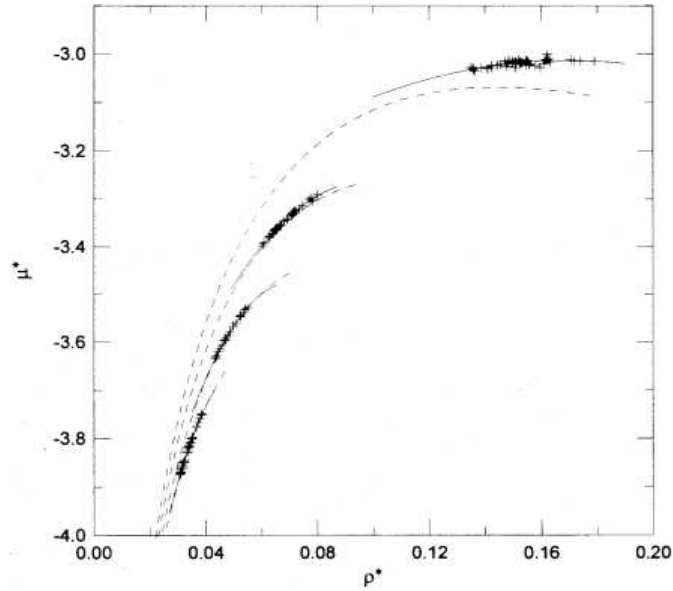


Figura 2.6: Potencial químico como función de la densidad para el sistema  $\lambda = 1.5$  y temperaturas  $T^* = 1.20, 1.12, 1.05, 1.00$ , los símbolos representan: (+) la fase del vapor, las curvas a trazos son los resultados obtenidos por medio del desarrollo virial expresión 2.9, las curvas continuas representan nuestra propuesta de ajuste a los resultados obtenidos por la simulación

## 2.4. Equilibrio entre fases

La caracterización del equilibrio entre fases requiere que las ecuaciones (2.5) y (2.7) sean simultáneamente resueltas con igual valor de temperatura  $T^*$ , esto asegura el equilibrio térmico, mecánico y químico del sistema.

Al cumplirse la relación (2.5), resolvemos para obtener una nueva relación para la densidad de alguna de las dos fases como función de la densidad de la otra, por ejemplo, para  $\rho_l^*$ :

$$\rho_l^* = \rho_l^*(\rho_v^*) \quad (2.10)$$

De manera similar resolvemos la ecuación (2.7) y obtenemos otra expresión para  $\rho_l^*$  en función de  $\rho_v^*$ , después ambas ecuaciones son graficadas según lo ilustra la figura 2.7; la intersección entre ambas curvas proporciona las densidades en el equilibrio para ambas fases. Es decir, para la temperatura  $T^*$  obtenemos:

$$\begin{aligned} \rho_v^{*eq} &= \rho_v^* \\ \rho_l^{*eq} &= \rho_l^* \end{aligned} \quad (2.11)$$

Algo similar ocurre al escribir al potencial químico como función de la presión en cada

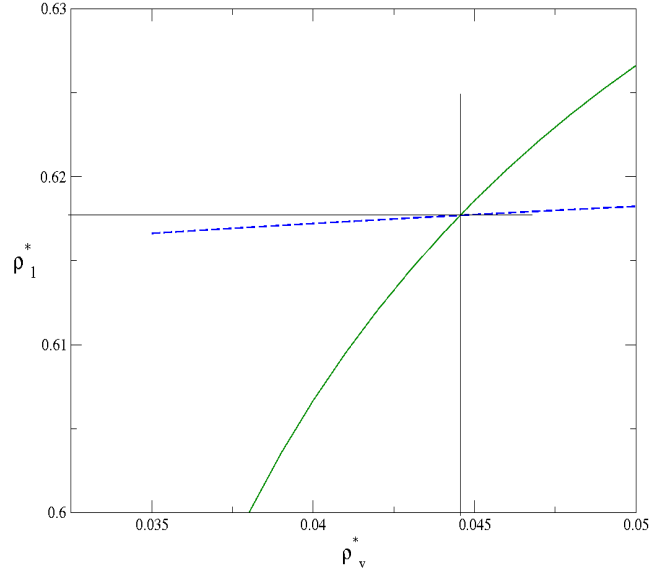


Figura 2.7: Determinación de las densidades en el equilibrio  $\rho_l^*(\rho_v^*)$  para el alcance  $\lambda = 1.5$  y  $T^* = 1.05$ . Las densidades de equilibrio corresponden a la intersección de las curvas, La curva a trazos corresponde a la expresión que proviene de los potenciales químicos, La curva sólida corresponde a la obtenida a través de la presión

fase:  $\mu_v = \mu_v(P_v^*)$  y  $\mu_l = \mu_l(P_l^*)$ , es decir, eliminamos la dependencia con la densidad de los ajustes obtenidos por ambas simulaciones Ecs. (2.4, 2.8). La figura 2.8 presenta las dos curvas obtenidas para el potencial químico, una proviene de la fase del vapor (curva continua), la otra proviene de la fase líquida (curva a trazos), desde luego, la intersección entre ambas proporciona los valores del potencial químico y presión en el equilibrio de fases, es decir, los valores de  $\mu$  y  $P^*$  para los cuales ambas fases coexisten simultáneamente.

Una transición de fase de primer orden está caracterizada por una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs  $G$  [86], Recordamos que el potencial químico para una sistema abierto y de una sola componente se define como  $\mu = G/N$ [87]. La figura 2.8 muestra  $\mu^*$  como función de  $P^*$  para una temperatura  $T^* < T_c^*$ , en la gráfica es posible ver que a una cierta presión ( $P_{eq}^*$ ) o cierto valor del potencial químico ( $\mu_{eq}^*$ ) la curva tangente cambia abruptamente. Esta discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs  $G$ , corresponde a un valor igual a cero para la energía libre de Helmholtz  $A$ .

Una manera de comprobar los valores obtenidos por este método gráfico es evaluando las expresiones (2.4 y 2.8) en los valores de las densidades (2.11) obtenidas también por un método gráfico. Los resultados para  $\mu^{eq}$ ,  $\rho_v^{eq}$ ,  $\rho_l^{eq}$  y  $P^{*eq}$  para los dos alcances  $\lambda = 1.5$  y



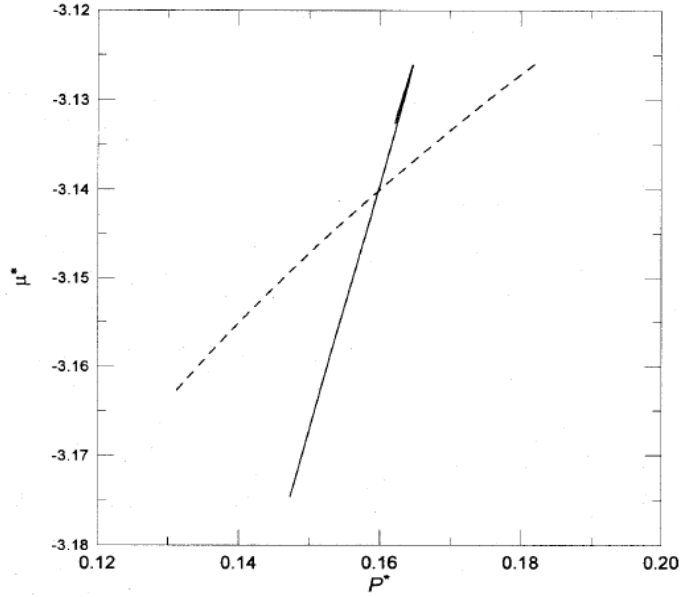


Figura 2.8: Determinación de la presión ortobárica  $P^*$  y potencial químico  $\mu$  para el alcance  $\lambda = 2.0$  y  $T^* = 2.58$ . El equilibrio corresponde a la intersección del  $\mu_v(P)$  curva continua y  $\mu_l(P)$  curva a trazos. La rama del vapor muestra un pequeño gancho al valor aproximado de la densidad de la espinodal.

1.25 y las temperaturas trabajadas se encuentran publicados en el artículo Ref. [80].

## 2.5. Curva de coexistencia

Con los resultados del equilibrio líquido-vapor para las densidades, presión y potencial químico, hemos obtenido datos de la curva ortobárica (en el plano  $P^*$  vs.  $\rho^*$ ). Queremos, en principio, encontrar ahora una curva que minimice estos resultados obtenidos, y en segundo lugar, predecir la posición correcta del punto máximo (punto crítico). Para ello utilizamos el método numérico conocido como “la amoeba”, el cual es un procedimiento numérico iterativo, junto con el desarrollo de Wegner [88] el cual asumimos como correcto y que sencillamente es un ajuste no lineal a los datos calculados:

$$\rho_{l,v}^*(t) = \rho_c^* \pm \frac{1}{2} \left( B_0 t^\beta + B_1 t^{\beta+\delta_1} + C_2 t \right), \quad (2.12)$$

donde  $t$  esta definida en la Ec. 2.2.

La figura 2.9 muestra las curvas de coexistencia encontradas para los dos sistemas  $\lambda = 1.5$  y 1.25. Los resultados de las propiedades críticas  $T_c^*$  y  $\rho_c^*$  estan comparados con los trabajos de Vega y colaboradores [66] que muestran concordancia al menos para la temperatura y

unas pequeñas desviaciones en densidad, Orkoulas y Panagiotopoulos [79] que presentan muy buen acuerdo entre el procedimiento de escalamiento finito y la expresión de Wegner. Y con los resultados de Elliot y Hu [78] los cuales muestran una notable desviación para ambas variables.

Los resultados de la curva de coexistencia así como los valores obtenidos para los puntos críticos fue uno de los logros más importantes obtenidos por este trabajo, el cual fue realizado con la intención de esclarecer los resultados obtenidos por el trabajo pionero de Vega y colaboradores [66]. En este mismo trabajo se estudiaron otros alcances:  $\lambda = 1.75$  y  $2.0^8$ . La

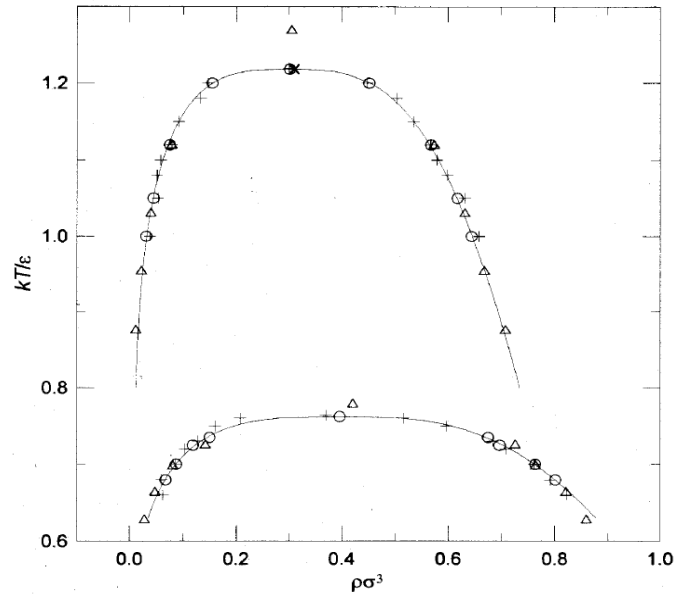


Figura 2.9: Curvas de coexistencia líquido-vapor en el plano  $\rho, T^*$  para el fluido SW con los alcances  $\lambda = 1.5$  (superior), 1.25 (inferior), los símbolos: (o) este trabajo, (+) Vega y colaboradores [66], ( $\Delta$ ) Elliot y Hu [78], los puntos críticos estimados en cada estudio están también incluidos junto con el punto crítico ( $\times$ ) de Orkoulas y Panagiotopoulos [79] para  $\lambda = 1.5$ . La línea continua es obtenida de la descripción de Wegner 2.1 a los datos de simulación

concordancia entre los resultados obtenidos por este método híbrido y otros trabajos para dichos alcances fue similar a las comparaciones de los alcances  $\lambda = 1.5$  y 1.25, esto deja claro entonces que el método híbrido representa una correcta herramienta para estudiar y caracterizar el equilibrio líquido-vapor del sistema SW

<sup>8</sup>Trabajo realizado por un compañero del laboratorio de termodinámica de la UAM-I.

## 2.6. Presiones de vapor

Finalmente exponemos otro de los resultados importantes obtenido por el método híbrido, el cual contribuyó en la comprensión de las curvas en la representación de Clausius-Clapeyron (presiones de vapor) junto con los resultados de Gil-Villegas y colaboradores [73], de Miguel [77], Elliott y Hu [78] y Orkoulas y Panagiotopoulos [79]. Este trabajo mostró que las pendientes de las curvas de las presiones de vapor presentan un cambio sistemático con el alcance  $\lambda$ .

En termodinámica, la relación de Clausius-Clapeyron es otra manera de caracterizar la transición de fase, en un diagrama presión-temperatura (P-T), la relación entre estas variables se expresa de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (2.13)$$

donde  $\delta P/\delta T$  es la pendiente de la curva de coexistencia,  $\Delta H$  es el calor latente o entalpía del cambio de fase y  $\Delta V$  es el cambio de volumen debido al cambio de fase. Como sabemos la línea que separa ambas fases es la curva de coexistencia, la relación de Clausius-Clapeyron proporciona entonces el valor de la pendiente de dicha línea. La ecuación de Clausius-Clapeyron para la transición de fase líquido-vapor puede ser utilizada en cualquiera de las dos formas siguientes:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) &= \frac{\Delta H_{vap}}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ \ln(P) &= -\frac{\Delta H_{vap}}{\mathfrak{R}T} + C, \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde en la primera ecuación  $T_1$  es una temperatura (en grados kelvin u otra unidad de temperatura absoluta) que corresponde a la presión del vapor  $P_1$ ,  $T_2$  y  $P_2$  son las correspondientes temperatura y presión en otro punto,  $\Delta H_{vap}$  es la entalpía molar de vaporización y  $R$  es la constante universal de los gases  $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Esta expresión puede ser usada para predecir la temperatura a una cierta presión, dada la temperatura de otra presión o viceversa. Alternativamente, si la temperatura y su presión correspondiente es conocida en dos puntos de la curva de coexistencia, la entalpía de vaporización puede determinarse por medio de la segunda ecuación, donde los valores asociados a un punto dado en el plano (P,T) son combinados a lo más hasta una constante de integración. Nosotros obtuvimos valores de  $T^*$  y su correspondiente presión  $P^*$  para una serie de datos a lo largo de la curva

de coexistencia, entonces la entalpía de vaporización puede ser determinada a través de la construcción de una gráfica donde se muestre el cambio de  $\ln(P^*)$  como función del inverso de la temperatura ( $1/T^*$ ). Lo primero que se encuentra es que las curvas son “rectas”

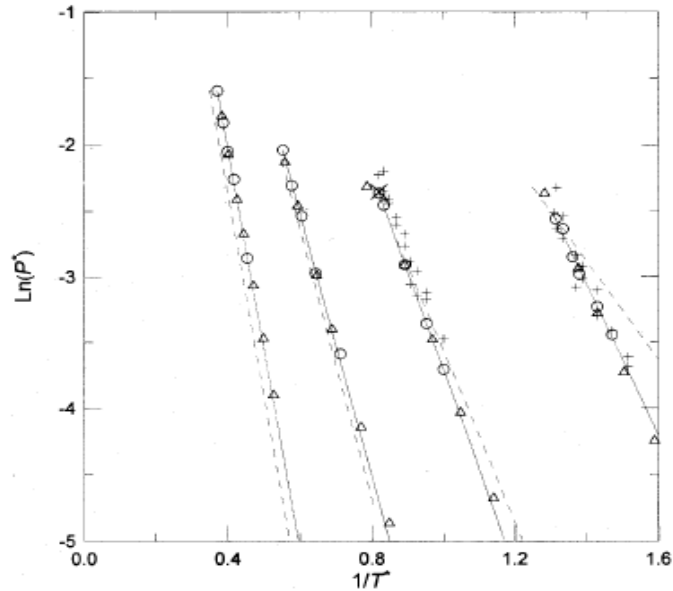


Figura 2.10: Representación de Clausius-Clapeyron ( $\ln P^*$  vs.  $1/T^*$ ) de las presiones de vapor para el fluido SW con alcances  $\lambda = 2.0, 1.75, 1.5$  y  $1.25$ . La curva continua representa un ajuste polinomial de segundo orden a los resultados de este trabajo, la curva a trazos la predicción AVDW, también se muestran los resultados de Vega y colaboradores [66] (+), Elliot y Hu [78] ( $\Delta$ ) con el punto crítico de Orkoulas y Panagiotopoulos [79] para el alcance de  $\lambda = 1.5$  ( $\times$ )

La figura 2.10 presenta dicha gráfica, donde puede observarse el cambio sistemático entre las pendientes que corresponden a los distintos alcances. Asimismo en la figura se observan las comparaciones realizadas con los trabajos que nos antecedieron.

## 2.7. Conclusiones y Resumen

- Un buen conocimiento del equilibrio líquido-vapor del fluido de pozo cuadrado es de gran importancia para probar la teoría de perturbaciones.
- La introducción del método híbrido de simulación y un simple análisis termodinámico son suficientes para obtener resultados adecuados para el equilibrio líquido-vapor.
- Se mostró un comportamiento sistemático para las propiedades del equilibrio líquido-vapor con respecto al alcance  $\lambda$ , lo cual coincidió con el comportamiento establecido por las teorías de perturbaciones.

- Una discusión a fondo sobre los resultados y conclusiones puede encontrarse en la publicación Ref. [80]



Tabla 2.1: Resumen de parámetros críticos y propiedades críticas para fluidos *SW*, obtenidos por distintos métodos: <sup>1</sup>ACM, <sup>2</sup>ACL, <sup>3</sup>Método híbrido de simulación, <sup>4</sup>(2CV: CS con segundo coeficiente virial; 3CV CS con tercer coeficiente virial), <sup>5</sup>Ley de diámetros rectilíneos y relación de escalamiento, <sup>6</sup>Gran canónico matriz de transición Monte Carlo, <sup>7</sup> Escalamiento de tamaño finito con 1364 partículas

<b>Equilibrio líquido-vapor</b>							
	Referencia	$\lambda$	$\beta$	$\Delta_1$	$T_c^*$	$\rho_c^*$	$P_c^*$
GEMC	[66]	1.25	0.28	—	0.764	0.37	0.081
		1.375	0.25	—	0.974	0.355	0.105
		1.5	0.30	—	1.219	0.299	0.108
		1.75	0.34	—	1.811	0.284	0.179
		2.0	0.53	—	2.764	0.225	0.197
EDE	[65] <sup>1</sup>	1.375	—	—	1.086	0.347	0.152
		1.5	—	—	1.329	0.289	0.144
		1.75	—	—	1.928	0.234	0.162
		2.0	—	—	2.791	0.227	0.222
	[65] <sup>2</sup>	1.375	—	—	1.096	0.365	0.171
		1.5	—	—	1.340	0.298	0.156
		1.75	—	—	1.943	0.240	0.169
		2.0	—	—	2.804	0.228	0.226
HSA <sup>3</sup>	[80]	1.25	0.325	0.5	0.762	0.3960	0.0737
		1.5	0.325	0.5	1.218	0.3016	0.0939
		1.75	0.325	0.5	1.808	0.2648	0.1276
		2.0	0.325	0.5	2.691	0.2549	0.2021
2VC <sup>4</sup>	[39]	1.5	—	—	1.3342	0.2491	0.1193
		2.0	—	—	3.1145	0.2491	0.2785
		3.0	—	—	10.302	0.2491	0.9213
3VC <sup>4</sup>	[39]	1.5	—	—	1.2532	0.2265	0.0997
		2.0	—	—	2.7236	0.2097	0.1982
		3.0	—	—	9.87	0.2311	0.7848
LRD-SR <sup>5</sup>	[78]	1.25	0.32	—	0.78	0.4202	0.095
		1.375	0.32	—	1.01	0.3438	0.10
		1.5	0.32	—	1.27	0.3055	0.11
		1.75	0.32	—	1.79	0.2674	0.12
		2.0	0.32	—	2.61	0.2674	0.17
GC-TMMC <sup>6</sup>	[133]	1.5	—	—	1.2172	0.3079	0.0931
		1.75	—	—	1.809	0.2653	0.1263
		2.0	—	—	2.68	0.251	0.1975
GCMC	[79]	1.5	—	—	1.2180	0.310	0.095
		3.0	—	—	9.87	0.257	0.84
FSS <sup>7</sup>	[77]	2.0	0.39	—	2.684	0.235	—
			1/3	—	2.666	0.238	—
			0.5	—	2.721	0.228	—

Tabla 2.2: Resumen de resultados obtenidos a través de la simulación *MC NVT*

<b>Simulación <i>NVT</i></b>											
$\lambda = 1.5$			$\lambda = 1.25$			$\lambda = 1.5$			$\lambda = 1.25$		
$T^*$	$\rho^*$	$P^*$	$T^*$	$\rho^*$	$P^*$	$T^*$	$\rho^*$	$P^*$	$T^*$	$\rho^*$	$P^*$
1.20	0.107	0.0770	0.75	0.14	0.0605	1.00	0.23	0.0196	0.70	0.0776	0.0374
	0.127	0.0819		0.16	0.0640		0.038	0.0285		0.0810	0.0385
	0.147	0.0860		0.18	0.0675		0.053	0.0344		0.0842	0.0391
	0.167	0.0857		0.20	0.0693					0.0900	0.0402
				0.22	0.0700					0.1000	0.0418
				0.24	0.0721					0.1200	0.0461
				0.26	0.0723						
	0.428	0.0691		0.52	0.0527		0.64	0.0075		0.650	-0.0763
	0.448	0.0830		0.56	0.0555		0.65	0.0462		0.725	-0.0353
	0.468	0.1029		0.62	0.0727		0.66	0.1082		0.740	0.0033
				0.63	0.0729		0.67	0.1609		0.770	0.0440
				0.64	0.0746					0.780	0.0708
										0.790	0.1166
										0.800	0.1663
1.12	0.058	0.0465	0.735	0.129	0.0560				0.68	0.0565	0.0284
	0.078	0.0561		0.136	0.0575			0.0605		0.0301	
	0.098	0.0612		0.140	0.0569			0.0650		0.0318	
				0.145	0.0580			0.0700		0.0328	
	0.547	0.0171		0.68	0.0610				0.7900	-0.0173	
	0.557	0.0270		0.69	0.0753				0.7970	0.0281	
	0.567	0.0634		0.70	0.0714				0.8000	0.0354	
	0.577	0.0666		0.64	0.0239				0.8050	0.0341	
	0.587	0.0907		0.65	0.0410				0.8200	0.0196	
				0.67	0.0485						
1.05	0.038	0.0313	0.725	0.108	0.0490						
	0.053	0.0388		0.112	0.0498						
	0.068	0.4418		0.120	0.0513						
				0.130	0.0519						
				0.114	0.0498						
	0.61	-0.006		0.660	0.0189						
	0.617	0.0373		0.680	0.0432						
	0.632	0.1023		0.700	0.0489						
	0.647	0.1844		0.720	0.0694						
				0.725	0.0834						



## Capítulo 3

# Construcción de la ecuación de estado

Es posible construir una ecuación de estado para los distintos tipos de potenciales intermoleculares, siguiendo al menos tres alternativas.

1. El método de la función de distribución radial ( $g(r)$ )
2. A través de la energía interna ( $U$ )
3. Por medio de la energía libre de Helmholtz ( $A$ )

En el presente capítulo expondremos cada uno de los métodos, así como las razones que nos llevaron a utilizar el último de ellos, para obtener la ecuación de estado optimizada para el fluido de pozo cuadrado con alcance variable.

### 3.1. El método de la $FDR$

Para obtener la ecuación de estado a partir de la serie perturbativa (1.12), debemos calcular cada uno de los coeficientes  $a_i$ ; en este trabajo obtuvimos los primeros cuatro coeficientes de la serie.

La teoría de líquidos provee una ecuación útil para calcular el primer coeficiente  $a_1$ , esta relación usa la función de distribución radial del fluido de referencia de la teoría de perturbaciones; es decir, a partir de la forma en que se distribuyen las moléculas en el fluido de esfera dura es posible calcular el término de campo promedio  $a_1$  para el fluido  $SW$ .

### 3.1.1. Término del campo promedio

Para este caso el término toma la siguiente forma:

$$a_1 = -2\pi\rho^* \int_{\sigma=1}^{\lambda\sigma=\lambda} g_0(r)r^2 dr, \quad (3.1)$$

donde  $\rho^*$  es la densidad del fluido,  $\sigma$  el diámetro de las moléculas de coraza dura, que en forma reducida toma el valor de 1;  $\lambda$  es el alcance del potencial y  $g_0(r)$  es la función de distribución radial del fluido de esferas duras. Este cálculo coincide con el resultado que se

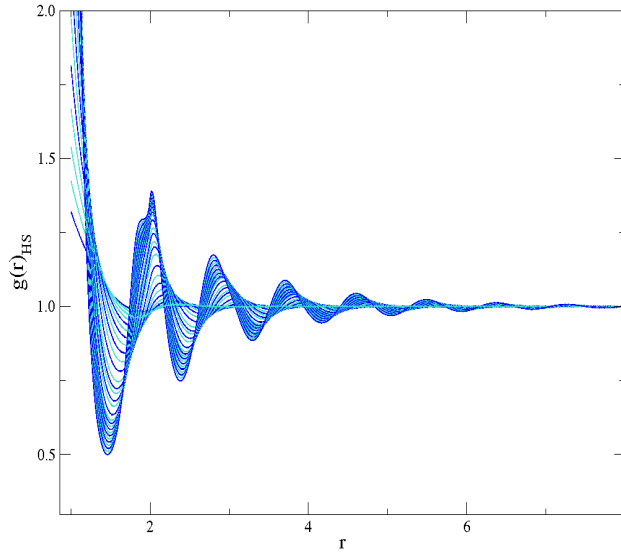


Figura 3.1: Función de distribución radial para el fluido HS, datos calculados a partir de la información de Kolafa [41] para las densidades  $\rho^* = 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.73, 0.75, 0.78, 0.8, 0.83, 0.85, 0.88, 0.9, 0.91, 0.92, 0.93, 0.94, 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 0.99, 1.0, 1.01, 1.02$

obtiene a partir de los momentos de la distribución, ecuación (B.37), donde  $a_1 = -\langle M \rangle_0 / N$ , y  $\langle M \rangle_0$  es el promedio del número de pares de partículas dentro del pozo “virtual” que se encuentran separados por una distancia  $r$  en el fluido de esferas duras.

El término  $\langle M \rangle_0 / N$  mantiene una dependencia directa con la fracción de empaque:  $\eta = \pi\rho/6$ , por lo que es posible calcular el promedio del número de pares de partículas dentro del pozo, solamente hasta el límite de máximo empaquetamiento:  $\eta_{max} = 0.7404$ .

La relación 3.1 indica que si contamos con la función de distribución radial para cualquier densidad, obtendremos resultados discretos, es decir, un dato por cada densidad y alcance:  $a_1 \{ \rho, \lambda \}$ .

Kolafa [41] proporcionó resultados de simulación para la función de correlación directa:  $h_{HS}(r) = g_{HS}(r) - 1$ . La figura 3.1 muestra la gráfica de las  $FDR$  que fueron calculadas a partir de estos datos. Las simulaciones se realizaron con un total de  $N = 13,500$  partículas, con las densidades  $0.1 \leq \rho \leq 1.02$  y un  $\Delta r = 0.001$ , que permitió generar alrededor de  $n = 7,000$  puntos para la  $FDR$ .

La integral se efectúa al interpolar la  $FDR$  desde  $r = \sigma = 1$  hasta los alcances deseados, en esta caso:  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ , con un  $\Delta\lambda = 0.1$ , es decir, un total de 20 pozos para 31 densidades; esto nos permitió obtener 620 resultados para el término de campo promedio, la figura 4.1 presenta los resultados obtenidos por este método.

Si aproximamos  $a_1$  por  $\epsilon a_1 = -a\rho^*$ , lo que correspondería a una densidad de energía uniforme, se recupera la ecuación de van der Waals, mientras que al tomar en cuenta la dependencia exacta de  $a_{HS}$ , se considera que los resultados están dentro de la teoría aumentada de van der Waals  $AVDW$ . Entonces el siguiente paso en este trabajo fue considerar la dependencia exacta del término del campo promedio como una función que depende de dos variables:  $a_1 = a_1(\rho, \lambda)$ .

### 3.1.2. Términos de fluctuaciones

Hansen y MacDonald [85] comentan que todos los coeficientes de orden superior pueden ser expresados en términos de fluctuaciones de  $M$ ; este camino es seguido por el método de la energía interna, el cual presentaremos más adelante.

Para calcular los términos de fluctuaciones, según expusimos en el capítulo 1, sección 1.6.4, es necesario el conocimiento de funciones de distribución del sistema de referencia para más de dos cuerpos. Por ejemplo, para el caso de  $a_2$  se requieren funciones de distribución  $g_{HS}^{(2)}$ ,  $g_{HS}^{(3)}$  y  $g_{HS}^{(4)}$ . Debido a que no existen expresiones exactas para estas funciones de distribución, normalmente se recurre a las aproximaciones, las de compresibilidad macroscópica y de compresibilidad local ya tratadas en el capítulo 2 son dos de las más utilizadas.

Entonces, estimar los siguientes órdenes a través de esta alternativa, en principio ya fue calculado en trabajos previos [65, 75]. Debido a los resultados expuestos, sabemos que si obtenemos expresiones más adecuadas para los términos de fluctuaciones, los resultados que se deriven para la caracterización de propiedades termodinámicas y de equilibrio entre fases

estarán mejor calculadas, por ello nuestro interés inmediato es saber cómo son los términos de orden superior de manera más precisa; desde luego, sin el uso de aproximaciones como *ACL* y *ACM*

### 3.2. A través de la energía interna $U$

La energía interna  $E$  es una propiedad termodinámica que incluye la energía cinética ( $K$ ) y la energía potencial microscópica de las moléculas. ( $\phi(r)$ )

Existe una relación matemática que conecta a las energías interna  $E$  y libre de Helmholtz ( $A$ ) del sistema como potenciales termodinámicos<sup>1</sup>. En este trabajo la energía interna de exceso es  $U = (E - E^{ideal})/(N\epsilon) = \Delta E/(N\epsilon)$ , y para su evaluación se siguió el siguiente procedimiento:

Obtuvimos resultados de simulación para la energía interna del fluido, en seguida analizamos los resultados estadísticamente, para posteriormente calcular el límite termodinámico; finalmente estimamos los coeficientes de la serie perturbativa para la energía interna y para la energía libre, dados por la ecuación (1.12).

#### 3.2.1. Resultados de simulación: $U$

Preparamos un código de simulación *MC* en el ensamble *NVT* realizado según lo expuesto en el apéndice C. El cálculo de la energía interna se obtiene de la siguiente forma:

Simulamos sistemas con distintos números de partículas, con densidades  $0.1 \leq \rho \leq 1.0$  y temperaturas  $1.18 \leq \rho \leq 100$ , obtuvimos resultados de la función de distribución radial  $g(r)$ , así como una muestra de mediciones de la energía interna,<sup>1</sup> la tabla 3.1 indica las simulaciones utilizadas. Estas simulaciones se efectuaron en dos tandas: La primera de ellas se tiró sobre un total de  $2.0 \times 10^7$  configuraciones a fin de garantizar que el sistema se encuentre en equilibrio, según lo indica el número I de la tabla 3.1.

#### 3.2.2. Análisis estadístico

Los valores de la muestra oscilan alrededor de un cierto valor promedio  $\bar{u}$  (dispersión). Del total de mediciones habrá un cierto número  $N_i$  de veces que obtuvimos la medición  $\bar{u}_i$ ,

<sup>1</sup>Ver apéndice D, sección D.1.2, ecuación (D.6)

<sup>1</sup>Durante la simulación cada determinado número de configuraciones medimos la energía interna, estos resultados son llamados resultados intermedios, el total de mediciones observadas forman parte de la muestra.

Tabla 3.1: Conjunto de Simulaciones Monte Carlo, desarrolladas en este trabajo, para el fluido de pozo cuadrado, con densidades  $\rho = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$

No	Sistema	$\lambda$	$N$	No. conf. equilibrio	No. conf. promedios	Usado para
I	SW	1.5	500, 864, 1372 2048, 2916	$2.0 \times 10^7$	$8.0 \times 10^7$	$u$ $N \rightarrow \infty$
II	SW	1.25, 1.5 1.75, 2.0, 2.5	500	$4.0 \times 10^6$	$8.4 \times 10^7$	$u$

entonces al cociente  $\nu_i = N_j/N$  se le llama la frecuencia de la medición. Cuando la función de distribución definida como  $P_j = \lim \nu_j$  resulte suave, se puede decir que el sistema alcanzó el equilibrio.

Otra manera utilizada para determinar si el sistema se encuentra en equilibrio, es observando la función de distribución radial  $g(r)$ . Cuando la función presenta una forma claramente suave, se afirma que el sistema está en el equilibrio. Una vez que el sistema alcanzó el

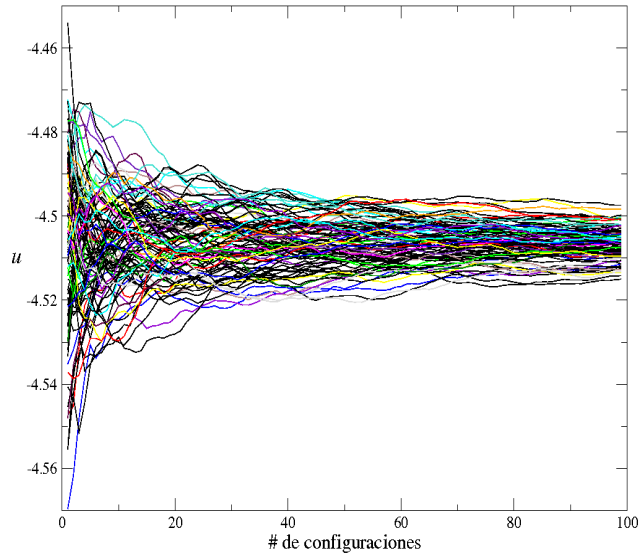


Figura 3.2: Resultados de simulación *MC* para la energía interna  $u$  del fluido *SW* del sistema:  $N$  1372 partículas,  $T^* = 1.6$  y densidad  $\rho = 0.6$ . En la figura presentamos 100 resultados de corridas distintas

equilibrio, desechamos la primera tanda y lanzamos la segunda, en ésta ejecutamos  $8 \times 10^7$  configuraciones en un total de 100 corridas distintas. En la figura 3.2 se observan los resultados de la segunda tanda, cada hebra corresponde a una corrida distinta. Tomamos el promedio de los valores de la muestra para cada corrida y obtenemos como resultado

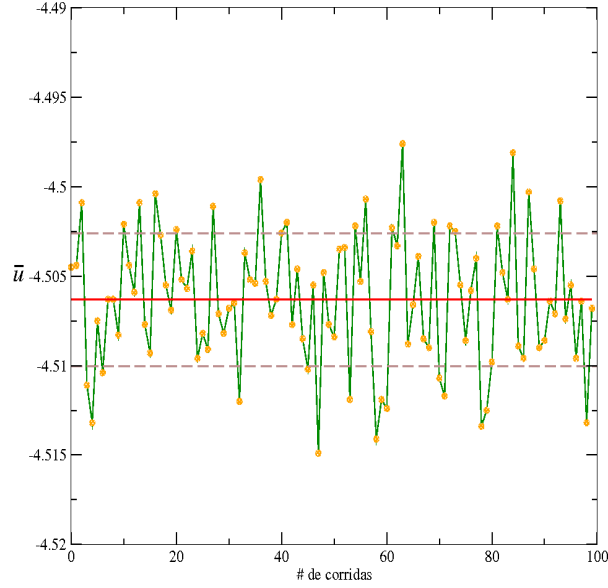


Figura 3.3: Promedios de los resultados de la simulación *MC* para el fluido *SW* con  $N$  1372 partículas,  $T^* = 1.6$  y densidad  $\rho = 0.6$ , cada punto en la gráfica representa una corrida distinta correspondiente a cada hebra en la figura 3.2, la línea continua representa  $\langle u \rangle$ , las líneas a trazos representan la incertidumbre

los valores mostrados en la figura 3.3; este valor corresponde al denominado  $\bar{u}$  para cada corrida de la tanda. En esta misma figura observamos que los distintos valores obtenidos  $\bar{u}_i$  con  $i = 1 \dots 100$  oscilan alrededor de un cierto valor promedio que denominamos  $\langle u_i \rangle$ , entonces el valor representativo de la energía interna lo obtenemos como el promedio estadístico  $\langle u_i \rangle = 1/k \sum_{i=1}^k \bar{u}_i$ , la línea continua en la figura 3.3 corresponde a dicho valor, y la incertidumbre la obtenemos como la desviación estándar:  $\sigma_x = \sqrt{\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2}$ . Las líneas a trazos en la figura 3.3 representan los valores del promedio, más o menos su incertidumbre:  $\langle u \rangle \pm \sigma_x$

### 3.2.3. Límite termodinámico

El mismo análisis estadístico fue elaborado para otros sistemas con los mismos conjuntos de densidad y temperatura, donde aumentamos solamente la población del sistema:  $N = 500, 864, 1372, 2048$  y  $29616$  partículas, según se ha indicado con el número uno romano en la tabla 3.1.

A fin de garantizar que el valor obtenido  $\langle u \rangle$  pierda la ambigüedad por el tamaño finito del sistema, los resultados fueron evaluados en el límite termodinámico correcto ( $N$

$\rightarrow \infty, \rho \rightarrow \text{Cte.}$ ). Para alcanzar esta meta seguimos dos alternativas que describimos a continuación.

### Extrapolación

Para cada densidad y temperatura elaboramos gráficas de la energía interna como función del inverso del número de partículas. La figura 3.4 muestra la gráfica para el sistema:  $T^* = 1.82, \rho = 0.5$ . Claramente se observa que el valor representativo de la energía interna

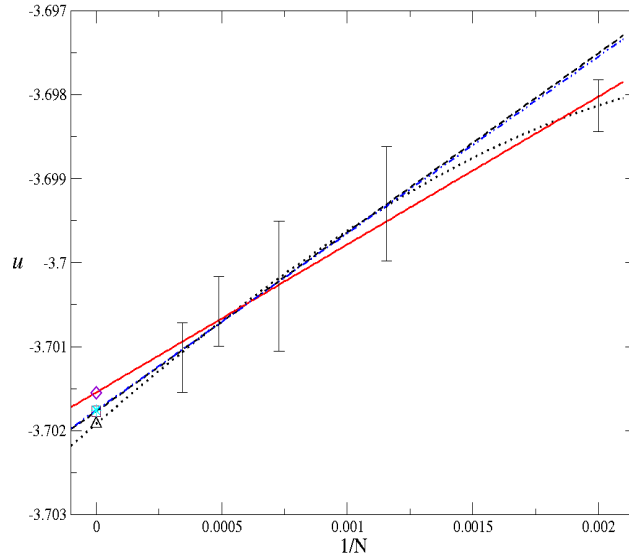


Figura 3.4: Resultados estadísticos para el fluido *SW* con alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $N = 500, 864, 1372, 2048$  y  $2916$ ,  $T^* = 1.82$  y  $\rho = 0.5$ . Obtención del límite termodinámico por extrapolación: ( $\Delta$ ) y curva punteada representan ajuste de cuarto orden a todos los puntos, ( $\square$ ) y línea a trazos representan orden lineal a los primeros cuatro datos, ( $\diamond$ ) y curva sólida son el ajuste lineal a todos los datos, ( $*$ ) y línea con dos puntos representan el ajuste lineal a los tres primeros datos.

para cada sistema es distinto, para el 90% de los casos el cambio es sistemático conforme el número de partículas aumenta.

Para obtener el valor de la energía interna en el límite termodinámico correcto, propusimos distintas funciones  $f(\Omega)$  que permitieran extrapolar cuando  $\Omega = (1/N) \rightarrow 0$ , la figura 3.4 muestra distintas funciones que fueron probadas, apelamos a la simplicidad de la naturaleza y seleccionamos funciones lineales y cuadráticas. Obtuvimos los resultados del límite al evaluar estas funciones en  $\Omega = 0$

## Cambio de ensamble

Otra manera de obtener el límite termodinámico se obtiene al corregir los resultados de la energía interna. Debido al error contenido por simular en un ensamble con número de partículas constante  $N$ ; tal error puede reducirse al cambiar el valor promedio  $\langle u \rangle$  en el ensamble  $NVT$  al ensamble  $\mu VT$ :  $NVT \rightarrow \mu VT$ .

El error en el tamaño finito del sistema para un valor promedio en el ensamble  $NVT$  es del orden  $(1/N)$  mientras que para un valor promedio en el ensamble  $\mu VT$  es del orden de  $(1/N^2)$ . La diferencia entre estos dos promedios fue calculada inicialmente por Lebowitz y colaboradores [135] y posteriormente usada por Kolafa [91]. Nosotros siguiendo a este último, utilizamos la siguiente fórmula para el cambio de ensamble:

$$\langle u \rangle_{\mu VT} - \langle u \rangle_{NVT} = \frac{\rho^{*2}}{2N} \left( \frac{\partial^2 \langle u \rangle_{NVT}}{\partial \rho^{*2}} \right) \left( Z + \frac{\partial Z}{\partial \rho^*} \right)^{-1}, \quad (3.2)$$

donde  $\langle u \rangle_{NVT}$  es el valor de la energía interna en el ensamble  $NVT$ ,  $\rho^*$  es la densidad reducida del sistema,  $Z$  es el factor de compresibilidad del sistema simulado, en este caso fue obtenido a partir de la ecuación de estado de Gil-Villegas y colaboradores [72]. Comparamos

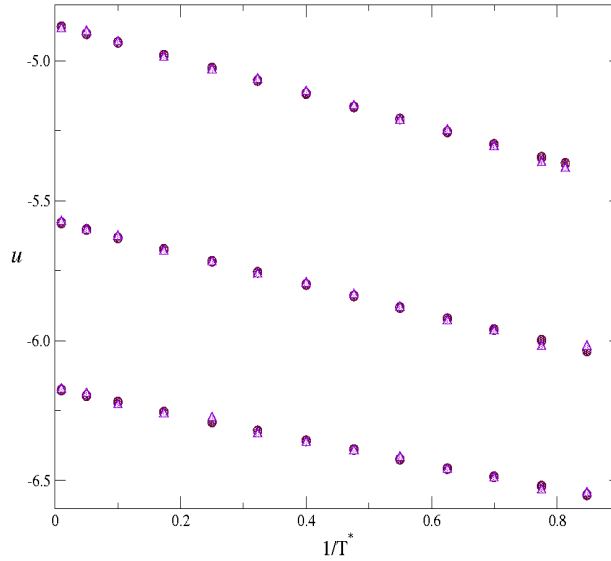


Figura 3.5: Resultados del límite termodinámico para el fluido  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $\rho = 0.7, 0.8, 0.9$ . y  $T^* = 100, 20, 10, 5.77, 4.0, 3.1, 2.5, 2.1, 1.82, 1.6, 1.43, 1.29, 1.23, 1.18$ . Símbolos ( $\circ$ ) extrapolación, ( $\Delta$ ) cambio de ensamble.

los resultados de ambos métodos sin encontrar diferencias significativas y elaboramos gráfi-



cas de la energía interna  $u = \langle u \rangle$  como función del inverso de la temperatura. La figura 3.5 muestra los sistemas:  $\rho^* = 0.7$  con temperaturas  $1.23 \leq T^* \leq 100$  y  $\rho^* = 0.8$  y  $0.9$  con temperaturas  $1.18 \leq T^* \leq 100$ . Los círculos representan el resultado del método de extrapolación para cada  $u_k$ , donde  $k$  corresponde a la temperatura en cuestión, mientras que los triángulos representan el resultado por el cambio de ensamble para las mismas  $u_k$ .

### 3.2.4. Coeficientes perturbativos

Obtener resultados para la energía interna con el límite termodinámico correcto, nos permitió avanzar en nuestro propósito de calcular los coeficientes perturbativos para el fluido de pozo cuadrado con alcance  $\lambda = 1.5$ .

Al igual que la energía libre, se sabe que la energía interna obedece también un desarrollo en serie en términos del inverso de la temperatura [20]:

$$\frac{U}{N\epsilon} = \sum_{j=1}^{\infty} j(\beta\epsilon)^{j-1} \frac{U_j}{NkT} \quad (3.3)$$

y dado que  $u_j = U_j/NkT$  y con ayuda de la ecuación (D.6) se relacionan las series dadas en (3.3) y (1.12) para encontrar que:

$$a_j = u_j(\rho^*, \lambda)/j \quad (3.4)$$

La expresión (3.4) indica que al conocer los términos de la serie para la energía interna es posible conocer los términos para la serie de la energía libre.

Debido a que el valor de  $u_j$  fue obtenido directamente de la simulación, al seguir la ecuación (3.3) comprendemos que el valor de  $u_i$  podrá ser determinado a través de la siguiente expresión:

$$u_{i+1} = \left( \frac{\partial^j u}{\partial \beta^{*j}} \right)_{\rho^*, (1/T^*)=0} \quad (3.5)$$

Esta relación nos permite ir construyendo la serie, ya que si tenemos una función cualquiera para la energía interna, la derivada de esta función respecto al inverso de la temperatura  $\beta = 1/T^*$ , nos permitirá obtener información sobre el siguiente término de la serie.

El ejemplo que presentamos en la figura 3.6 sirve para ilustrar la forma en que abordamos el problema de calcular los coeficientes de la serie, al seguir las relaciones anteriores.

### Término de campo promedio

Al graficar la energía interna como función del inverso de la temperatura, en principio se pretende extrapolar al valor cuando  $T^* \rightarrow \infty$ , este valor es el que consideramos como estimación adecuada para el término del campo promedio  $u_1$ . Desde luego la extrapolación

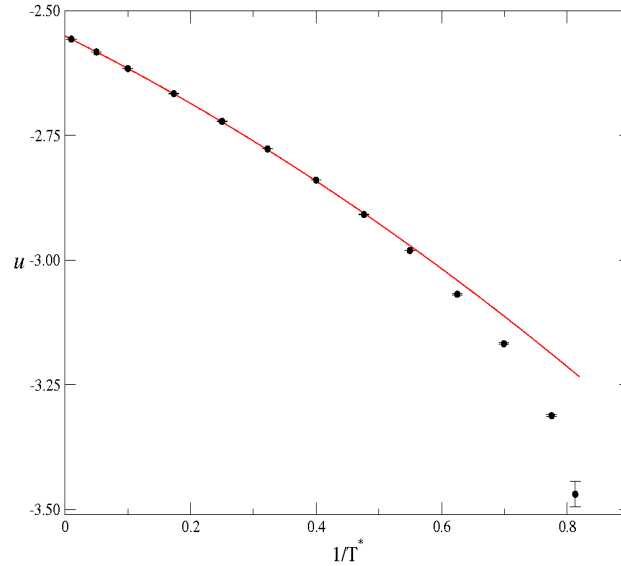


Figura 3.6: Resultados del límite termodinámico para el fluido *SW* con alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $\rho = 0.4$ ,  $T^* = 100, 20, 10, 5.77, 4.0, 3.1, 2.5, 2.1, 1.82, 1.6, 1.43, 1.29, 1.23$ , la curva es la extrapolación para estimar el valor de  $u_1$

tiene que ser a través de una función suave, que permita evaluar en  $\beta = 0$ , por lo tanto ajustamos varias funciones a los datos cuyas temperaturas están entre  $1.23 \leq T^* \leq 100$ .

Al notar que para densidades bajas  $\rho \leq 0.6$ , los distintos ajustes proporcionaban distintos resultados, observamos que para estas densidades las funciones mantienen una curvatura correcta en su forma, mientras que para densidades altas  $\rho \geq 0.7$ , el comportamiento es aproximadamente lineal. Por ello concluimos que al considerar todos los datos para el ajuste, proporcionaría de alguna manera un valor sobreestimado.

Por lo tanto despreciamos los valores correspondientes a temperaturas más bajas, en principio por estar sumamente alejados del valor que deseabamos estimar y también porque dichos valores se encuentran muy cerca de la curva de coexistencia. Al conservar los datos más calientes y realizar el ajuste, apelamos nuevamente a la simplicidad de la naturaleza, al escoger funciones lineales para extrapolar. Esta extrapolación es presentada en la figura 3.6,

donde los datos que son graficados corresponden a los obtenidos en el límite termodinámico calculado vía extrapolación.

### Término de fluctuaciones

Para calcular el término de fluctuaciones o segundo orden en la serie perturbativa, recurrimos a la ecuación 3.5, donde la derivada con respecto al inverso de la temperatura la llevamos acabo de la siguiente manera: La relación 3.3 fue dividida entre  $\beta$ , es decir:

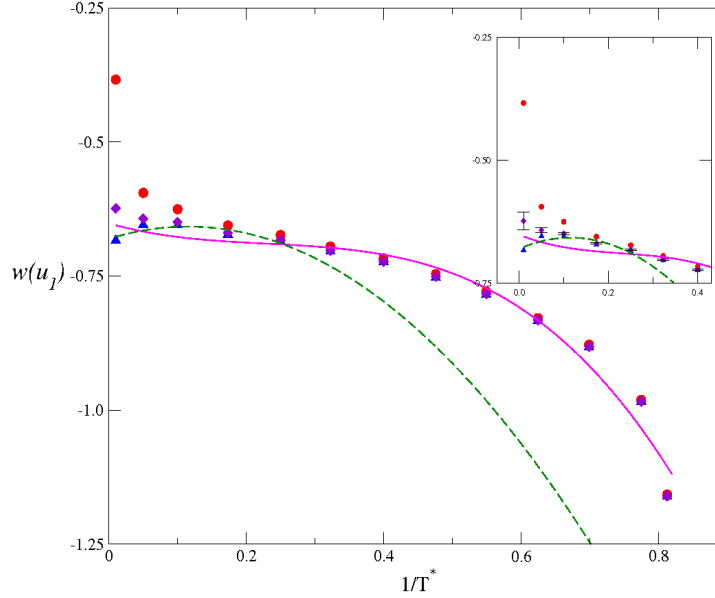


Figura 3.7: Resultados de la función  $w(u_1)$  con alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $\rho = 0.4$  y las mismas temperaturas que en Fig. 3.6. Los símbolos son: (●) valor de  $w(-2.553)$ , (◆) valor de  $w(-2.55)$  y (▲) valor de  $w(-2.5506)$ , la curva a trazos es la extrapolación de segundo orden para estimar el valor de  $w_1$  con los cinco datos más calientes de  $w(-2.55)$ , la curva sólida es la extrapolación para estimar  $w_1$  de orden tres a todos los datos  $w(-2.55)$ .

