

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

152486

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

TESIS DE MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

“ UNA ECUACION DE ESTADO PARA FLUIDOS SIMPLES
BASADA EN EL NUMERO DE COORDINACION ”

PRESENTA

CARLOS ROGELIO TAPIA MEDINA

ASESOR : DR. LUIS MIER Y TERAN CASANUEVA

JUNIO DE 1994

*Dedico esta tesis a mis padres,
hermanos y a todas aquellas personas
que siempre han confiado en mí.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Luis Mier y Terán, pues su apoyo, paciencia, dedicación y buena disposición fueron muy importantes para la realización de esta tesis.

Agradezco también al Dr. Luis Ponce sus valiosos comentarios y sus recomendaciones expresadas durante la revisión de este trabajo.

Asimismo, debo agradecer a los Departamentos de Ingeniería de Procesos e Hidráulica (IPH) y de Física, especialmente a este último, las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Finalmente, doy las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado la Beca para estudiar la Maestría en Ingeniería Química.

RESUMEN

En esta tesis se propone un modelo para el número de coordinación del fluido de pozo cuadrado, el cual es incorporado a la función de partición de van der Waals generalizada para desarrollar una ecuación de estado para fluidos simples. El modelo propuesto está basado en un desarrollo en perturbaciones de la función de distribución radial. Los resultados obtenidos son comparados con los valores predichos por los modelos para el número de coordinación hasta ahora disponibles, así como con resultados de simulación por computadora.

CONTENIDO

	Pág.
Resumen	i
Introducción	1

CAPITULO 1

MODELOS TERMODINAMICOS UTILIZADOS EN INGENIERIA QUIMICA

1.1. Modelos empíricos	5
1.2. Modelos semiteóricos	7

CAPITULO 2

GENERALIDADES DE LA MECANICA ESTADISTICA

2.1. Función de partición de van der Waals generalizada	12
2.2. Función de distribución radial	16
2.3. Potencial de pozo cuadrado	17
2.4. Número de coordinación	19

CAPITULO 3

TERMODINAMICA ESTADISTICA DE LOS FLUIDOS

3.1. Métodos de simulación por computadora	20
3.2. Teoría de perturbaciones	21
3.3. Teoría de ecuaciones integrales	22

CAPITULO 4
MODELOS PARA EL NUMERO DE COORDINACION

4.1. Condición de baja densidad	30
4.2. Hu, Lüdecke y Prausnitz	31
4.3. Lee, Lombardo y Sandler	31
4.4. Lee y Sandler	32
4.5. Lee y Chao	32
4.6. Guo, Wang y Lu. 1	33
4.7. Guo, Wang y Lu. 2	33

CAPITULO 5
DESARROLLO DEL MODELO PROPUESTO

5.1. Obtención de un modelo para el número de coordinación	37
5.2. Derivación de la ecuación de estado	45

CAPITULO 6
PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

6.1. Factor de compresibilidad	49
6.2. Propiedades críticas	55
6.3. Equilibrio líquido-vapor	57
6.4. Coeficientes viriales	65
Conclusiones	70
Nomenclatura	71
Bibliografía	73
Apéndice	77

INTRODUCCION

En los últimos años, la termodinámica en ingeniería química ha sufrido una transición, ya que después de ser considerada por mucho tiempo como una disciplina empírica, experimental, ahora se está convirtiendo en una disciplina en la cual las ideas moleculares juegan un papel muy importante.

Como es sabido, las ecuaciones de estado semiempíricas continúan siendo útiles para la mayoría de las aplicaciones tradicionales en ingeniería química, es decir, procesos donde intervienen fluidos de moléculas relativamente simples, tales como los constituyentes del gas natural o mezclas de hidrocarburos de bajo peso molecular. Sin embargo, estas ecuaciones no son del todo satisfactorias cuando se utilizan para resolver problemas relacionados con procesos que involucran fluidos complejos, tal como ocurre en nuevas tecnologías como la extracción supercrítica o el procesamiento y diseño de nuevos materiales poliméricos y cerámicos.

Por consiguiente, para resolver muchos de los problemas más desafiantes para el ingeniero químico, del presente y del futuro, será necesario abordarlos a través de modelos termodinámicos derivados de un enfoque molecular, utilizando a la mecánica estadística en combinación, hasta donde sea posible, con información experimental y de simulación por computadora. Esto nos permitirá obtener ecuaciones de estado cada vez más satisfactorias, debido a que se tendrá una mejor comprensión de la relación existente entre las propiedades macroscópicas y la estructura molecular de los fluidos. La conexión entre la termodinámica de un sistema y sus propiedades microscópicas la establece la mecánica estadística.

El estudio de los fluidos a partir de la mecánica estadística, se fundamenta en la suposición de un modelo de potencial que describa la interacción entre las moléculas que constituyen al fluido. En este trabajo, supondremos que la energía de interacción para un grupo de moléculas en cualquier configuración particular, puede ser calculada como la suma de las energías de interacción entre todos los pares de moléculas posibles (suposición de aditividad por pares).

Existen diversos modelos que describen la interacción entre dos moléculas de un fluido simple. Un modelo de potencial muy utilizado es el potencial de pozo cuadrado. A pesar de ser éste un modelo bastante simplificado, contiene las características esenciales de una interacción real. Contiene una región repulsiva, una región atractiva y desaparece a separaciones suficientemente grandes.

Las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases dependen fuertemente de la estructura microscópica de un fluido en la vecindad inmediata de una molécula. Para moléculas cuya interacción pueda ser representada adecuadamente por un potencial de pozo cuadrado, la estructura microscópica puede ser expresada concisamente por el número de coordinación, es decir, el número promedio de moléculas vecinas presentes en el pozo cuadrado de una molécula. Todas las propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas una vez que el número de coordinación es conocido.

Este trabajo se presenta bajo la siguiente estructura: en el capítulo 1 se hace mención de los modelos termodinámicos utilizados en ingeniería química. En el capítulo 2 se revisan las generalidades de la mecánica estadística, antes de abordar el estudio de la termodinámica estadística de los fluidos, en el capítulo 3.

En el capítulo 4 se describen los modelos disponibles para el cálculo del número de coordinación del fluido de pozo cuadrado. Por su parte, el capítulo 5 está dedicado a la obtención del modelo para el número de coordinación y a la derivación de la ecuación de estado. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos por el modelo propuesto para el factor de compresibilidad, las propiedades críticas, el equilibrio líquido-vapor y los coeficientes viriales del fluido de pozo cuadrado de alcance $R = 1.5$. Al mismo tiempo, se hace un análisis de dichos resultados para poder dar paso a las conclusiones.

CAPITULO 1

MODELOS TERMODINAMICOS UTILIZADOS EN INGENIERIA QUIMICA

Desde sus inicios, la ingeniería química ha incluido a la termodinámica clásica como una de sus principales ramas de estudio. Un aspecto de singular importancia en el diseño de procesos químicos, es el cálculo de las propiedades termodinámicas de sistemas en equilibrio, de ahí la necesidad de contar con modelos termodinámicos que nos permitan obtener una buena predicción del equilibrio entre fases. Especialmente en aquellos procesos que involucran etapas de separación de fases tales como la destilación, la extracción, etc. La termodinámica clásica nos dice cómo realizar los cálculos de equilibrio, una vez conocidas las propiedades necesarias, pero no nos dice nada acerca de cómo predecir los datos requeridos para el diseño u operación de procesos químicos. En principio, la mecánica estadística debería proveer las bases para tales cálculos termodinámicos. En realidad, debido a las incertidumbres en las fuerzas intermoleculares y a la dificultad de los cálculos, la mecánica estadística no es usada directamente en los cálculos de ingeniería de procesos.

Generalmente, los cálculos termodinámicos en ingeniería química son realizados utilizando modelos simples de termodinámica aplicada. Estos modelos pueden ser completamente empíricos o semiteóricos. En ambos casos, las ecuaciones de estado resultantes contienen parámetros que son ajustados a datos experimentales.

1.1. MODELOS EMPIRICOS

Entre la gran cantidad de ecuaciones de estado empíricas multiparamétricas que han sido propuestas, sobresalen las ecuaciones de Beattie-Bridgeman (1927) y de Bennedict-Webb-Rubin (1940), debido a su amplia aceptación en cálculos ingenieriles. Es importante señalar que estas ecuaciones no tienen ningún fundamento físico. Si bien es cierto que fueron inspiradas en la ecuación virial, no se derivan de ella. La ecuación virial por su parte, sí tiene una sólida fundamentación en la mecánica estadística (Reed y Gubbins, 1973).

Ecuación de Beattie-Bridgeman (BB)

La ecuación de Beattie-Bridgeman escrita en términos de la densidad molar ρ , presenta la siguiente forma:

$$P = RT \rho + \left(B_0 RT - A_0 - cR / T^2 \right) \rho^2 + \left(aA_0 - bB_0 RT - cB_0 R / T^2 \right) \rho^3 + \left(bB_0 cR / T^2 \right) \rho^4 \quad (1)$$

donde R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Las cinco constantes de esta ecuación (A_0 , B_0 , a , b y c) son determinadas a partir de datos experimentales de presión, volumen y temperatura (PVT) de la región gaseosa. En consecuencia, la ecuación de BB sólo es adecuada para describir el comportamiento termodinámico de la fase gaseosa.

Ecuación de Benedict-Webb-Rubin (BWR)

La ecuación de Benedict-Webb-Rubin

$$P = RT \rho + \left(B_0 RT - A_0 - C_0 / T^2 \right) \rho^2 + \left(b RT - a \right) \rho^3 + \alpha a \rho^6 \\ + \left(c \rho^3 / T^2 \right) \left(1 + \gamma \rho^2 \right) \exp \left(- \gamma \rho^2 \right) \quad (2)$$

fue la primera ecuación de estado de tipo virial capaz de representar las propiedades PVT hasta la región de alta densidad, y el equilibrio líquido-vapor de mezclas de importancia industrial. Originalmente, las ocho constantes de la ecuación de BWR fueron determinadas para hidrocarburos ligeros, a partir de datos PVT y de presión de vapor para la fase gaseosa.

Una ecuación de estado BWR extendida generalizada fue desarrollada por Cox et al. (1971) y por Starling y Han (1972), quienes adicionaron tres constantes a la ecuación original para tratar de mejorar las predicciones a bajas temperaturas.

$$P = RT \rho + \left(B_0 RT - A_0 - C_0 / T^2 + D_0 / T^3 - E_0 / T^4 \right) \rho^2 \\ + \left(b RT - a - d / T \right) \rho^3 + \alpha \left(a + d / T \right) \rho^6 \\ + \left(c \rho^3 / T^2 \right) \left(1 + \gamma \rho^2 \right) \exp \left(- \gamma \rho^2 \right) \quad (3)$$

donde los parámetros A_0 , B_0 , C_0 , D_0 , E_0 , a , b , c , d , α y γ están generalizados en términos de la temperatura crítica T_c , la presión crítica P_c y el factor acéntrico ω de los fluidos.

Las ecuaciones de estado multiparamétricas son útiles si se dispone de suficientes datos para determinar el gran número de parámetros que contienen. Sin embargo, la extensión a mezclas no puede realizarse de forma sistemática, debido esencialmente a que deben ser aplicadas reglas de mezclado arbitrarias a un número relativamente grande de constantes involucradas en estas ecuaciones. Además, el uso de este tipo de ecuaciones está restringido exclusivamente al intervalo de presiones y temperaturas para el cual fueron ajustados sus parámetros. Son poco confiables, incluso, para regiones que están ligeramente fuera del intervalo de ajuste.

1.2. MODELOS SEMITEORICOS

Las ecuaciones de estado semiteóricas están basadas en modelos moleculares simplificados. Los parámetros de tales ecuaciones usualmente tienen algún significado físico.

Ecuación de van der Waals (vdW)

La primera ecuación de estado con fundamentos teóricos fue propuesta por van der Waals en 1873. Esta ecuación puede ser expresada como

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2} \quad (4)$$

donde a y b son constantes características de cada sustancia, mientras que $\underline{V}$ representa al volumen molar del fluido.

La ecuación de van der Waals surgió en un esfuerzo por corregir las dos suposiciones erróneas de la ecuación de estado del gas ideal; el tamaño infinitesimal de las moléculas y la ausencia de fuerzas intermoleculares.

El parámetro b toma en cuenta el tamaño finito de las moléculas del gas. Su valor depende del tamaño y la naturaleza de las moléculas. La inclusión de este parámetro tiende a aumentar la presión ejercida por el gas respecto a la que ejercería un gas ideal a las mismas condiciones de temperatura y volumen. Por otra parte, el término $a / \underline{V}^2$ es una corrección que fue incluida para considerar las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas. Estas fuerzas tienden a reducir la presión ejercida por el gas respecto al gas ideal.

Las ecuaciones de estado tipo van der Waals usadas en la actualidad, se asemejan a su común antecesora en que todas ellas contienen un término atractivo y un término repulsivo. Entre este tipo de ecuaciones, las cúbicas han probado ser muy útiles, debido a su simplicidad y a que requieren de tiempos de cómputo reducidos.

Aunque las ecuaciones cúbicas no pueden representar simultáneamente todas las funciones termodinámicas con la exactitud deseada, su simplicidad y su uso práctico en los cálculos de equilibrio entre fases continúa estimulando la búsqueda de refinamientos adicionales.

Ecuación de Redlich-Kwong (RK)

Redlich y Kwong (1949) propusieron la primera ecuación de estado cúbica que fue ampliamente aceptada como una herramienta útil para algunos cálculos rutinarios en ingeniería, como la determinación de fugacidades.

$$P = \frac{R T}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \underline{V} (\underline{V} + b)} \quad (5)$$

Las constantes a y b , al igual que en la ecuación de vdW, son características de cada fluido.

La ecuación de Redlich-Kwong, una modificación empírica de la ecuación de van der Waals, fue muy utilizada debido a su sencillez y a la buena representación que se obtenía para una gran variedad de sustancias, cuando se aplicaba dentro de los límites de interés práctico. Hasta 1970, esta ecuación era considerada como la mejor de las ecuaciones de estado de dos parámetros, al predecir con razonable aproximación las propiedades volumétricas y térmicas de componentes puros y de algunas mezclas multicomponentes, en un amplio intervalo de presión y temperatura. Sin embargo, la aplicación de la ecuación de RK a cálculos de equilibrio líquido-vapor para sistemas multicomponentes complejos proporcionaba resultados muy pobres.

Ecuación de Soave

En 1972, con la finalidad de obtener mayor exactitud en la predicción de propiedades termodinámicas, Soave propone una modificación a la ecuación de Redlich-Kwong sugiriendo que el parámetro "a" debería ser una función de la temperatura, el cual reemplazaría a la cantidad $a / T^{1/2}$. Con esta modificación, la ecuación de RK adquiere la siguiente forma

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b)} \quad (6)$$

Soave propuso la siguiente relación entre el parámetro "a" y la temperatura

$$a(T) = a_c \left(1 + (0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right)^2 \quad (7)$$

donde a_c es una constante característica de cada fluido, ω es el factor acéntrico de Pitzer que refleja la complejidad geométrica y la polaridad de la sustancia, y $T_r = T/T_c$ es la temperatura reducida.

La ecuación de Soave predice en forma adecuada las propiedades termodinámicas y del equilibrio entre fases de mezclas cuyos componentes son sustancias no polares. Aunque en la actualidad ninguna ecuación de estado de dos parámetros efectúa predicciones exactas en el cálculo de propiedades termodinámicas, la necesidad de mayor exactitud en los cálculos del comportamiento volumétrico de las fases coexistentes, ha impulsado a mejorar las ecuaciones existentes. Entre las modificaciones más importantes se puede mencionar la de Peng y Robinson (1976).

Ecuación de Peng-Robinson (PR)

La ecuación de estado de Peng-Robinson tiene la siguiente forma

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (8)$$

Para expresar la dependencia del parámetro "a" con la temperatura, Peng y Robinson propusieron una ecuación muy semejante a la sugerida por Soave (ec.7)

$$a(T) = a_c \left(1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right)^2 \quad (9)$$

La diferencia entre las ecs.(7) y (9) se debe a que Peng y Robinson utilizaron un intervalo de temperaturas más amplio, desde el punto normal de ebullición hasta el punto crítico, que el utilizado por Soave para correlacionar los datos de presión de vapor con la ecuación de estado.

En vista del éxito práctico de los simples modelos tipo van der Waals, parece atractivo construir ecuaciones de estado semiteóricas sobre las bases de expresiones más justificadas teóricamente, para las contribuciones de las repulsiones y atracciones moleculares a las propiedades termodinámicas de los fluidos. Este ha sido el objeto de estudio de la teoría generalizada de van der Waals (Vera y Prausnitz, 1972; Sandler, 1985).

Finalmente, la extensión de la teoría de van der Waals para sistemas de moléculas complejas está basada en la Teoría de Perturbaciones de Cadenas Duras (Beret y Prausnitz, 1975), la cual revisaremos más adelante.

CAPITULO 2

GENERALIDADES DE LA MECANICA ESTADISTICA

Debido a que los modelos termodinámicos basados en la teoría molecular tienen sus fundamentos en la mecánica estadística, es necesario mencionar algunos conceptos generales de esta disciplina.

El objeto de la mecánica estadística es interpretar o predecir el comportamiento macroscópico de un sistema termodinámico a partir del comportamiento microscópico de sus componentes. En otras palabras, la mecánica estadística intenta vincular las propiedades macroscópicas del sistema, expresadas en términos de conceptos termodinámicos como temperatura, presión, entropía, etc., con las propiedades microscópicas de los elementos constituyentes, expresadas en términos esencialmente mecánicos como posición, masa, fuerza, etc.

2.1. FUNCION DE PARTICION DE VAN DER WAALS GENERALIZADA

La función de partición contiene la información microscópica del sistema y describe, en forma estadística, como se distribuyen las moléculas en los estados accesibles del sistema según un potencial intermolecular dado. Si se conoce esta función es posible calcular las propiedades termodinámicas del sistema.

Para un sistema en equilibrio en el cual la temperatura T , el volumen V y el número de partículas N son las variables independientes, la función de partición canónica viene dada como:

$$Q(N, V, T) = \sum_{\substack{\text{estados} \\ j}} e^{-E_j(N, V)/kT} \quad (10)$$

donde k es la constante de Boltzmann y E_j es la energía total del sistema en el j -ésimo estado cuántico.

Hasta el momento, identificar cada uno de los estados cuánticos de un sistema es una tarea prácticamente imposible, excepto para casos especiales como el de gas ideal.

