

✓ ECUACION DE ESTADO PARA UN FLUIDO
DE POZOS CUADRADOS A CORTO ALCANCE
TESIS QUE PRESENTA
✓ LEONEL LIRA CORTES
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRIA
DICIEMBRE DE 1985. ✓

ASESOR: FERNANDO DEL RIO HAZA

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

A mis padres -Leonel y Ma. Elena-
A mis hermanos -Ma. del Sagrario y Jos
Raymundo-que con su apoyo, cariño y
estimulo me motivaron para la
conclusion de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al Dr. Fernando del Río por la dirección de este trabajo.

En especial agradezco al Dr. Marco Antonio Patron Castro por su interés y sugerencias acerca de este trabajo y en especial por el apoyo y amistad que me ha brindado.

Igualmente agradezco a mis compañeros por el interés y apoyo que me brindaron a lo largo de la realización de este trabajo.

Finalmente agradezco a todos los miembros del Laboratorio de Termodinámica por sus comentarios.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. DESARROLLO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS	5
II.1 DESARROLLO A CORTO ALCANCE PARA LA ENERGIA	5
II.2 DESARROLLO A CORTO ALCANCE PARA LA PRESION	10
II.3 FORMA EXPLICITA DE LOS TERMINOS DE SEGUNDO Y TERCER ORDEN	11
III. DESARROLLO A CORTO ALCANCE E INVERSO DE LA TEMPERATURA	14
IV. DESARROLLO A CORTO ALCANCE Y BAJAS DENSIDADES	18
V. RESULTADOS	22
VI. CONCLUSIONES	27
APENDICES	29
REFERENCIAS	45
FIGURAS	47

I.-INTRODUCCION.

Un punto de partida conveniente en la discusión de las propiedades de los fluidos es la relación que existe entre la presión P , la densidad ρ y la temperatura T en sus distintas fases, información que se encuentra resumida en la ecuación de estado $f(P, \rho, T)=0$. En física estadística se quiere entender por qué las fases fluidas son estables en ciertos intervalos de densidad y temperatura y relacionar la estabilidad, estructura y propiedades termodinámicas de los fluidos con la naturaleza de la interacción de las partículas que constituyen al sistema. Debido a que no se tiene conocimiento de las fuerzas intermoleculares reales para la mayoría de las sustancias, y dada la necesidad de conocer las propiedades de los fluidos, es necesario proponer modelos los cuales están basados en las ideas pioneras de Van der Waals, uno de estos modelos es el potencial de pozos cuadrados.

Un fluido de pozos cuadrados es aquel cuyas partículas interactúan con el potencial

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma; \\ -\epsilon, & \sigma < r < R; \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (1)$$

Este es uno de los sistemas más sencillos que incorporan ambas fuerzas atractivas y repulsivas, si se toman coordenadas reducidas por σ , y se define $x=r/\sigma$ y $\lambda=R/\sigma$, donde λ es el alcance del potencial, σ el diámetro de la concha rígida y ϵ es la profundidad del potencial, se

tiene

$$u(x) = \begin{cases} \infty, & x < 1; \\ -\epsilon, & 1 \leq x < \lambda; \\ 0, & x > \lambda. \end{cases}$$

Una representación del potencial se muestra en la figura 1.

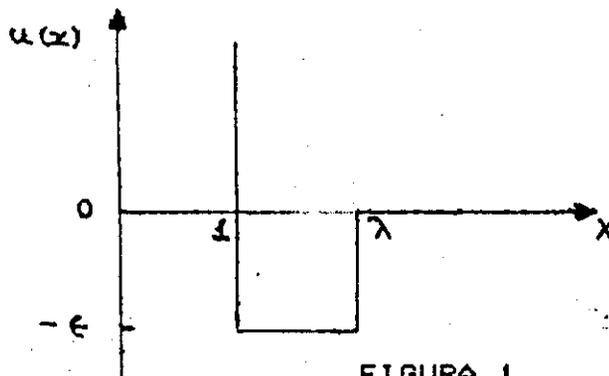


FIGURA 1

Este sistema se ha utilizado como modelo en diversas teorías y para obtener una visión mas amplia acerca del comportamiento de los fluidos reales. La mayoría de los estudios acerca del fluido de pozos cuadrados se han realizado para el valor particular del alcance de $\lambda = 1.5$, porque las propiedades termodinámicas de este sistema son aproximadas a las de los fluidos reales. La importancia de investigar el sistema de pozos cuadrados para distintos valores del alcance ha sido reconocida recientemente. Así, es interesante investigar la dependencia de las propiedades termodinámicas en función del alcance λ , es decir, la ecuación de estado. En esta dirección se han realizado algunos trabajos entre los que destacan: La teoría de perturbaciones para fluidos de de Longgi y del Rfo [1], quienes utilizan al fluido de pozos cuadrados como sistema de referencia y el alcance aparece como una variable en

dicho sistema, Collings y McLaughlin [2] utilizan tal fluido para calcular coeficientes de transporte, Fernández y del Rio [3], utilizan dicho fluido para desarrollar una teoría de sistemas correspondientes de tres parámetros para fluidos reales. Henderson y cols. [4], han publicado resultados extensos utilizando el método Monte Carlo para valores del alcance entre 1.125 y 2.0. Las simulaciones de computadora, así como la necesidad de poseer una ecuación de estado han motivado obtener predicciones teóricas de las propiedades de dicho sistema.

Por lo tanto se necesitan mejores predicciones de ρ^* , T^* y P^* como función de λ , donde $\rho^* = \rho \sigma^3$, $T^* = KT/\epsilon$ y $P^* = P \sigma^3 / \epsilon$, especialmente en la región de corto alcance $\lambda^{-1} \approx 0$, en donde las simulaciones por computadora muestran grandes fluctuaciones. Por ejemplo Henderson y cols. [4] reportarán resultados hasta segundo orden de la teoría de perturbaciones para la energía interna y libre, calculados por el método de Monte Carlo a altas temperaturas, para el sistema de pozos cuadrados para alcances desde 1.125 hasta 2.0. Dichos resultados son más precisos para λ grandes y tienden al límite de van der Waals $\lambda \rightarrow \infty$, donde el factor de compresibilidad en el punto crítico $z_c = P_c^* / \rho_c^* T_c^* \rightarrow 0.36$ [5]. Para $\lambda = 1.5$, la teoría de perturbaciones hasta segundo orden predice $z_c = 0.36$ y en los cálculos de Dinámica Molecular de Alder [6] se obtiene $z_c = 0.30$. Se puede esperar que la predicción a segundo orden en la teoría de perturbaciones de z_c para

alcances menores que 1.5, tengan al menos la misma incertidumbre.

Con este motivo en mente en el capítulo II se presenta un desarrollo de las propiedades del sistema de pozos cuadrados en términos de $(\lambda-1)$, el parámetro $(\lambda-1)$ se supone pequeño, cuando se realiza a primer orden presenta pobre convergencia a bajas temperaturas y altas densidades. Con objeto de cubrir la región de interés y localizar al punto crítico el desarrollo se realiza hasta tercer orden. Hasta este orden el desarrollo puede ser expresado casi completamente en forma analítica, excepto por un par de cuadraturas simples, debido al uso de la aproximación de superposición de Kirkwood.

El análisis del desarrollo muestra que la energía libre de Helmholtz puede ser expresada como una doble serie de potencias en $(\lambda-1)$ y $(\exp(\beta\epsilon)-1)$, esto se realiza en el capítulo III, donde también se presenta la conexión con la teoría de perturbaciones conocida.

Finalmente en el capítulo IV se presenta una manera de calcular las propiedades a bajas densidades, mediante un desarrollo de la función radial de distribución del sistema de esferas duras.

En el capítulo V se presentan los resultados hasta tercer orden y se comparan con los resultados del método de Monte Carlo de Henderson y cols. [4] y se intenta determinar la región de validez de los desarrollos.

II.-DESARROLLO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

En este capítulo se presentan los desarrollos para la energía libre y la presión de un fluido de pozos cuadrados en términos del alcance, el parámetro $(\lambda-1)$ se supone pequeño para asegurar la convergencia del desarrollo y se calculan los términos hasta tercer orden de dichos desarrollos en forma explícita.

II.1.-DESARROLLO A CORTO ALCANCE PARA LA ENERGIA LIBRE.

Para estudiar el comportamiento del fluido de pozos cuadrados a corto alcance $\lambda \approx 1$, se desarrolla la energía libre de Helmholtz A , en serie de Taylor alrededor de $\lambda=1$. Si se considera un fluido uniforme e isotrópico formado por N moléculas en un volumen V que interactúan con un potencial esféricamente simétrico y aditivo por pares $u(r)$, la energía potencial del sistema es

$$U(N) = U(\vec{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}),$$

donde $(N) = (\vec{r}^N)$ representan las coordenadas de posición de las N partículas y r_{ij} es la distancia relativa entre las partículas i y j .

La función de partición en el ensamble canónico es

$$Z_N = (1/N! h^{3N}) \int \exp(-\beta H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\vec{r}^N d\vec{p}^N,$$

donde h es la constante de Planck, $\beta = 1/KT$ donde K es la constante de Boltzman y T la temperatura. H es el hamiltoniano del sistema, el cual se puede separar en una parte cinética, que depende de los momentos de las

partículas \vec{p} y una parte potencial, la cual depende de las posiciones de las partículas \vec{r} .

Si se integra sobre los momentos se encuentra

$$Z_N = (1/N! \Lambda^{3N}) \int \exp(-\beta U(N)) d\vec{r}^N,$$

donde $\Lambda = (2\pi h/mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica de Broglie y la función de partición configuracional Q , normalizada es

$$Q_N = V^{-N} \int d\vec{r}^N \exp(-\beta U(N)) = V^{-N} \int d(N) \exp(-\beta U(N)).$$

La relación fundamental entre la mecánica estadística y la termodinámica en el ensamble canónico es la energía libre de Helmholtz

$$\beta A = -\ln Z_N,$$

de donde

$$\beta (A - A_{id}) = -\ln Q_N,$$

donde A_{id} es la energía libre del gas ideal.

Para desarrollar la energía libre, la energía potencial para el sistema de pozos cuadrados se puede escribir como el producto de las interacciones por pares, el factor de Boltzman $\vartheta(x) = \exp(-\beta u(x))$ con $x=r/\sigma$, es

$$\vartheta(x, \lambda) = \begin{cases} 0, & x < 1; \\ \exp(\beta \epsilon), & 1 < x < \lambda; \\ 1, & x > \lambda. \end{cases}$$

La representación del factor de Boltzman se muestra en la figura 2.

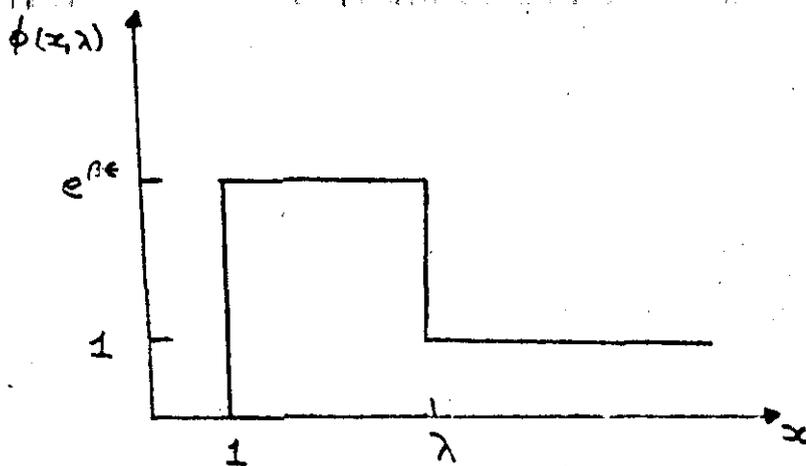


FIGURA 2

Este factor se puede escribir en términos de funciones de Heaviside $H(x-x_0)$ para el potencial de pozos cuadrados como

$$\phi(x, \lambda) = \exp(\beta\epsilon)H(x-1) - \exp(\beta\epsilon)H(x-\lambda) + H(x-\lambda),$$

si se define $t = \exp(\beta\epsilon) - 1$, se tiene

$$\phi(x, \lambda) = (1+t)H(x-1) - tH(x-\lambda), \quad (2)$$

en particular para $\lambda=1$, $\phi(x, 1) = H(x-1) = \phi_{E0}$, es el factor de Boltzman del sistema de esferas duras.

La energía libre es entonces

$$\beta(A-A_{id}) = -\ln Q_N, \quad (3)$$

y Q_N es la integral configuracional normalizada:

$$Q_N = \int d(N) \prod_{i,j} \phi(x_{ij}, \lambda), \quad (4)$$

tal que para el gas ideal $Q = 1$. Si se escribe la energía libre por partícula $a = \beta A/N$, si se desarrolla la ecuación (3) alrededor de $\lambda \approx 1=0$, se tiene

$$a - a_{id} = \sum_{m=1}^{\infty} f^{(m)} (\lambda-1)^m, \quad (5)$$

donde los coeficientes del desarrollo son

$$Nf^{(m)} = -1/m! [\partial^m \ln Q / \partial \lambda^m]_{\lambda=1}. \quad (6)$$

De la ecuación (4), el término a orden cero en la ecuación (5), es simplemente la energía libre de esferas

duras $f^0 = a_{e0} - a_{i0}$. Así,

$$a = a_{e0} + \sum_{m=1}^{\infty} f^{(m)} (\lambda - 1)^m \quad (7)$$

El término a primer orden en la ecuación (7) proviene de la ecuación (6):

$$f^{(1)} = -1/N [\partial \ln Q / \partial \lambda] |_{V,T,\lambda=1}$$

y si se usa la ecuación (4), se tiene

$$1/N (\partial \ln Q / \partial \lambda) = 12\eta \int dx x^2 \theta^{-1}(x, \lambda) \partial \theta(x, \lambda) / \partial \lambda g_N(x, \lambda), \quad (8)$$

donde $g_N(x, \lambda) = (N-1)/(NV^{N-2} Q_N) \int d(N-2) \prod_{i=1}^N \theta(x_{ij}, \lambda)$ es la función radial de distribución de pozos cuadrados y $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6$ es la fracción de empaquetamiento. Puesto que la derivada de $\theta(x, \lambda)$ con respecto a λ , es de la ecuación (2):

$$\partial \theta / \partial \lambda = t \delta(x - \lambda), \quad (9)$$

donde $\delta(x - \lambda)$ es la función delta de Dirac, la ecuación (8) se puede integrar, para dar

$$1/N \partial \ln Q / \partial \lambda = 12\eta t Y(x = \lambda, \lambda) \lambda^2, \quad (10)$$

con $Y(x) = g(x) / \theta(x)$. Por lo tanto el término a primer orden es:

$$f^{(1)} = -12\eta t Y^0(\eta), \quad (11)$$

donde $Y^0(\eta) = Y_{pc}(x=1, \lambda=1) = Y_{e0}(x=1) = g_{e0}(x=1)$, es la función radial de distribución de esferas duras en contacto. Además, se puede usar la ecuación (10), para escribir el término general $f^{(m)}$ (ecuación (6)), como función de $Y(x, \lambda)$. Así, se obtiene

$$f^{(m)} = -12\eta t / m! [\partial^{m-1} (Y(x = \lambda, \lambda) \lambda^2) / \partial \lambda^{m-1}] |_{\lambda=1} \quad (12)$$

Puesto que las propiedades termodinámicas para un sistema de esferas duras son bien conocidas y están representadas por expresiones cerradas de forma precisa

Carnahan-Starling [7], el primer orden del desarrollo a corto alcance tiene una forma analítica simple. Sin embargo, esta aproximación a primer orden tiene serios defectos; la fuerza atractiva está sobreestimada por $f^{(1)}$ a altas densidades a causa de que $Y^0(\eta)$ crece con η , más rápido que $a_{ED}(\eta)$, y así esta aproximación no da una fase líquida estable. Además puesto que el segundo coeficiente virial del sistema de pozos cuadrados $2/3 \pi \sigma^3 [\exp(\beta \epsilon)(1-\lambda^3) + \lambda^3]$, es de orden $(\lambda-1)^3$ y la ecuación (11) contribuye solo a primer orden, las propiedades del gas diluido no se obtienen exactamente. Ambos defectos se pueden corregir por una aproximación a órdenes superiores.

Los términos de orden superior $f^{(m)}$ para $m > 2$, se expresan en términos de derivadas de $Y(x, \lambda)$. Si se denota $Y_\lambda = \partial Y / \partial \lambda$, $Y_x = \partial Y / \partial x$, $Y_\eta = \partial Y / \partial \eta$ y similarmente para las derivadas de orden superior $Y_{xx} = \partial^2 Y / \partial x^2, \dots$, la ecuación (12) da:

$$f^{(2)} = -12\eta t Y^0 - 6\eta t (Y_x^0 + Y_\lambda^0), \quad (13)$$

$$f^{(3)} = -4\eta t Y^0 - 8\eta t (Y_x^0 + Y_\lambda^0) - 2\eta t (Y_{xx}^0 + 2Y_{x\lambda}^0 + Y_{\lambda\lambda}^0), \quad (14)$$

donde el superíndice "0", significa el valor de la función en $x = \lambda = 1$, las derivadas Y_x, Y_λ , etc., aparecen debido a que en la función $Y(x, \lambda)$ debe tomarse en cuenta que depende de $x = \lambda$ y λ , por lo tanto

$$\partial Y(x, \lambda) / \partial \lambda = \partial Y(x, \lambda) / \partial x + \partial Y(x, \lambda) / \partial \lambda.$$

El primer término del lado derecho de las ecuaciones (13) y (14), junto con el término a primer orden dado por la ecuación (11), conducen al segundo coeficiente virial exacto del fluido de pozos cuadrados.

En la siguiente sección se realiza un desarrollo equivalente para la presión y se presenta la conexión entre ambos desarrollos.

II.2.-DESARROLLO A CORTO ALCANCE PARA LA PRESION.