$u/\beta = u_1 + u_2\beta + u_3\beta^2 + u_4\beta^3 + \dots$ , ahora obtenemos una nueva serie a la que llamamos  $w$  y la definimos de la siguiente manera:

$$w(u_1) = \frac{u}{\beta} - u_1 = w_1\beta + w_2\beta^2 + w_3\beta^3 = \sum_{j=1}^{\infty} w_j\beta^j \quad (3.6)$$

Esta nueva serie, en realidad es la derivada respecto a  $\beta$  de la serie para  $u$ , según la relación dada en (3.5), al comparar las series (3.3) y (3.6), se desprende inmediatamente que:  $w_1 = u_2$ ,  $w_2 = u_3$ ,  $\dots$ ,  $w_j = u_{j+1}$ .

El resultado anterior sugiere la manera de calcular el término de fluctuaciones, al usar los datos obtenidos por la simulación.

Como he mostrado hasta aquí, por cada densidad existe un conjunto de aproximadamente 13 valores para la energía interna, que corresponden a cada una de las temperaturas trabajadas, estos valores los denominamos  $u_k$ . A cada valor de  $u$  le corresponde su temperatura inversa  $\beta_k$  y su incertidumbre o error estadístico  $\sigma_{u_k}$ , entonces para construir la serie  $w$ , por cada elemento de los trece resultados es necesario aplicar la siguiente fórmula:

$$w_k = \frac{u_k \pm \sigma_{u_k}}{\beta_k} - u_1 = \frac{u_k - u_1}{\beta_k} \pm \frac{\sigma_{u_k}}{\beta_k} \quad (3.7)$$

Esta fórmula se obtiene directamente de la ecuación (3.5), proporciona una manera de estimar el término de fluctuaciones, siguiendo un procedimiento similar al utilizado para estimar el valor del campo promedio, es decir, por medio de una extrapolación, no obstante, resulta importante destacar los detalles que implica la fórmula (3.7)

1. Cada  $w_k$  depende explícitamente del valor del campo promedio  $u_1$ , por lo tanto, el ajuste a la función  $w$  permitirá afinar el valor obtenido para  $u_1$ , ver Fig 3.7.
2. La forma sistemática de los datos  $u$  cuando son graficados contra el inverso de la temperatura, tiende a perderse por el efecto de multiplicar por la temperatura, ver Fig 3.7.
3. El valor de la incertidumbre se incrementa para los datos  $w$ , por el mismo efecto de multiplicar  $\sigma_{x_k}$  por la temperatura que le corresponde  $T_k^*$ , las temperaturas más calientes son más sensibles a este efecto.

Resultados obtenidos durante el calculo de este término para la densidad  $\rho = 0.4$ , pueden apreciarse en la figura 3.7, donde se muestra el ejercicio para obtener  $w_1$ , allí se muestran algunos resultados de  $w$  para distintos valores de  $u_1$ . Asimismo mostramos en la gráfica pequeña el aumento que comienzan a tener las incertidumbres.

### Tercer orden

Ahora la relación (3.6) es dividida nuevamente entre  $\beta$ , es decir:  $w/\beta = w_1 + w_2\beta + w_3\beta^2 + w_4\beta^3 + \dots$ , por lo que una nueva serie se ha obtenido, ésta la llamamos  $v$  y al igual que  $w$  se define de la siguiente forma:

$$v = \frac{w}{\beta} - w_1 = v_1\beta + v_2\beta^2 + v_3\beta^3 = \sum_{j=1}^{\infty} v_j\beta^j \quad (3.8)$$

esta nueva serie es la derivada respecto a  $\beta$  de la serie para  $w$  y la segunda derivada de la serie  $u$  según la relación dada en (3.5), al comparar las dos series (3.3) y (3.8) también se encuentra que:  $v_1 = u_3$ ,  $v_2 = u_4$ ,  $\dots$ ,  $v_j = u_j + 2$ . De manera que procediendo de modo similar que con el término de fluctuaciones, se obtiene la fórmula para encontrar los elementos  $v_k$ :

$$v_k = \frac{w_k \pm \sigma_{w_k}}{\beta_k} - w_1 = \frac{w_k - w_1}{\beta_k} \pm \frac{\sigma_{w_k}}{\beta_k} \quad (3.9)$$

Si sustituimos el valor de  $w_k$ ,  $w_1$  y  $\sigma_{w_k}$  dados por (3.7) en (3.9) se obtiene:

$$v_k = \left( \frac{u_k - u_1}{\beta_k^2} - \frac{u_2}{\beta_k} \right) \pm \frac{\sigma_{u_k}}{\beta_k^2} \quad (3.10)$$

Los detalles que involucra la fórmula son análogos al los de la fórmula para el término de

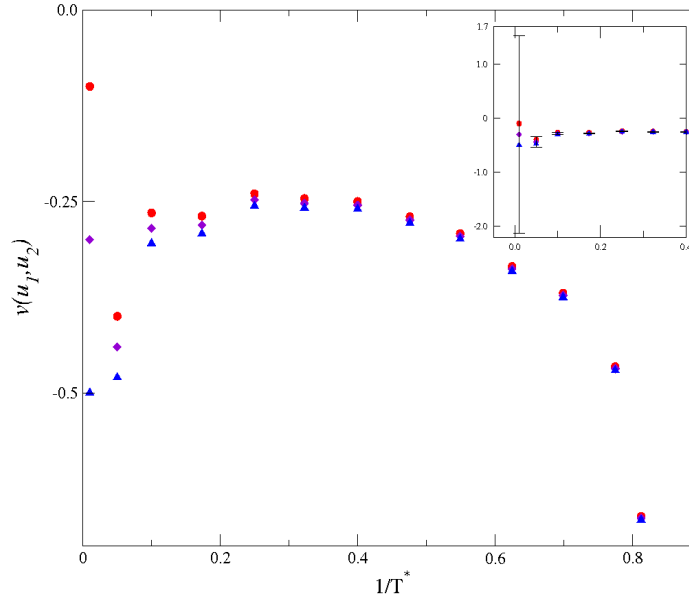


Figura 3.8: Resultados de la función  $v(u_1, u_2)$  con alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $\rho = 0.4$  y las mismas temperaturas que en Fig. 3.6. Los símbolos son: (●) valor de  $w(-2.55, -0.623)$ , (◆) valor de  $w(-2.55, -0.621)$  y (▲) valor de  $w(-2.55, -0.619)$ . En la gráfica pequeña se observa el incremento que ha tenido la incertidumbre para la temperatura más caliente

fluctuaciones:

1. Cada  $v_k$  depende explícitamente del valor del campo promedio  $u_1$  y del término de fluctuaciones, por lo que ahora el ajuste a la función  $v$  permitirá afinar ambos valores  $u_1$  y  $u_2$ .
2. La forma sistemática que pudieran mostrar en un inicio los datos  $u$  al ser graficados contra  $\beta$ , se ha deformado por efecto de multiplicar por el cuadrado de la temperatura

a cada valor de  $u_k$  y al término de campo promedio y de forma lineal al término de fluctuaciones, ver Ec. 3.10

3. El valor de la incertidumbre se incrementa aún más para los datos  $v$ , debido a la multiplicación de  $\sigma_{w_k}$  por la temperatura que le corresponde  $T_k^*$ , ver Ec. 3.10 y ver Ec. 3.8

Resultados obtenidos durante el calculo de este término, son apreciados en la 3.8, donde se muestra lo complicado del ejercicio para obtener  $v_1$  a la densidad  $\rho = 0.4$ .

Concluimos que es casi imposible continuar con los siguientes términos de la serie, por dos razones:

1. El arreglo sistemático mostrado al inicio para los valores de la energía interna  $u$ , se desordena totalmente cuando intentamos ajustar los valores de su segunda derivada respecto  $\beta$ , es decir, los resultados para  $v$
2. La incertidumbre estimada para este nuevo conjunto de datos  $v$ , resulta tan grande que ha perdido significado físico. El ejercicio inmediato para tratar de obtener el cuarto término de la serie, proporciona incertidumbres tan grandes que cualquier curva que se proponga estaría dentro de este error estadístico.

### 3.3. Por medio de la energía libre $A$

La energía libre de Helmholtz es el nombre que recibe el potencial termodinámico que relaciona las variables: energía interna ( $U$ ), entropía ( $S$ ) y temperatura ( $T$ ), mediante la expresión:  $A = U - TS$ , donde la letra  $A$  proviene del alemán *Arbeit* que significa trabajo. Es una variable extensiva del sistema, al ser una función termodinámica de estado, no depende del proceso sufrido por el sistema, solamente de los estados inicial y final del mismo.

La energía libre  $A$  es obtenida a través de la teoría de perturbaciones, ecuación (1.12) y es de particular interés en la construcción de ecuaciones de estado, toda vez que a partir de ella es posible describir todas las propiedades termodinámicas del sistema. Nuestra meta es obtener a partir de simulaciones moleculares, el mayor número de coeficientes de la serie.

Para alcanzar este fin, simulamos un fluido  $HS$ , con número de partículas constante  $N$  y volumen fijo  $V$ , tal como originalmente fue propuesto por Alder y colaboradores [19].

En la simulación propusimos distintos tamaños de “pozos virtuales” para estimar las fórmulas que representan cada uno de los primeros ocho coeficientes de la serie perturbativa<sup>3</sup>.

### 3.3.1. Resultados de simulación: A

Inicialmente preparamos el código de simulación *MC* para el fluido de *HS*, el cual fue elaborado según lo expuesto en el apéndice C, el caso particular del fluido de *HS* se expone en la sección C.

En el código de simulación escribimos las funciones que representan los coeficientes de la serie perturbativa ecuación (B.37):

$$\begin{aligned}
 a_1 &= -\langle M \rangle / N, \\
 a_2 &= -(\langle M \rangle^2 - \langle M^2 \rangle) / 2N, \\
 a_3 &= -(M - \langle M \rangle^3) / 6N \\
 a_4 &= -((M - \langle M \rangle)^4 - 3\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle^2) / 24N
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

donde  $M$  es el número de pares de moléculas que se encuentran dentro del “pozo virtual”, el término  $\langle M \rangle$  es conocido como el primer momento de la perturbación, promediado sobre la función de distribución del sistema de esferas duras,  $N$  es el número total de partículas dentro de la simulación.

Programamos los primeros ocho coeficientes de la serie, revisamos resultados para los primeros seis, y encontramos resultados consistentes para los primeros cuatro, que fueron utilizados en la construcción de la ecuación de estado.

La tabla 3.2 muestra el resumen de simulaciones que llevamos a cabo para el sistema de esferas duras. Los números romanos *I* – *II* fueron usados para el análisis estadístico y entendimiento del problema, los números *III* – *IV* se utilizaron en la producción final de resultados.

### 3.3.2. Análisis estadístico A

Para reducir los errores debidos al efecto del tamaño finito del sistema, usualmente se preparan simulaciones con grandes números de partículas. Al simular para los números de partículas expuestos en el número  $I$  según la tabla (3.2), observamos que el error estadístico en los coeficientes  $a_i$  aumenta conforme  $N$  crece, para  $i \geq 2$ . Como consecuencia de ello,

---

<sup>3</sup>Ver apéndice B, ecuación (B.37)

Tabla 3.2: Conjunto de simulaciones Monte Carlo elaborados en este trabajo para el fluido de esfera dura

No	Sistema	$\lambda$	$N$	No. conf. equilibrio	No. conf. promedios	Usado for
I	HS	1.5	108, 256, 500, 864, 1372	$1.0 \times 10^6$	$5.0 \times 10^6$	$\delta a_1, \delta a_2, \delta a_3$
II	HS	1.5	108, 256, 500, 864, 1372, 2048	$5.1 \times 10^6$	$2.5 \times 10^8$	$f(M), \delta a_1, \delta a_2, \delta a_3$
III	HS	1.1 - 3.0	150, 400, 700 1500, 3000	$6.0 \times 10^6$	$5.1 \times 10^7$	$N \rightarrow \infty$
IV	HS	1.1 - 3.0	150 3000	$5.0 \times 10^7$ $1.8 \times 10^7$	$2.5 \times 10^8$ $7.3 \times 10^8$	averaging $\langle M \rangle$

fue necesario escoger el número óptimo de partículas a simular, esto nos llevó a analizar la dependencia estadística de los resultados de simulación  $MC$ , con el tamaño del sistema.

Una rápida estimación del efecto anterior es realizada al considerar los promedios de la relación 3.11, la cantidad  $Na_i$  está dada como una suma de términos con factores del tipo  $\langle M^n \rangle^l$  y términos del orden  $M^i$ . Es posible observar por ejemplo que:  $2Na_2 = \langle M^2 \rangle -$

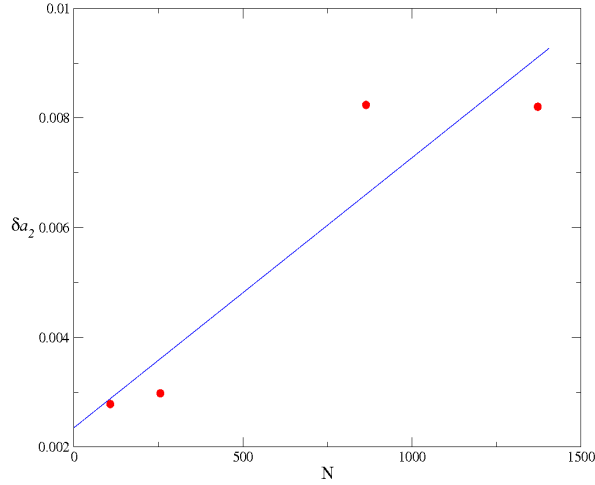


Figura 3.9: Error estadístico para el término  $a_2$  como función de  $N$  para el pozo virtual con alcance  $\lambda = 1.5$ ,  $\rho = 0.7$  y temperatura  $T^* = 5.77$ . Los símbolos representan los valores para  $N = 108, 256, 864$  y  $1372$  partículas, la curva muestra la tendencia de la incertidumbre al aumentar el tamaño del sistema.

$\langle M \rangle^2$ ; ahora bien, el error estadístico  $\delta \bar{M}$ , al calcular  $\langle M \rangle$  sobre un sistema con número de partículas  $N$  constante y un alcance  $\lambda$  dado, es proporcional a  $N$ , entonces el error  $\delta a_i$  para  $a_i$ , es proporcional a  $N^{i-1}$ . La estimación anterior se corroboró para un “pozo virtual” de



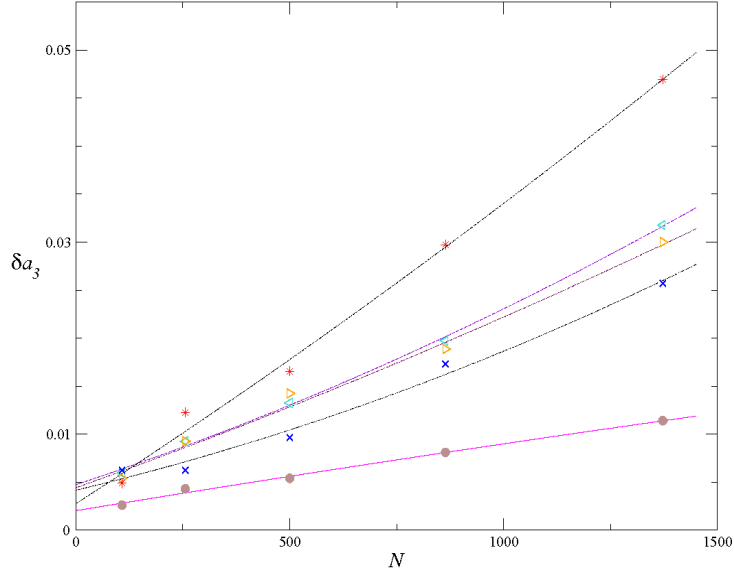


Figura 3.10: Error estadístico para el término  $a_3$  como función de  $N$  para el pozo virtual con alcance  $\lambda = 1.5$ , densidades  $\rho = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$  (de abajo hacia arriba) y temperatura  $T^* = 5.77$ . Los símbolos representan los valores para  $N = 108, 256, 500, 864$  y  $1372$  partículas, las curvas muestran la tendencia de la incertidumbre al aumentar el tamaño del sistema para todas las densidades.

alcance  $\lambda = 1.5$ , y se efectuó de dos formas diferentes:

1. A través del cálculo directo de  $\delta a_i$  para  $i = 1, 2, 3, 4$ , la desviación estándar de los resultados de simulación es distinta para distintos valores de  $N$ .
2. Directamente de la frecuencia de los pares de partículas interactuantes dentro del “pozo virtual”  $f(M)$ .

La dependencia del error con respecto al tamaño del sistema para el término de campo promedio es aproximadamente constante: ( $\delta a_1 \approx 0.0005$ ). La figura 3.9 ilustra el caso de la densidad  $\rho = 0.7$  y muestra que el comportamiento de la incertidumbre en relación al tamaño del sistema para el término de fluctuaciones  $\delta a_2$  es aproximadamente lineal. En la figura 3.10 presentamos los errores para el término de fluctuaciones  $\delta a_3$ , donde se aprecia que los errores para el tercer término mantienen una curvatura que sugiere la dependencia cuadrática  $N^2$ , de donde se confirma que el error en  $\delta a_i$  es proporcional a  $N^{i-1}$ .

Obtuvimos las frecuencia de los pares de partículas interactuantes para los sistemas referidos en el número II de la tabla (3.2). La figura 3.11 muestra las desviaciones de los pares interactuantes  $f(M)$ , función que suavizamos al graficar:  $\bar{f}(M)$  contra  $M/\sqrt{N}$  para

$N = 108$  y  $1372$ . La curva para  $N = 1372$  muestra una grande dispersión de puntos a lo largo de la tendencia principal, es decir, existe mayor dispersión en  $\bar{f}(M)$  que en  $f(M)$  aun para  $N = 108$ ; esto fue confirmado también por cálculos directos de los errores  $\delta a_1$ ,  $\delta a_2$  y  $\delta a_3$  al hacer un análisis por bloques de  $2.55 \times 10^5$  observaciones. Los resultados que mostramos en la figura 3.9 confirman, que  $\delta a_2$  crece con  $N$ , mientras que  $\delta a_3$  mantiene una curvatura que puede ser representada por una función cuadrática:  $\delta a_3 = \mathcal{O}(N^2)$ . En resumen, este análisis nos indicó que  $a_1$  debiera ser calculada con un sistema grande de partículas ( $N \approx 3000$ ) a fin de reducir el error estadístico  $\delta a_1$ , sin embargo  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$  aunque pueden ser calculadas con sistemas grandes, resultará más adecuado un sistema pequeño ( $N \approx 150$ ).

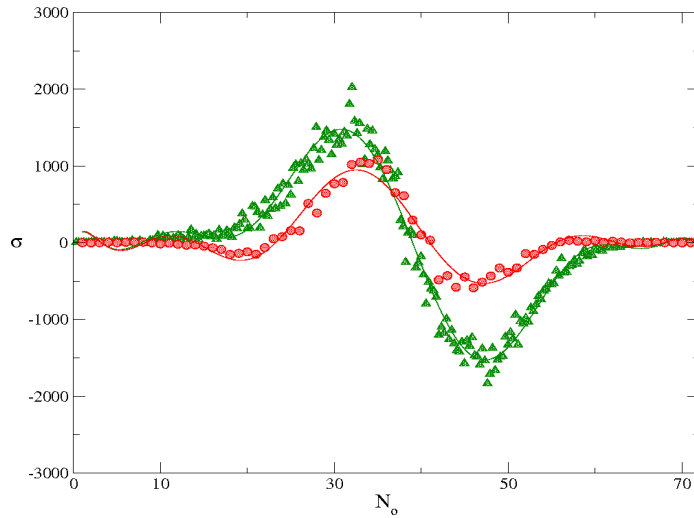


Figura 3.11: Dispersión de los valores instantáneos  $\langle M \rangle / N$ , los símbolos: (●) resultados para  $N = 108$ , (▲) para  $N = 1372$ , las curvas solo son un ayuda visual

### 3.3.3. Límite termodinámico

De acuerdo al análisis y conclusión anterior, decidimos simular un sistema de  $N = 3000$  partículas, para obtener resultados para  $a_1$  y simular un sistema de  $N = 150$  partículas para los demás términos:  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ . En seguida aproximamos el límite termodinámico, el cual lo estimamos siguiendo dos rutas distintas:

1. Al obtener directamente por simulación las distintas  $a_i$ , para varios sistemas  $N$ , y extrapolar para cuando  $(1/N) \rightarrow 0$ , estas simulaciones se realizaron como lo indica el número II y III de la tabla (3.2).

- Al corregir los resultados de las simulaciones debido al error introducido por simular en un ensamble con número de partículas fijo, el cual se corrige al cambiar los promedios del ensamble, en este caso  $NV \rightarrow \mu V$ , del mismo modo realizado en el análisis de la energía interna ecuación (3.2). En este caso  $Z$  es tomada de la ecuación de estado para el sistema de esferas duras propuesta por Carnahan-Starling [58]. En esta estimación utilizamos los resultados del apartado III de la tabla (3.2).

Cada término es una función que depende de dos variables  $\rho^*$  y  $\lambda$ . La figura 3.12 muestra la gráfica elaborada para la obtención del límite termodinámico para el término  $a_1$ . Aquí se muestran las dos formas utilizadas para evaluarlo. Los sistemas mostrados corresponden a los pozos cuadrados de alcance:  $\lambda = 1.2$  y  $1.7$ , con densidades  $\rho^* = 0.3$  y  $0.5$  respectivamente. En la gráfica se muestran las barras del error estadístico. Observamos que al incrementar el tamaño del sistema existen diferencias dentro de un pequeño rango, también se puede ver que  $a_1$  varía sistemáticamente con el tamaño del sistema, y que el cambio de ensamble corrige valores independientes de  $N$ . Asimismo se ve que los valores corregidos para ( $N \neq 3000$ ) coinciden dentro de las barras de error con los valores para ( $N = 3000$ ). La variación total en la corrección del ensamble al pasar de  $N = 108$  a  $N = 3000$  es de alrededor de  $0.002$  para los casos mostrados y similar para todos los sistemas analizados. Aplicamos entonces

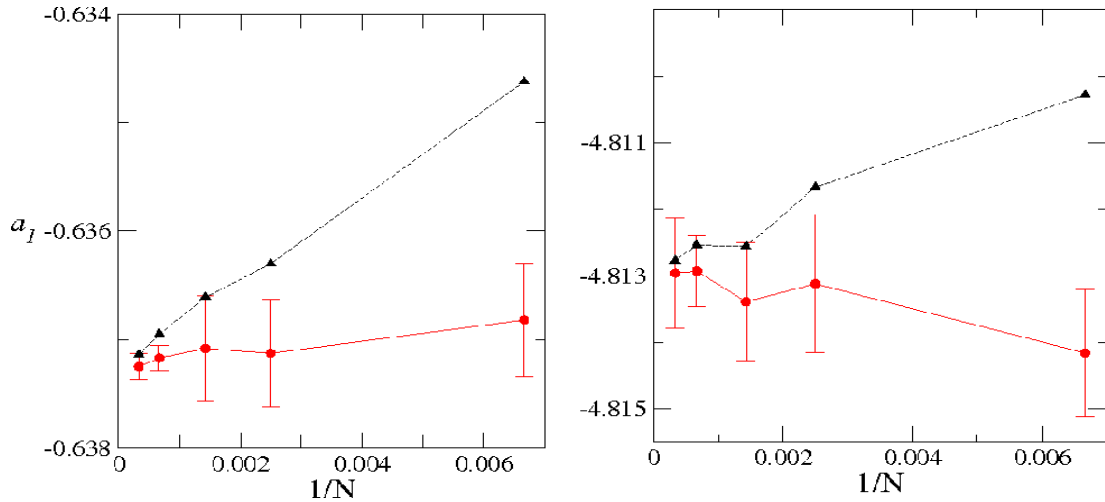


Figura 3.12: Dependencia del término de campo promedio  $a_1$  con relación al inverso del número de partículas  $1/N$  para dos sistemas: a)  $\lambda = 1.2$ ,  $\rho^* = 0.3$  y b)  $\lambda = 1.7$ ,  $\rho^* = 0.5$ . Las simulaciones fueron desarrolladas para  $N = 150, 400, 700, 1500$  y  $3000$  partículas. Los símbolos: ( $\blacktriangle$ , línea a trazos) resultados de simulación directa, ( $\bullet$ , línea sólida) valores corregidos por el cambio de ensamble. Las barras de error son únicamente mostradas para los resultados corregidos por el cambio de ensamble de  $N$ -constante, pero éstas afectan también los resultados de simulación directa.

el cambio de ensamble a sistemas de  $N = 3000$  partículas, desde luego es posible aplicarlo a sistemas más grandes, no obstante, el cambio de ensamble proporcionaría valores dentro de las barras de error. El comportamiento de los términos superiores  $a_{i=2,3,4}$  con  $N$  es muy

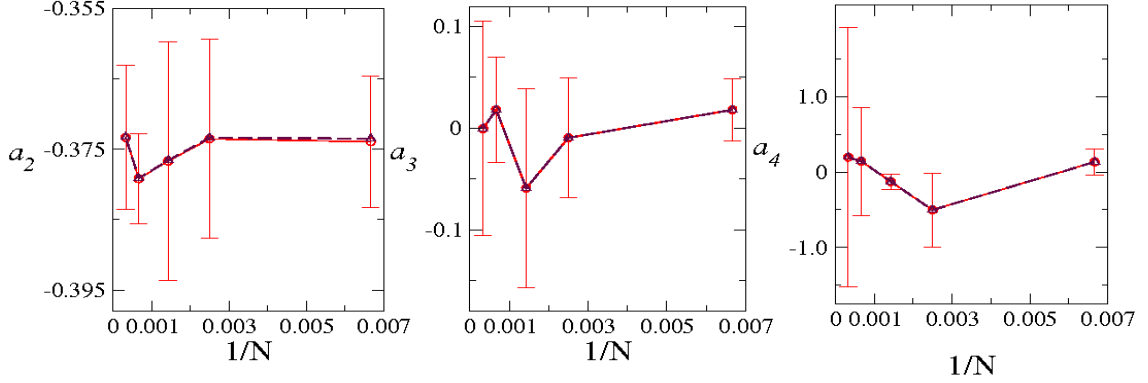


Figura 3.13: Dependencia de los términos de orden superior, de izquierda a derecha:  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$  con respecto al inverso del número de partículas  $1/N$  para un  $SW$  con  $\lambda = 1.7$  a varias densidades: de izquierda a derecha  $\rho^* = 0.8, 0.3$  y  $0.4$ . En ésta escala de la gráfica los datos de simulación directa son indistinguibles de los datos corregidos por el cambio de ensamble. Las barras indican el error estadístico estimado. Las oscilaciones son debido a las condiciones periódicas de frontera y están dentro del error estadístico, el cual es más grande.

diferente al mostrado para  $a_1$ . La figura 3.13 muestra el caso típico para el alcance  $\lambda = 1.7$ , y densidades  $\rho = 0.8, 0.3, 0.4$ , para  $a_2, a_3$  y  $a_4$  respectivamente. Se observa que el efecto del cambio de ensamble es muy pequeño comparado con el error estadístico. El cambio de ensamble toma importancia cuando los datos obtenidos en una simulación con  $N$  constante, mantiene un error estadístico muy pequeño. Debido a que el error estadístico es grande y el cambio pequeño, ninguno de los dos métodos considerados resulta adecuado para estimar el límite  $N \rightarrow \infty$ . Entonces para estos términos consideremos tomar los resultados para  $N = 150$ , debido a que el error estadístico es más pequeño y corregir por medio de la ecuación (3.2). Tenemos datos corregidos para los 4 primeros términos de la serie de perturbaciones, calculados para 20 alcances y 10 isócoras, lo que proporciona un total de 800 datos calculados por nosotros (simulaciones y análisis). Asimismo adicionamos los datos generados con la información de Kolafa (ver sección 3.1.1) para el término del campo promedio a densidades altas:  $0.91 \leq \rho^* \leq 1.03$ , 12 densidades para 20 alcances, proporcionan 240 datos más. Entonces contamos con un gran total de 1040 datos que servirán para proponer una forma funcional para cada coeficiente en términos de su dependencia con la densidad y con el

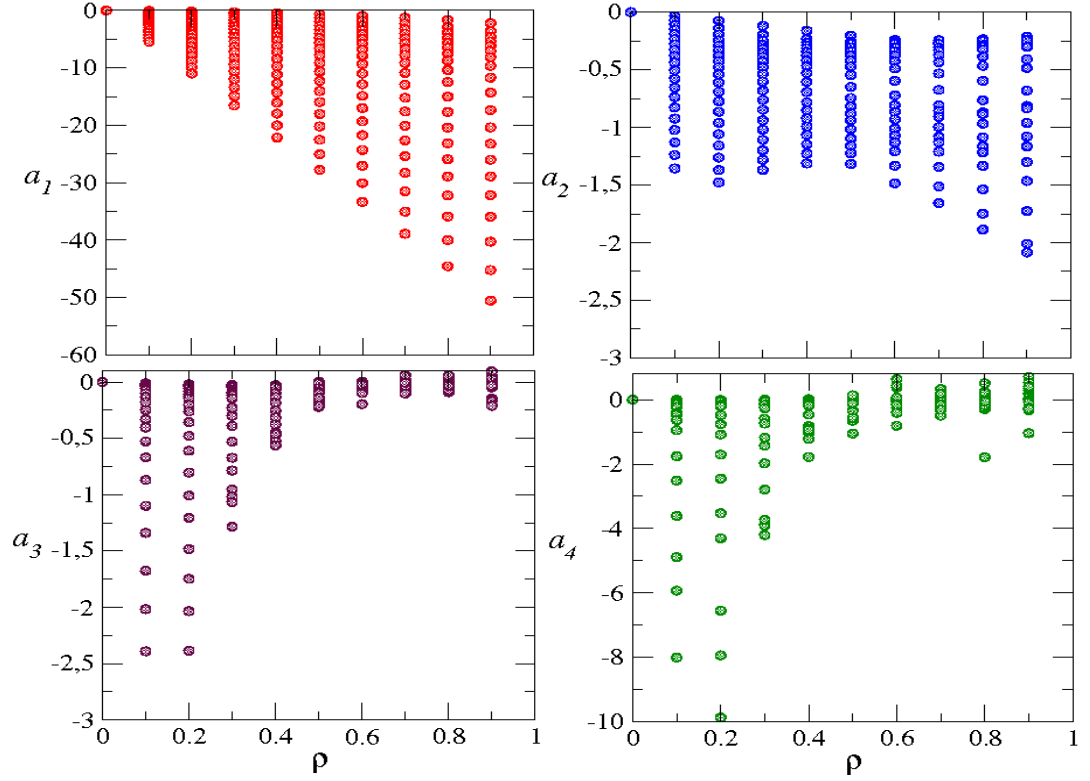


Figura 3.14: Resultados finales incluyendo el análisis del límite termodinámico para los cuatro coeficientes de la serie

alcance  $a_i = a_i(\rho, \lambda)$ .

### 3.4. Resumen

1. De las tres formas de obtener los coeficientes perturbativos utilizamos: 1) El método de la  $g_{HS}(r)$ , para calcular  $a_1$  con los datos de Kolafa para altas densidades principalmente. 2) Para el caso de  $\lambda = 1.5$ , usamos el método de la energía interna para tener una buena estimación para  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ . 3) A través del método de la energía libre se obtuvieron resultados para los coeficientes  $a_i$  con  $i = 1, 2, 3, 4$ , para alcances:  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ , en intervalos de  $\delta\lambda = 0.1$ .
2. Los análisis estadísticos indicaron la mejor forma de estimar numéricamente los coeficientes, los resultados pierden ambigüedad por los efectos del tamaño finito del sistema, al considerar el límite termodinámico correcto.

3. Las figuras 3.14, muestran los resultados obtenidos para los primeros cuatro coeficientes de la serie perturbativa, en ellas se muestra la diferente estructura para los primeros tres coeficientes, así como la similitud entre el tercero y cuarto coeficientes. También se observa que para alcances grandes:  $2.0 < \lambda$ , el coeficiente  $a_3$  resulta menor que el cuarto coeficiente  $a_3 < a_4$ , lo que sugiere una divergencia en la serie perturbativa.
4. Existe un aparente comportamiento oscilatorio en los coeficientes  $a_i$ , (ver figuras 3.12 y 3.13) el cual es debido parcialmente al efecto de las condiciones periódicas de la frontera implementadas en la simulación. En la figura 3.12 es posible apreciar que el error en  $a_1$  crece con  $\lambda$  y con  $\rho$ . Para términos de orden superior, figura 3.13, debido a lo complejo de los términos perturbativos no es práctico encontrar una corrección para este tipo de error, no obstante se ha exhibido el error y está considerado en los resultados finales.
5. Contamos con un total 1040 datos que servirán para obtener la dependencia de cada coeficiente con la densidad  $\rho$  y con el alcance  $\lambda$

## Capítulo 4

# Armado de la ecuación de estado para un fluido de alcance variable

En el capítulo anterior presentamos las posibles alternativas para obtener resultados numéricos para los coeficientes perturbativos. Asimismo comentamos sobre los análisis de carácter estadístico efectuados para la obtención del límite termodinámico.

En el presente capítulo mostraremos las distintas propuestas que tenemos para establecer las relaciones funcionales de las distintas  $a_i$  con las variables  $\rho$  y  $\lambda$ , para finalmente juntar todas las contribuciones y armar la ecuación que permitirá calcular las propiedades termodinámicas del fluido de pozo cuadrado.

### 4.1. Contribuciones viriales

Existen algunos límites que debemos tener presentes al proponer una función que ajuste los datos que poseemos. El primer límite al que fijamos nuestra atención es el de densidades bajas; todos los fluidos son bien representados por la serie virial (1.3) en dicho límite. A fin de que nuestra propuesta tienda al límite correcto, obtuvimos las contribuciones del segundo y tercer coeficiente viriales para cada uno de los coeficientes de la serie perturbativa<sup>1</sup>

Para el caso del fluido  $SW$ , la contribución del segundo coeficiente virial para el término de campo promedio es:  $\alpha_{i,2}(\lambda)$ :

$$\alpha_{i,2}(\lambda) = -\frac{2\pi}{3 \times i!}(\lambda^3 - 1) \quad (4.1)$$

donde el índice  $i$  indica el orden del coeficiente perturbativo, es decir  $i = 1, 2, 3, 4$ .

---

<sup>1</sup>ver apéndice A, sección A.1 y sección A.2

Las contribuciones para el tercer coeficiente fueron obtenidas siguiendo a Kihara [33], donde se establecen resultados para alcances menores que dos  $\lambda < 2.0$ :

$$\begin{aligned}
\alpha_{13} &= -(\pi/6)^2 P_1(\lambda), \\
\alpha_{23} &= -(\pi/6)^2 \left( \frac{P_1(\lambda)}{2} - P_2(\lambda) \right), \\
\alpha_{33} &= -(\pi/6)^2 \left( \frac{P_1(\lambda)}{6} - P_2(\lambda) + P_3(\lambda) \right), \\
\alpha_{43} &= -(\pi/6)^2 \left( \frac{P_1(\lambda)}{24} - \frac{7P_2(\lambda)}{12} + \frac{3P_3(\lambda)}{2} \right),
\end{aligned} \tag{4.2}$$

y para alcances mayores que dos  $\lambda \geq 2.0$ :

$$\begin{aligned}
\alpha_{13} &= -(\pi/6)^2 17, \\
\alpha_{23} &= -(\pi/6)^2 \left( \frac{17}{2} - P_4(\lambda) \right), \\
\alpha_{33} &= -(\pi/6)^2 \left( \frac{17}{6} - P_4(\lambda) + P_5(\lambda) \right), \\
\alpha_{43} &= -(\pi/6)^2 \left( \frac{17}{24} - \frac{7P_4(\lambda)}{12} + \frac{3P_5(\lambda)}{2} \right).
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Los polinomios  $P_i(\lambda)$  están dados en el apéndice A, ecuación A.25.

## 4.2. El término del campo promedio

Nuestra meta es proponer una relación funcional que describa cualitativa y cuantitativamente los datos obtenidos a través de las simulaciones y los análisis estadísticos.

El término de campo promedio es de importancia por dos razones: 1) la mayor parte de la información del fluido está contenida en este término, 2) la forma funcional con  $\rho$  mantiene una estructura sencilla en comparación con los otros términos.

La figura 4.1 muestra el término de campo promedio como función de la densidad  $\rho$  para los 20 alcances que se calcularon. Primero propondremos para  $a_1$  una forma funcional con la densidad  $\rho$ , después ajustaremos los coeficientes que resulten a una función con el alcance.

En primer lugar presentamos el trabajo que realizamos inspirados en la propuesta de Lira y del Río cuando obtuvieron la ecuación de estado para alcances cortos  $SR^2$

---

<sup>2</sup>Del inglés Short Ranges



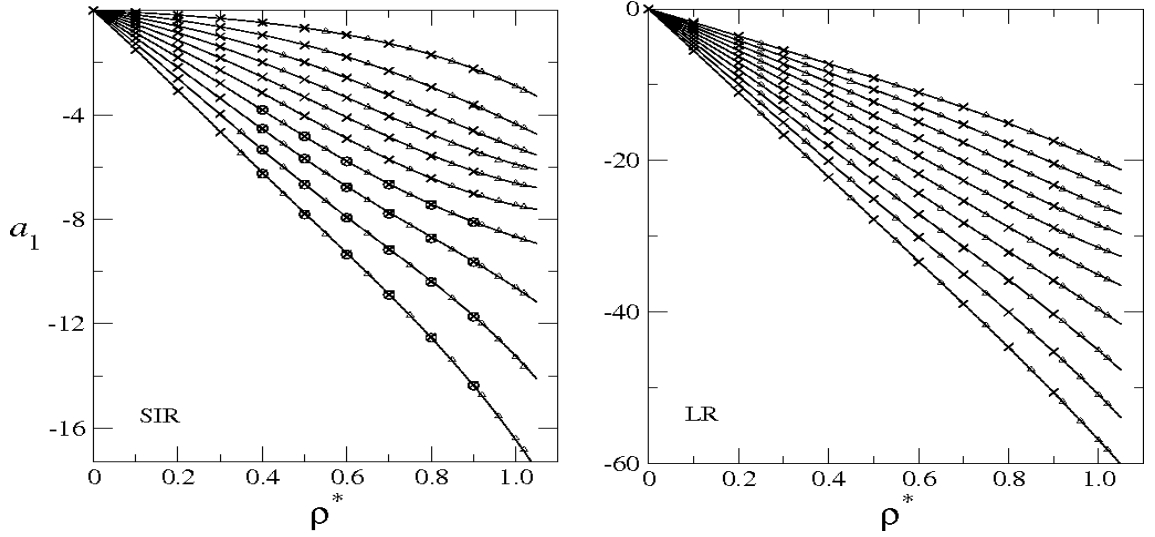


Figura 4.1: término del campo promedio  $a_1$  Con límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$ . Las curvas están dadas por la Ec. 4.9. a) Sistemas con  $1.1 \leq \lambda \leq 2$ . b) sistemas con  $2.1 \leq \lambda \leq 3$ . Símbolos: ( $\times$ ) resultados de este trabajo; ( $\circ$ ) resultados MC por Largo y Solana [49]; ( $\triangle$ ) resultados obtenidos por integración de  $g_{HS}(r)$  calculada por Kolafa [41]. Las barras de error no se muestran a esta escala.

#### 4.2.1. Según aproximación de corto alcance

Del Río y Lira en su segundo trabajo sobre las propiedades del fluido de pozo cuadrado, dedicado al término del campo promedio, establecen que el término  $a_1$  se puede escribir con tres términos: 1) La aproximación de van der Waals, 2) Un término independiente del alcance  $\lambda$  que se escribe en función de la compresibilidad isotrópica del fluido  $HS$ :  $K_{HS} = kT(\partial\rho/\partial P_{HS})$  y 3) Un término que involucra una función bivariable que depende de la fracción de empaque y el alcance  $b = b(\eta, \lambda)$ , la cual escriben de la siguiente forma:

$$b(\eta, \lambda) = a_1(\eta, \lambda)/12\eta + \eta\lambda^3/3\eta - (1 - K_{HS})/24\eta \quad (4.4)$$

En esta aproximación, si  $\lambda \gg 1$ , el término dominante es el primero, es decir, esta expresión mantiene un buen límite de VDW. En este trabajo demostraron que el término  $b(\eta, \lambda)$  al ser proporcional a  $h(x, \eta)$  oscila alrededor de cero con una amplitud que decae exponencialmente con  $\lambda$ , por lo que propusieron que  $b(\eta, \lambda)$  tiene la forma siguiente:

$$b(\eta, \lambda) = B \frac{e^{-\nu\lambda}}{c + \lambda^n} \cos(\omega\lambda + \phi), \quad (4.5)$$

donde  $\nu = \nu(\eta)$ ,  $\omega = \omega(\nu, n, \lambda)$  y  $\tan(\omega + \phi)$  son función que dependen de  $\nu, \omega, n, \lambda$

## Nuestra propuesta

Nuestra meta inmediata era estimar más adecuadamente la forma de la función  $b(\eta, \lambda)$ . Al contar con datos propios de simulación para el término de campo promedio  $a_1$ , obtuvimos de la ecuación (4.4) los valores de  $b(\eta, \lambda)$  para todos los alcances. La figura 4.2 ilustra el caso de  $\rho = 0.5$ . Como es posible observar existe una oscilación alrededor del cero, las oscilaciones decaen y para alcances muy grandes el valor de  $b(\eta, \lambda)$  será aproximadamente cero.

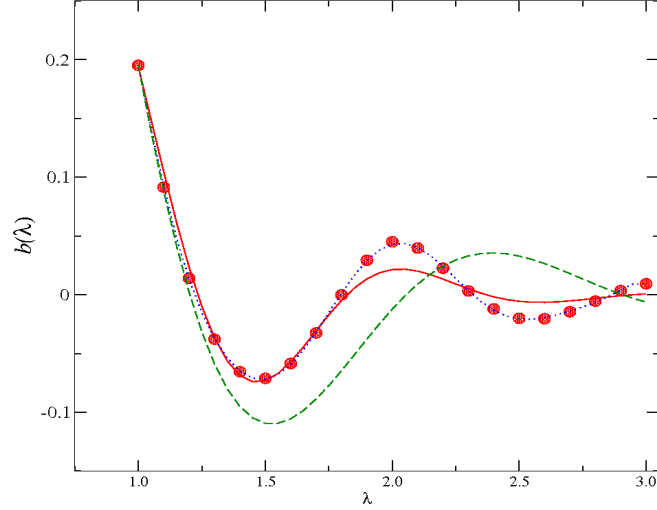


Figura 4.2: Función  $b(\rho = 0.5, \lambda)$ . Los puntos corresponden a nuestros resultados de simulación con el límite termodinámico. La curva a trazos corresponde a la aproximación Lira y del Río [76] Eq. 4.4. La curva punteada es un ajuste polinomial de orden 10. La curva sólida corresponde a la propuesta por este trabajo Ec. (4.6)

El problema consistía en hallar una norma para: la amplitud, el decaimiento, longitud de onda y la fase, al manipular y trabajar con los datos finalmente propusimos lo siguiente:

$$b(\rho^*, \lambda) = B(\rho^*)e^{\nu(\rho^*)\lambda} \cos\left(\frac{2\pi\lambda}{\Upsilon(\rho^*, \lambda)} - \pi/2\right), \quad (4.6)$$

donde la función  $\Upsilon(\rho^*, \lambda)$  tiene la forma:

$$\Upsilon(\rho^*, \lambda) = \iota(\rho^*)\lambda^{\varpi(\rho^*)} + \varsigma(\rho^*)\lambda \quad (4.7)$$

todas las funciones de  $\rho$  se escriben así:

$$\begin{aligned} B(\rho^*) &= 3.44492 - 5.17458\rho^* + 1.777823\rho^{*2} \\ \nu(\rho^*) &= -4.68539 + 7.78806\rho - 3.54909\rho^{*2} \\ \iota(\rho^*) &= 0.0237981\rho^{*-2.01473} + 1.99813\rho^{*-0.408726} \\ \varpi(\rho^*) &= -0.598806\rho^{*-0.620173} - 0.611317\rho^{*1.79476} \\ \varsigma(\rho^*) &= -0.868704\rho^{*-0.529732} + 1.01717\rho^{*-0.529732} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Esta propuesta ajustó bien las raíces de la función  $b(\rho^*, \lambda)$  y el amortiguamiento resultó ser más adecuado. No obstante es incorrecto el límite de esferas duras, sin embargo la propuesta de del Río y Lira tiene el límite de esferas duras correcto, razón por la que su ecuación resultó ser buena para alcances pequeños.

La figura 4.2 muestra la curva obtenida con ambas propuestas y los datos obtenidos por nosotros. A esta densidad  $\rho = 0.5$  no es posible observar el límite incorrecto de esferas duras con claridad. Al construir la ecuación para  $a_1$  se observó que para densidades altas y alcances pequeños, la función se sobreestimó, mientras que para alcances intermedios la función se subestimó. Sin embargo, para alcances grandes es correcta, esto último no representó un logro, toda vez que en el límite de vdW (alcances grandes) se espera que la función  $b(\rho^*, \lambda) \rightarrow 0$ . Además, el valor de  $a_1$  es grande comparado con el error que pueda existir en  $b(\rho^*, \lambda)$  inclusive en el límite de esferas duras.

Dentro de nuestras observaciones realizadas, podemos notar que la función  $b(\lambda)$  mantiene un máximo justo al alcance  $\lambda = 2.0$ , característica repetitiva en muchas propiedades del pozo.

#### 4.2.2. Una representación correcta

Al no obtener resultados satisfactorios por el método anterior, propusimos que el término del campo promedio puede ser representado como:

$$a_1(\rho^*, \lambda) = \alpha_{1,2}(\lambda)\rho^* + \alpha_{1,3}(\lambda)\rho^{*2} + \Gamma(\lambda, \rho^*) \quad (4.9)$$

donde las contribuciones del segundo y tercer coeficiente virial para el término  $a_1$  están dadas por las Ecs. (4.1) y (4.2, 4.3), de esta manera aseguramos que el límite de densidades bajas es correcto. La función  $\Gamma(\lambda, \rho^*)$  la escribimos de la siguiente forma:

$$\Gamma(\lambda, \rho^*) = \sum_{i=1}^{i=4} \gamma_i(\lambda)\rho^{*i+2} \quad (4.10)$$

donde simplemente completamos un polinomio de orden seis en  $\rho$  y proponemos que cada uno de los coeficientes  $\gamma_i$  se escriban de la siguiente forma:

$$\gamma_i(\lambda) = \gamma_{i,1}\lambda + \gamma_{i,2}\lambda^2 + R_i(\lambda)/Q_i(\lambda), \quad (4.11)$$

donde las funciones  $R_i(\lambda)$  y  $Q_i(\lambda)$  se escriben como:

$$\begin{aligned} R_i(\lambda) &= \gamma_{i,3} + \sum_{j=4}^{j=8} \gamma_{i,j} (\lambda^3 - 1)^{j-2}, \\ Q_i(\lambda) &= \gamma_{i,9} + \sum_{j=10}^{j=14} \gamma_{i,j} (\lambda^3 - 1)^{j-7}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

donde los valores de los coeficientes  $\gamma_{i,j}$  se encuentran dados en la tabla (4.1).

Esta propuesta tiene ciertas ventajas, en primer lugar es sencilla al ser una forma polinomial y como una fracción racional. No obstante lo anterior, no diverge para densidades altas y ajusta mejor los datos de simulación. Su desventaja es que es válida únicamente para alcances entre 1. y 3.0 y contiene 56 parámetros (sin contabilizar los que incluyen las contribuciones viriales) para ajustar 440 datos, es decir, redujimos el número de parámetros para el campo promedio en un 90 %

La figura 4.1-a muestra el término de campo promedio  $a_1$ . Las curvas corresponden a la ecuación 4.9 para  $\lambda \leq 2.0$ . Allí mismo presentamos los resultados de simulación con el límite termodinámico correcto, obtenidos en este trabajo, así como resultados de simulación *MC* obtenidos por Julio Largo y J. Ramón Solana [49], y los cálculos obtenidos por medio de la *FDR* proporcionada por Kolafa [41], la figura 4.1-b muestra los resultados para  $\lambda > 2.0$  claramente se observa como la curva describe correctamente la forma del término de campo promedio para todos los alcances.

Cabe hacer notar que R. Elliot y colaboradores [78], obtuvieron resultados de *DM* para alcances distintos a los mostrados en la figura 4.1, las comparaciones realizadas entre estos resultados y la ecuación (4.9) muestran una entera concordancia, incluso para alcances que son completamente extrapolados en la ecuación.

### 4.3. El término de fluctuaciones

El término de fluctuaciones, en comparación con el de campo promedio, mantiene una estructura más compleja. En las figuras 4.3-a y 4.3-b, se aprecia su comportamiento: a muy bajas densidades  $0.1 > \rho^*$  todos los alcances inician desde cero, siguen la tendencia de la contribución del segundo coeficiente virial y una curvatura según la contribución del tercer coeficiente virial, a densidades intermedias  $0.15 \leq \rho^* \leq 0.5$  alcanzan un mínimo, principalmente se observa para alcances grandes (ver figura 4.3-b), el valor de  $a_2$  continúa descendiendo hasta alcanzar el cero a densidades altas  $1.4142 \geq \rho^* \geq 0.8$ .