Para el caso de moléculas relativamente simples (excluyendo hidrocarburos de cadena larga y polímeros), la energía total del sistema puede ser cuantificada como la suma de las energías traslacional E_t , rotacional E_r , vibracional E_v , electrónica E_e y de interacción E_i del sistema, suponiendo que cada clase de energía es independiente de las demás.

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \sum e^{-(E_t + E_r + E_v + E_e + E_i)/kT} \\ &= \left(\sum e^{-E_t/kT} \right) \left(\sum e^{-E_r/kT} \right) \left(\sum e^{-E_v/kT} \right) \left(\sum e^{-E_e/kT} \right) \left(\sum e^{-E_i/kT} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Es importante señalar que cada una de las contribuciones a la energía total del sistema, representa la suma de las energías de las moléculas individuales, excepto para el caso de la energía de interacción.

La función de partición canónica de van der Waals generalizada, para un fluido puro de N moléculas idénticas, puede expresarse como (Vera y Prausnitz, 1972):

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \left(\frac{V_f}{V} \right)^N \left(\exp \frac{-\Phi}{2kT} \right)^N (q_{r,v,e})^N \quad (12)$$

donde $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica de de Broglie, m la masa de las moléculas, h la constante de Planck y T la temperatura absoluta del sistema. Por otro lado, V_f es el volumen libre del sistema y representa al volumen accesible a las moléculas ($V_f < V$), mientras que Φ es la energía potencial promedio del sistema.

El producto $(N!)^{-1} (V/\Lambda^3)^N$ representa la contribución traslacional de un gas ideal a la función de partición. Los factores entre corchetes segundo y tercero de la ecuación (12) se deben a las fuerzas de repulsión y de atracción entre las moléculas, respectivamente. Por su parte, $q_{r,v,e}$ toma en cuenta las contribuciones a la función de partición de una partícula, debidas a los grados de libertad rotacional, vibracional y electrónica una molécula. Para muchos casos en ingeniería, la contribución electrónica es unitaria.

Una vez conocida la función de partición canónica Q , puede ser utilizada para obtener la ecuación de estado y otras propiedades termodinámicas del sistema tales como la energía libre de Helmholtz A y la energía interna del sistema E , a partir de las siguientes relaciones :

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (13)$$

$$A = - kT \ln Q \quad (14)$$

$$\frac{E}{k T^2} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (15)$$

Como se mencionó antes, Φ representa a la energía potencial promedio asociada con una molécula debido a la presencia de otras moléculas alrededor de ésta. Por otra parte, esta cantidad está relacionada a la estructura del fluido por la expresión

$$\Phi = - \frac{2 k T}{N} \int_{\infty}^T \frac{E^{CONF}}{k T^2} dT \quad (16)$$

A su vez, la energía configuracional E^{CONF} , viene dada por la relación

$$E^{CONF} = \frac{N^2}{2V} \int u(r) g(r,V,T) d\mathbf{r} \quad (17)$$

donde $u(r)$ es la energía potencial intermolecular entre dos moléculas separadas a una distancia r y $g(r,T,V)$ es la función de distribución radial.

En la ecuación (17), como en expresiones subsecuentes, $d\mathbf{r}$ representa al elemento diferencial de volumen en el que se encuentra una segunda partícula separada a una distancia r de la primera.

Como se podrá observar la forma final de la función de partición Q dependerá entonces del tipo de potencial intermolecular $u(r)$ considerado.

2.2. FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL

La función de distribución radial $g(r; \rho, T)$, abreviada como $g(r)$, que es una función de ρ y T , se define como el cociente entre la densidad local de partículas $\rho(r)$ a una distancia r de una molécula central y la densidad numérica global (densidad global de partículas) $\rho = N/V$,

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (18)$$

En otras palabras, la función de distribución radial nos dice cual es la probabilidad de encontrar una molécula a una distancia r alrededor de una molécula central, dado un modelo de potencial intermolecular.

La función de distribución radial reviste de una importancia especial, dado que está íntimamente ligada a la estructura del fluido y a que juega un papel destacado en el estudio de las propiedades termodinámicas de los sistemas. Por otro lado, esta función se puede medir experimentalmente por dispersión de rayos X o de neutrones (Chen, 1972).

La forma general de $g(r)$ para un fluido monoatómico denso se ilustra en la figura 1. Como se puede observar, para valores pequeños de r (aquellos valores menores que el valor de r en el cual el potencial intermolecular es cero) $g(r)$ resulta prácticamente nula debido a las enormes energías necesarias para vencer las fuerzas de repulsión que se generan al superponer las partículas. A una distancia casi igual a r_0 (coincidente con el mínimo del potencial intermolecular) existe un pronunciado primer máximo de $g(r)$ que indica la presencia de una capa esférica poblada con vecinos más próximos con densidad numérica mayor que la correspondiente al valor medio. Para valores mayores de r las oscilaciones alrededor de la unidad (máximos y mínimos) representan nuevas capas donde se ubican, respectivamente, más o menos partículas que las que corresponden al valor medio. Estas oscilaciones decrecen en amplitud con r creciente, hasta que a la larga $g(r)$ se aproxima a la unidad ($r > 3r_0$ para temperaturas cercanas al punto triple).

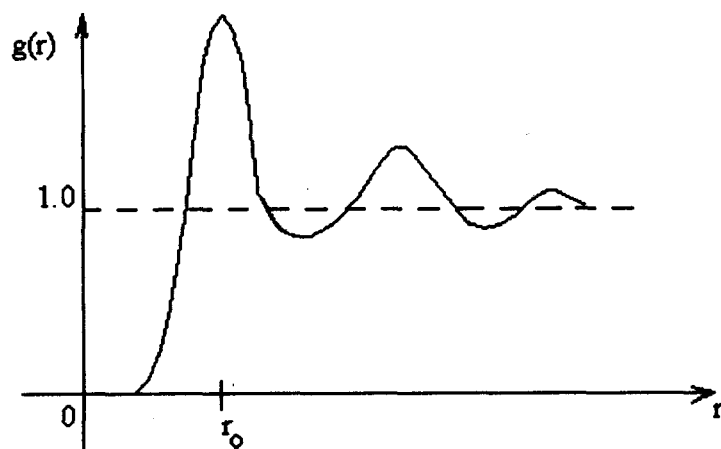


Fig. 1. Forma genérica de la función de distribución $g(r)$ para un fluido denso.

Es importante señalar que la función de distribución radial no se puede evaluar directamente; sólo para algunos casos ha sido posible obtener aproximaciones para esta función. Por ejemplo, en el límite de baja densidad $g(r) = \exp(-\beta u)$.

2.3. POTENCIAL DE POZO CUADRADO

La naturaleza del fluido modelo de pozo cuadrado es de gran interés en el desarrollo de ecuaciones de estado. Aunque un modelo de potencial muy simplificado, el potencial de pozo cuadrado contiene las características esenciales de una interacción real; tiene una región repulsiva ($r < \sigma$), una región atractiva ($\sigma \leq r \leq R\sigma$) y desaparece a separaciones mayores ($r > R\sigma$). Por otra parte, existe una gran cantidad de resultados de simulación por computadora y de teoría de perturbaciones para este modelo.

El potencial de pozo cuadrado para un fluido puro está dado por (figura 2)

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{para } \sigma < r < R\sigma \\ 0 & R\sigma \leq r \end{cases} \quad (19)$$

donde ϵ es la profundidad del pozo, σ es el diámetro molecular y R es un parámetro que caracteriza la amplitud del pozo.

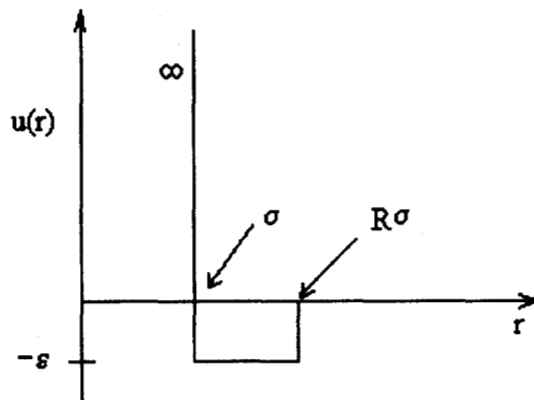


Fig. 2. Potencial de pozo cuadrado.

Bajo la suposición de aditividad por pares, la energía interna configuracional de un fluido puede expresarse en términos de $g(r)$ como

$$E^{\text{CONF}} = \frac{N^2}{2V} \int u(r) g(r, V, T) d\mathbf{r} \quad (20)$$

En particular, para un fluido de pozo cuadrado, la energía interna configuracional viene dada como

$$E^{\text{CONF}} = -4\pi \frac{N^2 \epsilon}{2V} \int_{\sigma}^{R\sigma} g(r, V, T) r^2 dr \quad (21)$$

2.4. NUMERO DE COORDINACION

Definiendo el número de coordinación N_c como el número promedio de partículas alrededor del espacio de interacción de una molécula, tenemos que para un fluido de pozo cuadrado de alcance $R\sigma$,

$$N_c(V, T) = 4\pi\rho \int_{\sigma}^{R\sigma} g(r, V, T) r^2 dr \quad (22)$$

entonces, al sustituir la ec.(22) en la ec.(21), obtenemos

$$E^{\text{CONF}} = - \frac{\epsilon}{2} N N_c \quad (23)$$

y finalmente, sustituyendo la ec. (23) en la ec.(16), se llega a una relación entre la energía potencial promedio y el número de coordinación

$$\Phi = \epsilon T \int_{\infty}^T \frac{N_c}{T^2} dT \quad (24)$$

Por lo tanto, una vez seleccionado el potencial $u(r)$ de un fluido específico, el problema de calcular la función de partición generalizada de van der Waals a partir de un modelo molecular se reduce a la evaluación del volumen libre V_f , además de proporcionar la funcionalidad con la temperatura y la densidad para el número de coordinación N_c .

CAPITULO 3

TERMODINAMICA ESTADISTICA DE LOS FLUIDOS

Existen tres vías teóricas por medio de las cuales la termodinámica estadística es capaz de estudiar a los fluidos densos: a) los métodos de simulación por computadora ("experimentos" de computadora), b) la teoría de perturbaciones y c) la teoría de las ecuaciones integrales.

3.1. METODOS DE SIMULACION POR COMPUTADORA

En los métodos de simulación molecular (Allen y Tildesley, 1987), se parte de un modelo de potencial intermolecular que permita el cálculo de las fuerzas entre las partículas para calcular la estructura del fluido y sus propiedades macroscópicas a partir de promedios de las cantidades microscópicas. Dos métodos son comunmente usados, las técnicas de Monte Carlo (MC) y de Dinámica Molecular (DM).

El método de Monte Carlo hace uso de un generador de números aleatorios para "mover" las moléculas en una forma totalmente azarosa. La mecánica estadística nos dice que, en el conjunto canónico, la probabilidad de encontrar un arreglo particular de moléculas, a temperatura y densidad fijas, es proporcional a $\exp(-U/kT)$, donde U es la energía potencial total del conjunto de moléculas, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta. En el método MC, los movimientos aleatorios son aceptados o rechazados de acuerdo a una prueba que asegure que los arreglos moleculares generados aparezcan con las probabilidades dadas por esta ley. Después de generar una larga serie de tales arreglos o configuraciones, éstos pueden ser promediados para obtener las propiedades de equilibrio del sistema de moléculas.

En el método de Dinámica Molecular, a las moléculas se les permite moverse en forma natural bajo la influencia de sus propias fuerzas intermoleculares. Las posiciones y velocidades de cada molécula son seguidas en el tiempo resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton usando métodos numéricos convencionales. Las propiedades macroscópicas son calculadas promediando sobre el tiempo las funciones apropiadas de las posiciones y de las velocidades moleculares.

3.2. TEORIA DE PERTURBACIONES

Las simulaciones por computadora suponen un intento de calcular las propiedades de un fluido a partir de principios básicos. La segunda línea fundamental en el desarrollo de una teoría de los fluidos parte de un planteamiento diferente. En primer lugar, se elabora un modelo matemático preliminar, capaz de proporcionar una descripción razonable del sistema, y, a continuación, se introduce en dicho modelo toda una serie de refinamientos sucesivos. Este tipo de procesos se conoce con el nombre de métodos de perturbaciones.

La teoría de perturbaciones es un método de la Física que ha mostrado ser extremadamente útil, tanto por su simplicidad conceptual como por los buenos resultados obtenidos en la descripción de sistemas reales. Para la Física Estadística de fluidos, este método se basa en las ideas de van der Waals, esto es, en desdoblar el potencial intermolecular en una contribución repulsiva y en una atractiva. Una teoría de perturbaciones, en general, es un procedimiento matemático mediante el cual es posible obtener una solución aproximada de un sistema, refiriendo sus propiedades a otro sistema similar cuya solución se conoce.

Las teorías de perturbaciones desarrolladas por Barker y Henderson (1967) y algunos otros (Andersen et al., 1972), que predicen correctamente los datos de simulación por computadora, describen adecuadamente las propiedades de moléculas simples (esto es, argón, metano, etc.). Sin embargo, estas

teorías no son del todo válidas para moléculas más grandes (p. ej., benceno y polietileno) debido a que no toman en cuenta el efecto de la densidad sobre las rotaciones y vibraciones de las moléculas. Únicamente para moléculas simples las vibraciones y las rotaciones moleculares son independientes de la densidad.

3.3. TEORIA DE ECUACIONES INTEGRALES

Si suponemos que la energía potencial es la simple suma de los potenciales entre pares de moléculas, todas las propiedades termodinámicas pueden ser calculadas de la función de distribución radial $g(r;\rho,T)$ junto con la función de energía potencial. Para tales cálculos g debe ser conocida como una función de r , T y ρ (y composición para mezclas).

El objeto de la teoría de las ecuaciones integrales puede ser resumido como sigue: dado el potencial intermolecular como una función entre la separación r de las moléculas, predecir la función de distribución radial como una función de r , T y la densidad. Debido a que ya existe un tratamiento exacto disponible para fluidos a baja densidad (la serie virial), la principal utilidad de esta teoría radica en poder predecir resultados a alta densidad.

Dada la dificultad que existe para resolver las ecuaciones derivadas de la teoría de las ecuaciones integrales, a menudo se acostumbra hacer algunas aproximaciones (matemáticas más que físicas) para poder resolverlas. Dichas aproximaciones generan teorías aproximadas tales como: la teoría de hipercadena (HNC), la teoría de Percus-Yevick (PY) y la aproximación esférica media (MSA) (Reed y Gubbins, 1973).

Las teorías de hipercadena (HNC) y de Percus-Yevick (PY) hacen uso de dos funciones de correlación, las cuales están relacionadas a $g(r)$. La función de correlación total $h(r)$, es la primera de ellas, y está definida por

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 \quad (25)$$

La función de correlación total, al igual que $g(r)$, mide el efecto total de una molécula 1 sobre una molécula 2 a una separación r_{12} . Esta función tiene la propiedad de tender a cero cuando $r \rightarrow \infty$, lo que significa que no existe correlación en este límite. Por otra parte, la desviación de $h(r)$ de cero proporciona una medida del efecto total de la molécula 1 sobre la molécula 2.

La otra función es conocida como la función de correlación directa, $c(r_{12})$, introducida por primera vez por Ornstein y Zernike. La correlación total entre las moléculas 1 y 2 puede ser separada en dos contribuciones: 1) un efecto directo de 1 sobre 2 el cual es de corto alcance y está caracterizado por $c(r)$ y 2) un efecto indirecto, en el cual la molécula 1 influye sobre alguna otra molécula 3, la que a su vez afecta a la molécula 2. Este efecto indirecto es la suma de todas las contribuciones de otras moléculas, promediadas sobre el volumen del sistema.

La función de correlación directa está definida por la relación de Ornstein-Zernike (O-Z)

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (26)$$

Para un gas diluido (región del segundo virial) todos los efectos indirectos se reducen a cero, y $h(r) = c(r) = \exp(-u/kT) - 1$.

Esta definición no permite hacer una interpretación física sencilla de $c(r)$ a partir de simples conceptos de probabilidad. Si bien es claro que $c(r) = 0$ cuando $r \rightarrow \infty$, el comportamiento para valores pequeños de r no es tan obvio.

Las teorías HNC y PY están basadas en expresiones aproximadas para $c(r)$ en términos de $g(r)$. Estas aproximaciones son

$$\text{HNC :} \quad c(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - u(r)/kT \quad (27)$$

$$\text{PY :} \quad c(r) = g(r) \left(1 - \exp(u/kT) \right) \quad (28)$$

Al sustituir las ecs. (27) y (28) en la ec. (26), son obtenidas las ecuaciones integrales HNC y PY.

$$\begin{aligned} \text{HNC :} \quad \ln g(r_{12}) + u(r_{12})/kT &= \rho \int \left(g(r_{23}) - 1 \right) * \\ &* \left(g(r_{13}) - \ln g(r_{13}) - 1 - u(r_{13})/kT \right) d\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{PY :} \quad g(r_{12}) \exp \left(u(r_{12})/kT \right) &= 1 + \rho \int \left(g(r_{23}) - 1 \right) g(r_{13}) * \\ &* \left(1 - \exp \left(u(r_{13})/kT \right) \right) d\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (30)$$

Aun cuando la aproximación PY se obtiene a partir de la aproximación HNC, ofrece la ventaja de poseer, en el caso de un fluido de esferas duras, una solución analítica. Es, además, una mejor aproximación para potenciales de corto alcance (tipo Lennard-Jones). La aproximación HNC da mejores resultados para potenciales de largo alcance (de tipo coulombiano, por ejemplo).

En este trabajo, es utilizada la aproximación MSA para estimar la función de distribución radial. Por consiguiente, daremos una breve descripción de esta aproximación.

Aproximación Esférica Media

La aproximación MSA para la función de distribución entre pares de moléculas con coraza repulsiva impenetrable fue propuesta por Lebowitz y Percus (1966).

El potencial intermolecular utilizado está formado por una parte repulsiva

$$u(r_{12}) = \infty \quad r_{12} < \sigma \quad (31)$$

y de una "cola" atractiva que puede no tener simetría esférica. Puede ser, por ejemplo, una interacción dipolo-dipolo.

La MSA se expresa mediante dos ecuaciones,

$$g(r_{12}) = 0 \quad r_{12} < \sigma \quad (32)$$

y

$$c(r_{12}) = -u(r_{12}) / kT \quad r_{12} > \sigma \quad (33)$$

que deben ser complementadas con la relación de Ornstein-Zernike (ec.26).

Las ecuaciones (32) y (33) proporcionan una relación de cerradura para la ecuación de Ornstein-Zernike.