Antes de calcular explícitamente las derivadas en las ecuaciones (13) y (14), se calcula el desarrollo a corto alcance para la presión. Este se puede obtener por dos caminos diferentes pero equivalentes: por diferenciación de la energía libre, ecuación (6), o desarrollando la expresión del teorema virial de Clausius,

$$\beta P/p = 1 - (2\pi\beta/3)\rho \int g(r)r^3 \partial u/\partial r dr .$$

Si se aplica al sistema de pozos cuadrados el último desarrollo, se tiene

$$z = \beta P/p = 1 + 4n(1+t)Y(x=1) - 4nt\lambda^3 Y(x=\lambda) , \quad (15)$$

donde z es el factor de compresibilidad y su desarrollo alrededor de $\lambda \approx 1$, es:

$$z = z_{\lambda=1} + \sum_{m=1}^{\infty} z^{(m)} (\lambda-1)^m , \quad (16)$$

donde los coeficientes del desarrollo son

$$z^{(m)} = 1/m! (\partial^m z / \partial \lambda^m) |_{\lambda=1} . \quad (17)$$

De las ecuaciones (15) y (17) se encuentra para los dos primeros términos

$$z^{(1)} = 4nY_{\lambda}^0 - 4nt(3Y^0 + Y_{\lambda}^0) , \quad (18)$$

y

$$z^{(2)} = 2nY_{\lambda\lambda}^0 - 12nt(Y^0 + Y_{\lambda}^0 + Y_{\lambda}^0) - 2nt(Y_{\lambda\lambda}^0 + 2Y_{\lambda}^0) . \quad (19)$$

Por otra parte, si se comparan los desarrollos para la

energía libre y la presión, ecuaciones (5) y (16), se encuentra

$$z^{(m)} = \eta \partial f^{(m)} / \partial \eta .$$

La equivalencia de ambos desarrollos para todos los órdenes implica una serie de identidades, para $m=1$ se obtiene:

$$[\lambda^3(Y_x + Y_\lambda) - 3\eta\lambda^2 Y_\eta] |_{x=\lambda} = (1+1/t)Y_\lambda(x=1) , \quad (20)$$

esta ecuación es explícitamente verificada en el apéndice C. La ecuación (20) evaluada en $x = \lambda = 1$, da

$$Y_{\lambda\lambda}^0/t = Y_x^0 - 3\eta Y_\eta^0 \quad (21)$$

y diferenciando la ecuación (20) con respecto a λ y si se hace $x = \lambda = 1$ conduce a

$$Y_{\lambda\lambda}^0/t = -6\eta Y_\eta^0 + 3(Y_x^0 + Y_\lambda^0) + Y_x^0 x + 2Y_x^0 - 3\eta(Y_{\eta\eta}^0 + Y_\lambda^0), \quad (22)$$

las ecuaciones (21) y (22) son de importancia práctica porque los términos Y_x^0 , $Y_x^0 x$, etc. son mucho más fáciles de evaluar que Y_λ^0 , $Y_{\lambda\lambda}^0$, etc.

Finalmente, en la siguiente sección se calcula de forma explícita los términos del desarrollo hasta tercer orden.

II.3.-FORMA EXPLICITA DE LOS TERMINOS DE SEGUNDO Y TERCER ORDEN.

Para calcular la energía libre del sistema a tercer orden en λ^{-1} , se necesita evaluar las distintas derivadas que aparecen en las ecuaciones (13) y (14). La función Y_x se puede obtener directamente de la definición de $g(x)$ en

el ensamble canónico, o equivalentemente de la segunda ecuación de la jerarquía YGB [8]. La función Y_x involucra la función de distribución de tres cuerpos $g^{(3)}(x, x', x'')$. Para el potencial de pozos cuadrados y $x = \lambda = 1$ se encuentra

$$Y_x^0 = \delta_n Y_0^2 B_1(\eta), \quad (23)$$

donde

$$B_1(\eta) = \int_0^2 dx' x' (2-x'^2) G_{EB}(x=1, x', x''=1) g_{e0}(x'), \quad (24)$$

donde

$$G_{EB}(x, x', x'') = g_{e0}^{(3)}(x, x', x'') / g_{e0}(x) g_{e0}(x') g_{e0}(x''), \quad (25)$$

los detalles de la derivación se encuentran en el apéndice A.

La función de distribución ternaria se puede simplificar si se usa la aproximación de superposición de Kirkwood (AS) [9]. La AS ha sido probada para esferas duras por Alder [10] y muestra gran acuerdo con la $g^{(3)}$ exacta, en casos similares a los de la ecuación (24), es decir, en contacto $x = 1$, y cercanas a la configuración equilátera $x = x' = x''$. En la AS $g_{EB}^{(3)} = g_{e0}(x) g_{e0}(x') g_{e0}(x'')$ y la función G_{EB} en la ecuación (25), es entonces igual a 1, tal que la ecuación (24) se reduce a la simple cuadratura

$$B_1(\eta) = \int_0^2 dx' x' (2-x'^2) g_{e0}(x').$$

En el apéndice B, se muestra que Y_3 se puede obtener en el ensamble gran canónico en forma similar a la usada para el término de segundo orden en la teoría de perturbaciones del estado líquido [11]. La función Y_3 involucra funciones de distribución de cuatro cuerpos. Sin

embargo Y_λ esta relacionada a Y_x y Y_η por la ecuación (21). Esta ecuación se deriva en el apéndice C, donde se prueba la consistencia entre el desarrollo de la energía libre y la presión, y se evita la necesidad de manejar la función de distribución de cuatro cuerpos explícitamente.

Finalmente, las derivadas de segundo orden Y_{xx} y $Y_{x\lambda}$ se calculan en el apéndice D, y son:

$$Y_{xx}^0 = Y_x^0{}^2 / Y^0 - 2Y_x^0 + 12\eta Y^0{}^2 (B_2(\eta) - 2 Y_{\epsilon D}^0(x=2)), \quad (26)$$

y

$$Y_{x\lambda}^0 / t = -6\eta Y_x^0 Y_\eta^0 / Y^0 + Y_{xx}^0 - 2Y_x^0 - 18\eta^2 Y^0{}^2 B'_x(\eta), \quad (27)$$

donde $B'_1(\eta) = \partial B_1(\eta) / \partial \eta$,

y

$$B_2(\eta) = \int_1^2 dx' x' G_{\epsilon D}(x=1, x', x''=1) g_{\epsilon D}(x'),$$

donde $G_{\epsilon D}$ está definida por la ecuación (25). La integral B_2 también se simplifica en la AS para ser:

$$B_2(\eta) = \int_1^2 dx' x' g_{\epsilon D}(x'). \quad (28)$$

Las ecuaciones (21) a (28), si se usan junto con las ecuaciones (13) y (14) resultan en una forma explícita hasta tercer orden del desarrollo a corto alcance.

En el próximo capítulo se realiza la conexión de esta teoría con la teoría de perturbaciones.

III.- DESARROLLO A CORTO ALCANCE E INVERSO DE LA TEMPERATURA.

En este capítulo se muestra que el desarrollo de la energía libre de Helmholtz se puede expresar como una doble serie de potencias en $(\lambda - 1)$ y t , se realiza la conexión con las propiedades que se calculan con teoría de perturbaciones.

Los tres primeros términos en el desarrollo a corto alcance se calculan explícitamente en el capítulo II, muestran que $f^{(m)}$ es un polinomio de orden m en t . Esto también es cierto para $m > 3$, a causa de que la diferenciación repetida de Q con respecto a λ introduce un factor extra $\partial Q / \partial \lambda \propto t$ (ver ecuación 9). Así la forma general del término de orden m es:

$$f^{(m)} = \sum_{l=1}^m f_{ml}^{(n)} t^l. \quad (29)$$

Los coeficientes del desarrollo en t , f_{ml} son funciones de la densidad únicamente.

Se quiere escribir los términos del desarrollo como:

$$\begin{aligned} f^{(1)} &= f_{11} t, \\ f^{(2)} &= f_{21} t + f_{22} t^2, \\ f^{(3)} &= f_{31} t + f_{32} t^2 + f_{33} t^3. \end{aligned}$$

Se sabe que $f^{(1)} = -12ntY^0$, de aquí se ve que

$$f_{11} = -12n Y^0.$$

También se sabe que $f^{(2)} = -12ntY^0 - 6nt(Yx^0 + Y^0)$, puesto que los términos Y^0, Yx^0 son independientes de t y Y^0 es proporcional a t , se tiene

$$f^{(2)} = -12ntY^0 - 6ntYx^0 - 6nt^2(Y_{\lambda}^0/t) ,$$

$$= t(-12nY^0 - 6nYx^0) + t^2(-6nY_{\lambda}^0/t) ,$$

por lo tanto

$$f_{21} = -12nY^0 - 6nYx^0 ,$$

$$y f_{22} = -6nY_{\lambda}^0/t = -6n(Yx^0 - 3nY_{\eta}^0) , \text{ de donde}$$

$$f_{22} = -6nYx^0 + 18n^2Y_{\eta}^0 .$$

$$\text{Finalmente } f^{(3)} = -4ntY^0 - 8nt(Yx^0 + Y_{\lambda}^0) - 2n(Yx^0x + 2Yx^0_{\lambda} + Y_{\lambda\lambda}^0) ,$$

de donde los términos Y^0 , Yx^0 , Yx^0x , Yx^0_{η} , Y_{η}^0 son independientes de t , los términos Y_{λ}^0 , $Y_{\lambda\eta}^0$, Yx^0_{λ} son proporcionales a t y finalmente el término $Y_{\lambda\lambda}$ es

$$Y_{\lambda\lambda}^0/t = -6nY_{\eta}^0 + 3Yx^0 + Yx^0x - 3nYx^0_{\eta} + [3Y_{\lambda}^0 + 2Yx^0_{\lambda} - 3nY_{\eta\eta}^0] ,$$

por lo tanto

$$f^{(3)} = t(-4nY^0 - 8nYx^0 - 2nYx^0x) + t^2(-8nY_{\lambda}^0/t - 4nYx^0_{\lambda}/t)$$

$$- 2nt^2(-6nY_{\eta}^0 + 3Yx^0 + Yx^0x - 3nYx^0_{\eta} + [3Y_{\lambda}^0 + 2Yx^0_{\lambda} - 3nY_{\eta\eta}^0]) ,$$

$$= t(-4nY^0 - 8nYx^0 - 2nYx^0x) + t^2(12n^2Y_{\eta}^0 - 8nY_{\lambda}^0/t - 4nYx^0_{\lambda}/t$$

$$- 6nYx^0 - 2nYx^0x + 6n^2Yx^0_{\eta}) + t^3(-6nY_{\lambda}^0/t - 4nYx^0_{\lambda}/t + 6n^2Yx^0_{\eta}/t) ,$$

de donde

$$f_{31} = -4nY^0 - 8nYx^0 - 2nYx^0x ,$$

$$f_{32} = 36n^2Y_{\eta}^0 - 14nYx^0 - 2nYx^0x + 6n^2Yx^0_{\eta} - 4nYx^0_{\lambda}/t ,$$

$$f_{33} = -6nYx^0 + 6n^2Yx^0_{\eta} - 18n^3Y_{\eta\eta}^0 - 4nYx^0_{\lambda}/t .$$

En resumen hasta $m=3$, los coeficientes son :

$$f_{11} = -12nY^0 ,$$

$$f_{12} = -12nY^0 - 6nYx^0 ,$$

$$f_{22} = -6nYx^0 + 18n^2Y_{\eta}^0 , \tag{30}$$

$$f_{31} = -4nY^0 - 8nYx^0 - 2nYx^0x ,$$

$$f_{32} = 36n^2Y_{\eta}^0 - 14nYx^0 - 2nYx^0x + 6n^2Yx^0_{\eta} - 4nYx^0_{\lambda}/t ,$$

$$f_{33} = -6nYx^0 + 6n^2Yx^0_{\eta} - 18n^3Y_{\eta\eta}^0 - 4nYx^0_{\lambda}/t .$$

Si se sustituye la ecuación (29) en la ecuación (7), se

obtiene:

$$a(\eta, t, \lambda) = a_{e0}(\eta) + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} f_{nl}(\eta) t^l (\lambda-1)^m. \quad (31)$$

Esta ecuación muestra que truncando el desarrollo a corto alcance, para valores pequeños pero finitos, diverge a temperaturas pequeñas donde $t \rightarrow \infty$. Este comportamiento reduce la aplicabilidad del desarrollo a corto alcance en la forma expresada por la ecuación (31), aun más debido a que t crece exponencialmente con una disminución en la temperatura. Puesto que la temperatura crítica T_c^* decrece con la disminución del alcance $(\lambda-1)$, la región de interés físico se mueve a temperaturas bajas. De aquí que es importante tener un desarrollo que sea más convergente para T pequeñas. Esto se puede realizar si se regresa al esquema convencional del inverso de la temperatura, donde el parámetro del desarrollo es $1/T = \beta\epsilon$, en lugar de $t = \exp(\beta\epsilon) - 1$ y se obtiene de la ecuación (31) si se desarrolla t en potencias de $\beta\epsilon$ y reagrupando las series. Por lo tanto se puede escribir:

$$a(\eta, \beta\epsilon, \lambda) = a_{e0} + \sum_{l=1}^{\infty} a_l(\eta, \lambda) (\beta\epsilon)^l, \quad (32)$$

donde $a_l(\eta, \lambda)$, son los términos comunes de la teoría de perturbaciones de altas temperaturas. De las ecuaciones (31) y (32) se obtiene para los tres primeros términos:

$$a_1(\eta, \lambda) = f_{11}(\lambda-1) + f_{21}(\lambda-1)^2 + f_{31}(\lambda-1)^3 + \dots, \quad (33)$$

$$a_2(\eta, \lambda) = f_{12}/2(\lambda-1) + (f_{22}/2 + f_{21}) (\lambda-1)^2 + (f_{32}/2 + f_{21}) (\lambda-1)^3 \text{ y } \quad (34)$$

$$a_3(\eta, \lambda) = f_{13}/6(\lambda-1) + (f_{23}/6 + f_{22}) (\lambda-1)^2 + (f_{33}/6 + f_{22} + f_{21}) (\lambda-1)^3. \quad (35)$$

Expresiones similares se encuentran para cualquier $a_l(\eta, \lambda)$ en términos de $(\lambda-1)$.

La energía interna $U^* = \beta U/N$, se puede obtener

facilmente de las ecuaciones (31) y (32) como:

$$U^*(n, t, \lambda) = B\epsilon \left(\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{l=0}^m \mathcal{L} \left\{ (1+t)f_{ml}(n) t^{l-1} (\lambda-1)^m \right\} \right); \quad (36)$$

o

$$U^*(n; B\epsilon, \lambda) = \sum_{l=1}^{\infty} i. a_l(n, \lambda) (B\epsilon)^l. \quad (37)$$

En el siguiente capítulo se realiza un desarrollo válido a bajas densidades en el cual se utilizan los resultados que se obtienen aquí y en el capítulo II.

IV.-DESARROLLO A CORTO ALCANCE Y BAJAS DENSIDADES.

Con base en los resultados que se obtuvieron en los capítulos anteriores se ve que se puede tener una ecuación de estado analítica, si se tiene una forma analítica de evaluar ciertas integrales para el sistema esferas duras. Con esta idea en mente se obtiene un desarrollo más restringido, ya que sólo es válido a bajas densidades. Pero nos proporcionará una ecuación de estado de fácil manipulación para calcular las propiedades termodinámicas del sistema.

IV.1.-DESARROLLO VIRIAL

Como se ha demostrado por YVON, KIRKWOOD, J. DE BOER [12], la función radial de distribución de un gas compresible se puede desarrollar en potencias de la densidad:

$$g(r) = \exp(-\beta u(r)) [1 + \rho g_1(r) + \rho^2 g_2(r) + \rho^3 g_3(r) + \dots] \quad (38)$$

la distancia entre las moléculas se denota por r , el potencial intermolecular por $u(r)$ y por ρ el número de moléculas por unidad de volumen. La función $g(r)$ está normalizada al valor unitario para distancias grandes, como se conoce $g_1(r)$, $g_2(r)$, $g_3(r)$, etc., se pueden expresar como integrales de cúmulo en las cuales la posición de dos partículas se mantiene fija.

En mecánica estadística clásica y con la suposición, de aditividad por pares se encuentra [13] :

$$g_1(r) = \int f(r_{13}) f(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (39)$$
$$g_2(r) = \int f(r_{13}) f(r_{24}) f(r_{34}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 + 2 \int f(r_{13}) f(r_{23}) f(r_{24}) f(r_{34}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4$$

$$+(1/2) \int f(r_{13}) f(r_{23}) f(r_{14}) f(r_{24}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 + (1/2) \int f(r_{13}) f(r_{23}) f(r_{14}) f(r_{24}) f(r_{34}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4, \quad (40)$$

Similarmente para $g_3(r)$ se encuentra que esta formada por 20 términos del mismo tipo de (39) y (40), donde r_{ik} es la distancia $|r_i - r_k|$ entre las partículas i y k y la función $f(r)$ es la función de Mayer que está relacionada al potencial intermolecular por $f(r) = \exp(-\beta u) - 1$.

Para (39) y (40) se puede encontrar el valor exacto de las integrales en forma analítica Nijboer [14], para $g_3(r)$ se encuentra un valor preciso si se calculan las integrales numéricamente Ree [15], los resultados que se obtienen son los siguientes:

$$g_1(r) = (2\pi/3)[2 - (3r/2) - (r^3/8)] \quad \text{para } r < 2.$$

$$g_2(r) = (1/2)(g_1(r))^2 + \phi(r) + 2\psi(r) + (1/2)\chi(r),$$

donde,

$$(g_1(r))^2 = (4\pi/9)(4 - 6r + (9r^2/4) + (r^3/2) - (3r^4/8) + (r^6/64)) \quad \text{para } r < 2.$$

$$= 0 \quad \text{para } r > 2.$$

$$\phi(r) = \pi^2((r^6/1260) + (r^4/20) - (r^3/6) - (r^2/4) + (9r/5) - (9/4) + (27/70r)) \quad \text{para } 1 < r < 3.$$

$$= 0 \quad \text{para } r > 3.$$

$$\psi(r) = \pi^2((r^6/1260) - (r^4/20) + (r^3/6) + (r^2/4) - (97r/60) + (16/9) - (9/35r)) \quad \text{para } 1 < r < 2.$$

$$= 0 \quad \text{para } r > 2.$$

$$\chi(r) = -(g_1(r))^2 + ((-3r^4/280) + (41r^2/420))(3-r^2)^{1/2} + \pi((-23r/15) + (36/35r)) \arccos(r/(12-3r^2)^{1/2}) + \pi((3r^6/560) - (r^4/15) + (r^2/2) - (2r/15) + (9/35r)) \arccos((r^2r-3)/(12-3r^2)^{1/2}) + \pi((3r^6/560) - (r^4/15) + (r^2/2) - (2r/15) + (9/35r))$$

$$\begin{aligned} \arccos [(-r^2 + r + 3)/(12 - 3r^2)^{-1/2}] &, & \text{para } 1 < r < \sqrt{3}. \\ = -(g(r))_1^2 & & \text{para } \sqrt{3} < r < 2. \\ = 0 & & \text{para } r > 2. \end{aligned}$$

y $g(r)$ se encuentra tabulado en Ree [15].