Tabla 4.1: Coeficientes para el término de campo promedio

$j$	$\gamma_{1,j}$	$\gamma_{2,j}$	$\gamma_{3,j}$	$\gamma_{4,j}$
1	-59.0464	214.316	-225.479	65.0504
2	26.098	-88.1394	88.8202	25.096
3	26.4454	273.3	250.472	74.3095
4	7.40136	95.9759	90.2606	26.2153
5	11.0743	71.1228	57.0274	18.4397
6	-5.49152	-40.2656	-33.2376	-10.0891
7	0.781823	5.94069	4.99527	1.50243
8	-0.0319751	-0.23842	-0.195714	-0.057694
9	0.827621	-2.17558	1.84677	-1.87154
10	0.605635	-1.29255	0.99813	-1.01682
11	-0.254959	0.554993	-0.440314	0.445247
12	0.0377111	-0.0857543	0.0708793	-0.0725107
13	-0.00210896	0.00492511	-0.00416274	0.00427862
14	0.0000452328	-0.000107067	0.0000917291	-0.0000949723

La estructura parece repetirse para ciertos alcances. En la figura 4.3-a se observa que a densidades altas  $0.7 \leq \rho \leq 1.0$ , existen cruces entre los alcances:  $\lambda = 1.2$  y  $\lambda = 1.3$  y entre los alcances  $\lambda = 1.4$  y  $\lambda = 1.5$ , este efecto parece repetirse en la figura 4.3-b con los alcances  $\lambda = 2.1$  y  $2.2$ , muy probablemente entre otros alcances se repetirá a densidades superiores  $\rho^* 1.0$ . Este efecto parece estar reflejado en las curvas de coexistencia, hablaremos de ello en el capítulo dedicado al equilibrio entre fases. Hansen y McDonald en su libro sobre teoría

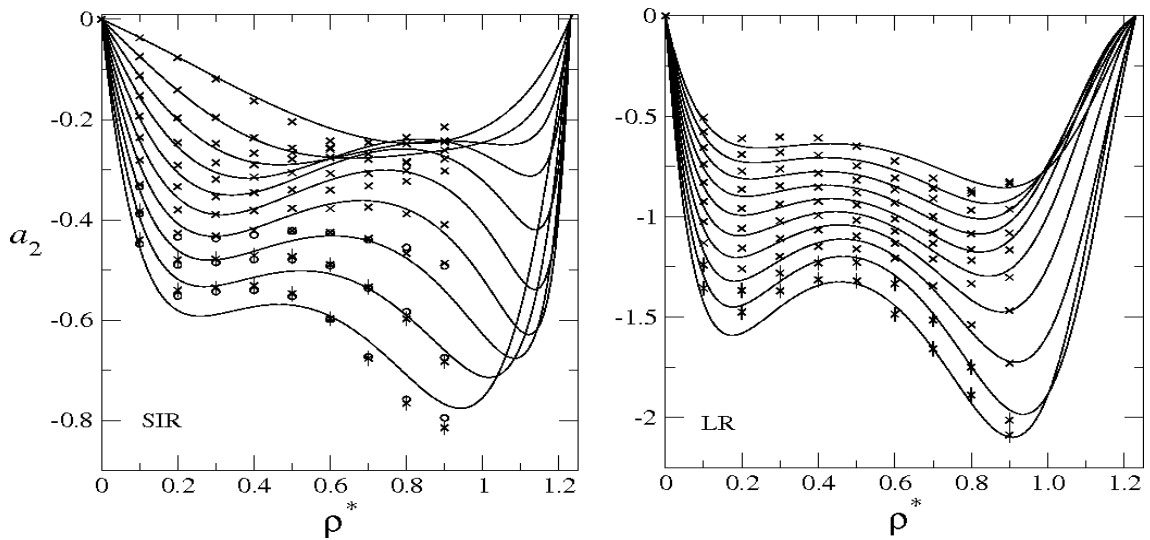


Figura 4.3: Término de segundo orden  $a_2$  con el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$ . Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 4.1, las barras de error son mostradas para algunos valores.

de líquidos [85], comentan sobre ciertos trabajos de Barker y Henderson de 1967, donde estudiaron el término de fluctuaciones utilizando el criterio de compresibilidad macroscópica, exponen que bajo esta aproximación, el término  $a_2$  es pequeño principalmente para densidades altas ( $\rho^* \geq 0.8$ ), por ello no resulta necesario considerar términos de orden superior para tener una buena aproximación. Sin embargo, como podemos observar en la gráfica 4.3 el término de fluctuaciones no se anula a densidades altas. En nuestra aproximación y por falta de resultados en la región  $1.0 \leq \rho^* \leq \rho_{rcp}^*$  hemos forzado a que el término  $a_2$  se anule en la densidad de máximo empaquetamiento para el fluido  $\rho_{rcp}^*$

Por otro lado Alder y colaboradores [19] demostraron que la curva de las frecuencias alrededor del promedio  $N a_1$  es aproximadamente una curva gaussiana (sin serlo), lo cual indicaría que los términos siguientes en la serie perturbativa tienen algún valor distinto de cero pero muy pequeño. No obstante que Alder comenta que basta con el primer orden en la teoría de perturbaciones para tener una buena aproximación para las propiedades termodinámicas del pozo, en su conclusión sugiere que debido a que el término dominante en la propiedad del calor específico  $C_v$  es el término  $a_2$ , éste debe considerarse para una mejor descripción de dicha propiedad termodinámica. Más adelante veremos que la influencia del término  $a_2$  y los siguientes, sobre algunas propiedades termodinámicas y propiedades de equilibrio es trascendental, y que bajo las aproximaciones *ACL* y *ACM* se pierde la estructura de la forma correcta del término de fluctuaciones, por lo que no se alcanza a apreciar la verdadera importancia de este término.

En este trabajo aprendimos que ciertamente el término de fluctuaciones toma relevancia en propiedades termodinámicas tales como el calor específico  $C_v$  y en el caso de las curvas de coexistencia se deja ver su presencia y relevancia de forma clara, por ello es que nos esforzamos en proponer una función que describiera correctamente dentro de los valores de incertidumbre el comportamiento seguido por los resultados de simulación.

Nuestra propuesta para el segundo coeficiente  $a_2$  es la siguiente:

$$a_2 = \chi(\rho^*, \lambda) \exp \left[ \xi_2(\lambda) \rho^* + \varphi_1(\lambda) \rho^{*3} + \varphi_2(\lambda) \rho^{*4} \right], \quad (4.13)$$

con

$$\chi = \alpha_{2,2}(\lambda) \rho^* (1 - \rho^{*2}/1,5129). \quad (4.14)$$

Tabla 4.2: Coeficientes para el término de fluctuaciones

$n$	$\varphi_{i=1,n}$	$\varphi_{i=2,n}$
1	-1320.19	1049.76
2	5124.1	-4023.29
3	-8145.37	6305.95
4	6895.8	-5265.42
5	-3381.42	2553.84
6	968.739	-727.3
7	-151.255	113.631
8	9.98592	-7.56266

Este factor fue elegido por proporcionar el comportamiento correcto a densidades bajas y desaparecer a la densidad de máximo empaquetamiento de un fluido de esferas duras desordenado  $\rho_{rcp}^* = .$  En la ecuación (4.13) la función  $\varphi_i(\lambda)$  con  $i = 1, 2$ , está dado por:

$$\varphi_i = \sum_{n=0}^{n=7} \varphi_{i,n} \lambda^n, \quad (4.15)$$

donde los coeficientes  $\varphi_{i,n}$  están dados en la tabla 4.2. En la misma ecuación (4.13),  $\xi_2(\lambda) = \alpha_{3,2}(\lambda)/\alpha_{2,2}(\lambda)$  donde  $\alpha_{2,2}(\lambda)$  y  $\alpha_{3,2}(\lambda)$  son las contribuciones para  $a_2$  del segundo y tercer coeficiente virial, respectivamente.

La figura 4.3-a muestra los datos de simulación junto con la función dada por la ecuación (4.13) para alcances  $\lambda \leq 2.0$  y la figura 4.3-b muestra los correspondientes datos y función para alcances  $\lambda > 2.0$ . En ambas figuras se aprecia cómo la función cruza el origen en dos puntos  $\rho^* = 0$ , y  $\rho^* \simeq 1.2$ .

#### 4.4. Los términos de orden superior

Los términos  $a_3$  y  $a_4$  son muy similares en su forma, y difieren de los términos  $a_1$  y  $a_2$ . La característica principal de ellos, es que tienen un mínimo y como lo sugieren Barker y Henderson inicialmente, y Alder y colaboradores después, se deben hacer cero para densidades grandes  $\rho^* \rightarrow \rho_{rcp}^*$ . El caso de  $a_3$  es distinto que el caso de  $a_4$  pues en la figura 4.4 se aprecia que la función propuesta para  $a_3$ , no obstante que se comporta correctamente, sobreestima los datos MC, esto ocurre debido a la contribución del tercer coeficiente virial, preferimos mantener la información teórica en el ajuste.

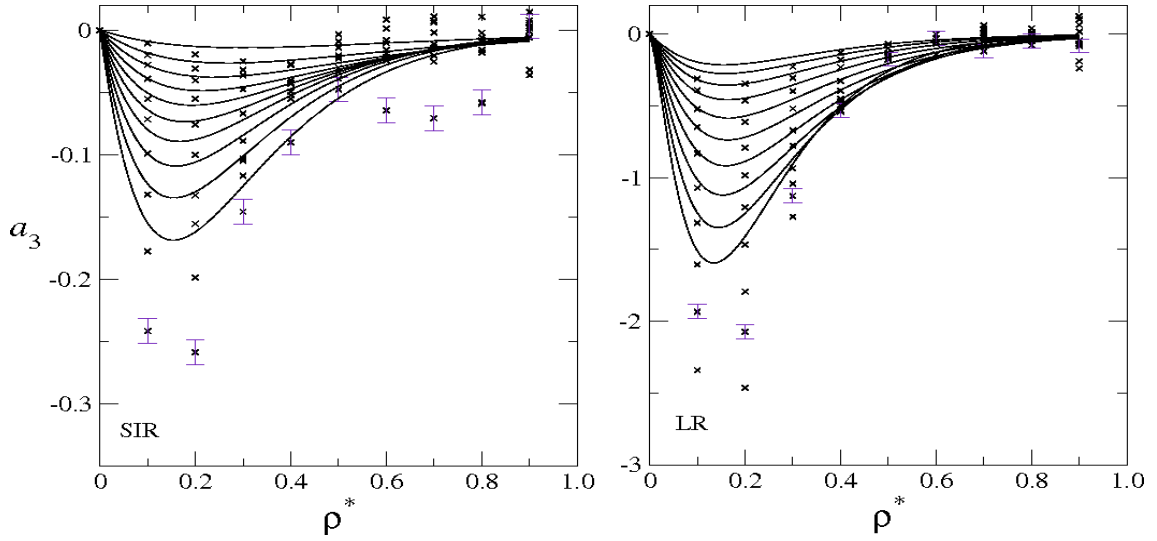


Figura 4.4: Término de tercer orden  $a_3$  con el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$ . Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 4.1, las barras de error son mostradas para algunos valores.

Tabla 4.3: Coeficientes para los términos superiores

m	$\theta_{i=3,m}$	$\theta_{i=4,m}$
1	-945.597	4131.09
2	1326.61	-10501.1
3	-471.688	8909.18
4	—	-2521.96
5	23.2271	-16.7882
6	-2.63477	19.5315
7	—	-1.27373

Los términos de orden superior  $i > 2$  son:

$$a_i = \alpha_{2,i} \rho^* \exp [\xi_i \rho^* + K_i(\rho^*, \lambda)], \quad (4.16)$$

donde la función  $K_i$  es

$$K_i = \rho^{*2} \sum_{m=1}^{m=4} \theta_{i,m} \lambda^m / (1 + \rho^* \sum_{m=5}^{m=7} \theta_{i,m} \lambda^{m-4}), \quad (4.17)$$

y nuevamente  $\xi_i = \alpha_{3,i}(\lambda)/\alpha_{2,i}(\lambda)$  con  $i = 3, 4$  son las contribuciones del segundo y tercer coeficiente virial para  $a_3$  y  $a_4$ , respectivamente. Los parámetros  $\theta_{i,m}$ , con  $m = 1 \dots 4$  están contenidos en la Tabla 4.3

La figura 4.5 muestra la ecuación (4.16) para el término  $a_4$ , allí se observa que para alcances grandes ( $\lambda \geq 2.0$ ) resulta que:  $a_4 > a_3$ . Para que la serie fuese convergente, lo



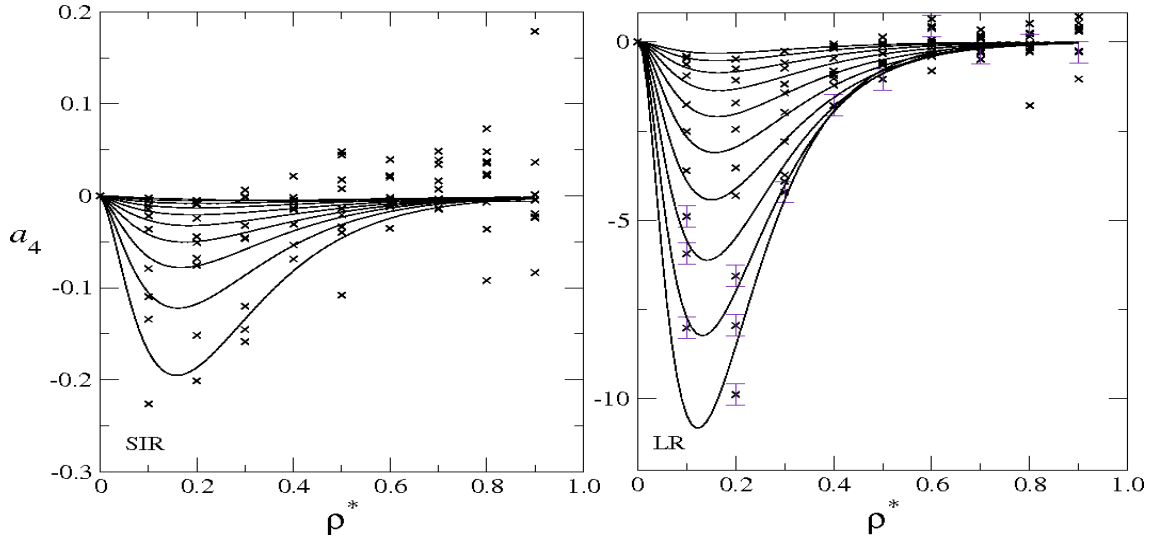


Figura 4.5: Término de cuarto orden  $a_4$  con el límite termodinámico  $N \rightarrow \infty$ . Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 4.1, las barras de error son mostradas para algunos valores.

que uno esperaría es que  $a_4 < a_3 < a_2$  y así sucesivamente, dado que esto no ocurre para alcances grandes como se puede apreciar en las figuras (4.4) y (4.5) nos preguntarnos si la serie perturbativa es convergente o no y sus implicaciones que esto conlleva.

#### 4.4.1. Convergencia

Primero es importante analizar el comportamiento de la serie perturbativa cuando el alcance del pozo se incrementa más allá de  $\lambda = 2$ . Para ello consideremos la razones de sucesivas  $a_i$  a una cierta densidad, por ejemplo  $\rho^* \approx 0.15$  donde  $a_3$  y  $a_4$  son grandes en magnitud: Para alcances sortos e intermedios, encontramos que  $|a_2/a_1| < 1$ ,  $|a_3/a_2| < 1$  y  $|a_4/a_3| < 1$ . Esto significa que podemos esperar que los términos  $a_i$  con  $i \geq 5$  sigan disminuyendo en magnitud a fin de que la serie (1.12) al ser truncada después del 4º término puede ser tomada como una razonable aproximación para  $T^* > 1$ . Pero el comportamiento cambia drásticamente para alcances grandes. De hecho para  $\lambda = 3$  encontramos que  $|a_3/a_2| \simeq 1.6$  y  $|a_4/a_3| \simeq 4.8$ . Lo cual quiere decir que para alcance grandes el desarrollo de la energía libre puede converger sólo para  $1/T^* \gg 1$ . Este resultado a primera vista puede parecer paradójico por que el límite de alcances grandes  $\lambda \rightarrow \infty$  es precisamente donde la aproximación de van der Waals se vuelve ¡exacta! En la práctica esta inconveniencia es quizá de no mucha consecuencia por que la temperatura crítica del fluido *SW* se incrementa como  $\lambda^3$ ; entonces

para  $\lambda = 3$ , tenemos  $T_c^* \simeq 10$ . Por lo tanto se puede confiar en la serie truncada siempre y cuando se trabaje con temperaturas no muy por debajo de la temperatura crítica. En un vistazo más de cerca, este problema se remonta hasta los coeficientes de viriales. Para la contribución del  $n$ -ésimo coeficiente virial el  $i$ -ésimo término perturbativo  $a_i$  está dado por  $\alpha_{n,i}(\lambda)$  descrito en la sección 4.1. Es encontrado que la magnitud de  $\alpha_{3,i}(\lambda)$  se incrementa muy rápidamente como  $\lambda^6$ , para  $\lambda > 2$ . Este efecto se encuentra mostrado en la figura 4.6. Este comportamiento dificultó la incorporación de la contribución del tercer coeficiente virial en forma cerrada, para la expresión de los términos  $a_i$  como función de  $\rho$  para los alcances grandes.

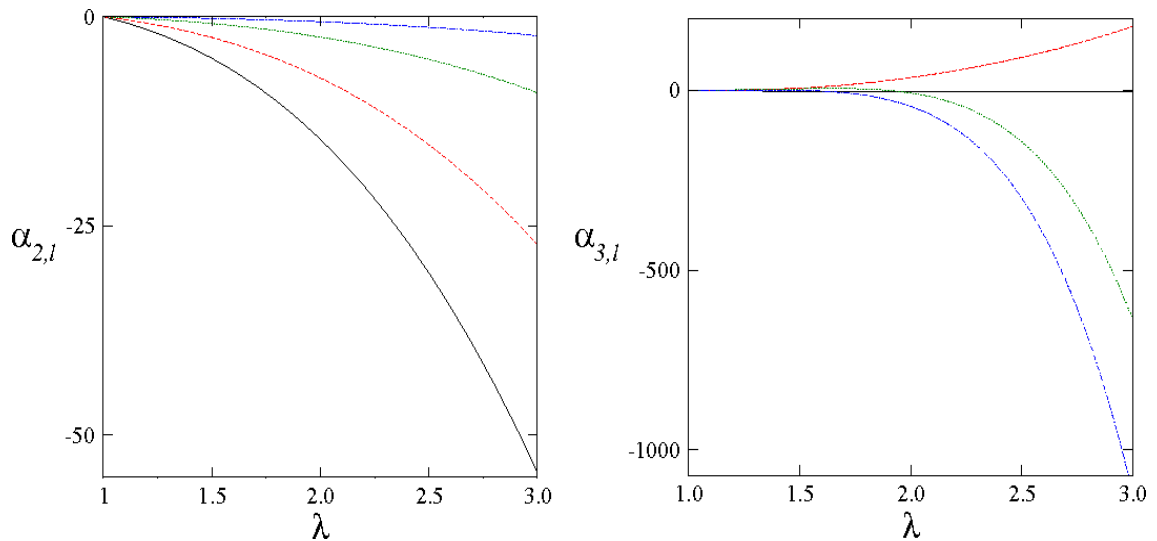


Figura 4.6: izquierda: Contribuciones del segundo coeficiente virial Eq. 4.1 para los primeros cuatro términos perturbativos, de arriba hacia abajo  $\alpha_{2,1}$ ,  $\alpha_{2,2}$ ,  $\alpha_{2,3}$ ,  $\alpha_{2,4}$ . Derecha: Contribuciones del tercer coeficiente virial Ecs. 4.2-4.3 para los primeros tres términos perturbativos, de arriba hacia abajo  $\alpha_{3,3}$ ,  $\alpha_{3,2}$ ,  $\alpha_{3,1}$ , claramente se observa como el término  $\alpha_{3,3}$  diverge después del alcance  $\lambda = 2.0$

## 4.5. La ecuación de estado optimizada

Los valores de  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$  obtenidos de las ecuaciones (4.13), (4.14), (4.15), (4.16), (4.17) reproducen muy bien los resultados de simulación MC como se ilustra en las figuras 4.3, 4.4 y 4.5.

Entonces la ecuación de estado optimizada para el fluido de pozo cuadrado *EDEO-PC*, consiste de la ecuación (1.12) con los términos perturbativos dados por (4.9), (4.13) y (4.16). Esta ecuación para la energía libre contiene un total de 84 constantes, que son

usadas para reproducir los datos de simulación *MC*, para los cuatro términos perturbativos. En comparación, la ecuación de Johnson y colaboradores para el fluido de Lennard-Jones tiene 30 parámetros. [136] Hacemos notar, sin embargo, que nuestra ecuación no describe únicamente la termodinámica de un sistema en particular, sino de una colección completa de sistemas.

Mientras desarrollamos esta ecuación, encontramos otra fórmula buena para interpolar todos los datos de simulación *MC* dentro de la incertidumbre. El costo es el incremento del número de parámetros; esta fórmula de interpolación tiene pequeñas desviaciones en comparación con las que se aprecian en las 4.2 a 4.5 y está disponible para la obtención de resultados que requieran mayor precisión, al menos en el rango de densidades  $\rho^*$  y alcances  $\lambda$  para los cuales fue obtenida.

## 4.6. La fórmula de interpolación

### 4.6.1. Los términos $a_i(\rho^*, \lambda)$ .

La expresión para  $a_i(\rho^*, \lambda)$ , en esta fórmula tiene la misma forma para los cuatro términos perturbativos y con el fin de obtener un buen ajuste de los datos de simulación, proponemos lo siguiente:

$$a_i = \alpha_{2,i}(\lambda)\rho^* \exp [\zeta_i(\rho^*, \lambda)], \quad (4.18)$$

donde  $\alpha_{2,i}(\lambda)$  es la contribución del segundo coeficiente virial para  $a_i$  dados por (4.1). Las funciones  $\zeta_i(\rho^*, \lambda)$  son polinomios en densidad:

$$\zeta_i = \sum_{n=1}^{n_i} \gamma_{i,n}(\lambda)\rho^{*n} \quad (4.19)$$

con  $n_i = 5$  para  $i = 1, 2$  y  $n_i = 4$  para  $i = 3, 4$ . Los coeficientes  $\gamma_{i,n}(\lambda)$  contienen información sobre la variación en el alcance  $\lambda$ . En principio, el primer coeficiente  $\gamma_{i,1}(\lambda)$  debiera incorporar la contribución  $\alpha_{3,i}(\lambda)$  del tercer coeficiente virial. Esto puede ser realizado fácilmente para los primeros dos términos  $\alpha_{3,1}(\lambda)$  y  $\alpha_{3,2}(\lambda)$  para toda  $\lambda$ , pero para  $\alpha_{3,3}(\lambda)$  y  $\alpha_{3,4}(\lambda)$  solamente pudo ser incorporado para pozos de alcance corto  $\lambda \leq 2$ . Tal limitación ocurre porque las contribuciones  $\alpha_{3,3}(\lambda)$  y  $\alpha_{3,4}(\lambda)$  para  $\lambda \geq 2.0$  contienen un gran salto en magnitud al incrementar el alcance  $\lambda$  como es mostrado en la figura 4.6

#### 4.6.2. Los términos $\gamma_i(\lambda)$ .

Este comportamiento incrementa la dificultad de ajustar adecuadamente una expresión para  $a_3$  y  $a_4$  para los datos de simulación. Entonces para  $i = 1, 2$  podemos escribir  $\gamma_{i,1}(\lambda)$  como

$$\gamma_{i,1} = \frac{\alpha_{3,i}(\lambda)}{\alpha_{2,i}(\lambda)} \text{ para } i = 1, 2, \quad (4.20)$$

donde  $\alpha_{3,i}(\lambda)$  está dado por (4.2) para  $\lambda < 2$ , y por (4.3) para  $\lambda > 2$  y  $\alpha_{2,i}(\lambda)$  por (4.1). Para  $i = 3, 4$  sin embargo, escribimos  $\gamma_{i,1}(\lambda)$  como el resto de los coeficientes  $\gamma_{i,n}(\lambda)$  con  $2 \leq n \leq 4$  o 5.

De aquí, que para un valor fijo del alcance  $\lambda$  la fórmula de interpolación a los datos de simulación para el fluido de pozo cuadrado hasta el cuarto orden contiene seis coeficientes conocidos (4  $\alpha_{2,i}(\lambda)$ ,  $\alpha_{3,1}(\lambda)$  y  $\alpha_{3,2}(\lambda)$ ) más 16 parámetros  $\gamma_{i,n}(\lambda)$  que ajustan los datos de simulación.

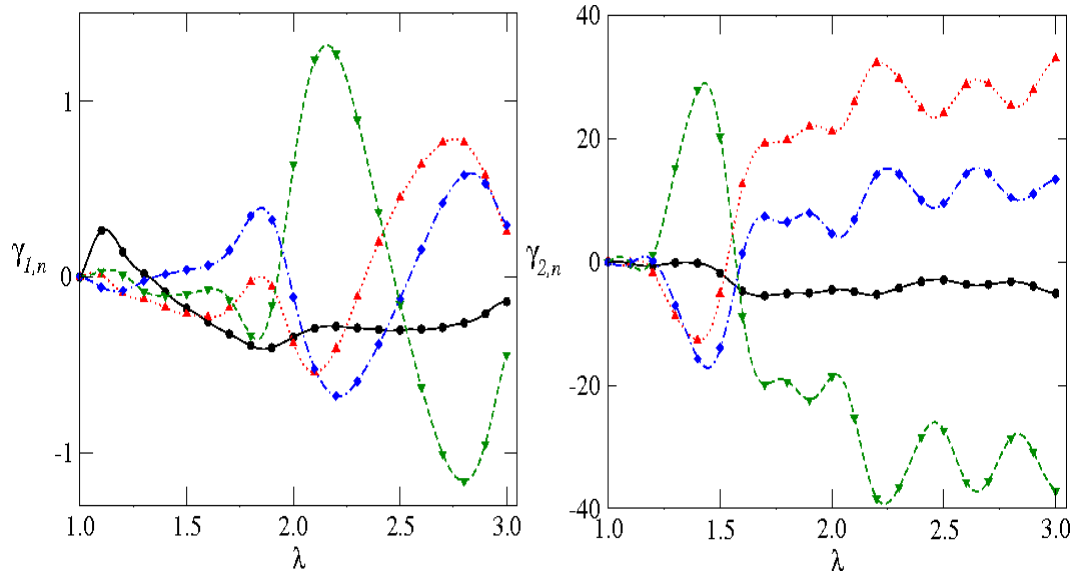


Figura 4.7: Funciones  $\gamma_{i,n}$ , Eq. 4.21, izquierda para  $n = 1$  (término de campo promedio), derecha  $n = 2$  (término de fluctuaciones), son parte de la fórmula de interpolación.

El comportamiento de  $\gamma_{i,n}$  con  $\lambda$  muestra una estructura compleja, en la figura 4.7 ilustramos el caso para  $\gamma_{2,n}$ , la misma forma nos sugirió el uso de series de Fourier para ajustar los datos.

Proponemos entonces que cada función  $\gamma_{i,n}(\lambda)$  sea representada de la siguiente forma:

$$\gamma_{i,n} = \frac{R_{n,1}^{(i)}}{2} + \sum_{j=1}^m \{ R_{n,j+1}^{(i)} \cos(j(\lambda + \phi_{i,n})) + Q_{n,j+1}^{(i)} \sin(j(\lambda + \phi_{i,n})) \} \quad (4.21)$$

Los coeficientes  $R_{n,j+1}^{(i)}$ ,  $Q_{n,j+1}^{(i)}$  y las fases  $\phi_{i,n}$  son constantes. Las funciones  $\gamma_{3,n}(\lambda)$  y  $\gamma_{4,n}(\lambda)$  están dadas por (4.21). El mismo número de coeficientes fue requerido para todos los términos:  $m = 31$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). Las fases  $\phi_{1,n}$  son:  $\phi_{1,2} = 1.192$ ,  $\phi_{1,3} = 1.090$  y  $\phi_{1,4} = \phi_{1,5} = 1.0899$  y los valores de  $R_{n,j}^{(1)}$  y  $Q_{n,j}^{(1)}$  están dados en las tablas 4.4 y 4.5. Para los términos de orden superior ( $i = 2, 3, 4$ ) la fase es constante:  $\phi_{i,n} = 1.0899$  y  $R_{n,j}^{(i)}$  y  $Q_{n,j}^{(i)}$  están dados en las tablas 4.6 y 4.7 respectivamente para  $i = 2$ , en las tablas 4.8 y 4.9 para  $i = 3$  y finalmente en las tablas 4.10 y 4.11 para  $i = 4$ .

Entonces, la fórmula de interpolación consiste de la ecuación (1.12) con los términos de la perturbación dados por (4.18), (4.19), (4.20) y (4.21), y cuenta con 2052 parámetros, que ajustan todas las funciones  $\gamma_{i,n}$  en conformidad con el modelo propuesto.

Esta fórmula es válida en una región de densidades  $0.0 \leq \rho^* \leq 0.9$ , y para los alcances dentro del intervalo  $1.0 \leq \lambda \leq 3.0$ , es claro que fuera de esta región, la fórmula puede tener una comportamiento extraño, y no proporcionar resultados correctos para las propiedades del pozo.

Tabla 4.4: Coeficientes de las series de Fourier para el término de campo promedio, “parte real”

$j$	$R_{2,j}^{(1)}$	$R_{3,j}^{(1)}$	$R_{4,j}^{(1)}$	$R_{5,j}^{(1)}$
1	-0.392875	0.10493	-0.081025	0.0333353
2	-0.00563561	-0.00848141	0.00622155	-0.00248124
3	-0.0185761	0.0248508	-0.0138235	0.0039485
4	0.14845	0.315102	-0.549652	0.212879
5	0.00851157	0.0126724	0.0399979	-0.0328961
6	0.00274257	0.0207298	-0.0925642	0.0626397
7	-0.0312448	-0.0897933	0.106384	0.0632858
8	-0.0148434	0.0581783	-0.116584	0.0670957
9	0.00477294	-0.0444288	0.0767492	-0.0394885
10	-0.0162105	-0.0601807	0.143584	-0.0915826
11	-0.00931967	-0.012191	0.0216224	-0.00810652
12	0.00568107	0.016254	-0.0368474	0.0202223
13	-0.0289544	-0.0175901	0.00898391	0.0103205
14	-0.0186772	0.033748	-0.0688788	0.0410038
15	-0.00566114	-0.028783	0.0531675	-0.0304904
16	-0.00600117	-0.0173581	0.0254366	-0.0139767
17	-0.00783572	-0.00780285	0.00834833	-0.00376496
18	-0.00843655	0.0052556	-0.00718733	0.00428626
19	-0.00302284	-0.0114728	0.01146	-0.00488055
20	-0.0049313	0.00813543	-0.0205275	0.0123044
21	-0.0142026	-0.00586503	0.0152573	-0.00815207
22	0.00399704	-0.00204508	-0.000533619	0.00109865
23	0.00369559	-0.00133557	-0.00157787	0.00141117
24	-0.0129209	0.0024272	0.000727951	0.000325922
25	0.00476285	-0.00338524	0.00442638	-0.00198455
26	0.006099	0.000480266	-0.00319844	0.00236561
27	-0.0093205	0.00335545	-0.000815949	0.00130816
28	0.00429397	0.00164027	-0.00205536	0.0020219
29	0.00643025	0.00172432	-0.00314238	0.00252757
30	-0.00313979	0.00331161	-0.00167628	0.00164735
31	0.00351393	0.00249578	-0.00196521	0.00180377
32	0.00236468	0.00270293	-0.00248978	0.00211954

Tabla 4.5: Coeficientes de las series de Fourier para el término de campo promedio, “parte imaginaria”

$j$	$Q_{2,j}^{(1)}$	$Q_{3,j}^{(1)}$	$Q_{4,j}^{(1)}$	$Q_{5,j}^{(1)}$
2	0.0894646	-0.169941	0.124661	-0.0497165
3	-0.109858	0.248346	-0.138145	0.0394593
4	-0.0550235	0.0546729	0.0786628	-0.0552378
5	-0.0175302	0.0626867	0.197858	-0.162728
6	-0.0443511	0.0814112	-0.363523	0.246002
7	-0.0342535	0.116507	-0.254338	0.117887
8	-0.0785971	0.159844	-0.320313	0.184344
9	0.0101854	-0.105398	0.182071	-0.0936777
10	-0.00365662	-0.00103591	-0.0231664	0.0255774
11	-0.0307534	-0.0223864	0.0397054	-0.0148861
12	0.00125658	0.0265985	-0.0602981	0.0330923
13	0.00383651	0.041677	-0.0714679	0.0319978
14	-0.0255678	0.0445535	-0.0909327	0.0541326
15	0.00628747	-0.0343022	0.0633625	-0.0363371
16	0.00238464	-0.00114369	0.00300055	-0.00105831
17	-0.000856814	-0.00761068	0.00814273	-0.00367224
18	0.00289657	0.0046381	-0.00634286	0.00378264
19	0.0001043	0.0217169	-0.0305075	0.0163589
20	0.00601242	0.00584897	-0.0147582	0.00884628
21	0.0053639	-0.00378804	0.00985424	-0.00526516
22	-0.00488292	0.000619667	0.00656222	-0.00379064
23	0.0127262	-0.000684709	-0.000808926	0.000723467
24	0.00620946	0.00109519	0.000328464	0.000147062
25	-0.00643212	0.0128733	-0.0155882	0.00943226
26	0.00981411	0.000161361	-0.00107462	0.000794803
27	0.00650865	0.000944076	-0.000229572	0.000368058
28	-0.00562877	0.00378017	-0.00108592	0.000323812
29	0.00557838	0.000304044	-0.000554086	0.000445679
30	0.00441147	0.000414999	-0.000210066	0.00020644
31	-0.00205351	0.00407152	-0.00525044	0.00326433
32	-0.000259739	0.0000674069	-0.0000620912	0.0000528581

Tabla 4.6: Coeficientes de las series de Fourier para el término de fluctuaciones, “parte real”

$j$	$R_{2,j}^{(2)}$	$R_{3,j}^{(2)}$	$R_{4,j}^{(2)}$	$R_{5,j}^{(2)}$
1	-6.50604	32.8922	-33.1054	10.3742
2	0.0403535	-0.446606	0.58266	-0.240279
3	-0.10479	1.29494	-1.73114	0.72552
4	1.60496	-5.52775	4.9531	-1.29631
5	0.0466695	0.781369	-1.39981	0.675902
6	-0.205188	0.535815	-0.237155	-0.00700082
7	-0.695698	5.10862	-7.3146	3.36056
8	-0.148064	1.10986	-1.62901	0.8095
9	-0.0212709	-0.208618	0.906589	-0.666158
10	-0.523127	3.13826	-4.08135	1.59914
11	-0.0783145	0.385455	0.0269014	-0.268514
12	0.00449438	-0.00404016	-0.0191132	0.090032
13	0.254345	-1.98566	4.66803	-2.84798
14	0.152913	-0.811108	1.55885	-0.791184
15	-0.280338	1.57782	-2.36169	1.09586
16	-0.212517	1.21078	-1.7651	0.894065
17	-0.0326932	0.194391	-0.0617305	-0.0034581
18	-0.223114	1.33458	-2.01113	0.927694
19	-0.226841	1.39128	-2.35218	1.33015
20	-0.192597	1.21403	-1.99129	1.06699
21	-0.0327673	0.13413	0.308526	-0.405879
22	-0.102162	0.543559	-0.499132	0.0774851
23	-0.0620348	0.342649	-0.208315	-0.0398704
24	-0.126116	0.778844	-1.02574	0.441568
25	-0.0833046	0.508941	-0.559288	0.186503
26	-0.129028	0.761986	-1.01571	0.451203
27	-0.062683	0.415496	-0.350106	0.0421164
28	-0.0944273	0.584399	-0.679366	0.246797
29	-0.0950812	0.589729	-0.686188	0.245373
30	-0.0748955	0.469536	-0.466166	0.127856
31	-0.0844427	0.522797	-0.5615	0.178464
32	-0.0835761	0.520391	-0.561295	0.180712



Tabla 4.7: Coeficientes de las series de Fourier para el término de fluctuaciones, “parte imaginaria”

$j$	$Q_{2,j}^{(2)}$	$Q_{3,j}^{(2)}$	$Q_{4,j}^{(2)}$	$Q_{5,j}^{(2)}$
2	0.808559	-8.94861	11.6747	-4.81445
3	-1.04722	12.941	-17.3001	7.25048
4	-0.536622	6.14468	-8.29893	3.47953
5	0.230861	3.86521	-6.92446	3.34349
6	-0.805823	2.10428	-0.931366	-0.0274939
7	-0.236664	0.827043	-0.405108	0.022239
8	-0.406802	3.04931	-4.47566	2.22408
9	-0.0504605	-0.494901	2.15068	-1.58031
10	0.107018	-0.939674	2.23024	-1.3204
11	-0.14381	0.707814	0.0493993	-0.493074
12	0.00735473	-0.00661143	-0.0312773	0.147331
13	-0.150959	1.27973	-2.65936	1.64148
14	0.201873	-1.07081	2.05797	-1.04451
15	-0.334094	1.88037	-2.81456	1.306
16	-0.0528357	0.324794	-0.26092	0.00109272
17	-0.031888	0.189604	-0.0602102	-0.00337293
18	-0.1969	1.17778	-1.77483	0.818694
19	-0.0444445	0.256916	0.0110004	-0.27885
20	-0.138468	0.87283	-1.43164	0.767113
21	-0.0211634	0.0866301	0.199267	-0.262145
22	0.00500431	0.0374694	0.0913172	-0.0863047
23	-0.0318034	0.175666	-0.106797	-0.0204404
24	-0.0569058	0.351428	-0.462833	0.199243
25	-0.114209	0.67934	-1.03403	0.514901
26	-0.043351	0.256014	-0.341259	0.151596
27	-0.0176363	0.116902	-0.0985045	0.0118497
28	0.0239022	-0.116789	0.33495	-0.250612
29	-0.0167654	0.103985	-0.120993	0.0432659
30	-0.00938562	0.0588405	-0.0584181	0.0160224
31	0.022505	-0.0931762	0.150848	-0.0648476
32	-0.00208426	0.0129777	-0.0139978	0.00450667

Tabla 4.8: Coeficientes de las series de Fourier para el tercer orden en perturbaciones, “parte real”

$j$	$R_{1,j}^{(3)}$	$R_{2,j}^{(3)}$	$R_{3,j}^{(3)}$	$R_{4,j}^{(3)}$
1	10.6782	-100.819	178.042	-124.486
2	-0.209265	1.12637	-1.73804	0.908968
3	0.612853	-3.26528	5.12343	-2.67824
4	1.55898	2.35034	-10.1181	10.7339
5	0.479236	-2.45733	4.95913	-2.68102
6	0.0140663	0.0599256	-2.14672	1.32891
7	1.22151	-0.797838	-21.4411	37.3686
8	0.129279	0.350858	-2.52098	1.13363
9	0.150653	-1.631	2.77272	-0.454954
10	0.605548	-2.7883	13.014	-20.543
11	-0.241215	2.69302	-7.18185	5.39307
12	0.663251	-5.49912	10.5646	-5.47412
13	2.15464	-19.7857	54.2742	-43.0894
14	0.169832	-0.687633	-2.77246	7.24488
15	0.34257	-3.12703	9.70088	-11.742
16	-0.77418	6.09093	-14.5935	10.119
17	-0.40383	3.08042	-6.60352	2.71668
18	1.25264	-9.71238	21.3999	-14.5072
19	0.519286	-4.41925	10.6724	-8.79417
20	0.999741	-8.57059	21.0344	-16.3564
21	-0.0976119	2.02602	-8.14964	7.98292
22	0.0895188	-0.0895821	-2.44373	3.98061
23	0.230083	-1.51829	1.75146	0.299968
24	0.376854	-2.18734	3.53335	-2.7308
25	0.632863	-4.43379	8.6773	-5.7373
26	0.524863	-3.43972	5.71735	-2.99718
27	-0.034968	0.611977	-2.11509	1.28753
28	0.175217	-0.936072	0.944255	-0.624704
29	-0.26258	2.90304	-9.81764	9.21317
30	0.870494	-6.99586	17.6335	-15.0583
31	0.537238	-4.10306	9.56001	-7.79854
32	0.462898	-3.42105	7.63851	-6.14356

Tabla 4.9: Coeficientes de las series de Fourier para el tercer orden en perturbaciones, “parte imaginaria”

$j$	$Q_{1,j}^{(3)}$	$Q_{2,j}^{(3)}$	$Q_{3,j}^{(3)}$	$Q_{4,j}^{(3)}$
2	-4.19302	22.5689	-34.825	18.2129
3	6.12454	-32.6315	51.2009	-26.7649
4	2.3774	-14.0243	24.1155	-13.479
5	2.37065	-12.1557	24.5314	-13.2622
6	0.0552419	0.235343	-8.4307	5.21897
7	0.109747	-1.22091	4.37779	-10.0007
8	0.355191	0.963975	-6.92632	3.11461
9	0.357392	-3.86918	6.57768	-1.07928
10	-0.102581	0.545776	-7.44053	12.7683
11	-0.442945	4.94522	-13.1881	9.90333
12	1.08536	-8.99891	17.2883	-8.958
13	-0.760071	8.33779	-29.8837	28.8757
14	0.22421	-0.907801	-3.66015	9.56457
15	0.408259	-3.72665	11.5611	-13.9936
16	1.02057	-8.17573	20.1503	-17.5893
17	-0.393884	3.00455	-6.44089	2.64977
18	1.10546	-8.57122	18.8855	-12.8027
19	0.922977	-6.9397	14.7474	-9.35848
20	0.718765	-6.16184	15.1227	-11.7594
21	-0.0630445	1.30854	-5.2636	5.15592
22	0.342976	-2.42112	5.66402	-5.24159
23	0.117957	-0.778383	0.897919	0.153785
24	0.170043	-0.986964	1.59431	-1.23219
25	-0.527228	4.54952	-11.3937	8.30081
26	0.176345	-1.15569	1.92093	-1.007
27	-0.00983846	0.172184	-0.595095	0.362255
28	-0.448182	3.89852	-10.6381	9.99119
29	-0.0463	0.511883	-1.73112	1.62453
30	0.109087	-0.876695	2.20976	-1.88705
31	-0.232208	2.46827	-7.13047	5.51559
32	0.011544	-0.0853156	0.190493	-0.153211

Tabla 4.10: Coeficientes de las series de Fourier para el cuarto orden en perturbaciones, “parte real”

$j$	$R_{1,j}^{(4)}$	$R_{2,j}^{(4)}$	$R_{3,j}^{(4)}$	$R_{4,j}^{(4)}$
1	59.5069	-389.881	889.117	-751.582
2	-0.865355	5.43172	-13.1718	11.6462
3	2.44595	-15.279	37.1115	-32.8818
4	5.96254	-39.7202	123.5	-129.023
5	0.966873	-5.07508	11.6807	-9.72787
6	1.63844	-12.0504	31.7708	-30.6284
7	4.94838	-45.6159	129.166	-123.526
8	1.51131	-11.5707	33.1385	-33.8074
9	0.959683	-5.06611	11.9749	-11.7979
10	-3.29972	46.0606	-158.5	180.545
11	1.19709	-9.78347	43.4418	-61.5113
12	1.07822	-4.03102	-14.3463	39.6951
13	0.803559	4.67582	-48.9326	81.7368
14	1.19081	-7.20409	11.5366	-5.56482
15	1.14491	-6.2404	9.11029	0.868031
16	2.88841	-18.4099	28.0419	-1.81785
17	1.83943	-12.5292	29.6815	-24.5776
18	-0.0311019	3.6263	-22.0219	33.9472
19	0.344946	-2.64068	6.14687	-2.91588
20	-0.256321	7.15649	-41.9154	63.2129
21	2.16768	-18.0645	60.7328	-69.9742
22	2.04989	-21.1271	69.0177	-76.4045
23	1.39566	-11.4479	29.1677	-22.4048
24	0.85588	-1.50945	2.01485	-5.41271
25	0.963251	-3.70692	10.8661	-11.3572
26	0.10003	7.41911	-26.0494	26.3268
27	2.48037	-24.123	67.3308	-63.7039
28	1.54938	-10.1567	25.7771	-26.9583
29	2.29702	-19.0612	54.4698	-52.3364
30	0.336876	-0.0620727	-7.91324	11.9185
31	0.947991	-5.98474	11.4888	-6.86087
32	1.00258	-6.31899	12.821	-9.47232

Tabla 4.11: Coeficientes de las series de Fourier para el cuarto orden en perturbaciones, “parte imaginaria”

$j$	$Q_{1,j}^{(4)}$	$Q_{2,j}^{(4)}$	$Q_{3,j}^{(4)}$	$Q_{4,j}^{(4)}$
2	-17.339	108.835	-263.922	233.353
3	24.4436	-152.69	370.873	-328.604
4	8.46433	-51.4992	120.991	-104.282
5	4.78285	-25.105	57.781	-48.121
6	6.43454	-47.3251	124.772	-120.285
7	3.44627	-21.2022	54.3974	-53.7257
8	4.15228	-31.7901	91.0474	-92.8852
9	2.27664	-12.0182	28.4078	-27.9879
10	4.47109	-41.245	134.573	-153.897
11	2.19823	-17.9655	79.7725	-112.954
12	1.76444	-6.59647	-23.4766	64.9582
13	1.89706	-16.5132	45.5999	-45.3215
14	1.57209	-9.51072	15.2305	-7.34658
15	1.36445	-7.43702	10.8572	1.03448
16	-0.132899	1.85686	1.90766	-11.2511
17	1.79413	-12.2207	28.9505	-23.9723
18	-0.0274476	3.20023	-19.4345	29.9586
19	0.414669	3.38214	-32.1518	51.9652
20	-0.184283	5.14517	-30.1351	45.447
21	1.40004	-11.6673	39.2254	-45.1941
22	-0.273317	12.468	-52.8259	68.7673
23	0.715515	-5.86898	14.9534	-11.4863
24	0.386188	-0.681089	0.909135	-2.44231
25	-0.000198425	2.97714	-19.5451	21.8499
26	0.0336082	2.49269	-8.75213	8.84533
27	0.697868	-6.78717	18.9439	-17.9235
28	1.63661	-24.9988	75.0388	-57.0662
29	0.405027	-3.36101	9.60449	-9.22832
30	0.0422161	-0.00777872	-0.991657	1.49359
31	-0.324156	5.38243	-15.714	-0.00311736
32	0.0250028	-0.157586	0.319735	-0.236225



## Capítulo 5

# Resultados de propiedades termodinámicas

A partir de los resultados y análisis de los datos de simulación, propusimos expresiones que describen el comportamiento de los primeros cuatro términos de la serie perturbativa (1.12) como función de la densidad  $\rho^*$  y el alcance del potencial  $\lambda$ .

En el presente capítulo presentaremos el estudio que siguió a la obtención de la ecuación optimizada de estado para el fluido de pozo cuadrado (*EOE-SW*). Aquí estudiamos el comportamiento de propiedades termodinámicas del sistema *SW* a través de la ecuación *EOE-SW*, investigación que sirvió para valorar la exactitud y adecuación de la ecuación *EOE-SW*. Tal estudio consistió principalmente en comparar con resultados de simulación para propiedades termodinámicas como: Energía libre ( $a$ ), energía interna ( $u$ ), factor de compresibilidad ( $Z$ ), potencial químico ( $\mu$ ), calor específico ( $C_v$ ), propiedades que fueron calculadas por otros grupos de trabajo y por nosotros mismos. También comparamos con otras ecuaciones de estado existentes en la literatura, para el caso de alcances cortos e intermedios (*ACT*):  $1.01 \leq \lambda \leq 2.0$ , comparamos con la ecuación de estado de Gil-Villegas y colaboradores de 1996 (*EDE<sub>GV</sub>*) [72], para el caso de alcances grandes (*AG*):  $2.1 \leq \lambda \leq 3.0$  comparamos con la ecuación de estado de Benavides y colaboradores de 1989 (*EDE<sub>B</sub>*) [70], comparamos también con la ecuación de Patel y colaboradores del 2005 (*EDE<sub>P</sub>*) [75], la cual es válida para alcances:  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ .

## 5.1. Construcción de la energía libre

Las propiedades termodinámicas dependen ahora de dos variables: La densidad  $\rho^*$  y la temperatura  $T^*$ , más un parámetro del potencial de interacción molecular, el alcance:  $\lambda$ . La energía libre de exceso la escribimos entonces de la siguiente forma:

$$a(\rho^*, T^*, \lambda) = a_{HS}(\rho^*) + \frac{a_1(\rho^*, \lambda)}{T^*} + \frac{a_2(\rho^*, \lambda)}{T^{*2}} + \frac{a_3(\rho^*, \lambda)}{T^{*3}} + \frac{a_4(\rho^*, \lambda)}{T^{*4}} \quad (5.1)$$

donde  $a_{HS}$  es el exceso de energía libre del sistema  $HS$ , que puede obtenerse de la ecuación de estado de Carnahan-Starling para el sistema de esferas duras, que como función de la densidad reducida toma la forma siguiente:

$$a_{HS} = -\frac{3\pi\rho^*(\pi\rho^* - 8)}{(\pi\rho^* - 6)^2}. \quad (5.2)$$

Existe otra expresión para la ecuación de estado del fluido  $HS$ , la cual fue desarrollada por Kolafa [113], ésta proporciona mejores resultados a muy altas densidades, sin embargo, esta región se encuentra fuera de la aplicabilidad de la ecuación  $EOE-SW$ , ya que se encuentra restringida para valores de densidad:  $0.1 \leq \rho \leq 1.02$ . No obstante que para el término  $a_2$  extendimos los resultados hasta  $\rho^* = 1.2$  y aún cuando el término  $a_1$  de nuestra propuesta no diverge ni se comporta de forma extraña para densidades superiores al valor de  $\rho^* = 1.02$ , no aseguramos que la ecuación  $EOE-SW$  proporcione resultados cuantitativamente correctos a muy altas densidades, a pesar de ello presenta resultados cualitativos correctos en la región:  $1.02 \leq \rho^* \leq 1.4$ . Los términos  $a_i$  con  $i = 1 \dots 4$  están dados por las ecuaciones: (4.9), (4.13) y (4.16) y las ecuaciones que se desprenden de ellas.