Una de las propiedades más interesantes de la MSA es la de poder ser resuelta analíticamente para ciertos potenciales intermoleculares. De hecho, la ecuación de Percus-Yevick para esferas duras, resulta ser un caso particular de la MSA en el que $T \rightarrow \infty$. Los sistemas más importantes para los que se ha resuelto analíticamente la MSA son el potencial de Yukawa con

una esfera dura (Waisman, 1973), y el modelo de esferas duras con dipolos en su interior (Waisman y Lebowitz, 1970).

Cabe señalar que los métodos de simulación por computadora son utilizados, generalmente, para probar las suposiciones hechas al utilizar la teoría de perturbaciones o la teoría de las ecuaciones integrales. Es evidente, que el uso de la teoría molecular y de los métodos de simulación por computadora puede conducir a la obtención de mejores modelos termodinámicos. Una muestra de ello, es la teoría de perturbaciones de cadenas duras que trataremos a continuación.

Teoría de Perturbaciones de Cadenas Duras

La teoría de perturbaciones de cadenas duras, PHCT (Perturbed Hard-Chain Theory) fue propuesta por Beret y Prausnitz (1975) y por Donohue y Prausnitz (1978). Esta teoría está diseñada para considerar las siguientes condiciones límite:

1. A bajas densidades, todos los fluidos conteniendo moléculas simples o complejas son descritos por la ecuación del gas ideal.
2. A densidades moderadas, todos los fluidos pueden ser descritos por la ecuación virial.
3. Los fluidos que contienen moléculas simples (como el argón) son descritos a todas densidades por las teorías de perturbaciones (Barker y Henderson, 1967; Alder y colaboradores, 1972).
4. Los fluidos que contienen moléculas complejas (como polímeros) a altas densidades son descritos satisfactoriamente por las teorías de Prigogine (1957) y Flory (1970).

En el modelo termodinámico proveniente de la teoría PHCT, se conjugan varios desarrollos previos. Este modelo toma como base la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson (1967), aplicada a un sistema de moléculas que interactúan mediante un potencial de pozo cuadrado. El sistema de referencia es el de esferas duras. Para tomar en cuenta las repulsiones moleculares, se utiliza la expresión de Carnahan y Starling (1972) para el volumen libre.

Para la parte atractiva se usa la expresión de Alder y colaboradores (1972) inferida de los cálculos de dinámica molecular. Para extender la teoría de perturbaciones a moléculas complejas, este modelo emplea dos hipótesis adicionales: primero, se supone que la molécula está formada por segmentos que se consideran como esferas rígidas de diámetro σ , y segundo, las desviaciones de la idealidad, que ocurren debido a las interacciones durante los movimientos de rotación y de vibración de las moléculas (que se supone son dependientes de la densidad), se toman en cuenta siguiendo las ideas propuestas por Prigogine (1957).

De acuerdo con esta descripción, a cada segmento de una molécula se le asigna un parámetro ϵ , que representa la energía de interacción con otro segmento. Combinando la teoría de celdas (Lattice Theory) de la termodinámica estadística para moléculas de cadena larga y la función de distribución radial de moléculas que interaccionan según un modelo de pozo cuadrado, se puede derivar una expresión para la energía de interacción molecular.

La ecuación resultante de la teoría PHCT contiene tres parámetros para componentes puros y cinco para mezclas. Es indudable que, si bien esta teoría predice el comportamiento termodinámico de moléculas pequeñas, de hidrocarburos de alto peso molecular y de polímeros, su complejidad matemática es un impedimento para su uso en ingeniería.

Simplificación de la PHCT

La teoría simplificada de cadenas duras perturbadas (SPHCT) fue desarrollada por Kim et al. (1986), en un esfuerzo por reducir el tiempo de cómputo y la complejidad matemática inherentes a la teoría PHCT.

Las ecuaciones PHCT y SPHCT difieren sólo en las expresiones usadas para tratar las atracciones moleculares entre los segmentos de las moléculas. En la PHCT, las atracciones son calculadas usando un desarrollo perturbativo para moléculas de pozo cuadrado basado en los resultados de dinámica molecular obtenidos por Alder et al. (1972). Como resultado de esto, la energía libre y la presión son obtenidas como un desarrollo en series en densidad y temperatura; estas expresiones son extensas y complicadas.

En la SPHCT, las atracciones moleculares son tratadas usando un modelo de composición local (LCM) desarrollado por Lee, Lombardo y Sandler (LLS; 1985). Estos autores derivaron una expresión para la composición local utilizando una aproximación a baja densidad para la función radial de distribución. El uso de esta expresión en la SPHCT conduce a una ecuación de estado que es mucho menos complicada, pero similar en forma a la PHCT. La ecuación SPHCT en términos del factor de compresibilidad z , está dada por

$$z = 1 + c z^{\text{rep}} - c Z_M \frac{V^* Y}{V + V^*} \quad (34)$$

con

$$Y = \exp \left(\frac{T^*}{2T} \right) \quad (35)$$

donde c , T^* y V^* son los tres parámetros característicos de la ecuación SPHCT obtenidos por regresión, mientras que Z_M es el número de coordinación máximo y V es volumen total del sistema.

Originalmente, la ecuación SPHCT fue aplicada a hidrocarburos saturados puros, CO_2 , Benceno y algunas mezclas binarias de estos fluidos. La ecuación dió buenos resultados al ser utilizada en intervalos estrechos de temperatura y densidad. Sin embargo, cuando la SPHCT fue aplicada para intervalos amplios de densidad y temperatura, se encontraron errores sistemáticos mayores, al calcular las propiedades termodinámicas cerca de los puntos triple y crítico de la mayoría de los fluidos puros. Estos errores se deben al uso, sobre el intervalo completo de densidades, de la aproximación de baja densidad para la función de distribución radial.

Por todo lo anterior, es posible obtener ecuaciones de estado más satisfactorias que la SPHCT, si se utilizan modelos más rigurosos para representar las fuerzas atractivas de los fluidos.

CAPITULO 4

MODELOS PARA EL NUMERO DE COORDINACION

A continuación, se describen los modelos propuestos por algunos autores para calcular el número de coordinación de un fluido de pozo cuadrado.

4.1. CONDICION DE BAJA DENSIDAD (LDC)

A baja densidad, la función radial de distribución (Barker y Henderson, 1976) está dada por

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \exp \left[- u(r) / kT \right] \quad (36)$$

y en particular, para un fluido de pozo cuadrado

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < \sigma \\ \exp(\epsilon / kT) & \text{si } \sigma \leq r \leq R \sigma \\ 1 & \text{si } r > R \sigma \end{cases} \quad (37)$$

Una expresión para el número de coordinación en el límite de baja densidad es obtenida al sustituir la ec.(37) en la ec.(22)

$$N_c = N_o \exp(\epsilon / kT) \quad (38)$$

donde:

$$N_o = \frac{4}{3} \pi (R^3 - 1) \rho^* \quad (39)$$

$$\rho^* = \rho \sigma^3, \text{ densidad reducida}$$

Este modelo, que es un límite exacto, es satisfactorio a muy bajas densidades, $\rho^* < 0.1$. Sin embargo, a densidades más altas la ec. (38) sobrestima seriamente el valor del número de coordinación.

152486

4.2. Hu, Lüdecke y Prausnitz (HLP, 1984)

Haciendo una ligera modificación al modelo obtenido en el límite de baja densidad, Hu, Lüdecke y Prausnitz, propusieron la siguiente expresión empírica para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado:

$$N_c = N_o \exp(\alpha \varepsilon / kT) \quad (40)$$

donde:

$$\alpha = 0.60 - 0.58 \rho^{* .1865}$$

En general, este modelo subestima el valor del número de coordinación. Además, no satisface el límite de baja densidad.

4.3. Lee, Lombardo y Sandler (LLS, 1985)

Lee, Lombardo y Sandler sugirieron un modelo para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado el cual está basado en la teoría de celdas (lattice theory) para gases

$$N_c = \frac{Z_m \rho^* \exp(\varepsilon / \alpha kT)}{\sqrt{2} + \rho^* [\exp(\varepsilon / \alpha kT) - 1]} \quad (41)$$

donde Z_m es el número de coordinación máximo (que estos autores dan como igual a 18 cuando $R = 1.5$) y $\alpha = 2$.

A altas densidades, este modelo predice de forma satisfactoria el valor del número de coordinación. Sin embargo, a bajas densidades presenta algunos problemas debido a que no toma en cuenta la condición límite de baja densidad, ec.(36).

4.4. Lee y Sandler (LS, 1987)

Lee y Sandler realizaron una pequeña modificación al modelo LLS, tomando en cuenta la sugerencia hecha por Lee et.al.(1986) de que α debería ser una función dependiente de la densidad, en lugar de tener un valor constante.

$$\alpha = V / (V - V_0) = \rho_{\max}^* / (\rho_{\max}^* - \rho^*) \quad (42)$$

donde $V_0 = N\sigma^3 / \sqrt{2}$ y $\rho_{\max}^* = \sqrt{2}$ son el volumen y la densidad de empaquetamiento compacto, respectivamente. Esta modificación mejora un poco la predicción del número de coordinación, pero sigue sin superar la inconsistencia a bajas densidades de la ec.(41).

4.5. Lee y Chao (LC, 1987)

A partir de un análisis de sus resultados de simulación de Monte Carlo, Lee y Chao propusieron el siguiente modelo para el número de coordinación

$$N_c = \frac{N_o (1 + 0.57 \rho^*) \exp(\alpha' \epsilon / kT)}{1 + \rho^* [\exp(\alpha' \epsilon / kT) - 1]} \quad (43)$$

donde:

$$\alpha' = 1 + 0.1044 \rho^* - 2.8469 \rho^{*2} + 2.3785 \rho^{*3} \quad (44)$$

Este modelo sí toma en cuenta el límite de baja densidad. Sin embargo, incluye cuatro parámetros obtenidos por regresión para ajustar sus predicciones a los datos de simulación de Monte Carlo.

4.6. Guo, Wang y Lu. 1 (GWL.1, 1990):

Retomando el modelo obtenido para la condición de baja densidad, Guo, Wang y Lu propusieron la siguiente expresión para el número de coordinación

$$N_c = N_o \exp [(\epsilon / kT) (1 - \rho^* / \sqrt{2})] \quad (45)$$

Aunque este modelo supera los resultados obtenidos con los modelos LDC, HLP y LS, no es tan bueno como el modelo LC.

4.7. Guo, Wang y Lu. 2 (GWL.2, 1990)

Tomando como base el modelo anterior y sus resultados de simulación de Monte Carlo, Guo, Wang y Lu proponen otro modelo más complejo para el número de coordinación

$$N_c = \frac{N_o (1 + 0.58 \rho^*) \exp [(\epsilon / kT) (1 - \rho^* / \sqrt{2})]}{1 + \rho^* \{ \exp [(\epsilon / kT) (1 - \rho^* / \sqrt{2})] - 1 \}} \quad (46)$$

Este modelo con sólo una constante regresionada es de la misma calidad que el modelo de Lee y Chao que requiere de cuatro constantes.

A continuación, se muestran gráficamente en la figura 3, las predicciones obtenidas para el número de coordinación por cada uno de los modelos aquí revisados.

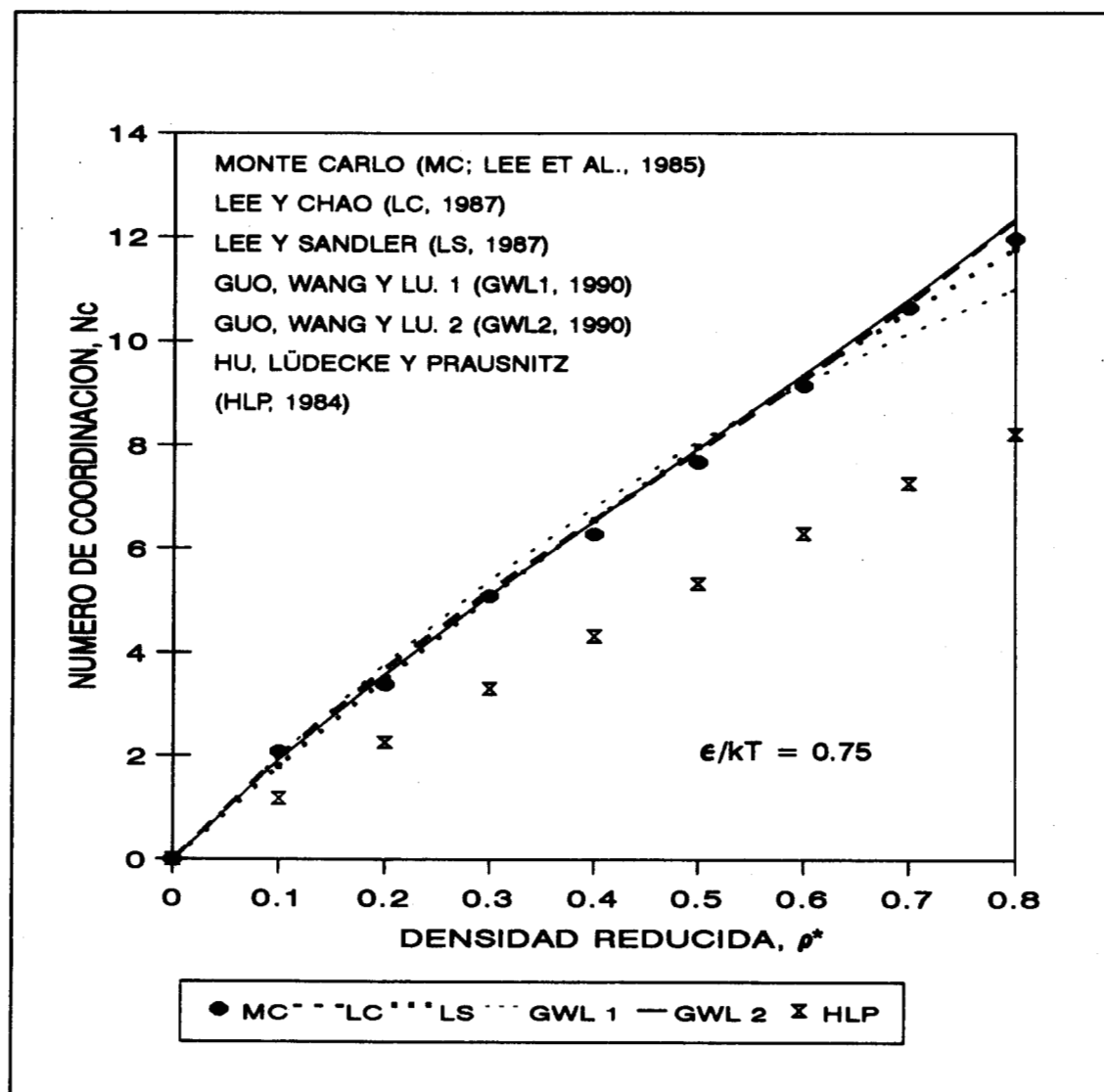


Fig. 3. Número de coordinación para un fluido de pozo cuadrado.

Revisando la figura 3, se puede observar que los modelos LC y GWL.2 son los que mejor correlacionan los valores para el número de coordinación obtenidos mediante simulación por computadora. En estos modelos se toma como base el modelo de baja densidad y posteriormente, se introducen parámetros de ajuste para poder correlacionar sus predicciones con los valores "experimentales" obtenidos por simulación. Desde nuestro punto de vista, esta metodología ya no es capaz de proporcionar modelos más satisfactorios que los hasta ahora obtenidos. Por ello, creemos que es necesario explorar nuevos caminos que nos lleven a obtener mejores modelos para el número de coordinación. Nuestro propósito, como se mencionó antes, es la búsqueda de modelos para el número de coordinación que tengan una base teórica sólida.

Antes de pasar al modelo propuesto en esta tesis, veamos la figura 4 que nos muestra como varía el número de coordinación con la temperatura. Como se puede observar, a densidad constante, el número de coordinación varía de forma prácticamente lineal con el inverso de la temperatura. Este comportamiento nos motiva a intentar obtener una expresión en la cual el número de coordinación sea una función lineal del cociente ϵ/kT .