Usaremos estos resultados para evaluar los términos necesarios para el cálculo de propiedades del sistema de pozos cuadrados. Se necesita encontrar $g(r=2)$, su derivada, las integrales B_1 y B_2 y sus derivadas. La función radial de distribución en $r = 2$ se obtiene directamente por sustitución, así como su derivada, los resultados son:

$$g(x=2) = 1 - \rho^2 0.40732 + \rho^3 0.310$$

y

$$g'(x=2) = -\rho 0.814634 + \rho^2 0.930.$$

Para las integrales se obtienen los siguientes resultados :

$$B_1 = -0.75 + \rho 0.17204 + \rho^2 0.684468 + \rho^3 0.12857$$

$$B_2 = 1.5 + \rho 0.575957 - \rho^2 0.404096 - \rho^3 0.333724$$

$$B'_1 = 0.17204 + \rho 1.368936 + \rho^2 0.385705$$

$$B'_2 = 0.575957 - \rho 0.808192 - \rho^2 1.01172$$

Si se usan estos resultados se puede obtener la energía libre del sistema en una forma sencilla.

IV.2.-DESARROLLO VIRIAL EMPIRICO.

Los resultados que se obtienen con el desarrollo virial cubren un intervalo en densidades pequeño, para extender su intervalo de validez se construye un desarrollo empírico para cada uno de los términos necesarios para obtener la energía libre.

El desarrollo virial empírico es una representación polinomial de una función F de la cual por una parte solo

se conocen sus primeros coeficientes de su desarrollo en serie y por otra se conoce su valor numérico.

En nuestro caso se conocen los primeros coeficientes de ciertas funciones que se representan por F_v , es decir,

$$F_v = F_0 + \rho F_1 + \rho^2 F_2 + \rho^3 F_3,$$

Si se calcula la diferencia entre el valor de la función F y el valor del desarrollo F_v , y si se considera que esta diferencia se debe a la contribución de las siguientes potencias en un desarrollo a orden superior, se puede realizar una gráfica de $(F-F_v)/\rho^4$ Vs. ρ , y si se puede trazar una recta, la ordenada al origen representará el cuarto coeficiente, la pendiente representará el coeficiente a quinto orden. La recta trazada se selecciona de tal forma que a bajas densidades estos coeficientes no sobreestimen el valor de la función y a altas densidades representen mejor la curva aunque no se cubra el intervalo completo.

Los resultados se obtienen con este procedimiento son:

$$g(x=2) = 1.0 - \rho^2 0.407317 + \rho^3 0.310 + \rho^4 1.025 - \rho^5 0.375,$$

$$g'(x=2) = -\rho 0.814634 + \rho^2 0.930 + \rho^3 4.100 - \rho^4 1.875,$$

$$B_1 = -0.75 + \rho 0.17204 + \rho^2 0.684468 + \rho^3 0.12857 - \rho^4 0.625 - \rho^5 0.103$$

$$B_2 = 1.5 + \rho 0.575959 - \rho^2 0.404096 - \rho^3 0.333724 + \rho^4 0.2785 + \rho^5 0.175$$

$$B'_1 = 0.17204 + \rho 1.368936 + \rho^2 0.385705 - \rho^3 2.5 - \rho^4 0.515,$$

$$B'_2 = 0.575957 - \rho 0.808192 - \rho^2 1.01172 + \rho^3 1.114 + \rho^4 0.875.$$

En el próximo capítulo se usan estos resultados para obtener las propiedades del sistema y se comparan con los resultados numéricos, esto se encuentra en las figuras 8 y 9 en el próximo capítulo.

V.-RESULTADOS

Para encontrar las propiedades termodinámicas del sistema, se necesita calcular la función radial de distribución para el sistema de esferas duras, lo cual se realiza utilizando el programa de Verlet y Weis que representará los resultados precisos para dicho sistema comparados con los que se obtienen de las simulaciones de Dinámica Molecular y de Monte Carlo. En el cálculo de las integrales se utiliza un programa de integración por el método de Simpson que utilizó 1001 puntos y para las derivadas se utilizó un programa de derivación por interpolación de Lagrange con 5 puntos.

La energía interna del sistema de pozos cuadrados se calculó de la ecuación (37) a tercer orden en ambas variables $(\lambda-1)$ y $\beta\epsilon$. La única aproximación que se introdujo fue la AS como se discute en la sección II. El menor valor de λ para el cual existen resultados del método de Monte Carlo reportados por Henderson y cols. [4] es de $\lambda = 1.125$. Para este sistema la energía interna se grafica en la figura (1) como una función de $\beta\epsilon$ y en la figura (2) como una función de ρ^* . Ambas figuras contienen también los resultados de Monte Carlo. Como ya se mencionó, una región importante del espacio $\rho - T$ es aquella que contiene al punto crítico. De la teoría de perturbaciones a segundo orden, Henderson y cols. [4] encontraron $T_c^* = 0.594$ y $\rho_c^* = 0.46$ para $\lambda = 1.125$. La figura (1) muestra que para $\rho^* = 0.4$ el desarrollo a corto alcance

da buenos resultados abajo de la menor temperatura ($T^* = 0.5$) que se considera en los cálculos de Monte Carlo. Para $\rho^* = 0.6$, el desarrollo a corto alcance da resultados demasiado negativos. Este efecto es evidente en la figura (2), donde los resultados del desarrollo a corto alcance están de acuerdo con los datos de Monte Carlo para densidades $\rho^* < 0.4$. La desviación se incrementa más lentamente a bajas temperaturas pero bastante fuerte a densidades mayores. Por lo tanto la ecuación de estado a corto alcance situará precisamente al punto crítico si éste ocurre a densidades $\rho^* \sim 0.4$ o menores. Puesto que la ecuación de estado a corto alcance es explícita en todas las variables ρ^* , T^* y λ , ésta se presta para realizar cálculos económicos y precisos de z_c como función de λ . El desarrollo que involucra $t = \exp(\beta\varepsilon) - 1$ como parámetro de la temperatura es, como se esperaba, menos convergente que la versión en términos del inverso de la temperatura, $\beta\varepsilon$. Esto también se manifiesta en la figura (1).

Para valores grandes de λ , la ecuación de estado a corto alcance tiene las mismas características generales, a pesar de su convergencia reducida. La figura (3) muestra $U(n, \beta\varepsilon, \lambda)$ para, $\lambda = 1.125, 1.250$ y 1.375 , como función de $\beta\varepsilon$ en $\rho^* = 0.4$. Para $\lambda = 1.250$, la energía interna predicha está de acuerdo sólo cualitativamente con los datos de Monte Carlo. En este caso, la teoría de perturbaciones a segundo orden da $\rho_c^* = 0.34$ y $T_c^* = 0.913$ [4]. Otra vez, el comportamiento de la ecuación de estado a corto alcance con ρ^* , se muestra en la figura (4) para $\lambda = 1.250$, conduce

a esperar predicciones precisas a esas densidades y menores.

Los primeros términos del desarrollo de la energía libre en el inverso de la temperatura ecuaciones (33) y (34), también se pueden comparar con los valores calculados por Henderson y cols. de simulaciones de Monte Carlo del sistema esferas duras [4]. La última como un ajuste en su dependencia con λ por funciones descritas por Barker y Henderson [16]. Esta comparación permite establecer sobre bases firmes la región de convergencia de la ecuación de estado a corto alcance. $a_1 = \beta A_1/N$ se muestra como una función de ρ^* en las figuras (5A y 5B) para diversos valores de λ . Para $\lambda < 1.250$ el desarrollo a corto alcance da excelentes resultados en un amplio intervalo de densidades hasta $\rho^* \sim 0.8$. Para valores mayores de λ , el desarrollo a corto alcance, ecuación (33), se desvía de los cálculos de Monte Carlo a densidades menores.

Los resultados para $a_2 = \beta A_2/N$, se grafican en la figura (6), son menos convergentes que los que se obtienen para a_1 . Para el menor alcance, $\lambda = 1.125$, la ecuación a corto alcance (34), esta de acuerdo con los valores numéricos para $\rho^* < 0.6$, pero para $\lambda = 1.250$ esta empieza a diverger alrededor de $\rho^* = 0.3$. Las predicciones de $a_3 = \beta A_3/N$, ecuación (36) se grafican en la figura (7). Aunque no existen cálculos independientes de a_3 con que comparar, el comportamiento de a_3 con ρ^* sugiere una pobre convergencia con respecto de a_2 .

Antes de intentar aplicar la ecuación de estado a

corto alcance del sistema de pozos cuadrados, es importante investigar el posible origen de sus deficiencias; el desarrollo a corto alcance produce una ecuación de estado en potencias de $\lambda-1$ y $\beta\epsilon$. Así, es natural que su validez esté limitada a corto alcance y altas temperaturas. Los resultados que se obtienen muestran que la primera limitación no excluyen el intervalo de valores que son de interés físico, la segunda limitación no es muy restrictiva, temperaturas tan bajas como $T^* = 0.5$ se cubren adecuadamente. La principal limitación está en el intervalo de la tercera variable: a altas densidades, el desarrollo a corto alcance no solo se desvía considerablemente de los valores de Monte Carlo, sino que muestra un comportamiento divergente. Este efecto se debe al menos parcialmente a la dependencia en η de los términos individuales $f_{ml}(\eta)$, todos los cuales son proporcionales a $Y^0(\eta)$ y sus derivadas a alguna potencia. Otra posible causa del error es el uso de la AS de Kirkwood. Los primeros cuatro términos en el desarrollo a corto alcance en potencias de t y $(\lambda-1)$ tienen signos alternantes por lo tanto es posible que este comportamiento con la densidad se mejore si se incluyen términos superiores en $\lambda-1$. Sin embargo, un análisis del desarrollo a corto alcance en términos del inverso de la temperatura apunta hacia la AS como la causa principal del error; como se muestra en la figura (1) las contribuciones a U^* de primer y segundo orden en $\beta\epsilon$ a $\rho^* = 0.4$. Para esta densidad la contribución a tercer orden $(\beta\epsilon)^3$ produce un valor demasiado negativo y la

inclusión del término $(\beta r)^4$ hace U^* aún más negativa. Esto indica un error en el cálculo de a_3 producido por la AS. Esta conclusión es reforzada por la forma de a_3 con ρ^* como se muestra en la figura (7) y de a_2 en la figura (6), ambas recuerdan la forma de a_2 en la AS para $\lambda = 1.5$ como fue calculado por Alder [17], donde la forma descendente de la curva es un comportamiento erróneo causado por la AS. De donde es necesario producir un desarrollo a corto alcance sin introducir de la Aproximación de Superposición.

Los resultados que se obtienen con el desarrollo virial empírico para la energía libre para alcances de $\lambda = 1.125$ y 1.250 se muestran en las figuras 8 y 9 las cuales están de acuerdo con los resultados numéricos hasta densidades $\rho^* = 0.7$ dentro de un error del 5%, estos resultados muestran que se pueden utilizar para calcular las propiedades del sistema en una forma sencilla y explícita.

V.-CONCLUSIONES

LA FUNCION DE PARTICION CLASICA DEL SISTEMA DE POZOS CUADRADOS SE DESARROLLA EN TERMINOS DE λ^{-1} . PARA OBTENER UNA ECUACION DE ESTADO, LA CUAL PUEDE SER EXPRESADA EXPLICITAMENTE COMO UNA FUNCION DE ρ , T Y λ . LA UNICA APROXIMACION INTRODUCIDA FUE LA APROXIMACION DE SUPERPOSICION DE KIRKWOOD.

LOS RESULTADOS DEL DESARROLLO SE COMPARAN CON LOS CALCULADOS POR EL METODO DE MONTE CARLO, DE DONDE SE CONCLUYE :

1.-QUE EL DESARROLLO ES VALIDO A ALTAS TEMPERATURAS, AUNQUE CUBRE TEMPERATURAS TAN BAJAS COMO $T^* = 0.5$

2.-QUE EL DESARROLLO ES VALIDO A ALCANCES PEQUEÑOS Y PUEDE OBSERVARSE QUE EL COMPORTAMIENTO PARA ALCANCES MAYORES QUE 1.125 ES CUALITATIVAMENTE CORRECTO.

3.-QUE EL DESARROLLO ES VALIDO A DENSIDADES MODERADAS $\rho^* \sim 0.4$, LAS CUALES SE ENCUENTRAN EN EL LIMITE DE INTERES FISICO.

4.-DE LA COMPARACION DE LOS RESULTADOS PARA LA ENERGIA LIBRE SE OBSERVA QUE LAS PREDICCIONES PARA $\lambda = 1.125$ DE a_1 Y a_2 CUBREN LA REGION DE INTERES FISICO Y PARA ALCANCES MAYORES ESTAS PRESENTAN UN COMPORTAMIENTO DIVERGENTE, LOS RESULTADOS PARA a_3 CONFIRMAN ESTE COMPORTAMIENTO. LA CAUSA APARENTE DE DICHO COMPORTAMIENTO ES EL USO DE LA APROXIMACION DE

SUPERPOSICION, CONCLUSION QUE SE REFUERZA POR EL COMPORTAMIENTO QUE PRESENTA a_2 CALCULADO EN LA APROXIMACION DE SUPERPOSICION POR ALDER.

5.-PARA MEJORAR LOS RESULTADOS Y QUE ESTOS CUBRAN UN AMPLIO INTERVALO SE REQUIERE APARENTEMENTE EVITAR EL USO DE LA APROXIMACION DE SUPERPOSICION.

6.-EL DESARROLLO SE REALIZO PARA ALCANCES PEQUENOS, POR LO CUAL LOS TERMINOS DEL DESARROLLO SE EXPRESARON COMO $(\lambda - 1)$, PERO EL DESARROLLO PUEDE EXTENDERSE FACILMENTE PARA ALCANCES VARIABLES REALIZANDOLO EN TERMINOS DE EL PARAMETRO $(\lambda - \lambda_0)$, LO CUAL PERMITIRIA PODER CONOCER LAS PROPIEDADES EN AMPLIOS INTERVALOS DE ALCANCES CON LA UNICA RESTRICCIÓN DE QUE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA DE REFERENCIA DEBEN SER BIEN CONOCIDAS.

7.-LOS RESULTADOS PUEDEN OBTENERSE A PARTIR DE OTRA APROXIMACION QUE EVITE LA AS, UNA FORMA DE EVITARLO ES; SI SE USA LA APROXIMACION DE PERCUS-YEVICK COMO UNA EXTENSION A ESTA TEORIA.

APENDICE "A".

Cálculo de Y_x .

En Mecánica Estadística Clásica, en el ensamble canónico se encuentra que la función de distribución genérica o reducida, de Boer [12] es:

$$\rho_N^{(m)}(\vec{r}^m) = [N! / (N-m)! Q_N^*] \int d(N-m) \exp(-BU(N)) ,$$

donde $Q_N^* = \int d(N) \exp(-BU(N)) = V^N Q_N$, el número total de partículas es N y m es la configuración de un conjunto cualquiera de $m < N$ partículas.

Por lo tanto las funciones de distribución reducida de 2, 3 y 4 partículas son:

$$\rho_N^{(2)}(1,2) = [N(N-1) / V^N Q_N] \int d(N-2) \exp(-BU(N)) ,$$

$$\rho_N^{(3)}(1,2,3) = [N(N-1)(N-2) / V^N Q_N] \int d(N-3) \exp(-BU(N)) ,$$

$$\rho_N^{(4)}(1,2,3,4) = [N(N-1)(N-2)(N-3) / V^N Q_N] \int d(N-4) \exp(-BU(N)) ,$$

además para un fluido homogéneo $\rho = N/V$ y $\rho_N^{(m)}(\vec{r}^m) = \rho^m g_N^{(m)}(\vec{r}^m)$ y se puede escribir:

$$g_N^{(2)}(1,2) = \rho_N^{(2)}(1,2) / \rho^2 ,$$

$$g_N^{(3)}(1,2,3) = \rho_N^{(3)}(1,2,3) / \rho^3 ,$$

$$g_N^{(4)}(1,2,3,4) = \rho_N^{(4)}(1,2,3,4) / \rho^4 ,$$

con los resultados anteriores, se puede escribir :

$$g_N^{(2)}(1,2) = [(N-1) / NV^{N-2} Q_N] \int d(N-2) \exp(-BU(N)) ,$$

y la función $Y(1,2) = g_N^{(2)}(1,2) / \theta(1,2)$, donde $\theta(1,2) =$

$\exp(-BU(x_{12}))$, ahora se elige $x_{12} = r_{12} / \sigma$, donde r_{12} es la distancia entre las partículas 1 y 2; de aquí, si se fija la partícula 1 en el origen una variación de x_{12} involucra un cambio en la posición de la partícula 2.