## 5.2. Energía libre

La ecuación para la energía libre nos sirve como punto de partida en la obtención de las propiedades termodinámicas. En el apéndice D exhibimos los cálculos necesarios para obtener cada una de las propiedades termodinámicas en el ensamble canónico  $NVT$ . Calcular la energía libre durante la simulación del fluido  $SW$  no es posible hacerlo directamente, la manera de calcular esta propiedad es a través de la teoría de perturbaciones. Julio Largo y J. R. Solana [49] obtuvieron resultados de simulación  $MC$  para los términos  $a_1$  y  $a_2$ , simularon para un sistema de  $N = 512$  partículas, con alcances:  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ , densidades:



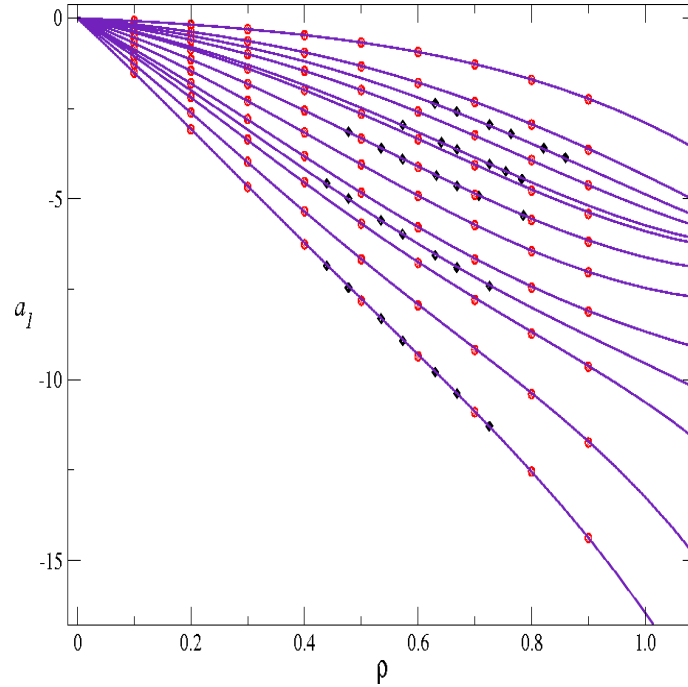


Figura 5.1: Término de campo promedio  $a_1(\rho^*, \lambda)$  con alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . símbolos: (●) resultados de simulación *MC* por J. Largo y J. R. Solana [49], (◆) resultados de simulación *DM* por Elliott y Hu [78], curva sólida *EOE-SW*, Ec. 4.9

$0.1 \rho^* \leq 0.9$ . Tiraron  $5 \times 10^4$  ciclos de configuraciones para equilibrar el sistema, usaron  $2.5 \times 10^5$  ciclos para la estadística. Sus resultados están graficados en la figura 5.1 junto con los resultados para el término  $a_1$  obtenido por Elliot y Hu [78], quienes hicieron simulaciones de *DM* para un sistema de  $N = 108$  partículas con distintos valores de la fracción de empaque. Para los alcances  $\lambda = 1.25, 1.375, 1.5, 1.75, 2.0$ , calcularon los términos perturbativos hasta el tercer orden a través de un método de regresión, del cual estimaron que les proporcionaría resultados incorrectos. En la gráfica incluimos además las curvas obtenidas a partir de la ecuación 4.9), donde se observa lo bien que la función para  $a_1(\rho^*, \lambda)$  se ajusta a los datos de simulación.

El segundo término  $a_2$  sólo fue comparado con los resultados de Largo y Solana para los alcances  $\lambda \leq 2.0$ , ya que los resultados de Elliot y Hu discrepan tanto de los resultados de Largo y Solana como de los nuestros, la Fig. 4.3-a presenta los resultados para los alcances:  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ , donde nuevamente se observa que la función  $a_2(\rho^*, \lambda)$ , Eq. (4.13) se ajusta bien a los resultados de simulación.

Estos resultados junto con las comparaciones que realizamos en secciones anteriores para

los cuatro términos con los datos de Alder y colaboradores [19], Henderson y colaboradores para los dos primeros términos para el caso de  $\lambda = 1.5$ , y los resultados de Kolafa [41] para el término de campo promedio, nos permiten concluir que tenemos la mejor propuesta para la energía libre.

### 5.3. Energía interna

Si tenemos la mejor propuesta para la energía libre, resulta inmediato querer saber cómo serán las derivadas de esta expresión, que en unidades reducidas se expresa<sup>1</sup>:

$$u = \beta^* \left( \frac{\partial a}{\partial \beta^*} \right)_{V,N}, \quad (5.3)$$

donde  $\beta^* = \epsilon/kT = 1/T^*$ . La expresión para  $a$  está dada por (5.1).

En el capítulo 3 diserté sobre las simulaciones realizadas en este trabajo a fin de obtener resultados para la energía interna del fluido *SW*. En la tabla (3.1), el numeral uno romano indica los sistemas trabajados, corregidos y utilizados para la comparación de la expresión (5.3).

El análisis de  $u(\rho, T^*, \lambda)$  es en sí mismo interesante, debido al comportamiento que presenta con  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$ , el cual es un reflejo total de los términos perturbativos  $\sum a_i \beta^i$ . Aparentemente la forma de la estructura de  $u(\rho^*, T^*, \lambda)$  mantiene un rico contenido que se vuelve explícito en el comportamiento de propiedades derivadas de la energía interna.

La energía interna calculada con la *EOE-SW* coincide bien con los resultados de simulación para todos los sistemas y estados considerados, con excepción de algunos casos menores. Se llevaron a cabo comparaciones para los cinco alcances a las nueve densidades indicadas en la tabla (3.1). Comparamos además con las ecuaciones de estado de Gil-Villegas y colaboradores [73] (*EDE<sub>GV</sub>*), Benavides y colaboradores [70] (*EDE<sub>B</sub>*) y Patel y colaboradores [75] (*EDE<sub>P</sub>*).

#### 5.3.1. $\lambda = 1.25$ (Alcance corto)

La figura 5.2 muestra los resultados para el alcance  $\lambda = 1.25$  y las densidades  $\rho = 0.1$  y 0.6. Se observa claramente como la ecuación *EOE-SW* (curva de línea continua) reproduce

---

<sup>1</sup>En el apéndice D está el algebra realizada para obtener la expresión para la energía interna del fluido *SW* en el ensamble canónico

mucho mejor los resultados de simulación, en contraste con las otras ecuaciones  $EDE_{GV}$  (curva a trazos) y  $EDE_P$  (curva punteada). Queda claro que los dos términos perturbativos ( $a_3$  y  $a_4$ ) inducen a que la curva se ajuste mejor a los datos de simulación, este hecho es común para todos los alcances y para densidades  $0.6 \leq \rho^*$ . Creemos que en esta región, la introducción de órdenes superiores ( $a_5$  y  $a_6$ ), los cuales suponemos que mantendrán una forma similar a la que presentan los términos  $a_3$  y  $a_4$ , ayudarían a que la ecuación  $EOE-SW$  reproduzca mejor aún los datos de simulación. Como puede apreciarse en la figura 5.2-b,

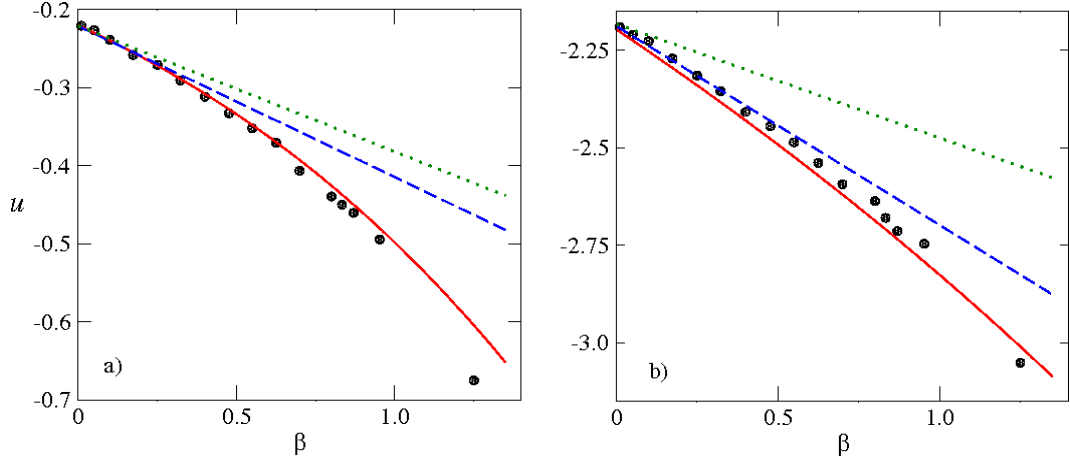


Figura 5.2: Energía interna por partícula para el sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.25$  a) densidad  $\rho = 0.1$ , b) densidad  $\rho = 0.6$ . símbolos en ambas gráficas: (●) resultados de simulación con límite termodinámico, curva sólida  $EOE-SW$ , Ec. 5.3, curva a trazos  $EDE_{GV}$  Ref [72], curva punteada  $EDE_P$  Ref. [75]

para la ecuación  $EOE-SW$  el valor correcto de  $u_1$  se va perdiendo a medida que la densidad se incrementa. No obstante que la curva obtenida por la Ec. (5.3) no barre exactamente sobre los resultados de simulación, puede apreciarse que mantiene la tendencia correcta, pues se observan completamente paralelos tanto los datos de simulación como la curva de la ecuación  $EOE-SW$ .

Calculamos las desviaciones de las  $EDE$  con respecto a los datos de simulación. Primero obtenemos para cada densidad y temperatura, la diferencia  $\delta u_{\rho, T^*}|_{EDE} = u_{EDE} - u_{MC}$ , enseguida graficamos este valor como función de la temperatura por cada densidad, en esta gráfica se observa una dispersión para cada valor de temperatura, entonces medimos el tamaño de la dispersión considerando los valores máximos y mínimos en cada temperatura:  $\Delta u_{EDE} = \delta u_{\rho, T^*}|_{EDE}^{\text{máx}} - \delta u_{\rho, T^*}|_{EDE}^{\text{mín}}$ , ésta es la medida del tamaño de la dispersión de las desviaciones por temperatura para cada  $EDE$ .

La figura 5.3 ilustra los valores de la dispersión para las tres  $EDE$ , considerando solamente los valores para las densidades:  $\rho^* = 0.7, 0.8$  y  $0.9$ . Aquí se observa que la ecuación  $EOE-SW$  tiene una dispersión máxima para la temperatura  $T^* = 0.8$  (la más cercana a la curva de coexistencia) de  $\Delta u_{EOE-SW}^{\max} = 0.12$ , para la misma temperatura la dispersión máxima que tiene la ecuación  $EDE_{GV}$  es aproximadamente del mismo tamaño, sin embargo, la ecuación  $EDE_P$  tiene una dispersión mínima  $\Delta u_{EDE_P}^{\min} = 0.13$  para la temperatura más caliente  $T^* = 100$ , y una dispersión máxima  $\Delta u_{EDE_P}^{\max} = 0.94$  para la temperatura más fría  $T^* = 0.8$ , es decir, siete veces más grande que la obtenida por la ecuación  $EOE-SW$ . La dispersión mínima ocurre a la temperatura  $T^* = 100$  para las tres ecuaciones, la ecuación  $EOE-SW$  tiene una dispersión mínima de  $\Delta u_{EDE-SW}^{\min} = 0.018$ , mientras que la ecuación  $EDE_{GV}$  su dispersión mínima es  $\Delta u_{EDE-SW}^{\min} = 0.044$ . Es muy probable que el error que

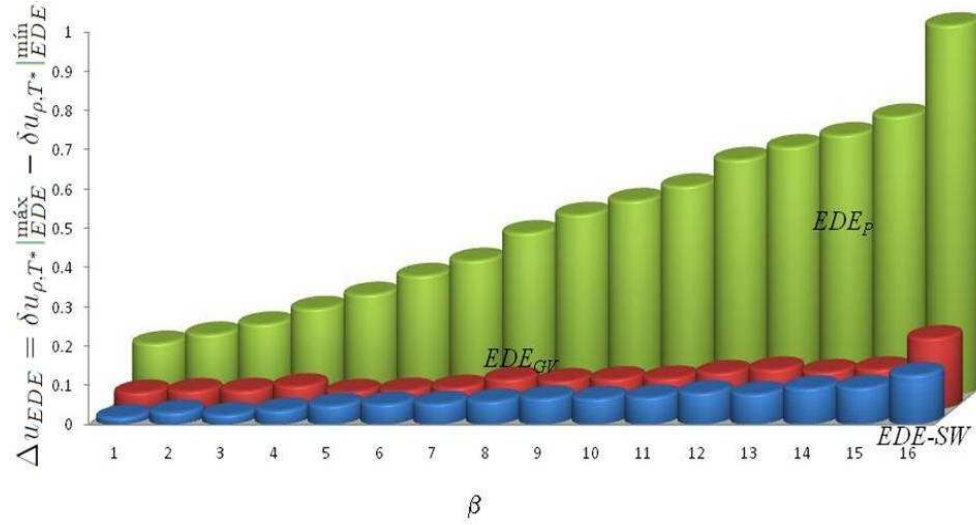


Figura 5.3: Dispersiones de las tres  $EDE$  con respecto a los datos de simulación  $\Delta u_{EDE} = \delta u_{\rho, T^*} |_{EDE}^{\max} - \delta u_{\rho, T^*} |_{EDE}^{\min}$  del sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.25$ , y densidades  $\rho = 0.7, 0.8$ , y  $0.9$ , los números 1-16 que aparecen en el eje de la abscisas, corresponden a valores del inverso de las temperaturas:  $\beta = 0.01, 0.05, 0.1, 0.17331, 0.25, 0.322581, 0.4, 0.47619, 0.549451, 0.625, 0.699301, 0.8, 0.833333, 0.869565, 0.952381$  y  $1.25$  respectivamente

presenta la ecuación  $EOE-SW$  sea debido a la interpolación que efectúa la Ec. (5.3) entre los alcances  $1.20 \leq \lambda \leq 1.30$ . El error se vuelve más evidente a densidades altas porque en esta región el ajuste para  $a_2$  presenta diferencias significativas con los datos de simulación, los términos  $a_3$  y  $a_4$  son prácticamente cero en esta región, no obstante, podemos afirmar que la ecuación  $EOE-SW$  es superior que las otras dos ecuaciones de estado con las que hemos comparado y como se observa en la Fig. 5.3 tiene la menor dispersión.

### 5.3.2. $\lambda = 1.5$ (Alcance intermedio)

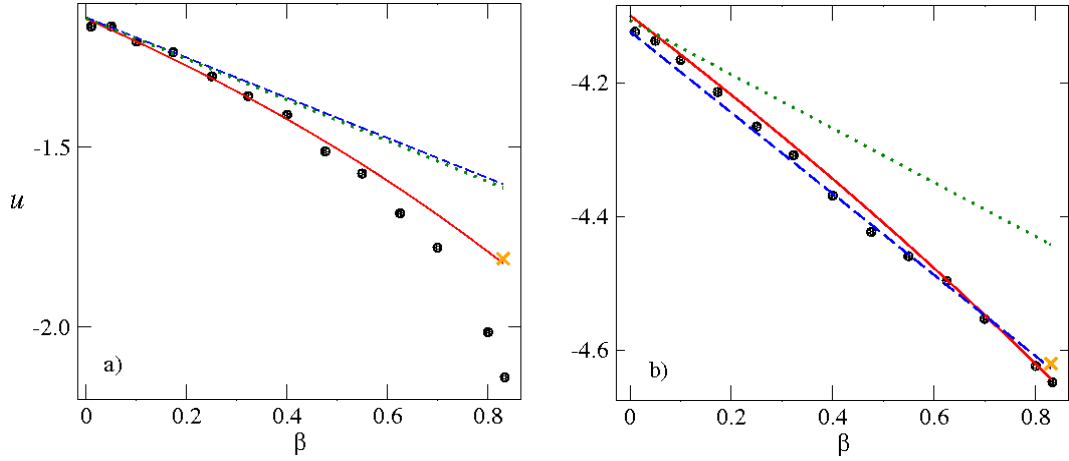


Figura 5.4: Energía interna por partícula para el sistema *SW* con alcance  $\lambda = 1.5$  a) densidad  $\rho = 0.2$ , b) densidad  $\rho = 0.6$ . símbolos en ambas gráficas: (●) resultados de simulación con límite termodinámico, (×)  $u_{DIR}$ , curva sólida *EOE-SW*, Ec. 5.3, curva a trazos *EDE<sub>CV</sub>* Ref [72], curva punteada *EDE<sub>P</sub>* Ref. [75]

Las comparaciones para el  $\lambda = 1.5$  son similares al alcance  $\lambda = 1.25$ . En las figuras 5.4 presentamos la comparación efectuada para  $\lambda = 1.5$  a las densidades  $\rho = 0.2$  y  $0.6$ . En ambas gráficas incluimos el dato que llamamos  $u_{DIR}$  (cruz), calculado para la temperatura  $T^* = 1.2$ , estos valores son obtenidos directamente de los resultados  $u_1 = a_1$ ,  $u_2 = 2 \times a_2$ ,  $u_3 = 3 \times a_3$  y  $u_4 = 4 \times a_4$ <sup>1</sup>, claramente se observa que los datos  $u_{DIR}$  coinciden con la ecuación *EOE-SW* en ambos casos, debido a ello pensamos que entonces es posible incluir términos de orden superior ( $a_5$ ,  $a_6$ ,  $\dots$  etc.) a fin de que la contribución de la ecuación *EOE-SW* reproduzca mucho mejor los resultados de simulación. Sin embargo, es importante apuntar lo siguiente:

1. El cálculo de términos de orden superior es cada vez más complicado, por lo que se requiere mucho tiempo de máquina para obtener resultados más o menos satisfactorios.
2. Al menos para alcances cortos, los órdenes superiores son cada vez más pequeños, por lo que muy probablemente se requieran más de seis órdenes para ajustar la curva en temperaturas cercanas a la temperatura crítica:  $T^* \leq T^*_{min}$  con  $T^*_{min} \simeq T^*_c$ .

No cabe duda que mejorar la ecuación utilizando sólo teoría de perturbaciones implica un trabajo exhaustivo. Mientras tanto, contamos con una ecuación de estado *EOE-SW* que

<sup>1</sup>Calculados en la simulación del fluido de esferas duras para  $\rho^*$  y  $N$  constante

es mucho más precisa que cualquier ecuación de estado que haya sido basada en teoría de perturbaciones truncada a segundo orden. La figura 5.5 ilustra las dispersiones  $\Delta u_{EDE}$

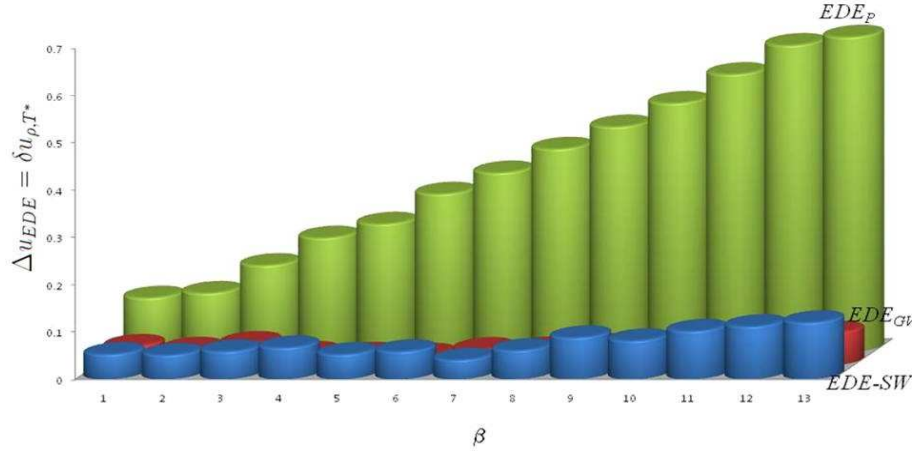


Figura 5.5: Dispersiones  $\Delta u_{EDE} = \delta u_{\rho, T^*} |_{EDE}^{\max} - \delta u_{\rho, T^*} |_{EDE}^{\min}$  para las tres ecuaciones:  $EOE-SW$ ,  $EDE_{GV}$  y  $EDE_P$ , para el sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.5$  y densidades  $\rho = 0.7, 0.8, \text{ y } 0.9$ , (valores acumulados), los números 1-13 que aparecen en el eje de la abscisas, corresponden al valor del inverso de la temperaturas  $\beta = 0.01, 0.05, 0.1, 0.17331, 0.25, 0.322581, 0.4, 0.47619, 0.549451, 0.625, 0.699301, 0.8 \text{ y } 0.833333$  respectivamente

para las densidades  $0.7 \leq \rho^* \leq 0.9$ , otra vez se observa que la dispersión máxima ocurre a la temperatura más baja  $T^* = 0.8333$ . La ecuación  $EOE-SW$  subestima el valor de  $u$  con una dispersión máxima:  $\Delta u_{EOE-SW}^{\max} = 0.12$ , mientras que la ecuación  $EDE_{GV}$  tiene una dispersión máxima  $\Delta u_{EOE_{GV}}^{\max} = 0.08$  y la ecuación  $EDE_P$  presenta dispersión máxima de  $\Delta u_{EOE_P}^{\max} = 0.6$ , aproximadamente cinco veces más grande que la dispersión máxima de la ecuación  $EOE-SW$ . Sin embargo, un comportamiento inadecuado ocurre con las ecuaciones  $EOE-SW$  y  $EDE_{GV}$  para la densidad  $\rho^* = 0.9$ . La figura 5.6 muestra las desviaciones de éstas dos ecuaciones a esta densidad. Aquí se observa que para ciertas temperaturas las desviaciones son positivas, mientras que para otras resultan negativas, aproximadamente en  $\beta = 0.4$ , existe un cruce entre los datos de simulación y las curvas de ambas  $EDE$ . Algo similar ocurre para la densidad  $\rho^* = 0.7$ , en el caso particular de la densidad  $\rho^* = 0.8$ , la ecuación  $EOE-SW$  sobrestima los valores de  $u$ , mientras que  $EDE_{GV}$  los subestima con el mismo tamaño de error para ambas ecuaciones.

### 5.3.3. $\lambda = 1.75$ (Alcance intermedio)

Este alcance es otro caso de interpolación para la ecuación  $EOE-SW$ . Para las densidades  $\rho^* \leq 0.3$ , las comparaciones entre las  $EDE$  y los resultados de simulación presentan formas

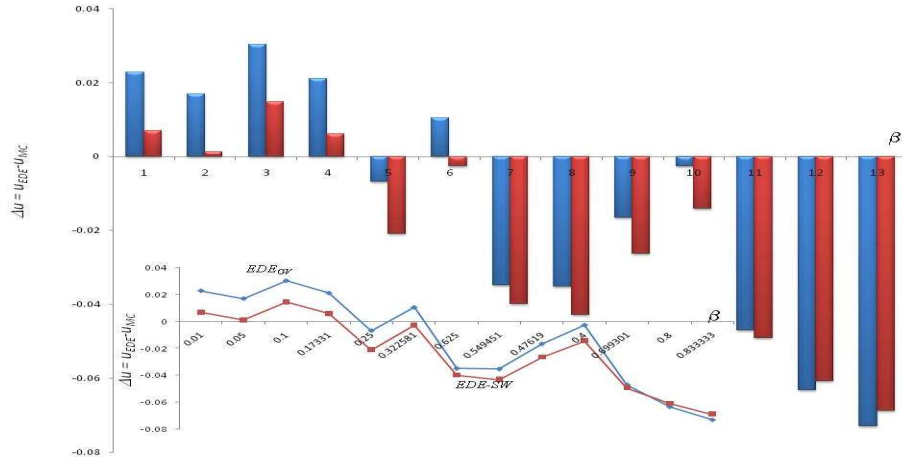


Figura 5.6: Desviaciones  $\delta u_{\rho, T^*}|_{EDE} = u_{EDE} - u_{MC}$ , para las ecuaciones  $EOE-SW$  y  $EDE_{GV}$  para el sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.5$ , densidad  $\rho = 0.9$  y 13 temperaturas que aparecen con los números 1-13 en el eje de la abscisas y corresponden al mismo valor que en la Fig. 5.5

similares a las Figs. 5.2 y 5.4, por lo que la ecuación  $EOE-SW$  predice mejor los resultados de simulación. Para la región  $0.3 < \rho^* \leq 0.7$  se observa que la ecuación  $EOE-SW$  se desvía un poco del valor del campo promedio  $u_1$ , sin embargo, no pierde la tendencia general de los datos de simulación. Lo mismo ocurre para la ecuación  $EDE_{GV}$ . La ecuación  $EDE_P$ , no obstante que tiene un buen valor para  $u_1$ , a medida que desciende la temperatura pierde precisión y para densidades altas no logra reproducir las simulaciones. Para ilustrar lo anterior, en la figura 5.7 presentamos las gráficas para las densidades  $\rho^* = 0.8$  y  $0.9$ , donde mostramos como la ecuación  $EOE-SW$  se recupera ubica como la que mejor describe las simulaciones.

Debido a que la región problemática es la región entre  $0.4 \leq \rho^* \leq 0.7$ , en la figura 5.8 presentamos la gráfica de desviaciones  $\delta u_{\rho, T^*}|_{EDE} = u_{EDE} - u_{MC}$ , obtenidas para las cuatro densidades y para cada temperatura (en este caso 10 temperaturas). Como es posible observar en la Fig. 5.8, para las cinco temperaturas más altas a la densidad  $\rho = 0.4$  (Fig. 5.8-a) la ecuación  $EOE-SW$  presenta las desviaciones más grandes, para el resto de las temperaturas la desviación siempre es menor que las otras dos ecuaciones, para todas las ecuaciones el error aumenta gradualmente conforme se enfría el sistema. Al observar las desviaciones acumuladas para todas las densidades, podemos decir que de manera global y no sólo la región problemática  $0.4 \leq \rho^* \leq 0.7$ , la ecuación  $EOE-SW$  presenta las menores desviaciones para todas las temperaturas, el error aumenta en la misma forma para las

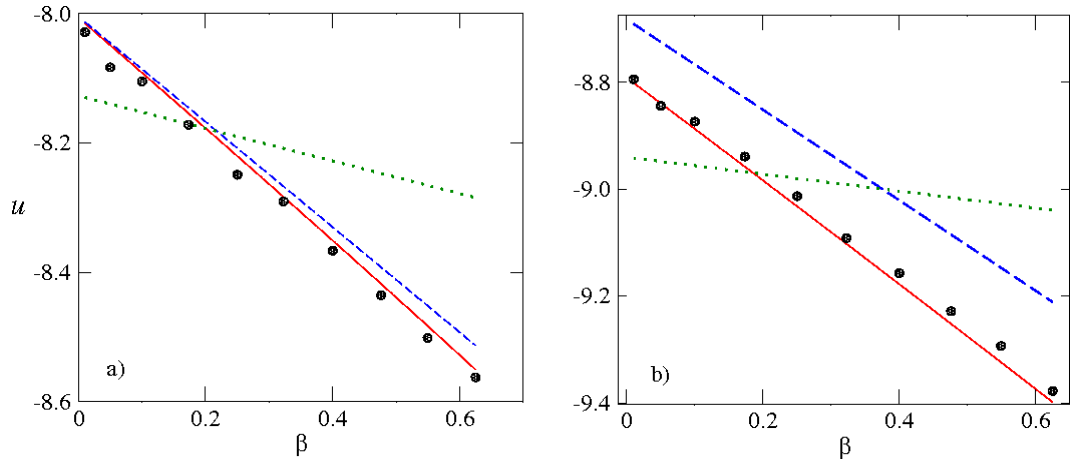


Figura 5.7: Energía interna por partícula para el sistema *SW* con alcance  $\lambda = 1.75$  a) densidad  $\rho = 0.8$ , b) densidad  $\rho = 0.9$ . Los símbolos en ambas gráficas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4

tres ecuaciones. Por lo tanto basados en estos análisis y las Figs. 5.7 podemos nuevamente concluir que la ecuación *EOE-SW* reproduce mucho mejor esta propiedad termodinámica para el alcance intermedio.

#### 5.3.4. $\lambda = 2.0$ (Alcance grande)

Para este alcance se comparó de la misma manera que en los alcances anteriores, encontramos que la región problemática para nuestra ecuación *EOE-SW* es entre las densidades  $0.4 \leq \rho^* \leq 0.5$ , en las figuras 5.9 presentamos las densidades  $\rho^* = 0.8$  y  $0.9$ , donde nuestra ecuación resulta ser mejor, pues se observa lo concordante que resultan la ecuación *EOS-SW* y los resultados de simulación, incluso para la densidad  $\rho^* = 0.9$  la curva prácticamente está sobre los datos de simulación. La figura 5.10 presenta las dispersiones  $\Delta u$  acumuladas para todas las densidades. Claramente se observa que las dispersiones son más reducidas para la ecuación *EOS-SW* que para las ecuaciones *EDE<sub>B</sub>* y *EDE<sub>P</sub>*. Podemos observar también que las dispersiones aumentan con el decremento de la temperatura. Las dispersiones para las ecuaciones *EDE<sub>B</sub>* y *EDE<sub>P</sub>* son muy similares. Por lo que la ecuación *EOS-SW* mantiene su primacía como mejor expresión que reproduce la energía interna también para alcances grandes.



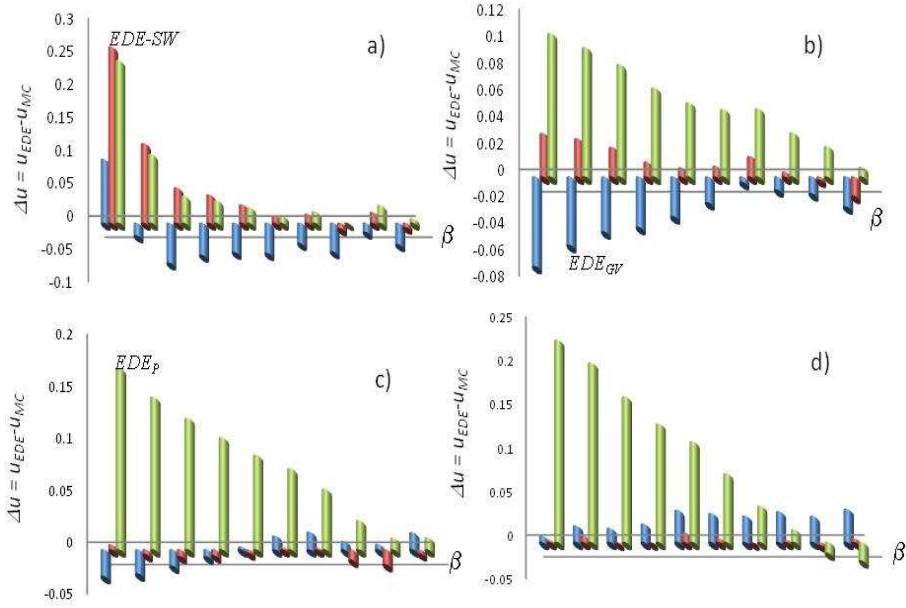


Figura 5.8: Desviaciones  $\delta u_{\rho, T^*} |_{EDE} = u_{EDE} - u_{MC}$  para las ecuaciones  $EOE-SW$  y  $EDE_{GV}$  para el sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 1.75$ , densidades  $0.4 \leq \rho \leq 0.7$ , los números 1-10 que aparecen en el eje de la abscisas, corresponden al mismo valor que en la Fig. 5.5

### 5.3.5. $\lambda = 2.5$ (Alcance grande)

Comparaciones similares a las antes mencionadas fueron realizadas. Los resultados de la dispersión total son mostrados en la figura 5.11 donde claramente se observa que la ecuación  $EOE-SW$  presenta la menor dispersión. La zona conflictiva para este alcance es la región  $0.4 \leq \rho^* \leq 0.6$ , donde la ecuación  $EOS-SW$  se desvía un poco del valor de  $u_1$ . Sin embargo, la curva mantiene la tendencia correcta al ser completamente paralelos los resultados de simulación y los de la ecuación  $EOS-SW$ . La figura 5.12-b ilustra los resultados para la densidad  $\rho^* = 0.9$ . En esta figura podemos observar que si bien es cierto que la ecuación no se halla sobre los datos de simulación, sí es la que se encuentra más cerca y con la tendencia correcta. La desviación promedio para esta densidad, está dada por  $\delta u_{0.9, T^*} |_{EOE-SW} \approx 0.03$ ,  $\delta u_{0.9, T^*} |_{EDE_B} \approx 0.071$  y  $\delta u_{0.9, T^*} |_{EDE_P} \approx 0.205037$ , lo cual indica que  $EOE-SW$  tiene la menor desviación.

Hemos encontrado algunas diferencias entre la ecuación  $EOS-SW$  y los datos de simulación, lo cual indica que puede mejorarse aún más la ecuación  $EOE-SW$  si se quisiera, sin embargo, en la mayoría de los casos estudiados hemos obtenido resultados mucho más satisfactorios para la ecuación  $EOS-SW$  que para las otras ecuaciones.

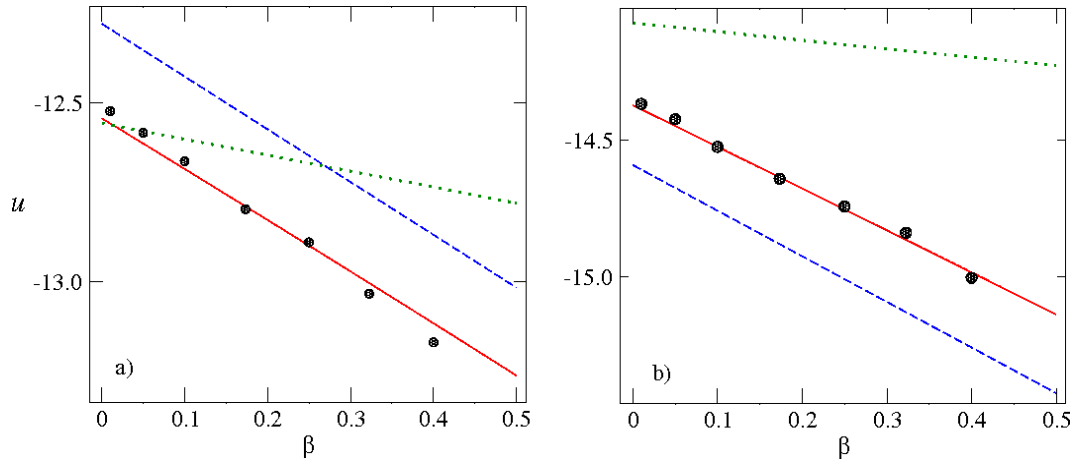


Figura 5.9: Energía interna por partícula para el sistema *SW* con alcance  $\lambda = 2.0$  a) densidad  $\rho = 0.8$ , b) densidad  $\rho = 0.9$ . Los símbolos en ambas gráficas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4

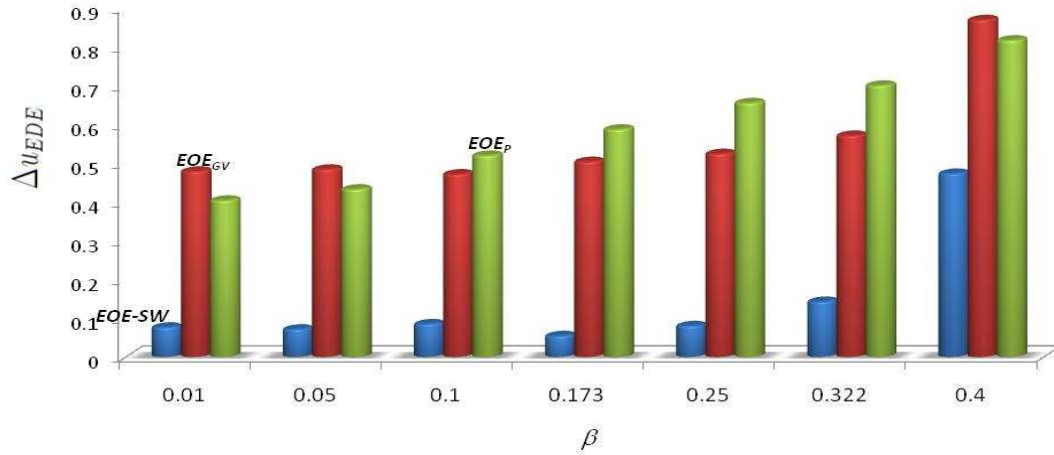


Figura 5.10: Dispersiones  $\Delta u_{EDE}$  para las ecuaciones *EOE-SW*, *EDE<sub>GV</sub>* y *EDE<sub>P</sub>* para el sistema *SW* con alcance  $\lambda = 2.0$ .

## 5.4. Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad  $Z$  está definido como:

$$Z = \frac{PV}{NkT} \quad (5.4)$$

En el apéndice D está la ecuación de  $Z$  en términos de  $A$ . A continuación discutiremos sobre la forma de  $Z$ .

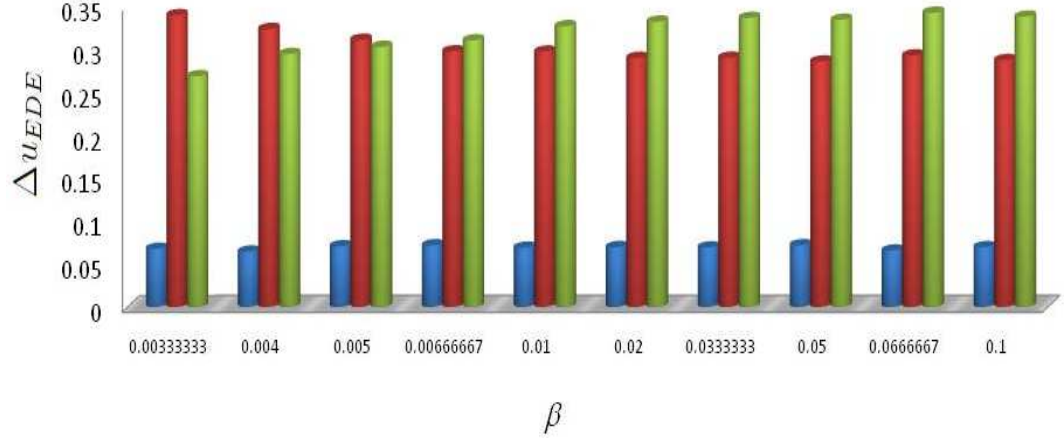


Figura 5.11: Dispersiones  $\Delta u_{EDE}$  para las ecuaciones  $EOE-SW$ ,  $EDE_{GV}$  y  $EDE_P$  para el sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 2.5$

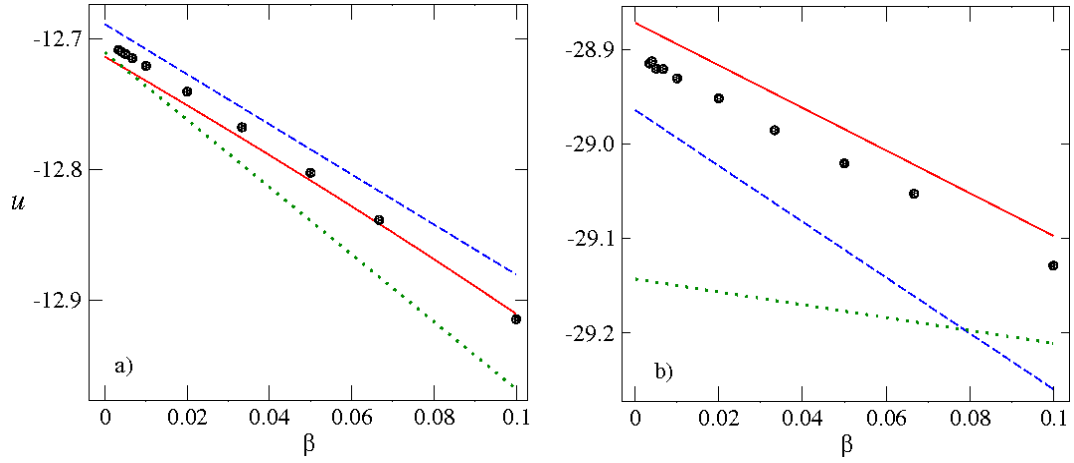


Figura 5.12: Energía interna por partícula para el sistema  $SW$  con alcance  $\lambda = 2.4$  a) densidad  $\rho = 0.4$ , b) densidad  $\rho = 0.9$ . Los símbolos en ambas gráficas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4, con el cambio de la  $EDE_{GV}$  (corto alcance) por  $EDE_{GV}$  (largo alcance)

#### 5.4.1. El término de campo promedio $z_1$

El primer término perturbativo para el factor de compresibilidad se encuentra de la siguiente manera:

$$z_1 = \rho^* \frac{\partial a_1}{\partial \rho^*} \quad (5.5)$$

Existen resultados de simulación obtenidos por J. Largo y J. R. Solana [48] donde obtuvieron el primer término de la serie perturbativa para  $Z$ . Este cálculo fue elaborado a partir de funciones de distribución radial del sistema  $HS$  para alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$  y con uso de

la fórmula siguiente:

$$z_1 = \frac{2\pi\rho\sigma^3}{3} \{g_1(\sigma^+) - \lambda^3 [g_1(\lambda\sigma^-) - g_1(\lambda\sigma^+)]\}, \quad (5.6)$$

Las funciones de distribución radial  $g_0(r)$  y  $g_1(r)$  fueron obtenidas con base en fórmulas

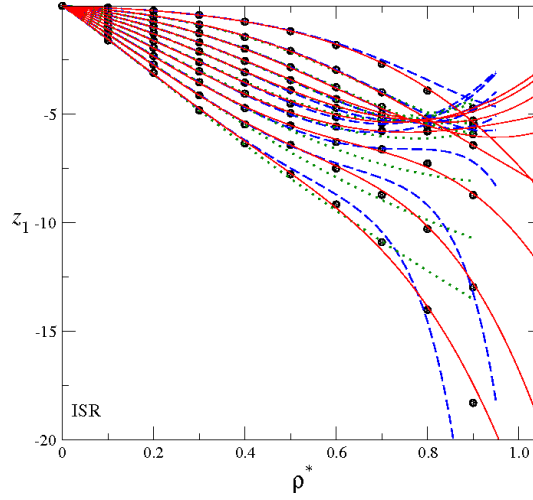


Figura 5.13: Término del campo promedio para el factor de compresibilidad  $z_1$ , para el sistema *SW* con alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . Los símbolos tienen la misma representación que en la Fig. 5.4

similares a las utilizadas para obtener los términos  $a_i$  en la simulación *MC* de esferas duras. Sus resultados proceden del uso del ensamble *NV* para un sistema con  $N = 512$  partículas; tiraron  $5 \times 10^4$  ciclos de configuraciones para equilibrar el sistema y promediaron sobre los siguientes  $10^5$  ciclos. La figura 5.13 presenta los resultados de Largo y Solana para  $z_1$  y el término  $z_1(\rho^*, \lambda)$  que se obtiene de las ecuaciones *EOE-SW*, *EDE<sub>GV</sub>* y *EDE<sub>P</sub>* a través de:

$$z_1 = \rho^*(\partial a_1 / \partial \rho^*)_{T^*} \quad (5.7)$$

Se observa la buena concordancia entre los resultados de simulación y el término  $z_1(\rho^*, \lambda)$  de nuestra ecuación de estado, La ecuación *EDE<sub>P</sub>* para el alcance  $\lambda = 1.1$  no se muestra en la Fig 5.13 por presentar un comportamiento completamente anómalo. Para este mismo alcance la ecuación *EDE<sub>GV</sub>* se encuentra fuera de su región de aplicabilidad. Sin embargo, para densidades bajas presenta un comportamiento correcto. Asimismo comparamos las formas entre  $z_1$  para alcances cortos e intermedios (ver Fig. 5.13) y  $z_1$  para alcances grandes. Encontramos que existe bastante similitud. Por ejemplo: Los cruces que se observan entre las

densidades  $0.8 \leq \rho^* \leq 0.95$  para alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 1.7$  son similares a los que se observan también entre los alcances  $2.1 \leq \lambda \leq 2.5$  para densidades más altas  $0.9 \leq \rho^* \leq 1.05$ .

Estimar los siguientes términos  $z_2, z_3$  etc., por este camino implicaría, como hemos apuntado, conocer de funciones de distribución:  $g_2(r), g_3(r), g_4(r)$  que son muy difíciles de calcular. Esta comparación nos ha ayudado a verificar los alcances de la ecuación *EOE-SW* y fortalece nuestro propósito de obtener una ecuación adecuada que describa mejor todas las propiedades termodinámicas del fluido *SW*

Comparamos con los resultados de J. Largo y J. R. Solana, quienes publicaron también valores de contacto para la función de distribución radial [46]:  $g(\sigma^+), g(\lambda\sigma^-), g(\lambda\sigma^+)$ , por lo tanto, valores del factor de compresibilidad total  $Z$  son obtenidos a partir de la siguiente relación:  $Z = 1 + z_1$ , donde  $z_1$  se encuentra dada por 5.6. Con esta información, construimos para distintas temperaturas valores de  $Z$  para alcances  $\lambda \leq 2.0$ , comparamos los resultados de la *EOE-SW* con estos resultados y con las distintas ecuaciones de estado.

#### 5.4.2. Término completo $Z$ corto alcance

La ecuación *EOE-SW* se obtuvo a partir de resultados para distintos tamaños de “pozos virtuales”, el valor del alcance virtual más pequeño utilizado fue  $\lambda = 1.1$ . Por lo tanto, resultados para alcances más reducidos son meras extrapolaciones de la ecuación de estado entre  $0 \leq \lambda \leq 1.1$ . Por otro lado, hacemos notar que la ecuación *EDE<sub>GV</sub>* se encuentra limitada para reproducir valores consistentes para alcances  $1.25 \leq \lambda$ , y la ecuación *EDE<sub>P</sub>* contiene una divergencia para  $\lambda = 1.05$ . Con esta aclaración presente, hacemos referencia a las figuras 5.14, donde presentamos el factor de compresibilidad  $Z$  para los alcances: a)  $\lambda = 1.05$  y  $T^* = 0.5, 0.7, 1.0$  y b)  $\lambda = 1.125$  y temperatura  $T^* = 1.0$ .

#### $\lambda = 1.05$

En esta región de muy corto alcance ninguna de las ecuaciones reproduce adecuadamente los resultados de simulación y sólo presentan resultados cualitativamente correctos. Sin embargo, se observa en la figura 5.14 que al aumentar la temperatura, la ecuación *EOE-SW* proporciona resultados más precisos que la ecuación *EDE<sub>GV</sub>*. Es claro que nuestra ecuación *EOE-SW* mejora las predicciones en esta región y mantiene un comportamiento estable

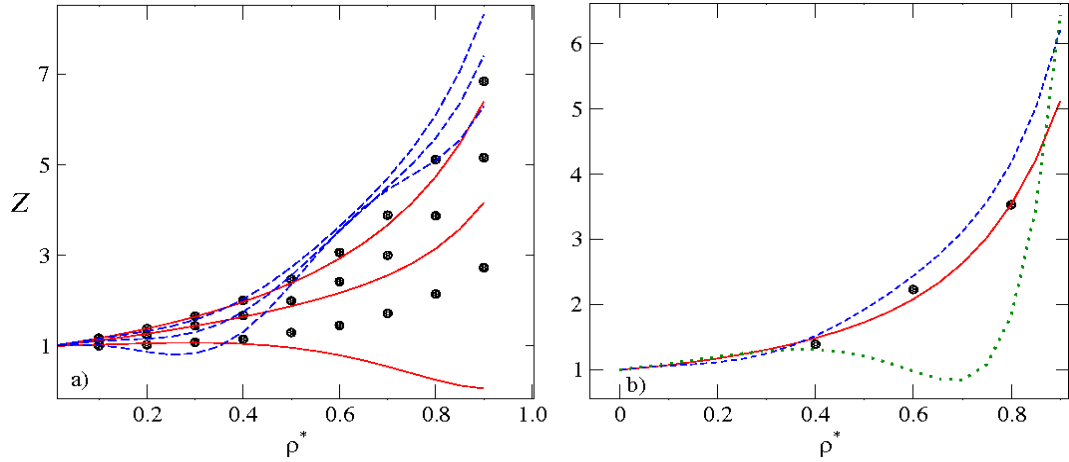


Figura 5.14: Factor de compresibilidad para el sistema *SW* con alcances a)  $\lambda = 1.05$  con  $T^* = 0.5, 0.7$  y  $1.0$ , b)  $\lambda = 1.125$  con  $T^* = 1.0$ . Los símbolos: (●) simulaciones a) Y. Tang, Benjamin C. y Y. Lu [120] y b) J. Largo y J. R. Solana [50], curva sólida *EOE-SW*, curva a trazos *EDE<sub>GV</sub>*, curva punteada *EDE<sub>P</sub>* no se presenta en la Gráf. b)

en comparación con el comportamiento anómalo que presentan las ecuaciones *EDE<sub>GV</sub>* y *EDE<sub>P</sub>*.

### $\lambda = 1.1$

Los resultados se mejoran muchísimo al aumentar el tamaño del pozo. Se observa que la ecuación *EOE* reproduce correctamente los resultados de simulación para temperaturas altas. Incluso la ecuación *EDE<sub>GV</sub>* corrige su comportamiento erróneo, la ecuación *EDE<sub>P</sub>* sigue sin reproducir resultados coherentes.

### $\lambda = 1.2$

Para este alcance la ecuación de *EDE<sub>P</sub>* ya presenta resultados satisfactorios. La ecuación *EDE<sub>GV</sub>* ya suavizó por completo su comportamiento. Las tres ecuaciones presentan resultados adecuados a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas y altas densidades, la ecuación *EOE-SW* subestima el valor de *Z*, en general, los resultados son correctos para las tres ecuaciones de estado.