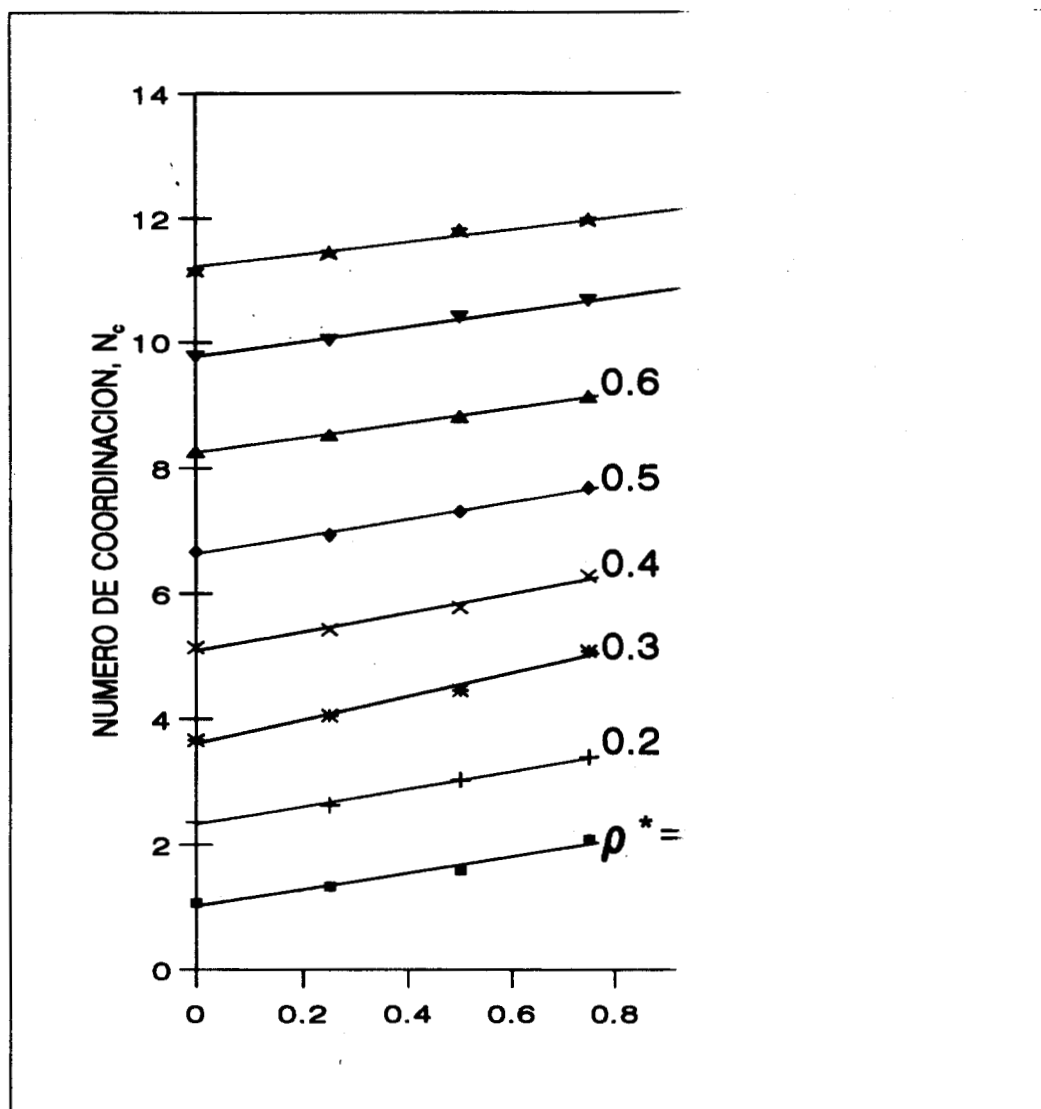


Fig. 4. Dependencia del número de c
temperatura. Todos los puntos
Monte Carlo (Lee et al., 1985),
rectas son ajuste de mínimos c

de
neas

CAPITULO 5

DESARROLLO DEL MODELO PROPUESTO

5.1. OBTENCION DE UN MODELO PARA EL NUMERO DE COORDINACION

Dada la funcionalidad del número de coordinación con la temperatura, en este trabajo, proponemos un modelo basado en un tratamiento perturbativo para la función de distribución radial, hasta primer orden en $\beta = 1/kT$. El desarrollo perturbativo de la función de distribución radial $g_2(r_{12})$ hasta ese orden, está dado por (Reed y Gubbins, 1973) :

$$\begin{aligned} g_2(r_{12}) = & g_2^{ref}(r_{12}) - \beta \phi^p(r_{12}) g_2^{ref}(r_{12}) \\ & - 2 \beta \rho \int \phi^p(r_{23}) g_3^{ref}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_{-3} \\ & - \frac{1}{2} \beta \rho^2 \iint \phi^p(r_{34}) \left[g_4^{ref}(r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{23}, r_{24}, r_{34}) - g_2^{ref}(r_{12}) g_2^{ref}(r_{34}) \right] dr_{-3} dr_{-4} \\ & + \frac{1}{2 \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{ref} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 g_2^{ref}(r_{12}) \right) \right] \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \int \phi^p(r) g_2^{ref}(r) dr \right] \end{aligned} \quad (47)$$

donde $g^{ref}(r)$ es la función radial de distribución para un sistema de referencia (estado no perturbado); $\phi^p(r)$ es el potencial de perturbación, definido por $\phi^p(r) = \phi(r) - \phi^{ref}(r)$, donde $\phi(r)$ se refiere al modelo de potencial del fluido, en nuestro caso el potencial de pozo cuadrado.

Como estado de referencia se puede seleccionar cualquier sistema conveniente. La elección más simple consiste en un sistema de esferas duras. Esta opción es conveniente para sistemas en los que el modelo de potencial tiene una parte de esfera dura, como en el caso del potencial de pozo cuadrado.

Es importante señalar que la ec.(47) toma en cuenta las correlaciones existentes entre tres y cuatro partículas del sistema de referencia, a través de las funciones $g_3^{\text{ref}}(r)$ y $g_4^{\text{ref}}(r)$, respectivamente.

Multiplicando la ec.(47) por $\phi^p(r_{12})$ e integrando, sobre $\underline{r}_1$ y $\underline{r}_2$, obtenemos

$$\begin{aligned}
 \iint g_2(r_{12}) \phi^p(r_{12}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 &= \iint g_2^{\text{ref}}(r_{12}) \phi^p(r_{12}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \\
 &\quad - \iint \beta \left[\phi^p(r_{12}) \right]^2 g_2^{\text{ref}}(r_{12}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \\
 &\quad - 2 \beta \rho \iiint \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) g_3^{\text{ref}}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 \\
 &\quad - \frac{1}{2} \beta \rho^2 \iiint \left[g_4^{\text{ref}}(r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{23}, r_{24}, r_{34}) - g_2^{\text{ref}}(r_{12}) g_2^{\text{ref}}(r_{34}) \right] \phi^p(r_{12}) \\
 &\quad * \phi^p(r_{34}) d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 d\underline{r}_4 + \frac{1}{2\rho} \iint \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{\text{ref}} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 g_2^{\text{ref}}(r_{12}) \right) \right] \\
 &\quad * \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \int \phi^p(r) g_2^{\text{ref}}(r) dr \right] d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \tag{48}
 \end{aligned}$$

Posteriormente, haciendo uso de la definición del número de coordinación, ec.(22), tenemos que la ec.(48) se transforma en

$$N_c = N_c^{\text{ref}} + \beta \epsilon N_c^{\text{ref}} + 2 \frac{\beta \rho^2}{V \epsilon} I_3 + \frac{1}{2} \frac{\beta \rho^3}{V \epsilon} I_4 - \frac{1}{2 V \epsilon} CT \quad (49)$$

donde: N_c^{ref} es el número de coordinación para el sistema de referencia,

$$I_3 = \iiint \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) g_3^{\text{ref}}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) dr_1 dr_2 dr_3 \quad (50)$$

$$I_4 = \iiint \left[g_4^{\text{ref}}(r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{23}, r_{24}, r_{34}) - g_2^{\text{ref}}(r_{12}) g_2^{\text{ref}}(r_{34}) \right] \\ \cdot \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \quad (51)$$

y

$$CT = \iint \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)^{\text{ref}} \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 g_2^{\text{ref}}(r_{12}) \right) \right] \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \int \phi^p(r) g_2^{\text{ref}}(r) dr \right] dr_1 dr_2 \quad (52)$$

Los integrandos de I_3 e I_4 contienen correlaciones entre 3 y 4 partículas, respectivamente. Por otra parte, el término CT está relacionado con la compresibilidad isotérmica del sistema.

Para calcular I_3 e I_4 se utilizaron dos consideraciones importantes :

1). La Aproximación de Superposición (Kirkwood, 1935)

$$g_3^{\text{ref}}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g_2^{\text{ref}}(r_{12}) g_2^{\text{ref}}(r_{13}) g_2^{\text{ref}}(r_{23}) \quad (53)$$

que desacopla a la correlación de tres cuerpos en productos de funciones entre pares, y

2). El desarrollo en densidades, hasta primer orden, para la función de distribución radial (Reed y Gubbins, 1973)

$$g_2^{\text{ref}}(r) = g_0^{\text{ref}}(r) + g_1^{\text{ref}}(r) \rho \quad (54)$$

donde $g_0^{\text{ref}}(r)$ es la función de distribución radial para el sistema de referencia, evaluada en $\rho = 0$; mientras que el segundo término de este desarrollo viene dado por

$$g_1^{\text{ref}}(r) = \left(\frac{\partial g^{\text{ref}}(r)}{\partial \rho} \right)_T \quad \text{a } \rho = 0 \quad (55)$$

Por otra parte, para calcular CT se utilizó la ecuación para la presión de referencia obtenida por Percus-Yevick (Reed y Gubbins, 1973)

$$p^{\text{ref}} = p^{\text{HS}} = \frac{6 k T}{\pi} \left[\frac{\xi_0}{1 - \xi_3} + 3 \frac{\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + 3 \frac{\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^3} \right] \quad (56)$$

donde: $\xi_i = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^i \quad i = 0, \dots, 3$

El cálculo detallado de I_3 , I_4 y CT puede ser revisado al final de este trabajo (Apéndice).

Una vez calculados los términos antes mencionados, la expresión para el número de coordinación queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
N_c = N_c^{ref} (1 + \beta \epsilon) + 8 \beta \epsilon \eta^2 (8 + 9R^2 - 16R^3 - 18R^4 + 17R^6) \\
+ \frac{16}{105} \beta \epsilon \eta^3 (209R^9 - 3699R^7 - 525R^6 - 567R^5 + 8883R^4 - 1575R^3 \\
- 405R^2 - 2321) - 128 \beta \epsilon (R^3 - 1)^2 \eta^2 \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}
\end{aligned} \quad (57)$$

donde $\eta = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^3$ se conoce como la fracción de empaquetamiento.

Se ha comprobado que el comportamiento de los fluidos reales puede ser descrito de forma satisfactoria por el potencial de pozo cuadrado, cuando el alcance del potencial está en el intervalo $1.3 < R < 2.0$. En este trabajo, utilizaremos el valor de 1.5 para el alcance del pozo de potencial. Esto nos va a facilitar la comparación de nuestro modelo con los de otros autores, debido a que este valor ha sido ampliamente utilizado en la literatura (Barker y Henderson, 1976).

Para el caso en que $R = 1.5$, la ecuación (57) se transforma en

$$N_c = N_c^{ref} + \beta \epsilon \left(N_c^{ref} + 614.125 \eta^2 - 2473.13 \eta^3 - CI(\eta) \right) \quad (58)$$

donde:
$$CI(\eta) = 722 \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2} \eta^2$$

Analizando la ec.(58), podemos observar que cuando $\beta \epsilon = 0$ (sistema de esferas duras, $T = \infty$), el número de coordinación se hace igual a N_c^{ref} . Esto quiere decir que el número de coordinación para el sistema de referencia sólo depende de la densidad ρ (o bien de η) y no de la temperatura T .

En este trabajo, utilizaremos la siguiente expresión para N_c^{ref}

$$N_c^{ref} = 19.2465 \eta + 21.3709 \eta^2 + 37.8537 \eta^3 - 111.469 \eta^4 \quad (59)$$

La ecuación anterior fue obtenida correlacionando datos del número de coordinación a diferentes densidades, para el caso de un sistema de esferas duras ($\beta\epsilon = 0$). Cabe mencionar que los datos para el número de coordinación de referencia fueron calculados a partir de resultados de energía configuracional ($N_c = -2 E^{CONF} / N \epsilon$), los cuales a su vez, fueron obtenidos utilizando la Aproximación MSA (Quiñones, 1983).

A continuación, se muestran en la Tabla 1 las predicciones del número de coordinación obtenidas con la ec.(58), y se comparan con datos de simulación de Monte Carlo (Lee et al., 1985).

$\rho\sigma^3$	Monte Carlo			Ec. (58)		
	$\epsilon / k T$			$\epsilon / k T$		
	0	0.5	1.0	0	0.5	1.0
0.1	1.06	1.58	2.63	1.07	1.61	2.16
0.2	2.36	3.03	4.56	2.28	3.63	4.98
0.3	3.66	4.45	6.01	3.63	5.63	7.62
0.4	5.14	5.78	6.96	5.10	6.69	8.27
0.5	6.66	7.30	8.34	6.66	5.67	4.69
0.6	8.27	8.82	9.44	8.24	1.35	-5.53

Tabla 1. Comparación de los valores predichos por la ec.(58) con los resultados de simulación de Monte Carlo, para el número de coordinación del fluido de pozo cuadrado de alcance $R = 1.5$.

Como se puede observar en la Tabla 1, a bajas densidades ($\rho^* \leq 0.1$) y alta temperatura, la ec.(58) predice muy bien los valores del número de coordinación. Sin embargo, al ir incrementando la densidad (hasta aproximadamente $\rho^* = 0.4$), se obtienen sobrestimaciones para el valor de N_c . Ya para densidades mayores de 0.4, los valores estimados para N_c empiezan a descender hasta llegar a resultados totalmente incoherentes.

Es bien sabido que introduciendo parámetros de ajuste se puede mejorar la exactitud de cualquier modelo semiempírico. Por ello, incluiremos un parámetro de ajuste en la ec.(58) para tratar de mejorar las predicciones del número de coordinación.

Una vez conocida la necesidad de un parámetro de ajuste, el problema radica en determinar donde introducir dicho parámetro. Para ello, regresemos a la ec.(58) para hacer el siguiente análisis. Por un lado, tenemos que la correlación utilizada para representar a N_c^{ref} es satisfactoria, por lo que ya no hay mucho que hacer sobre este punto. Por lo que respecta al término $CI(\eta)$, asociado con la compresibilidad isotérmica, dado que fue calculado de forma analítica, pensamos que es poco probable que modificando este término, el modelo propuesto mejore substancialmente. Finalmente, tenemos a los términos multiplicados por η^2 y η^3 , los cuales están asociados con las integrales I_3 e I_4 , respectivamente. Estas integrales fueron calculadas utilizando un desarrollo en densidades, hasta primer orden, para la función radial de distribución. No utilizamos un desarrollo en densidades de mayor orden, dada la complejidad matemática que esto implica. Por todo lo anterior, pensamos que introduciendo un parámetro de ajuste AP multiplicado por η^4 , se podría mejorar la capacidad de predicción de la ec.(58).

Una vez modificada, la ec.(58) presenta la siguiente forma

$$N_c = N_c^{ref} + \beta \epsilon \left(N_c^{ref} + 614.125 \eta^2 - 2473.13 \eta^3 + AP \eta^4 - CI(\eta) \right) \quad (60)$$

Para determinar el valor de AP se correlacionaron datos del número de coordinación (o de energía configuracional) obtenidos por el método MSA, con la ec.(60). De este ajuste, AP resultó ser también dependiente de la densidad.

$$\begin{aligned}
 AP(\eta) = & - 114173 + 2.76822 \times 10^6 \eta - 3.37756 \times 10^7 \eta^2 + 2.55637 \times 10^8 \eta^3 \\
 & - 1.2675 \times 10^9 \eta^4 + 4.18662 \times 10^9 \eta^5 - 9.12858 \times 10^9 \eta^6 \\
 & + 1.26143 \times 10^{10} \eta^7 - 1.00035 \times 10^{10} \eta^8 + 3.46568 \times 10^9 \eta^9
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ec.(60), nuestro modelo para el número de coordinación con $R = 1.5$ adquiere su forma final.

$$N_c = N_c^{ref}(\eta) + m(\eta) \beta \epsilon \tag{62}$$

donde:

$$m(\eta) = \sum_{n=1}^{13} J_n \eta^n - CI(\eta)$$

$J_1 = 19.2465$	$J_6 = -3.37756 \times 10^7$	$J_{11} = 1.26143 \times 10^{10}$
$J_2 = 635.496$	$J_7 = 2.55637 \times 10^8$	$J_{12} = -1.00035 \times 10^{10}$
$J_3 = -2435.28$	$J_8 = -1.2675 \times 10^9$	$J_{13} = 3.46568 \times 10^9$
$J_4 = -114284$	$J_9 = 4.18662 \times 10^9$	
$J_5 = 2.76822 \times 10^6$	$J_{10} = 9.12858 \times 10^9$	

5.2. DERIVACION DE LA ECUACION DE ESTADO

Después de haber obtenido una expresión para el número de coordinación en función de la temperatura y de la densidad, ya estamos en condiciones de derivar una ecuación de estado para fluidos de pozo cuadrado puros. Para ello, partiremos de la ecuación básica que la termodinámica estadística nos proporciona para el cálculo de la ecuación de estado, ec.(13),

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Regresando hasta la ec.(12), tenemos que

$$\ln Q = \ln \left(\frac{\Lambda^{-3N}}{N!} (q_{r,v,e})^N \right) + N \ln V_f - \frac{N \Phi}{2 k T} \quad (63)$$

Sustituyendo la derivada de la ec.(63) con respecto a V, en la ec.(13), resulta que

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V} \right) - \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right) \quad (64)$$

o bien,

$$Z = Z^{HS} - \frac{1}{2} \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right) \quad (65)$$

donde $Z = PV/NkT$ es el factor de compresibilidad. A su vez, el término Z^{HS} correspondiente a las fuerzas repulsivas, es la derivada del volumen libre con respecto al volumen total. Esta cantidad representa la contribución del sistema de referencia (esferas duras) al factor de compresibilidad total.

Ahora bien, dado que nuestro modelo para el número de coordinación es una función lineal del inverso de la temperatura, la energía potencial promedio Φ (ver ec. (24)) adquiere la siguiente forma

$$\Phi = -\epsilon \left(N_c^{\text{ref}}(\eta) + \frac{1}{2} m(\eta) \beta \epsilon \right) \quad (66)$$

Derivando la ec. (66) con respecto al volumen total, obtenemos

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V} = -\epsilon \left(\frac{\partial N_c^{\text{ref}}(\eta)}{\partial V} + \frac{1}{2} \beta \epsilon \frac{\partial m(\eta)}{\partial V} \right) \quad (67)$$

Haciendo uso de la definición de la fracción de empaquetamiento ($\eta = \pi N \sigma^3 / 6V$), se tiene que

$$\frac{\partial \eta}{\partial V} = -\frac{\eta}{V} \quad (68)$$

Por otra parte, en nuestro caso, el número de coordinación del sistema de referencia puede ser expresado en forma simplificada como:

$$N_c^{\text{ref}} = \sum_{n=1}^4 L_n \eta^n \quad (69)$$

Por consiguiente, tenemos que

$$\frac{\partial N_c^{\text{ref}}}{\partial V} = \frac{\partial N_c^{\text{ref}}}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial V} = -\frac{1}{V} \sum_{n=1}^4 n L_n \eta^n \quad (70)$$

y, de la expresión para $m(\eta)$ dada en la ec. (62), resulta que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial m(\eta)}{\partial V} &= \frac{\partial m(\eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial V} = - \frac{\eta}{V} \left(\sum_{n=1}^{13} n J_n \eta^{n-1} + \frac{\partial CI(\eta)}{\partial \eta} \right) \\
&= - \frac{1}{V} \left(\sum_{n=1}^{13} n J_n \eta^n - 1444 \eta^2 \frac{(1-\eta)^3 (1-3\eta-4\eta^2)}{(1+2\eta)^3} \right)
\end{aligned}
\tag{71}$$

en donde se ha usado la expresión para CI de la ec.(58).