Por lo tanto

$$Y_x = \partial Y(x) / \partial x = [(N-1) / NV^{N-2} Q_N] \int d(N-2) \partial (\exp(-BU(N) + BU(x_{12}))) / \partial x_{12} ,$$

con la suposición de aditividad por pares

$$U(N) - u(x_{12}) = \sum_{i,j}^N u(i,j) - u(1,2),$$

tal que ,

$$\begin{aligned} \partial(\exp(-\beta U(N) + \beta u(x_{12}))) / \partial x_{12} &= \sum_{j=2}^N (\exp(\beta u(2,j)) \partial(\exp(-\beta u(2,j))) / \partial x_{12}) \\ &\quad \exp(-\beta U(N) + \beta u(x_{12})), \\ &= \sum_{j=2}^N [\theta^{-1}(2,j) \partial \theta(2,j) / \partial x_{12}] \exp(-\beta U(N) + \beta u(x_{12})), \end{aligned}$$

si se sustituye, se tiene

$$\begin{aligned} Yx &= [(N-1) \exp(\beta u(x_{12})) / NV^{N-2} Q_N] \int d(N-2) \sum_{j=2}^N \partial \theta(2,j) / \partial x_{12} \\ &\quad \theta^{-1}(2,j) \exp(-\beta U(N)), \end{aligned}$$

dado que las partículas son indistinguibles se puede sacar la sumatoria e integrar sobre las partículas distintas a las que se están estudiando, por lo tanto

$$\begin{aligned} Yx &= [(N-1) \exp(\beta u(x_{12})) / NV^{N-2} Q_N] \int d(j) \partial \theta(2,j) / \partial x_{12} \theta^{-1}(2,j) \\ &\quad \int d(N-3) \exp(-\beta U(N)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Yx &= [(N-1)(N-2) \exp(\beta u(x_{12})) / NV^{N-2} Q_N] \int d(3) \partial \theta(2,3) / \partial x_{12} \\ &\quad \theta^{-1}(2,3) \int d(N-3) \exp(-\beta U(N)), \end{aligned}$$

si se introduce la función de distribución de tres partículas, se tiene

$$\begin{aligned} Yx &= \rho^{-2} \exp(\beta u(x_{12})) \int d(3) \theta^{-1}(2,3) \partial \theta(2,3) / \partial x_{12} \rho_N^{(3)}(1,2,3), \\ &= \exp(\beta u(x_{12})) \int d(3) \theta^{-1}(2,3) \partial \theta(2,3) / \partial x_{12} g_N^{(3)}(1,2,3), \end{aligned}$$

si se define la función

$$G(1,2,3) = g_N^{(3)}(1,2,3) / g_N^{(1)}(1,2) g_N^{(2)}(2,3) g_N^{(1)}(1,3),$$

y se sustituye, se tiene

$$Yx = \rho Y(x_{12}) \int d(3) Y(2,3) \partial \theta(2,3) / \partial x_{12} G(1,2,3) g_N^{(2)}(1,3),$$

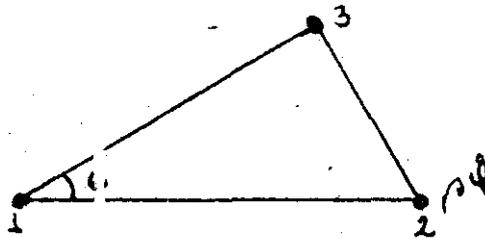
si se hace $r_3 = x_3 \sigma$ (cambio de escala)

$$Yx = \rho \sigma^3 Y(x_{12}) \int d\bar{x}_3 Y(x_{23}) \partial \theta(2,3) / \partial x_{12} G(1,2,3) g_N^{(2)}(1,3),$$

y si se introduce la densidad de empaquetamiento $\eta = \rho \sigma^3 / 6$

$$Yx = \delta n Y(x_{12}) \int dx_3 Y(x_{23}) \partial \theta(2,3) / \partial x_{12} G(1,2,3) g_u^{(2)}(1,3)$$

Ahora se elige un sistema de coordenadas bipolares, y se mantiene la partícula 1 en el origen.



Cuando se calcula $\partial \theta(2,3) / \partial x_{12}$ en el integrando, se mantiene la partícula 3 fija, es decir

$$\partial \theta(x_{23}) / \partial x_{12} |_{x_{13}} = \partial \theta(x_{23}) / \partial x_{23} |_{x_{13}} \partial x_{23} / \partial x_{12} |_{x_{13}}$$

pero se sabe que:

$$\theta(x, \lambda) = (1+t)H(x-1) - tH(x-\lambda)$$

$$\partial \theta(x) / \partial x = (1+t) \delta(x-1) - t \delta(x-\lambda)$$

de la figura, por ley de los cosenos se encuentra:

$$x_{23}^2 = (x_{13}^2 + x_{12}^2 - 2x_{13}x_{12} \cos \theta)$$

$$y \quad \partial x_{23} / \partial x_{12} |_{x_{13}} = (x_{12} - x_{13} \cos \theta) / x_{23}$$

$$\text{además} \quad \cos \theta = (x_{13}^2 + x_{12}^2 - x_{23}^2) / 2x_{13}x_{12}$$

$$\text{entonces} \quad \partial x_{23} / \partial x_{12} |_{x_{13}} = (x_{12}^2 + x_{23}^2 - x_{13}^2) / 2x_{23}x_{12}$$

$$\text{también} \quad d(\cos \theta) = -\sin \theta d\theta = -(x_{23} / x_{13}x_{12}) dx_{23}$$

si se sustituye, se encuentra

$$Yx = (\delta n Y(x_{12}) / x_{12}^2) \int_0^{\infty} dx_{13} \int_{x_{12}-x_{13}}^{x_{12}+x_{13}} dx_{23} Y(x_{23}) [x_{12}^2 - x_{13}^2 + x_{23}^2] G(1,2,3) g_u^{(2)}(1,3) [(1+t) \delta(x_{23}-1) - t \delta(x_{23}-\lambda)]$$

si ahora se define $x_{13} = x'$ y $x_{12} = x$

$$\int dx' x' dx_{23} Y(x_{23}) [x^2 - x'^2 + x_{23}^2] G(1,2,3) g_u^{(2)}(1,3) \delta(x_{23}-\xi) \\ = Y(\xi) \int_0^{\infty} dx' x' (x^2 + \xi^2 - x'^2) G(x, x', \xi) g_u^{(2)}(x')$$

si se introduce la restricción en los límites, se puede escribir

$$I(x, \xi) = \int_{|x-\xi|}^{x+\xi} dx' x' (x^2 + \xi^2 - x'^2) G(x, x', \xi) g_u^{(2)}(x')$$

Así, se encuentra finalmente

$$Y_x = (\delta\eta Y(x)/x^2) [(1+t)Y(\xi=1)I(x, \xi=1) - tY(\xi=\lambda)I(x, \xi=\lambda)] ,$$

en particular para $x=\lambda=1$, se tiene

$$Y_x = (\partial Y / \partial x)_{x=\lambda=1} = \delta\eta Y^0 I(x=1, \xi=1, \lambda=1) ,$$

explícitamente

$$I(x=1, \xi=1, \lambda=1) = \int_0^2 dx' x' (2-x'^2) G_{e_0}(x, x', \xi) g(x') ,$$

en la aproximación de superposición

$$G_{e_0}(1, 1, x') = 1 ,$$

y si se denota por

$$B_1(\eta) = \int_0^2 dx' x' (2-x'^2) g_{e_0}(x') ,$$

finalmente se puede escribir

$$Y_x^0 = \delta\eta Y^0 B_1(\eta) .$$

APENDICE "B".

Cálculo de Y_λ .

Ahora se calcula

$$Y_\lambda = \partial Y(x, \lambda) / \partial \lambda, \text{ con } Y(x, \lambda) = g(x, \lambda) \theta^{-1}(x, \lambda),$$

$$Y_\lambda = \theta^{-1}(x) \partial g_\mu(x) / \partial \lambda + g_\mu(x) \partial \theta^{-1}(x) / \partial \lambda,$$

$$= \theta^{-1}(x) \partial g_\mu(x) / \partial \lambda - \theta^{-2}(x) g_\mu(x) \partial \theta(x) / \partial \lambda,$$

$$\theta(x) Y_\lambda = \partial g_\mu(x) / \partial \lambda - \theta^{-1}(x) g_\mu(x) \partial \theta(x) / \partial \lambda,$$

el primer término es:

$$\partial g_\mu(x) / \partial \lambda = \partial [(N-1) / (NV^{N-2} Q_\mu) \int d(N-2) \exp(-\beta U(N))] / \partial \lambda,$$

$$= (N-1) / (NV^{N-2}) \partial (Q_\mu^{-1}) / \partial \lambda \int d(N-2) \exp(-\beta U(N))$$

$$+ (N-1) / (NV^{N-2} Q_\mu) \int d(N-2) \partial \exp(-\beta U(N)) / \partial \lambda,$$

$$= -(N-1) / (NV^{N-2} Q_\mu^2) \partial (Q_\mu) / \partial \lambda \int d(N-2) \exp(-\beta U(N))$$

$$+ (N-1) / (NV^{N-2} Q_\mu) \int d(N-2) \partial \exp(-\beta U(N)) / \partial \lambda,$$

en el segundo término de la última ecuación, se necesita evaluar la derivada $\partial \exp(-\beta U(N)) / \partial \lambda$, esto se hace de la siguiente forma

$$U(N) = \sum_{i,j} u(i,j) = u(1,2) + 2 \sum_{j>1} u(1,j) + \sum_{i>1} \sum_{j>1} u(i,j),$$

así, la derivada es

$$\begin{aligned} \partial \exp(-\beta U(N)) / \partial \lambda &= \partial [\exp(-\beta u(1,2)) \exp(-2\beta \sum u(1,j)) \\ &\quad \exp(-\beta \sum \sum u(i,j))] / \partial \lambda, \end{aligned}$$

$$= \partial \theta(1,2) / \partial \lambda \theta^{-1}(1,2) \exp(-\beta U(N)) + 2 \sum_{j>1} \partial \theta(1,j) / \partial \lambda$$

$$\theta^{-1}(1,j) \exp(-\beta U(N)) + \sum_{i>1} \sum_{j>1} \partial \theta(i,j) / \partial \lambda \theta^{-1}(i,j) \exp(-\beta U(N)),$$

así, el segundo término es

$$= \partial \theta(1,2) / \partial \lambda \theta^{-1}(1,2) g_\mu(1,2) + 2 \rho \int d(3) \partial \theta(1,3) / \partial \lambda$$

$$\theta^{-1}(1,3) g_\mu^{(3)}(1,2,3) + (\rho/2) \int d(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial \lambda \theta^{-1}(3,4)$$

$$g_\mu^{(4)}(1,2,3,4),$$

en el primer término se necesita calcular $\partial Q_\mu / \partial \lambda$, esta derivada es:

$$\begin{aligned} \partial g_N / \partial \lambda &= \partial (V^{-N} \int d(N) \exp(-\beta U(N))) / \partial \lambda, \\ &= V^{-N} \int d(N) \partial (\exp(-\beta U(N))) / \partial \lambda, \end{aligned}$$

pero

$$\partial (\exp(-\beta U(N))) / \partial \lambda = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \partial \theta(i, j) / \partial \lambda \theta^{-1}(i, j) \exp(-\beta U(N)),$$

así, la derivada esta dada por

$$\begin{aligned} &= (N(N-1)V^{-N})/2 \int d(N-2) \int d(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial \lambda \theta^{-1}(3,4) \\ &\quad \exp(-\beta U(N)), \end{aligned}$$

y el primer término es

$$= -(\rho^2/2) \int d(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial \lambda \theta^{-1}(3,4) g_N(3,4) g_N(1,2),$$

por lo tanto,

$$\begin{aligned} \theta(x) Y_\lambda &= \theta^{-1}(x) g_N(x) \partial \theta(x) / \partial \lambda + 2\rho \int d(3) \theta^{-1}(1,3) \\ &\partial \theta(1,3) / \partial \lambda g_N^{(3)}(1,2,3) + (\rho^2/2) \int d(3,4) \theta^{-1}(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial \lambda \\ &[g_N^{(4)}(1,2,3,4) - g_N(1,2) g_N(3,4)] - \theta^{-1}(x) g_N(x) \partial \theta(x) / \partial \lambda, \\ &= 2\rho \int d(3) \theta^{-1}(1,3) \partial \theta(1,3) / \partial \lambda g_N^{(3)}(1,2,3) + (\rho^2/2) \int d(3,4) \\ &\theta^{-1}(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial \lambda [g_N^{(4)}(1,2,3,4) - g_N(1,2) g_N(3,4)]. \end{aligned}$$

El límite termodinámico en la expresión anterior se debe tomar con cuidado, puesto que cuando los pares de partículas 1-2 y 3-4 están bastante separados, el integrando en el último término no es exactamente nulo, para tener el límite termodinámico correcto se debe pasar al ensamble gran canónico.

Se está interesado en la derivada a densidad constante, la cual está relacionada a la derivada a potencial químico constante por:

$$(\partial g_N / \partial \lambda)_\rho = (\partial g_N / \partial \lambda)_\mu + (\partial g_N / \partial \mu)_\lambda (\partial \mu / \partial \lambda)_\rho,$$

el primer término es el que se calculó en el ensamble canónico y el segundo término no aparece en dicho ensamble, por lo que se debe agregar, así se encuentra

que:

$$\begin{aligned} (\partial g_N / \partial \mu)_\lambda &= (\partial \rho / \partial \mu)_\lambda (\partial g_N / \partial \rho)_\lambda, \\ &= \rho (\partial \rho / \partial P)_\lambda (\partial g_N / \partial \rho)_\lambda, \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} (\partial \rho / \partial \lambda)_\rho &= -(\beta V)^{-1} \partial((\rho^2/2)) \int d(1,2) \theta^{-1}(1,2) \partial \theta(1,2) / \partial \lambda \\ &\quad g_N(1,2) / \partial \rho, \end{aligned}$$

la expresión correcta es

$$\begin{aligned} \theta(x) Y_\lambda &= 2 \rho \int d(3) \theta^{-1}(1,3) \partial \theta(1,3) / \partial \lambda g_N^{(3)}(1,2,3) + (\rho^2/2) \int d(3,4) \\ &\quad \theta^{-1}(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial \lambda (g_N^{(4)}(1,2,3,4) - g_N(1,2) g_N(3,4)) - (2\rho/\beta)^{-1} \\ &\quad (\partial \rho / \partial P) (\partial[\rho^2 g_N(1,2)] / \partial \rho) \partial[\rho^2 \int d(1,2) \theta^{-1}(1,2) \partial \theta(1,2) / \partial \lambda \\ &\quad g(1,2)] / \partial \rho, \end{aligned}$$

pero puesto que $\partial \theta(x) / \partial \lambda = t^{-1} \delta(x_{13} - \lambda)$ y si se escalan las variables $x_{3\sigma} = r_{13}$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \theta(x) Y_\lambda / t &= 2\rho\sigma^3 \int d\bar{x}_{13} \theta^{-1}(1,3) \delta(x_{13} - \lambda) g_N^{(3)}(1,2,3) \\ &\quad + (\rho^2\sigma^6/2) \int d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} \theta^{-1}(3,4) \delta(x_{34} - \lambda) [g_N^{(4)}(1,2,3,4) - g_N(1,2) g_N(3,4)] \\ &\quad - (2\rho\beta)^{-1} (\partial \rho / \partial P)_\lambda (\partial[\rho^2 g_N(1,2)] / \partial \rho) \partial[\rho^2 \int d\bar{x}_{13} \delta(x_{13} - \lambda) Y(x_{13})] / \partial \rho, \end{aligned}$$

ahora se evalúan las integrales

$$\begin{aligned} \int d\bar{x}_{13} \theta^{-1}(1,3) \delta(x_{13} - \lambda) g_N^{(3)}(1,2,3) &= 2 \int_0^\infty \int_0^\pi dx_{13} x_{13}^2 \theta^{-1}(x_{13}) \\ &\quad \delta(x_{13} - \lambda) d\theta \sin \theta g_N^{(3)}(1,2,3) \end{aligned}$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dx_{13} x_{13}^2 Y(x_{13}) \delta(x_{13} - \lambda) \int_0^\pi d\theta \sin \theta g_N^{(3)}(1,2,3) / g_N(1,3),$$

si se define $G(1,2,3) = g_N^{(3)}(1,2,3) / g_N(1,2) g_N(1,3) g_N(2,3)$,

$$= 2\pi g(x_{12}) \int_0^\infty dx_{13} x_{13}^2 Y(x_{13}) \delta(x_{13} - \lambda) \int_0^\pi d\theta \sin \theta G(1,2,3) g_N(2,3),$$

otra vez $\sin \theta d\theta = x_{23} dx_{23} / x_{12} x_{13}$, así

$$= 2\pi g(x_{12}) \int_0^\infty dx_{13} x_{13}^2 Y(x_{13}) \delta(x_{13} - \lambda) \int x_{23} dx_{23} / x_{12} x_{13} G(1,2,3) g_N(2,3),$$

$$= 2\pi g(x_{12}) / x_{12}^\lambda Y(x_{13} = \lambda) \int dx_{23} x_{23} G(1,2,3) g_N(2,3),$$

$$= 2\pi g(x_{12}) / x_{12}^\lambda Y(x_{13} = \lambda) \int dx' x' G(x, \xi = \lambda, x') g_N(2,3),$$

así, el primer término de $\theta(x) Y_\lambda / t$, es

$$= 4\pi\sigma^3 g(x_{12}) / x_{12}^\lambda Y(x_{13} = \lambda) I_1(x, \xi = \lambda),$$

$$= 24 \eta g(x_{12})/x_{12} \lambda Y(x_3 = \lambda) I_1(x, \xi = \lambda),$$

$$\text{donde } I_1(x, \xi = \lambda) = \int_{|x-\xi|}^{x+\xi} dx' x' G(x, \xi, x') g(x'),$$

si en el segundo término se define $G(1,2,3,4) = g_{\mu}^{(4)}$

$(1,2,3,4)/g_{\mu}(1,2)g_{\mu}(3,4)$, se tiene

$$\begin{aligned} & \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} \theta^{-1}(3,4) \delta(x_{34} - \lambda) [g_{\mu}^{(4)}(1,2,3,4) - g_{\mu}(1,2)g_{\mu}(3,4)] = \\ & \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} \theta^{-1}(3,4) \delta(x_{34} - \lambda) g_{\mu}(1,2)g_{\mu}(3,4) [G(1,2,3,4) - 1] = \\ & Y(x_{34} = \lambda) g_{\mu}(1,2) \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} [G(1,2,3,4) - 1], \end{aligned}$$

de aquí, este término se puede escribir como

$$\begin{aligned} & (\rho^2 \sigma^2 / 2) g_{\mu}(1,2) Y(x_{34} = \lambda) \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} [G(1,2,3,4) - 1]_{x_{34} = \lambda}, \\ & = 18 \eta^2 g_{\mu}(1,2) Y(x_{34} = \lambda) \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} [G(1,2,3,4) - 1]_{x_{34} = \lambda}, \\ & = 18 \eta^2 g_{\mu}(1,2) Y(x_{34} = \lambda) I_2(x), \end{aligned}$$

donde $I_2(x) = \pi^2 \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} [G(1,2,3,4) - 1]_{x_{34} = \lambda}$, finalmente el último término

$$(2\rho\beta)^{-1} (\partial\rho/\partial P)_{\lambda} (\partial[\rho^2 g_{\mu}(1,2)]_{\lambda} / \partial\rho) \partial[\rho^2 \sigma^3] \int d\bar{x}_{13} (x_{13} - \lambda) Y(x_{13}) / \partial\rho,$$

si se hacen las sustituciones siguientes

$$(2\rho\beta)^{-1} (\partial\rho/\partial P) = (\pi\sigma^3) / 12 \eta (\partial n z / \partial n)^{-1},$$

$$\partial[\rho^2 g_{\mu}(1,2)]_{\lambda} / \partial\rho = (6/\pi\sigma^3) \partial[\eta^2 g(x_{12} = \lambda)] / \partial\eta,$$

$$\partial[\rho^2 \sigma^3] \int d\bar{x}_{13} \delta(x_{13} - \lambda) Y(x_{13}) / \partial\rho = 24 \lambda^2 \partial[\eta^2 Y(x_{13} = \lambda)] / \partial\eta, \text{ es:}$$

$$(12 \lambda^2 / \eta) (\partial n z / \partial n)^{-1} \partial[\eta^2 g(x_{12} = \lambda)] / \partial\eta \partial[\eta^2 Y(x_{13} = \lambda)] / \partial\eta,$$

así, se puede escribir

$$\begin{aligned} Y_{\lambda} / t = & 24 \eta \lambda / x Y(x) Y(x_{13} = \lambda) I_1(x, \xi = \lambda) + 18 \eta^2 Y(x) Y(x_{34} = \lambda) I_2(x, x_{34} = \lambda) \\ & - (12 \lambda^2 / \eta) (\partial n z / \partial n)^{-1} (\partial[\eta^2 Y(x = \lambda)] / \partial\eta) \partial[\eta^2 Y(x_{13} = \lambda)] / \partial\eta, \end{aligned}$$

en particular para $x = \lambda = 1$, se tiene

$$\begin{aligned} Y_{\lambda}^0 / t = & 24 \eta Y^{02} I_1(x = 1, \xi = \lambda = 1) + 18 \eta^2 Y^{02} I_2(x = 1, x_{34} = \lambda = 1) \\ & - (12 \lambda^2 / \eta) (\partial n z_{\sigma_0} / \partial n)^{-1} (\partial[\eta^2 Y^0] / \partial\eta)^2. \end{aligned}$$

APENDICE "C".