### $\lambda = 1.3$ y $1.4$

En estos alcances podemos observar cómo los resultados para las tres ecuaciones de estado son completamente equivalentes. Los resultados de simulación son reproducidos correctamente por cualquiera de las tres ecuaciones de estado, ver Fig 5.15-a

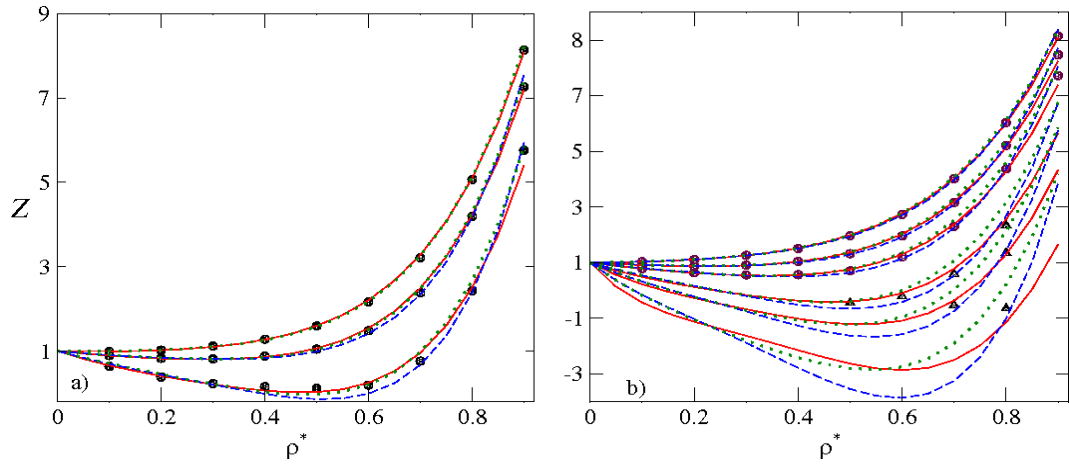


Figura 5.15: Factor de compresibilidad para el sistema *SW* con alcances a)  $\lambda = 1.4$  con  $T^* = 1.0, 1.5$  y  $2.0$ , b)  $\lambda = 1.5$  con  $T^* = 0.5714, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0$  y  $3.0$ . Los símbolos: (●) simulaciones por J. Largo y J. R. Solana [50], (▲) simulaciones por J. A. Barker y D. Henderson [51], curva sólida *EOE-SW*, curva a trazos *EDE<sub>GV</sub>*, curva punteada *EDE<sub>P</sub>*

### 5.4.3. Término completo $Z$ alcances intermedios

$\lambda = 1.5$

Existe un interés particular por los resultados para el alcance  $\lambda = 1.5$  ya que durante años la mayoría de los trabajos que estudiaron el fluido de pozo cuadrado fijaron su atención en este alcance intermedio. Los trabajos de Henderson y colaboradores [51], de Mingxue y Guo [60], y desde luego de Largo y Solana [48] [50], fueron utilizados aquí para la comparación con las ecuaciones de estado. La figura 5.15-b muestra los resultados de simulación para varias temperaturas, así como las curvas de las tres ecuaciones que hemos estado comparando. Un

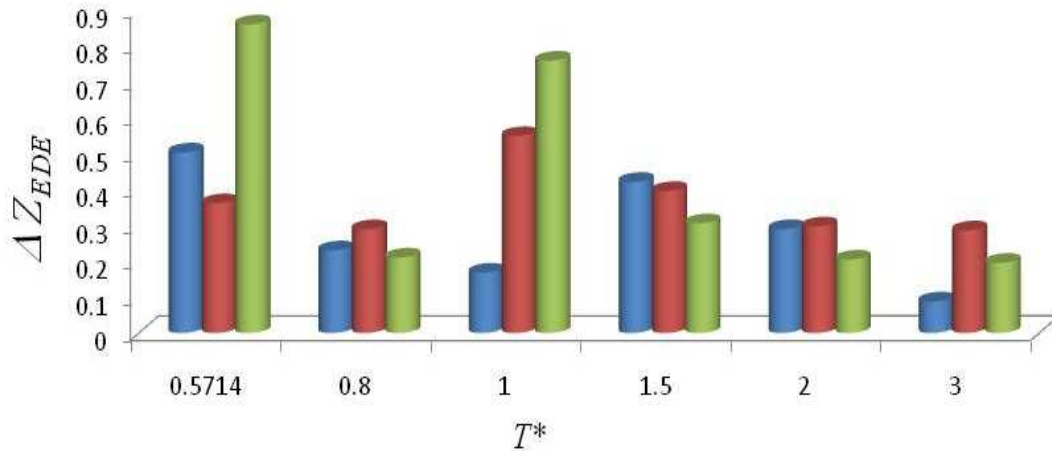


Figura 5.16: Dispersiones  $\Delta Z_{EDE}$  para las ecuaciones *EOE-SW*, *EDE<sub>GV</sub>* y *EDE<sub>P</sub>* para el sistema *SW* con alcance  $\lambda = 1.5$ .

mirada rápida a la figura 5.15-b indicará que las tres ecuaciones presentan buen acuerdo con los resultados de simulación. A pesar de ello, afirmamos que nuestra ecuación es mucho mejor que las otras dos. Fundamentamos este comentario en los resultados obtenidos para las dispersiones  $\Delta Z$ , las cuales se ilustran en la figura 5.16. Si bien es cierto que para la temperatura  $T^* = 0.5714$ , la ecuación  $EDE_{GV}$  presenta menor dispersión que la ecuación  $EOE-SW$ , para el resto de temperaturas la ecuación  $EOE-SW$  muestra menor dispersión. También puede observarse que aun cuando la ecuación  $EDE_P$  presenta la menor dispersión en las tres temperaturas más altas, para las temperaturas  $T^* = 0.5714$  y  $1.0$  presenta la dispersión más grande, excediendo un 48% para  $T^* = 0.5714$  y 77% para  $T^* = 1.0$  con respecto a  $EOE-SW$ . Ahora bien, al examinar la figura 5.15-b con mayor atención, se observará que la ecuación  $EOE-SW$  presenta mucho mejor estructura para temperaturas bajas, también se observa más cerca de los datos de simulación. Los resultados de de Mingxue y Guo [60] para la temperatura  $T^* = 0.5714$ , muestran un comportamiento extraño; para la densidad  $\rho^* 0.3$  comienzan a separarse de la tendencia correcta y parecieran confundirse con los resultados de Largo y Solana para  $T^* = 1.5$  y densidad de  $\rho^* = 0.65$ , posteriormente a la densidad  $\rho^* = 0.8$  parecen corregirse; debido a ello no los presentamos en la figura 5.14-b. Sin embargo, están incluidos en la gráfica correspondiente en el artículo Ref. [96].

$\lambda = 1.6 - 2.0$

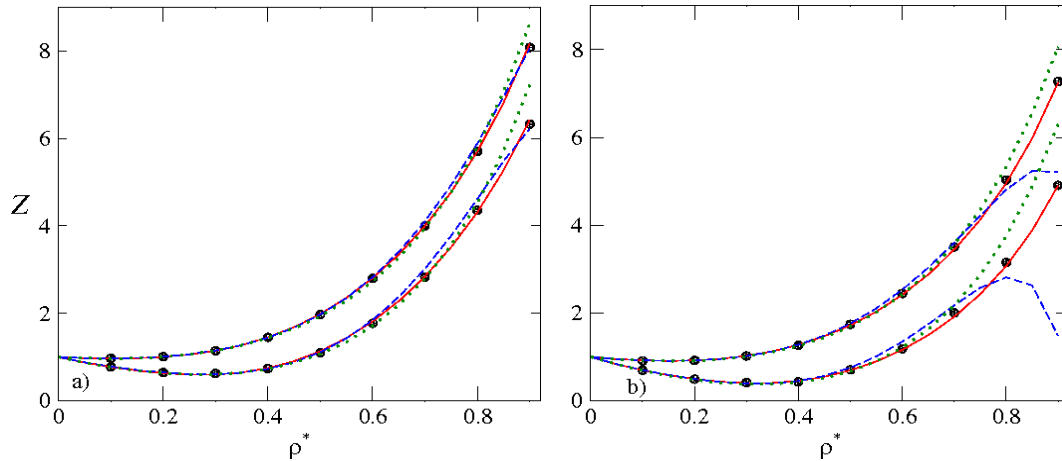


Figura 5.17: Factor de compresibilidad para el sistema  $SW$  con alcances a)  $\lambda = 1.9$  b)  $\lambda = 2.0$  con  $T^* = 3.0$  y  $5.0$ . Los símbolos: (●) resultados de simulación por J. Largo y J. R. Solana [50], curva sólida  $EOE-SW$ , curva a trazos  $EDE_{GV}$ , curva punteada  $EDE_P$



Para estos alcances intermedios podemos decir que las tres ecuaciones son equivalentes para reproducir correctamente el factor de compresibilidad. Las figuras 5.17 muestran buen acuerdo entre los resultados de simulación de Largo y Solana [50] y las ecuaciones de estado, aunque se observa que la región de densidades altas es difícil de reproducir para las ecuaciones  $EDE_{GV}$  y  $EDE_P$ , mientras que nuestra ecuación  $EOE-SW$  reproduce correctamente esta región, con esto dejamos sentado que la ecuación  $EOE-SW$  es la mejor ecuación para reproducir el factor de compresibilidad  $Z$ .

#### 5.4.4. Término completo $Z$ alcances grandes

$\lambda = 3.0$

No existen muchos resultados para alcances superiores a  $\lambda = 2.0$ , a pesar de ello, A. L. Benavides y colaboradores [71], en 1991, publicaron unos cuantos resultados de  $Z$  para el alcance  $\lambda = 3.0$  con densidad  $\rho^* = 0.5$  y temperaturas  $T^* = 9.58, 14.25$  y  $17.19$ , para  $\rho^* = 0.8$  y temperaturas  $T^* = 4.44, 7.42, 12.59$ .

Estos resultados también fueron examinados. Con todo y que las tres ecuaciones reproducen correctamente la forma y el valor de  $Z$  para este alcance, la ecuación  $EOE-SW$  lo hace mucho mejor al proporcionar valores más precisos, tiene un error máximo  $\delta_{err}^{EDE}_{m\acute{a}x} = (z_{EDE} - z_{MC}) * 100 / z_{MC} = 2.25\%$  para la temperatura  $T^* = 14.25$ , mientras que las ecuaciones  $EDE_B$  y  $EOE_P$  para la temperatura  $T^* = 9.58$  mantienen un error máximo  $\delta_{err}^{EDE_B}_{m\acute{a}x} = 10.6638\%$  y  $\delta_{err}^{EDE_P}_{m\acute{a}x} = 26.72\%$ .

El estudio y análisis de esta propiedad termodinámica nos ha proporcionado una respuesta positiva para la ecuación de estado  $EOE-SW$ , pues como hemos mostrado, si bien es cierto aún contiene algunas deficiencias que pueden y deben ser corregidas, representa la mejor ecuación de estado para predecir el factor de compresibilidad  $Z$ .

### 5.5. Potencial químico $\mu$

El potencial químico  $\mu$  de un sistema termodinámico se define como el cambio de energía que experimenta el sistema al introducir o sacar una partícula en un proceso efectuado con entropía  $S$  y volumen  $V$  constantes. El potencial químico es un parámetro fundamental en termodinámica y se asocia a la cantidad de materia. En el apéndice D se obtiene esta

propiedad termodinámica a partir de la función de partición en el ensamble canónico. Hasta aquí hemos encontrado una excelente calidad de la ecuación *EOE-SW* para reproducir resultados de la energía libre  $a$ , la energía interna  $u$  y el factor de compresibilidad  $Z$ ; esperamos entonces una buena predicción para el potencial químico  $\mu^*$ .

En la literatura no existen muchos cálculos para el potencial químico del fluido *SW*. Hemos trabajado con ciertos resultados provistos por Largo y Solana, que proporcionan datos de simulación *MC* para el término de campo promedio, tanto de la energía libre  $a_1$  [49], como del factor de compresibilidad  $z_1$  [48]. A partir de estos resultados es posible obtener el término de campo promedio para el potencial químico:  $\mu_1 = a_1 + z_1$  para los alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$  y para las densidades  $0.1 \leq \rho^* \leq 0.9$ . Comparamos estos valores con nuestra predicción del campo promedio de la ecuación *EOE-SW* ecuaciones: (4.9) y (5.7) y observamos que coinciden correctamente la predicción y los valores de la simulación. Por más que exista tal concordancia entre las simulaciones y la predicción, no es sorpresa, pues la predicción de la ecuación *EOE-SW* para el campo promedio de  $a_1$  y  $z_1$  de manera independiente resulta conforme a los resultados de simulación de los mismos autores.

Una comparación más significativa fue realizada con los resultados obtenidos por Labík y colaboradores [94], quienes en 1999 publican valores del potencial químico para el fluido *SW* con alcance  $\lambda = 1.5$  para densidades altas:  $\rho^* = 0.8$  y  $0.9$ . Estos son mostrados en la figura 5.18 junto con las predicciones de las ecuaciones *EOE-SW*, *EDE<sub>GV</sub>* y *EDE<sub>P</sub>*, en ella se aprecia la correcta descripción de esta propiedad. De lo anterior esperamos que nuestra ecuación *EOE-SW* produzca resultados confiables al calcular el potencial químico  $\mu$ , que como sabemos mantiene un rol importante en el cálculo del equilibrio líquido vapor.

## 5.6. Calor específico

El calor específico también llamado “capacidad calorífica” es la magnitud física que indica la capacidad que tiene un material para almacenar energía interna, es decir, indica la cantidad de calor necesaria para incrementar en una unidad de temperatura, cierta cantidad de sustancia. Esta cantidad es representada por  $C_v$ . Se necesita más energía calorífica para incrementar la temperatura de una sustancia con un alto valor de calor específico que otra con un valor pequeño. El calor específico es pues una propiedad intensiva.

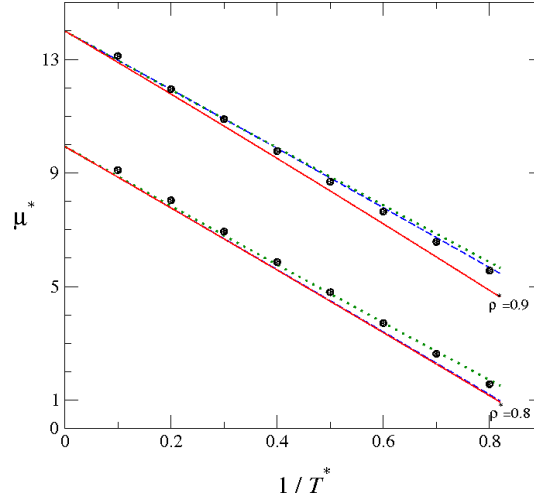


Figura 5.18: Potencial químico  $\mu$  para el sistema *SW* con alcances 1.5 y densidades  $\rho^* = 0.8$  y  $0.9$ . Los símbolos: (•) resultados de simulación por Labík y colaboradores Ref. [94], las curvas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4

El calor específico  $C_v$  es particularmente interesante, en principio por ser el resultado de la segunda derivada de la energía libre  $u$  con respecto al inverso de la temperatura. El calor específico residual que se denota como:  $c_v = (C_v - C_v^{id})/Nk$  es expresado aquí como sigue:

$$c_v = -\beta^{*2} \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \beta^{*2}} \right)_V \quad (5.8)$$

$$= -\sum_{i=2} i(i-1) a_i \beta^{*i}. \quad (5.9)$$

Entonces el calor específico  $c_v$  es obtenido de la ecuación *EOE-SW*. También puede ser determinado de manera directa, es decir, a través de los valores  $a_i$  obtenidos mediante la simulación *MC*. En la figura 5.19 las cruces representan estos valores obtenidos para tres temperaturas del alcance  $\lambda = 1.1$ . Podemos observar que no obstante que la ecuación *EOS-SW* es la que mejor describe esta propiedad, los valores  $C_{vdir}$  están más cerca de los datos de simulación en todos los casos, por lo que si la propuesta fuese aún mejor para el término  $a_2$ , la descripción mediante la ecuación de estado sería más precisa.

Cuando esta propiedad es obtenida por medio de alguna ecuación de estado, una característica importante es que el término de campo promedio  $a_1$  desaparece al tomar la segunda derivada respecto al inverso de la temperatura  $(\partial^2 a_1 \beta / \partial \beta^2) = 0$ , por lo que el término de fluctuaciones  $a_2$  se convierte en el término más importante para describir esta propiedad.

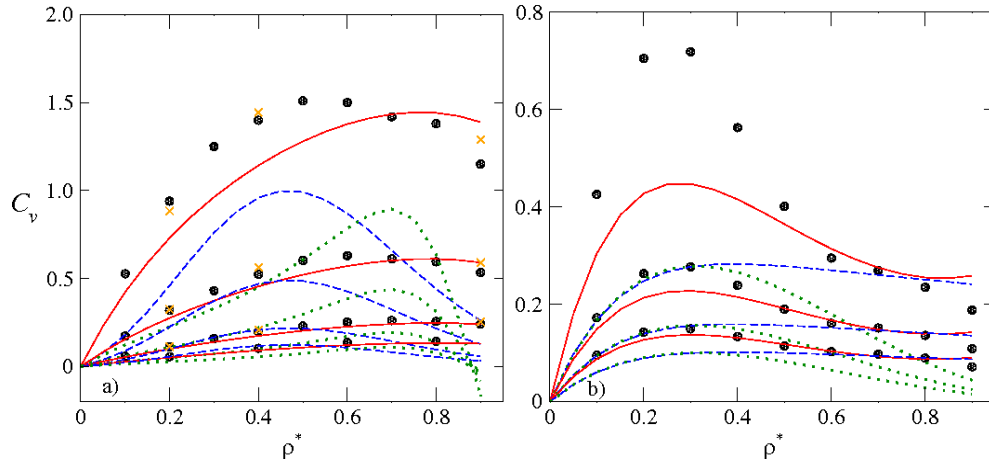


Figura 5.19: Calor específico  $c_v$  para el sistema  $SW$  con alcances a)  $\lambda = 1.1$  y temperaturas  $T^* = 0.7, 1.0, 1.5, 2.0$  y b)  $\lambda = 1.5$  con temperaturas  $T^* = 1.5, 2.0$  y  $2.5$ . Los símbolos: (●) resultados de simulación por Largo y Solana Ref. [47], (×) valores  $C_{v,dir}$ , las curvas tienen la misma representación que en la Fig. 5.4

Esta fue una buena razón para esforzarnos en obtener una buena aproximación para el término de fluctuaciones  $a_2$  y los siguientes términos. Si bien es cierto nuestra propuesta para  $a_2$  no reproduce exactamente los resultados de simulación, sí resulta mucho mejor que las aproximaciones de compresibilidad local y macroscópica, las cuales inducen un error al término de fluctuaciones y como consecuencia proporcionan una descripción pobre del calor específico.

Usamos las ecuaciones (5.8) y (5.9) para calcular  $c_v$  y comparar estos resultados con los datos de simulación obtenidos por Largo y Solana [47]. Esta comparación fue hecha para  $\lambda = 1.1$  y  $1.2$  con  $T^* = 0.7, 1.0, 1.5, 2.0$ ,  $\lambda = 1.3$  y  $1.5$  con  $T^* = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ . En la figura 5.19 mostramos solo  $\lambda = 1.1$  y  $1.5$  con sus respectivas temperaturas. En todos estos estados, la ecuación  $EOE-SW$  dada por (5.8) coincide bien con los datos de simulación. La figura muestra también los resultados obtenidos a través de las ecuaciones  $EDE_{GV}$  y  $EDE_P$ . Se observa como ambas ecuaciones se desvían de los datos de simulación  $MC$  mucho más que la ecuación  $EOE-SW$ .

## 5.7. Resumen

1. La comparación ilustrada para los términos  $a_1$  y  $a_2$  con respecto a los datos de simulación, así como la adición de los ordenes 3 y 4 de  $TP$ , permiten asegurar que hemos construido una muy buena ecuación para la energía libre, la cual puede ser utilizada

para derivar otras propiedades termodinámicas.

2. El análisis presentado para la energía interna nos muestra como los dos órdenes siguientes en  $TP$  son importantes para una descripción más adecuada de esta propiedad termodinámica. Sin embargo, faltaría corregir las pequeñas diferencias ocasionadas principalmente por las extrapolaciones y por los tipos de ajustes propuestos, es decir, aún se podría mejorar la forma funcional.
3. El factor de compresibilidad también es correctamente predicho por la ecuación  $EOE-SW$ . Para alcances cortos la descripción es meramente cualitativa, no obstante es superior a las otras ecuaciones, para alcances grandes se muestra lo adecuada que es la ecuación y lo superior que resulta con respecto a otras ecuaciones.
4. El potencial químico es predicho de manera adecuada para densidades altas, lo cual nos hace pensar que para densidades bajas, la descripción será mucho mejor.
5. La capacidad calorífica es correctamente predicha por la ecuación  $EOE-SW$ , mostrando de este modo, cómo una correcta caracterización del término de fluctuaciones  $a_2$  es necesaria para mejorar la descripción, asimismo se mostró cómo los órdenes tres y cuatro en  $TP$ , ayudan significativamente a mejorar la descripción.
6. Este conjunto de pruebas donde la ecuación  $EOE-SW$  ha sobresalido con respecto a las ecuaciones con que comparamos, nos permite asegurar que contamos con la mejor ecuación de estado para describir el fluido  $SW$  para una colección de pozos entre  $1.0 \leq \lambda \leq 3.0$



## Capítulo 6

# Equilibrio entre fases fluidas

Construir la ecuación de estado para el fluido de pozo cuadrado no ha sido una tarea sencilla, no obstante que el modelo molecular del potencial de interacción es de los más sencillos. El interés de obtener la ecuación de estado no se encuentra centrado en las simulaciones moleculares y los análisis estadísticos; tampoco en la caracterización adecuada de los términos de la serie perturbativa, ni en las excelentes predicciones que se puedan hacer sobre las propiedades termodinámicas en una fase; de hecho, el mayor interés está centrado en el cálculo del equilibrio entre las fases fluidas vapor y líquido; sin embargo, hay otro interés fundamental en la capacidad de predicción de las propiedades críticas. Una ecuación que reproduce correctamente las propiedades termodinámicas se convierte en fuerte candidata a predecir correctamente el comportamiento del equilibrio entre las fases líquido y vapor, tema del presente capítulo.

En esta parte de la investigación también comparamos con las ecuaciones  $EDE_{GV}$ ,  $EDE_B$ ,  $EDE_P$ , y con el modelo autoconsistente para la ecuación de Osrtern-Zernike ( $SCOZA$ ) [131], y con diferentes resultados de simulación.

### 6.1. Equilibrio de fases

Sabemos que el equilibrio termodinámico<sup>1</sup> entre las dos fases se caracteriza por encontrarse al mismo tiempo: El equilibrio térmico  $T_v = T_l$  (igual temperatura), el equilibrio mecánico  $P_v = P_l$  (igual presión) y el equilibrio químico  $\mu_v = \mu_l$  (igual potencial químico).

---

<sup>1</sup>seguiremos la nomenclatura utilizada en el capítulo 2.

### 6.1.1. Propiedades críticas

Debido a la naturaleza propia del desarrollo en serie de la teoría de perturbaciones, donde se toma como parámetro de desarrollo a la temperatura, ésta se vuelve una variable de la ecuación de estado de fácil manipulación. La expresión para la energía libre del fluido  $SW$  puede escribirse de la siguiente manera:

$$a_{SW}(\beta, \rho, \lambda) = a_{ideal}(\rho^*) + a_{HS}(\rho^*) + \sum_{i=1}^{i=4} a_i(\rho^*, \lambda)\beta^i, \quad (6.1)$$

donde  $a_{ideal}(\rho^*) = \log(\rho^*) - 1$ ,  $a_{HS}(\rho^*)$  está dado por la ecuación (5.2), los términos de la suma están dados por (4.9), (4.13) y (4.16). A través de la derivada respecto a la densidad, según se indica en el apéndice se obtiene la expresión para el factor de compresibilidad del pozo cuadrado:

$$Z_{SW}(\beta, \rho, \lambda) = Z_{HS}(\rho^*) + \rho^* \frac{\partial}{\partial \rho^*} \sum_{i=1}^{i=4} a_i(\rho^*, \lambda)\beta^i, \quad (6.2)$$

debido a que la presión se obtiene del factor de compresibilidad  $Z$  por la relación:  $P_{SW}^* = \rho^* Z / \beta$ , se obtiene que:

$$P_{SW}(\beta, \rho, \lambda) = \frac{\rho^*}{\beta} z_{HS}(\rho^*) + \sum_{i=1}^{i=4} \rho^* z_i(\rho^*, \lambda)\beta^{i-1}, \quad (6.3)$$

donde  $Z_{HS} = 1 + \eta + \eta^2 - \eta^3 / (1 - \eta)^3$ , con  $\eta = \pi\rho^*/6, 0$ , el potencial químico se obtiene de la relación  $\mu_{SW} = a_{SW} + Z_{SW}$ . Con estas definiciones para la presión y el potencial químico iniciamos el estudio del equilibrio líquido-vapor del fluido de  $SW$ . Inicialmente calculamos la curva de coexistencia  $T^*$  vs.  $\rho^*$ , para ello conviene obtener primero los valores críticos para la densidad  $\rho_c^*$  y la temperatura  $T_c^*$ .

La función para la presión es una curva que inicia en el origen, crece positivamente y dependiendo el valor de la temperatura tendrá un comportamiento dado. Si el valor de la temperatura está por arriba de la temperatura crítica:  $T^* > T_c^*$ , la isoterma crecerá indefinidamente. Si el valor de la temperatura está por debajo de la temperatura crítica:  $T^* < T_c^*$ , la isoterma tendrá un cambio dentro de la región de coexistencia que indicará la presencia del equilibrio entre fases. La isoterma subcrítica presenta valores máximo y mínimo bien definidos; sin embargo, cuando la temperatura es igual a la temperatura crítica  $T^* = T_c^*$  existe un punto de inflexión, este punto de inflexión matemáticamente está definido



por el criterio de la primera y segunda derivada en él, ambas funciones serán igual a cero para ser considerado un punto de inflexión. Entonces la regla para obtener los valores de densidad y temperatura críticos resulta ser la siguiente:

$$\begin{aligned} P' &= \partial_{\rho} P_{SW}(\rho, 1/T^*, \lambda) &= 0 \\ P'' &= \partial_{\rho} P' = \partial_{\rho\rho} P_{SW}(\rho, 1/T^*, \lambda) &= 0 \end{aligned} \quad (6.4)$$

donde  $\partial_{\rho}$  indica la primera derivada respecto a  $\rho^*$  y  $\partial_{\rho\rho}$  indica la segunda derivada respecto a la densidad, entonces con la expresión (6.3) y el criterio (6.4) es posible obtener los valores críticos de la densidad  $\rho_c^*$  y temperatura  $T_c^*$  para cada alcance  $\lambda$ .

### 6.1.2. Temperatura, densidad y presión crítica

#### Temperatura Crítica $T_c^*$

Este cálculo fue obtenido con la ecuación *EOS-SW* para los alcances:  $1.1 \leq \lambda \leq 3$ . con incremento de  $\delta\lambda$  0.1 y los alcances  $\lambda = 1.11, 1.12, 1.15, 1.25, 1.375$  y  $1.75$ . Obtuvimos los resultados mostrados en la figura 6.1, donde se presenta la temperatura  $T_c^*$  como función del alcance  $\lambda$ , en esta misma figura comparamos nuestros resultados con los obtenidos por las ecuaciones de estado *EDE<sub>GV</sub>* y *EDE<sub>B</sub>*, así como *EDE<sub>P</sub>* y también con el método de *SCOZA*. Presentamos también resultados del método híbrido correspondiente al capítulo 2 de esta investigación Ref. [80], así como muchos otros resultados de simulación y algunos resultados de ecuaciones integrales provistos por distintos trabajos [130]. También incluimos en la gráfica un modelo propuesto por Yuste y Santos [49] para predecir  $T_c^*$ , este modelo mantiene un buen límite de esferas duras  $\lambda \rightarrow 1$ , sin embargo, para alcances grandes  $\lambda > 2.0$  subestima la  $T_c^*$ , asimismo graficamos la expresión de *vdW* para la temperatura crítica:  $T_{c_{vdW}}^* = 0.3773 \lambda^3$ . En la gráfica se observa que para alcances muy grandes  $\lambda \approx > 3.0$  la predicción de *EOE-SW* concuerda con la predicción de *vdW*. En general podemos afirmar que los métodos de ecuaciones integrales son deficientes para predecir la temperatura crítica, los distintos métodos de simulación así como el modelo de Yuste-Santos predicen adecuadamente esta propiedad para alcances menores que dos. En la Fig 6.2 mostramos las desviaciones que presentan las *EDE* con respecto al modelo de Yuste-Santos para alcances cortos:  $\lambda \leq 2.0$ . Obsérvese que las medidas de las desviaciones para las tres *EDE* son aproximadamente del mismo orden, debido a que el modelo falla para los alcances superiores

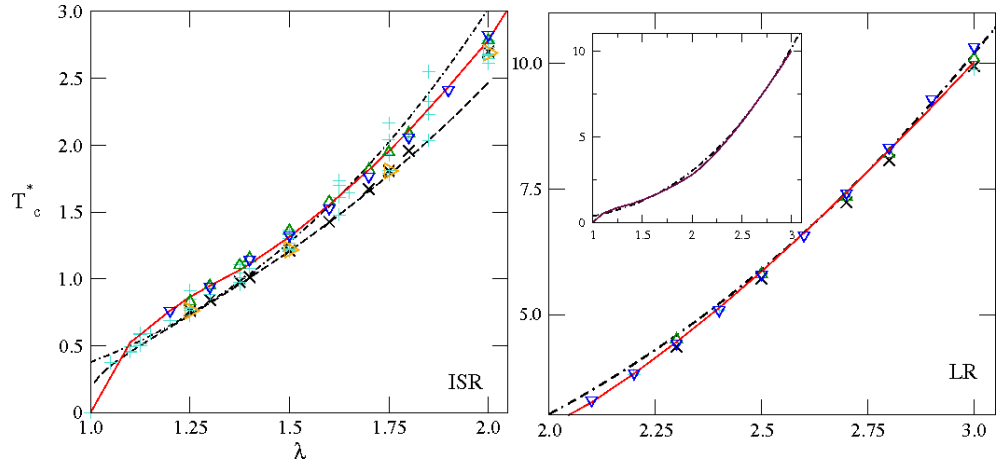


Figura 6.1: Temperatura crítica  $T_c^*$  del fluido  $SW$  como función del alcance  $\lambda$  derecha alcances cortos  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . Línea sólida es  $EOE-SW$ ; línea a trazos modelo del número de coordinación Ref [49]; línea a trazos con punto modelo de  $vdW$ ; ( $\triangleright$ ) Resultados del método híbrido, (+) otras calculos Ref. [130], ( $\times$ ) modelo  $SCOZA$ , ( $\Delta$ ) ecuaciones  $EDE_{GV}$  y  $EDE_B$ , ( $\nabla$ ) ecuación  $EDE_P$ , izquierda Alcances grandes  $2.1 \leq \lambda \leq 3.0$

en esta región:  $\lambda \geq 1.8$ , las medidas de las desviaciones se encuentran sobreestimadas (ver Fig. 6.1). Puede observarse también que las desviaciones del modelo  $SCOZA$  son las más pequeñas y que los resultados del modelo híbrido son consistentes con ellas. Por lo tanto, vemos que utilizar una ecuación de estado para predecir el comportamiento de la temperatura crítica no es satisfactorio desde un punto de vista cuantitativo. También se ve la necesidad de introducir más ordenes en la  $TP$  a fin de que los valores puedan ser más cercanos a los resultados de simulación. No obstante, contamos en la actualidad con muchos y muy variados métodos como el modelo híbrido que fueron tratados en el capítulo 2, que permiten obtener resultados correctos para  $T_c^*$ . La figura 6.3 presenta las desviaciones para

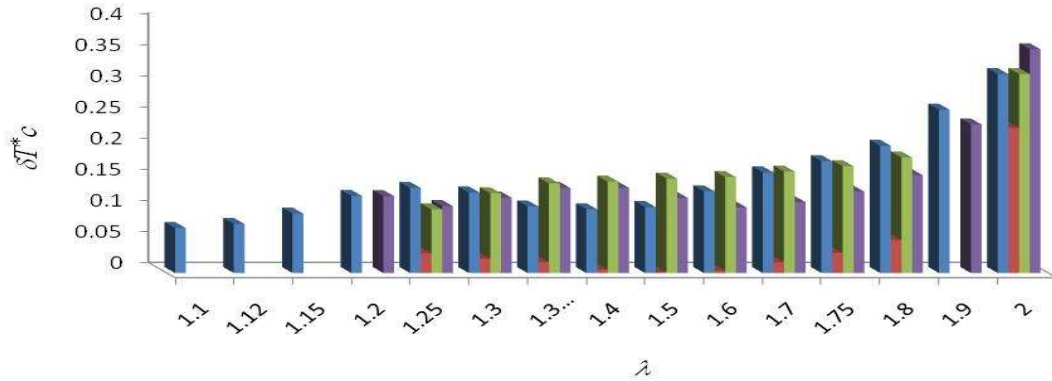


Figura 6.2: Desviaciones con respecto al modelo de Yuste Santos para las  $EDE$  y modelos, gráfica para alcances cortos  $1.1 \leq \lambda \leq 2.0$ . De izquierda a derecha:  $EOE-SW$ ,  $SCOZA$ ,  $EDE_{GV}$ ,  $EDE_P$

los alcances grandes, donde la aproximación de  $vdW$  fue tomada como la referencia para este cálculo. En esta gráfica el modelo  $SCOZA$  presenta las desviaciones más grandes: Para  $\lambda = 2.0$  tiene una  $\delta T_c^* = 0.3$ , para  $T_c^* \simeq 3.0$ , lo que representa un error de aproximadamente 10 %, este error desciende a 2.5 % para el alcance  $\lambda = 3.0$ , donde la desviación es de  $\delta T_c^* = 0.25$  y la medida de  $T_c^* = 10$ . Desde luego, los errores para las ecuaciones de estado son inferiores a estos que hemos comentado para el modelo de  $SCOZA$ , lo cual nos permite exhibir que para alcances mayores que 2, las ecuaciones de estado predicen resultados consistentes con la teoría de  $VDW$ . Por otro lado, al no contar con resultados de simulación en esta región, no nos es posible concluir mucho al respecto, sin embargo, observamos que las diferencias disminuyen considerablemente en esta región.

Este análisis nos ha permitido ver que predecir la temperatura crítica del fluido de pozo cuadrado con la ecuación  $EOE-SW$  para alcances cortos presenta resultados sobreestimados, mientras que para los alcances grandes es correcta.

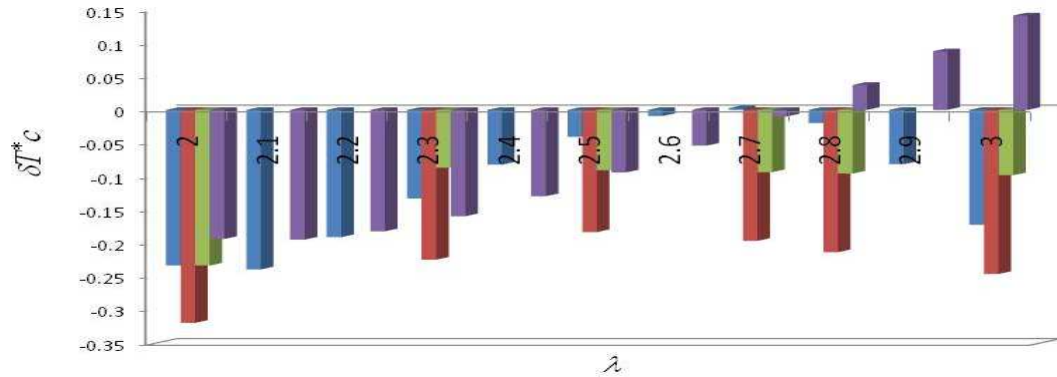


Figura 6.3: Desviaciones con respecto al modelo de  $vdW$  para las  $EDE$  y modelos, gráfica para alcances grandes  $2.0 \leq \lambda \leq 3.0$ . De izquierda a derecha:  $EOE-SW$ ,  $SCOZA$ ,  $EDE_B$ ,  $EDE_P$

### Densidad Crítica $\rho_c^*$

Al resolver las ecuaciones (6.4) se obtiene juntamente con la temperatura crítica los valores de la densidad crítica  $\rho_c^*$  para los mismos alcances indicados en el apartado anterior. La figura 6.4 ilustra el comportamiento de la densidad crítica como función del alcance  $\rho_c^* = \rho_c^*(\lambda)$ . En esta figura observamos un comportamiento con una estructura bastante

bien definida alcanzando un valor máximo  $\rho_{c_{\text{máx}}}^* \approx 0.65$  para  $\lambda = 1.0$  (esferas duras<sup>1</sup>). La función desciende después hasta alcanzar su valor mínimo  $\rho_{c_{\text{mín}}}^* \approx 0.23$  para un alcance:  $1.8 < \lambda < 1.9$ . A partir de este valor asciende la función para alcanzar un máximo local encontrándose este entre los alcances  $2.0 < \lambda < 2.6$  con otro valor de  $\rho_{c_{\text{máx}}}^* \approx 0.3$ , para nuevamente descender y encontrar un mínimo local  $\rho_{c_{\text{mín}}}^* \approx 0.25$  entre los alcances  $2.65 < \lambda < 3.15$ . Este comportamiento nos hace recordar el comportamiento de la *FDR* de la esfera dura, con la diferencia que ésta última oscila alrededor de la unidad mientras la densidad crítica tiene una oscilación alrededor de  $\rho_{c_{\text{mín}}}^* \approx 0.25$ , valor donde aproximadamente coinciden todas las aproximaciones. Al comparar los resultados de la ecuación *EOS-SW* con

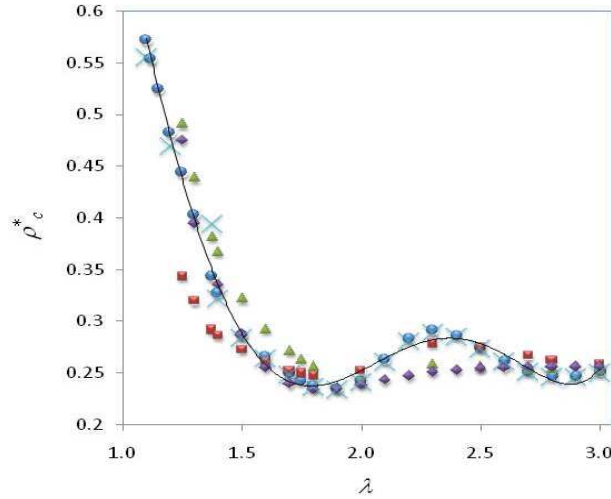


Figura 6.4: Densidad crítica  $\rho_c^*$  como función del alcance  $\lambda$ , (●) ecuación *EOE-SW* con línea de tendencia que ayuda para visualizar, (▲) ecuaciones *EDE<sub>GV</sub>* Ref. [73] corto alcance y *EDE<sub>B</sub>* Ref. [70] largo alcance, (◆) ecuación *EDE<sub>P</sub>* Ref. [75] y (■) modelo *SCOZA* Ref. [131], (×) ecuación *EOE-SW* truncada a segundo orden

las demás aproximaciones, observamos que para alcances cortos e intermedios  $\lambda < 2.0$ , su comportamiento es similar al de las otras *EDE*. El modelo autoconsistente *SCOZA* proporciona valores más pequeños para  $\rho_c^*$  en comparación con los valores proporcionados por las *EDE*, sin embargo, todas las aproximaciones mantienen su primer mínimo alrededor del mismo valor del alcance:  $\lambda \approx 1.8$ . Para alcances grandes  $\lambda \geq 2.0$ , existen algunas diferencias: Las ecuaciones *EDE<sub>B</sub>* y *EDE<sub>P</sub>* tienden muy suavemente al valor  $\rho_{c_{\text{mín}}}^* \approx 0.25$  en  $\lambda = 3.0$  aunque se aprecia una oscilación muy suave, para la ecuación *EOE-SW* así como para el modelo *SCOZA* se presenta una oscilación más pronunciada. La aproximación *SCOZA*

<sup>1</sup>Recordamos que para el caso del fluido de esferas duras no existe transición entre las fases líquido y vapor, este valor es solo una extrapolación de tendencia de la densidad crítica para el pozo desaparezca.

cruza la ecuación *EOE-SW* en  $\lambda = 1.6$ , por lo tanto predice  $\rho_c^*$  más bajas para alcances  $\lambda \leq 1.6$  y densidades ligeramente más grandes. Para alcances  $1.6 < \lambda < 2.0$ , cruza nuevamente nuestra aproximación en  $\lambda \approx 2.1$ , alcanza un máximo local  $\rho_{c_{\min}}^* \approx 0.28$  en  $\lambda = 2.3$  y a partir de este valor desciende para coincidir con las otras aproximaciones en  $\lambda = 3.0$ .

Otros resultados provenientes de simulaciones y ecuaciones integrales para alcances cortos e intermedios no son mostrados en la figura 6.4, pero podemos asegurar que los resultados se encuentran entre las aproximaciones de *EDE<sub>P</sub>* (densidades sobrestimadas) y *SCOZA* (densidades subestimadas).

La estructura tan definida que mantiene la ecuación *EOE-SW* nos indujo a pensar que ésta forma se debe a la introducción de los términos perturbativos  $a_3$  y  $a_4$ , las ecuaciones *EDE<sub>GV</sub>* junto con *EDE<sub>B</sub>* y *EDE<sub>P</sub>* son ecuaciones truncadas a segundo orden, éstas presentan esencialmente el mismo comportamiento, entonces para fortalecer esta hipótesis obtuvimos también valores de la densidad crítica con la ecuación *EOE-SW* truncada a segundo orden, estos resultados también son mostrados en la misma figura 6.4, donde puede apreciarse el mismo comportamiento que mantiene la ecuación a cuarto orden, debido a ello descartamos tal hipótesis.

Al no tener resultados de simulación en la región de alcances grandes salvo el obtenido por Panagiotopoulos [79] para el alcance  $\lambda = 3.0$ , con el cual coinciden todos los trabajos, no es posible indagar más sobre la forma de  $\rho_c^*$ . Se deja entonces abierta la posibilidad de obtener resultados de simulación en esta región para definir y concluir al respecto.

### **Presión crítica $P_c^*$**

Las propiedades termodinámicas ahora pueden ser evaluadas en los valores obtenidos para la densidad  $\rho_c^*$  y temperatura crítica  $T_c^*$ . Aquí comentamos los resultados obtenidos para la presión crítica  $P_c^*$ . La figura 6.5 ilustra los resultados obtenidos para la presión crítica  $P_c^*$  a través de varias aproximaciones. Puede observarse que existe discrepancia principalmente en la región de alcances cortos. Se aprecia un valor máximo para el resultado de la ecuación *EOE-SW* de  $P_{c_{\max}}^* = 0.16$  que ocurre en el alcance  $\lambda = 1.2$ , luego un valor mínimo  $P_{c_{\min}}^* = 0.14$  para el alcance  $\lambda = 1.4$  y a partir de este último la presión se incrementa de manera aproximadamente lineal con una pendiente de  $m = (P_c^*|_{\lambda=2.0} - P_c^*|_{\lambda=1.4})/0.6$

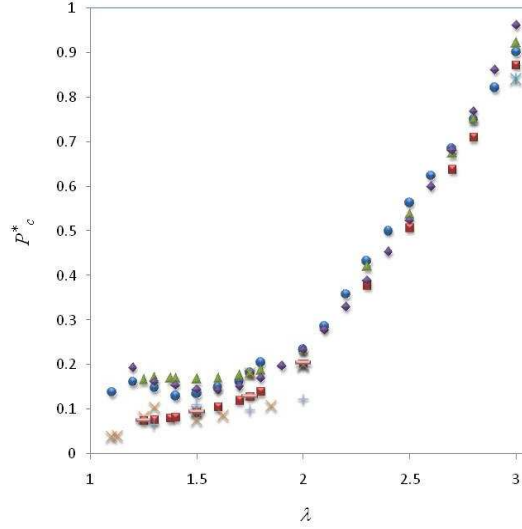


Figura 6.5: Presión crítica  $P_c^*$  como función del alcance  $\lambda$ , ( $\bullet$ ) ecuación *EOE-SW* ( $\blacktriangle$ ) ecuaciones *EDE<sub>GV</sub>* Ref. [73] y *EDE<sub>B</sub>* Ref. [70], ( $\blacklozenge$ ) ecuación *EDE<sub>P</sub>* Ref. [75] y ( $\blacksquare$ ) modelo *SCOZA* Ref. [131], ( $\times$ ) y ( $+$ ) simulaciones de Acedo y Santos Ref. [4], ( $-$ ) método híbrido Ref. [80], ( $*$ ) simulaciones de Orea y colaboradores Ref. [53]

= 0.173, hasta llegar al alcance  $\lambda = 2.0$ , donde sufre una deflexión y su pendiente cambia a  $P_c^*|_{\lambda=3.0} - P_c^*|_{\lambda=2.0} = 0.667$ , hasta llegar al alcance  $\lambda = 3.0$ . El hecho de que para alcances cortos presente un máximo local puede deberse a que nuestra ecuación no es del todo correcta en esta región. No obstante que presenta resultados consistentes en comparación con otras ecuaciones según lo discutido en capítulo anterior, creemos que falta afinar adecuadamente la parte de alcances muy cortos.

Podemos observar que la ecuación *EDE<sub>GV</sub>*, la cual tiene un intervalo de validez a partir de  $\lambda = 1.25$ , no presenta esta tendencia. Sin embargo, esta ecuación en la región de alcances cortos e intermedios predice valores de presión crítica por encima de lo estimado por la ecuación *EOE-SW*, ambas aproximaciones coinciden prácticamente en  $\lambda = 2.0$ . En ésta misma región, la ecuación *EDE<sub>P</sub>* predice valores de  $P_c^*$  aun más elevados y con una estructura distinta, sin embargo, para el alcance  $\lambda = 2.0$  predice resultados similares que dos ecuaciones anteriores. Por su parte los resultados del procedimiento *SCOZA* están por debajo de las predicciones de la ecuación *EOS-SW* y mantienen una tendencia creciente aproximadamente líneal hasta el valor de  $\lambda = 2.0$ , donde sufren la deflexión correspondiente para continuar con una pendiente  $P_c^*|_{\lambda=3.0} - P_c^*|_{\lambda=2.0} = 0.67$ . (similar a la la de la ecuación *EOE-SW*)

Consideramos los resultados del capítulo 2 como nuestra referencia, en principio porque los sabemos bien calculados, también porque observamos que estos resultados coinciden prácticamente con la predicción de *SCOZA* en la región de corto alcance y debido a que parece que indican la tendencia natural de la presión crítica. Podemos ver también en la misma figura que los resultados de simulación de otros métodos subestiman los valores de la presión crítica, mientras que los resultados de las ecuaciones de estado para los alcances pequeños sobreestiman el valores de  $P_c^*$ .

La región de alcances grandes no presenta mayor problema ni requiere mayor explicación. Si trazamos en la gráfica la presión crítica de *vdW*  $P_{c_{vdW}}^* \approx (3/89)\lambda^3$ , se observaría que no obstante que todos los resultados tienen ligeras variaciones, en general todos los trabajos predicen valores que se desvian muy poco de la aproximación de *vdW*, además que presentan la pendiente correcta. Sin embargo sí creemos necesario también explorar por medio de simulaciones la region de  $2.0 \leq \lambda \leq 3.0$

### 6.1.3. Potencial químico y energía libre críticos

Ademas de las propiedades críticas: Temperatura  $T_c^*$ , densidad  $\rho_c^*$  y presión  $P_c^*$ , sabemos que existen propiedades termodinámicas que son de particular interés, de hecho, a lo largo de este trabajo hemos enfatizado la importancia de las energías libre  $a$  e interna  $u$ , toda vez que a partir de su constitución nos ha sido posible construir la ecuación de estado *EOE-SW*.

La gran mayoría de trabajos que nos anteceden, han dedicado espacio al estudio de las propiedades críticas y ponen mayor relevancia a la tres que hemos citado inicialmente, sin embargo, nosotros también hemos querido en este trabajo, exhibir el comportamiento de algunas propiedades termodinámicas cuando son evaluadas en la densidad y temperaturas críticas.

#### Potencial químico $\mu$

La figura 6.6-a ilustra al potencial químico cuando es evaluado en la temperatura  $T_c^*$  y densidad  $\rho_c^*$ . Puede observarse que la forma del potencial químico  $\mu^c$  resulta muy similar a la estructura mostrada para la densidad crítica. En la gráfica presentamos los resultados para las ecuaciones *EDE<sub>GV</sub>*, *EDE<sub>B</sub>* y *EDE<sub>P</sub>*, las formas que presentan son bastantes parecidas

y curiosamente las diferencias entre ellas son menores, no obstante que la escala aumentó. El acuerdo que existe entre ellas es notable a partir del alcance  $\lambda = 1.8$  en adelante, donde se presenta el punto mínimo para las tres aproximaciones.