Ahora, al sustituir las ecs.(70) y (71) en la ec.(67), se obtiene

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial V} &= - \epsilon \left(- \frac{1}{V} \sum_{n=1}^4 n L_n \eta^n - \frac{1}{2} \beta \epsilon \frac{1}{V} \left(\sum_{n=1}^{13} n J_n \eta^n \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 1444 \eta^2 \frac{(1-\eta)^3 (1-3\eta-4\eta^2)}{(1+2\eta)^3} \right) \right)
\end{aligned}
\tag{72}$$

Por lo que respecta al volume libre V_f , en este trabajo, utilizaremos la expresión propuesta por Carnahan y Starling (1972) para un sistema de esferas rígidas,

$$V_f = V \exp \left(\frac{\eta (3\eta - 4)}{(1 - \eta)^2} \right)
\tag{73}$$

Es fácil encontrar que

$$\frac{\partial \ln V_f}{\partial V} = \frac{1}{V} \left(\frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \right)
\tag{74}$$

Finalmente, sustituyendo las ecs. (72) y (74) en la ec.(64), la ecuación de estado adquiere la siguiente forma

$$P = \frac{N k T}{V} \left(\frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{N \epsilon}{V} \left(\sum_{n=1}^4 n L_n \eta^n + \frac{1}{2} \beta \epsilon \left(\sum_{n=1}^{13} n J_n \eta^n - 1444 \eta^2 \frac{(1 - \eta)^3 (1 - 3\eta - 4\eta^2)}{(1 + 2\eta)^3} \right) \right) \quad (75)$$

o bien, al sustituir en la ec.(65)

$$Z = \frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} - \frac{1}{2} \beta \epsilon \left(\sum_{n=1}^4 n L_n \eta^n + \frac{1}{2} \beta \epsilon \left(\sum_{n=1}^{13} n J_n \eta^n - 1444 \eta^2 \frac{(1 - \eta)^3 (1 - 3\eta - 4\eta^2)}{(1 + 2\eta)^3} \right) \right) \quad (76)$$

CAPITULO 6

PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se prueba la capacidad de predicción del modelo propuesto, en base a los resultados obtenidos para el factor de compresibilidad, las propiedades críticas, el equilibrio líquido-vapor y los coeficientes viriales (segundo y tercero) del fluido de pozo cuadrado de alcance $R = 1.5$.

6.1. FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

El factor de compresibilidad es el primer aspecto revisado, en la evaluación del modelo propuesto. Para ello, se hace una comparación de los resultados obtenidos por nuestro modelo, con los datos de simulación de Monte Carlo generados por Guo, Wang y Lu (1990, b), así como con los valores predichos por los modelos LC (Lee y Chao), LS (Lee y Sandler) y GWL.2 (Guo, Wang y Lu.2). Aunque, como se discutió en el capítulo 4, existen más modelos basados en el número de coordinación, para nuestro análisis, solamente consideramos a los más importantes.

A continuación, tanto en la Tabla 2 como en las figuras 5, 6 y 7, son mostrados los resultados obtenidos para el factor de compresibilidad, a tres temperaturas reducidas supercríticas diferentes : $T^* = 1.75, 2.5$ y 3.0 .

		FACTOR DE COMPRESIBILIDAD (Z)				
T *	ρ *	MC	LC	LS	GWL2	MODELO PROPUESTO
1.75	0.05	0.916	0.926	0.878	0.920	0.924
	0.1	0.853	0.875	0.792	0.855	0.861
	0.3	0.736	0.880	0.798	0.760	0.756
	0.5	1.052	1.088	1.489	1.091	1.062
	0.65	2.073	1.690	2.730	1.898	2.074
	0.8	4.616	3.935	5.100	3.683	4.587
2.5	0.05	0.959	0.991	0.960	0.987	0.988
	0.1	1.081	0.999	0.945	0.985	0.986
	0.3	1.097	1.211	1.163	1.132	1.118
	0.5	1.691	1.716	2.008	1.724	1.709
	0.65	2.909	2.623	3.355	2.766	2.934
	0.8	5.529	5.041	5.839	4.838	5.589
3.0	0.05	1.013	1.014	0.989	1.011	1.011
	0.1	1.035	1.044	1.000	1.032	1.032
	0.3	1.265	1.339	1.302	1.275	1.260
	0.5	1.930	1.966	2.214	1.975	1.964
	0.65	3.168	2.996	3.608	3.114	3.268
	0.8	5.956	5.480	6.140	5.302	5.966
Monte Carlo (MC; Guo, Wang y Lu; 1990) Lee y Chao (LC, 1987) Lee y Sandler (LS, 1987) Guo, Wang y Lu.2 (GWL2, 1990)						

Tabla 2. Factor de compresibilidad para un fluido de pozo cuadrado puro, obtenido de simulación de Monte Carlo y de otros modelos.

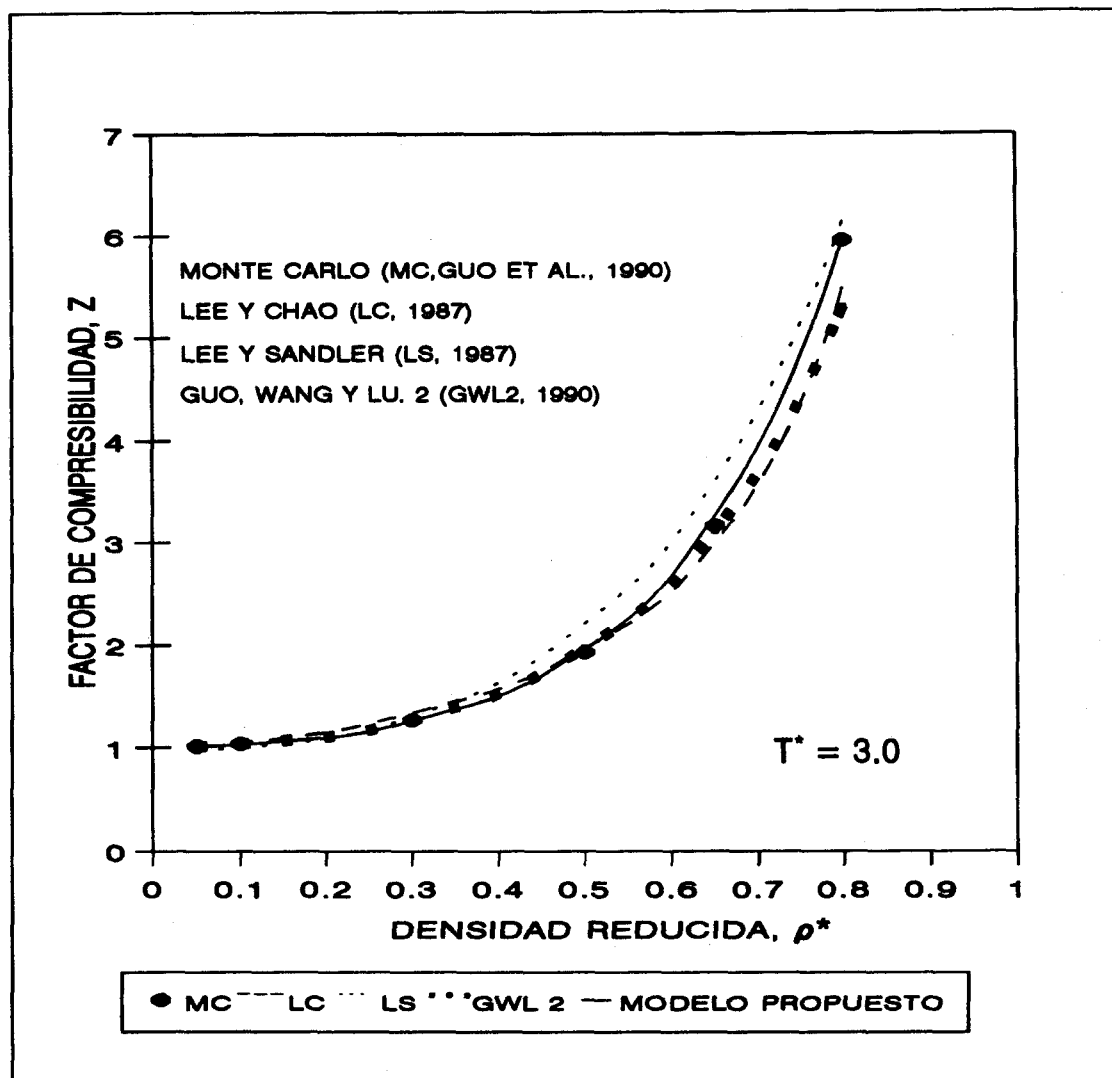


Fig. 5. Factor de compresibilidad de un fluido de pozo cuadrado a $T^* = 3.0$.

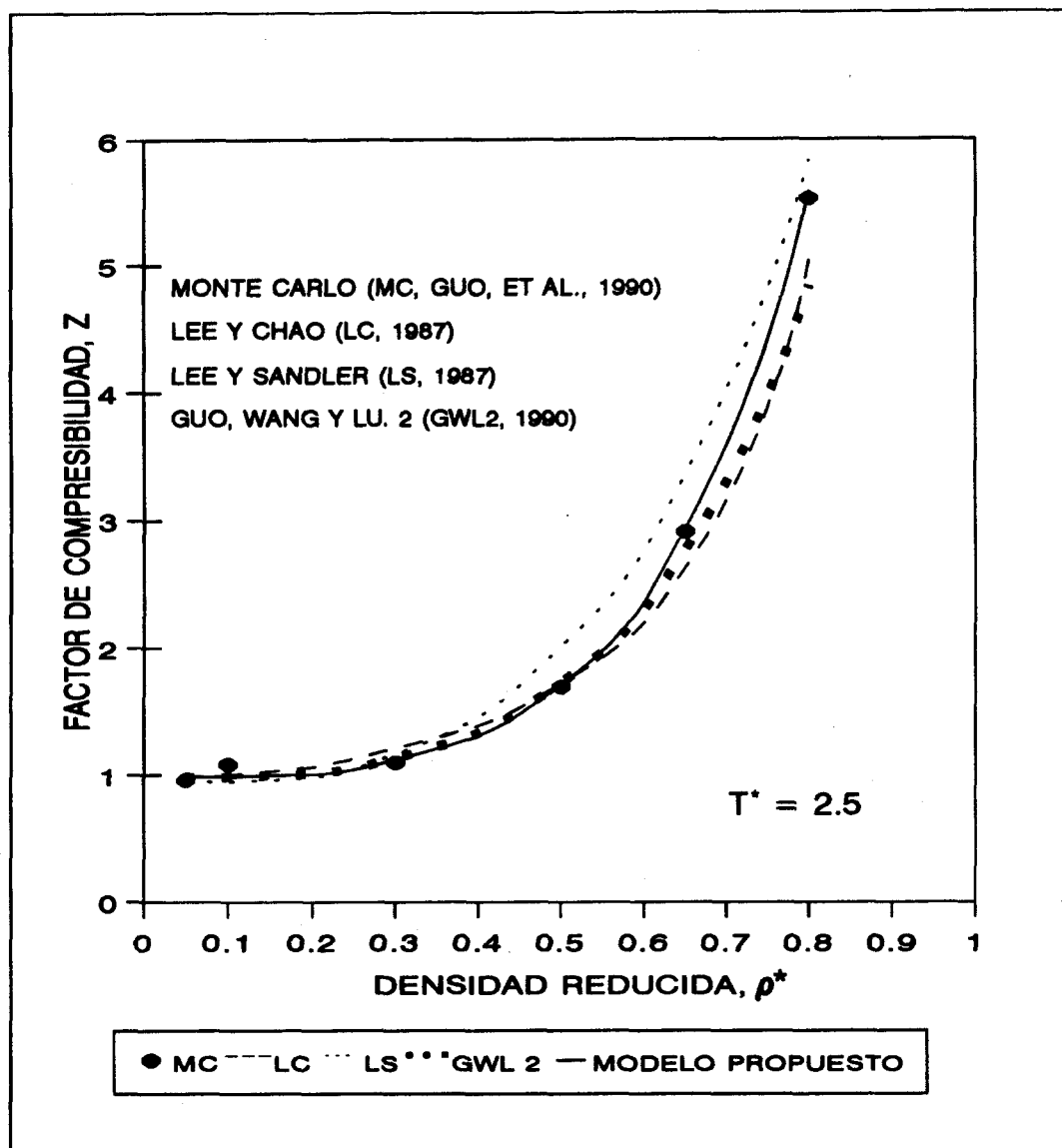


Fig. 6. Factor de compresibilidad de un fluido de pozo cuadrado a $T^* = 2.5$.

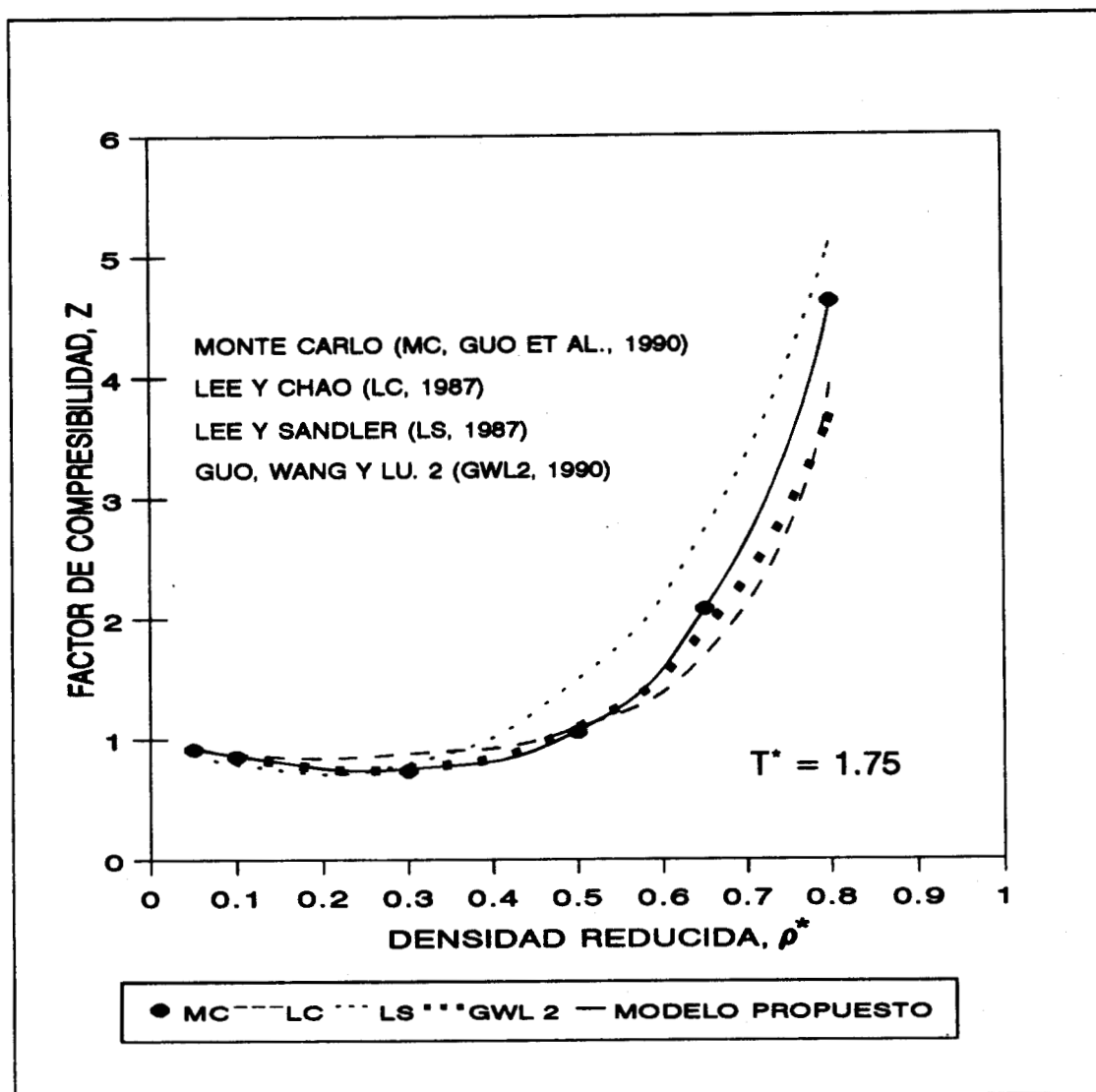


Fig. 7. Factor de compresibilidad de un fluido de pozo cuadrado a $T^* = 1.75$.

En la figura 5 se observa que para la isoterma $T^* = 3.0$, a bajas densidades, todos los modelos analizados predicen de forma satisfactoria los datos de simulación de Monte Carlo. Sin embargo, el modelo de Lee y Sandler (LS) empieza a tener problemas cuando $\rho^* > 0.3$, pues sobrestima apreciablemente el valor del factor de compresibilidad (Z). Por su parte, el modelo de Lee y Chao (LC) proporciona predicciones aceptables hasta $\rho^* \approx 0.5$, para densidades mayores presenta errores considerables al subestimar el valor de Z . Por otro lado, el modelo 2 propuesto por Guo, Wang y Lu (GWL.2) es capaz de predecir correctamente los datos de Monte Carlo hasta una densidad de 0.6, a densidades más altas, al igual que el modelo LC, subestima los valores del factor de compresibilidad. Se puede ver también que las predicciones del modelo propuesto se ajustan muy bien a los datos de simulación de Monte Carlo.

Pasando a una temperatura menor, observamos que para la isoterma $T^* = 2.5$, todos los modelos conservan la tendencia mostrada a $T^* = 3.0$, aunque ahora se incrementa la desviación de los resultados obtenidos por los modelos LC, LS y GWL.2, con respecto a los datos de simulación de Monte Carlo.

Finalmente, la figura 7 nos muestra los resultados obtenidos para Z a una temperatura más baja, $T^* = 1.75$. Para esta isoterma, se observa que el modelo LS presenta un comportamiento ambivalente, dado que a bajas densidades obtiene valores ligeramente menores a los esperados, mientras que a densidades superiores a 0.3 sobrestima seriamente los valores para el factor de compresibilidad. De manera totalmente opuesta, el modelo LC sobrestima los valores de Z , en el intervalo de densidades de 0 a 0.5; para densidades mayores a 0.5, este modelo proporciona valores de Z menores a los datos de simulación. El modelo GWL.2 sigue teniendo buenas predicciones hasta una densidad de aproximadamente de 0.6, después de subestimar considerablemente el valor de Z . Por su parte, nuestro modelo nuevamente se ajusta satisfactoriamente a los datos de simulación de Monte Carlo.

6.2. PROPIEDADES CRITICAS

Los valores críticos fueron obtenidos derivando numéricamente la ec.(75) para satisfacer las condiciones críticas

$$\left(\frac{\partial P^*}{\partial V^*} \right)_{T_c^*} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P^*}{\partial V^{*2}} \right)_{T_c^*} = 0 \quad (77)$$

donde:

$$P^* = \frac{1}{6} \frac{\pi \sigma^3}{\epsilon} P = \text{presión reducida}$$

$$\text{y} \quad V^* = 1 / \eta = \text{volumen reducido}$$

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos por nuestro modelo, junto a los valores predichos por los modelos LC, LS y GWL.2. Se incluyen también, los datos de simulación de Dinámica Molecular obtenidos por Alder et al. (1972), así como los reportados recientemente por Vega et al. (1991), obtenidos mediante la técnica de simulación Gibbs Ensemble Monte Carlo (GEMC).