Relación entre Y_n , Y_λ e Y_x .

Para obtener el límite termodinámico correcto se calculan las relaciones en el ensamble gran canónico.

$$Y(x) = \rho^{(2)}(x) / (\theta(x) \rho^2),$$

si se mantiene fijo el número promedio de partículas

$$\theta(x) \left(\frac{\partial Y(x)}{\partial V} \right)_{\langle \mu \rangle} = \frac{\partial (\rho^{(2)}(x) / \rho^2)}{\partial V} = (1/\rho^2) \left(\frac{\partial \rho^{(2)}(x)}{\partial V} \right)_{\langle \mu \rangle} + 2 \rho^{(2)}(x) / \rho^2 V,$$

el primer término se puede escribir como

$$\left(\frac{\partial \rho^{(2)}(x)}{\partial V} \right)_{\langle \mu \rangle} = \left(\frac{\partial \rho^{(2)}(x)}{\partial \mu} \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{\langle \mu \rangle} + \left(\frac{\partial \rho^{(2)}(x)}{\partial V} \right)_{\mu},$$

donde

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{\langle \mu \rangle} = -V^{-1} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T,$$

el segundo término es:

$$\left(\frac{\partial \rho^{(2)}(x)}{\partial V} \right)_{\mu} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{E} \sum_{u=2}^{\infty} \langle z^u / N! \rangle Z_u(V, T) \rho^{(2)} \right),$$

donde $E = \sum_{u=0}^{\infty} \langle z^u / N! \rangle Z_u(V, T)$, $z = \exp(\beta \mu)$, así,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho^{(2)}(x)}{\partial V} \right)_{\mu} &= -\rho^{(2)} \left(\frac{\partial \ln E}{\partial V} \right)_{\mu} + (1/E) \sum_{u=2}^{\infty} \langle z^u / N! \rangle \left(\frac{\partial Z_u(V, T)}{\partial V} \right)_{\mu} \\ &\quad + (1/E) \sum_{u=2}^{\infty} \langle z^u / N! \rangle Z_u(V, T) \left(\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial V} \right), \end{aligned}$$

ahora se calculan cada uno de los términos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial V} \right)_{\mu} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N(N-1)}{Z_u(V, T)} \int d(N-2) \exp(-\beta U(N)) \right), \\ &= -\rho^{(2)} / Z_u^2 \left(\frac{\partial Z_u}{\partial V} \right) + \frac{N(N-1)}{Z_u} \frac{\partial}{\partial V} \left[\int d(N-2) \exp(-\beta U(N)) \right], \end{aligned}$$

si se sustituye el valor del término que se calculó, se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \rho^{(2)}}{\partial V} \right)_{\mu} &= -\rho^{(2)} \left(\frac{\partial \ln E}{\partial V} \right)_{\mu} + (1/E) \sum_{u=2}^{\infty} \langle z^u / N! \rangle \left(\frac{\partial Z_u}{\partial V} \right)_{\mu} \rho^{(2)} \\ &\quad + (1/E) \sum_{u=2}^{\infty} \langle z^u / N! \rangle Z_u \left(-\rho^{(2)} / Z_u^2 \right) \left(\frac{\partial Z_u}{\partial V} \right) + \frac{N(N-1)}{Z_u} \\ &\quad \frac{\partial}{\partial V} \left[\int d(N-2) \exp(-\beta U(N)) \right], \\ &= -\rho^{(2)} \left(\frac{\partial \ln E}{\partial V} \right) + (1/E) \sum_{u=2}^{\infty} \langle z^u / (N-2)! \rangle \frac{\partial}{\partial V} \left[\int d(N-2) \exp(-\beta U(N)) \right], \end{aligned}$$

si se hace el cambio de variable $r' = r/V^{1/3}$, se tiene

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\int d(N-2) \exp(-\beta U(N)) \right] = \frac{(N-2)! (N-2)}{N! V} \rho_u^{(2)} Z_u$$

$$+ \langle (2Z_{13}(N-2)!/3VN!) \int d(3)_{13} \theta^{-1}(1,3) \partial \theta(1,3) / \partial r_{13} \rho_{13}^{(3)}(1,2,3) \rangle$$

$$+ \langle (N-2)!/6VN! \int d(3,4)_{34} \theta^{-1}(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial r_{34} \rho_{34}^{(4)}(1,2,3,4) \rangle,$$

y

$$\langle \partial \ln Z / \partial V \rangle_{\mu} = \langle N \rangle / V + (1/6V) \int d(3,4) \theta^{-1}(3,4) \partial \theta(3,4) / \partial r_{34} \rho_{34}^{(2)}(3,4),$$

así, se puede escribir

$$V \langle \partial \rho_{13}^{(2)} / \partial V \rangle_{\mu} = \langle (N-2) \rho_{13}^{(2)} \rangle - \rho^2 \langle N \rangle + (2\rho^2 \sigma^3 / 3) \int d\bar{x}_{13} \bar{x}_{13} \theta^{-1}(x_{13}) \partial \theta(x_{13}) / \partial x_{13} g^{(3)}(1,2,3) + (\rho^4 \sigma^6 / 6) \int d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} x_{34} \theta^{-1}(x_{34}) \partial \theta(x_{34}) / \partial x_{34} [g^{(4)}(1,2,3,4) - g^{(2)}(1,2) g^{(2)}(3,4)],$$

$$= \langle (N-2) \rho_{13}^{(2)} \rangle - \rho^2 \langle N \rangle + 4\rho^2 \frac{\eta}{\pi} \int d\bar{x}_{13} \bar{x}_{13} \theta^{-1}(x_{13}) \partial \theta(x_{13}) / \partial x_{13} g^{(3)}(1,2,3) + 6\rho^2 \frac{\eta^2}{\pi^2} \int d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} x_{34} \theta^{-1}(x_{34}) \partial \theta(x_{34}) / \partial x_{34} [g^{(4)}(1,2,3,4) - g^{(2)}(1,2) g^{(2)}(3,4)],$$

si se recuerda que $\partial \theta(i,j) / \partial x = (1+t) \delta(x_{ij} - 1) - t \delta(x_{ij} - \lambda)$,

se tiene

$$V \langle \partial \rho_{13}^{(2)} / \partial V \rangle = \langle (N-2) \rho_{13}^{(2)} \rangle - \rho^{(2)} \langle N \rangle + 4(1+t) \rho^2 \eta \int d\bar{x}_{13} \bar{x}_{13} \theta^{-1}(x_{13}) \delta(x_{13} - 1) g^{(3)}(1,2,3) - 4t \rho^2 \eta \int d\bar{x}_{13} x_{13} \theta^{-1}(x_{13}) \delta(x_{13} - \lambda) g^{(3)}(1,2,3) + (6(1+t) \rho^2 \eta^2 \pi^2) \int d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} x_{34} \theta^{-1}(x_{34}) \delta(x_{34} - 1) - 6t \rho^2 \eta^2 \pi^2 \int d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} x_{34} \theta^{-1}(x_{34}) \delta(x_{34} - \lambda) [g^{(4)}(1,2,3,4) - g^{(2)}(1,2) g^{(2)}(3,4)],$$

si se define

$$G(1,2,3) = g^{(3)}(1,2,3) / g^{(2)}(1,2) g^{(2)}(1,3) g^{(2)}(2,3),$$

las integrales se pueden expresar como,

$$\pi^{-1} \int d\bar{x}_{13} \bar{x}_{13} \theta^{-1}(x_{13}) \delta(x_{13} - \xi) g^{(3)}(1,2,3) = \int \int \int \frac{d\bar{x}_{13} \bar{x}_{13}}{\pi} \theta^{-1}(x_{13}) \delta(x_{13} - \xi) * G(1,2,3) g^{(2)}(1,2) g^{(2)}(1,3) g^{(2)}(2,3),$$

$$= g(x_{12}) \pi^{-1} \int \int \int dx_{13} x_{13} Y(x_{13}) \delta(x_{13} - \xi) G(1,2,3) g(2,3) \sin \theta d\theta d\phi,$$

$$= 2 g(x_{12}) \xi^3 Y(x_{13} = \xi) \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta G(1,2,3) g(2,3) \Big|_{x_{13} = \xi}$$

$$\text{pero } \sin \theta d\theta = x_{23} dx_{23} / x_{12} x_{13}$$

$$= 2 g(x_{12}) / x_{12} \xi^2 Y(x_{13} = \xi) \int dx_{23} x_{23} G(1,2,3) g^{(2)}(2,3) \Big|_{x_{13} = \xi},$$

$$= 2 g(x_{12}) / x_{12} \xi^2 Y(x_{13} = \xi) I_1(x, \xi)$$

donde $I_2(x, \xi) = \int_{|x-\xi|}^{x+\xi} dx x G(1,2,3) g^{(2)}(2,3) I_{x_{13}}$,

para las otras integrales se define $G(1,2,3,4) = g^{(4)}$

$(1,2,3,4)/g^{(2)}(1,2)g^{(2)}(3,4)$,

si se sustituye se tiene

$$\pi^{-2} \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} \bar{x}_{34} \theta^{-1}(x_{34}) \delta(x_{34} - \xi) [g^{(4)}(1,2,3,4) - g^{(2)}(1,2)g^{(2)}(3,4)] =$$

$$\pi^{-2} \iint d\bar{x}_{13} d\bar{x}_{14} \bar{x}_{34} \theta^{-1}(x_{34}) \delta(x_{34} - \xi) g^{(2)}(1,2)g^{(2)}(3,4) (G(1,2,3,4) - 1),$$

$$= g(x_{12}) Y(x_{34} = \xi) \xi \int_{x_{34} = \xi} dx_{13} dx_{14} (G(1,2,3,4) - 1) I_{x_{34} = \xi},$$

$$= g(x_{12}) Y(x_{34} = \xi) \xi I_2(x, \xi),$$

donde $I_2(x, \xi) = \pi^{-2} \iint dx_{13} dx_{14} [G(1,2,3,4) - 1] I_{x_{34} = \xi}$,

si se evalúa en 1 y λ , se obtiene:

$$V(\partial \rho^{(2)} / \partial V) = \langle (N-2) \rho_{\nu}^{(2)} \rangle - \rho^{(2)} \langle N \rangle + 8 \eta \rho^2 g(x_{12}) / x_{12} ((1+t) Y(x_{13} = 1))$$

$$* I_1(x, \xi = 1) - t \lambda^2 Y(x_{13} = \xi = \lambda) I_1(x, \xi = \lambda) + 6 \eta^2 \rho^2 g(x_{12}) ((1+t) Y(x_{34} = 1))$$

$$* I_2(x, \xi = 1) - t \lambda Y(x_{34} = \lambda) I_2(x, \xi = \lambda),$$

los primeros dos términos son:

$$\langle (N-2) \rho_{\nu}^{(2)} \rangle - \langle N \rangle \rho^{(2)} = \langle N \rho_{\nu}^{(2)} \rangle - \langle N \rangle \rho^{(2)} - 2 \rho_{\nu}^{(2)}$$

pero $(1/B)(\partial \rho^{(2)} / \partial \mu)_{\nu} = \langle N \rho_{\nu}^{(2)} \rangle - \langle N \rangle \rho^{(2)}$,

por lo tanto,

$$(\partial \rho^{(2)} / \partial V)_{\nu} = (\partial \rho^{(2)} / \partial \mu)_{\nu} (\partial \mu / \partial V)_{\nu} + (\partial \rho^{(2)} / \partial V)_{\mu},$$

$$= -2 \rho^{(2)} + [V(\partial \mu / \partial V)]_{\nu} + (1/B) (\partial \rho^{(2)} / \partial \mu)_{\nu} + \dots$$

$$V(\partial \mu / \partial V)_{\nu} + (1/B) = (1/B) [1 - \partial B P / \partial \rho] = (1/B) [1 - \partial \ln z / \partial \eta],$$

$$= -(1/B) \partial [\ln(z-1)] / \partial \eta,$$

además del apéndice "B"

$$(\partial \rho^{(2)} / \partial \mu)_{\nu} = \rho (\partial \rho / \partial P) (\partial \rho_{\nu}^{(2)} / \partial \rho),$$

así

$$V(\partial \rho^{(2)} / \partial V)_{\nu} = -2 \rho^{(2)} - (\rho/B) \partial [\ln(z-1)] / \partial \eta (\partial \rho / \partial P) (\partial \rho_{\nu}^{(2)} / \partial \rho)$$

$$+ 8 \rho^2 \eta g(x_{12}) / x_{12} [(1+t) Y(x_{13} = 1) I_1(x, \xi = 1) - t Y(x_{13} = \lambda) \lambda^2 I_2(x, \xi = \lambda)]$$

$$+ 6 \rho^2 \eta^2 g(x_{12}) [(1+t) Y(x = 1) I_2(x, \xi = 1) - t Y(x = \lambda) \lambda I_2(x, \xi = \lambda)],$$

así, se puede escribir

$$\begin{aligned}
 (\partial Y / \partial V)_{x, \eta} &= -2 \rho^{(2)}(x) / \rho^2 V \theta + (1 / \rho^2 \theta) (\partial \rho^{(2)} / \partial V)_{x, \eta}, \\
 V(\partial Y(x) / \partial V)_{x, \eta} &= 2 \rho^{(2)} \rho^2 \theta - 2 \rho^{(2)} \rho^2 \theta - (1 / \rho \theta) \partial [\eta(z-1)] / \partial \eta \\
 &\quad * (\partial \rho / \partial P) (\partial \rho^{(2)} / \partial \rho) + 8 \eta Y(x) / x [(1+t) Y(x=1) I_1(x, \xi=1) \\
 &\quad - t Y(x=\lambda) I_1(x, \xi=\lambda)] + 6 \eta^2 Y(x) [(1+t) Y(x=1) I_2(x, \xi=1) \\
 &\quad - t Y(x=\lambda) I_2(x, \xi=\lambda)].
 \end{aligned}$$

En todo el desarrollo anterior se ha supuesto que x_{12} = constante cuando V varia, para incluir esta variación se calcula:

$$(\partial \rho^{(2)} / \partial V)_{x, \eta} = (\partial \rho^{(2)} / \partial x_{12}) (\partial x_{12} / \partial V) + (\partial \rho^{(2)} / \partial V)_{x_{12}},$$

pero

$$(\partial x_{12} / \partial V) = \partial (x' V^{1/3}) / \partial V = x' V^{-2/3} / 3 = x_{12} / 3V,$$

por lo tanto, el término que se tiene que adicionar es

$$(1 / \rho^2 \theta) \partial \rho^{(2)} / \partial x_{12} (x_{12} / 3V) = \partial Y(x) / \partial x (x / 3V),$$

así, finalmente se obtiene

$$\begin{aligned}
 3V(\partial Y(x) / \partial V)_{x, \eta} &= -3\eta (\partial Y(x) / \partial \eta)_{x, \eta} = -(3 / \rho \theta) \partial [\eta(z-1)] / \partial \eta (\partial \rho / \partial P) \\
 &\quad * (\partial \rho^2 Y(x) / \partial \rho) + 24\eta Y(x) / x [(1+t) Y(x=1) I_1(x, \xi=1) - t Y(x=\lambda) \\
 &\quad * I_1(x, \xi=\lambda)] + 18\eta^2 Y(x) [(1+t) Y(x=1) I_2(x, \xi=1) \\
 &\quad - t Y(x=\lambda) I_2(x, \xi=\lambda)] - x Y_x,
 \end{aligned}$$

en el caso particular $x = \lambda = 1$, se obtiene

$$\begin{aligned}
 -3\eta Y_{\eta}^0 &= 24\eta Y^0 I_1(x=\xi=1) + 18\eta^2 Y^0 I_2(x=\xi=1) - (12 / \rho \eta) (\partial \rho / \partial P) \\
 &\quad * [2\eta^2 Y^0 / \partial \eta]^2 - Y_{\lambda}^0,
 \end{aligned}$$

dado que $\eta(z-1) I_1 = \eta(z-1) = 4\eta^2 Y^0$

si se compara con el apéndice "B", se tiene la siguiente relación

$$Y_{\lambda}^0 = t Y_x^0 - 3 t Y_{\eta}^0.$$

APENDICE "D".