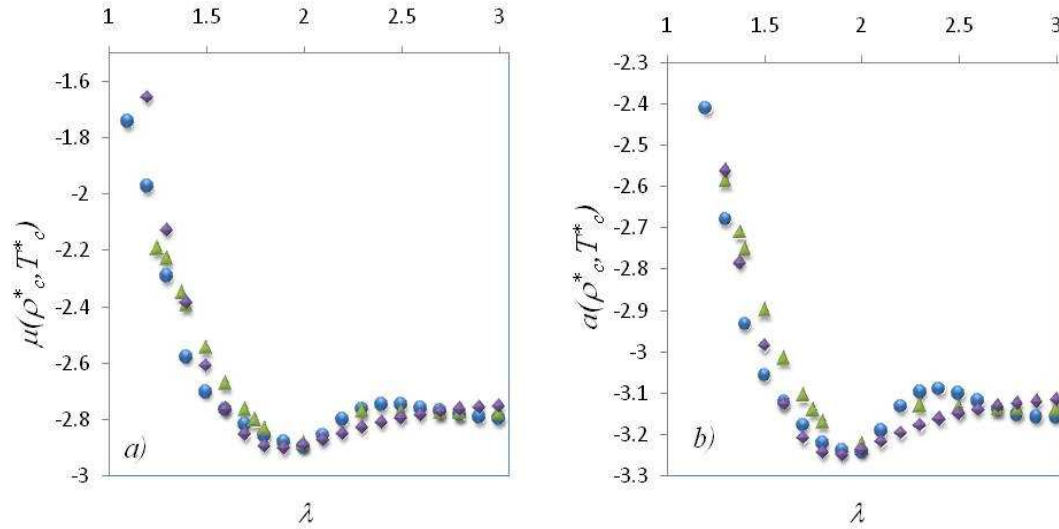


Figura 6.6: a) Potencial químico  $\mu(\rho_c^*, T_c^*)$  como función del alcance  $\lambda$ , b) Energía libre  $a^c(\rho_c^*, T_c^*)$  como función del alcance. Símbolos en ambas gráficas: (●) ecuación *EOE-SW* (▲) ecuaciones *EDE<sub>GV</sub>* Ref. [73] (corto alcance) y *EDE<sub>B</sub>* Ref. [70] (largo alcance), (◆) ecuación *EDE<sub>P</sub>* Ref. [75]

### Energía libre $a$

La energía libre en el punto crítico también tiene una forma parecida a la que presenta el potencial químico y la densidad, los valores que se obtienen son más negativos que los que presenta el potencial químico, por lo tanto la figura para  $a^c$  se encuentra corrida con respecto  $\mu^c$ . La figura 6.6-b ilustra el comportamiento de esta propiedad. También en esta figura presentamos el comportamiento de las otras ecuaciones de estado, donde se ve que reproducen un estructura extremadamente parecida a la de la densidad crítica  $\rho_c^*$ . Una primera explicación que podemos ofrecer a este comportamiento, tiene que ver con el hecho de que estas propiedades son muy sensibles a la densidad, por lo que su descripción al ser evaluada en los valores críticos:  $\rho_c^*$  y  $T_c^*$  sigue al comportamiento de la densidad, por lo tanto, es de suponer que si estas propiedades fuese más sensibles a los cambios de temperatura, su comportamiento se parecería al de esta variable en sus valores críticos.



### 6.1.4. Segundo y tercer coeficiente virial en el PC

Los resultados anteriores nos sugieren seguir evaluando propiedades termodinámicas en los valores críticos,  $\rho_c^*$  y  $T_c^*$ , una propiedad de interés que nos pudiera proporcionar información valiosa es el segundo coeficiente virial reducido  $B^*(T^*)$ .

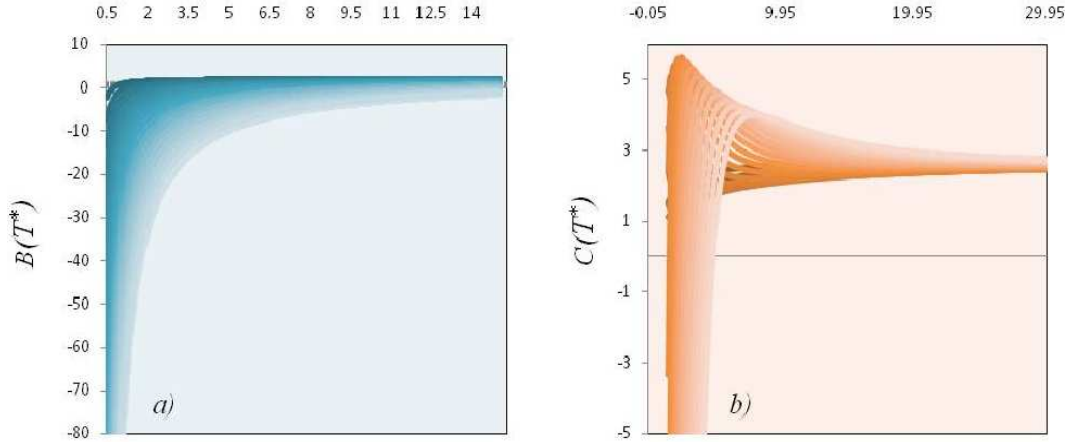


Figura 6.7: a) Segundo coeficiente virial  $B(T^*)$ , b) Tercer coeficiente virial  $C(T^*)$  para el fluido SW alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$

#### Segundo coeficiente $B(T^*)$

El segundo coeficiente virial cuantifica las desviaciones a la presión del gas ideal por efecto de las fuerzas de interacción entre las moléculas del fluido. Esta propiedad depende solamente de la temperatura del sistema, por lo tanto, esperabamos que el comportamiento de  $B^*(T_c^*)$  exhibiera una forma similar a la ilustrada en la figura 6.1, donde presentamos el comportamiento de  $T_c^*$  con respecto al alcance.

En el apéndice A establecimos la forma funcional de  $B(T^*)$ . La figura 6.7-a muestra el comportamiento de  $B(T^*)$  para cada uno de los alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ , mientras que la figura 6.7-b ilustra el tercer coeficiente virial  $C(T^*)$  para los mismo alcances. La figura 6.8-a presenta  $B(T_c^*)$  vs.  $\lambda$ , puede observarse que el comportamiento de esta propiedad resultó ser mucho más parecido al comportamiento de la densidad crítica  $\rho^*(\lambda)$  que al de la temperatura crítica  $T_c^*(\lambda)$ .

La función  $B(T_c^*)$  vs.  $\lambda$  para la ecuación *EOE-SW* tiene un cierto valor para  $\lambda = 0$ , a partir del cual desciende y alcanza su valor mínimo que corresponde al alcance  $\lambda = 2.0$  (ver

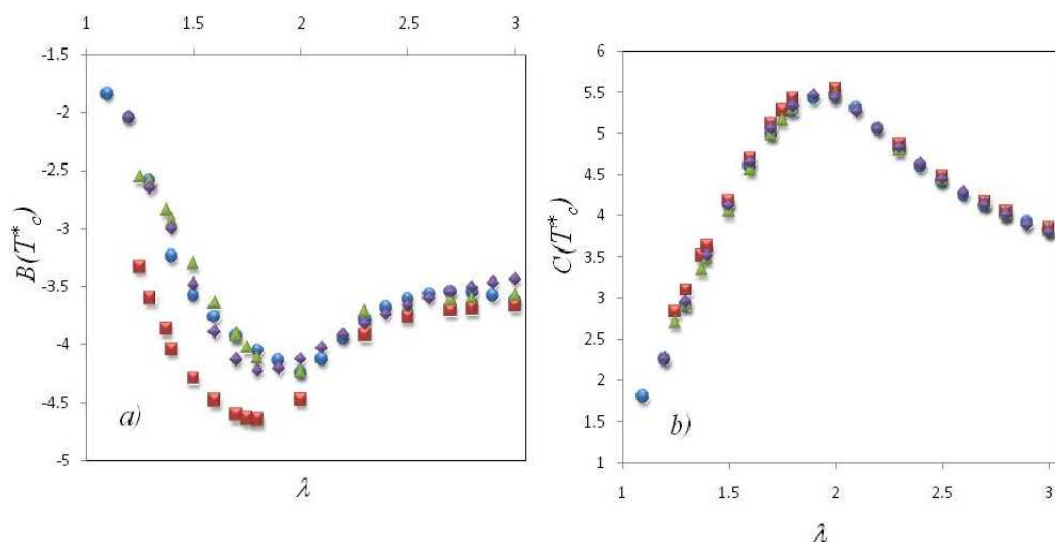


Figura 6.8: a) Segundo coeficiente virial  $B(T_c^*)$ , b) Tercer coeficiente virial  $C(T_c^*)$  para el fluido *SW*. Los símbolos tienen la misma representación que en la figura 6.1

Fig 6.8-a). A partir de dicho valor  $B(T_c^*)$  crece de manera sistemática y alcanza un máximo que corresponde aproximadamente al alcance de  $\lambda = 2.7$ , para finalmente descender a un valor de  $B(T_c^*) = -3.59$  en  $\lambda = 3.0$ .

En esta gráfica se muestran los resultados de las ecuaciones  $EDE_{GV}$  y  $EDE_B$ ,  $EDE_P$  y la aproximación de *SCOZA*. Ciertamente la figura 6.8 muestra que todas las aproximaciones poseen un mínimo en  $1.8 \leq \lambda \leq 2.0$ , el valor de  $B(T_c^*) \approx -3.57$ . Se observa que al aumentar el alcance  $B(T_c^*)$  alcanza un valor casi constante.

El caso del tercer coeficiente viral evaluado en la temperatura crítica  $C(T_c^*)$  para cada una de las aproximaciones es presentado en la figura 6.8-b. La concordancia entre todas las aproximaciones es sorprendente y el hecho de que el máximo de la curva se encuentre también entre  $1.8 \leq \lambda \leq 2.0$  parece indicar que esta región marca un cambio importante en las propiedades del sistema.

López Rendón y colaboradores [132] resaltan que el comportamiento de  $T_c^*$  no es lineal totalmente (ver figura 6.1). Ahora bien, debido a que  $B(T_c^*)$  vs.  $\lambda$  o  $T_c^*$  depende fuertemente del comportamiento de  $T_c^*$ , concluyen que  $B(T_c^*)$  es una función que no tiene por que ser constante. La figura 6.1 muestra esto, entonces afirman que este parámetro:  $B(T_c^*)$  puede ser utilizado para indicar cuando un potencial de interacción es de largo o corto alcance, ya que el mínimo que presenta  $B(T_c^*)$  sería la frontera de potenciales de corto alcance.

Hasta aquí hemos presentado varias propiedades que evaluamos en los valores críticos:  $T_c^*$  y  $\rho_c^*$  cuyo comportamiento fue sumamente semejante al de la densidad crítica. Todas estas propiedades presentan un extremo alrededor del alcance  $1.8 \leq \lambda \leq 2.0$ , y justo es la región donde cambia de pendiente la temperatura crítica, estos resultados nos permiten contribuir al fortalecimiento del cometario de López Rendón y colaboradores.

Desde luego, al graficar  $B(T^*)|_{T^*=T_c^*}$ , la gráfica que se obtiene es muy similar a la figura 6.8-a, pues si bien es cierto  $T_c^*$  no es lineal con  $\lambda$ , si crece al aumentar el alcance. López Rendón y colaboradores concluyen que este comportamiento puede ser reproducido por otros modelos de potencial, siempre y cuando los valores críticos sean correctamente obtenidos.

Los resultados obtenidos nos permiten adherirnos a la proposición de López Rendón y colaboradores, que establecen que la ley de estados correspondientes es válida solamente cuando los potenciales de interacción son de corto alcance, la temperatura  $T_c^*$  es lineal con el alcance, lo cual ocurre antes que  $B(T_c^*)$ ,  $\mu(\rho_c^*, T_c^*)$ ,  $a(\rho_c^*, T_c^*)$ , etc. alcancen su mínimo. Por el contrario la ley de estados correspondientes NO es válida cuando la relación  $T_c^* = T_c^*(\lambda)$  no es lineal y  $B(T_c^*)$ ,  $\mu(\rho_c^*, T_c^*)$ ,  $a(\rho_c^*, T_c^*)$ , etc. inician su recorrido de subida a partir del mínimo.

### **Tercer coeficiente virial**

También observamos el tercer coeficiente virial  $C(T^*)$  evaluado en la temperatura crítica, ver figura 6.9-b, en primer lugar se observa que es positivo, ya que presenta su máximo valor en  $1.8 \leq \lambda \leq 2.0$ . Nuevamente se observa que para este alcance existe un cambio en la propiedad termodinámica evaluada en la temperatura crítica. Recordando que la expresión analítica para el tercer coeficiente virial necesitó ser dividida en alcances inferiores a  $\lambda = 2.0$  y en alcances superiores a  $\lambda = 2.0$  [33], los resultados presentados hasta aquí tal vez indiquen que una mejor aproximación para la ecuación de estado optimizada, deba basarse en dividir los resultados para alcances menores a dos y en alcances mayores a dos.

## 6.2. Curvas de coexistencia

Con los resultados de la temperatura y densidad crítica, así como las expresiones para la presión (6.3) y el potencial químico (6.1) y (6.1.1) es posible obtener las curvas de coexistencia al resolver el equilibrio de las fases fluidas líquido y vapor con el sistema de ecuaciones:

$$\mu(\rho_v^*, T^*, \lambda) = \mu(\rho_l^*, T^*, \lambda) \quad (6.5)$$

$$P^*(\rho_v^*, T^*, \lambda) = P^*(\rho_l^*, T^*, \lambda) \quad (6.6)$$

Dado un alcance  $1.0 \leq \lambda \leq 3.0$  y una temperatura<sup>5</sup> fijos, se resuelve el sistema de ecuaciones dado por (6.5) y (6.6) y obtenemos valores para dos densidades de equilibrio:  $\rho_v^*$  y  $\rho_l^*$ .

El cálculo de las curvas de coexistencia implica repetir el proceso para distintas temperaturas subcríticas, lo que dará lugar a una colección de datos de ternas ordenadas  $(T^*, \rho_v^*, \rho_l^*)$ , donde precisamente a la temperatura y densidad crítica  $(\rho_c^*, T_c^*)$ , comienza o termina (según se vea) la transición de fase de primer orden. Al graficar las colecciones de datos obtenidas

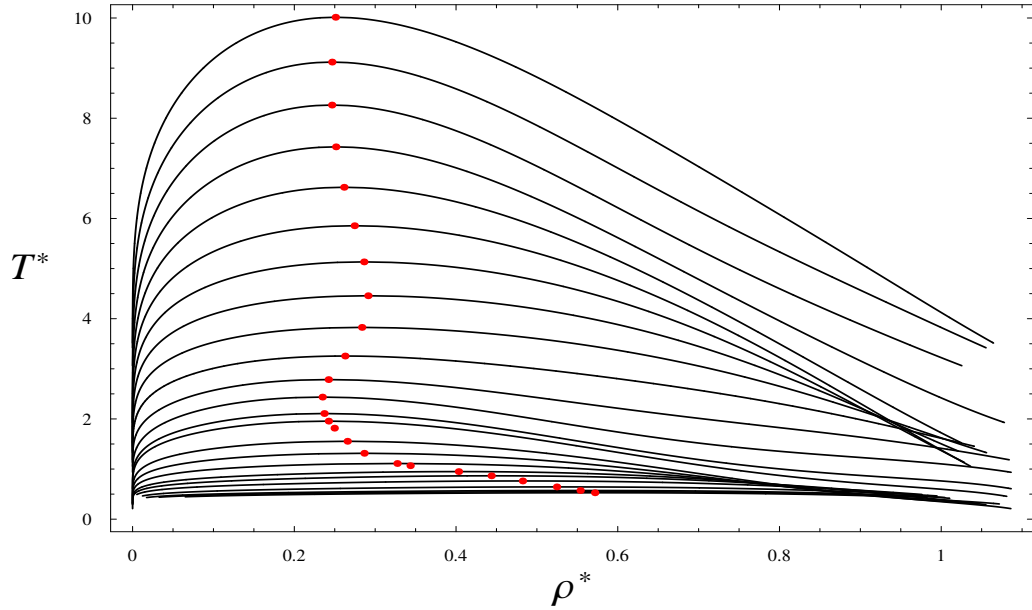


Figura 6.9: Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido *SW* con alcances  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$  obtenidas a partir de la ecuación *EOE-SW*, (●) indica la temperatura y densidad crítica para cada alcance

para los alcances considerados en la sección 6.1.2 del presente capítulo<sup>2</sup>, obtenemos las

<sup>5</sup>Necesariamente una temperatura inferior a la temperatura crítica

<sup>2</sup>página 155

gráficas para las coexistencias líquido-vapor. La figura 6.9 muestra las curvas para todos los alcances, en la figura la curva que presenta una temperatura crítica más elevada  $T^* \approx 10.0$  corresponde al alcance  $\lambda = 3.0$ , la que mantiene la temperatura crítica inferior  $T^* \approx 0.5$  corresponde al alcance  $\lambda = 1.1$ . En esta figura se observa que para altas densidades existe la presencia de cruces entre distintas curvas de coexistencia, este efecto se aprecia para densidades  $0.65 \leq \rho^* \leq 1.0$  en los alcances cortos  $\lambda \leq 2.0$  y a partir de  $\rho^* = 0.85$  para los alcances grandes. Al observar este efecto, inmediatamente nos remitimos al término de fluctuaciones  $a_2$  en la teoría de perturbaciones, observemos que las figuras 4.3-a que los cruces que presenta este término inician en densidad  $\rho^* \sim 0.65$  para alcances cortos, mientras que en la figura 4.3-b se observa que los cruces aparecen a partir de  $\rho^* = 0.85$  para alcances grandes, también hemos incluido en la figura 6.9 los valores de las temperaturas y densidades críticos para cada uno de los alcances, claramente puede observarse que el efecto de tales cruces entre las curvas de coexistencia induce el comportamiento oscilatorio que presenta la densidad al ser graficada con el alcance. Por lo tanto, con base en este efecto mostrado para las curvas de coexistencia, concluimos que la estructura que presenta la densidad crítica (ver Fig. 6.4) es producido por el término de fluctuaciones  $a_2$ .

Proponer un segundo término para la teoría de perturbaciones basados en el criterio de compresibilidad macroscópica o compresibilidad local, no presentaría este efecto, pues estas aproximaciones son obtenidas al tomar derivadas del término de campo promedio  $a_1$ . Además se aprecia que los extremos mostrados para las propiedades críticas como:  $\rho_c^*$ ,  $\mu(\rho_c^*, T_c^*)$ ,  $a(\rho_c^*, T_c^*)$ ,  $B(T^*)$  al ser graficadas como función del alcance o temperatura, ocurren justo para los alcances que presentan cruces entre las curvas de coexistencia. Entonces también podemos asegurar ahora, que el segundo término de la teoría de perturbaciones, juega un rol aún más importante de lo que se pensaba, por lo que resulta entonces importante obtener una excelente caracterización de este término, si se quiere una contar con una excelente ecuación de estado.

### 6.2.1. Comparaciones con simulaciones

Existen trabajos publicados que fueron elaborados por varios grupos de investigación, donde obtienen resultados de simulación para las curvas de coexistencia del fluido *SW*

para distintos alcances, ver capítulo 2. A continuación presentamos las comparaciones entre nuestros resultados y los resultados publicados para los alcances  $\lambda = 1.15, 1.25, 1.375, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5$  y  $3.0$ .

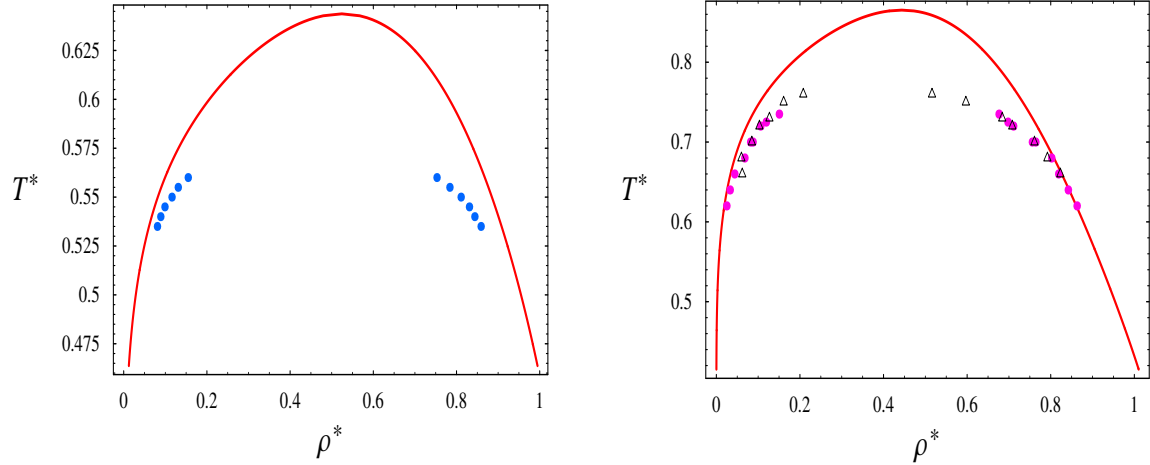


Figura 6.10: Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido *SW* obtenidos a partir de la ecuación *EOE-SW* representada por la curva sólida en ambas figuras. Para los alcances: a)  $\lambda = 1.15$ , ( $\bullet$ ) resultados de simulación *MC* por R. López y colaboradores [132], b)  $\lambda = 1.25$ , ( $\bullet$ ) simulación *MC* por R. López y colaboradores [132], ( $\Delta$ ) *GEMC* por Vega y colaboradores [66]

### $\lambda = 1.15$

La figura 6.10-a muestra la comparación entre resultados de simulación y la curva obtenida a través de la ecuación de estado *EOE-SW*. Para este alcance, tal como fue expuesto con anterioridad, la ecuación *EOE-SW* sobrestima los valores de la temperatura crítica.

Para la fase del vapor, a una densidad  $\rho^* = 0.152$  la simulación predice una temperatura de equilibrio  $T^* = 0.56$ , mientras que la ecuación *EOE-SW* predice una temperatura de equilibrio de  $T^* = 0.586$ , lo que representa un error de aproximadamente el 4.64% para la temperatura más alta obtenida por simulación. En la fase líquida, para este mismo valor de temperatura que ocurre a una densidad  $\rho^* = 0.752$ , la ecuación *EOE-SW* predice una temperatura de equilibrio  $T^* = 6.914$  lo que representa un error de 9.64%. Los errores para temperaturas más bajas son inferiores a los que hemos comentado; esto puede verse en la Fig. 6.10-a, cómo para temperaturas más bajas la curva y los resultados de simulación presentan mucho mejor acuerdo. En la figura se observa también una ligera asimetría para la curva de coexistencia.

Estos resultados indican que la ecuación *EOE-SW* no es lo suficientemente buena como para reproducir resultados satisfactorios en la vecindad del punto crítico para alcances muy cortos; sin embargo, es la mejor ecuación de estado que reproduce resultados consistentes. La posibilidad de mejorar esta región de alcances muy pequeños que fue manifestado en secciones anteriores sigue siendo válida. En conclusión, no obstante que la ecuación *EOE-SW* no muestra resultados cuantitativamente correctos en la vecindad del punto crítico, si proporciona una estimación cuantitativa mucho mejor que las ecuaciones anteriores, las cuales no son capaces de reproducir resultados cualitativos para estos alcances tan pequeños.

**$\lambda = 1.25$**

La figura 6.10-b presenta los resultados para este alcance. Podemos observar cómo la asimetría en la curva de coexistencia se suaviza, las comparaciones para este alcance fueron con resultados de *GEMC* por Vega y colaboradores [66] y con resultados de simulación *MC* por López Rendón y colaboradores [132], puede observarse que a pesar que la ecuación *EOE-SW* sigue sobrestimando los valores de la temperatura cerca de la región crítica, las diferencias se han reducido con el hecho de aumentar el alcance. Para ambas fases y temperaturas más bajas, la ecuación *EOE-SW* coincide con las simulaciones *MC* que presenta temperaturas más frías que las proporcionadas por el *GEMC*. Para la temperatura más elevada en la fase del vapor con una densidad de  $\rho^* = 0.209$ , existe un diferencia del 8.15 %, mientras que para la densidad del líquido  $\rho^* = 0.764$ , la diferencia es del 13.21 %, estas diferencias se deben principalmente a la localización del punto crítico y a la forma que presenta la curva.

**$\lambda = 1.375$**

Nuevamente comparamos con resultados de los mismos trabajos que para el alcance  $\lambda = 1.25$ . son mostrados en la figura 6.11. La curva para la densidad del vapor es cada vez es más parecida a los datos de simulación de López Rendón, de modo tal que para el caso de la densidad  $\rho^* = 0.0953$ , la diferencia entre ambas predicciones es del 2 % mientras que para la densidad del líquido  $\rho^* = 0.626$  la diferencia es menor al 1 %, sin embargo, la curva de la ecuación *EOE-SW* está por arriba de los resultados de simulación en la región

crítica pero está por debajo a altas densidades. Creemos que desde aquí se hacen notorias las diferencias existentes en el ajuste de altas densidades para el término de fluctuaciones, ya que los términos  $a_3$  y  $a_4$  son muy pequeños. En la figura también logra apreciarse que los resultados de López Rendón para este alcance son más sistemáticos que los de Vega.

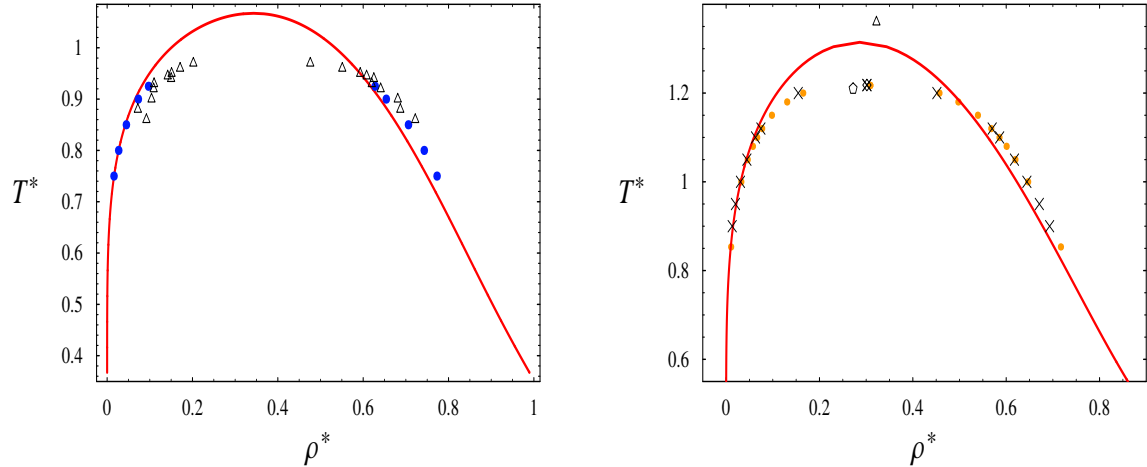


Figura 6.11: Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido  $SW$  obtenidos a partir de la ecuación  $EOE-SW$  representada por la curva sólida en ambas figuras. Para los alcances: a)  $\lambda = 1.375$ , ( $\bullet$ ) resultados de simulación  $MC$  por R. López y colaboradores [132], ( $\Delta$ )  $GEMC$  por Vega y colaboradores [66], b)  $\lambda = 1.5$ , ( $\bullet$ ) simulación  $MC$  por P. Orea y colaboradores [53], ( $\times$ )  $GEMC$  por Patel y colaboradores [75], ( $\Delta$ ) Punto crítico  $EDE_{GV}$ ,  $\diamond$  punto crítico Metodo Híbrido, pentágono aproximación de  $SCOZA$

### $\lambda = 1.5$

Este alcance se muestra en la figura 6.11-b, puede apreciarse que la curva se muestra más simétrica con respecto a los alcances inferiores que han sido mostrados, comparamos nuestra curva con resultados de L. Vega y colaboradores [66], así como con los de R. López y colaboradores [132]. En la figura puede observarse que para densidades y temperaturas bajas, coinciden perfectamente los resultados de simulación con la predicción de la ecuación  $EOE-SW$ . Para la fase del líquido existe en promedio una diferencia menor al 3.0 %, donde la ecuación  $EOE-SW$  sobrestima tanto temperaturas como densidades. Insistimos que esto ocurre debido a las pequeñas diferencias mostradas en los ajustes a densidades altas.

También en esta figura se aprecian resultados para la densidad y temperatura críticos, calculados por Panagiotopoulos y colaboradores [79], del Río y colaboradores [80], ecuación  $EDE_{GV}$  y modelo de  $SCOZA$ . La ecuación  $EOE-SW$  mantiene una diferencia del 8 % con



el resultado de del Río, cálculo incluido en esta tesis doctoral, mientras que la predicción de la ecuación  $EDE_{GV}$  mantiene una diferencia del 12% con respecto al resultado de del Río.

$$\lambda = 1.75$$

Los resultados para este alcance son mostrados en la figura 6.12-a. Claramente se observa que la fase del vapor es predicha correctamente por la ecuación  $EOE-SW$ , pues resulta consistente con las simulaciones. Nuevamente temperatura de ebullición es sobreestimada por la ecuación  $EOE-SW$ , mientras que una muy pequeña oscilación es observada en la fase del líquido al comparar con los resultados de simulación, en promedio las diferencias resultan menores al 3%.

$$\lambda = 2.0$$

Puede apreciarse de la figura 6.12-b que a medida que el alcance se incrementa, nuestros resultados concuerdan más con los de simulación. Aquí presentamos varios resultados para distintas aproximaciones y observamos nuevamente que la parte del vapor está bien calculada, a pesar que la región crítica se encuentra sobrestimada, en la fase líquida los resultados de simulación coinciden con la predicción de la ecuación  $EOE-SW$ .

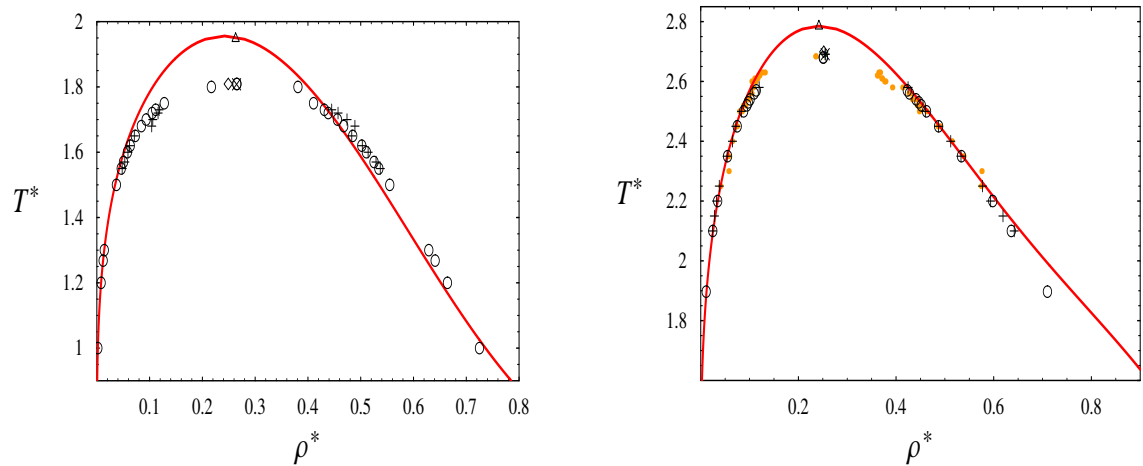


Figura 6.12: Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido  $SW$  obtenidos a partir de la ecuación  $EOE-SW$  representada por la curva sólida en ambas gráficas. Para los alcances: a)  $\lambda = 1.75$ , (o) simulaciones  $GC - TMMC$  por J. K. Singh y colaboradores [133], (+)  $GEMC$  por Vega y colaboradores [66], b)  $\lambda = 2.0$ , los símbolos: (●) simulación  $GEMC$  por E. de Miguel [77], (+) simulación  $MC$  por P. Orea y colaboradores [53], (o) simulaciones  $GC - TMMC$  por J. K. Singh y colaboradores [133]. Puntos críticos en ambas gráficas: (◇)  $SCOZA$ , (△)  $EDE_{GV}$ , (×) método híbrido Cap. 2 [80]

$\lambda = 2.5$

El mejor ejemplo de que a medida que el alcance aumenta se mejora la concordancia entre la ecuación *EOE-SW* y las simulaciones es presentado en la figura 6.13-a, de modo que nuestros resultados se mejoran considerablemente para este alcance. La ecuación *EOE-SW* reproduce prácticamente bien los resultados de simulación en todas las regiones. A pesar que en la región crítica aún está sobrestimada la temperatura, la predicción es mucho mejor que para los alcances inferiores.

$\lambda = 3.0$

Los resultados para este alcance son mostrados en la figura 6.13-b. Aquí incluimos resultados obtenidos por *GEMC* en el trabajo de Patel y colaboradores [75], así como resultados de *DM* de Benavides y colaboradores [70], en la figura se observan diferencias principalmente en la fase del líquido.

Como es posible observar en las figuras mostradas, las principales diferencias ocurren porque la temperatura de ebullición en la región crítica es sobrestimada y por la existencia de pequeños errores que no exceden al 4% en la fase del líquido. Con estas comparaciones entre resultados de distintas aproximaciones para el equilibrio líquido-vapor y las curvas de coexistencia para los alcances trabajados es posible obtener las presiones de vapor.

### 6.3. Presiones de vapor

Existe interés en el estudio de la dependencia del alcance  $\lambda$  con respecto a: 1) la posición del punto crítico, 2) la forma de la curva de coexistencia y 3) la pendiente de las curvas de las presiones de vapor.

El trabajo inicial de L. Vega y colaboradores [66] sobre el *ELV* mostró un cambio asistemático en esta propiedad con respecto al alcance  $\lambda$ , este cambio se observa al graficar la representación de *Clausius – Clapeyron* ( $\text{Log}(P_{\sigma}^*)$  vs.  $1/T^*$ ) para los resultados de los alcances:  $\lambda = 1.25, 1.375, 1.5, 1.75$  y  $2.0$ . En contraste, la teoría de perturbaciones (*EDE<sub>GV</sub>*) [72] predice un comportamiento monotónico para estos mismos alcances. Por su parte Elliot y Hu [78] al realizar integrales termodinámicas sobre isócoras, con resultados de simulación proporcionados por el trabajo de Vega y colaboradores [66] así como resultados de dinámica

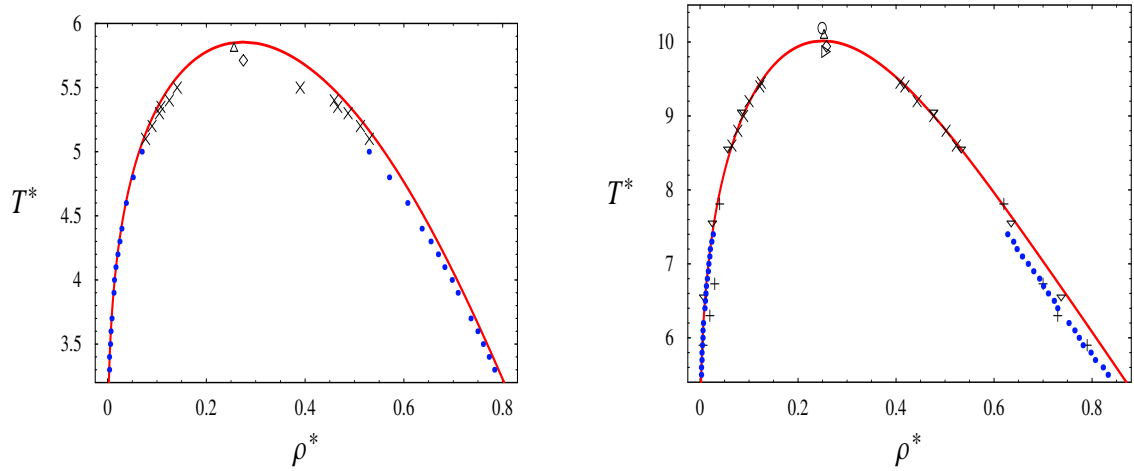


Figura 6.13: Curvas de coexistencia líquido-vapor para el fluido *SW* obtenidos a partir de la ecuación *EOE-SW* representada por la curva sólida en ambas gráficas. Para los alcances: a)  $\lambda = 2.5$ , ( $\bullet$ ) simulaciones *MC* por Patel y colaboradores [75], ( $\times$ ) *MC* por Patel y colaboradores [75], b)  $\lambda = 3.0$ , los símbolos: ( $\nabla$ ) simulación *DM* por P. Orea y colaboradores [53], (+) simulación *DM* por A. benavides y colaboradores [70]. Puntos críticos en ambas gráficas: ( $\diamond$ ) *SCOZA*, ( $\Delta$ ) *EDE<sub>GV</sub>*, ( $\circ$ ) aproximación de van der Waals, ( $\nabla$ ) Orkoulas y Panagiotopoulos [79]

molecular, establecieron resultados en conformidad a las predicciones de la teoría de perturbaciones. El método híbrido de simulación descrito en el capítulo 2, estableció asimismo que los resultados deben ser adecuados a lo que la teoría de perturbaciones predice y a los resultados obtenidos por Elliot y Hu. Con la aproximación *SCOZA* para alcances intermedios se muestra acuerdo con la ecuación *EDE<sub>GV</sub>* y los resultados de simulación, sin embargo, para alcances  $\lambda \leq 1.6$  se observan desviaciones para el método *SCOZA* principalmente a bajas temperaturas, mientras que para alcances grandes  $2.0 \leq \lambda$  tanto el modelo *SCOZA*, la teoría *EDE<sub>B</sub>* así como las simulaciones son concordantes.

Al realizar esta rápida revisión de los resultados más importantes de las curvas para la representación de *Calusius – Clapeyron* esperamos obtener mejores resultados con la ecuación *EOE-SW*, en principio esperamos que su predicción proponga un comportamiento sistemático y adecuado con los resultados de simulación para todos los alcances.

La figura 6.14 muestra las presiones de vapor para los alcances trabajados en la sección de las curvas de coexistencias, se observa el comportamiento sistemático que se esperaba para todas los alcances trabajados, también observamos los cortes inferiores y superiores de las curvas pues muestran cambios importantes.

El valor más bajo de  $\text{Log}(P_{\sigma}^*)$ , corresponde al valor de temperatura  $T^*$  más frío en la

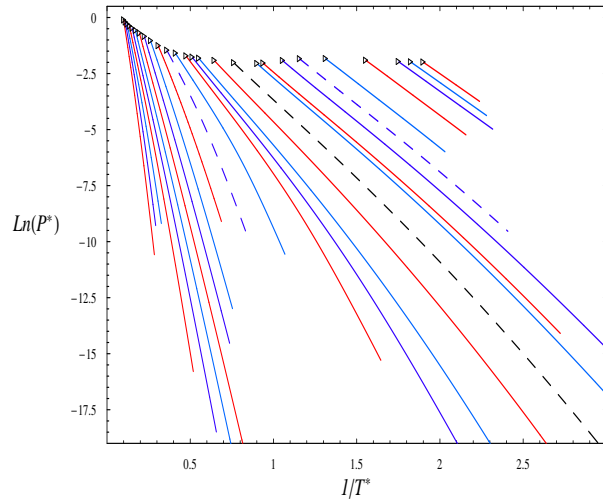


Figura 6.14: Presiones de vapor para el fluido *SW* obtenidos a partir de la ecuación *EOE-SW*, las curvas con líneas a trazos corresponden a los alcances  $\lambda = 1.25, 1.5$  y  $2.0$ , respectivamente, ( $\triangleright$ ) corresponde al valor  $\text{Ln}(P_c^*) \text{ vs. } 1/T_c^*$

curva de coexistencia. Las curvas de coexistencia fueron obtenidas aproximadamente hasta que la densidad sobrepasaba el valor de  $\rho = 1.03$ , esto debido a que la ecuación de estado es válida para densidades inferiores a dicho valor; entonces, a pesar que los resultados puedan ser consistentes dudamos de aquellos que se encuentran fuera de este régimen.

Al observar la figura 6.13 que presenta las curvas de coexistencia, notamos cómo las distintas curvas alcanzan este valor de densidad límite a diferentes temperaturas y no necesariamente a una temperatura más fría para sistemas con alcance más pequeño. Los cruces que ocurren en las curvas de coexistencia, efecto del término de fluctuaciones  $a_2$ , se refleja también en estos cortes inferiores, de esta manera podemos entender la razón por la que las curvas para los alcances  $\lambda \leq 1.12$  tienen una longitud que crece según el alcance, sin embargo, es más corta que para alcances superiores.

Se observan entonces oscilaciones, ya que para alcances  $1.3 \leq \lambda \leq 1.75$  las curvas se alargan, mientras que para alcances  $1.8 \leq \lambda \leq 2.1$  nuevamente las curvas se acortan mientras que se alargan para alcances  $2.2 \leq \lambda \leq 2.6$ , acortándose nuevamente para alcances  $2.7 \leq \lambda \leq 2.9$  y finalmente alargándose para el alcance  $\lambda = 3.0$ .

El corte superior corresponde a los valores críticos de la presión y temperatura, este valor mantiene una forma muy similar a la mostrada para la densidad crítica, la cual presenta oscilaciones. Estas oscilaciones parecen no ser debidas a las mismas causas que las discu-

tidas en la sección de las propiedades críticas, pues notamos que el máximo se encuentra para el alcance  $\lambda = 3.0$ , mientras que para propiedades críticas como la densidad, el valor máximo en las oscilaciones se alcanza en  $\lambda = 1.1$ . Las oscilaciones mostradas en esta figura tienen su origen en el comportamiento de la presión crítica, en la discusión anterior y a la luz del comportamiento de otros resultados, podemos concluir que para alcances cortos el comportamiento de la ecuación *EOE-SW* no es del todo correcto. La figura 6.15 muestra

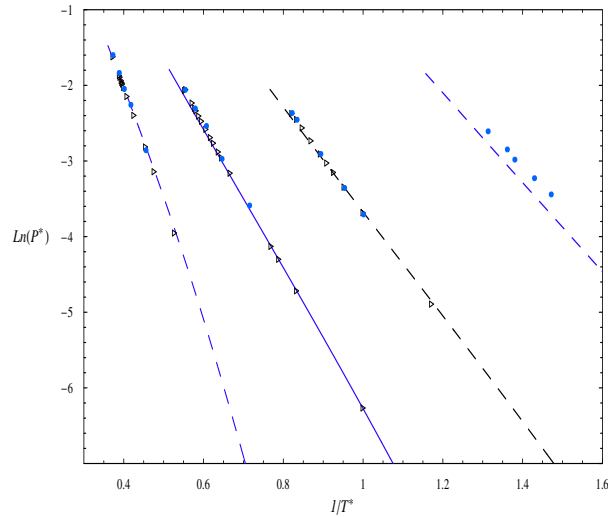


Figura 6.15: Presiones de vapor para el fluido *SW* obtenidos a partir de la ecuación *EOE-SW*, las curvas corresponden a los alcances  $\lambda = 1.25, 1.5, 1.75$  y  $2.0$ , respectivamente, ( $\blacktriangleright$ ) resultados de Patel y colaboradores [75], ( $\bullet$ ) resultado método híbrido por del Río [80], Cap. 2 de este trabajo

las comparaciones realizadas entre los resultados de la ecuación *EOE-SW* y resultados de simulación para diferentes alcances, se observa claramente cómo la predicción es consistente con las simulaciones. Con esta última comparación damos el punto final a la discusión y establecemos que tanto la teoría de perturbaciones como las simulaciones predicen las mismas pendientes para las curvas de las presiones de vapor.

## 6.4. Resumen

1. El equilibrio entre fases *LV* fue estudiado por medio de la ecuación *EOE-SW* para un amplio intervalo de alcances
2. Analizamos las propiedades críticas (presión, temperatura, densidad, energía libre, potencial químico), encontrando algunas discrepancias entre las predicciones de las

*EDE* y las simulaciones. Estas diferencias nos indican la necesidad de mejorar los resultados para alcances cortos.

3. Se observó también el comportamiento del segundo y tercer coeficiente virial. Al igual de las propiedades  $\rho_c^*$ ,  $\mu_c$ ,  $a_c$ , se encontró que tienen un cambio en su derivada para el alcance  $\lambda = 2.0$ . Concluimos que este punto puede representar la división entre corto y grande alcance y además que el principio de estados correspondientes es válido en el régimen de corto alcance.
4. Las curvas de coexistencia reproducen adecuadamente los resultados de simulación incluso para corto alcance  $\lambda \leq 2.0$ , no obstante que la ecuación *EOE-SW* sobreestima las propiedades críticas ( $T^{*c}$ ,  $\rho_c^*$ ), el término  $a_2$  tiene una presencia significativa en la forma de las curvas de coexistencia.
5. Las presiones de vapor muestran un cambio sistemático al cambiar el alcance, y mantienen un buen acuerdo con los resultados de simulación, el efecto del segundo orden en perturbaciones también está presente en el tamaño de estas curvas.

## Capítulo 7

# Conclusiones y perspectivas

Este trabajo está enmarcado en el ámbito de la mecánica estadística de fluidos simples. En primer lugar, se ha tratado de profundizar en el conocimiento de un modelo ya conocido “El fluido de pozo cuadrado” primeramente mediante la aplicación del método híbrido de simulación que ha permitido caracterizar de manera acertada el equilibrio líquido-vapor del sistema  $SW$ . Posteriormente con la teoría de perturbaciones y simulaciones moleculares se ha propuesto una nueva ecuación de estado para una colección de pozos cuyos alcances se encuentran entre  $1.1 \leq \lambda \leq 3.0$ . La teoría de perturbaciones fue truncada al cuarto orden, lo que implica la adición de dos términos que las ecuaciones existentes hasta antes de este trabajo no contenían ni habían explorado con detalle. Estos términos resultan ser importantes para la caracterización correcta de propiedades termodinámicas en una fase.

El método híbrido ayudó a caracterizar el equilibrio líquido-vapor con el uso de herramientas computacionales y un manejo adecuado de la teoría. Asimismo proporcionó información sobre la manera de caracterizar mejor las curvas de coexistencia en la región crítica. También indicó que las curvas de las presiones de vapor tienen un cambio sistemático al cambiar el alcance.

Al proponer la ecuación de estado, se analizó con detalle la manera de caracterizar los términos perturbativos. Se hicieron análisis de tipo estadístico con los resultados de simulación y dos clases de análisis para la obtención correcta del límite termodinámico. Propusimos funciones para establecer el comportamiento de cada término perturbativo, tratando de seguir las aproximaciones normalmente utilizadas para ello, así como los métodos que la teoría de fluidos establece para tal fin. Decidimos simular un fluido de esferas duras para

calcular los términos perturbativos y no obstante que contamos con expresiones para calcular hasta el sexto coeficiente de la serie perturbativa, no se realizó ya que técnicamente es imposible de efectuar el cálculo, debido a las grandes fluctuaciones y por ende al tiempo de máquina requerido.

Las conclusiones generales del trabajo realizado se resumen en los siguientes puntos:

1. El método híbrido proporcionó una forma adecuada para calcular el punto crítico de la curva de coexistencia del equilibrio líquido-vapor. La posición del punto crítico  $(T_c^*, \rho_c^*)$  obtenida a través de este método, coincide con el resultado establecido por otros trabajos que atacaron el problema, y que publicaron sus resultados aproximadamente en la misma época [77, 79, 78]
2. Las propiedades del equilibrio líquido-vapor mostraron un cambio sistemático con respecto al alcance  $\lambda$  coincidiendo con el comportamiento establecido por las teorías de perturbaciones.
3. El término de campo promedio se encuentra bien caracterizado por las distintas aproximaciones. La mayoría de las ecuaciones de estado basadas en teorías de perturbaciones, así como en el número de coordinación, coinciden en la caracterización que establecen para el término  $a_1$ .
4. El término de fluctuaciones  $a_2$  resulta tener de mayor relevancia de la que se suponía. Una correcta caracterización de éste término perturbativo es necesaria para mejorar aún más los resultados de las propiedades termodinámicas y del equilibrio líquido-vapor.
5. Los dos términos perturbativos  $a_3$  y  $a_4$  aunque pequeños proporcionan información del sistema que ayuda a mejorar las predicciones sobre las propiedades termodinámicas en una fase.
6. Contamos con la mejor ecuación de estado que se ha construido a partir de la teoría de perturbaciones.
7. La fórmula de interpolación puede utilizarse para establecer resultados cuantitativos.



8. Las curvas de coexistencia lejos de la región crítica son bien predichas por la ecuación de estado.
9. La posición del punto crítico  $(T_c^*, \rho_c^*)$  predicha por la ecuación de estado se encuentra sobrestimada en la mayoría de los casos. La teoría de perturbaciones truncada a cuarto orden no sirve para predecir el comportamiento de la región crítica.
10. Las propiedades críticas como la densidad, energía interna, potencial químico, coeficientes viriales evaluados en la temperatura crítica, etc., así como las curvas de coexistencia, muestran que la información del término de fluctuaciones  $a_2$  juega un rol importante también en el equilibrio líquido-vapor.
11. Las curvas de las presiones de vapor muestran un cambio sistemático al cambiar el alcance. El tamaño de la curva está relacionado con el término de fluctuaciones.

Las perspectivas del trabajo realizado se resumen en los siguientes puntos:

1. Explorar la posibilidad de obtener términos de orden superior mejor computados.
2. De no ser posible el apartado anterior, trabajar con algunos aproximantes para estimar los términos de orden superior y explorar que tanto mejora la ecuación.
3. Obtener resultados de simulación del potencial químico para varios alcances y densidades.
4. Con el método híbrido y los resultados de la ecuación de estado para las curvas de coexistencia, calcular la región crítica.
5. Obtener resultados de simulación para la densidad en la región  $2.0 \leq \lambda \leq 3.0$ , a fin de determinar si las oscilaciones que presenta la  $\rho_c^*$  con respecto al alcance son correctas, no obstante que ya sabemos su procedencia.
6. Obtener resultados de simulación para la  $P_c^*$  en la región  $2.0 \leq \lambda \leq 3.0$ , a fin de graficarlos con respecto al alcance para de esta manera establecer una forma funcional para esta propiedad crítica.

7. Existen distintas aplicaciones donde podemos introducir la ecuación de estado para probarla, por ejemplo: Sistemas multipolares, SAFT, sistemas pozo-hombro, etc.