Ecuación de estado	ρ_c^*	T_c^*	Z_c	η_c	ϵ/kT_c	V_c/V_0
Lee y Chao (1987)	0.241	1.23	0.322	0.126	0.813	5.87
Lee y Sandler (1987)	0.196	1.20	0.283	0.103	0.833	7.21
Guo, Wang y Lu (1990)	0.243	1.28	0.372	0.127	0.781	5.82
Alder et al. (1972)	0.321	1.29	0.338	0.168	0.775	4.40
Vega et al. (1991)	0.299	1.22	0.300	0.156	0.820	4.73
Modelo propuesto	0.347	1.32	0.316	0.182	0.758	4.07

Tabla 3. Propiedades críticas para un fluido de pozo cuadrado obtenidas por algunas ecuaciones de estado.

Los resultados mostrados en la Tabla 3, nos permiten hacer el siguiente análisis. Para la densidad crítica $\rho_c^\bullet$, observamos que aunque nuestro modelo proporciona un valor mayor que los datos de simulación reportados por Alder et al. y por Vega et al., es más satisfactorio que los modelos LC, LS y GWL.2. Estos últimos subestiman el valor de $\rho_c^\bullet$.

Por lo que respecta a la temperatura crítica $T_c^\bullet$, tenemos que el modelo GWL.2 es el que más se apega a los datos de simulación, tanto al obtenido mediante Dinámica Molecular, como al conseguido por el método GEMC. Nuestro modelo es más satisfactorio que los modelos restantes, si tomamos como referencia de comparación al valor obtenido por Alder et al. para $T_c^\bullet$. Sin embargo, cuando el valor de referencia elegido es el dato reportado por Vega et al., el modelo propuesto resulta ser inferior a los demás modelos.

Finalmente, para el factor de compresibilidad crítico Z_c , observamos que el modelo LC es ligeramente superior a nuestro modelo cuando el dato de comparación es el valor obtenido mediante simulación de Dinámica Molecular. En este caso, las peores predicciones son las de los modelos LC y GWL.2, de los cuales el primero subestima, mientras que el segundo sobrestima el valor de Z_c . Por otra parte, cuando el valor de referencia para $Z_c^\bullet$ es el obtenido por el método GEMC, el modelo que proponemos resulta ser el más satisfactorio, seguido por los modelos LS y LC con desviaciones, si bien opuestas, equivalentes. Nuevamente el modelo GWL.2 presenta la peor predicción para el factor de compresibilidad crítico.

6.3. EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Generalmente, para realizar los cálculos de equilibrio líquido-vapor (ELV), a partir de una ecuación de estado, es necesario utilizar procedimientos iterativos (de prueba y error). Usualmente, la variable de iteración es la presión, cuando se conoce la temperatura, o bien la temperatura si la presión resulta conocida. Para satisfacer el criterio de igualdad de fugacidades en el equilibrio, se requiere que sea proporcionado, continuamente, un dato de presión (o temperatura). Así mismo, para cada presión (o temperatura) propuesta, se deben evaluar las densidades del líquido y del vapor, dado que éstas son requeridas para el cálculo de fugacidades (Barrufet y Eubank, 1989).

Regla de las Areas Equivalentes de Maxwell

Para una sustancia pura, la derivada total de la energía libre de Gibbs G , es expresada como

$$dG = - S dT + V dP \quad (78)$$

donde S es la entropía del sistema.

Un cambio de fase, tal como la vaporización o la condensación, ocurre a temperatura y presión constantes. Esto significa que en el equilibrio líquido-vapor, la energía libre de Gibbs por mol (o sea el potencial químico, μ) es la misma en ambas fases.

$$\mu_l = \mu_v \quad (79)$$

La ec.(79) es equivalente al criterio de igualdad de fugacidades en las fases líquida y vapor, ya que

$$d\mu = RT d\ln f \quad (80)$$

donde f es la fugacidad y R es la constante universal de los gases.

Por otra parte, la energía libre de Gibbs puede ser expresada en términos de la energía libre de Helmholtz A , como

$$G = A + PV \quad (81)$$

La diferenciación de la ec.(81), a presión y temperatura constantes, nos conduce a

$$\left(dG = dA + PdV \right)_{T,P} = 0 \quad (82)$$

Integrando entre las fases en equilibrio líquido y vapor, obtenemos

$$\int_{A_l}^{A_v} dA = - \int_{V_{v,sat}}^{V_{l,sat}} P dV = P_{sat} \left(V_{v,sat} - V_{l,sat} \right) \quad (83)$$

donde P_{sat} es la presión de saturación.

Recurriendo a la figura 8, se observa que tanto el área del rectángulo ACDE, como el área bajo el segmento AC de isoterma, representan el lado derecho de la ec.(83). La presión P en la parte intermedia de la ec. (83) es la obtenida directamente de la ecuación de estado. De lo anterior, se deduce de inmediato que las áreas a_1 y a_2 , mostradas en la fig.8, son iguales.

El razonamiento anterior es conocido comunmente como la regla de las áreas equivalentes de Maxwell, dado que establece que para una temperatura T menor a la temperatura crítica T_c , la presión de saturación P_{sat} , es aquella presión para la cual la línea horizontal ABC (fig.8) separa áreas iguales abajo y arriba de la isobara.

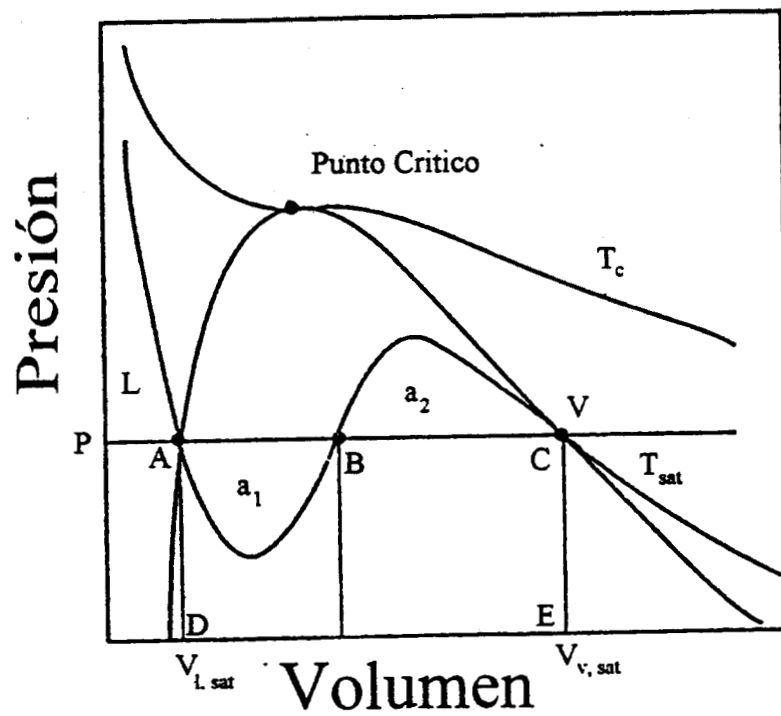


Fig. 8. Diagrama cualitativo del comportamiento presión-volumen de una sustancia pura, que muestra a la curva de coexistencia líquido-vapor, junto a la restricción de áreas equivalentes de Maxwell.

Una restricción importante que debe satisfacer cualquier ecuación de estado, es la condición de estabilidad mecánica

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (84)$$

Esta restricción indica que si un fluido es estable, su ecuación de estado volumétrica debe ser tal que el volumen del fluido disminuya al incrementarse su presión, siempre y cuando la temperatura permanezca constante.

La condición de estabilidad tiene implicaciones importantes en la interpretación del comportamiento de las fases de un fluido, a través de una ecuación de estado. Este criterio permite identificar la región inestable de una isoterma como la mostrada en la fig.8, y de esta forma establecer la existencia de una región de dos fases.

En este trabajo, los datos para la curva de coexistencia líquido-vapor se obtuvieron, a partir de la ecuación de estado propuesta, y mediante el uso de la regla de áreas equivalentes de Maxwell. Para obtener dichos datos, se utilizó el siguiente procedimiento iterativo:

1. Elegir una isoterma T^* menor que la isoterma crítica ($T_c^* = 1.32$).
2. Suponer un valor para la presión de saturación P_{sat}^* .
3. Sustituir P_{sat}^* en la ecuación de estado, y resolver para el volumen V^* .
4. Determinar los valores para el volumen del líquido V_l^* y el volumen del vapor V_v^* .

5. Calcular la integral

152486

$$I = \int_{V_1^*}^{V_v^*} \left(P^*(V^*) - P_{sat}^* \right) dV^*$$

6. Verificar que el valor de I esté dentro de cierta tolerancia (ϵ)

$$| I | \leq \epsilon = 1 \times 10^{-4}$$

7. Si no se cumple con el punto 6, regresar al punto 2. De lo contrario, se termina el proceso.

En la Tabla 4 aparecen los resultados obtenidos para el equilibrio líquido-vapor, después de aplicar el procedimiento descrito anteriormente.

T^*	$\beta\epsilon$	P^*	V_1^*	V_v^*	ρ_1^*	ρ_v^*
0.80	1.25	0.0022	2.647	343.03	0.7216	0.0056
0.85	1.176	0.0037	2.710	216.33	0.7046	0.0088
0.90	1.111	0.0057	2.769	142.87	0.6896	0.0134
0.95	1.053	0.0086	2.831	97.67	0.6747	0.0195
1.00	1.0	0.0124	2.900	68.53	0.6587	0.0279
1.05	0.952	0.0174	2.982	48.96	0.6404	0.0390
1.10	0.909	0.0238	3.093	35.38	0.6174	0.0540
1.15	0.869	0.0317	3.272	25.74	0.5837	0.0742

Tabla 4. Datos de coexistencia líquido-vapor de un fluido de pozo cuadrado, obtenidos en este trabajo.

Sería muy interesante poder comparar nuestros resultados contra los obtenidos por los modelos LC, LS y GWL.2. Desafortunadamente, para estos modelos no existen en la literatura datos reportados para el equilibrio líquido-vapor de fluidos de pozo cuadrado. Sin embargo, compararemos las predicciones del modelo propuesto contra los datos de simulación obtenidos por el método Gibbs Ensemble Monte Carlo (Vega et al., 1991), así como contra tres ecuaciones derivadas de la teoría de perturbaciones: la ecuación de cuarto orden en β para la energía libre de Helmholtz, propuesta por Alder y colaboradores (1972), y las ecuaciones GDR1 y GDR2 obtenidas por Gil-Villegas et al. (1994). La ecuación GDR1 no es más que la aproximación de campo promedio (Mean Field), es decir, la ecuación para la energía libre de Helmholtz truncada hasta primer orden en β . Por su parte, la ecuación GDR2 trata de mejorar las predicciones de la aproximación mean field, incorporando términos de mayor orden en β .

$$\text{GDR1:} \quad a_{sw}(\eta, T^*) = A / NkT = a_{HS}(\eta) + a_1(\eta, R) \beta \epsilon = a_{MF} \quad (85)$$

$$\text{GDR2:} \quad a_{sw}(\eta, T^*) = a_{MF} + a_2(\eta, R) (\beta \epsilon)^2 + a_R(\eta, T^*, R) \quad (86)$$

donde a_{HS} es la energía libre de Helmholtz por partícula para el sistema de referencia (esferas duras), mientras que el término a_R representa la suma de todas las contribuciones de orden superior a la energía libre de Helmholtz por partícula para un fluido de pozo cuadrado a_{sw} .

$$a_R(\eta, T^*, R) = \sum_{i=3}^{\infty} a_i(\eta, R) (\beta \epsilon)^i \quad (87)$$

Los resultados obtenidos para la curva de coexistencia líquido-vapor son mostrados en la figura 9.

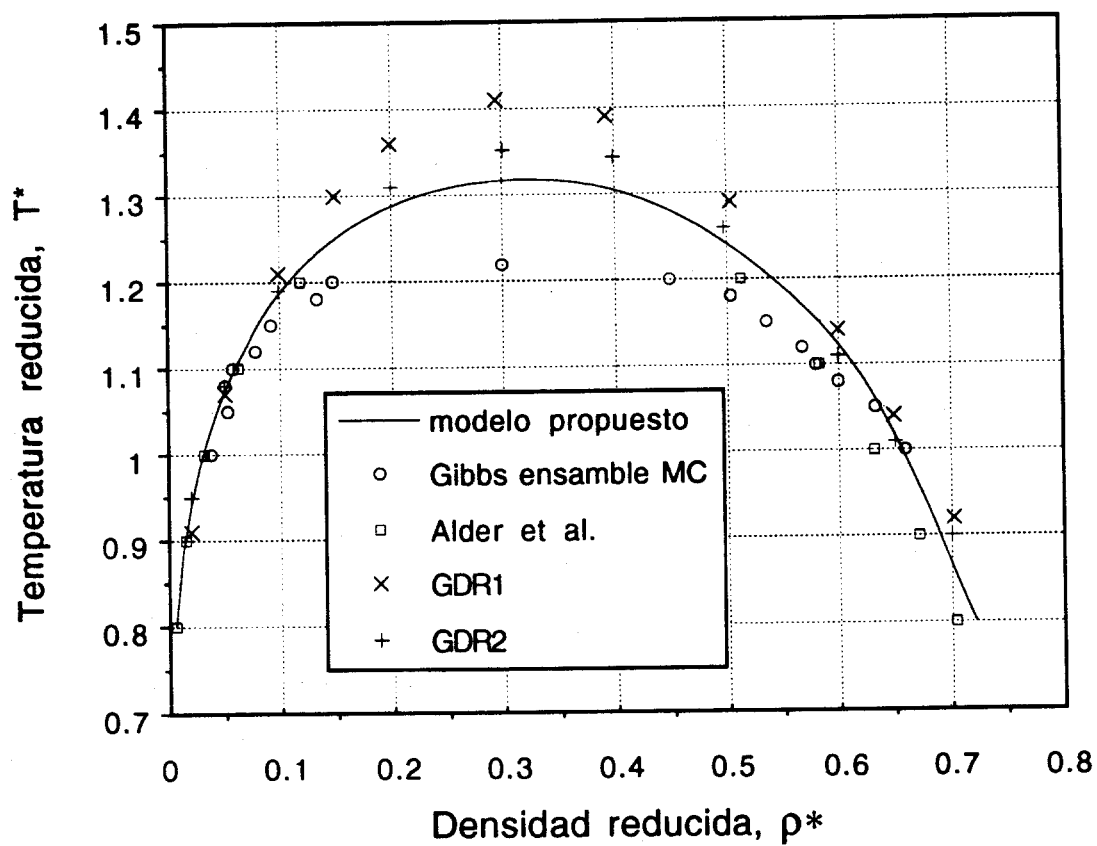


Fig. 9. Curva de coexistencia líquido vapor para un fluido de pozo cuadrado.

En la rama de vapor saturado de la curva de coexistencia, mostrada en la fig.9, se observa que aproximadamente hasta una densidad reducida de 0.1, los valores de densidad predichos tanto por el modelo propuesto como por las tres ecuaciones derivadas de la teoría de perturbaciones, coinciden muy bien con los datos de simulación obtenidos con el método GEMC. Sin embargo, cuando pasamos al intervalo de densidades comprendido entre 0.1 y 0.3, se aprecia una desviación creciente, a medida que nos acercamos a la vecindad del punto crítico, de las predicciones obtenidas por todos los modelos analizados, con respecto a los datos de simulación GEMC. En este intervalo, el modelo propuesto, la teoría de perturbaciones de cuarto orden y la ecuación GDR2, presentan resultados muy similares, no así la ecuación GDR1 que proporciona las predicciones menos satisfactorias para las densidades de vapor saturado.

Por lo que respecta a la rama de líquido saturado, se puede observar que, a diferencia de la rama de vapor saturado, las predicciones de los cuatro modelos analizados no son muy buenas, pues éstas se desvían apreciablemente de los datos de simulación obtenidos por Vega y colaboradores. En esta región, los resultados más satisfactorios son obtenidos, en primer lugar, por la teoría de perturbaciones de cuarto orden, después por el modelo propuesto y finalmente por las ecuaciones GDR1 y GDR2 que presentan predicciones muy similares entre sí.

6.4. COEFICIENTES VIRIALES

Cuando una ecuación de estado es expresada como una serie de potencias en la densidad, se habla de la forma virial de dicha ecuación de estado.

$$Z = 1 + B \rho + C \rho^2 + \dots \quad (88)$$

El uso de la ecuación virial truncada hasta su segundo coeficiente, B, está limitado a densidades menores que un cuarto de la densidad crítica o a presiones menores que 15 bar (Tsonopoulos y Heidman, 1990). Para presiones o densidades más elevadas, es necesario utilizar el tercer coeficiente virial (C), e incluso coeficientes de mayor orden.

Por su parte, la ecuación virial truncada hasta su tercer coeficiente, puede ser usada con confianza para densidades cercanas a la mitad de la densidad crítica. Sin embargo, aún con una serie infinita no se podría describir adecuadamente la región crítica.

Es importante señalar que para muchos fluidos se desconoce el tercer coeficiente virial, especialmente para fluidos polares, para los que es muy común truncar la ecuación virial hasta el segundo término.

Dada una ecuación de estado, los coeficientes viriales (segundo y tercero) pueden ser obtenidos mediante las siguientes expresiones

$$B = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T \quad (89)$$

$$C = \frac{1}{2} \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_T \quad (90)$$

pues la serie (88) corresponde a un desarrollo en serie de Taylor a partir del límite de gas ideal.

Al aplicar las relaciones (89) y (90) a la ecuación de estado derivada del modelo propuesto (ec.76), obtenemos

$$B = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \left(1 - 2.4058 \beta \epsilon - 1.2029 (\beta \epsilon)^2 \right) \quad (91)$$

y

$$C = \frac{4}{9} (\pi \sigma^3)^2 \left(0.625 - 1.3357 \beta \epsilon + 2.70325 (\beta \epsilon)^2 \right) \quad (92)$$

Es práctica común, el normalizar los coeficientes viriales como $B^* = B / b_0$ y $C^* = C / (b_0)^2$, donde $b_0 = (2/3)\pi\sigma^3$ representa el valor de B para el fluido de esferas rígidas. En la Tabla 5 se muestran las expresiones para los coeficientes viriales reducidos (B^* y C^*) de un fluido de pozo cuadrado de alcance $R = 1.5$, obtenidas por el modelo propuesto, los modelos LC (Lee y Chao), LS (Lee y Sandler) y GWL.2 (Guo, Wang y Lu.2), junto a las expresiones derivadas del cálculo exacto de B^* y C^* .

Ecuación de Estado	B^*	C^*
Lee y Chao	$1 - 2.375(\Omega_0 - 1)$	$0.625 - 1.056(\Omega_0 - 1) + 1.134(\Omega_0 - 1)^2 - 0.2368 \beta \epsilon \Omega_0$
Lee y Sandler	$1 - 3.0385(\Omega_0 - 1)$	$0.625 - 2.018(\Omega_0 - 1) + 1.0259(\Omega_0 - 1)^2 + 2.0518 \beta \epsilon \Omega_0$
Guo, Wang y Lu.2	$1 - 2.375(\Omega_0 - 1)$	$0.625 - 2.9192(\Omega_0 - 1) + 1.134(\Omega_0 - 1)^2 + 1.6035 \beta \epsilon \Omega_0$
Modelo Propuesto	$1 - 2.4058 \beta \epsilon - 1.2029 (\beta \epsilon)^2$	$0.625 - 1.3357 \beta \epsilon + 2.70325 (\beta \epsilon)^2$
Cálculo Exacto	$1 - 2.375(\Omega_0 - 1)$	$0.625 - 1.658(\Omega_0 - 1) + 3.371(\Omega_0 - 1)^2 - 1.465(\Omega_0 - 1)^3$
$\Omega_0 = \exp(\beta \epsilon)$		

Tabla 5. Expresiones para los coeficientes viriales reducidos del fluido de pozo cuadrado de alcance $R = 1.5$.

En la figura 10 se comparan nuestras predicciones para el segundo coeficiente virial, contra los resultados obtenidos por los modelos LC y GWL.2, tomando como base el cálculo exacto de B^* . Como se puede observar, los modelos LC y GWL.2 proporcionan valores idénticos a los del cálculo exacto. Por su parte, el modelo propuesto y el modelo LS presentan desviaciones negativas, con respecto al resultado exacto. Las predicciones de nuestro modelo son satisfactorias hasta aproximadamente $\beta\epsilon = 0.55$. Sin embargo, la desviación del modelo LS sí es significativa para toda $\beta\epsilon$, y es especialmente grande a bajas temperaturas.

Por otra parte, en la figura 11 se presentan los resultados obtenidos para el tercer coeficiente virial. Aquí encontramos que ninguno de los modelos analizados concuerda con el cálculo exacto realizado por Kihara (1943). Mientras el modelo LS sobrestima seriamente el valor del tercer coeficiente virial, el modelo LC subestima el valor de C en un intervalo de temperaturas amplio (aproximadamente de $1/T^* = 0.2$ hasta $1/T^* = 0.85$). Para temperaturas menores o iguales a $1/T^* = 0.65$, tanto el modelo GWL.2 como el modelo propuesto proporcionan valores para C que difieren muy poco de los obtenidos por el cálculo exacto. solución analítica. Sin embargo, para valores de $\beta\epsilon$ mayores que 0.65 el modelo propuesto es mejor que el modelo GWL.2. Finalmente, se ve claramente que los cuatro modelos analizados fallan a bajas temperaturas. Para que el modelo propuesto fuera confiable a bajas temperaturas, nuestra expresión para C debería ser al menos de tercer orden en $\beta\epsilon$.

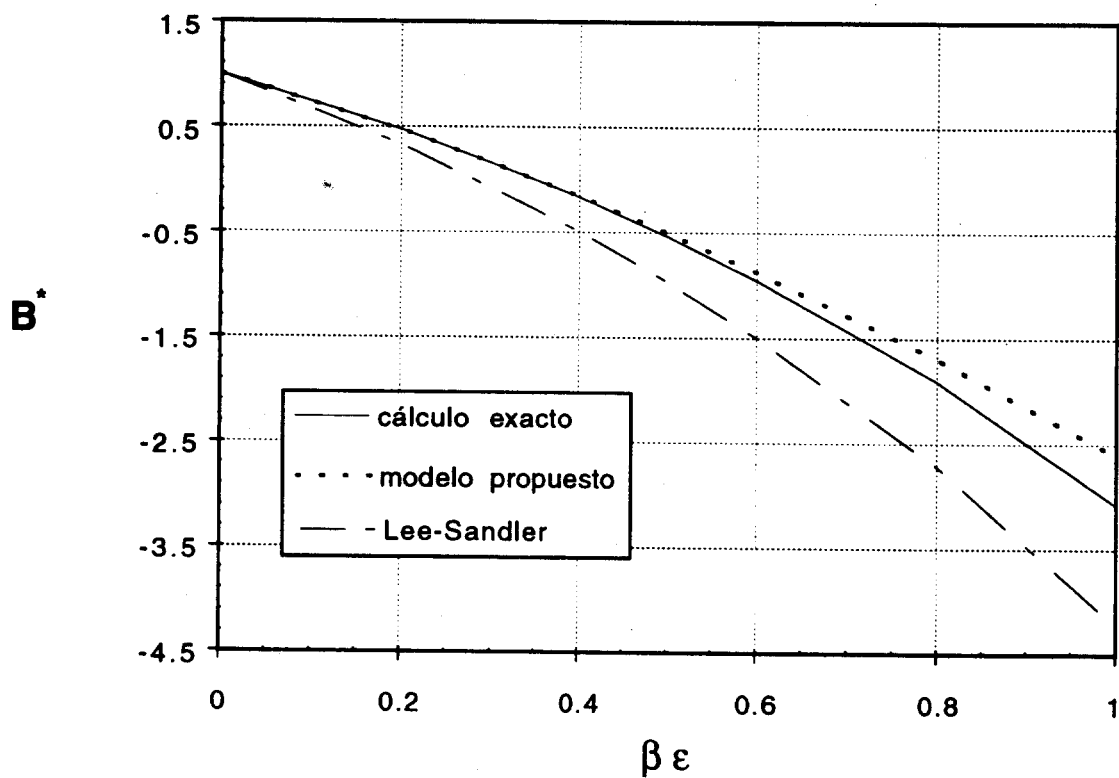


Fig. 10. Segundo coeficiente virial para un fluido de pozo cuadrado. Los modelos LC y GWL.2 coinciden con el cálculo exacto representado por la línea continua.

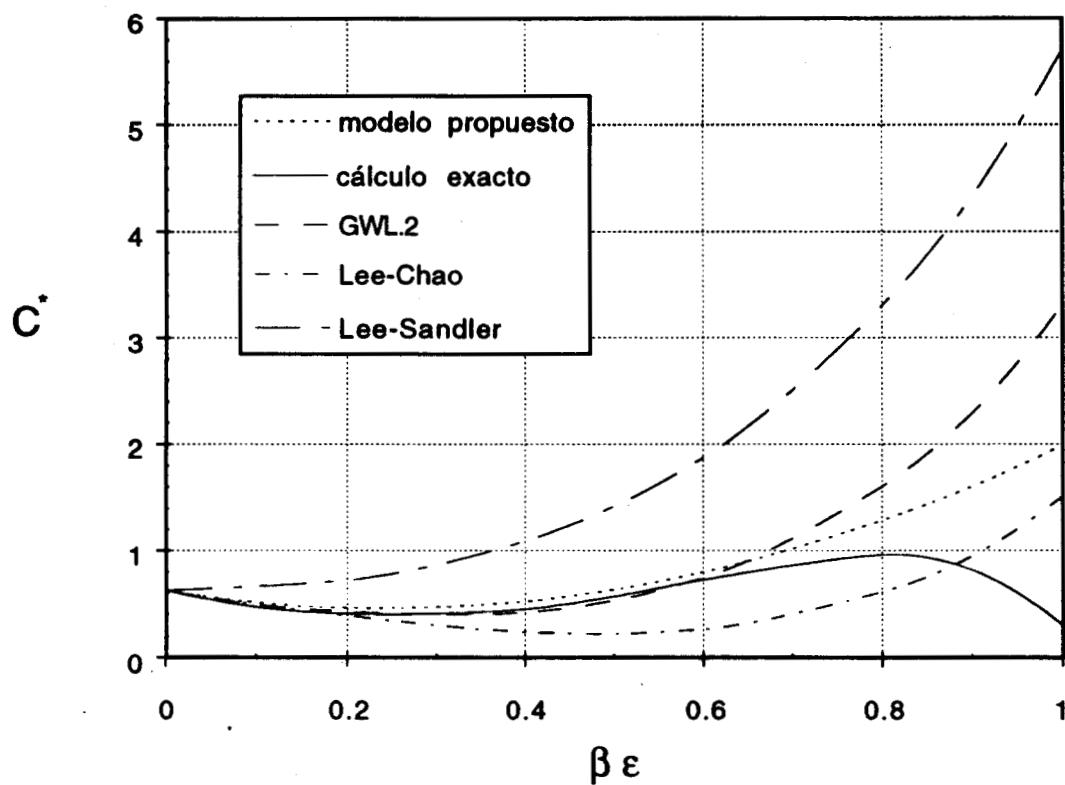


Fig. 11. Tercer coeficiente virial para un fluido de pozo cuadrado. La línea continúa representa el resultado del cálculo exacto de C^* que aparece en la Tabla 5.

CONCLUSIONES

Como se mencionó al inicio de esta tesis, nuestro propósito es obtener ecuaciones de estado derivadas de un enfoque molecular, que nos permitan predecir las propiedades termodinámicas de los fluidos a partir de información microscópica de los mismos. En este sentido, el modelo propuesto originalmente resultó ser insatisfactorio, pues tuvo que ser corregido mediante un ajuste. Sin embargo, el modelo corregido fue capaz de obtener mejores predicciones que las conseguidas por los modelos LC, LS y GWL.2, para el factor de compresibilidad, la ubicación del punto crítico, el equilibrio líquido-vapor y los coeficientes viriales (segundo y tercero) del fluido de pozo cuadrado. Esto muestra claramente que es posible obtener ecuaciones de estado, $Z = p / (\rho k T)$, más satisfactorias que las hasta ahora disponibles, si se cuenta con una buena representación del número de coordinación, $N_c(T, \rho)$, del fluido de pozo cuadrado.

El hecho de que el modelo propuesto inicialmente no haya sido del todo satisfactorio, no quiere decir que la función de distribución radial, $g(r_{12})$, expresada como un desarrollo perturbativo hasta primer orden en $\beta = 1/kT$, sea incapaz de generar un modelo que represente adecuadamente el número de coordinación del fluido de pozo cuadrado. En realidad, la necesidad de introducir un parámetro de ajuste en el modelo inicial para lograr una mejor predicción del número de coordinación, se debe fundamentalmente a la manera de calcular $g_2^{ref}(r_{12})$, pues se sabe que tanto la expresión $g_2^{ref}(r) = g_0^{ref}(r) + g_1^{ref}(r) \rho$ como la aproximación de Kirkwood, son satisfactorias sólo a bajas densidades.

No obstante que el modelo para el número de coordinación obtenido en este trabajo, tiene una forma más complicada que la de los modelos LC, LS y GWL.2, tiene la ventaja no sólo de proporcionar mejores resultados que éstos, sino que además por el hecho de contar con fundamentos teóricos más sólidos, es muy probable mejorar su capacidad predictiva, sin tener que recurrir exclusivamente a simples ajustes paramétricos.

NOMENCLATURA

LISTA DE SIMBOLOS

A	Energía libre de Helmholtz
B	Segundo coeficiente virial
$B^* = B/b_0$	Segundo coeficiente virial reducido
C	Tercer coeficiente virial
$C^* = C/(b_0)^2$	Tercer coeficiente virial reducido
E	Energía total del sistema
G	Energía libre de Gibbs
N	Número de moléculas del sistema
N_c	Número de coordinación
P	Presión del sistema
$P^* = \pi\sigma^3 P/6\epsilon$	Presión reducida
Q	Función de partición canónica
R	Parámetro relacionado con el alcance del pozo cuadrado
S	Entropía del Sistema
T	Temperatura absoluta
$T^* = kT/\epsilon$	Temperatura reducida
V	Volumen del sistema
$V^* = 1/\eta$	Volumen reducido
V_f	Volumen libre
$V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$	Volumen de empaquetamiento compacto
Z	Factor de compresibilidad
Z_M	Número de coordinación máximo
a, b	Parámetros de las ecuaciones de estado tipo van der Waals
$b_0 = 2\pi\sigma^3/3$	Segundo coeficiente virial para el fluido de esferas duras
c	Parámetro de Prigogine
$c(r)$	Función de correlación directa
f	Fugacidad
$f(r)$	Función de Mayer

$g(r)$	Función de distribución radial
h	Constante de Planck
$h(r)$	Función de correlación total
k	Constante de Boltzmann
m	Masa de la molécula
q_e, q_r, q_v	Contribuciones electrónica, rotacional y vibracional a la función de partición, respectivamente.
r	Posición ($\underline{r}$ = vector de posición)
s	Número de segmentos en una molécula lineal
$u(r)$	Potencial intermolecular

Letras griegas

α	Variable que aparece en las ecs. (40), (41) y (42)
$\beta = 1/kT$	
ϵ	Parámetro de energía del modelo de pozo cuadrado
Φ	Potencial promedio
$\eta = \pi\rho\sigma^3/6$	Fracción de empaquetamiento
κ_T	Compresibilidad isotérmica
Λ	Longitud de onda térmica de DeBroglie
μ	Potencial químico
$\rho = N/V$	Densidad global de partículas del sistema
$\rho(r)$	Densidad local de partículas
$\rho^* = \rho\sigma^3$	Densidad reducida
σ	Diámetro molecular
$\Omega_0 = \exp(\beta\epsilon)$	

Superíndices

*	Propiedades reducidas
ref	Sistema de referencia
p	Estado perturbado

Subíndices

l	Líquido
v	Vapor
c	Propiedades críticas
sat	Propiedades de saturación

BIBLIOGRAFIA

Alder, B. J., D. A. Young, and M. A. Mark (1972), "Studies in Molecular Dynamics. X. Corrections to the Augmented van der Waals Theory for Square-Well Fluid," J. Chem. Phys., 56, 3013.

Allen, M. P., and D.J. Tildesley (1987), "Computer Simulation of Liquids," Claredon Press, Oxford.

Andersen, H. C., D. Chandler, and J. D. Weeks (1972), J. Chem. Phys., 56, 3812.

Anderson, T. F., and J. M. Prausnitz (1980), "Computational Methods for High-Pressure Phase Equilibria and Others Fluid-Phase Properties Using a Partition Function. 1. Pure Fluids," Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 1.

Barker, J. A., and D. Henderson (1967), "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A Successful Theory of Liquids," J. Chem. Phys., 47, 4714.

Barker, J. A., and D. Henderson (1976), "What is Liquid ? Understanding the State of Matter," Reviews of Modern Physics, 48(4), 587.

Barrufet, M. A., and P. T. Eubank (1989), "Generalized Saturation Properties of Pure Fluids via Cubic Equations of State," Chem. Eng. Ed., 23(3), 168.

Beattie, J. A., and O. C. Bridgeman (1927), J. Am. Chem. Soc., 63, 1665.

Bennedict, M., G. B. Webb, and L. C. Rubin (1940), "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures. I: Methane, Ethane, Propane and n-Butane," J. Chem. Phys., 8, 334.

Beret, S., and J. M. Prausnitz (1975), "Perturbed-Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules," *AIChE J.*, 21, 1123.

Carnahan, N. F., and K. E. Starling (1972), "Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids," *AIChE J.*, 18, 1184.

Chao, K. C., and W. A. Leet (1983), "Local Composition Models and Derivations," *Fluid Phase Equilib.*, 11, 201.

Chen, S. H. (1972), *Structure of Liquids*. In *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*. H. Eyring, D. Henderson and W. Jost, eds. Vol. VIII A, Chapter 2, Academic Press, N.Y.

Cox, K. W., J. L. Bono, Y. C. Kwok, and K. E. Starling (1971), "Multiproperty Analysis: Modified BWR Equation from PVT and Enthalpy Data," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 245.

Donohue, M. D., and J. M. Prausnitz (1978), "Perturbed-Hard-Chain Theory for Fluid Mixtures: Thermodynamic Properties for Mixtures in Natural Gas and Petroleum Technology," *AIChE J.*, 24, 849.

Flory, P. J. (1970), "Thermodynamics of Polymer Solutions," *Disc. Faraday Soc.*, 49, 7.

Gil-Villegas A., F. del Río and Benavides A. L. (1994). Por publicarse.

Guo, M. X., W. C. Wang, and H. Z. Lu (1990 a), "Equations of State for Pure and Mixtures Fluids. I. Coordination Number Models," *Fluid Phase Equilib.*, 60, 37.

Guo, M. X., W. C. Wang, and H. Z. Lu (1990 b), "Equations of State for Pure and Mixtures Square-Well Fluids. II. Equations of State," *Fluid Phase Equilib.*, 60, 221.

Hill, T. L. (1960), "Introduction to Statistical Thermodynamics," Addison-Wesley, Mass.

Hu, Y., D. Ludecke, and J. M. Prausnitz (1978), "Molecular Thermodynamics of Fluid Mixtures Containing Molecules Differing in Size and Potencial Energy," Fluid Phase Equilib., 17, 217.

Kihara, T. (1943). Nippon Sugaku Butsurigakukaisi, 17, 11.

Kim, C. H., P. Vimalchand, M. D. Donohue, and S. I. Sandler (1986), "Local Composition Model for Chainlike Molecules: A New Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory," AIChE J., 32, 1726.

Kirkwood, J.G. (1935), J. Chem. Phys., 3, 300.

Lebowitz, J. L., and J. K. Percus (1966), Phys. Rev., 144, 251.

Lee, R. J., and K. C. Chao (1987), "Coordination Number and Thermodynamics of Square-Well Fluid Mixtures," Mol. Phys., 61, 1431.

Lee, K. H., M. Lombardo, and S. I. Sandler (1985), "The Generalized van der Waals Partition Function. II. Application to the Square-Well Fluids," Fluid Phase Equilib., 21, 177.

Lee, K. H., and S. I. Sandler (1987), "The Generalized van der Waals Partition Function. IV. Local Composition Models for Mixtures of Unequal Size Molecules," Fluid Phase Equilib., 34, 133.

Peng, D. Y., and D. B. Robinson (1976), "A New Two-Constant Equation of State," Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59.

Prigogine, I. (1957), "The Molecular Theory of Solutions," Interscience, New York.

Quiñones, S.E. (1983), Tesis de Licenciatura En Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal.

Redlich, O., and J. N. S. Kwong (1949), "On the Thermodynamics of Solutions. V," Chem. Rev., 44, 233.

Reed, T. M., and K. E. Gubbins (1973), "Applied Statistical Mechanics," McGraw-Hill, New York.

Sandler, S. I. (1985), "The Generalized van der Waals Partition Function. I: Basic Theory," Fluid Phase Equilib., 19, 233.

Soave, G. (1972), "Equilibrium Constant from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," Chem. Eng. Sci., 37, 1197.

Starling, K. E., and M.S. Han (1972), "Thermo Data Refined for LPG. 14: Mixtures," Hydrocarbon Proc., 51(5), 129.

Tsonopoulos, C., and J. L. Heidman (1990), "From the Virial to the Cubic Equation of State," Fluid Phase Equilib., 57, 261-276.

Vega, L. F., E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson, and I.A. McLure (1991), "Phase Equilibria and Critical Behavior of Square- Well Fluids of Variable Width by Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation," J. Chem. Phys., 96, 2296.

Vera , J. H., and J. M. Prausnitz (1972), "Generalized van der Waals Theory for Dense Fluids," Chem. Eng. J., 3, 1.

Waisman, E., and J. L. Lebowitz (1970), J. Chem. Phys., 52, 4307.

Waisman, E. (1973), Mol. Phys., 25, 45.

APENDICE

CALCULO DE I_3 , I_4 y CT

A. CALCULO DE I_3

Para calcular la expresión (50), utilizaremos dos consideraciones importantes :

1). La Aproximación o Principio de Superposición (Kirkwood, 1935)

$$g_3^{\text{ref}}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g_2^{\text{ref}}(r_{12}) g_2^{\text{ref}}(r_{13}) g_2^{\text{ref}}(r_{23}) \quad (\text{A1})$$

Según esta aproximación, la probabilidad de encontrar un triplete de partículas es igual a la probabilidad de encontrar los tres pares que lo forman separadamente. Su validez es exacta para bajas densidades y discutible para altas densidades. En términos más precisos, es válida en el límite cuando las tres partículas están muy separadas entre sí, como ocurre con un gas diluido o cuando una de las tres partículas está muy alejada de las otras dos.

En el supuesto de Kirkwood, se asevera que la correlación de un par de partículas permanece inalterada por la presencia de una tercera, aun cuando haya interacción pronunciada, como ocurre en el caso de fluidos a la densidad del líquido; y

2). El desarrollo en densidades, hasta primer orden, para la función radial de distribución

$$g_2^{\text{ref}}(r) = g_0^{\text{ref}}(r) + g_1^{\text{ref}}(r) \rho \quad (\text{A2})$$

Haciendo uso de estas consideraciones, tenemos que

$$\begin{aligned} I_3 = & \iiint dr_1 dr_2 dr_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[g_0^{\text{ref}}(r_{12}) g_0^{\text{ref}}(r_{13}) g_0^{\text{ref}}(r_{23}) \right. \\ & + g_0^{\text{ref}}(r_{12}) g_0^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho + g_0^{\text{ref}}(r_{12}) g_0^{\text{ref}}(r_{23}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) \rho \\ & + g_0^{\text{ref}}(r_{13}) g_0^{\text{ref}}(r_{23}) g_1^{\text{ref}}(r_{12}) \rho + g_0^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 \\ & + g_0^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 + g_0^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) \rho^2 \\ & \left. + g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^3 \right] \quad (\text{A3}) \end{aligned}$$

Por otro lado, se sabe que la función de Mayer viene dada como (Reed Gubbins, 1973)

$$f(r) = g_0(r) - 1 \quad (\text{A4})$$

donde g_0 es la función radial de distribución, evaluada en el límite de baja densidad; $g_0 = \exp \left[-\beta u(r) \right]$.

Introduciendo la ec. (A4) en la ec. (A3), se obtiene

$$\begin{aligned}
I_3 = & \iiint dr_1 dr_2 dr_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left\{ \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \right. \\
& * \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] + \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho \\
& + \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{13}) \rho \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{12}) \rho \\
& + \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 \\
& + \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) \rho^2 \\
& \left. + g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^3 \right\} \tag{A5}
\end{aligned}$$

Dadas las características propias de f^{ref} y ϕ^p (ver fig. A1), se puede constatar que

$$\phi^p(r_{ij}) f^{\text{ref}}(r_{ij}) = 0 \tag{A6}$$

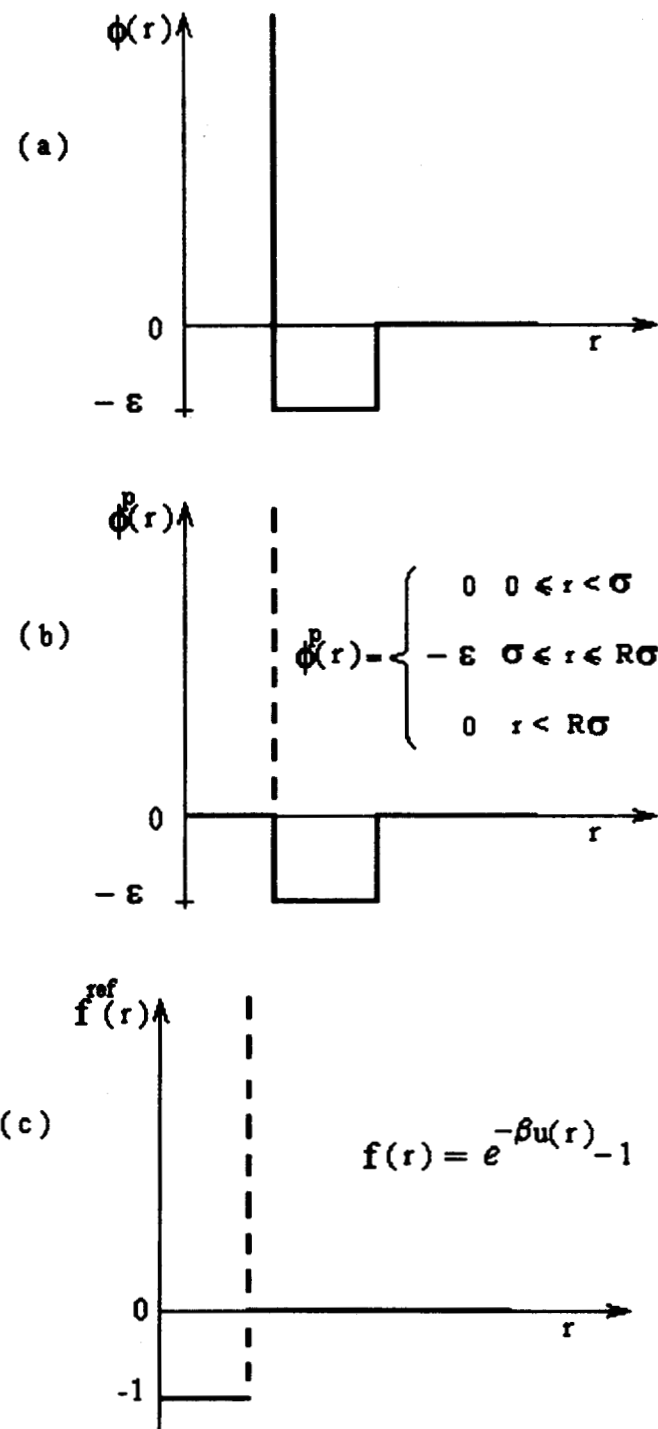


Fig. A1. a) Potencial modelo del fluido $\phi(r)$, b) Potencial de perturbación $\phi^p(r)$, y c) Función de Mayer para el sistema de referencia $f^{ref}(r)$.

Al tomar en cuenta las consideraciones anteriores, la ec.(A5) se reduce a

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \iiint dr_{-1} dr_{-2} dr_{-3} \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left\{ \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \right. \\
 & + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho + g_1^{\text{ref}}(r_{13}) \rho \\
 & + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{12}) \rho + g_1^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 \\
 & + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 \\
 & \left. + g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) \rho^2 + g_1^{\text{ref}}(r_{12}) g_1^{\text{ref}}(r_{13}) g_1^{\text{ref}}(r_{23}) \rho^2 \right\}
 \end{aligned}
 \tag{A7}$$

Por otra parte, a bajas densidades es posible utilizar la siguiente relación (Reed y Gubbins, 1973)

$$g_1^{\text{ref}}(r_{12}) = \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{13})^{\text{ref}} f(r_{32})^{\text{ref}} dr_{-3}
 \tag{A8}$$

Sustituyendo la ec.(A8) en la ec.(A7)

$$\begin{aligned}
I_3 = & \iiint dr_1 dr_2 dr_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left\{ \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \right. \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{24})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} dr_4 \rho \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} dr_4 \rho \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} dr_4 \rho \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} dr_4 \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] \\
& * \int f(r_{25})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} dr_5 \rho^2 + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \\
& * \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} dr_4 \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{25})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} dr_5 \rho^2 \\
& + \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} dr_4 \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \\
& * \int f(r_{15})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} dr_5 \rho^2 + \left[f(r_{12})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} dr_4 \\
& * \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \int f(r_{15})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} dr_5 \left[f(r_{23})^{\text{ref}} + 1 \right] \\
& * \int f(r_{26})^{\text{ref}} f(r_{63})^{\text{ref}} dr_6 \rho^3
\end{aligned} \tag{A9}$$

Utilizando nuevamente, las propiedades de ϕ y f , la ec. (A9) se reduce a

$$\begin{aligned}
I_3 = & \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left\{ \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \right. \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{24})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho^2 \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \int f(r_{25})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_5 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho^2 \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \int f(r_{25})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_5 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho^2 \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \int f(r_{15})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_5 \\
& + \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho^3 \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \int f(r_{15})^{\text{ref}} f(r_{53})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_5 \\
& \left. * \int f(r_{26})^{\text{ref}} f(r_{63})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_6 \right\} \tag{A10}
\end{aligned}$$

Truncando la ec. (A10), hasta el término de primer orden en ρ , obtenemos

$$\begin{aligned}
I_3 = & \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \\
& + \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \\
& + 2 \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4
\end{aligned}
\tag{A11}$$

Resolviendo cada una de las integrales de la ec. (A11), se encontró que

$$\begin{aligned}
& \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \\
& = \frac{4 V \epsilon^2 \eta^2}{\rho^2} (8 + 9 R^2 - 16 R^3 - 18 R^4 + 17 R^6)
\end{aligned}
\tag{A12}$$

$$\begin{aligned}
& \iiint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{42})^{\text{ref}} d\mathbf{r}_4 \\
& = \frac{2}{35} \frac{\eta^3 V \epsilon^2}{\rho^2} (1875 + 4068 R^2 - 7840 R^3 - 6363 R^4 + 4095 R^5 \\
& \quad + 9380 R^6 - 5508 R^7 + 293 R^9)
\end{aligned}
\tag{A13}$$

$$\begin{aligned}
& \iiint dr_{-1} dr_{-2} dr_{-3} \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{23}) \left[f(r_{13})^{\text{ref}} + 1 \right] \rho \int f(r_{14})^{\text{ref}} f(r_{43})^{\text{ref}} dr_{-4} \\
& = \frac{396}{5} \frac{V \eta^3 \epsilon^2}{\rho^2} (1 - 2 R^2 + 4 R^4) \quad (A14)
\end{aligned}$$

Sustituyendo de la ec. (A12) a la ec. (A14) en (A11), obtenemos

$$\begin{aligned}
I_3 = \frac{4}{35} \frac{V \eta^3 \epsilon^2}{\rho^2} & (2848 + 2997 R^2 - 8400 R^3 - 6300 R^4 + 4095 R^5 \\
& + 9975 R^6 - 5508 R^7 + 293 R^9) \quad (A15)
\end{aligned}$$

B. CALCULO DE I_4

Para el cálculo de la ec. (51), utilizaremos también la aproximación de superposición para g_4 . En consecuencia,

$$\begin{aligned}
I_4 = \iiint dr_{-1} dr_{-2} dr_{-3} dr_{-4} & \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) g_2^{\text{ref}}(r_{12}) g_2^{\text{ref}}(r_{34}) \\
& * \left[g_2^{\text{ref}}(r_{13}) g_2^{\text{ref}}(r_{14}) g_2^{\text{ref}}(r_{23}) g_2^{\text{ref}}(r_{24}) - 1 \right]
\end{aligned}$$

Integrando sobre r_{-1}

$$I_4 = V \iiint dr_{-2} dr_{-3} dr_{-4} \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) g_2^{ref}(r_{12}) g_2^{ref}(r_{34}) \\ * \left[g_2^{ref}(r_{13}) g_2^{ref}(r_{14}) g_2^{ref}(r_{23}) g_2^{ref}(r_{24}) - 1 \right]$$

Por otra parte, dado que en el límite de baja densidad $g(r) = 1 + f(r)$, entonces

$$I_4 = V \iiint dr_{-2} dr_{-3} dr_{-4} \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) \left[f^{ref}(r_{12}) + 1 \right] \left[f^{ref}(r_{34}) + 1 \right] \\ * \left[f^{ref}(r_{13}) + f^{ref}(r_{14}) + f^{ref}(r_{23}) + f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) \right. \\ + f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{23}) \\ + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{23}) + f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) \\ * f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{23}) + f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{23}) \\ * f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) \\ * \left. f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) \right] \quad (A16)$$

Nuevamente, haciendo uso de las propiedades de $\phi(r)$ y de $f(r)$

$$\phi^p(r_{ij}) f^{ref}(r_{ij}) = 0$$

la ec. (A16) se reduce a

$$\begin{aligned}
I_4 = V \iiint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) & \left[f^{ref}(r_{13}) + f^{ref}(r_{14}) + f^{ref}(r_{23}) \right. \\
& + f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{23}) \\
& + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{23}) + f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{24}) \\
& + f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{23}) \\
& + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) \\
& + f^{ref}(r_{14}) f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) + f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) \\
& \left. \cdot f^{ref}(r_{23}) f^{ref}(r_{24}) \right] \quad (A17)
\end{aligned}$$

Como podemos ver, la ec. (A17) involucra cuatro integrales con productos de f de primer orden, seis de segundo orden, cuatro de tercer orden y una de cuarto orden. Sin embargo, para nuestro estudio sólo consideraremos hasta los términos de segundo orden en f .

Comencemos con las integrales de primer orden en f

$$\iiint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) f^{ref}(r_{13}) = - \left[\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]^3 \left[(R^3 - 1) \epsilon \right]^2 \quad (A18)$$

De manera análoga, para las otras integrales, tenemos

$$\begin{aligned}
\iiint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) f^{ref}(r_{14}) &= - \left[\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]^3 \left[(R^3-1) \epsilon \right]^2 \\
\iiint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) f^{ref}(r_{23}) &= - \left[\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]^3 \left[(R^3-1) \epsilon \right]^2 \\
\iiint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) f^{ref}(r_{24}) &= - \left[\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]^3 \left[(R^3-1) \epsilon \right]^2
\end{aligned}
\tag{A19}$$

Para las integrales que incluyen f de segundo orden, tenemos

$$\begin{aligned}
&\iiint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{14}) \\
&= \frac{1}{32} \left[\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right]^3 \epsilon^2 (R^3-1) (R^6 - 18R^4 + 32R^3 - 15)
\end{aligned}
\tag{A20}$$

Por otra parte, tenemos que

$$\begin{aligned}
&\iint dr_2 dr_3 dr_4 \phi^p(r_{12}) \phi^p(r_{34}) f^{ref}(r_{13}) f^{ref}(r_{24}) \\
&= \frac{4}{105} \left[\frac{1}{6} \pi \sigma^3 \right]^3 \epsilon^2 (4996 - 1620R^2 - 20580R^3 + 20412R^4 \\
&\quad - 2268R^5 - 1260R^6 + 324R^7 - 4R^9)
\end{aligned}
\tag{A21}$$

Ahora bien, sustituyendo de la ec.(A18) a la (A21) en la ec.(A17), obtenemos, considerando hasta términos de segundo orden en f

$$I_4 = \frac{32}{105} \frac{V \eta^3 \epsilon^2}{\rho^3} (209R^9 - 3699R^7 - 525R^6 - 567R^5 + 8883R^4 - 1575R^3 - 405R^2 - 2321) \quad (A22)$$

C. CALCULO DE CT

Para el cálculo de la ec.(52), es conveniente determinar separadamente algunos de sus términos. Comenzaremos con la expresión para la compresibilidad isotérmica.

La definición de la compresibilidad isotérmica viene dada como

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (A23)$$

Por otra parte, dado que $\rho = N / V$, entonces

$$\kappa_T^{ref} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T^{ref} \quad (A24)$$

De la teoría de Percus-Yevick (Reed y Gubbins, 1973), se sabe que

$$P^{ref} = P^{HS} = \frac{6 k T}{\pi} \left[\frac{\xi_0}{1 - \xi_3} + 3 \frac{\xi_1 \xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + 3 \frac{\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^3} \right] \quad (A25)$$

donde

$$\xi_i = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^i \quad i = 0, \dots, 3$$

Derivando la ec. (A25) con respecto a ρ , obtenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T^{\text{ref}} = k T \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

o bien,

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T^{\text{ref}} = \frac{1}{k T} \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2} \quad (\text{A26})$$

donde

$$\eta \equiv \xi_3 = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^3$$

Por otra parte, tenemos que

$$\int \phi^p(r) g_2^{\text{ref}}(r) d\underline{r} = -4 \pi \varepsilon \int_{\sigma}^{R\sigma} r^2 \left(g_0^{\text{ref}}(r) + g_1^{\text{ref}}(r) \rho + \dots \right) dr$$

Considerando sólo el término de baja densidad,

$$\int \phi^p(r) g_2^{\text{ref}}(r) d\underline{r} = -4 \pi \varepsilon \int_{\sigma}^{R\sigma} r^2 \exp \left(-\beta \phi^{\text{ref}}(r) \right) dr$$

$$\int \phi^p(r) g_2^{\text{ref}}(r) d\underline{r} = -\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \varepsilon (R^3 - 1)$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \int \phi^p(r) g_2^{ref}(r) dr \right] = - \frac{8}{3} \pi \rho \sigma^3 \epsilon (R^3-1) \quad (A27)$$

Otra cantidad que aparece en el término CT es el siguiente

$$\begin{aligned} & \iint \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 g_2^{ref}(r_{12}) \right) \right] \phi^p(r_{12}) dr_1 dr_2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 V \int dr_2 \phi^p(r_{12}) \left(g_0^{ref}(r) + g_1^{ref}(r) \rho + \dots \right) \right] \end{aligned}$$

Tomando en cuenta únicamente el término de baja densidad, obtenemos

$$\iint \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 g_2^{ref}(r_{12}) \right) \right] \phi^p(r_{12}) dr_1 dr_2 = - \frac{8}{3} \pi V \epsilon \rho \sigma^3 (R^3-1) \quad (A28)$$

Sustituyendo las ecs. (A26), (A27) y (A28), en la ec. (37), se obtiene

$$CT = 256 \frac{V \epsilon^2}{k T} (R^3-1)^2 \eta^2 \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} \quad (A29)$$