CALCULO DE DERIVADAS DE ORDEN SUPERIOR

Ahora se calcula Y_{xx} ,

$$Y_{xx} = \partial Y_x / \partial x,$$

del apéndice "A"

$$Y_x = \delta \eta Y(x) / x^2 [(1+t)Y(x=1)I(x, \xi=1) - tY(\lambda)I(x, \xi=\lambda)]$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} Y_{xx} &= \partial Y_x / \partial x = \partial (\delta \eta Y(x) / x^2 ((1+t)Y(x=1)I(x, \xi=1) \\ &\quad - tY(\lambda)I(x, \xi=\lambda))) / \partial x, \\ &= Y_x^2 / Y(x) - 2Y_x / x + \delta \eta Y(x) / x^2 ((1+t)Y(x=1) \partial I(x, \xi=1) / \partial x \\ &\quad - tY(\lambda) \partial I(x, \xi=\lambda) / \partial x), \end{aligned}$$

también del apéndice A se sabe,

$$I(x, \xi) = \int_{|x-\xi|}^{(x+\xi)} dx' x' (x^2 + \xi^2 - x'^2) G(x, x', \xi) g(x'),$$

con la aproximación de superposición $G(x, x', \xi) = 1$, así

$$I(x, \xi) = \int_{|x-\xi|}^{x+\xi} dx' x' (x^2 + \xi^2 - x'^2) g(x'),$$

y

$$\begin{aligned} \partial I(x, \xi) / \partial x &= 2x \int_{|x-\xi|}^{(x+\xi)} dx' x' g(x') + (x+\xi) [x^2 + \xi^2 - (\xi+x)^2] \\ &\quad g(x+\xi) \partial(x+\xi) / \partial x - |x-\xi| [x^2 + \xi^2 - (x-\xi)^2] g(|x-\xi|) \partial|x-\xi| / \partial x, \end{aligned}$$

pero $(x+\xi) \partial(x+\xi) / \partial x = (x+\xi)$ y $|x-\xi| \partial|x-\xi| / \partial x = (x-\xi)$,

y se obtiene (ver apéndice B),

$$I_x = 2x I_1(x, \xi) + (x+\xi) [-2x\xi] g(x+\xi) - (x-\xi) [2x\xi] g(x-\xi),$$

en particular para $x=\lambda=1$,

$$Y_{xx} = Y_x Y_x / Y - 2Y_x + \delta \eta Y^2 I_x,$$

dónde $I_x = I_x(x=\lambda=1) = 2I_1(x=\lambda=1) - 4g_{\text{EB}}(x=2)$,

y si se define,

$$B_2(\tau) = \int_1^2 dx' x' g_{\text{EB}}(x') = I_1(x=\xi=\lambda=1),$$

se tiene

$$Y_{xx}^0 = (Y_x/Y^0 - 2)Y_x + 12 Y^0 [B_2(\eta) - 2g_{e_b}(x=2)] ,$$

si se sustituye $Y_x = \delta\eta Y^0 E_1(\eta)$, se obtiene

$$Y_{xx}^0 = 12\eta Y^0 [(3\eta Y^0 B_1(\eta) - 1)B_1(\eta) + B_2(\eta) - 2g_{e_b}(x=2)] .$$

Ahora se calcula $Y_{x\lambda}$.

$$\begin{aligned} Y_{x\lambda} &= \partial Y_x / \partial \lambda = \partial (\delta\eta Y(x) / x^2 [(1+t)Y(x=1)I(x, \xi=1) \\ &\quad - tY(\lambda)I(x, \xi=\lambda)]) / \partial \lambda \\ &= Y_x Y_\lambda / Y + \delta\eta Y(x) / x^2 ((1+t)[Y_\lambda(x=1)I(x, \xi=1) + Y(x=1) \\ &\quad \partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda] - t[(Y_\lambda(x=\lambda) + Y_x(x=\lambda))I(x, \xi=\lambda) \\ &\quad - Y(\lambda)\partial I(x, \xi=\lambda) / \partial \lambda]), \end{aligned}$$

se analiza el caso particular de interes $x=\lambda=1$

$$\begin{aligned} Y_{x\lambda}^0 &= Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 + \delta\eta Y^0 [(1+t)(Y_\lambda^0 I(x=\xi=\lambda=1) + Y^0 \partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1}) \\ &\quad - t((Y_\lambda^0 + Y_x)I(x=\xi=\lambda=1) + Y^0 \partial I(x, \xi=\lambda) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1})] , \\ Y_x^0 &= Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 + \delta\eta Y^0 (Y_\lambda^0 B_1(\eta) - tY_x B_1(\eta)) + \delta\eta Y^0 \\ &\quad ((1+t)\partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1} - t \partial I(x, \xi=\lambda) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1}) , \\ Y_x^0 &= Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 - \delta\eta t Y^0 Y_x B_1(\eta) + Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 + \delta\eta Y^0 \\ &\quad ((1+t)\partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1} - t \partial I(x, \xi=\lambda) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1}) , \\ Y_x^0 &= 2Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 - t Y_x^0 / Y^0 + \delta\eta Y^0 \\ &\quad ((1+t)\partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1} - t \partial I(x, \xi=\lambda) / \partial \lambda |_{x=\lambda=1}) , \end{aligned}$$

ahora se necesitan evaluar las integrales

$$\begin{aligned} \partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda &= \partial \left[\int_{1-t}^{(1+t)} dx' x' (x^2 + 1 + x'^2) g(x') \right] / \partial \lambda , \\ &= \int_{1-t}^{(1+t)} dx' x' (x^2 + 1 + x'^2) \partial g(x') / \partial \lambda , \end{aligned}$$

en particular para $x=1$

$$\partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda = \int_0^2 dx' x' (2 - x'^2) \partial g(x') / \partial \lambda ,$$

pero $\partial g(x') / \partial \lambda = \theta(x') \partial Y(x') / \partial \lambda + Y(x') \partial \theta(x') / \partial \lambda$,

y $\partial \theta(x') / \partial \lambda = t \delta(x' - \lambda)$, así se tiene

$$\partial I(x, \xi=1) / \partial \lambda = t Y^0 + \int_0^2 dx' x' (2 - x'^2) [\theta(x') \partial Y(x') / \partial \lambda] |_{\lambda=1}$$

$$= tY^0 + \int_1^2 dx' x' (2-x'^2) \frac{\partial Y(x')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1},$$

del apéndice "C", se sabe que $(1/t)Y_\lambda(x) \Big|_{\lambda=1} = -3\eta \frac{\partial Y}{\partial \eta} + xY(x) \Big|_{\lambda=1}$, así, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial I(x, \xi=1)}{\partial \lambda} &= t \left[Y^0 + \int_1^2 dx' x'^2 (2-x'^2) Y_x(x', \lambda=1) \right. \\ &\quad \left. - 3\eta \int dx' x' (2-x'^2) Y_\eta(x', \lambda=1) \right], \end{aligned}$$

si en la primera integral, se integra por partes

$$\begin{aligned} \int_1^2 dx' x'^2 (2-x'^2) Y_x &= -8Y_{\xi 0}(x=2) - Y_{\xi 0}(x=1) \\ &\quad - 4 \int_1^2 dx' (x' - x'^3) Y_{\xi 0}(x'), \end{aligned}$$

pero para $x < 1$, $Y(x) = g(x)$, se puede escribir

$$\begin{aligned} \frac{\partial I(x, \xi=1)}{\partial \lambda} &= t \left[Y^0 - 3\eta \int dx' x' (2-x'^2) Y_\eta(x') - 8g(x=2) - Y^0 \right. \\ &\quad \left. - 4 \int_1^2 dx' x' (1-x'^2) Y(x') \right], \\ &= t \left[-8g(x=2) - 3\eta \frac{\partial B_1(\eta)}{\partial \eta} - 4 A_1(\eta) \right], \end{aligned}$$

donde $B_1(\eta)$ se definió en el apéndice "A" y

$$A_1(\eta) = \int_1^2 dx' x' (1-x'^2) g(x'),$$

ahora se evalúa la segunda integral

$$\begin{aligned} \frac{\partial I(x, \xi=\lambda)}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\int_{|x-\lambda|}^{x+\lambda} dx' x' (x^2 + \lambda^2 - x'^2) g(x') \right] / \partial \lambda, \\ &= \int_{|x-\lambda|}^{x+\lambda} dx' x' (x^2 + \lambda^2 - x'^2) \frac{\partial g(x')}{\partial \lambda} + 2\lambda \int_{|x-\lambda|}^{x+\lambda} dx' x' g(x') + (x+\lambda)g(x+\lambda) \\ &\quad [x^2 + \lambda^2 - (x+\lambda)^2] \frac{\partial (x+\lambda)}{\partial \lambda} - [x-\lambda]g(x-\lambda) [x^2 + \lambda^2 - (x-\lambda)^2] \frac{\partial |x-\lambda|}{\partial \lambda} \end{aligned}$$

si se recuerda que $(x+\lambda) \frac{\partial (x+\lambda)}{\partial \lambda} = (x+\lambda)$, $|x-\lambda| \frac{\partial |x-\lambda|}{\partial \lambda} = (x-\lambda)$ y si se toma el caso particular $x=\lambda=1$

$$\frac{\partial I(x, \xi=\lambda)}{\partial \lambda} = 2B_2(\eta) - 4g(x=2) + \int_0^2 dx' x' (2-x'^2) \frac{\partial g(x')}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1},$$

donde el último término es igual a la integral que se acaba de evaluar y $B_2(\eta)$ se definió en este apéndice, si se

sustituyen los valores encontrados, se obtiene

$$\begin{aligned} Y_x^0 &= 2Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 - t Y_x^2 / Y^0 + 6\eta Y^2 ((1+t) t [-8g(x=2) - 4 A_1(\eta) \\ &\quad - 3\eta \frac{\partial B_1(\eta)}{\partial \eta}] - t [2B_2(\eta) - 4g(x=2) + t(-8g(x=2) - 4 A_1(\eta) \\ &\quad - 3 \frac{\partial B_1(\eta)}{\partial \eta}]), \end{aligned}$$

$$Y_x^0 = 2Y_x Y_\lambda^0 / Y^0 - t Y_x^2 / Y^0 + 6\eta Y^2 (t[-8g(x=2) - 4 A_1(\eta)$$

$$-3\eta \frac{\partial B_1(\eta)}{\partial \eta} - 2 B_2(\eta) - 4g(x=2)],$$

si se sustituye que $12\eta Y^0 [B_2(\eta) - 2g(x=2)] = Y_{xx}^0 - Y_x^0 (Y_x/Y^0 - 2)$, la expresión se reduce a

$$Y_{x\lambda}^0 = 2Y_x Y_{\lambda}^0 / Y^0 - t Y_{xx}^0 - 2t Y_x^0 - 18\eta^2 t Y^0 \frac{\partial B_1(\eta)}{\partial \eta} - 24\eta t Y^0 [A_2(\eta) + 2g(x=2)].$$

Si se escribe la integral $A_1(\eta)$, en terminos de las integrales $B_1(\eta)$ y $B_2(\eta)$ y se sustituye Y_{λ}^0 , se encuentra finalmente

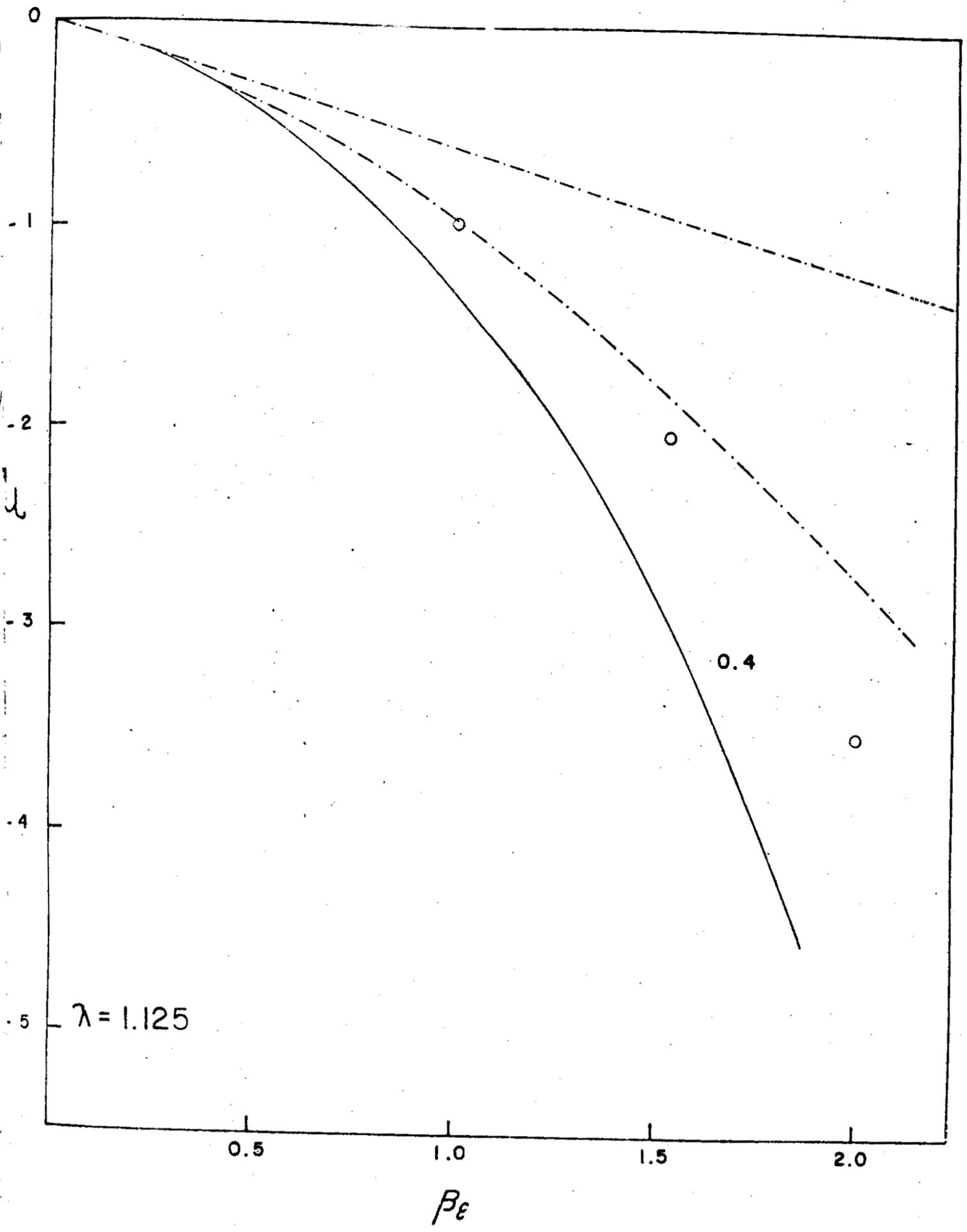
$$Y_{x\lambda}^0 / t = -6\eta Y_x Y_{\eta}^0 / Y^0 + Y_{xx}^0 - 2Y_x^0 - 18\eta^2 Y^0 B_1'(\eta).$$

REFERENCIAS.

- 1.-DE LONGGI, D.A. Y F. DEL RIO, MOL. PHYS.(1983), 48, 293.
- 2.-COLLINGS, A.F. Y I.L. McLAUGHLIN, J. CHEM. PHYS.(1980), 73, 3390.
- 3.-FERNANDEZ E. Y F. DEL RIO, POR SER PUBLICADO.
- 4.-HENDERSON D., O.H. SCALISE Y W.R. SMITH, J. CHEM. PHYS.(1980), 72, 2431.
- 5.-GUGGENHEIM, E.A., MOL. PHYS.(1965), 48, 293.
- 6.-ALDER, B.J., D.A. YOUNG Y M.A. MARK, J. CHEM. PHYS.(1972), 56, 3013.
- 7.-CARNAHAN, N.F. Y K.E. STARLING, J. CHEM. PHYS.(1969), 51, 635.
- 8.-HANSEN J.P. Y I.R. McDONALD "THEORY OF SIMPLE LIQUIDS, ACADEMIC PRESS, (1976) 44.
- 9.-ABE RYUZO, PROGRESS OF THEORETICAL PHYSICS, (1959), 21, 421.
- 10.-ALDER, B.J., PHYS REV. LETTERS.(1964 a), 12, 317.
- 11.-HANSEN J.P. Y I.R. McDONALD "THEORY OF SIMPLE LIQUIDS, ACADEMIC PRESS, (1976) 388.
- 12.-De BOER J., REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS, PHYS. SOC. (1949), 12, 305.
- 13.-De BOER J. Y A. MICHELS, PHYSICA.(1939), 6, 97.
- 14.-NIJBOER B.R.A. Y L. VAN HOVE, THE PHYSICAL REVIEW. (1952), 85, 777.
- 15.-REE H.F., R.N. KEELER Y S.L. Mc.CARHY, J. CHEM. PHYS.(1966), 44, 3407.

16.-BARKER, J.A.,D. HENDERSON Y W.R. SMITH,J. CHEM.
PHYS.(1976),65,2921.

17.-ALDER, B.J.,D.A. YOUNG Y M.A. MARK,J. CHEM.
PHYS.(1972),56,3013.



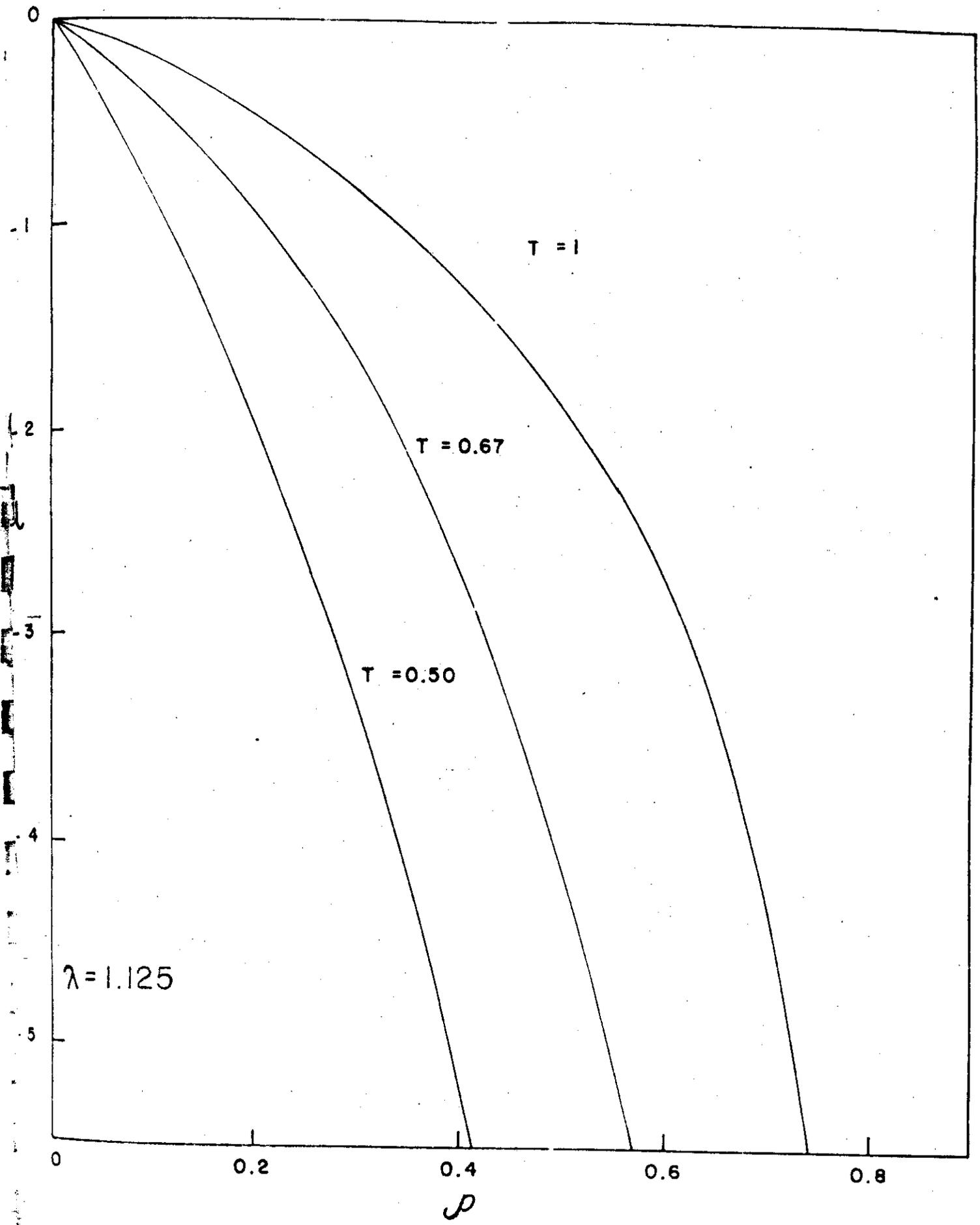


Figura 2

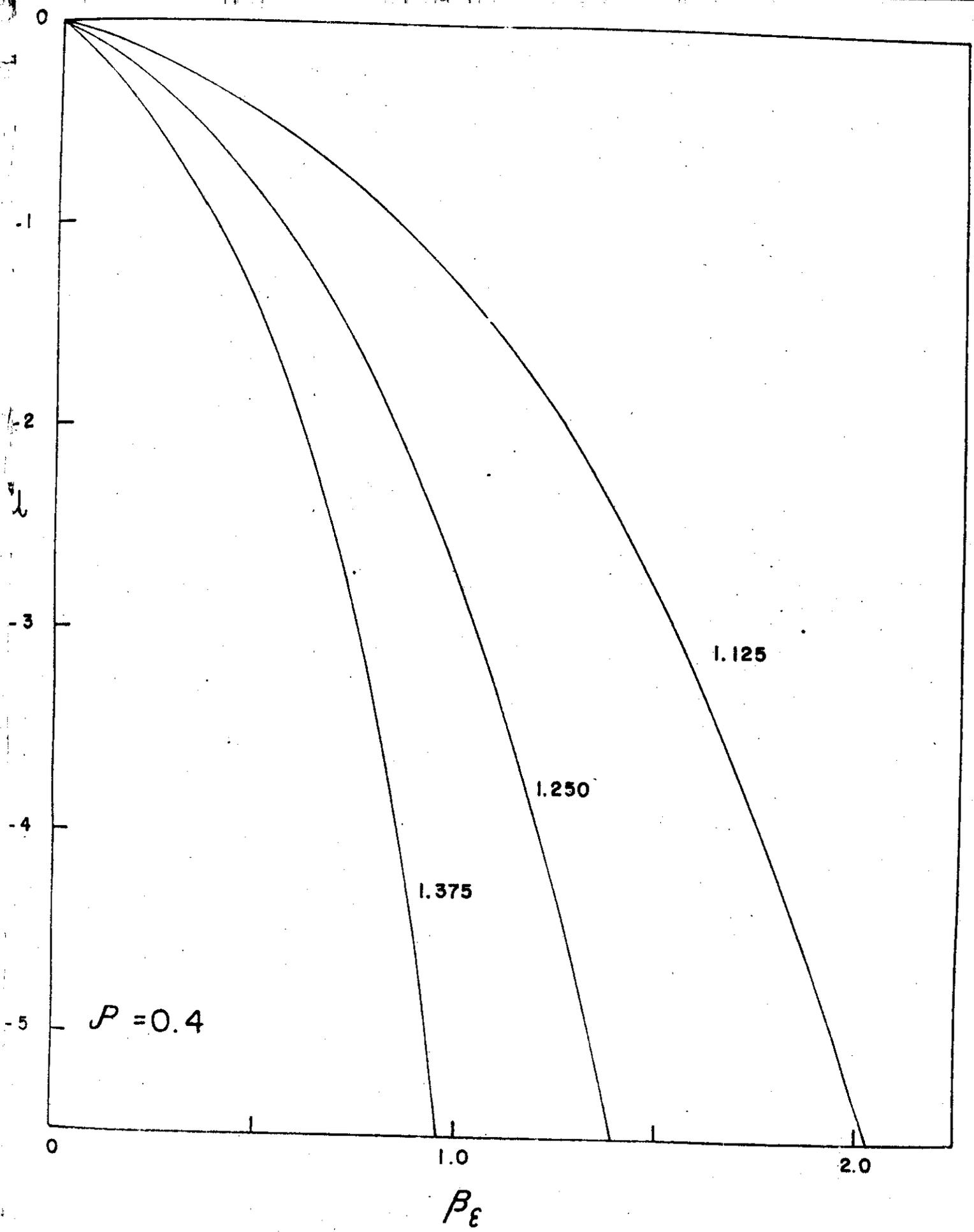


Figura 3

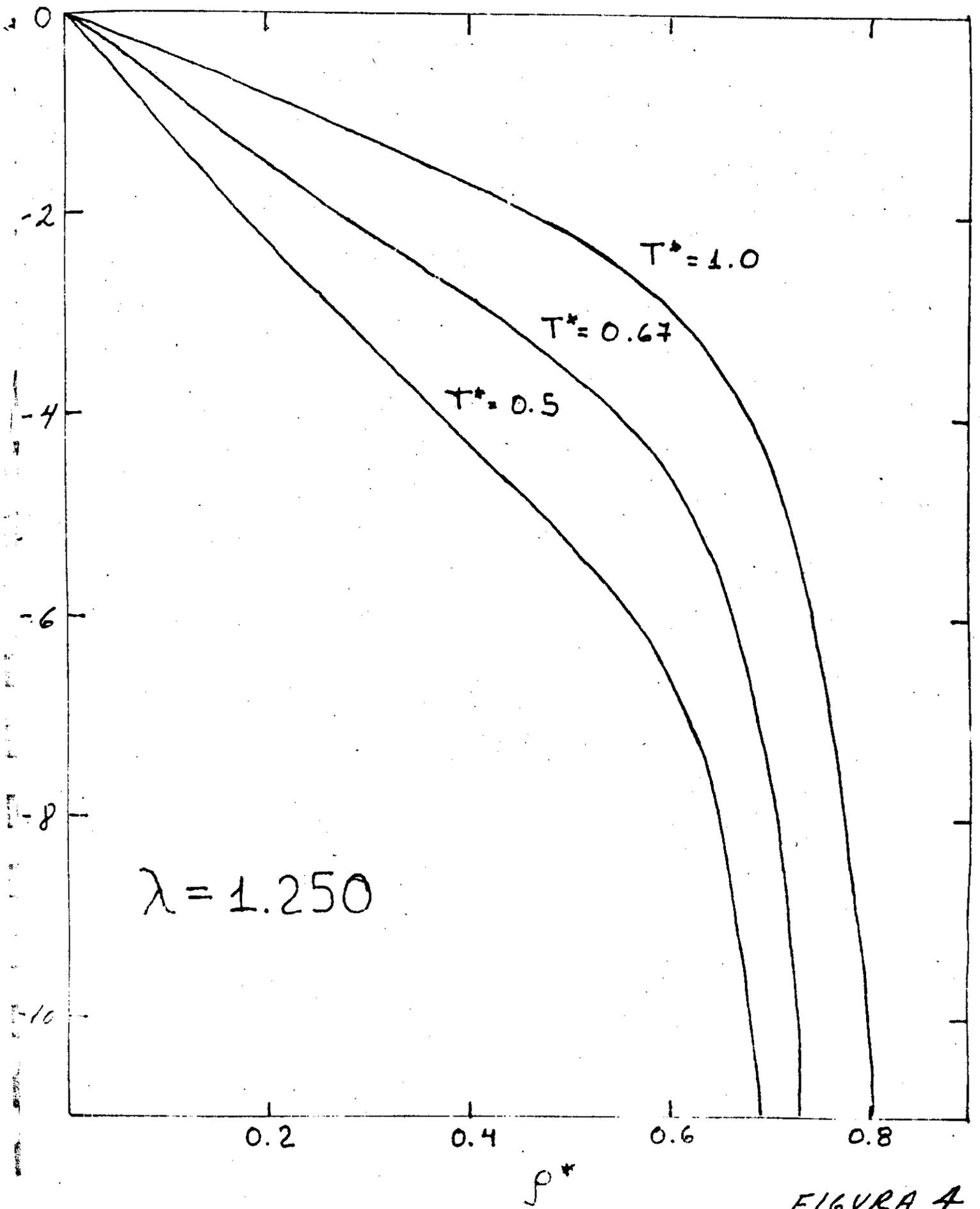
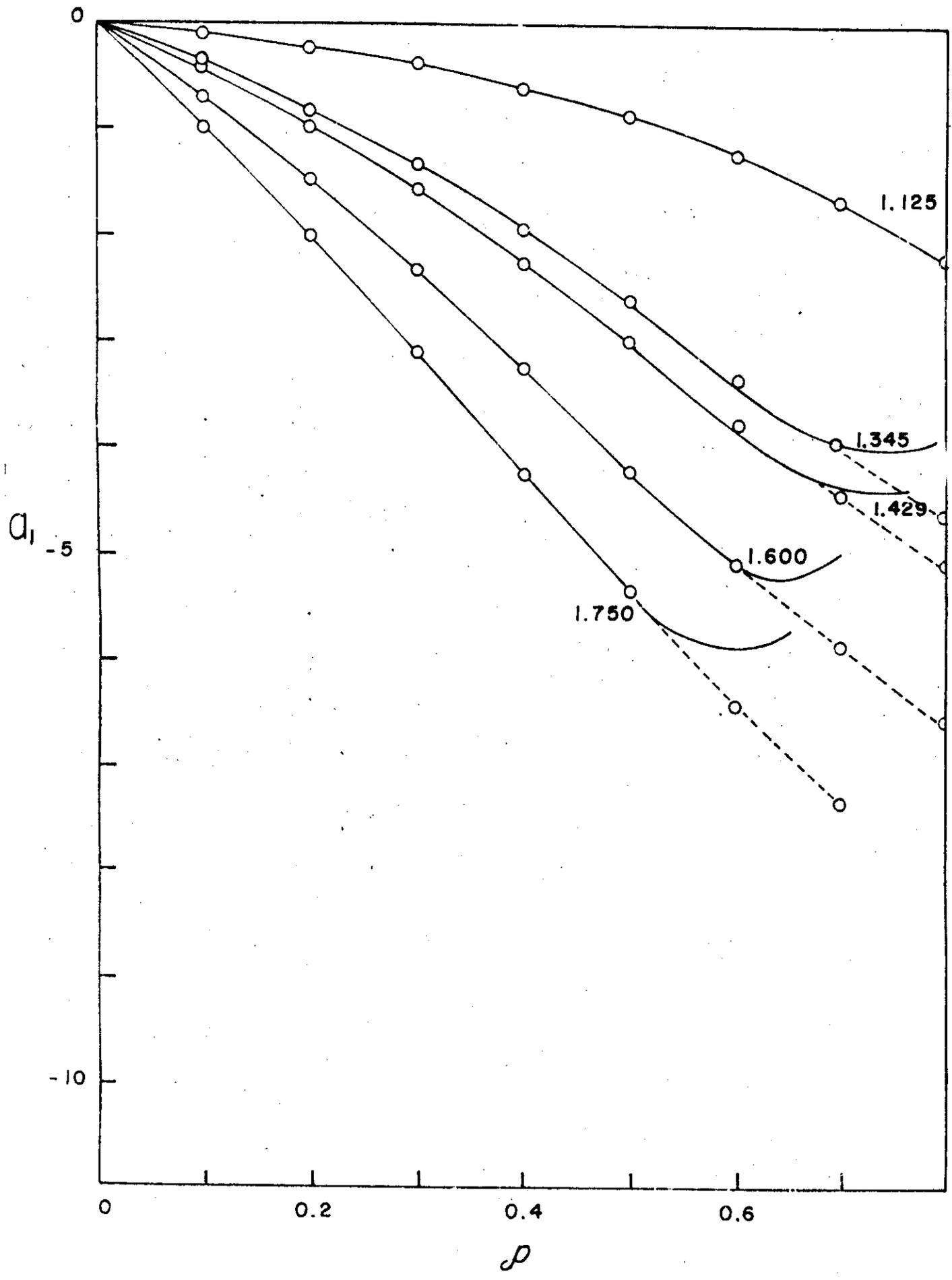
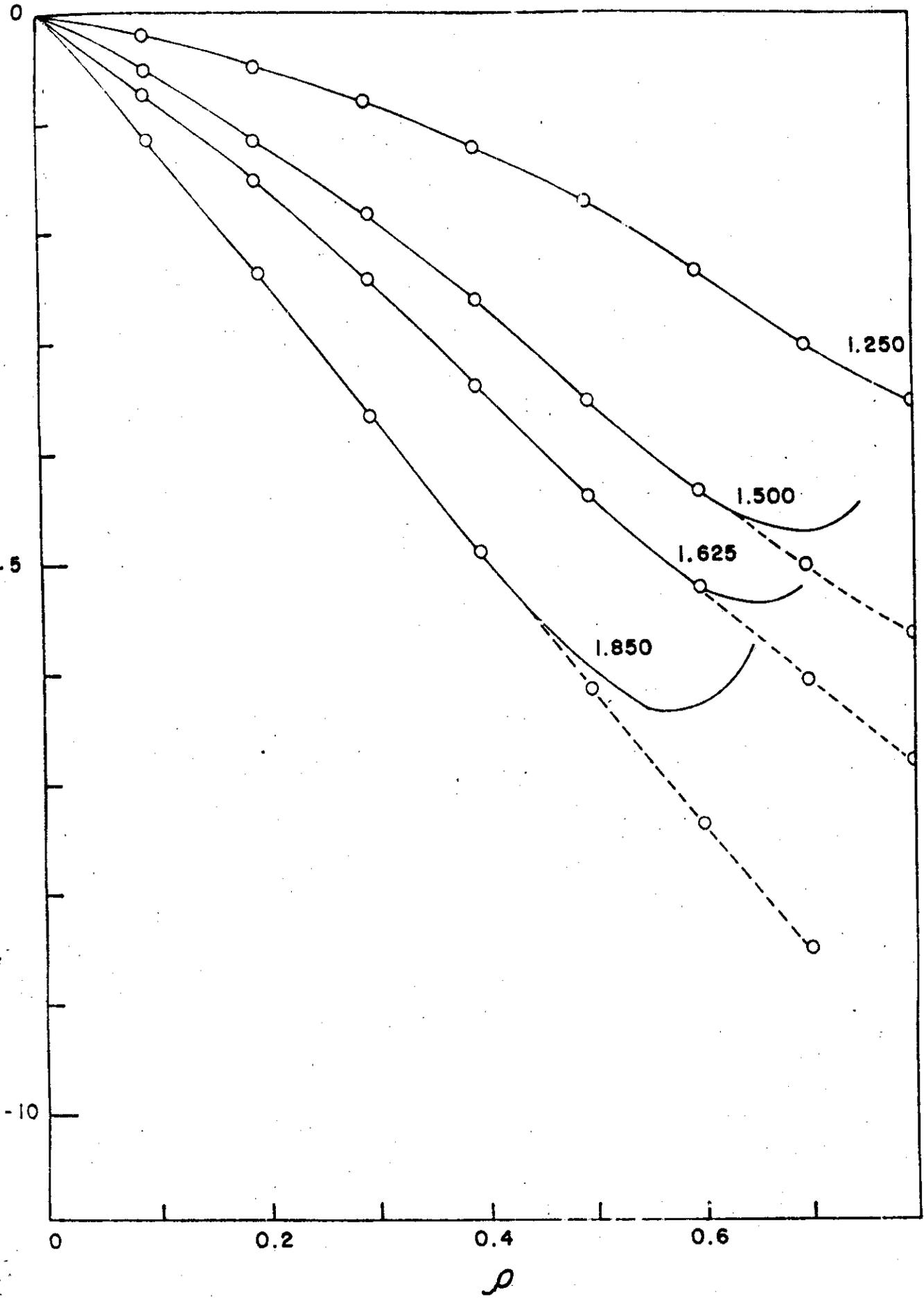
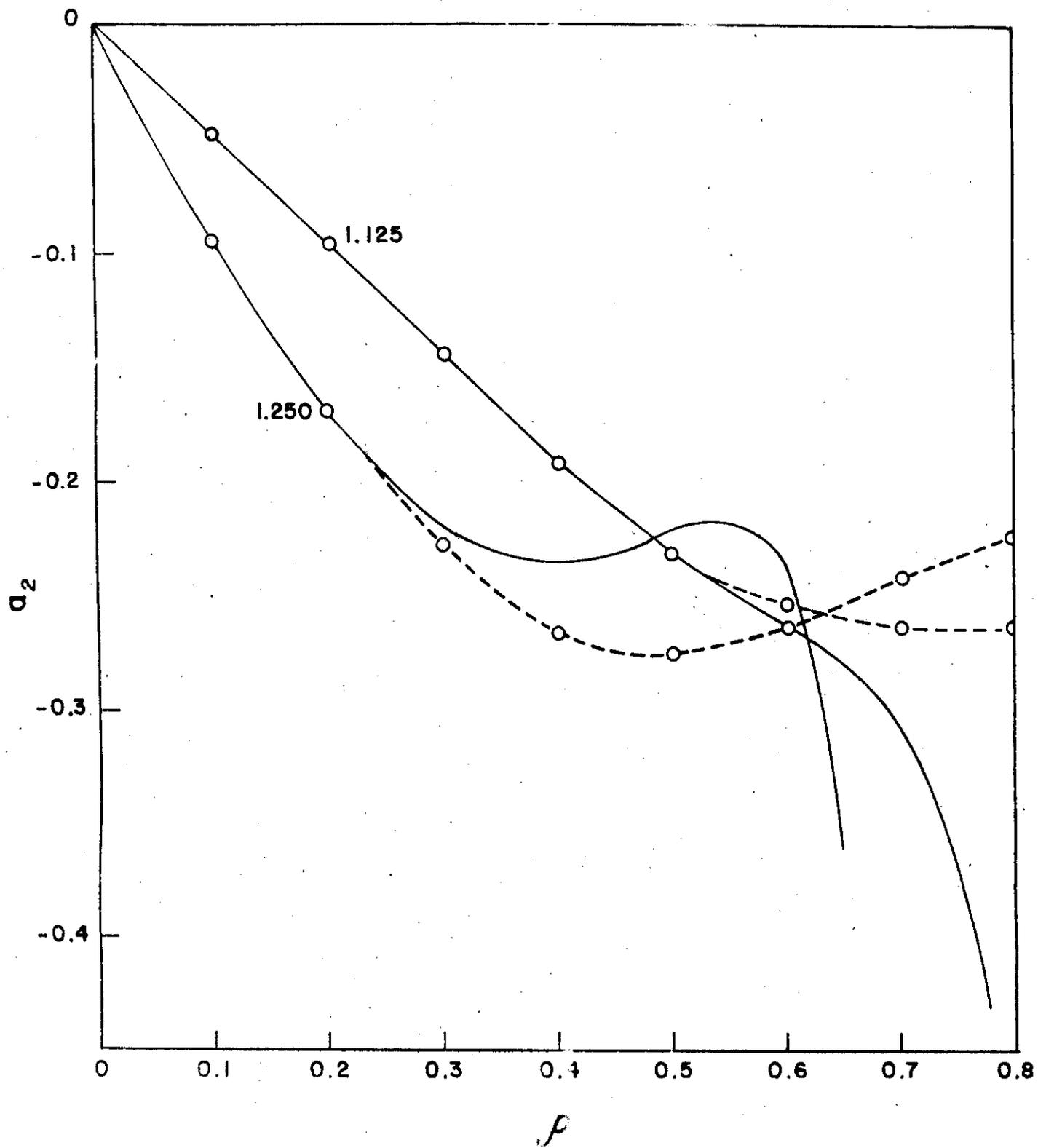
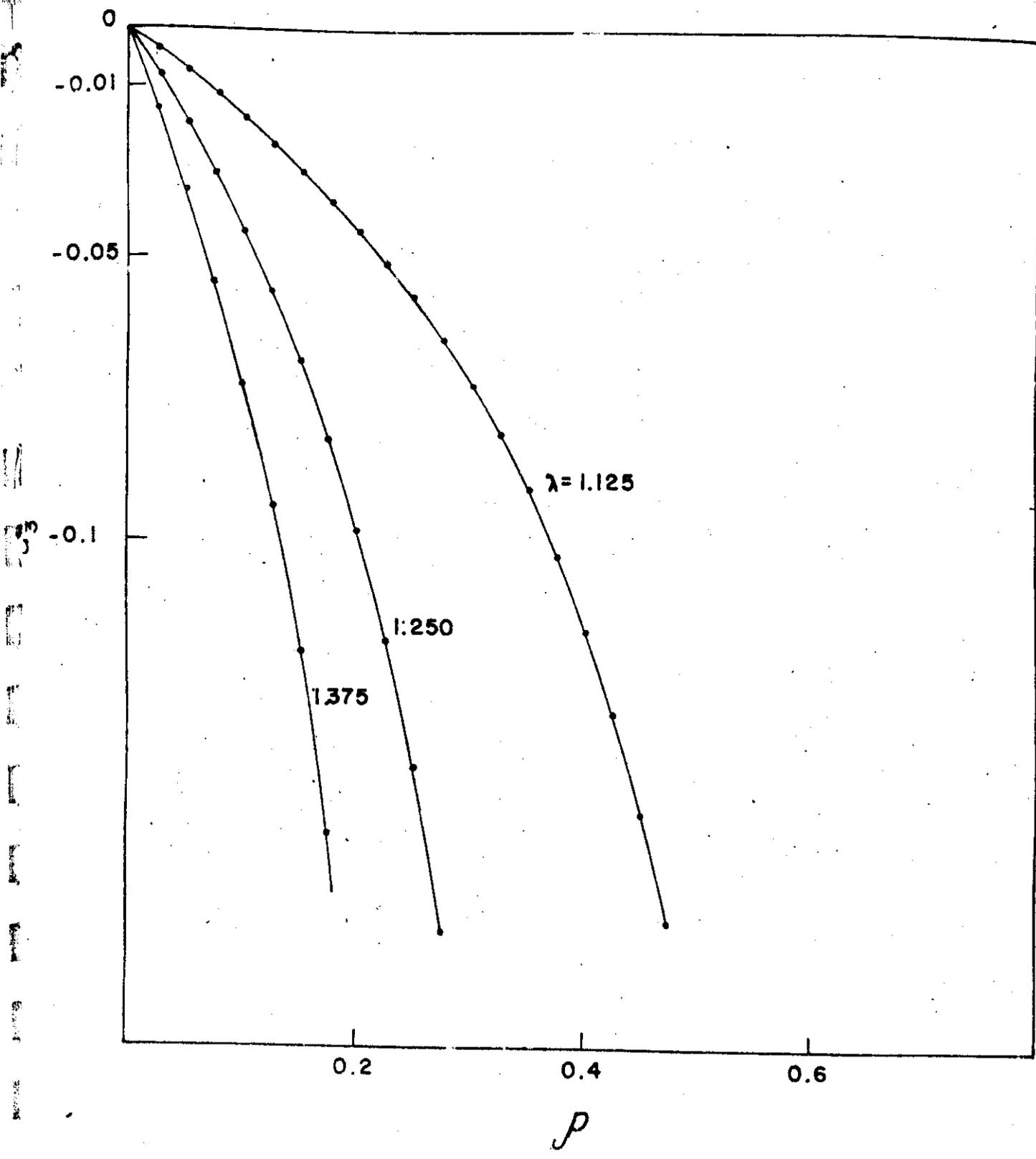


FIGURA 4









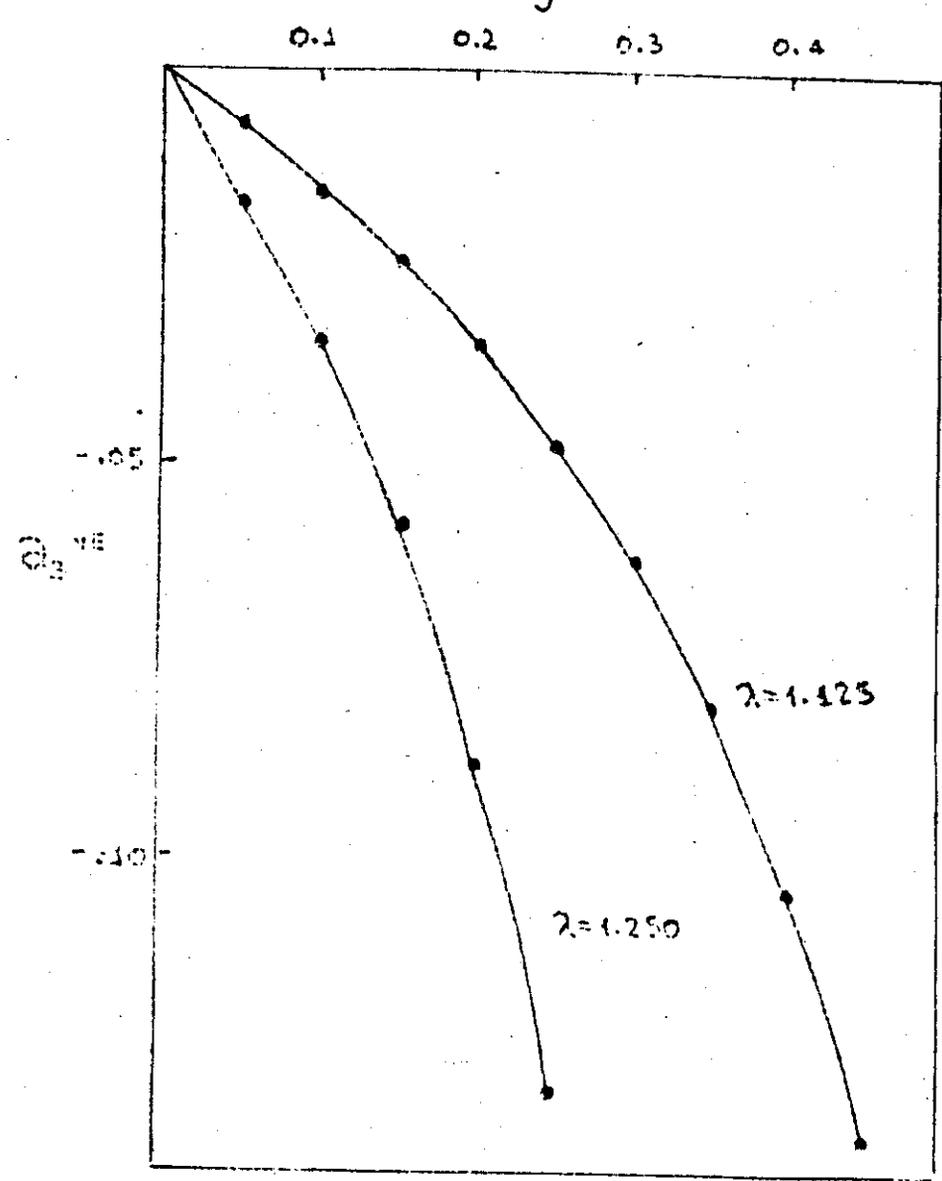
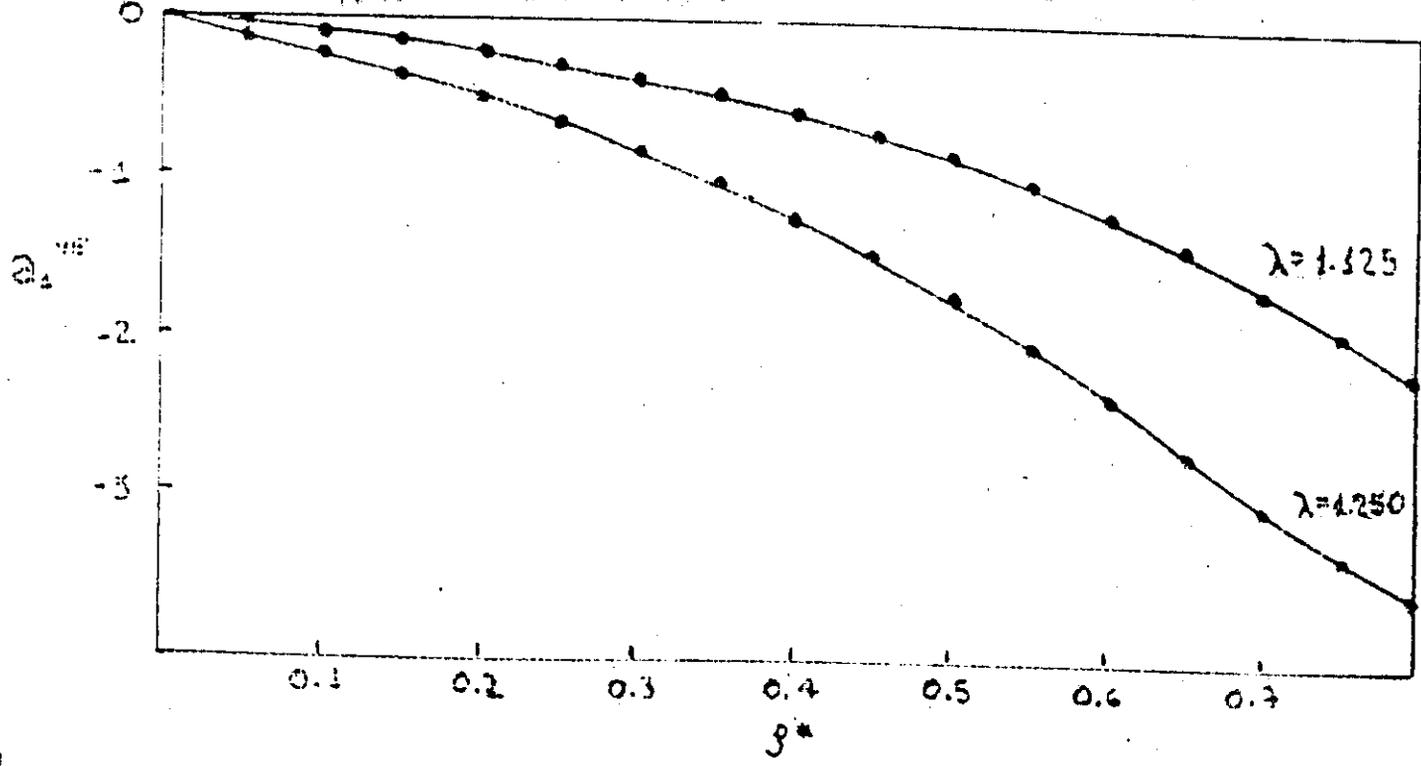


FIGURA 8.

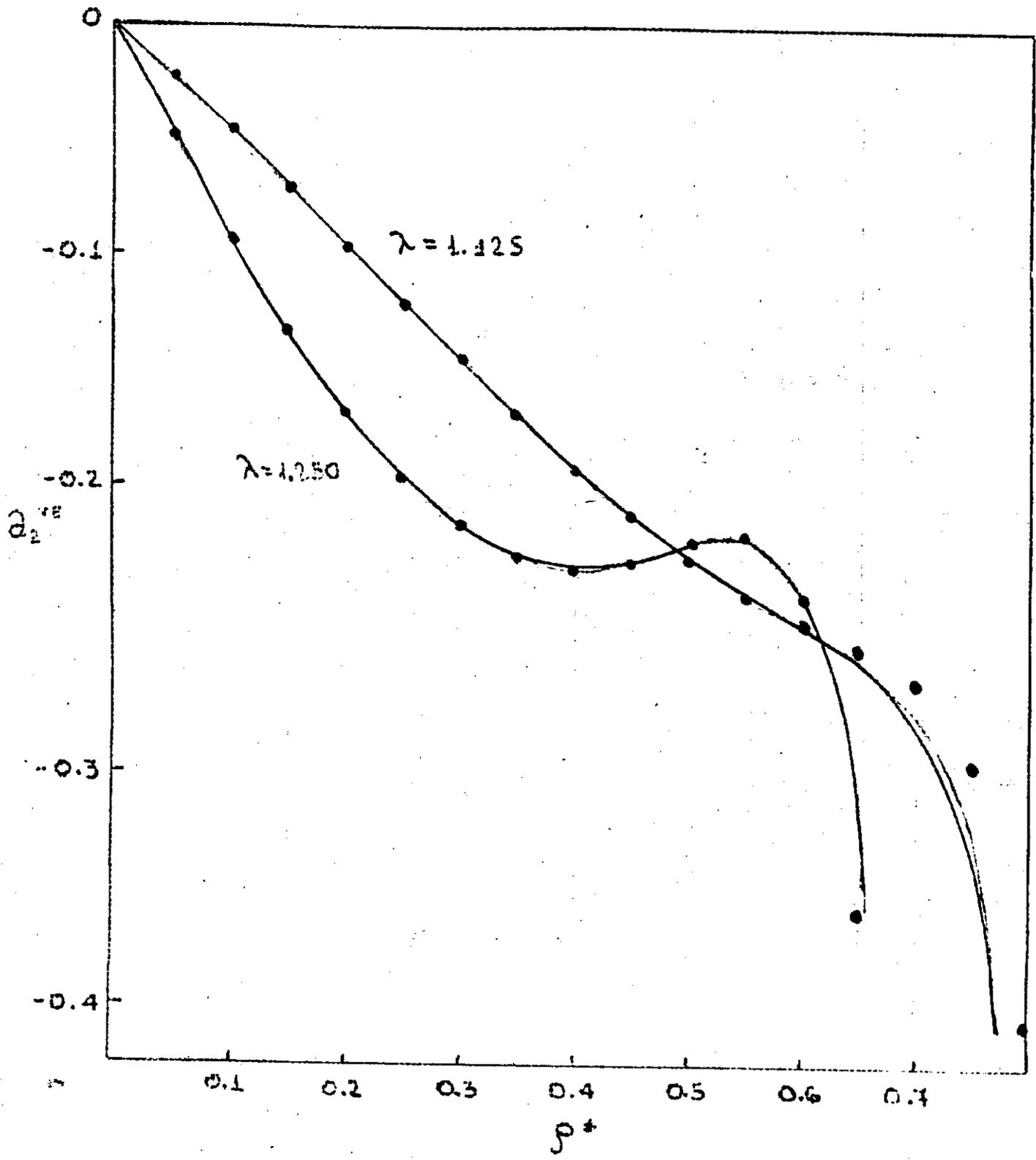


FIGURA 9