## Apéndice A

# Contribuciones viriales para los coeficientes perturbativos

De la teoría de perturbaciones tenemos:

$$a_{SW} = \frac{A}{N k T} = a_{HS} + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_3}{T^3} + \dots, \quad (\text{A.1})$$

donde  $a_{SW}$  es la energía libre reducida del sistema  $SW$ ,  $N$  es el número de partículas,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T^*$  la temperatura reducida del sistema  $SW$ ,  $a_{HS}$  es la energía libre del sistema de esferas duras  $HS$ :  $a_{HS} = a^{id} + \Delta a_{HS}$ . Puede escribirse de manera simplificada como:

$$a_{SW} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{T^i} \quad (\text{A.2})$$

Por otro lado, del desarrollo virial para el factor de compresibilidad  $Z$  tenemos un desarrollo similar al anterior.

$$Z_{SW} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + \dots, \quad (\text{A.3})$$

donde  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$ , son los: Segundo, tercero, cuarto y quinto coeficientes viriales del sistema  $SW$ . Además, el desarrollo virial para la energía libre puede escribirse de la siguiente manera:

$$a_{SW} = a^{id} + B_2\rho + B_3\rho^2 + B_4\rho^3 + B_5\rho^4 \quad (\text{A.4})$$

y se sabe que:

$$Z_{SW} = \rho \partial_{\rho} a_{SW} \quad (\text{A.5})$$

Entonces al comparar A.3 y A.4 se obtienen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} B &= B_2, \\ C &= 2B_3, \\ D &= 3B_4, \\ E &= 4B_5. \end{aligned} \tag{A.6}$$

Al buscar una conexión entre ambos desarrollos viriales, se propone un desarrollo en  $\rho$  para los coeficientes del desarrollo virial para la energía libre:

$$\begin{aligned} a_1(\rho) &= \alpha_{11}\rho + \alpha_{12}\rho^2 + \alpha_{13}\rho^3 \dots \\ a_2(\rho) &= \alpha_{21}\rho + \alpha_{22}\rho^2 + \alpha_{23}\rho^3 \dots \\ \vdots &= \dots \\ a_i(\rho) &= \alpha_{i1}\rho + \alpha_{i2}\rho^2 + \alpha_{i3}\rho^3 \dots \end{aligned} \tag{A.7}$$

Es posible entonces escribir en forma simplificada:

$$a_i = \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_{ij} \rho^j \tag{A.8}$$

Ahora bien, podemos sustituir A.8 en A.2 y obtener:

$$a_{SW} = a_{HS} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \alpha_{ij} \rho^j \beta^i \tag{A.9}$$

También es posible desarrollar el término correspondiente a la esfera dura de la siguiente manera:

$$a_{HS} = a^{id} + \sum_{j=1}^{\infty} B_j^{HS} \rho^j \tag{A.10}$$

entonces al sustituir A.10 en A.9 se obtiene:

$$a_{SW} = a^{id} + \sum_{j=1}^{\infty} (B_j^{HS} + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{ij} \beta^i) \rho^j \tag{A.11}$$

ahora es necesario comparar término a término A.11 con A.4, por ejemplo para  $j = 1$  tenemos:

$$B_1^{HS} + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{i1} \beta^i = B_2 \tag{A.12}$$

## A.1. Contribuciones del segundo coeficiente virial

Al hacer uso del resultado en (A.6) en (A.12), cambiamos  $B_2$  por  $B$ , donde  $B$  es el segundo coeficiente virial. Para cualquier potencial de interacción molecular por pares, este coeficiente se escribe de la siguiente manera (1.3):

$$B_2 = -1/2 \int_0^{\infty} (e^{-\beta u(r)} - 1) r^2 dr \tag{A.13}$$

Al sustituir  $u(r)$  por  $y$   $u_{SW}(r)$  en (A.13) el resultado de la integral está dado por (1.3.1):

$$B = \frac{2\pi}{3}(1 - (\lambda^3 - 1)(e^\beta - 1)), \quad (\text{A.14})$$

escribimos a continuación el conocido desarrollo para la función exponencial en serie de potencias de  $\beta$

$$\begin{aligned} e^\beta - 1 &= \beta + 1/2 \beta^2 + 1/6 \beta^3 + 1/24 \beta^4 + 1/120 \beta^5 + \dots \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} \beta^i, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

éste es utilizado en (1.3.1) para obtener:

$$B_1^{HS} + \alpha_{11}\beta + \alpha_{21}\beta^2 + \alpha_{31}\beta^3 + \alpha_{41}\beta^4 = \frac{2\pi}{3}(1 - (\lambda^3 - 1)(\beta + \frac{\beta^2}{2} + \frac{\beta^3}{6} + \frac{\beta^4}{24} + \dots)), \quad (\text{A.16})$$

el miembro derecho de la ecuación anterior es representado también de la siguiente forma:

$$\frac{2\pi}{3} - \frac{2\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\beta - \frac{2\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\frac{\beta^2}{2} - \frac{2\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\frac{\beta^3}{6} + \frac{2\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\frac{\beta^4}{24} + \dots \quad (\text{A.17})$$

Nuevamente se compara término a término y se obtienen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} B_1 &= -\frac{2\pi}{3} \\ \alpha_{11} &= -\frac{2\pi}{3}(\lambda^3 - 1) \\ \alpha_{21} &= -\frac{\pi}{3}(\lambda^3 - 1) \\ \alpha_{31} &= -\frac{\pi}{9}(\lambda^3 - 1) \\ \alpha_{41} &= -\frac{\pi}{36}(\lambda^3 - 1), \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

es fácil encontrar la forma simplificada que representa todas las  $\alpha_{i1}$ :

$$\alpha_{i1} = -\frac{2\pi}{3 \times i!}(\lambda^3 - 1) \quad (\text{A.19})$$

Resultado utilizado en nuestra propuesta de ecuación de estado para el fluido de pozo cuadrado, a fin de que dicha propuesta contara con la contribución del segundo coeficiente virial.

## A.2. Contribuciones del tercer coeficiente virial

Al considerar el valor de  $j = 2$  en la ecuación A.11 se obtiene el siguiente resultado:

$$B_2^{HS} + \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_{i2}\beta^i = B_3 = \frac{C}{2} \quad (\text{A.20})$$

Donde nuevamente usamos el resultado de A.6.  $C$  es el tercer coeficiente virial del sistema SW, fue calculado por Kihara [33, p:55] aproximadamente dos decadas atrás. Para facilitar la exposición de los cálculos, las funciones en  $\lambda$  las proponemos de la siguiente forma:

$$P_1(\lambda) = \lambda^6 - 18\lambda^4 + 32\lambda^3 - 15, \quad (\text{A.21})$$

$$P_2(\lambda) = -2\lambda^6 + 36\lambda^4 - 32\lambda^3 - 18\lambda^2 + 16, \quad (\text{A.22})$$

$$P_3(\lambda) = 6\lambda^6 - 18\lambda^4 + 18\lambda^2 - 6, \quad (\text{A.23})$$

$$P_4(\lambda) = 32\lambda^3 - 18\lambda^2 - 48, \quad (\text{A.24})$$

$$P_5(\lambda) = 5\lambda^6 - 32\lambda^3 + 18\lambda^2 + 26. \quad (\text{A.25})$$

Donde  $P_1(\lambda)$ ,  $P_2(\lambda)$ ,  $P_3(\lambda)$ , son funciones para  $\lambda < 2$ ,  $P_4(\lambda)$ ,  $P_5(\lambda)$  son usadas para  $\lambda \geq 2$ .

### A.2.1. Para $\lambda < 2.0$

Al sustituir el tercer coeficiente en (A.20) obtenemos tres términos a desarrollar:

$$\frac{C}{2} = \frac{\pi^2}{36}(5 - P_1(e^\beta - 1) + P_2(e^\beta - 1)^2 - P_3(e^\beta - 1)^3), \quad (\text{A.26})$$

el primero  $(e^\beta - 1)$  ya fue desarrollado y está expresado en (A.15), los dos restantes términos son como sigue:

$$(e^\beta - 1)^2 = \beta^2 + \beta^3 + \frac{7\beta^4}{12} + \frac{\beta^5}{4} + \frac{31\beta^6}{360} + \vartheta(\beta^7) \quad (\text{A.27})$$

$$(e^\beta - 1)^3 = \beta^3 + \frac{3\beta^4}{2} + \frac{5\beta^5}{4} + \frac{3\beta^6}{4} + \vartheta(\beta^7)$$

Hemos truncado la serie hasta el sexto orden. Ahora substituiremos (A.27), en (A.26) y agruparemos la serie resultante en términos de  $\beta$ :

$$\begin{aligned} \frac{C}{2} = & \left(\frac{\pi}{6}\right)^2(5 - P_1\beta + \left(\frac{-P_1}{2} + P_2\right)\beta^2 + \\ & \left(\frac{-P_1}{6} + P_2 - P_3\right)\beta^3 + \left(\frac{-P_1}{24} + \frac{7P_2}{12} - \frac{3P_3}{2}\right)\beta^4 + \\ & \left(\frac{-P_1}{120} + \frac{P_2}{4} - \frac{5P_3}{4}\right)\beta^5 + \left(\frac{-P_1}{720} + \frac{31P_2}{360} - \frac{3P_3}{4}\right)\beta^6) \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Por la ecuación (A.20) el miembro izquierdo es una función en  $\beta$ . Al comparar miembro a miembro ambos lados de la igualdad, identificamos las funciones  $\alpha'$ : Contribuciones del tercer coeficiente virial para los coeficientes perturbativos, como sigue:

$$\begin{aligned}
B_2^{HS} &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 5 \\
\alpha_{12} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 P_1 \\
\alpha_{22} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{P_1}{2} - P_2\right) \\
\alpha_{32} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{P_1}{6} - P_2 + P_3\right) \\
\alpha_{42} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{P_1}{24} - \frac{7P_2}{12} + \frac{3P_3}{2}\right) \\
\alpha_{52} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{P_1}{120} - \frac{P_2}{4} + \frac{5P_3}{4}\right) \\
\alpha_{62} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{-P_1}{720} + \frac{31P_2}{360} - \frac{3P_3}{4}\right)
\end{aligned} \tag{A.29}$$

### A.2.2. Para $\lambda > 2.0$

Para este caso la ecuación (A.26) toma la forma siguiente:

$$\frac{C}{2} = \frac{\pi^2}{36} (5 - 17(e^\beta - 1) + P_4(e^\beta - 1)^2 - P_5(e^\beta - 1)^3) \tag{A.30}$$

Por medio del mismo procedimiento seguido en la subsección anterior, es posible establecer los resultados para las contribuciones viriales para alcances mayores que 2. A fin de no repetir el mismo cálculo y las mismas expresiones, sólo bastará con sustituir en la ecuación (A.29)  $P_1$  por el factor 17, este factor es el resultado de evaluar el polinomio  $P_1(\lambda = 2)$ . Lo anterior es debido a que el tercer coeficiente virial es continuo en  $\lambda = 2.0$ , pero distinto para alcances pequeños e intermedios ( $\lambda < 2$ ) en comparación con alcances grandes ( $\lambda > 2$ ). Por ello también tenemos que sustituir  $P_2(\lambda)$  por  $P_4(\lambda)$  y  $P_3(\lambda)$  por  $P_5(\lambda)$  y establecer el resultado para  $\lambda > 2$ :

$$\begin{aligned}
B_2^{HS} &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 5 \\
\alpha_{12} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 17 \\
\alpha_{22} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{17}{2} - P_4\right) \\
\alpha_{32} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{17}{6} - P_4 + P_5\right) \\
\alpha_{42} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{17}{24} - \frac{7P_4}{12} + \frac{3P_5}{2}\right) \\
\alpha_{52} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{17}{120} - \frac{P_4}{4} + \frac{5P_5}{4}\right) \\
\alpha_{62} &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \left(\frac{-17}{720} + \frac{31P_4}{360} - \frac{3P_5}{4}\right)
\end{aligned} \tag{A.31}$$

### A.3. Desarrollo virial para el potencial químico

el potencial químico en términos del segundo y tercer coeficiente viriales se escribe de la siguiente forma:

$$\mu = \ln[\rho^*] + 2B^{SW}\rho^* + \frac{3}{2}C^{SW}\rho^{*2} \quad (\text{A.32})$$

por lo que el segundo coeficiente virial El segundo coeficiente viral se escribe como:

$$B^{SW}(T^*, \lambda) = 4V_0(1 - (\lambda^3 - 1)f(T^*)) \quad (\text{A.33})$$

Mientras que el tercer coeficiente se escribe de la siguiente manera:

$$C^{SW}(T^*, \lambda) = \frac{2V_0^2}{(6\lambda^6 - 18\lambda^4 + 18\lambda^2 - 6)} \left( (5 - (\lambda^6 - 18\lambda^4 + 32\lambda^3 - 15))f(T^*) + (-2\lambda^6 + 36\lambda^4 - 32\lambda^3 - 18\lambda^2 + 16)f(T^*)^2 - (6\lambda^6 - 18\lambda^4 + 18\lambda^2 - 6)f(T^*)^3 \right) \quad (\text{A.34})$$

en ambas expresiones  $f(T^*) = e^{1/T^*} - 1$

### A.4. Resumen

Hemos encontrado funciones que contienen información de los dos primeros coeficientes viriales del sistema SW ( $B^{SW}, C^{SW}$ ), éstas funciones fueron usadas en la construcción de la ecuación de estado optimizada para el fluido SW

Los resultados sobre los coeficientes viriales más importantes obtenidos en este anexo son dados por las ecuaciones (A.19), (A.29), (A.31). Para una mejor manipulación de estas funciones y para quitar toda ambigüedad en ellas, es necesario comentar lo siguiente: El índice 1 que aparece en la ecuación (A.19) lo cambiamos por 2 ya que este resultado procede del segundo coeficiente virial, el índice 2 que aparece en las ecuaciones (A.29), (A.31) lo cambiamos por 3 ya que éste procede del tercer coeficiente virial.

Entonces para cualquier alcance, la contribución del segundo coeficiente virial para cada coeficiente perturbativo ( $i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ) está dado por:

$$\alpha_{i2}(\lambda) = -\frac{2\pi}{3 \times i!}(\lambda^3 - 1) \quad (\text{A.35})$$

Las contribuciones del tercer coeficiente virial para todos los alcances y para los primeros 6 coeficientes perturbativos están dados por:



$$\begin{aligned}
\alpha_{13}(\lambda) &= -\left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \begin{cases} P_1(\lambda) & \lambda < 2 \\ 17 & \lambda \geq 2 \end{cases} \\
\alpha_{23}(\lambda) &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \begin{cases} -P_1(\lambda)/2 + P_2(\lambda) & \lambda < 2 \\ -17/2 + P_4(\lambda) & \lambda \geq 2 \end{cases} \\
\alpha_{33}(\lambda) &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \begin{cases} -P_1(\lambda)/6 + P_2(\lambda) - P_3(\lambda) & \lambda < 2 \\ -17/6 + P_4(\lambda) - P_5(\lambda) & \lambda \geq 2 \end{cases} \\
\alpha_{43}(\lambda) &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \begin{cases} -P_1(\lambda)/24 + 7P_2(\lambda)/12 - 3P_3(\lambda)/2 & \lambda < 2 \\ -17/24 + 7P_4(\lambda)/12 - 3P_5(\lambda)/2 & \lambda \geq 2 \end{cases} \\
\alpha_{53}(\lambda) &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \begin{cases} -P_1(\lambda)/120 + P_2(\lambda)/4 - 5P_3(\lambda)/4 & \lambda < 2 \\ -17/120 + P_4(\lambda)/4 - 5P_5(\lambda)/4 & \lambda \geq 2 \end{cases} \\
\alpha_{63}(\lambda) &= \left(\frac{\pi}{6}\right)^2 \begin{cases} -P_1(\lambda)/720 + 31P_2(\lambda)/360 - 3P_3(\lambda)/4 & \lambda < 2 \\ -17/720 + 31P_4(\lambda)/360 - 3P_5(\lambda)/4 & \lambda \geq 2 \end{cases}
\end{aligned} \tag{A.36}$$



## Apéndice B

# Obtención de los coeficientes perturbativos

### B.1. Teoría de perturbaciones

Para describir un potencial dado, a partir de un potencial de referencia, el potencial molecular por pares se escribe como:

$$\phi(r; \gamma) = \phi(r; 0) + \gamma \phi_p(r) \quad (\text{B.1})$$

Donde  $\phi(r; 0)$ , es el potencial de referencia (en nuestro caso esferas duras) y  $\phi_p(r)$  es el potencial perturbado (en nuestro caso pozo cuadrado), entonces la función de partición en el ensamble canónico está dada por:

$$Z(\gamma) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int dr^N e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [\phi(r_{ij}; 0) + \gamma \phi_p(r_{ij})]}, \quad (\text{B.2})$$

y la energía libre de Helmholtz:

$$A(\gamma) = -kT \ln Z(\gamma) \quad (\text{B.3})$$

Al hacer un desarrollo en serie de Taylor, tomando el factor  $\gamma$  como parámetro de expansión tenemos lo siguiente:

$$A(\lambda) = A(0) + \sum_{n=1} \gamma^n \left( \frac{\partial^n A}{\partial \gamma^n} \right), \quad (\text{B.4})$$

y el primer término del desarrollo está dado como:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \gamma} \right)_0 = -kT \left( \frac{\partial \ln Z(\gamma)}{\partial \gamma} \right)_0 = \frac{-kT}{Z} \left( \frac{\partial Z(\gamma)}{\partial \gamma} \right)_0, \quad (\text{B.5})$$

donde se tiene:

$$\begin{aligned} -\frac{kT}{Z} \left( \frac{\partial Z(\gamma)}{\partial \gamma} \right)_0 &= \frac{N(N-1)}{2N!\Lambda^{3N}Z} \int dr^N e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi(r_{ij};0)} \phi_p(r_{ij}) \\ &= \frac{1}{2(N-2)!\Lambda^{3N}Z} \int dr^N e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi(r_{ij};0)} \phi_p(r_{ij}) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Al reconocer la FDR del sistema de referencia podemos escribir la ecuación anterior como sigue

$$-\frac{kT}{Z} \left( \frac{\partial Z(\gamma)}{\partial \gamma} \right)_0 = \frac{\rho^2}{2} \int dr_1 dr_2 \phi_p(r_{12}) g[r_{12}; \phi(r_{12}; 0)] \quad (\text{B.7})$$

y la energía libre se escribe:

$$A(\gamma) = A(0) + 2\pi N \gamma \rho \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^2 \phi(r_{12}) g_0(r_{12}), \quad (\text{B.8})$$

que nos dice: La energía libre de Helmholtz del sistema en estudio, está dada, a primer orden por la energía libre de Helmholtz del sistema de referencia, más la contribución de la energía promedio en el sistema de partículas originado por el potencial perturbado  $\phi_p$ . Como nuestro sistema de referencias es un fluido de esferas duras entonces  $A(0) = A_{HS}$ , Si usamos la ecuación de estado del sistema de referencia Carnahan-Starling junto con:

$$\frac{A_{ideal}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 \quad (\text{B.9})$$

Se encuentra que:

$$\frac{A}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} + 2\pi N \rho \int_0^\infty dr r^2 \phi(r) g_{HS}(r) \quad (\text{B.10})$$

y la presión se deriva de la relación de la termodinámica  $P = (\partial A / \partial V)_{N,V}$ :

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} + 2\pi N \rho \int_0^\infty dr r^2 \phi(r) g_{HS}(r) \quad (\text{B.11})$$

En estas dos ecuaciones la corrección perturbativa es idéntica y su cálculo requiere conocer la función de distribución radial de esferas duras, la cual puede ser obtenida por simulación molecular, o por teorías de ecuaciones integrales, las ecuaciones (II.B.47) y (II.B.48) exhiben el hecho de que la corrección de perturbaciones tiene un dependencia lineal en  $\beta$  que en esencia es el inverso de la temperatura, si se continuase el desarrollo perturbativo con los siguientes términos de la expansión, éstos aparecerán como potencias mayores de  $\beta$  es decir obtenemos una expansión de altas temperaturas

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A_{HS}}{NkT} + \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i a_i \quad (\text{B.12})$$

## B.2. Representación discreta

Una formulación alternativa de la teoría de perturbaciones fue desarrollada por Barker y Henderson en 1967 [19, p:12], ellos se refieren a ésta como la representación discreta. Tal vez fue Alder [19, p:12] el primero en obtener numéricamente resultados de los primeros cuatro coeficientes perturbativos.

La idea fundamental es fraccionar el intervalo de distancias intermoleculares, es decir, el primer intervalo o fracción sería:  $(r_0, r_1)$ , el segundo:  $(r_1, r_2)$  así sucesivamente hasta llegar al *iésimo* intervalo  $(r_i, r_{i+1})$  etc., de manera tal que cuando el ancho de cada intervalo se aproxima a cero, la representación continua es obtenida nuevamente.

Entonces ahora sólo resta hacer una discusión donde los resultados puedan ser expresados en términos de la representación discreta. Si consideramos que  $P(N_1, N_2, \dots, N_i)$  es la probabilidad de que el sistema contenga  $N_i$  distancias intermoleculares en el intervalo  $(r_i, r_{i+1})$ , el promedio de estas distancias intermoleculares puede ser calculado de la siguiente forma:

$$\langle N_i \rangle = \sum_{N_1, N_2, \dots}^{\infty} N_i P(N_1, N_2, \dots) \quad (\text{B.13})$$

Ahora bien si el potencial intermolecular  $u(\vec{r})$  puede considerarse como constante en el intervalo  $(\vec{r}_i, \vec{r}_{i+1})$  (que es el caso del potencial de pozo cuadrado), entonces la probabilidad se expresa de la siguiente manera:

$$P(N_1, N_2, \dots) = \int_R e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N / Q_N, \quad (\text{B.14})$$

donde  $R$  es la región del espacio de configuración, para la cual existen  $N_i$  distancias intermoleculares dentro del intervalo  $(\vec{r}_i, \vec{r}_{i+1})$ ,  $Q_N$  es la función de partición configuracional del sistema,  $U_N$  es la energía potencial, que contiene la información del potencial intermolecular:

$$U_N = \sum_i \phi(\vec{r})$$

## B.3. La función de partición $Z_N$

Entonces procedemos a obtener el desarrollo perturbativo, para lo cual es necesario asumir que la energía libre puede expresarse considerando sólo contribuciones por pares de partículas.

$$A = -kT \ln \int \prod_{i < j=1}^N e(r_{ij}) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (\text{B.15})$$

La función de partición para un fluido donde (B.15) es válida, se escribe de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} Z_N &= Z_0 \sum_{N_1, N_2, \dots} P_0(N_1, N_2, \dots) e^{-\beta \sum_i N_i u_1(r_i)} \\ &= Z_0 \langle e^{-\beta \sum_i N_i u_1(r_i)} \rangle_0, \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

donde  $Z_0$  es la función de partición del sistema de referencia (en nuestro caso esfera dura),  $P_0(N_1, \dots)$ , es la probabilidad de que el sistema de referencia tenga  $N_i$  distancias intermoleculares en el intervalo  $(\vec{r}_i, \vec{r}_{i+1})$ ,  $u_1(\vec{r})$  es la energía de perturbación definida por (B.15) (con  $\gamma=1$  en B.1), el subíndice cero en los paréntesis es para denotar que el promedio es sobre el sistema de referencia.

### B.3.1. Primer desarrollo en serie

La suma que aparece en (B.16) es definida de la siguiente manera:

$$\Theta(N_i, r_i) = \sum_i N_i u_1(r_i), \quad (\text{B.17})$$

usamos el resultado expuesto en (A.15) del desarrollo de la función exponencial. Al llegar a este punto es necesario distinguir dos índices: 1) El primero corresponde al índice de la suma  $i$ , 2) el otro corresponde a donde truncamos la serie de potencias en términos de  $\beta$ , lo que hicimos para entender la aproximación fue suponer en primera instancia que  $i$  corre de 1 a 4 y truncamos la serie hasta el 8º orden:

$$\begin{aligned} Z_N &= Z_0 (1 - \Theta\beta - 1/2 \Theta^2 \beta^2 - 1/6 \Theta^3 \beta^3 - 1/24 \Theta^4 \beta^4 - \\ &1/120 \Theta^5 \beta^5 - 1/720 \Theta^6 \beta^6 - 1/5040 \Theta^7 \beta^7 - 1/40320 \Theta^8 \beta^8), \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Al expandir las sumas: Para el término lineal tenemos:

$$-\Theta = -N_1 u_1[r_1] - N_2 u_1[r_2] - N_3 u_1[r_3] - N_4 u_1[r_4] + \vartheta^5, \quad (\text{B.19})$$

y para los demás términos tenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} -\Theta^2 &= N_1^2 u_1[r_1]^2 + 2 N_1 N_2 u_1[r_1] u_1[r_2] + N_2^2 u_1[r_2]^2 + N_2^2 u_1[r_2]^2 + \\ &2 N_1 N_3 u_1[r_1] u_1[r_3] + 2 N_2 N_3 u_1[r_2] u_1[r_3] + N_3^2 u_1[r_3]^2 + 2 N_1 N_4 u_1[r_1] u_1[r_4] + \\ &2 N_2 N_4 u_1[r_2] u_1[r_4] + 2 N_3 N_4 u_1[r_3] u_1[r_4] + N_4^2 u_1[r_4]^2 + \vartheta^5, \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$\begin{aligned}
-\Theta^3 = & -N_1^3 u_1[r_1]^3 - 3 N_1^2 N_2 u_1[r_1]^2 u_1[r_2] - 3 N_1 N_2^2 u_1[r_1] u_1[r_2]^2 - N_2^3 u_1[r_2]^3 - \\
& 3 N_1^2 N_3 u_1[r_1]^2 u_1[r_3] - 6 N_1 N_2 N_3 u_1[r_1] u_1[r_2] u_1[r_3] - 3 N_2^2 N_3 u_1[r_2]^2 u_1[r_3] \\
& - 3 N_1 N_3^2 u_1[r_1] u_1[r_3]^2 - 3 N_2 N_3^2 u_1[r_2] u_1[r_3]^2 - N_3^3 u_1[r_3]^3 - 3 N_1^2 N_4 u_1[r_1]^2 u_1[r_4] - \\
& 6 N_1 N_2 N_4 u_1[r_1] u_1[r_2] u_1[r_4] - 3 N_2^2 N_4 u_1[r_2]^2 u_1[r_4] - 6 N_1 N_3 N_4 u_1[r_1] u_1[r_3] u_1[r_4] - \\
& 6 N_2 N_3 N_4 u_1[r_2] u_1[r_3] u_1[r_4] - 3 N_3^2 N_4 u_1[r_3]^2 u_1[r_4] - 3 N_1 N_4^2 u_1[r_1] u_1[r_4]^2 - \\
& 3 N_2 N_4^2 u_1[r_2] u_1[r_4]^2 - 3 N_3 N_4^2 u_1[r_3] u_1[r_4]^2 - N_4^3 u_1[r_4]^3 + \vartheta^5,
\end{aligned} \tag{B.21}$$

$$\begin{aligned}
-\Theta^4 = & N_1^4 u_1[r_1]^4 + 4 N_1^3 N_2 u_1[r_1]^3 u_1[r_2] + 6 N_1^2 N_2^2 u_1[r_1]^2 u_1[r_2]^2 + \\
& 4 N_1 N_2^3 u_1[r_1] u_1[r_2]^3 + N_2^4 u_1[r_2]^4 + 4 N_1^3 N_3 u_1[r_1]^3 u_1[r_3] + 12 N_1^2 N_2 N_3 u_1[r_1]^2 u_1[r_2] u_1[r_3] + \\
& 12 N_1 N_2^2 N_3 u_1[r_1] u_1[r_2]^2 u_1[r_3] + 4 N_2^3 N_3 u_1[r_2]^3 u_1[r_3] + 6 N_1^2 N_3^2 u_1[r_1]^2 u_1[r_3]^2 + \\
& 12 N_1 N_2 N_3^2 u_1[r_1] u_1[r_2] u_1[r_3]^2 + 6 N_2^2 N_3^2 u_1[r_2]^2 u_1[r_3]^2 + 4 N_1 N_3^3 u_1[r_1] u_1[r_3]^3 + \\
& 4 N_2 N_3^3 u_1[r_2] u_1[r_3]^3 + N_3^4 u_1[r_3]^4 + 4 N_1^3 N_4 u_1[r_1]^3 u_1[r_4] + \\
& 12 N_1^2 N_2 N_4 u_1[r_1]^2 u_1[r_2] u_1[r_4] + 12 N_1 N_2^2 N_4 u_1[r_1] u_1[r_2]^2 u_1[r_4] + \\
& 4 N_2^3 N_4 u_1[r_2]^3 u_1[r_4] + 12 N_1^2 N_3 N_4 u_1[r_1]^2 u_1[r_3] u_1[r_4] + \\
& 24 N_1 N_2 N_3 N_4 u_1[r_1] u_1[r_2] u_1[r_3] u_1[r_4] + 12 N_2^2 N_3 N_4 u_1[r_2]^2 u_1[r_3] u_1[r_4] + \\
& 12 N_1 N_3^2 N_4 u_1[r_1] u_1[r_3]^2 u_1[r_4] + 12 N_2 N_3^2 N_4 u_1[r_2] u_1[r_3]^2 u_1[r_4] + \\
& 4 N_3^3 N_4 u_1[r_3]^3 u_1[r_4] + 6 N_1^2 N_4^2 u_1[r_1]^2 u_1[r_4]^2 + 12 N_1 N_2 N_4^2 u_1[r_1] u_1[r_2] u_1[r_4]^2 + \\
& 6 N_2^2 N_4^2 u_1[r_2]^2 u_1[r_4]^2 + 12 N_1 N_3 N_4^2 u_1[r_1] u_1[r_3] u_1[r_4]^2 + \\
& 12 N_2 N_3 N_4^2 u_1[r_2] u_1[r_3] u_1[r_4]^2 + 6 N_3^2 N_4^2 u_1[r_3]^2 u_1[r_4]^2 + 4 N_1 N_4^3 u_1[r_1] u_1[r_4]^3 + \\
& 4 N_2 N_4^3 u_1[r_2] u_1[r_4]^3 + 4 N_3 N_4^3 u_1[r_3] u_1[r_4]^3 + N_4^4 u_1[r_4]^4.
\end{aligned} \tag{B.22}$$

Como es posible observar, los siguientes términos se van complicando más al desarrollar las potencias de orden 6, 7, 8, ... etc., razón por la que no seguiremos con ello, pero sí podemos hacer una precisión con respecto a los signos:

Debemos notar que todos los factores en el miembro derecho de la expresión (B.19) son negativos, mientras que en la expresión (B.20) son positivos, para la ecuación (B.21) vuelven a ser negativos, y positivos para la función (B.22), es decir se van alternando los signos, de tal manera que para las potencias impares de  $\Theta$ , todos los factores son negativos y para las potencias pares son positivos, por otro lado, en el miembro derecho de la igualdad hay un signo negativo que cambiará el signo de las expresiones y lo invertirá de manera tal que las potencias impares serán positivas y las potencias pares negativas.

Desde luego estos términos así representados, pueden ser arreglados de manera compacta en forma de sumas, procedimos con el arreglo y posteriormente promediamos como lo indica la fórmula dada en (B.16): obteniendo para los ocho primeros términos lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\Theta &= \sum_i^\infty \langle N_i \rangle u_1[r_i] \\
\Theta^2 &= -\sum_{i,j}^\infty \langle N_i N_j \rangle u_1[r_i] u_1[r_j] \\
\Theta^3 &= \sum_{i,j,k}^\infty \langle N_i N_j N_k \rangle u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] \\
\Theta^4 &= -\sum_{i,j,k,l}^\infty \langle N_i N_j N_k N_l \rangle u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] \\
\Theta^5 &= \sum_{i,j,k,l,m}^\infty \langle N_i N_j N_k N_l N_m \rangle u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] u_1[r_m] \\
\Theta^6 &= -\sum_{i,j,k,l,m,n}^\infty \langle N_i N_j N_k N_l N_m N_n \rangle u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] u_1[r_m] u_1[r_n] \\
\Theta^7 &= \sum_{i,j,k,l,m,n,p}^\infty \langle N_i N_j N_k N_l N_m N_n N_p \rangle \\
&\quad u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] u_1[r_m] u_1[r_n] u_1[r_p] \\
\Theta^8 &= -\sum_{i,j,k,l,m,n,p,q}^\infty \langle N_i N_j N_k N_l N_m N_n N_p N_q \rangle \\
&\quad u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] u_1[r_m] u_1[r_n] u_1[r_p] u_1[r_q]
\end{aligned} \tag{B.23}$$

La función de partición está relacionada con la energía libre, a través de (B.15). por lo que el siguiente paso, es desarrollar la serie para el logaritmo de (B.15).

### B.3.2. Segundo desarrollo en serie

Primeramente debemos recordar que una de las propiedades de la función logaritmo es:  $\ln(AB) = \ln A + \ln B$ , entonces el primer término queda expuesto como:  $-kT \ln(Z_0) = A_0$ , que es la energía libre del sistema de referencia, la expresión ahora se puede escribir como sigue:

$$A = -kT \ln Z_N = A_0 - kT \ln(1 + \beta \sum_i^\infty \langle N_i \rangle u_1[r_i] - 1/2 \beta^2 \sum_{i,j}^\infty \langle N_i N_j \rangle u_1[r_i] u_1[r_j] + \dots), \tag{B.24}$$

el desarrollo en serie para la función logaritmo está dado como sigue:

$$\ln(1 + \chi) = \chi - \chi^2/2 + \chi^3/3 - \chi^4/4 + \chi^5/5 - \chi^6/6 + \dots, \tag{B.25}$$

para el término lineal en  $\beta$  que está relacionado con la información del campo promedio tenemos lo siguiente:

$$A_1 = kT \sum_i^\infty \langle N_i \rangle u_1[r_i], \tag{B.26}$$

para los términos llamados de fluctuaciones (El segundo término son las fluctuaciones del primero, mientras que el tercer término las fluctuaciones del segundo y así sucesivamente.), la situación se pone un poco más difícil.

A manera de no complicar las expresiones que presentamos aquí y debido a que ya esbozamos el camino seguido en los cálculos para la obtención de los coeficientes perturbativos, presentaremos sólo los siguientes resultados:



$$A_2 = -kT/2 \sum_{ij} (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) u_1[r_i] u_1[r_j] \quad (\text{B.27})$$

$$A_3 = kT/6 \sum_{ijk} (\langle N_i N_j N_k \rangle + 2\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \langle N_k \rangle - 3\langle N_i N_j \rangle \langle N_k \rangle) u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] \quad (\text{B.28})$$

$$A_4 = -kT/24 \sum_{ijkl} (\langle N_i N_j N_k N_l \rangle - 6\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \langle N_k \rangle \langle N_l \rangle + 12\langle N_i N_j \rangle \langle N_k \rangle \langle N_l \rangle - 4\langle N_i N_j N_k \rangle \langle N_l \rangle - 3\langle N_j N_k \rangle \langle N_i N_l \rangle) u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] \quad (\text{B.29})$$

$$A_5 = kT/120 \sum_{ijklm} (\langle N_i N_j N_k N_l N_m \rangle - 24\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \langle N_k \rangle \langle N_l \rangle \langle N_m \rangle - 60\langle N_i N_j \rangle \langle N_k \rangle \langle N_l \rangle \langle N_m \rangle + 20\langle N_i N_j N_k \rangle \langle N_l \rangle \langle N_m \rangle + 30\langle N_j N_k \rangle \langle N_i N_l \rangle \langle N_m \rangle - 10\langle N_j N_k N_l \rangle \langle N_i N_m \rangle - 5\langle N_i N_j N_k N_l \rangle \langle N_m \rangle) u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] u_1[r_m] \quad (\text{B.30})$$

$$A_6 = -kT/720 \sum_{ijklmn} (\langle N_i N_j N_k N_l N_m N_n \rangle - 120\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \langle N_k \rangle \langle N_l \rangle \langle N_m \rangle \langle N_n \rangle + 360\langle N_i N_j \rangle \langle N_k \rangle \langle N_l \rangle \langle N_m \rangle \langle N_n \rangle + 120\langle N_i N_j N_k \rangle \langle N_l \rangle \langle N_m \rangle \langle N_n \rangle - 270\langle N_j N_k \rangle \langle N_i N_l \rangle \langle N_m \rangle \langle N_n \rangle + 30\langle N_i N_j N_k N_l \rangle \langle N_m \rangle \langle N_n \rangle + 120\langle N_j N_k N_l \rangle \langle N_i \rangle \langle N_m \rangle \langle N_n \rangle - 6\langle N_i N_j N_k N_l N_m \rangle \langle N_n \rangle + 30\langle N_k N_l \rangle \langle N_j N_m \rangle \langle N_i N_n \rangle - 15\langle N_j N_k N_l N_m \rangle \langle N_i N_n \rangle - 10\langle N_k N_l N_m \rangle \langle N_i N_j N_n \rangle) u_1[r_i] u_1[r_j] u_1[r_k] u_1[r_l] u_1[r_m] u_1[r_n] \quad (\text{B.31})$$

### B.3.3. Evaluación del potencial

Desde luego expresiones más complicadas resultan para los términos de orden superior. El término que aparece en la expresión (B.26) es identificado con el valor esperado o el valor promedio, cuando es usada una función generadora de momentos es conocido como el primer momento, el término resultante en (B.27) es el segundo momento y está relacionado con la desviación, los términos siguientes pueden ser obtenidos también por el método de los momentos y cumulantes.[89, p:22]

El paso final es evaluar el potencial intermolecular, pero antes de ello, vale la pena terminar de allanar el camino, debido a que la idea de haber efectuado este cálculo es para programar el código de las formas resultantes para los coeficientes perturbativos, cuando uno programa es menester que las cantidades programadas sean cantidades sin dimensiones.

La forma más usada para adimensionalizar la energía interna, es dividiendo la cantidad  $A$  entre  $N k T$ .

En el sistema internacional las unidades de la energía libre son Joules [ $J$ ], para la constante de Boltzmann, sus unidades son unidades de energía por el inverso de las unidades de temperatura [ $J \times K^{-1}$ ], para la temperatura las unidades son los grados Kelvin [ $K$ ],  $N$  es el número de partículas que carece de dimensiones, de manera tal, que al tomar el cociente arriba mencionado, la cantidad resultante es una cantidad adimensional que denotaremos por  $a_i = A_i/N k T$ .

El potencial, que en este caso es el potencial de pozo cuadrado, también puede ser adimensionalizado, la forma de hacer esto, es dividir el potencial por la cantidad  $\epsilon$ , que es la profundidad del pozo de potencial, las dos cantidades tienen unidades de energía, la distancia intermolecular  $r$  se divide por  $\sigma$ , que es el diámetro molecular de las partículas, las unidades de ambos parámetros son unidades de longitud  $L$ , por lo tanto el potencial adimensional toma la forma siguiente:

$$\varphi^*(r^*) = \begin{cases} \infty, & r^* \leq 1, \\ -1, & 1 < r^* \leq \lambda, \\ 0, & \lambda < r^*, \end{cases} \quad (\text{B.32})$$

el asterisco en la función potencial, así como en la variable de la distancia intermolecular  $r$ , denota que las cantidades carecen de dimensiones.

A las cantidades (B.26-B.31) sin dimensiones, les es sustituida la función potencial con dimensiones, para ello suponemos que no hay traslapes entre partículas. Para calcular las propiedades termodinámicas del pozo cuadrado es necesario conocer solamente  $N_1$ : El número de distancias intermoleculares en el intervalo de la parte atractiva de la función potencial, éste tiene lugar en  $\sigma < r < \lambda\sigma$ , para los primeros tres términos tenemos lo siguiente:

$$\begin{aligned} a_1 &= \sum_i^\infty \langle N_i \rangle u_1[r_i]/N = -\langle N_1 \rangle \epsilon/N, \\ a_2 &= \sum_{ij} (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) u_1[r_i] u_1[r_j]/N = -(1/2)\epsilon^2(\langle N_1 \rangle^2 - \langle N_1^2 \rangle)/N, \\ a_3 &= -(1/6)(\epsilon^3)(2\langle N_1 \rangle^3 + \langle N_1^3 \rangle - 3\langle N_1 \rangle \langle N_1^2 \rangle)/N \\ &\vdots = \quad \vdots \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

## B.4. Resultados para los 6 primeros términos

Para finalizar este anexo, solamente quiero presentar los 6 primeros términos de la serie perturbativa, estas expresiones fueron introducidas en un código de simulación molecular con el método de Monte Carlo, para un fluido de esferas duras, de éste se extrajeron resultados para los primeros cuatro términos, los detalles de la simulación como del código son parte de otro anexo y capítulo de esta tesis.

Los coeficientes perturbativos son como sigue:

$$\begin{aligned}
a_1 &= -\epsilon (\langle M \rangle) / N, \\
a_2 &= -\epsilon^2 (\langle M \rangle^2 - \langle M^2 \rangle) / 2 N, \\
a_3 &= -\epsilon^3 (M - \langle M \rangle^3) / 6 N \\
a_4 &= -\epsilon^4 ((M - \langle M \rangle)^4 - 3 \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle^2) / 24 N \\
a_5 &= -\epsilon^5 (\langle M^5 \rangle - 5 \langle M^4 \rangle \langle M \rangle - 10 \langle M^3 \rangle \langle M^2 \rangle + 20 \langle M^3 \rangle \langle M \rangle^2 + \\
&\quad 30 \langle M^2 \rangle^2 \langle M \rangle - 60 \langle M^2 \rangle \langle M \rangle^3 + 24 \langle M \rangle^5) / 120 N \\
a_6 &= -\epsilon^6 (\langle M^6 \rangle - 6 \langle M^5 \rangle \langle M \rangle - 10 \langle M^3 \rangle \langle M^3 \rangle - 15 \langle M^4 \rangle \langle M^2 \rangle + 30 \langle M^2 \rangle^3 + \\
&\quad 30 \langle M^4 \rangle \langle M \rangle^2 + 120 \langle M^3 \rangle \langle M^2 \rangle \langle M \rangle + \\
&\quad 270 \langle M^2 \rangle^2 \langle M \rangle^2 - 120 \langle M^3 \rangle \langle M \rangle^3 + 360 \langle M^2 \rangle \langle M \rangle^4 - 120 \langle M \rangle^6) / 720 N \\
\vdots &= \quad \vdots
\end{aligned} \tag{B.34}$$

En las expresiones anteriores cambiamos la letra  $N_1$ , que es el número de pares de partículas en el intervalo  $\sigma < r < \lambda \sigma$  por la letra  $M$ , sin que por esto se pierda generalidad, entonces ahora es posible construir la serie perturbativa para alta temperatura según lo proponen Barker y Henderson:

$$a_{SW} - a_{HS} = a^{EX} = a_1 \beta + a_2 \beta^2 + a_3 \beta^3 + a_4 \beta^4 + \dots \tag{B.35}$$

consideramos entonces que todas las expresiones en (B.34) tienen signo negativo y están acompañadas de una potencia de  $\epsilon$ ,  $\beta$  es definida como  $\beta = 1/kT$ , entonces el producto está dado como  $-\epsilon \beta = -\epsilon/kT$ , esta cantidad es una cantidad reducida por lo que la denotamos con un asterisco  $\beta^* = \epsilon/kT$  y podemos escribir la serie final como:

$$a^{EX} = -a_1 \beta^* - a_2 \beta^{*2} - a_3 \beta^{*3} - a_4 \beta^{*4} - a_5 \beta^{*5} - a_6 \beta^{*6} - \dots \tag{B.36}$$

donde los términos  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ , están dados por las expresiones:

$$\begin{aligned}
a_1 &= \langle M \rangle / N, \\
a_2 &= (\langle M \rangle^2 - \langle M^2 \rangle) / 2N, \\
a_3 &= (\langle M \rangle^3 - \langle M^3 \rangle) / 6N \\
a_4 &= ((\langle M \rangle^4 - 3\langle M \rangle^2 \langle M^2 \rangle) / 24N \\
a_5 &= (\langle M^5 \rangle - 5\langle M^4 \rangle \langle M \rangle - 10\langle M^3 \rangle \langle M^2 \rangle + 20\langle M^3 \rangle \langle M \rangle^2 + \\
&\quad 30\langle M^2 \rangle^2 \langle M \rangle - 60\langle M^2 \rangle \langle M \rangle^3 + 24\langle M \rangle^5) / 120N \\
a_6 &= (\langle M^6 \rangle - 6\langle M^5 \rangle \langle M \rangle - 10\langle M^3 \rangle \langle M^3 \rangle - 15\langle M^4 \rangle \langle M^2 \rangle + 30\langle M^2 \rangle^3 + \\
&\quad 30\langle M^4 \rangle \langle M \rangle^2 + 120\langle M^3 \rangle \langle M^2 \rangle \langle M \rangle + \\
&\quad 270\langle M^2 \rangle^2 \langle M \rangle^2 - 120\langle M^3 \rangle \langle M \rangle^3 + 360\langle M^2 \rangle \langle M \rangle^4 - 120\langle M \rangle^6) / 720N
\end{aligned}
\tag{B.37}$$

## Apéndice C

# Métodos de simulación

La simulación Monte Carlo (*MC*), es una técnica basada en la generación de números aleatorios. Es un método numérico implementado para resolver integrales que resultan difíciles de resolver a través de cuadraturas convencionales.

**El método:** Establece que de manera aleatoria, propongamos soluciones exactas de la función a integrar, éstas deben estar en el intervalo de integración, después se calcula el promedio sobre dichos valores y son multiplicados por la medida o longitud del intervalo de integración. El resultado que se obtiene, es una aproximación al valor exacto de la integral.

Si el número de soluciones exactas a la función  $N_S$ , es muy grande, de manera tal que,  $N_S$  se acerque a infinito, ( $N_S \mapsto \infty$ ), el valor se aproximará entonces, al valor exacto de la integral.

Para el caso de fluidos, la simulación *MC* es una realización de la mecánica estadística [111], pues hace un muestreo del espacio de configuraciones (espacio fase  $\Gamma$ ), a través de una caminata que es realizada de forma completamente azarosa, por medio de una cadena de configuraciones estocástica, calcula las propiedades termodinámicas como promedios.

$$X^{MC} = \langle X \rangle_{r^N} = \frac{1}{Q_N(N, V, T)V^N} \int d\vec{r}^N X(\vec{r}^N) e^{-\beta u(\vec{r})}, \quad (\text{C.1})$$

donde  $X$  es la propiedad estadística que se desea medir,  $\vec{r}$ , es el vector de posición de cada una de las  $N$  partículas,  $Q$  es la función de partición configuracional en el ensamble, en este caso  $(N, V, T)$ ,  $V$  es el volumen que ocupan las  $N$  partículas,  $\beta$  lleva implícita la temperatura del sistema y  $u(\vec{r})$  el potencial de interacción molecular de las  $N$  partículas.

## C.1. NVT Ensemble

Antes de describir los pasos del algoritmo es importante saber cómo se determina la configuración inicial  $a_0$  de la cadena estocástica, ésta determina la posición de las  $N$  partículas en el volumen  $V$ , es decir  $(x_0, y_0, z_0)$ , ya que el volumen se define como  $V = L_x L_y L_z$ .

Para un fluido denso: Es necesario tomar  $a_0$  como una red cristalina (teniendo cuidado, cuando el estado del fluido a simular es cercano a la coexistencia sólido-líquido), en general para cualquier densidad del fluido: Siempre es deseable tomar  $a_0$  como la última configuración de una simulación anterior en un estado no muy diferente al de interés.

Antes de cualquier cosa es necesario obtener el valor de la energía inicial del sistema, esta energía se obtiene con la información del potencial de interacción, suponemos que tal potencial es aditivo por pares, entonces es necesario medir la distancia de todos los pares de partículas que contiene el sistema p.e.: Si el sistema estuviese formado por 2 partículas sólo podríamos formar 1 par:  $r_{12}$ , mientras que si es formado por 3 partículas el número de pares es 3:  $r_{12}, r_{13}, r_{23}$ , si tuviésemos 4 partículas el número de pares es 6, mientras que para 10 partículas el número de pares sería de 45, esto nos da pie a encontrar una serie numérica pero no seguiremos por este camino.

Esta distancia se obtiene al tomar la diferencia de posición entre una partícula y el resto del sistema en las tres dimensiones:

$$\begin{aligned}x_{ij} &= x_i - x_j, \\y_{ij} &= y_i - y_j, \\z_{ij} &= z_i - z_j,\end{aligned}\tag{C.2}$$

el índice  $i$  corre desde  $i = 1$ , hasta  $i = N - 1$ , mientras que el índice  $j$  corre desde  $j = i + 1$  hasta  $j = N$ . Con estas distancias es posible calcular el radio vector que une a la partícula  $i$  con la partícula  $j$ , esto es:

$$r_{ij}^2 = x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2,\tag{C.3}$$

existen dos límites que hay que revisar una vez calculado el radio vector:

1. *El traslape entre las partículas:* Para el caso de fluidos con esferas duras (fluidos: HS, SW, Yukawa, etc.), si  $R_{ij}$  resulta menor que el diámetro de las partículas  $\sigma$  existe traslape, entonces la energía se vuelve infinita y no es posible continuar. Para fluidos con esferas suaves (principalmente Lennard-Jones  $LJ$ ), es posible permitir que las

esferas se compacten un cierto porcentaje p.e. 20 %, entonces si la distancia  $R_{ij}$  es menor que  $0.8 \sigma$  es considerado el traslape entre partículas.

2. *El radio de corte:* Normalmente todos los potenciales están definidos para toda  $r > 0$ , el caso especial de esferas duras será comentado más adelante, para el caso de SW, el potencial se vuelve cero cuando  $r > \lambda \sigma$  por lo tanto, si la distancia  $R_{ij}$  es mayor que esta cantidad, la contribución a la energía siempre será cero, por eso es considerado como radio de corte  $r_c^{SW} = \lambda \sigma$  y distancias mayores que estas ya no son consideradas para la contribución de la energía. Para el caso de potenciales suaves (LJ, ANC, etc.) se establece un radio de corte igual a 3, 4 o 5 o más veces el diámetro de las partículas,  $r_c^{LJ} = 3 \sigma$ , no es que el potencial evaluado en esta distancia resulte cero, pero sí tiene un valor tan pequeño que puede despreciarse para su contribución a la energía.

Entonces si la distancia se encuentra dentro de estos límites que hemos marcado simplemente se evalúa el potencial y por ende se conoce la energía inicial del sistema.

El siguiente paso en la simulación es generar una nueva configuración, aquí es donde inicia la caminata al azar, para ello es necesario elegir una partícula de entre las  $N$  que forman el fluido, esto puede hacerse de dos formas:

1. *De manera completamente azarosa:* Por medio de un generador de números aleatorios se escoge un número que se encuentre entre cero y uno, el resultado es multiplicado por el número máximo de partículas menos una, es decir  $N - 1$ , posteriormente se extrae la parte entera, y finalmente se le suma la unidad.

$$I = INT(Ran() \times (N - 1)) + 1, \quad (C.4)$$

Explicamos por qué es así:

- a) Si el número que se escoge aleatoriamente resulta ser el uno, cuando se extrae la parte entera seguirá siendo  $N - 1$ , pero al sumarse la unidad el número resultante es el número máximo en la simulación:  $N$ .
- b) El segundo caso es que el generador de números aleatorios seleccione el cero, entonces al resultado de extraer la parte entera seguirá siendo el cero, lo cual

indica que la partícula seleccionada es la partícula número 0 que no existe, por ello cuando se le suma la unidad, la partícula seleccionada será la partícula etiquetada con el número 1.

c) Extraer la parte entera es debido a que las partículas están definidas por números enteros, es decir, no hay fracciones de partículas

2. *De forma secuencial:* Comenzando con la partícula número 1, seguir con la número 2 y así sucesivamente hasta alcanzar la partícula número  $N$ , una vez concluida esta cadena se comienza de nuevo.

El siguiente paso es desplazar al azar las coordenadas  $(x_v, y_v, z_v)$  (el subíndice  $v$  quiere decir viejo) de la partícula seleccionada.

Nuevamente con el generador de números aleatorios buscamos un número entre  $[0, 1]$ , éste se duplicará y posteriormente se le restará la unidad, el resultado será multiplicado por el tamaño del paso o desplazamiento que deseamos se mueva la partícula en la dirección indicada y finalmente sumaremos la posición anterior de la partícula.

$$\begin{aligned}x_n &= x_v + \Delta_x \times (2 \times \text{Ran}() - 1) \\y_n &= y_v + \Delta_y \times (2 \times \text{Ran}() - 1) \\z_n &= z_v + \Delta_z \times (2 \times \text{Ran}() - 1)\end{aligned}\tag{C.5}$$

Hacemos las siguientes precisiones:

1. El tamaño del paso  $\Delta_i$  nos sirve para ajustar la tasa de aceptación que tengamos dentro de la simulación, este tamaño debe estar en función de la densidad, cuando simulamos un fluido diluido p.e.  $\rho = 0.1$ , las partículas tienen mayor espacio en el volumen  $V$  para desplazarse, por el contrario cuando el fluido es denso p.e.  $\rho = 0.9$ , el espacio para que las partículas se desplacen es reducido, en ambos casos es deseable que la tasa de aceptación del desplazamiento sea de entre el (40 %-50 %).
2. En el caso límite de que el generador de números aleatorios seleccione el número 0, la partícula es desplazada  $\Delta_i$  en el sentido negativo, en la dirección correspondiente, mientras que si es generado el número 1, la partícula es desplazada  $\Delta_i$  en el sentido positivo en la dirección correspondiente.

Al llegar a este punto en la simulación ya contamos con la siguiente información:



1. El valor inicial de la energía del sistema.
2. La posición en el volumen  $V$  de todas las partículas.
3. La virtual nueva posición de la partícula seleccionada.

Hemos llamado “virtual nueva posición” por que aún no la hemos colocado en esta posible posición, tenemos que aplicar un criterio para tomar la decisión de desplazar a la partícula a esta nueva posición o dejarla donde se encontraba. Para ello es necesario medir la energía del sistema tomando la nueva posición como si fuese la posición real de la partícula seleccionada.

La energía se mide de manera similar que cuando se calcula la energía inicial, tomando en cuenta los límites correspondientes *traslapes y radio de corte*, ahora sólo hay que medir la distancia entre la nueva posición de la partícula seleccionada y el resto del sistema:

$$\begin{aligned}x_{nj} &= x_n - x_j \\y_{nj} &= y_n - y_j \\z_{nj} &= z_n - z_j\end{aligned}\tag{C.6}$$

$$r_{nj}^2 = x_{nj}^2 + y_{nj}^2 + z_{nj}^2,$$

el índice  $j$  corre desde  $j = 1$ , hasta  $j = N$ , por supuesto, sin considerar a la partícula seleccionada. Una vez calculada la energía, debemos eliminar posibilidades para tomar la decisión correspondiente.

Pueden ocurrir varios casos:

1. *Traslape*: Esto quiere decir que la nueva posición haría que la energía se vuelva infinita, ya los centros de al menos dos de las partículas tienen una distancia menor a la permitida. Si éste es el caso, la nueva posición de la partícula es desechada, y su posición real es la anterior, es decir, no se acepta la nueva configuración de las partículas y se intenta con una nueva partícula y un nuevo desplazamiento.
2. *Energía menor*: No hay traslape y la nueva posición de la partícula da como resultado que la energía resultante del sistema, sea menor que la energía anterior con la partícula en su posición original. Si éste es el caso, la nueva posición de la partícula es aceptada, y la energía es actualizada. Debemos recordar que deseamos que el sistema encuentre su mínimo de energía para hallar el equilibrio del sistema, una energía menor nos

indica un paso firme hacia el equilibrio del sistema, por ello no dudamos en aceptar esta nueva configuración.

3. *Energía mayor*: Tampoco existe traslape, pero la nueva posición de la partícula da como resultado que la energía del sistema aumente respecto a su estado anterior, no podemos rechazar la nueva configuración sólo por no convenir a nuestros intereses (encontrar el mínimo de energía), no podemos aceptarla, pues de hacerlo estaremos alejándonos de aquello que queremos encontrar (equilibrio del sistema). Tomar la decisión correcta es una tarea difícil, la pregunta es ¿bajo qué condiciones debo aceptar esta configuración y bajo cuáles no?

La respuesta fue proporcionada por Metropolis en 1965, el algoritmo lleva su nombre, cuentan las leyendas urbano-científicas que lo escribió mientras se encontraba de “vacaciones”

Lo que propuso Metropolis fue lo siguiente: Aceptar la nueva configuración que tiene una energía mayor que la configuración anterior, tienen el mismo peso que rechazarla, por lo que la decisión de ACEPTAR/RECHAZAR, debe tomarse en cierta forma también al azar, debemos echar suerte pero no con cualquier tipo de suerte, sino con una suerte que en cierta forma esté pesada con información del sistema.

**Suerte o volado**: Tómese un número al azar entre  $[0,1]$ , aparte evalúese el factor de Boltzmann:  $e^{-\beta \Delta U}$ , donde  $\Delta U = U_n - U_v$ . Si el factor de Boltzmann resulta ser mayor que este número, ACEPTA la configuración: Mueves la partícula a su nueva posición y actualizas la energía, por el contrario, si es menor que este número, RECHAZA la configuración: Regresas la partícula a su posición original e intentas un nuevo movimiento con una nueva partícula.

$$\begin{aligned} e^{-\Delta U \beta} > [0, 1] &\implies \textit{Acepta} \\ e^{-\Delta U \beta} < [0, 1] &\implies \textit{Rechaza} \end{aligned} \tag{C.7}$$

Este proceso se repite un número suficiente de veces, ese número es el número de “eslabones” de la cadena estocástica que se ha formado al efectuar la caminata azarosa por el espacio de configuraciones.

Cuando se escribe el código, es posible programar que cada cierto número de pasos se guarde en un fichero el valor de la energía del sistema, así como el número de paso en el que se encuentra.

Con esta información es posible saber cuándo el sistema se encuentra en equilibrio, para ello se dibuja la gráfica de ( $U$  vs.  $n$ ), donde  $n$  es en número de paso de la cadena estocástica, cuando hay fluctuación alrededor de un valor promedio podemos decir que el sistema alcanzó su equilibrio.

También de esta misma información es posible obtener el histograma de la energía, esto se hace al subdividir el intervalo de valores de la energía, en  $l$  subintervalos, cada subintervalo es llamado *bin*, entonces se cuenta el número de veces que el valor de la energía está asociado a cada uno de los  $l$  subintervalos:  $\phi$ , este número es conocido como la frecuencia con la que aparece cada valor de la energía, desde luego se espera que para los extremos del intervalo, la frecuencia sea pequeña, de hecho es aproximadamente cero, mientras que para los valores centrales la frecuencia obtiene valores  $\phi \gg 1$ . Cuando la curva del histograma es aproximadamente similar a una curva gaussiana, podemos decir que el sistema alcanzó el equilibrio, no es necesario ejecutar más el código de simulación para el sistema en estudio, a no ser que deseemos disminuir el error estadístico asociado con la dispersión de los datos.

## C.2. Implementaciones adicionales

En la realización del código es necesario incluir algunas implementaciones para que la simulación se efectúe correctamente, a continuación describimos brevemente algunas de ellas.

### Condiciones periódicas

Las condiciones periódicas de frontera, son implementadas en la simulación MC, debido a que desde el inicio se genera una celda de simulación donde se encuentran una fracción de las  $N$  partículas totales, esta celda se encuentra delimitada por las distancias  $l_x, l_y, l_z$ , que también son una fracción de la distancia total  $L_x, L_y, L_z$ . Cuando desplazamos la partícula seleccionada, existe la posibilidad de que la partícula salga de la celda de simulación en alguna dirección. Normalmente esto ocurre cuando las partículas están muy cerca de la frontera en la celda de simulación, entonces para introducir nuevamente a la partícula a la celda de simulación es que se aplica las condiciones periódicas de frontera.

## Convención de mínima imagen

Para completar el volumen  $V$  donde deben estar las  $N$  partículas, es necesario hacer réplicas de la celda de simulación, estas repeticiones, son exactamente iguales en el número de partículas y posiciones al considerar como el origen de coordenadas para cada celda el vértice derecho inferior.

Entonces una partícula  $N_i$  puede interactuar con un cierto número  $\nu$  de partículas imagen de otra partícula  $N_j$ , debido a esto, se tomará como la interacción real entre la partícula  $N_i$  y la partícula  $N_j$  y sus imágenes, aquella donde la distancia entre el par de partículas resulte ser mínima.

## Lista de vecinos

El medir la energía en cada movimiento de MC, es calcular la interacción de la partícula seleccionada con el resto del sistema, este cálculo puede invertir mucho tiempo de máquina cuando se simula para más de 1000 partículas, Al considerar que cada elemento del sistema requiere de varios movimientos para alejarse de los elementos cercanos a él, es que se puede implementar la lista de vecinos bajo las siguientes condiciones:

1. La interacción con elementos que se encuentran fuera del radio de la lista de vecinos es despreciada.
2. Después de un cierto número de pasos, actualizar la lista, para que los elementos que se acercaron y se encuentran dentro del radio de lista, sean incluidos, por el contrario, aquellos elementos que se alejaron y se encuentran fuera del radio de lista, dejen de pertenecer a ella.
3. Cada partícula tiene su propia lista de vecinos.
4. El cálculo de la energía se realiza entre la partícula seleccionada y los miembros de su lista de vecinos.

## Chequeo

La tasa de aceptación de MC, la establecimos entre el 40 %-50 %, esta tasa se regula con el tamaño del desplazamiento que proporcionamos al inicio de la simulación, muchas

veces proponemos un desplazamiento  $\Delta \vec{r}$  y en la primera corrida de la simulación la tasa de aceptación es del 10%, resultado que indica que se están aceptando pocas configuraciones, entonces requerimos ajustar el desplazamiento y posteriormente lanzar la segunda corrida. Este ajuste es posible realizarlo directamente con una función que cheque la tasa de aceptación y en el siguiente paso ajuste el tamaño del paso a fin de que las corridas puedan lanzarse una detrás de otra sin preocuparse, sino hasta el final de la tanda de corridas por la tasa de aceptación.

### C.2.1. Caso de esferas duras

Debido a que nuestro trabajo consistió en simular por una parte esferas duras, queremos comentar en este apartado cómo se reduce la simulación para este tipo de fluido.

El potencial reducido de esferas duras se escribe de la siguiente manera:

$$\varphi^*(r^*) = \begin{cases} \infty, & r^* \leq 1, \\ 0, & r^* > 1, \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

donde  $r^*$  es la distancia entre pares de partículas, de tal manera que cuando las partículas están en contacto, el potencial es infinito, mientras no haya contacto, el potencial es cero, entonces para este caso, el factor de Boltzmann toma la siguiente forma:

$$e^{-\beta \Delta U} = \begin{cases} 0, & \Delta U = -\infty, \\ 1, & \Delta U = 0, \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Ahora bien, según lo expuesto en el apartado del ensamble NVT, habría que escoger un número en el intervalo  $[0,1]$  para comparar con el factor de Boltzmann, si tal número es menor que 1, se acepta la nueva configuración, por el contrario, si el número a comparar es mayor que 0 se rechaza la configuración. La conclusión es bastante simple: Si no hay traslape en el movimiento, se acepta la nueva configuración, de haber traslape se rechaza la nueva configuración. Hacemos notar también que el resultado que hemos obtenido es independiente de la temperatura  $T$  del sistema, es decir, cuando simulamos esferas duras no hay valor definido para la temperatura, dicho el lenguaje común: “no hay temperatura” la simulación pasa de ser NVT a ser NV para esferas duras.

### C.2.2. Caso de pozo cuadrado

Otra parte del trabajo se desarrolló al simular el fluido de pozo cuadrado la ecuación (B.3.3) muestra el potencial reducido para este fluido. Entonces al evaluar el factor de Boltzmann obtenemos lo siguiente:

$$e^{-\beta\Delta U} = \begin{cases} 0, & \Delta U = -\infty, \\ e^{\beta}, & \Delta U = -1, \\ 1, & \Delta U = 0 \end{cases} \quad (\text{C.10})$$

Resultado que indica: Cuando hay traslape (factor de Boltzmann igual a 0) como efecto del movimiento de una partícula se rechaza la nueva configuración. Si el cambio de energía es 0 (factor de Boltzmann igual a 1), no existe traslape, la partícula se desplazó fuera del pozo de potencial (rama atractiva) de todas las partículas del sistema o al menos de las correspondientes a su lista de vecinos, por lo que se acepta la configuración. El cambio de energía es  $-1$  (factor de Boltzmann igual  $e^{\beta}$ ), es necesario escoger un número en el intervalo  $[0,1]$ , para comparar y tomar la decisión de aceptar o rechazar la nueva configuración. Hacemos notar que en este caso la temperatura juega un papel importante en la la decisión de aceptar o rechazar la nueva configuración.

## C.3. Otros ensambles

Existen técnicas de simulación en otros ensambles que son utilizadas para simular fluidos, participan en el entendimiento y estudio de las propiedades termodinámicas y estadísticas de los líquidos, me refiero al ensamble  $NPT$  y al  $\mu VT$ , si bien es cierto no fueron utilizadas estas técnicas en el desarrollo de este trabajo, durante el proceso de aprendizaje de las técnicas de simulación aprendimos lo referente a ellas, por lo tanto, las comentaré brevemente.

### C.3.1. MC NPT

El ensamble  $MC NPT$  es realizado con un número de partículas fijo  $N$ , presión constante  $P$ , y temperatura fija  $T$ , entonces en el sistema deben variar: el potencial químico  $\mu$ , el volumen  $V$ , y la entropía  $S$ , si  $N$  es constante pero  $V$  cambia, entonces la densidad del sistema  $\rho$  está variando.

La configuración inicial es generada de manera similar que en la simulación  $MC NVT$ ,

una vez generada ésta, se procede a medir la energía inicial del sistema de la misma manera descrita con anterioridad.

El inicio de la cadena estocástica se lleva a cabo, al seleccionar una partícula de manera completamente aleatoria o de forma secuencial, ésta se desplaza una cierta distancia que es completamente al azar en todas las direcciones y se toma una decisión sobre aceptar o rechazar la nueva configuración, todo este proceso es exactamente el mismo que en la simulación *MC NVT*.

El siguiente paso en la cadena estocástica es realizar un cambio en el volumen, para ello definimos de manera aleatoria qué tanto queremos desplazar el volumen, esto es, conociendo el desplazamiento de las longitudes  $\Delta r = \delta_x, \delta_y, \delta_z$ . El cambio del volumen puede ocurrir de dos maneras 1) que aumente, 2) que disminuya, por lo que quedará implícito en el signo de los desplazamientos, normalmente se toma un desplazamiento único, es decir, la medida en que aumente o disminuya la longitud  $l_x$ , será el mismo factor en que aumenten o disminuyan las otras dos direcciones.

$$\begin{aligned} l_{x_n} &= l_{x_0} + \delta_x \\ l_{y_n} &= l_{y_0} + \delta_x \\ l_{z_n} &= l_{z_0} + \delta_x, \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

la medida del desplazamiento en la dirección  $x$  está definida por la siguiente expresión:

$$\delta_x = 2 \times \text{Ran}() - 1) \times \delta_V, \quad (\text{C.12})$$

donde  $\delta_V$  es el tamaño del desplazamiento que estamos proponiendo, éste juega un papel similar al tamaño del paso en la simulación *MC NVT*. Una vez efectuado el movimiento de cada una de las longitudes se reescala la posición de las  $N$  partículas y desde luego se calcula el nuevo volumen:  $V_n = l_{x_n} \times l_{y_n} \times l_{z_n}$  y el cambio de energía.

Cuando el cambio de volumen se efectue por disminución, en el proceso de reescalamiento de las partículas es posible que existan traslapes, debido a que las distancias relativas también son más cortas, de ser este el caso, la nueva configuración debe ser rechazada, si por el contrario, no existe traslape se obtiene el argumento del factor de Boltzmann de la siguiente manera:

$$\arg = \Delta U_{0n} + P \Delta V_{0n} - (N + 1) + \ln \left( \frac{V_n}{V_0} \right), \quad (\text{C.13})$$

donde  $P$  es la presión del sistema la cual es constante, los cambios de energía y de volumen están dados por:  $\Delta U_{0n} = U_n - U_0$ ,  $\Delta V_{0n} = V_n - V_0$ , entonces se aceptará la configuración

si el argumento anterior es menor que cero ( $\arg < 0$ ), en caso contrario y de no existir traslape se evalúa el factor de Boltzmann, se escoge al azar un número en el intervalo  $[0,1]$  y se compara con el factor de Boltzmann, se aceptará la nueva configuración si:

$$[0, 1] < e^{-\beta[\Delta U_{0n} + P \Delta V_{0n} - (N+1) \ln(\frac{V_n}{V_0})]} \quad (\text{C.14})$$

en caso contrario se rechaza la configuración y se intenta nuevamente.

### C.3.2. MC $\mu$ VT

Este tipo de ensamble es utilizado principalmente cuando se estudian sistemas confinados donde se intercambian partículas entre tales sistemas y el bulto.

Si el potencial químico  $\mu$  es constante, entonces la variable que estará cambiando es el número de partículas  $N$ , debido a que el volumen permanece constante, entonces la presión del sistema  $P$  cambia, y como la temperatura  $T$  también es constante, la entropía  $S$  variará durante la simulación.

La esencia del método es la siguiente: La configuración inicial es generada de la misma manera que en la simulación *MC NVT*, una vez obtenida la energía inicial del sistema, al azar o de manera secuencial, se selecciona una partícula para ser desplazada a la misma manera que en la simulación *MC NVT*.

Posteriormente al azar se toma la decisión de crear o destruir una partícula del sistema, según la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned} \text{Si } \text{Ran}() > 0.5 &\Rightarrow \text{creación} \\ \text{Si } \text{Ran}() < 0.5 &\Rightarrow \text{destrucción} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

#### Creación

Cuando se crea una partícula, se eligen también al azar, las coordenadas  $x, y, z$ , es decir, la posición de la nueva partícula, en conformidad con la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned} x_n &= (2 \times \text{Ran}() - 1) \times 0.5 \times L_x \\ y_n &= (2 \times \text{Ran}() - 1) \times 0.5 \times L_y \\ z_n &= (2 \times \text{Ran}() - 1) \times 0.5 \times L_z, \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

donde  $L_x, L_y, L_z$  son las distancias de las aristas de la celda de simulación. Si el número generado al azar fuese el cero, en las tres direcciones, la posición de la nueva partícula se



encontraría en la mitad negativa de la celda de simulación (el origen de coordenadas se encuentra a la mitad de la celda), mientras que si fuese la unidad, la partícula estaría en la mitad positiva de la celda de simulación.

Posteriormente es necesario medir la energía del sistema, pues es afectada por la presencia de la nueva partícula. Este proceso se lleva a cabo al medir las distancias relativas entre la nueva partícula y el resto del sistema, y se consideran los límites proporcionados por: 1) traslape, 2) radio de corte, 3) lista de vecinos. En caso de haber traslape la posición de la nueva partícula es desechada, el intento de introducir una nueva partícula al sistema termina en fracaso y se continúa con la simulación.

El caso contrario es que la posición de la nueva partícula no se traslape con el resto del sistema, entonces se evalúa el siguiente argumento:

$$\text{argumento} = \ln(ZV) - (\beta U_c) - \ln(N + 1), \quad (\text{C.17})$$

donde  $Z$  es conocida como la *actividad*,  $U_c$  es el valor de la energía por creación.

Posteriormente necesitamos tomar la decisión de aceptar o rechazar la nueva configuración, entonces se genera un número al azar, en el intervalo  $[0,1]$  para ser comparado con el argumento proporcionado en (C.3.2) y es aceptada la configuración según la siguiente fórmula

$$[0, 1] < e^{\ln(ZV) - (\beta U_c) - \ln(N+1)} \quad (\text{C.18})$$

en caso contrario se rechaza la configuración

### **Destrucción**

Cuando se destruye una partícula, se elige al azar la partícula dentro de las  $N$  partículas del sistema. Posteriormente se calcula la energía del sistema al considerar que la partícula seleccionada no contribuye a la energía total. Con el valor de la energía, se evalúa el argumento siguiente:

$$\text{argumento} = \ln(N) + (\beta U_d) - \ln(ZV) \quad (\text{C.19})$$

donde  $U_d$  es conocida como la energía por destrucción, la decisión de aceptar o rechazar la remoción de la partícula, se obtiene al generar de manera aleatoria un número en el

intervalo  $[0,1]$ , para ser comparado con la exponencial del argumento anterior:

$$[0, 1] < e^{\ln(N)+(\beta U_d)-\ln(ZV)} \quad (\text{C.20})$$

el caso contrario rechaza la nueva configuración.

## C.4. Gibbs ensemble (GEMC)

Esta técnica fue desarrollada por Panagiotopoulos [82] se utiliza principalmente para el estudio de equilibrio entre fases, nosotros la utilizamos para el estudio del equilibrio líquido-vapor para el fluido de pozo cuadrado [80], capítulo 2, sección 2.2 en adelante.

La técnica consiste fundamentalmente en buscar el equilibrio termodinámico, sabemos que éste se encuentra cuando existe equilibrio mecánico  $P_v = P_l$ , equilibrio térmico  $T_v = T_l$  y equilibrio químico  $\mu_v = \mu_l$ . Es por ello que monitoreamos las propiedades termodinámicas ( $\mu, P, T$ ), la propuesta de Panagiotopoulos para realizar esta simulación es dividirla en tres partes [82]:

1. Simulación MC NVT
2. Simulación MC NPT
3. Simulación MC  $\mu$ VT

Aunque ya hemos comentado cada una de las técnicas que indica el método, presento el caso sencillo de un fluido puro, para el cual hay sólo dos fases fluidas.

Consideramos  $N$  partículas, en un volumen  $V$ , al inicio de la simulación supondremos que un cierto número  $n_l$  se halla en la fase  $l$  con un volumen  $V_l$ , el resto  $n_v$  está en la fase  $v$ , con un volumen  $V_v$  y se mantienen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} N &= n_l + n_v \\ V &= V_l + V_v, \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

debido a que ambas  $n_i$  y  $V_i$ , son distintos para las dos fases, las densidades también son distintas:  $\rho_l$  y  $\rho_v$ , el valor de la temperatura  $T$  se fija para ambas fases y permanece constante mientras se efectúa la simulación.

Lo relativo a la simulación MC NVT se encuentra en el apartado (C.1) y aunque también hemos expuesto ya lo relacionado con la simulación MC NPT es necesario hacer algunas precisiones en lo que respecta al Gibbs ensemble.

## GEMC-NPT

En una simulación MC NPT, para mantener fija la presión es necesario variar el volumen, así pues en el Gibbs ensamble, para un cambio del volumen de la fase  $l$ :  $\Delta v_l$ , tal que:  $v_{l_n} = v_{l_0} + \Delta v_l$ , donde el subíndice 0 denota el volumen inicial (configuración anterior) y el subíndice  $n$  el volumen nuevo (nueva configuración) de la cadena estocástica. Se sabe entonces que la probabilidad de pasar del estado 0 al estado  $n$  es decir la transición: ( $0 \mapsto n$ ), por cambiar el volumen, está dada por:

$$\frac{p(n)}{p(0)} = \frac{(v_{l_n})_l^n (V - v_{l_n})^{N-n_l} e^{-\beta u(r_n^N)}}{(v_{l_0})_l^n (V - v_{l_0})^{N-n_l} e^{-\beta u(r_0^N)}} \quad (\text{C.22})$$

con la condición de aceptación:

$$\text{accept}(0 \mapsto n) = \min \left( 1, \frac{(v_{l_n})_l^n (V - v_{l_n})^{N-n_l} e^{-\beta (u(r_n^N) - u(r_0^N))}}{(v_{l_0})_l^n (V - v_{l_0})^{N-n_l}} \right) \quad (\text{C.23})$$

y garantiza que los promedios sobre la cadena estocástica tenderán a sus valores sobre el ensamble de manera asintótica conforme aumente el número de configuraciones en la simulación.

El procedimiento usual para aceptar las transiciones de volumen es el siguiente: Seleccionamos al azar uno de los volúmenes, de igual forma proponemos un cambio de volumen al que fue seleccionado, el volumen de la otra fase se verá afectado a causa de la relación (C.21), entonces se calcula la diferencia de energías entre las configuraciones 0 y  $n$  sí:

$$\Delta U_{0n} = n_l \Delta u_{0n}^l + n_v \Delta u_{0n}^v - n_l T \ln \left( \frac{v_l^n}{v_l^0} \right) - n_v T \ln \left( \frac{v_v^n}{v_v^0} \right) < 0 \quad (\text{C.24})$$

el cambio de volumen es aceptado, por el contrario sí  $\Delta U_{0n} \geq 0$ , entonces es generado un número en el intervalo  $[0,1]$  y la condición de aceptación es la siguiente:

$$\text{Ran}[0, 1] < e^{-\beta \left[ n_l \Delta u_{0n}^l + n_v \Delta u_{0n}^v - n_l T \ln \left( \frac{v_l^n}{v_l^0} \right) - n_v T \ln \left( \frac{v_v^n}{v_v^0} \right) \right]} \quad (\text{C.25})$$

## GEMC- $\mu$ VT

Supongamos ahora que al azar seleccionamos una de las fases, de igual forma tomamos la decisión de eliminar o insertar un partícula en esta fase del fluido, a causa de la relación (C.21), si una fase pierde una partícula implica que la otra fase ganará la partícula eliminada, esto produce un cambio de energía en ambas fases y la probabilidad de rechazar el

intercambio de partículas. En esencia este es el procedimiento para llevar a cabo la simulación  $\mu VT$ .

Con la misma notación que hemos seguido para los eslabones de la cadena estocástica y suponiendo que es la fase  $l$  la que gana la partícula, la probabilidad de pasar del estado 0 al estado  $n$  al intercambiar partículas entre fases ( $0 \mapsto n$ ) está dada por:

$$\frac{p(n)}{p(0)} = \frac{n_l!(N - n_l)!v_l^{n_l-1}(V - v_l)^{N-(n_l-1)}e^{-\beta u(r_n^N)}}{(n_l - 1)!(N - (n_l - 1))!v_l^{n_l}(V - v_l)^{N-n_l}e^{-\beta u(r_0^N)}}, \quad (\text{C.26})$$

Entonces la aceptación del intercambio de una partícula está dada por:

$$\text{accept}(0 \mapsto n) = \min\left(1, \frac{n_l(V - v_l)}{(N - n_l + 1)v_l}e^{-\beta\Delta U_{0n}}\right) \quad (\text{C.27})$$

Una vez que sabemos en cual volumen se crea o destruye la partícula, escogemos al azar la posición de la partícula creada o seleccionamos al azar la partícula que será destruida de tal volumen, se calcula entonces la diferencia de energías entre las configuraciones 0 y  $n$ , aquí se considera que la fase  $v$  pierde una partícula mientras que la fase  $l$  gana la partícula:

$$\Delta U_{0n} = T \ln\left(\frac{v_v(n_l + 1)}{v_l n_v}\right) + \Delta U_l + \Delta U_v \quad (\text{C.28})$$

Si el cambio de energía  $\Delta U_{0n} < 0$  entonces se acepta la configuración si  $\Delta U_{0n} \geq 0$  entonces se genera un número en el intervalo  $[0,1]$ , de tal forma que aceptamos la configuración si se cumple que:

$$\text{Ran}[0, 1] < e^{-\beta[T \ln\left(\frac{v_v(n_l+1)}{v_l n_v}\right) + \Delta U_l + \Delta U_v]} \quad (\text{C.29})$$

de otro modo rechazamos el intercambio.

En esencia este es el método del GEMC. Panagiotopoulos propuso la secuencia tal y como la hemos presentado, Frenkel en su libro de simulación [111] sugiere que la secuencia del GEMC no debiera ser fija, más bien respetar el espíritu de *MC*, al construir de manera fortuita toda la simulación, él asegura que de esta forma el muestreo del espacio fase es más adecuado.

## Apéndice D

# Propiedades termodinámicas en el ensamble canónico

### D.1. Función de partición canónica

Una vez conocida la función de partición en cualquier ensamble estadístico, es posible obtener toda la termodinámica del sistema de interés [33, p:55] debemos recordar que la mecánica estadística es el puente que provee el conocimiento de las variables macroscópicas del sistema tales como: La presión, temperatura, potencial químico, etc., en función de las variables microscópicas del sistema, tales como: La posición y momento de las partículas, y desde luego, del potencial intermolecular ya que éste indica la manera en que las partículas interactúan.

Para el caso del ensamble canónico la relación entre la función de partición y la termodinámica está dada de la siguiente forma: [33, p:55]

$$A = -kT \ln Q(N, V, T), \quad (\text{D.1})$$

donde  $Q$  es la función de partición configuracional del sistema, las demás variables ya han sido definidas con anterioridad.

Ahora bien, de la termodinámica se sabe que  $A = U - TS$  y la diferencial total se escribe como una de las bien conocidas ecuaciones  $T dS$ :  $dA = dU - T dS - SdT$ , donde  $S$  es la entropía del sistema.

Para la energía interna, la termodinámica proporciona otra relación que en forma de diferencial total se escribe como:  $dU = Tds - pdV$ , al hacer uso de estas relaciones es

posible escribir la expresión para la diferencial total de la energía libre:

$$dA = -S dT - p dV \quad (\text{D.2})$$

Si consideramos que el sistema es abierto, y que existe interacción con los alrededores, y que por lo tanto hay cambios en el número de elementos que componen el sistema, la expresión anterior toma la forma siguiente:

$$dA = -S dT - p dV + \mu dN \quad (\text{D.3})$$

de la expresión anterior se desprende que:

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \quad -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} \quad (\text{D.4})$$

### D.1.1. Entropía

Con uso de la ecuación (D.1) tenemos lo siguiente:

$$-S = -k \left(\frac{\partial(T \ln Q)}{\partial T}\right) = -k \ln Q - kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right) \quad (\text{D.5})$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right),$$

que es el resultado de la entropía en términos de la función de partición en el ensamble canónico.

### D.1.2. Energía interna

Recordamos que  $U = A + TS$  entonces con uso de (D.1) y (D.1.1) se puede expresar la energía interna

$$U = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (\text{D.6})$$

Que en forma reducida y en términos de  $\beta$  es posible escribirla con ayuda de la regla de la cadena de la siguiente forma:

$$u = \beta^* \left(\frac{\partial a}{\partial \beta^*}\right)_{V,N}, \quad (\text{D.7})$$

donde la energía interna se reduce como  $u = U/N kT$

### D.1.3. Calor específico

En este mismo ensamble, la expresión para la capacidad calorífica a volumen constante es la siguiente:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{D.8})$$

con  $U = A + TS$  es posible expresar lo siguiente:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} &= \frac{\partial}{\partial T} (A + TS)_{N,V} \\ &= -T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_{N,V} \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

En variables reducidas el calor específico se reduce de la siguiente manera:  $C_v^* = C_v/Nk$ , por lo que al aplicar la regla de la cadena es posible obtener:

$$C_v^* = -\beta^{*2} \left( \frac{\partial a}{\partial \beta^{*2}} \right)_{N,V} \quad (\text{D.10})$$

### D.1.4. Presión y factor de compresibilidad

La segunda relación en (D.4) nos indica la forma correcta de la presión, pero debemos recordar que el manejo del volumen como variable dependiente es complicado aunque no imposible, para efectos de manipulación es necesario modificar esta expresión en términos de una variable más amigable como la densidad, nuevamente con uso de la regla de la cadena tenemos lo siguiente:

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,V} = \frac{N}{V^2} \left( \frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_{N,V} \quad (\text{D.11})$$

En variables reducidas la presión se escribe de la siguiente manera:  $P^* = \sigma^3/\epsilon$ , la densidad se reduce así:  $\rho^* = \rho\sigma^3$ , la manera de reducir la energía libre y la temperatura ya se ha expuesto anteriormente, entonces la expresión (D.11) toma la siguiente forma:

$$P^* = \rho^{*2} T^* \left( \frac{\partial a}{\partial \rho^*} \right), \quad (\text{D.12})$$

el factor de compresibilidad se escribe:  $Z = PV/NkT = P/\rho kT$ , la forma reducida se escribe a continuación:

$$Z = \rho^* \left( \frac{\partial a}{\partial \rho^*} \right), \quad (\text{D.13})$$

### D.1.5. Potencial químico

Para el potencial químico la tercera relación en la expresión es válida, pero es necesario precisar un poco más la expresión.

La energía libre de Gibbs es expresada de la siguiente forma:

$$G = U + PV - TS = A + PV \quad (\text{D.14})$$

que al dividir por  $N$  es decir el número de partículas, se obtiene el siguiente potencial termodinámico:

$$\frac{G}{N} = \mu = \frac{A}{N} + \frac{PV}{N} \quad (\text{D.15})$$

Ahora bien la manera de reducir el potencial químico es dividiéndolo por el producto formado por la constante de Boltzmann y la temperatura  $\mu^* = \mu/(kT)$ , entonces expresamos el potencial químico en forma reducida como:

$$\mu^* = \frac{A}{NkT} + \frac{PV}{NkT} \quad (\text{D.16})$$

el primer factor del miembro derecho no es otra cosa que la energía libre de Helmholtz reducida, el segundo término es el factor de compresibilidad reducido:

$$\mu^* = a + Z \quad (\text{D.17})$$



# Bibliografía

- [1] A. Malijevsk'y, S. B Yuste, A, Santos, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 0745071.
- [2] Shukla K., Rajagopalan R., *Coll. and surf.:A Phys. Chem. eng. asp.*, 1993, **79**, 249.
- [3] E. Zaccarelli, G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino and P. Tartaglia *J. Phys.: Cond. Matt.*, 200, **3**, 15, s367-S374
- [4] L. Acedo, A. Santos *J. Chem. Phys.* 2001, **115**, 2805-2817
- [5] A. L. Benavides, Y. Guevara and F. del Río *Physica A*, 1994, bf 202, 420-437
- [6] F. del Río, A. L. Benavides and Y. Guevara, *Physica A*, 1995, **215**, 10-20.
- [7] Y. Guevara, A. L. Benavides and F. del Río, *Mol. Phys.*, 1996, **89**, 5, 1277-1290
- [8] A. L. Benavides, S. Lago, B. Garzón, L. F. Rull, F. Del Ró, *Mol. Phys.*, 2005, **103**, 24, 3243.
- [9] Gamez F., Lago S., Del Río F., Benavides A. L. *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 104505
- [10] A. L. Benavides and A. Gil-Villegas *Mol. Phys.*, 1999, **97**, 12, 1225 - 1232
- [11] L. A. Cervantes, A. L. Benavides, Del Río F., *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 084507
- [12] A. Lang, G. Kahl, Ch. N. Likos, H. Lij $\frac{1}{2}$ en and M Watzlawek *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999,**11**, 10143-10161
- [13] D. M. Heyes, P. J. Aston, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 8, 5738-5748
- [14] Gustavo A. Chapela, L. E. Scriven, and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **91**, 4307(1989)
- [15] Z. Bing-Jian, L. Shiqiang and L. Yinghong *Flu. Phas. Equil.*, 2001, **180**, Issues 1-2, Pages 183-194
- [16] M Banaszak, Y. C. Chiew, M. Radosz, *Phys. Rev. E*, 1993, **48** (5), 3760
- [17] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills and G. Jackson, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106** (8), 4168
- [18] R. W. Zwanzing, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1420
- [19] B. J. Alder, D. A. Young, and M. A. Mark, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**(6), 3013()
- [20] J. A. Barker and D. Henderson *Rev. Mod. Phys.*, 1976, **48**(4),
- [21] PY W. R. Smith, D. Henderson and R. D. Murphy *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**(7), 2911-2919
- [22] William R. Smith and Douglas Henderson, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 319-325
- [23] W. R. Smith, J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **53** (2), 508-515, 1970

- [24] Alejandro Gil-Villegas, Carlos Vega, Fernando del Río y Anatol Malijevsky, *Mol. Phys.*, 1995, **86**(4), 857-864
- [25] S. B. Yuste y A. Santos. *J. chem. Phys.* 1994, **101**(3), 2355-2364
- [26] S. B. Yuste y A. Santos. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 1991, **43**, 5418-5423
- [27] S. B. Yuste, M. López de Haro, A. Santos. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plas., Flu., Relat. Interd. Top* 1996, **53**, 4820-4826
- [28] R. J. Baxter *J. Chem. Phys.* 1968, 49, 2770
- [29] Y. Tang, Benjamin C. and Y. Lu, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**(9), 6665-6671
- [30] Y. Tang, Benjamin C. and Y. Lu, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 3079-3084
- [31] Y. Tang; B. C.-Y. Lu, *Mol. Phys.*, 1997, **90**, Issue 2, 215 - 224
- [32] Jose J. D'Árruda and Robert Nyden Hill *Phys. Rev. A*, 1970, **1**, 1791 - 1802
- [33] T. Kihara, *Intermolecular Forces*, **John Wiley Sons Ltd**, 1976, 55-59 pags
- [34] Katsura S, *Phys. Rev* 118, 1667, 1959, *Phys. Rev* 115, 1417, 1960, *J. Chem. Phys.* 45, 3480
- [35] Barker J. A. y Monaghan J. J., *J. Chem. Phys.* 1962, 36, 2558
- [36] Rahman H. N. A. y Mohamed A. S. *J. Phys. A: Math. Gen*, 1991, 24, 289-305
- [37] J.A. Barker and D. Henderson *Can. J. Phys./Rev. can. phys.*, 1967, **45**(12), 3959-3978
- [38] Tesis doctoral Ana Laura Benavides Obregón, Universidad Autónoma Metropolitana, 1995
- [39] P. Orea, Y. Duda, Volker C Weiss, Wolfram Shroer and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**(24), 11754-11764
- [40] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**(2), 459-466
- [41] Comunicación privada (9-5-2008)
- [42] T. Einwohner and B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**(4), 1458-1473
- [43] A. Rotenberg, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 1198
- [44] F. Lado and W.W. Wood, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4244-4245,(1968)
- [45] (HNC) D. Henderson, W. G. Madden and D. D. Fitts, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**(12), 5026-5034
- [46] J. Largo, J. R. Solana, S. B. Yuste, A. Santos, *Mol. Phys.*, 2006, **100**, 153
- [47] J. Largo, J. R. Solana, L. Acedo y A. Santos *Mol. Phys.* 2003, **101**(19), 2981-2986
- [48] Julio Largo y José R. Solana, *J. Phys. Chem B*, 2004, **108**, 10062-10070
- [49] J. Largo y J. R. Solana, *Mol. Sim.* 2003, **29**(6-7), 363-371
- [50] J. Largo, J. R. Solana, *Phys. Rev. E* 2003, vol 67, 066112(1-5)
- [51] J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47** (8), 2856.
- [52] D. A. Young, B. J. Alder, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**(5), 2430-2434
- [53] P. Orea, Y. Duda and J. Alejandre, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, (12), 5635-5639

- [54] G. A. Chapela, S. E. Martinez-Casas and C. Varea *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 5683
- [55] J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47** (11), 4714.
- [56] D. de Longgi y Fernando del Río, *Mol. Phys.* 1983, **48**, 293
- [57] D. de Longgi y Fernando del Río, *Mol. Phys.* 1985, **56**, 691
- [58] N. F. Carnahan and K. E. Starling *J. Chem. Phys.* 1969, **51**, 635-636
- [59] R. J. Lee and K. C. Chao, *Mol. Phys.* 1987, **61** (6), 1431.
- [60] M. Guo, W. Wang and H. Lu *Flu. Ph. Eq.*, 1990, **60**, 221.
- [61] D. M. Heyes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1991), **87**, 3373
- [62] Largo J. y Solana J. R. *Flu. Pha. Equil.* 2002, **193**, 277
- [63] Ashutosh Tiwari and K. N. Khanna, *Mol. Phys.* 2005, **5**, 621-627
- [64] L. Ponce y H. Renon *J. Chem. Phys.*, **64**, 638 (1976)
- [65] Szalai, S. I. and Liszi, J., *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1054
- [66] L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson and I. A. Mc Lure, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96** (3), 2296.
- [67] J. Chang, S. I. Sandler, *Mol. Phys.*, 1994, **81** (3), 745.
- [68] J. Chang, S. I. Sandler, *Mol. Phys.*, 1994, **81**, 735.
- [69] L. Lira and F. del Río, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 7179
- [70] A. L. Benavides and F. del Río, *Mol. Phys.*, 1989, **68** (5), 983
- [71] A. L. Benavides, J. Alejandro y F. del Río., *Mol. Phys.*, 1991, **74**, 2, 321-331
- [72] A. Gil-Villegas, F. del Río, *Rev. Mex. de Fís.*, 1993, **39** (4), 526.
- [73] A. Gil-Villegas, F. del Río, A. L. Benavides, *Flui. Ph. Equi.*, 1996, **119**, 97.
- [74] S. B. Kiselev, J. F. Ely and J. R. Elliott Jr, *Mol. Phys.*, 2006, **104** (15), 2545.
- [75] B. H. Patel, H. Docherty, S. Varga, A. Galindo and G. C. Maitland, *Mol. Phys.*, 2005, **103** (1), 129.
- [76] L. Lira and F. del Río, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 275
- [77] E. de Miguel, *Phys. Rev. E*, 1997, **55**(2), 1347
- [78] J. R. Elliot and L. Hu, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(6), 3043
- [79] G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(3), 1581
- [80] F. del Río, E. Ávalos, R. Espíndola, L. F. Rull, G. Jackson and S. Lago, *Mol Phys*, 2002, **100**, 15, 2531.
- [81] Hongjun Liu, Shekhar Garde and Sanat Kumar, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 174505
- [82] A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys.*, 1987, **61**, 813
- [83] D. Henderson, H. Scalise and W. R. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 4, 2431-2438
- [84] Nikolai Brilliantov and Jhon. P Valleau, *J. Chem. Phys.*, **123**, 174505(2005)

- [85] Jean Pierre Hansen, *Theory of simple liquids*, Academic press LTD, 2a Edición, 1990. 36 pg
- [86] H. Eugene Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, **Oxford University Press Inc.**, 1971, 30-32 pags
- [87] L. García-Colin S., *Introducción a la termodinámica clásica*, **Ed. Trillas**, 1990, pag 220
- [88] F. Wegner, *Phys. Rev. B* 1972, 5,4529
- [89] S. A. Rice, P. Gray, *The statistical mechanics of simple liquids*, Monographs in statistical physics, Interscience, 1965. 581 pg
- [90] Hauge E. H., *J. Chem. Phys.* 39, 389(1963)
- [91] J. Kolafa, S. Labík and A. Malijevsk'y, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol 6, 2335 (2004)
- [92] D. Henderson, William G. Maden and Donald D Fitts, *J. Chem. Phys.*, 1976, Vol 64, No 12, 5026-5034
- [93] Y. Rosenfeld and R. Thieberger, *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 5, 1875-1877
- [94] S. Labík, A. Malijevsk'y, R. Kao, W. R. Smith and F. del Río, *Mol. Phys.*, **96**, 5, 849-854(1999)
- [95] J. Largo, J. R. Solana, S. B. Yuste and A. Santos *J. Chem. Phys.* 2005, **122**, 8, 4510
- [96] Rodolfo Espíndola-Heredia, Fernando del Río and Anatol Malijevsk'y *J. Chem. Phys.* 2009, **130**, 2, 024509/1-13
- [97] D. Henderson, J. A. Barker and W. R. Smith, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4244(1976)
- [98] T. Bhalachandra and J. J Kozak, **Mol. Phys.**, 1984, **51**, 3, 825-834
- [99] K. D. Luks and J. J. Kosak
- [100] W. W. Lincoln, J. J. Kozak, and K. D. Luks *J. Chem. Phys.*, **62**(6), 2171-2182(1975)
- [101] W. W. Lincoln, Yoshio Tago and K. D. Luks *J. Chem. Phys.*, **61**, 4129 (1974);
- [102] (YBG) K. A. Green, K. D. Luks and J. J. Kozak *Phys. Rev. Lett.* **42**, 985-988(1979)
- [103] I.B. Schrodtt, and K. D. Luks *J. Chem. Phys.*, **57**(1), 200(1972)
- [104] John J. Kozak I.B. Schrodtt and K. D. Luks *J. Chem. Phys.*, **57**(1), 206(1972)
- [105] I.B. Schrod, John J. Kozak t and K. D. Luks *J. Chem. Phys.*, **60**(1), 170-175(1974)
- [106] K. A. Green, K. D. Luks and J. J. Kozak, *Phys. Rev. A*, 1981,**24**, 2093-2095
- [107] K. A. Green, K. D. Luks Eok Lee and John J. Kozak *Phys. Rev. A*, 1980, **21**, 356 - 361
- [108] K. U. Co, J. J. Kozak, and K. D. Luks. *Mol. Phys.*, **64**(5), 2197 - 2201(1975)
- [109] King U. Co; Kraemer D. Luks; John J. Kozak, *Mol. Phys.*, **36**(6),1883-1896(1978)
- [110] D. A. Young and S. A. Rice *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4228
- [111] B. Smit and D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulation*, Second Edition (Academic Press, 2002).
- [112] I. Nezbeda *Czec. J. of Phys.*, **27**, 3, 247-254 (1977)

- [113] T. Boublík and I. Nezbeda, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **51**, 2301(1986)
- [114] Yoshio Tago *J. Chem. Phys.*, **58**, 5, 2096-2109(1973)
- [115] G. Kahl; J. Hafner *Phys. and Chem of Liq.*, 1982, **12**, 2, 109-134
- [116] W. R. Smith, D. Henderson and Yoshio Tago, *J. Chem. Phys.*, **67**(11), 5308-5316(1977)
- [117] D. Henderson and M Chen *J. Math. Phys.*, **16**, 2042(1975)
- [118] L. Acedo, *J. Stat. Phys.*, 2000, **99**, 3-4,
- [119] N.E. Dubinina, V.V. Filippov and N.A. Vatolin, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, Issues 18-21, 1798-1801(2007)
- [120] Yiping Tang, *J. Chem. Phys.*, **127**, 164504(2007)
- [121] Bergenholtz J.; Wagner N. J.; D'Águanno B., *Mol. Phys.*, **87**, 2, 331-346(1996)
- [122] K. Aim and I. Nezbeda *Fluid Phase Equil.* **12**, 235(1983)
- [123] I. Nezbeda and K. Aim *Fluid Phase Equil.* 1985, **21**, 177
- [124] K. H. Lee, M. Lombardo, and S. I. Sandler, *Fluid. Phase. Equil* 1985, **21**, 177
- [125] Kanchanakpan, S. B., Lee L. L. and Two C. H. *Am. Chem. Soc.*, ASC Symp. Ser. 300, Washington, D. C., pp 227-249
- [126] Fleming III, P. D. and Brugman R. J., *AIChE J.*, 1987, **33**, 200
- [127] Y Song and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.* 1989, **91**, 7840
- [128] Paynter, H. M., Masada G. Y. and Fahrenthold, E. P. *Flu. Ph. Eq.*, 1992, **79**, 40.
- [129] L. Acedo and A. Santos, *J. of Chem. Phys*, 2001, **115**, 6, 2805.
- [130] A. Reiner and G. Kahl, *J. of Chem. Phys*, 2002, **117**, 10, 4925.
- [131] E. Schöll-Paschinger, A. L. Benavides and R. Castañeda-Priego, *J. of Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234513
- [132] R. López-Rendón, Y. Reyes y P. Orea, *J. of Chem. Phys*, **125**, 084508 (2006)
- [133] Jayant K. Singh, David A. Kofke and Jeffrey R. Errington, *J. Chem. Phys.*, **119**(6), 3405-3412,(2003)
- [134] D. L. Pagan and J. D. Guton, *J. Chem. Phys.*, **122**, 184515(2005)
- [135] J. L. Lebowitz, J. K. Percus and L. Verlet *Phys. Rev.*, **153**, 250(1967)
- [136] J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, **78**, 591(1993)





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

Nº 50320

Matrícula: 201780514

TERMODINAMIA DEL FLUIDO DE  
POSO CUADRADO: EFECTOS NO  
CONFORMALES

En México, D.F., se presentaron a las quince horas del día 9 del mes de agosto del año 2009 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. J. REYES ALEJANDRE RAMIREZ
- DR. FERNANDO MARIO DEL RIO HAZA
- DRA. ANA LAURA BENAVIDES OBREGON
- DR. JOSE MIGUEL MENDEZ ALCARAZ
- DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

DR. ROCOLPO ESPINDOLA HEREDIA

y de acuerdo con el artículo 79 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ROCOLPO ESPINDOLA HEREDIA  
ALUMNO

REVISÓ  
*[Signature]*

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASIS  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

*[Signature]*

DRA. VERÓNICA MEDINA BANGUÉLOS

PRESIDENTE

*[Signature]*

DR. J. REYES ALEJANDRE RAMIREZ

VOCAL

*[Signature]*

DR. FERNANDO MARIO DEL RIO HAZA

VOCAL

*[Signature]*

DRA. ANA LAURA BENAVIDES OBREGÓN

VOCAL

*[Signature]*

DR. JOSE MIGUEL MENDEZ ALCARAZ

SECRETARIO

*[Signature]*

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA