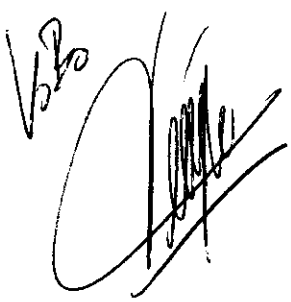
MODELOS DE INTERACCIÓN NO CONFORMAL Y TERMODINÁMICA DE FLUIDOS POLARES

Tesis que presenta

Edgar Ávalos

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Diciembre de 2004



UNIVERSIDAD AUTONÓMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Modelos de interacción no-conformal y termodinámica de fluidos polares.

TESIS

Que presenta

Edgar Ávalos

para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Asesor

Fernando del Río

3 de diciembre de 2004

Resumen

En esta tesis desarrollamos un potencial modelo simple para moléculas polares que representa de manera efectiva y precisa la termodinámica de gases diluidos. Este potencial modela las interacciones dipolares cuya parte no-polar sea esférica, como es el caso de las moléculas de Stockmayer (SM), o las diatómicas, como las moléculas dipolares de Lennard-Jones con dos centros (2CLJ). Las predicciones basadas en este modelo para el segundo coeficiente virial para los fluidos de SM y 2CLJ concuerdan muy bien con los recientes resultados numéricos obtenidos por C. Vega *et. al* [1]. Este modelo se usa para predecir la temperatura crítica de un fluido de SM con momento dipolar variable así como también sus propiedades en equilibrio líquido-vapor. Finalmente aplicamos este modelo a moléculas polares reales. Una característica relevante de este trabajo es que relaciona la forma del perfil del potencial con las propiedades termodinámicas.

Agradecimientos

Durante ocho años, a lo largo de mi educación y entrenamiento para hacer física, Fernando del Río ha sido la referencia con la que me he moldeado como aprendiz de este oficio. Desde el principio me sentí asombrado con su enorme capacidad de trabajo y ésta es la mayor enseñanza que deseo incorporar a mi vida como investigador. Agradezco al Dr. del Río por recordar conmigo a Verdi y Barezzi. Estoy seguro que yo lo recordaré de la misma forma.

Además de la dirección de mi asesor, la participación como sinodales de los doctores Salvador Cruz, Jorge Garza, Alejandro Gil-Villegas y José Méndez, enriqueció con mucho este trabajo.

También quiero agradecer a Santiago Lago, quien durante mi estancia en España me ofreció su confianza y apoyo. A través de él, conocí a tanta gente a la que seguramente no dejaré de frecuentar en lo profesional y en lo personal.

Agradezco también a mis colegas en la Universidad Pablo de Olavide: Juan Antonio Anta y Sofía Calero de quienes aprendí mucho de lo que poco se refleja en este modesto trabajo.

Durante mis estudios de postgrado obtuve financiamiento del CONACYT, de la Universidad Pablo de Olavide y de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Estoy seguro que mucho he cambiado desde que comencé mi educación. Sin embargo, considero que no es sólo es la educación el ingrediente especial. Son las personas, todos aquellos que siendo mis amigos, maestros y compañeros han tenido una influencia en mi. Y por eso, siguiendo un orden no muy alfabético y con el riesgo del inevitable de la omisión, agradezco a Alfred U'Ren y Luis Olivares por contagiarme de su entusiasmo y desvelo; a Dan Miró, entrañable amigo de ultramar, confidente en tierra, aire y bar; a Geraldine Hirschhorn, por la casualidad y empatía que nos unió más de una vez aquí, allá y acullá; a Susana Cuéllar y Oscar Fernández, amigos de toda la vida a quines debo su paciencia incondicional.

Agradecimientos 3

Índice general

1. Introducción **7**

2. Sistemas polares **12**
2.1. Introducción 12
2.2. Características moleculares de los fluidos polares 12
2.3. Fuerzas intermoleculares 13
2.4. Origen de las interacciones 13
2.4.1. Interacciones repulsivas 13
2.4.2. Interacciones de van der Waals 13
2.5. Propiedades de los fluidos polares 15
2.6. Puentes de hidrógeno 17
2.7. Resumen 19

3. Teoría de fluidos no conformales **21**
3.1. Introducción 21
3.2. Resultados de la mecánica estadística 22
3.2.1. El potencial de interacción molecular 23
3.2.2. La forma del potencial de interacción 25
3.2.3. Segundo coeficiente virial 29
3.3. Conformalidad y Principio de estados correspondientes 29
3.3.1. Extensiones empíricas para fluidos no conformales . . 30
3.3.2. Teoría Aproximada No Conformal 31
3.4. Fluidos polares no conformales 36
3.4.1. Potencial esférico efectivo entre dos momentos dipolares puntuales 36
3.4.2. Segundo coeficiente virial de un fluido polar 38
3.4.3. Efectos de la forma del potencial de interacción en el equilibrio L-V 40
3.4.4. Efectos de la suavidad en la termodinámica 42

4. Fluidos polares con kernel esférico **47**
4.1. Introducción 47
4.2. El potencial GSM 48
4.2.1. GSM con suavidad unitaria 50
4.3. Preludio al potencial efectivo 54
4.3.1. El modelo GSM: Efectos de la temperatura 54
4.3.2. El modelo SM: Aproximación analítica 56
4.3.3. El modelo SM: Aproximación numérica 60
4.4. Parámetros efectivos para el potencial GSM 61
4.4.1. La posición del mínimo y su profundidad 61
4.4.2. La forma del potencial efectivo 62
4.5. Termodinámica de un fluido GSM 71
4.5.1. Efectos de la forma en $B(T)$ de un modelo GSM . . . 71
4.5.2. Punto crítico de un fluido GSM 71
4.5.3. Equilibrio líquido-vapor de un fluido GSM 76
4.5.4. Ecuación de estado de un fluido GSM 79
4.6. Resumen 82

5. Fluidos polares con kernel alargado **84**
5.1. Introducción 84
5.2. Moléculas diatómicas dipolares 85
5.2.1. El modelo 85
5.2.2. Diatómicas con momento dipolar alineado 86
5.2.3. Diatómicas con momento dipolar inclinado 90
5.3. Resumen 91

6. Sustancias polares reales **93**
6.1. Introducción 93
6.2. Aplicación a sustancias reales 93
6.2.1. HCl 94
6.3. Resumen 97

7. Conclusiones y perspectivas **98**
7.1. Conclusiones 98
7.2. Perspectivas 99

A. Cálculo de B(T) para SM **101**
A.1. Las constantes G_m 104

B. Cálculo de B(T) para GSM con $s_0 = 1$ **105**

C. Funciones f_x **111**
C.1. Profundidad y posición del mínimo 111
C.2. Suavidad: aproximación 2-s 111
C.3. Suavidad: aproximación 1-s analítica 114
C.4. Suavidad: aproximación 1-s numérica 118

D. Funciones g_x **121**

E. Funciones h_x **123**
E.1. Correlación h_ϵ 123
E.2. Correlación h_r 125
E.3. Correlación h_s 125

Capítulo 1

Introducción

Los electrones en una molécula están en continuo movimiento y típicamente no están homogéneamente distribuidos. En general, existen múltiples desplazamientos de carga eléctrica. Si estos desplazamientos no se compensan entre sí, se produce un desplazamiento resultante conocido como momento dipolar. A las moléculas que contienen momentos dipolares se les llama polares y, por extensión, se aplica el mismo adjetivo a las sustancias constituidas con moléculas polares. Las características polares de una molécula dependen –además del tipo de enlaces y del número de electrones– de su geometría. La interacción entre las moléculas polares se describe se hace a través de la electrostática . Sin embargo, la interacción entre puentes de hidrógeno –como caso especial de la interacción dipolar— no está bien caracterizada.

Por otro lado, desde un punto de vista práctico, existe un gran número de sustancias polares en la industria, por ejemplo los alcoholes. Esta variedad de sustancias requiere tener bien caracterizado su comportamiento a nivel termodinámico. Es decir, se requieren ecuaciones de estado capaces de reproducir, dentro del error experimental, diversas propiedades termodinámicas.

Los primeros trabajos sobre la mecánica estadística de los fluidos polares fueron revisados y compilados por Wertheim [2], J.M. Deutch [3] y P.L. Rossky [4]; mientras que los más recientes por Telo da Gama *et al.*[5].

Actualmente existen diversas líneas de trabajo en el área de los fluidos polares. Entre estas podemos mencionar en primer lugar la investigación de diferentes propiedades estructurales en una amplia variedad de condiciones, tales como los ferrofluidos y los fluidos electro-reológicos [6, 7]. Una segunda línea de investigación está concentrada en la predicción de propiedades termodinámicas de modelos "realistas" basada en modelos teóricos de ecuaciones de estado. En esta tesis seguimos esta línea de trabajo. Nuestro propósito es obtener modelos efectivos de la interacción entre moléculas dipolares. La interacción dipolar tiene dos características especiales. La primera,

consiste en que su alcance es mayor que las interacciones no polares y la segunda es que la interacción depende de la orientación entre las moléculas.

Brevemente hacemos una retrospectiva de cómo han abordado este problema otros investigadores. Durante la década de los años 60's –en el siglo pasado– S. Kielich [8, 9, 10, 11] desarrolla a lo largo de sus numerosos trabajos, un formalismo tensorial destinado a calcular una ecuación de estado para gases multipolares. En sus investigaciones Kielich representa la energía de interacción por pares como la suma de dos contribuciones. Una debida a las fuerzas centrales –independientes de la orientación– y la otra debida a las fuerzas con dependencia angular –a las que Kielich se refiere como "Fuerzas tensoriales". El segundo coeficiente virial del sistema polar se expresa como una perturbación que hace la contribución tensorial a la debida únicamente a las fuerzas centrales. El tratamiento perturbativo queda limitado a momentos dipolares pequeños.

D. J. Evans [12, 13, 14] en 1974, para hacer una estimación del segundo coeficiente virial, $B(T)$, en vapor de agua (una sustancia notablemente polar), usa un modelo que desarrolló Kistenmacher –uno de sus colaboradores[1]. Ese modelo consiste en sumar una corrección por energía de correlación a un potencial de Hartree-Fock. La corrección a distancias largas está dominada por la interacción debida a las fuerzas de dispersión, dada en términos de la distancia entre los átomos de oxigeno, $\varphi_D(r) = -C_6/r^6$. Evans propone un método numérico para calcular $B(T)$ usando diferentes expresiones para C_6. En este trabajo Evans compara sus resultados con distintas series de datos experimentales y concluye que no es suficiente sumar –de manera sencilla– los términos de energía de dispersión.

En 1983 Massih y Mansoori en un ambicioso trabajo [15] extienden la teoría de la solución conformal para incluir fluidos polares. La teoría de la solución conformal se refiere a sustancias cuyos potenciales de interacción están relacionados entre sí y con uno de referencia, U_{00}, de acuerdo a $U_{aa}(r) = f_{aa}U_{00}(r/g_{aa})$. Donde f_{aa} y g_{aa} son *factores de forma* que –en el caso de fluidos polares– estos autores encuentran que son funciones de la temperatura. Este trabajo tiene dos puntos débiles. En primer lugar sólo trata con sustancias conformales[2] y los fluidos polares suelen ser no conformales. En segundo lugar los autores, en este trabajo, no reportaron comparaciones con otros modelos o con experimentos.

Una década después, de nuevo Mansoori –esta vez en colaboración con

[1] Afortunadamente el Profesor Evans con gran amabilidad y diligencia nos envió desde Canberra, Australia, por correo postal, una gran cantidad de literatura que de otra forma habría sido difícil de conseguir, pues mucho de este material apareció en revistas locales y en memorias de congresos realizados durante la década de los 70's.

[2] Se dice que dos sustancias son conformales si sus respectivos potenciales de interacción difieren solo en dos factores de escala: uno de energía y uno de longitud.

C. A. Hwang– propone un modelo basado en un núcleo duro y una serie de funciones de Yukawa [16]. Estos autores incluyen la interacción dipolar (promediada angularmente) como un término adicional en serie. Este término adicional contiene un parámetro, z_d, que tiene cierto significado a nivel molecular, sin embargo no es independiente del resto de los parámetros restantes –el de energía ϵ y el de tamaño del núcleo duro σ–. Al final de este trabajo, los autores concluyen que los resultados que obtuvieron para fluidos polares no fueron satisfactorios. Después de 10 años Mansoori sigue considerando útil la investigación de estos sistemas [17].

En el mismo año de 1994, L.A. Weber publica un trabajo sobre la predicción de $B(T)$ de diversas sustancias [18]. En este trabajo, Weber aprovecha el bien conocido factor acéntrico de Pitzer [19], logrando reproducir una gran cantidad de propiedades termodinámicas de diversas sustancias polares. El trabajo de Weber y otros similares [20] basados en métodos fundamentalmente empíricos son de gran utilidad, tanto práctica como de referencia. Sin embargo, no establecen una conexión entre la termodinámica y su descripción en términos de interacciones a nivel molecular.

Con excepción del último, todos los trabajos citados comparten un tratamiento a base de potenciales modelo efectivos. Los potenciales efectivos han sido ampliamente usados como modelos simplificados para estimar propiedades termodinámicas por medio de ecuaciones integrales o de simulaciones. Este tratamiento puede usarse –*e.g.*– para incorporar efectos de tres cuerpos [21, 22] dentro de un potencial binario esférico o también para modelar el efecto del solvente en una solución [23, 24].

Hay que subrayar que existen otros importantes tratamientos para abordar los fluidos polares, como es el caso de las teorías de perturbaciones [25, 26, 27, 28, 29], o funcionales de la densidad [30].

Hace algunos años el Profesor F. del Río y su equipo de colaboradores [31, 32] introdujeron una familia de potenciales esféricos y no conformales ANC (Approximate Non-Conformal) que representan con gran precisión las interacciones de una gran cantidad de sustancias –modelo y reales– en la fase vapor; inclusive en regiones tan densas como la de la fase líquido [33]. Esta familia de interacciones permite establecer una conexión simple, versátil y poderosa entre las características moleculares y las propiedades termodinámicas de los fluidos.

La teoría de fluidos no conformales ANC extiende el principio de estados correspondientes para los gases (PEC), permitiendo la estimación de propiedades termodinámicas de sustancias constituidas con moléculas cuya interacción es no conformal [3]. La teoría ANC usa una familia de potenciales

[3]Este método esta íntimamente relacionado con el '*mapeo*'de propiedades, cuya principal característica consiste en escribir la termodinámica de un sistema en términos de la

efectivos esféricos que dependen de la posición y profundidad del mínimo (r_{m} y ϵ) y de un parámetro s –la suavidad– que se identifica con la forma del potencial. Esta familia de potenciales ha permitido reproducir datos de $B(T)$ de una amplio conjunto de sustancias no conformales así como de sus mezclas binarias [33].

En este trabajo de investigación extendemos la teoría ANC para incluir el tratamiento de sustancias polares. Desarrollaremos potenciales de interacción molecular que describan adecuadamente la termodinámica de sustancias cuyas moléculas constitutivas sean polares. Estos potenciales deberán ser capaces de reproducir diferentes propiedades termodinámicas.

Las principales metas que logramos al final de esta investigación son:

- Obtuvimos un potencial esférico que caracteriza diversos modelos de fluidos polares.
- La interacción resultante tiene la forma de un potencial ANC con parámetros –de energía ϵ_{ef}, diámetro r_{mef} y suavidad s_{ef}– que dependen del momento dipolar permanente de las moléculas.
- Estos parámetros –en contraste a los potenciales desarrollados para moléculas no polares– resultan depender también de la temperatura.
- El potencial que obtuvimos conduce a expresiones analíticas de las propiedades termodinámicas.
- Realizamos estimaciones cuantitativas de los efectos de las características moleculares sobre esas propiedades.

El resto de este trabajo se aborda como sigue: en el capítulo 2 se hará una revisión, de ninguna manera exhaustiva, de los fluidos polares y de sus características moleculares. Se describirán algunas de sus propiedades macroscópicas.

El capítulo 3 presenta las herramientas teóricas para describir los fluidos no conformales. Se hace una revisión del principio de estados correspondientes y sus extensiones empíricas. Se introduce la Teoría ANC y sus principales características. Se hacen estudios de simulación de diversos modelos dipolares no conformales.

El capítulo 4 describe el potencial de Stockmayer generalizado (GSM) –objeto medular en la construcción de los potenciales efectivos. Se calculan formalmente los parámetros efectivos usando dos niveles de descripción –con una y con dos suavidades. Se estudia la termodinámica de los fluidos GSM.

ecuación de estado de un sistema equivalente usado como referencia[34].

En el capítulo 5 se aplican los métodos desarrollados a los modelos moleculares no esféricos en los que el momento dipolar puede incluso estar inclinado respecto al eje molecular.

En el capítulo 6 se aplica el modelo de interacción propuesto a las sustancias reales.

Finalmente, en el capítulo 7 presentamos nuestras conclusiones y perspectivas.

Capítulo 2

Sistemas polares

2.1. Introducción

En este capítulo se describen las características moleculares de los fluidos polares. Se revisan las fuerzas intermoleculares, la descripción de las de las interacciones repulsivas por medio del principio de exclusión de Pauli y la descripción de las fuerzas de van der Waals. Se menciona el tipo de interacción polar en la estamos interesados en esta tesis. Se describen las principales propiedades termodinámicas. Se describe cualitativamente –a través de la teoría de van der Waals– la relación entre la interacción dipolar con las propiedades termodinámicas. Se describen las contribuciones polar y covalente en la interacción por puentes de hidrogeno.

2.2. Características moleculares de los fluidos polares

Los momentos dipolares moleculares se originan por desplazamientos no compensados de carga eléctrica. Los átomos al agruparse para formar compuestos distribuyen sus electrones para formar una estructura molecular estable. Dos factores importantes que influyen en la distribución electrónica son: la electronegatividad de los elementos participantes y la geometría molecular. Los átomos con mayor electronegatividad tienden a atraer electrones con mayor intensidad que los de menor electronegatividad. La electronegatividad, en la tabla periódica, aumenta a medida que nos acercamos al flúor por la derecha o desde abajo. El flúor es el elemento mas electronegativo. En una molécula como el CCl_4, aunque hay diferencia entre las electronegatividades de los átomos que participan, la estructura molecular tiene simetría tetraédrica y por tanto el momento dipolar resultante es cero. Un caso difer-

ente es el $CHCl_3$. En este caso la diferencia de electronegatividades no es la misma en cada enlace, de manera que uno de los extremos de la molécula tiene una carga parcial positiva, mientras que los extremos restantes tienen cargas parciales negativas. El efecto resultante es una distribución no compensada de carga y por tanto esta molécula tiene un momento dipolar no nulo.

2.3. Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares tienen fundamentalmente su origen en las propiedades eléctricas de las moléculas y en el comportamiento cuántico de electrones y núcleos atómicos. Las moléculas cuando están lejos tienden a acercarse entre sí, pero si se acercan demasiado tienden a repelerse. Esta competencia entre lo atractivo y lo repulsivo, puede dar lugar a estados de equilibrio termodinámico que suelen estar descritos por ecuaciones de estado, como la de van der Waals [35] con $V^* = V/N$,

$$p = \frac{kT}{V^* - b} - \frac{a}{V^{*2}} \ , \tag{2.1}$$

donde p, V, N, k y T son, respectivamente, la presión, el volumen del sistema, el número de partículas, la constante de Boltzmann y la temperatura. En esta expresión a y b representan, respectivamente, los efectos atractivos y repulsivos.

2.4. Origen de las interacciones

2.4.1. Interacciones repulsivas

Cuando las moléculas se aproximan lo suficiente, la repulsión electrostática entre electrones es significativa. Adicionalmente, el principio de exclusión de Pauli prohibe que dos fermiones compartan el mismo estado cuántico. No existe una representación matemática sencilla pare estas fuerzas, pero se pueden modelar mediante potenciales efectivos de la forma $u_{\text{rep}} = A/r^n$, donde n es un exponente entero y A es una constante a especificar.

2.4.2. Interacciones de van der Waals

Estas fuerzas (generalmente atractivas) tienen su origen en la distribución instantánea de la carga en átomos y moléculas debido las posiciones de electrones y núcleos. En una molécula, una vez que la distribución espacial, $|\Psi|^2$, de su nube electrónica ha sido determinada resolviendo la ecuación de

Schrödinger, las fuerzas intermoleculares pueden ser calculadas a partir de la electrostática clásica (teorema de electroestático de Feynman) [36, 37] [1].

La energía potencial, u, entre dos cargas eléctricas Q_1 y Q_2 es Q_1Q_2/r, donde r es la distancia entre ellas. Esto es suficiente para deducir que la energía entre un momento dipolar fijo, $\overrightarrow{\mu}$, y una carga individual, Q, separados por una distancia r es, $-\overrightarrow{\mu}\cdot\overrightarrow{E} = -Q\mu\cos\theta/r^2$, donde $\overrightarrow{E}$ es el campo eléctrico debido a la carga y θ es la orientación relativa entre el momento dipolar y la carga. Esta energía depende de la orientación. En las condiciones en las que se encuentra un fluido real podemos suponer con muy buena aproximación que la temperatura es lo suficientemente alta como para que la energía de interacción entre los momentos dipolares sea mucho menor que la energía térmica kT [2]. Esto equivale a asumir que los momentos dipolares pueden rotar libremente y que no existe una dirección preferencial de alineamiento. En tales casos la energía de interacción de un momento dipolar en libre rotación y que interactúa con una carga individual es $-Q^2\mu^2/6kTr^4$. También dos momentos dipolares que rotan libremente interactúan. En este caso la energía de interacción es $-\mu_1^2\mu_2^2/3kTr^6$ y se conoce como *energía de Keesom*[3]. La energía de interacción entre momentos dipolares que rotan libremente deja entonces de depender de su orientación relativa, pero adquiere una dependencia de la temperatura[4]. Para un momento dipolar de valor fijo, la energía de Keesom se intensifica a medida que la temperatura disminuye.

Cuando una carga se aproxima a una molécula que no tiene momento dipolar permanente, las energías que acabamos de considerar son cero, sin embargo, hay evidencia de que existe una fuerza atractiva en esa situación. Esto se debe a que el monopolo induce un desplazamiento de carga en la molécula no polar generando un momento dipolar inducido que interactúa con el monopolo. La energía de interacción en este caso es $-Q^2\alpha/2r^4$. Aquí

[1] Los puentes de hidrógeno tradicionalmente han sido considerados como interacciones dipolares. Sin embargo, actualmente existen evidencias de que pueden incluir características covalentes [38, 39].

[2] Para citar un ejemplo concreto de una sustancia polar típica, podemos considerar al HCl , *ácido clorhídrico*. En condiciones normales de presión, $P = P_{\rm atm} = 1$ atm y temperatura, $T = 298$ K, para una orientación fija, la energía térmica kT es aproximadamente 716 veces mayor que la energía de interacción entre los dipolos U_{dd}. Aún considerando una temperatura mas baja, $T = 180$ K, que corresponde al límite inferior en el que se conocen datos experimentales de $B(T)$, se tiene que $kT/U_{dd} \approx 260$.

[3] En el siguiente capítulo mostramos que en efecto, en un régimen de temperaturas suficientemente altas, la interacción entre dos dipolos permanentes varía como $1/r^6$.

[4] Debido a que la interacción dipolar es de largo alcance, esta aproximación sólo es buena cuando el momento dipolar no es demasiado grande. El umbral de validez de esta aproximación depende de las propiedades en que estemos interesados estudiar y en las unidades de reducción. R. J. Sadus realizó estudios de simulación de coexistencia de fases de un fluido dipolar y comparó resultados cuando la contribución dipolar está angularmente promediada y cuando se deja sin promediar [40].

α es la polarizabilidad, que se define como $\mu_{\text{inducido}} = \alpha E$, donde E es el campo eléctrico producido por la carga. También una molécula con momento dipolar permanente interactúa con una molécula polarizable. Si el momento dipolar puede rotar libremente la energía es $-\mu\alpha/r^6$. Esta se conoce como *energía de Debye* [5].

Las energías que acabamos de describir se pueden calcular usando argumentos clásicos, sin embargo, ninguna explica satisfactoriamente, por ejemplo, la interacción entre dos moléculas en un gas de nitrógeno. Esta interacción sólo puede entenderse usando mecánica cuántica. En una molécula no polar la nube electrónica fluctúa constantemente haciendo que se generen momentos dipolares instántaneos. Estos momentos dipolares instántaneos interactúan atractivamente. La energía entre dos moléculas con energía de ionización $h\nu$ puede aproximarse por,

$$u_{\text{London}} = -\frac{3}{4}\frac{h\nu\alpha^2}{r^6} \tag{2.2}$$

Esta se llama *energía de dispersión de London* [41, 42]. En la expresión (2.2) ν es la frecuencia de absorción electrónica. Al conjunto de las fuerzas atractivas originadas por interacción momento dipolar-momento dipolar, momento dipolar inducido-momento dipolar y entre momentos dipolares instantáneos (Keesom, Debye y London), se le llama *interacciones de van der Waals*, estas tres decrecen como $1/r^6$ y usualmente la dispersión de London es la fuerza dominante. En el Cuadro (2.1) (Ref. [41]), se resumen las interacciones que hemos analizado. En este Cuadro abreviamos momento dipolar simplemente como dipolo. En esta tesis estudiaremos los efectos asociados a la contribución del momento dipolar permanente.

2.5. Propiedades de los fluidos polares

Para que una sustancia hierva las fuerzas intermoleculares deben romperse. Las sustancias formadas por moléculas polares son generalmente menos volátiles que aquellas sustancias no polares con peso molecular equivalente debido a que el punto de ebullición depende del número de enlaces y de electrones. A mayor cantidad de electrones en una molécula mayor es la distorsión en la nube electrónica y por tanto mayor será el momento dipolar inducido. Las fuerzas atractivas se incrementan en consecuencia y esto representa, a

[5] Nótese que –a diferencia de la energía de Keesom– la de Debye no incluye el factor de Bolzmann $1/kT$. En el caso de Keesom, ese factor da más peso a las orientaciones que tengan una energía menor, *i.e.*, más negativa. Sin embargo, en el caso de la interacción entre un dipolo y una molécula polarizable, la temperatura no favorece orientaciones privilegiadas.

Tipo de interacción	Objetos	Energía de interacción
carga-carga	Q_1, Q_2	Q_1Q_2/r (Coulomb)
carga-dipolo	μ_{fijo}, Q	$-Q\mu\cos\theta/r^2$
	μ_{rotando}, Q	$-Q^2\mu^2/6kTr^4$
dipolo-dipolo	μ_1, μ_2 fijos	$-\mu_1\mu_2(2\cos\theta_1\cos\theta_2 -$ $\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi)/r^3$
	μ_1, μ_2 rotando	$-\mu_1^2\mu_2^2/3kTr^6$ (Keesom)
carga-no polar	Q, α	$-Q^2\alpha/2r^4$
dipolo-no dipolar	μ_{fijo}, α	$-Q^2\alpha(1+3\cos^2\theta_2)/2r^6$
	μ_{rotando}, α	$-\mu\alpha/r^6$ (Debye)
no polares	α, α	$-3h\nu\alpha^2/4r^6$ (London)
puente de hidrógeno		$\approx -1/r^2$

Cuadro 2.1: Interacciones intermoleculares

nivel macroscópico, una mayor resistencia a que se rompa la estructura por medios térmicos, esto es, las sustancias polares usualmente tendrán un punto de ebullición relativamente grande.

Por otro lado, uno de los efectos macroscópicos en un fluido polar en que se pone en evidencia la superioridad de las fuerzas atractivas debidas a la interacción polar, es una presión menor. Dicho en una forma muy simple, el predominio de las fuerzas atractivas de origen polar entre las moléculas en un sistema a volumen constante, tiende a mantener a las moléculas, más cercanas unas de otras. En consecuencia, la presión sobre las paredes contenedoras en los sistemas polares es menor que en los no polares. De la misma forma, pero ahora en un sistema a presión constante, las fuerzas atractivas facilitan un empaquetamiento molecular más comprimido que en el caso no polar.

El segundo coeficiente virial, $B(T)$, es una cantidad que cuantifica la desviación por efectos de las fuerzas de interacción a la presión de un gas ideal. En efecto si desarrollamos la ecuación de estado de van der Waals, Ec. (2.1), como una serie de potencias de $1/V^*$ obtenemos,

$$pV^* = kT\left[1 + \left(b - \frac{a}{kT}\right)\frac{1}{V^*} + \cdots\right], \tag{2.3}$$

donde la cantidad $b - a/kT$ corresponde a[6] $B(T)$, a y b son respectivamente cantidades proporcionales a las fuerzas repulsivas y atractivas. En la sección anterior mostramos que la interacción entre momentos dipolares permanentes es atractiva, de manera que, a es proporcional a la magnitud del momento dipolar. A mayor intensidad del momento dipolar, el valor de

[6] La Ec.(2.3) la escribimos en general en el siguiente capítulo como la Ec. (3.13).

a se vuelve progresivamente más grande. En consecuencia –a temperaturas suficientemente bajas– $B(T)$ se hace cada vez más negativo y por tanto, la presión disminuye a medida que se consideran momentos dipolares cada vez más intensos. En la Fig. (2.1) podemos ver un ejemplo de esta situación para el caso de un potencial de Stockmayer. Los puntos son datos de simulación que corresponden al valor de $B(T)$ de tres sistemas con momento dipolar progresivamente mayor y la líneas asociadas a los puntos corresponden a la predicción de la teoría ANC desarrollada en este trabajo.

La ecuación de estado de van der Waals es la relación más simple que predice transiciónes de fase. Sin embargo exiten muchas más que describen con mayor precisión otras propiedades.

El punto crítico de un fluido polar es mayor que el de uno no polar. En un fluido no polar, justo por debajo del punto crítico, dos estados con diferentes volúmenes pueden coexistir a la misma temperatura. La inclusión del momento dipolar añade una contribución atractiva adicional que condensa la incipiente región del gas transformándolo todo en líquido. Se requiere de una cantidad adicional de energía cinética –*i.e.*– subir la temperatura crítica para asegurar la coexistencia de un fluido polar. Estos resultados se verifican por experimentación y por simulación computacional.

La interacción entre moléculas dipolares tiene tiene dos características especiales. Primera, es una interacción de largo alcance y la segunda, es porque que requiere una descripción de las posiciones angulares relativas entre los momentos dipolares.

2.6. Puentes de hidrógeno

Los *hidrídos* son compuestos que muchos elementos forman con el hidrógeno. Los puntos de ebullición de los hidrídos formados con elementos del Grupo IVA de la tabla periódica se incrementan conforme descendemos en el grupo. El incremento del punto de ebullición se explica debido a que las moléculas son cada vez más grandes y por tanto las fuerzas de van der Waals hacen que la fase líquido sea estructuralmente más estable. Sin embargo con los hidrídos de los grupos VA, VIA y VIIA (encabezados respectivamente por N, O y F), sucede algo diferente. A pesar de que en la mayor parte la tendencia es la misma que la del grupo IVA, el punto de fusión del hidrído del primer elemento de cada grupo es anormalmente alto. En los líquidos formados por NH_3, H_2O y HF existen fuerzas intermoleculares de atracción que requieren de más energía para romperlas –*los puentes de hidrógeno,* HB (hydrogen bond). El metanol es una molécula polar que puede formar puentes de hidrógeno entre sus moléculas. Al igual que el metanol, el agua también es una molécula polar. Esta sustancia tiene más átomos por molécula disponibles para formar

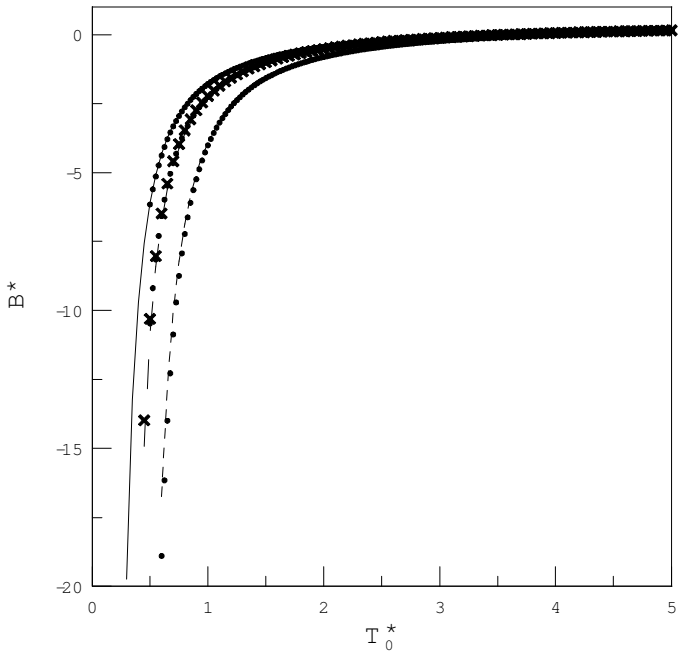


Figura 2.1: Segundo coeficiente virial para el potencial de Stockmayer calculado para distintos momentos dipolares. Los puntos corresponden a los valores calculados por integración numérica [1] y las diferentes líneas representan la predicción de la teoría ANC desarrollada en este trabajo: μ_0^* =0.0 (línea continua), μ_0^* =0.841 (segmentos largos) y μ_0^* =1.189 (segmentos cortos).

puentes que el metanol, de tal manera que su estructura es más estable y requiere más energía para hervir.

Los HB son fuerzas intermoleculares que operan de manera similar a la de una interacción polar muy intensa. Los HB suelen presentarse entre las moléculas polares covalentes que contienen H y algunos de los elementos pequeños muy electronegativos como F, O, N, Cl y S. Desde un punto de vista electrostático[7], un HB típico es un caso especial de una interacción momento dipolar-momento dipolar muy fuerte que se forma entre un átomo de hidrógeno con carga parcial positiva, $H^{\delta+}$ –el cual está ligado a un átomo A en la molécula donadora– y un átomo con carga parcial negativa en la molécula receptora, $X^{\delta-}$. En un puente de hidrógeno, $A{-}H^{\delta+}\cdots X^{\delta-}$, la δ^- encima de X indica *carga parcial negativa*. Esto significa que el extremo X de la molécula es negativo con respecto al extremo H. La δ^+ sobre el H indica *carga parcial positiva*, es decir, que el extremo H de la molécula es positivo con respecto al extremo X. El HB puede ocurrir entre moléculas iguales, *i.e.*, A=X.

En la literatura los HB frecuentemente han sido considerados como interacciones de tipo polar. Sin embargo, actualmente se sabe que los HB no tienen un origen puramente electrostático. Existen análisis teóricos [39] y evidencias experimentales de que los HB tienen –parcialmente– un carácter covalente. La moléculas de hielo se mantienen unidas a través de HB. En 1999 Isaacs *et al.* [38] encontraron indicios de que las funciones de onda de las moléculas vecinas de hielo están traslapadas. Esto es un indicio de que los HB no son del todo interacciones electrostáticas.

La energía de interacción asociada a los HB está dentro del intervalo de 2.5 a los 10 kcal/mol. En comparación, la energía típica de las interacciones de van der Waals es de menor a 1 kcal/mol; mientras que la energía de los enlaces covalentes es del orden de 100 kcal/mol [41].

Los HB no tienen una representación matemática bien conocida; sin embargo, debido a que son fuerzas muy localizadas espacialmente, y anisotrópicas, se modelan usando sitios de interacción, es decir, se supone una región espacial muy localizada donde actúa la fuerza [43].

2.7. Resumen

En este capítulo describimos características moleculares y las propiedades termodinámicas de los fluidos polares. Introducimos la electronegatividad co-

[7] En la literatura los HB frecuentemente han sido considerados como interacciones de tipo polar. De manera que, según el teorema electrostático de Feynman, su descripción sería básicamente electrostática. Sin embargo, actualmente se sabe que los HB no tienen un origen puramente electrostático [38, 39].

mo una importante propiedad que determina el origen de los desplazamientos de carga eléctrica que son responsables del momento dipolar. Describimos las fuerzas intermoleculares repulsivas y de van der Waals –Keesom, Debye y London. Las repulsivas, las describimos en términos del principio de exclusión de Pauli y las de van der Waals, en términos de interacciones electrostáticas. Relacionamos –a través de la ecuación de estado de van der Waals– y manera cualitativa, la interacción dipolar con las propiedades termodinámicas de presión, segundo coeficiente virial y temperatura crítica. Introdujimos el puente de hidrógeno como una contribución polar con características especiales y mencionamos las limitaciones de su descripción debidas a su carácter parcialmente covalente. Hemos restringido esta tesis a los efectos asociados a los momentos dipolares permanentes.

Capítulo 3

Teoría de fluidos no conformales

3.1. Introducción

En este capítulo hacemos una breve revisión de los principales resultados de la mecánica estadística en equilibrio. Introducimos el potencial de interacción molecular y discutimos las distintas aproximaciones necesarias para describirlo. Revisamos los modelos básicos: Lennard-Jones y Stockmayer. Describimos el principio de estados correspondientes, las sustancias conformales y la relación con el potencial de interacción molecular. Recordamos las extensiones empíricas para tratar sustancias no conformales e introducimos la Teoría ANC como una extensión no empírica, sino basada en las características moleculares. Introducimos el potencial efectivo y sus requisitos para la descripción de la termodinámica. Desarrollamos dos versiones de la Teoría ANC: con uno y con dos parámetros de suavidad. Para una función de Lennard-Jones, obtenemos los parámetros ANC correspondientes. Evidenciamos la necesidad de una extensión de la teoría ANC para incluir el tratamiento de fluidos polares. Calculamos el potencial efectivo entre momentos dipolares puntuales y su segundo coeficiente virial. Estudiamos por simulación, los efectos de cambio de forma del potencial en la termodinámica en equilibrio de los fluidos polares. Para el potencial ANC estudiamos –también por simulación– la influencia del parámetro de suavidad en el equilibrio líquido-vapor.

3.2. Resultados de la mecánica estadística

La mecánica estadística para sistemas en equilibrio permite calcular propiedades termodinámicas de sistemas formados por partículas cuando se conocen las energías totales cinética, $K(\mathbf{p}^N)$, y potencial, $U(\mathbf{q}^N)$. Básicamente existen dos técnicas para calcular las propiedades termodinámicas: *funciones de distribución* y *funciones de partición*. En este trabajo usaremos la segunda; la cual establece que los valores de las variables termodinámicas corresponden a valores promedio de variables microscópicas. Para un sistema formado por N partículas que ocupan un volumen V en equilibrio con un baño térmico a la temperatura T, la relación que liga la función de partición con la energía libre de Helmholtz, A, es

$$\beta A(N,V,T) = -\ln Z(N,V,T) \tag{3.1}$$

donde $\beta = 1/kT$ y Z, la función de partición canónica, tiene la forma [44, 45]

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \{d\mathbf{p}_N\} \int \{d\mathbf{q}_N\}\, e^{-\beta H(\{\mathbf{p}_N\},\{\mathbf{q}_N\})} \tag{3.2}$$

En donde H es la energía total del sistema representada como la suma de sus energías cinética y potencial, $H = K+U$, y $\{\mathbf{q}_N\}$, $\{\mathbf{p}_N\}$ son respectivamente, los conjuntos de las coordenadas y los momentos de las N partículas.

Para completar la descripción del sistema, recurrimos a las relaciones entre las derivadas de A y las variables termodinámicas; por ejemplo la presión, P, se obtiene de sustituir la Ec. (3.1) en la expresión siguiente:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \tag{3.3}$$

La función de partición, Ec. (3.2), la podemos escribir como el producto de una parte ideal, $Z_{\rm id}$ –independiente del potencial– y otra parte configuracional, Q_N –que depende del potencial,

$$Z(N,V,T) = Z_{\rm id}(N,V,T) Q_N(N,V,T) \tag{3.4}$$

donde

$$Z_{\rm id} = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} \tag{3.5}$$

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int \{d\mathbf{q}_N\}\, e^{-\beta U(\{\mathbf{q}_N\})} \tag{3.6}$$

La cantidad λ es la longitud de onda de de Broglie, $\lambda = h/\left(2\pi mkT\right)^{1/2}$, de las moléculas en una muestra de fluido a temperatura T y con sendas masas m [1].

En el caso límite de un gas ideal en el que las partículas no interactúan, $U = 0$, la función de partición se reduce a $Z_{\rm id}$. Notemos que de la Ec. (3.3) obtenemos fácilmente la bien conocida ecuación de estado para el gas ideal, $PV = NkT$. De esta manera, una vez conocidas la energía totales en un sistema dado, la mecánica estadística permite encontrar la ecuación de estado.

3.2.1. El potencial de interacción molecular

Es necesario conocer la energía total de interacción, U, para poder evaluar la función de partición configuracional, Q_N. Para esto, básicamente tenemos dos caminos: el experimental y el teórico. Los diferentes métodos experimentales los podemos separar en dos grandes grupos; el primero consiste en estudiar las interacciones de moléculas en haces moleculares mediante experimentos de dispersión y la segunda vía experimental consiste en medir propiedades macroscópicas directamente relacionadas con U, e invertir después los datos experimentales para obtener el potencial.

El método teórico para obtener U consiste en calcular directamente las fuerzas intermoleculares a partir de la mecánica cuántica. El obtener resultados exactos vía la solución de la ecuación de Schrödinger suele ser complicado[2], por lo que se recurre a algunas aproximaciones para conjeturar la

[1] La Ec. (3.2) representa un límite clásico que queda bien justificado cuando se tratan sistemas en donde los efectos cuánticos no son importantes. La longitud de onda de de Broglie, $\lambda = h/\left(2\pi mkT\right)^{1/2}$, representa un valor por debajo del cual los efectos cuánticos dejan de ser relevantes; λ es mayor mientras más ligera es la partícula o menor sea la temperatura. Los efectos de difracción de las ondas asociadas a partículas de materia se atenúan a medida que el tamaño de las rendijas de difracción, d, supere a λ. En este caso d corresponde a la separación media de N moléculas contenidas en un volumen V; es decir, $d = (V/N)^{1/3}$. De esta manera si $d/\lambda >> 1$, tendremos un régimen en donde es suficiente un tratamiento clásico.

Para tener una idea del orden de magnitud de la razón d/λ, hemos calculado esta cantidad para los siguientes sistemas: argón en condiciones normales de presión, $P = P_{\rm atm} = 1$ atm y temperatura, $T = 298$ K, $d/\lambda = 148$; argón líquido ($P_{\rm atm}$ y $T = 87$ K), $d/\lambda = 53$; vapor de helio ($P_{\rm atm}$ y $T = 87$ K), $d/\lambda = 44$ y finalmente helio líquido ($P_{\rm atm}$ y $T = 4$ K), d/λ =1.29.

De esta manera, con excepción del helio e hidrógeno, todas las sustancias en estado fluido aceptan un tratamiento clásico ya que la distancia media entre sus partículas excede considerablemente a la longitud de onda de de Broglie correspondiente.

[2] En la actualidad existe un novedoso método conocido como dinámica molecular *ab initio* en el que se generan las trayectorias usando fuerzas que se obtienen "sobre la marcha", realizando cálculos de la estructura electrónica [46]. La distribución de la densidad electrónica –junto con las coordenadas nucleares y las posibles restricciones externas– definen

forma funcional de U.

La primera aproximación –la de Born-Oppenheimer [48] – consiste en resolver el problema electrónico para una configuración estática de los núcleos. La razón de esta hipótesis es que los protones son 1840 veces más pesados que los electrones y esto los hace moverse más lento [3].

La segunda aproximación consiste en ignorar los grados internos de libertad de las partículas; esto es, considerarlas esféricas y rígidas. Al hacer esto evitamos considerar las energías de rotación y vibración molecular que están lejos de ser consideradas en esta tesis. De esta manera, la energía U depende sólo de las posiciones del centro de masa $\{\mathbf{r}_N\}$y de las orientaciones relativas $\{\boldsymbol{\omega}_N\}$ de las moléculas, es decir $\{\mathbf{q}_N\} = \{\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\omega}_N\}$

La última aproximación que necesitamos para estimar U consiste en truncar las contribuciones colectivas de muchos cuerpos a la energía potencial. Expliquemos este punto brevemente, expresamos la energía potencial del sistema como una serie creciente de contribuciones simples, pares, triples y así sucesivamente

$$U(1,2,...,N) = \sum_i u_1(i) + \frac{1}{2}\sum_{ij} u_2(ij) + \frac{1}{3!}\sum_{ijk} u_3(ijk) + \cdots \tag{3.7}$$

donde u_1 es el potencial de una partícula, u_2 el potencial de interacción de dos partículas o *potencial binario*, u_3 el potencial triple o *de tres cuerpos*, etc. Cada uno de estos términos hemos de dividirlo por un factor de $n!$ a fin de no contar con la misma interacción más de una vez. El potencial de una sola partícula responde a la existencia de un campo externo tal como puede ser un campo eléctrico o gravitacional, o la presencia de una pared o interfase. El resto de los términos surgen como consecuencia de las interacciones que existen entre las partículas debidas a las fuerzas intermoleculares. La aproximación a la que nos referimos aquí consiste en ignorar tanto los campos externos ($u_1 = 0$) como las contribuciones de tres y más cuerpos. El orden de magnitud de la contribución que estamos ignorando debida a las energías entre tres cuerpos es aproximadamente de un 5 % a un 10 % para el caso del argón en el punto triple [51].

Esta hipótesis se hace debido a que la fuerza intermolecular corresponde

un hamiltoniano clásico. Realizando promedios de funciones apropiadas de este hamiltoniano, se pueden calcular los observables de interés, *e.g.*, la función de distribución radial, y de aquí, las propiedades termodinámicas [47].

[3] Afortunadamente las correcciones necesarias debidas a la aproximación de Born-Oppenheimer son muy pequeñas [49]. *e.g.*, para el H_2^+ (dos protones ligados con un electrón) el error es solamente de 720 J/mol (0.0075 eV), en tanto, que la energía de disociación [50] es de 266 kJ/mol (2.77 eV). La relación entre estos números es aproximadamente de 370:1.

al negativo del gradiente de la energía de interacción; de manera que, la cantidad importante aquí es el cambio en la energía respecto a las coordenadas.

El término sobreviviente –el debido al potencial binario– lo podemos a su vez subdividir en dos contribuciones. El negativo del gradiente de la primera contribución es positiva y corresponde a fuerzas repulsivas que decaen rápidamente con la separación de las moléculas y cuya naturaleza la hemos ya descrito en el capítulo anterior. La segunda contribución es atractiva y consiste en tres componentes denominadas "de van der Waals", según provengan de la polarización permanente de las moléculas (Keesom), de la polarización inducida en una molécula por la polarización permanente de otra (Debye) o de la interacción entre momentos dipolares instantáneos (London). Estas componentes de van der Waals fueron ya descritas en el capítulo anterior.

3.2.2. La forma del potencial de interacción

Entre los modelos de interacción binarios más populares por su facilidad de manejo están los del tipo Mie [41]. En particular el de Lennard-Jones n/6, $\varphi_{\mathrm{LJ}n/6}$,

$$\varphi_{\mathrm{LJ}n/6}(r,\epsilon_n) = \mathrm{C}_n\epsilon_n\left[\frac{1}{r^n} - \frac{1}{r^6}\right], \tag{3.8}$$

El parámetro n da cuenta de la intensidad de la contribución repulsiva total, ϵ_n es una unidad característica de energía y C_n es una constante. A fin de comparar los perfiles correspondientes a distintos valores de n, rescribimos la Ec. (3.8) en términos de la unidad reducida de distancia, $z_n \equiv r/\sigma_n$, donde σ_n indica la posición en la que el potencial cambia de signo. Elegimos ϵ_n como unidad de energía.

$$\varphi_{\mathrm{LJ}n/6}(z_n)\Big/\epsilon_n = \mathrm{C}_n\left[\frac{1}{(z_n)^n} - \frac{1}{(z_n)^6}\right] \tag{3.9}$$

La constante C_n es un factor que hace que la profundidad del pozo del potencial tenga tamaño unitario, *e.g.* para $n = 12$, $\mathrm{C}_n = 4$ [4]. En la Fig. (3.1) se muestra el potencial definido por la Ec. (3.9) para los casos $n = 18$ (línea de segmentos y puntos), 12 (línea continua) y 9 (línea de segmentos). Hemos normalizado los diferentes perfiles para hacer coincidir sus mínimos en un mismo punto, $(r_{\mathrm{m}_n}, -1)$, siendo r_{m_n} la posición del mínimo de cada perfil. En particular, si $n = 12$, recuperamos la forma más conocida del potencial de Lennar-Jones; en el que la posición de su mínimo es $r_{\mathrm{mLJ}} = 2^{1/6}$.

Notamos en esta figura (3.1) que a medida que n disminuye, la intensidad de las fuerzas tanto atractivas como repulsivas también disminuye; esto

[4] Similarmente para n =18 y 10.5 , $\mathrm{C}_n = 3\sqrt{3}/2$ =2.59808 y $(49/12)(7/4)^{1/3}$ =4.92071, respectivamente.

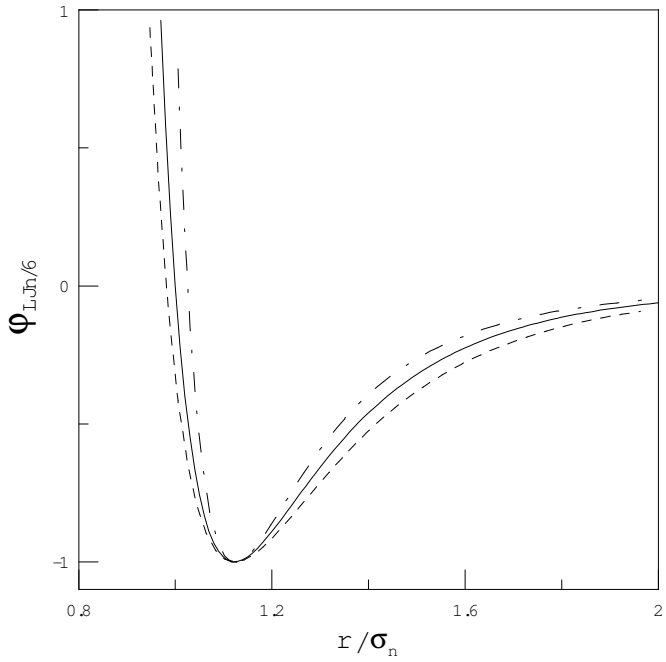


Figura 3.1: Variación de la *suavidad* del potencial definido por la Ec.(3.9). A medida que n disminuye, la intensidad de las fuerzas tanto atractivas como repulsivas disminuye; esto es, el perfil del potencial se hace más suave. Aquí se muestran los casos $n = 18$ (línea de segmentos y puntos), 12 (línea continua) y 9 (línea de segmentos).

es, los respectivos perfiles se hacen más *suaves*, o lo que es lo mismo, se reduce el valor de la derivada local. En las siguientes secciones precisaremos el concepto de suavidad.

Uno de nuestros objetivos es usar la teoría ANC para cuantificar la suavidad de diversos modelos moleculares con interacción dipolar y estudiar su relación con las propiedades termodinámicas.

El fluido de Lennard-Jones

De manera general podemos describir cualquier interacción entre moléculas neutras por complicada que sea, usando la forma básica del potencial binario, $w(r) = A/r^n - B/r^6$. Siendo A y B parámetros proporcionales, respectivamente, a la intensidad de las interacciones repulsiva y atractiva; mientras que el exponente n es una cantidad muy relacionada al concepto de suavidad que desarrollaremos posteriormente en este capítulo. Por ahora basta decir que n es una cantidad proporcional a la fuerza de interacción. El potencial binario de Lennard-Jones (LJ), φ_{LJ}, lo obtenemos haciendo $n = 12$:

$$\varphi_{\mathrm{LJ}}(r) = \epsilon_{\mathrm{LJ}} \left\{ \left(\frac{r_{\mathrm{mLJ}}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\mathrm{mLJ}}}{r} \right)^{6} \right\}, \tag{3.10}$$

donde r_{mLJ} y ϵ_{LJ} son respectivamente la posición del mínimo y su profundidad. La distancia r_{mLJ} marca la frontera entre las regiones repulsiva y atractiva. En la Fig. 3.1, vemos como el exponente n modifica el perfil de la función dada por la Ec. (3.9) haciéndola más o menos suave. La línea continua representa la función (3.10), en donde la unidad de distancia está reducida como $z = r/\sigma_{\mathrm{LJ}}$ con $\sigma_{\mathrm{LJ}} = r_{\mathrm{mLJ}}/2^{1/6}$.

Existe una gran variedad de modelos de potenciales binarios: el de esferas duras, el de esferas repulsivas suaves, el de pozo cuadrado, el de Born-Mayer y algunos otros que son generalizaciones al de LJ como el de Kihara. El objetivo de este trabajo es obtener potenciales modelo binarios que sean capaces de reproducir propiedades termodinámicas de fluidos dipolares.

El fluido dipolar de Stockmayer

Podemos construir una representación muy simple de la interacción entre dos moléculas esféricas separadas por una distancia r y cada una con un momento dipolar central reducido $\boldsymbol{\mu}^* = \boldsymbol{\mu}/\sqrt{\epsilon_{\mathrm{LJ}} r_{\mathrm{mLJ}}^3}$, si a un potencial binario y esférico $\varphi_{\mathrm{s}}(r)$ le sumamos el término de interacción entre dos momentos

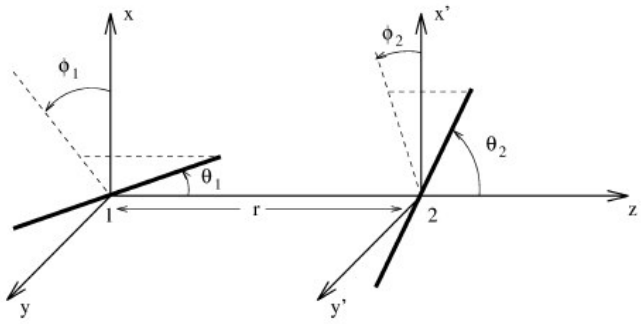


Figura 3.2: Representación esquemática de la interacción de Stockmayer entre las moléculas 1 y 2. Siendo θ_i y ϕ_i, respectivamente, los ángulos zenital y azimutal de la molécula i.

dipolares, $\varphi_{\rm dip}$.[5]

$$\varphi_{\rm dipolar}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_0^*) \equiv \varphi_{\rm s}(r) - \varphi_{\rm dip}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}^*). \tag{3.11}$$

A la parte no polar en un potencial de interacción –la que representa las fuerzas repulsivas y las de van der Waals– nos referimos como *kernel*[6]. Según el kernel que usemos como función $\varphi_{\rm s}(r)$ para definir la Ec.(3.11), podemos citar diversos modelos de interacción dipolar: esferas duras dipolares [52], esferas suaves dipolares [53, 54], Yukawas dipolares [52], pozos cuadrados dipolares [55, 56], entre otros. Si usamos $\varphi_{\rm s}(r) = \varphi_{\rm LJ}(r)$, obtenemos

$$\varphi_{\rm SM}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_0^*) \equiv \varphi_{\rm LJ}(r) - \varphi_{\rm dip}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}^*). \tag{3.12}$$

A la función $\varphi_{\rm SM}$ se le conoce como *potencial de Stockmayer,* (SM) [57, 58, 59], y es quizá la representación más difundida en la literatura de la interacción molecular en los fluidos polares (ver Fig. (3.2)). Sin embargo, el potencial SM no es el mejor debido a que su kernel no permite variación en la forma del perfil del potencial.

[5] Este término lo definiremos posteriormente en la sección 'Fluidos polares no conformales', Ec. (3.25)

[6] En ausencia de un término en castellano para referirnos a la parte no polar en un potencial de interacción, usamos *kernel*, palabra de origen alemán que significa núcleo.

3.2.3. Segundo coeficiente virial

La *ecuación de estado* virial la escribimos representando la presión como una serie infinita de potencias del inverso del volumen

$$PV^*/\,kT = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n(T)\frac{1}{V^{*n}}, \tag{3.13}$$

siendo $B_n(T)$ el n-ésimo coeficiente virial, el cual depende sólo de las interacciones entre n moléculas [7].

3.3. Conformalidad y Principio de estados correspondientes

El principio de estados correspondientes (PEC) es una ley de universalidad [60, 61, 62]. Una sustancia que se encuentra en un estado definido por una temperatura y un volumen, tiene una presión determinada por su ecuación de estado (EOS). Para otra sustancia la presión es diferente aunque se encuentre en el mismo estado. El PEC establece que al escalar las variables termodinámicas de las EOS de ambas sustancias con sus respectivos valores críticos, (P_c, T_c, V_c), las EOS de ambas sustancias son equivalentes. Esto es, en unidades reducidas una amplia familia de sustancias comparten una misma EOS, digamos dada por la función f,

$$P/P_c = f\{(T/T_c)\,,\ (V/V_c)\} \tag{3.14}$$

Esta condición de equivalencia funcional se cumple con una alta precisión para sustancias molecularmente simétricas como son los gases nobles y el CO y el CH_4, entre otras. Sin embargo falla cuando se aplica en moléculas demasiado ligeras (como el H_2 ó el He), o cuando hay interacciones polares de magnitud considerable (como en el caso del CO_2 y SF_6) y tampoco se cumple cuando la geometría molecular se vuelve considerablemente no esférica, como en el caso de los alkanos y los alkenos [63].

La interpretación molecular del PEC está restringida a sistemas en los que la interacción molecular total entre N partículas puede escribirse como una suma de interacciones binarias, u, [64, 65]

$$U(1,2,...,N) = \frac{1}{2}\sum_{ij} \epsilon u\,(r_{ij}/r_m) \tag{3.15}$$

[7] El comportamiento de la fase vapor puede aproximarse bastante bien usando unos cuantos coeficientes viriales, sin embargo, la serie definida por la Ec. (3.13) no converge para la fase líquida.

donde ϵ y $r_{\rm m}$ son respectivamente, parámetros de energía y longitud, característicos de cada sistema en particular. Entre dos sustancias A y B se cumple el PEC si sus respectivas funciones de potencial, $U_{\rm A}$ y $U_{\rm B}$, son *conformales*, i.e., cuando sus perfiles se pueden superponer al ajustar los valores de ϵ y $r_{\rm m}$. Dos fluidos que cumplen con el PEC se dice que son conformales [66]. La función de partición, Ec. (3.4), asociada a un potencial dado por la Ec. (3.15) es,

$$Z(\rho^*, T^*) = \frac{Z_{\rm id}}{V^N} \int \{d\mathbf{r}_N\} \exp\left[-\beta \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon u\left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{r_{\rm m}}\right)\right], \qquad (3.16)$$

donde $\rho^* = N/V r_{\rm m}^3$ y $T^* = kT/\epsilon$. Un grupo de sustancias conformales comparten una misma función de partición (3.16), así como también la misma forma funcional de sus ecuaciones de estado, Ec.(3.14). De esta forma, podemos usar el PEC como guía cuando se necesita una estimación rápida de las propiedades termodinámicas de un sistema dado.

3.3.1. Extensiones empíricas para fluidos no conformales

Desafortunadamente, las interacciones entre las moléculas reales no son completamente aditivas por pares, ni tampoco, las interacciones binarias entre diferentes moléculas son conformales. Aun en los gases nobles, la conformalidad entre ellos es sólo aproximada. Solo una pequeña familia de sustancias puede ser descrita usando la forma original del PEC.

Debido a estas circunstancias, se han desarrollado diversas líneas de investigación para superar esta limitación [67, 68, 69]. Entre las más populares podemos citar aquellas que introducen un tercer parámetro, x, que caracteriza la no conformalidad. El factor de compresibilidad z –en términos de este tercer parámetro– lo podemos expresar como

$$z = \beta P / \rho = f\left(T^*, \rho^*, x\right).$$

En la teoría de Pitzer, x es un parámetro empírico, ω, llamado *factor acéntrico* [19, 66]. Para definir el factor acéntrico de un fluido se aprovecha la característica de que el logaritmo decimal de la presión de saturación reducida, $P_\sigma^* = P_\sigma / P_{\sigma \rm c}$, y el inverso de la temperatura reducida mantienen una relación aproximadamente lineal,

$$\log P_\sigma^*(T^*) = \alpha_k \left(1 - 1/T^*\right).$$

La no conformalidad entre dos sustancias se relaciona con la diferencia de sus constantes α_k [51]. En el caso del argón $\alpha_k \simeq 7/3$, de manera que

$\log P^*_{\sigma \mathrm{Ar}}(0.7) = -1$. El factor acéntrico de un fluido etiquetado con el subíndice "k" se define como el logaritmo decimal del cociente $P^*_{\sigma \mathrm{Ar}}(0.7)/\, P^*_{\sigma \mathrm{A}}(0.7)$, es decir,

$$\omega = -1 - P^*_{\sigma \mathrm{k}}(0.7).$$

Podemos usar el factor acéntrico de Pitzer para calcular z como,

$$z\left(T^*, \rho^*, \omega\right) = z_0\left(T^*, \rho^*\right) + \omega z_1\left(T^*, \rho^*\right).$$

El primer término en esta expresión para z es la ecuación de estado del argón.

En otros tratamientos de utilidad en la descripción de sistemas coloidales [64], se ha identificado el segundo coeficiente virial reducido como el parámetro de no conformalidad x. A pesar de su utilidad práctica [18], las extensiones empíricas al PEC son insatisfactorias desde el punto de vista de la mecánica estadística porque sus parámetros de forma no se definen directamente en términos moleculares sino macroscópicos.

En este trabajo estamos interesados en la extensión misma del PEC a nivel molecular, de manera que el parámetro x tenga un significado físico en el potencial de interacción. Nuestro propósito consiste en constuir un *potencial modelo o efectivo* que sea capaz de reproducir –a través de una ecuación de estado– las propiedades termodinámicas de sustancias cuya no conformalidad se debe a la presencia de interacciones polares entre las moléculas.

3.3.2. Teoría Aproximada No Conformal

La teoría ANC se propuso como una extensión rigurosa al principio de estados correspondientes para los gases. Aquí haremos una breve revisión de los principales resultados de la teoría ANC [31] que son relevantes para este trabajo de investigación. La teoría ANC introduce una familia de potenciales efectivos esféricos $\varphi_{\mathrm{ANC}}(r; \epsilon, r_{\mathrm{m}}, s)$ con mínimo en r_{m} y de profundidad ϵ. Adicionalmente a estos dos parámetros, también se introduce un nuevo parámetro molecular, s, –la suavidad del potencial– este nuevo parámetro toma en cuenta la forma del perfil del potencial.[32].

Potenciales efectivos

En esta sección discutiremos el concepto y los requisitos para desarrollar un potencial efectivo que refleje lo mejor posible las características de la interacción exacta. Existen muchas razones por las cuales se prefiere el uso de un potencial efectivo en lugar del potencial "real" o exacto. En primer lugar, para obtener el potencial exacto para una molécula en particular se requiere resolver la ecuación de Schrödinger para todos los electrones, al

menos para el estado base. En la práctica, esta es una tarea sumamente complicada [70]. En segundo lugar, un problema puede ser sencillamente inabordable si se usa el potencial exacto [71].

La idea básica de potencial modelo o efectivo consiste en reemplazar el potencial exacto, u, de muchos cuerpos que caracteriza a un sistema con uno que sea matemáticamente más simple y accesible, $u_{\rm ef}$; i.e.,

$$u_{\rm ef} \cong u \ . \tag{3.17}$$

El problema de caracterizar la interacción se transforma en hacer una selección adecuada de la función $u_{\rm ef}$. Los resultados generalmente dependerán de la temperatura T, del volumen del sistema V, y del número de partículas N si tratamos con un sistema cerrado, o bien del potencial químico μ en el caso de que el sistema sea abierto [70]. En todos los casos que aquí consideraremos, $u_{\rm ef}$, representa la interacción efectiva por pares.

Desde el punto de vista termodinámico requerimos que $u_{\rm ef}$ reproduzca lo mejor posible alguna propiedad termodinámica. *e.g.*, la presión $P(V,T)$. En un sistema cuyo potencial exacto sabemos que es u, *i.e.*, requerimos que

$$P(V,T;[u_{\rm ef}]) \cong P(V,T;[u]) \tag{3.18}$$

sea una buena aproximación. En general, $u_{\rm ef}$ además de depender del estado, también dependerá de la propiedad escogida [51]. Nosotros, en este trabajo, estamos interesados en obtener potenciales efectivos ANC que puedan usarse para tratar diferentes propiedades termodinámicas. El hecho de que $u_{\rm ef}$ puede depender del estado, es delicado [72, 70] y aquí nos ocupamos de potenciales independientes de la densidad que se obtienen a partir de la Ec. (3.18) para el gas diluido.

En este trabajo, desarrollamos un novedoso método para construir potenciales efectivos esféricos para fluidos polares. Müller and Gelb [73] han sugerido que esta clase de potenciales isotrópicos pueden ser suficientes para tratar con fluidos en regiones de temperatura suficientemente altas.

Finalmente, hay que mencionar que los potenciales efectivos pueden definirse de manera diferente, dependiendo del contexto en el que se van a usar. Por ejemplo, se puede definir la interacción efectiva entre dos partículas coloidales (grandes) en un medio compuesto por partículas pequeñas, en términos de la fuerza requerida para desplazar las partículas pequeñas de la región entre las partículas grandes [74]. Otro ejemplo más ocurre cuando se tratan interacciones con más de un mínimo, por ejemplo en el doblamiento de proteínas. En esos casos, la barrera central del potencial puede eliminarse mediante una transformación de variables que conduce a sustituir el potencial exacto por uno efectivo, que resulta ser mucho más sencillo [75].

Elementos de la teoría ANC

El potencial ANC que más ampliamente se ha usado es [31]:

$$\varphi_{\rm ANC}(z;\epsilon,s) = \epsilon \left[\left(\frac{1-a}{\zeta(z,s)-a}\right)^{12} - 2\left(\frac{1-a}{\zeta(z,s)-a}\right)^{6}\right], \qquad (3.19)$$

donde $\zeta(z,s) = (1+(z^3-1)/s)^{1/3}$, $z = r/r_{\rm m}$, a es el diámetro de núcleo duro y r es la distancia centro a centro. El potencial $\varphi_1(z) = \varphi_{\rm ANC}(z, s=1)$ tiene $\zeta = z$ y tiene la forma de una función de Kihara esférica con diámetro de núcleo duro a. El potencial $\varphi_1(z)$, es el potencial ANC de referencia y escogemos a =0.0957389 de tal manera que $\varphi_1(z)$ sea aproximadamente conformal al potencial del argón. [76] En general para un potencial esférico, $\varphi(z)$, si $z_1(\varphi)$ y $z(\varphi)$ son respectivamente el inverso de $\varphi_1(z)$ y $\varphi(z)$, la suavidad local $S(\varphi)$ mide la razón de la presiones locales; *i.e.*,

$$S(\varphi_0) = \left[\frac{1}{z_1^2}\frac{\partial\varphi_1(z_1)}{\partial z_1}\right]_{z_1(\varphi_0)} \Bigg/ \left[\frac{1}{z^2}\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z}\right]_{z(\varphi_0)}. \qquad (3.20)$$

De (3.20) podemos ver que $S(\varphi_0)$ es inversamente proporcional a la *fuerza* intermolecular a una distancia $z(\varphi_0)$. Cualquier potencial con $s = 1$ para todo valor de φ_0 será conformal a $\varphi_1(z)$.

Como el lector puede verificar, el potencial $\varphi_{\rm ANC}(z,s)$ definido en la Ec. (3.19) tiene un valor constante de suavidad local, $S(\varphi_0) = s$, para todos los valores de la energía φ_0. Variando s en $\varphi_{\rm ANC}(z,s)$ cambiamos la forma del perfil del potencial de una manera muy simple: disminuyendo s se hace el potencial más duro, y veceversa, incrementando s el perfil se hace más suave (ver Fig. 3.3).

Aproximación 1-s

Cuando la sustancia en consideración tiene un potencial esférico simétrico $\varphi(z)$ con $S(\varphi)$ =cte. en sus ramas atractiva y repulsiva, la teoría ANC provee una relación lineal exacta entre los segundos coeficientes viriales de la sustancia $B^*(T^*)$ y la referencia $B_1^*(T^*)$ [31]:

$$B^*(T^*) = 1 - s + sB_1^*(T^*), \qquad (3.21)$$

donde $B^*(T^*) = B(T)/(2\pi r_{\rm m}^3/3)$ y $T^* = kT/\epsilon$, con $r_{\rm m}$ y ϵ que son respectivamente, la posición del mínimo y la profundidad del potencial de interés. Más en general, S es una función de la energía φ; de manera que, en este caso, el resultado (3.21) será una buena aproximación cuando consideramos que s es el promedio de $S(\varphi)$ sobre el intervalo apropiado de energía [31]

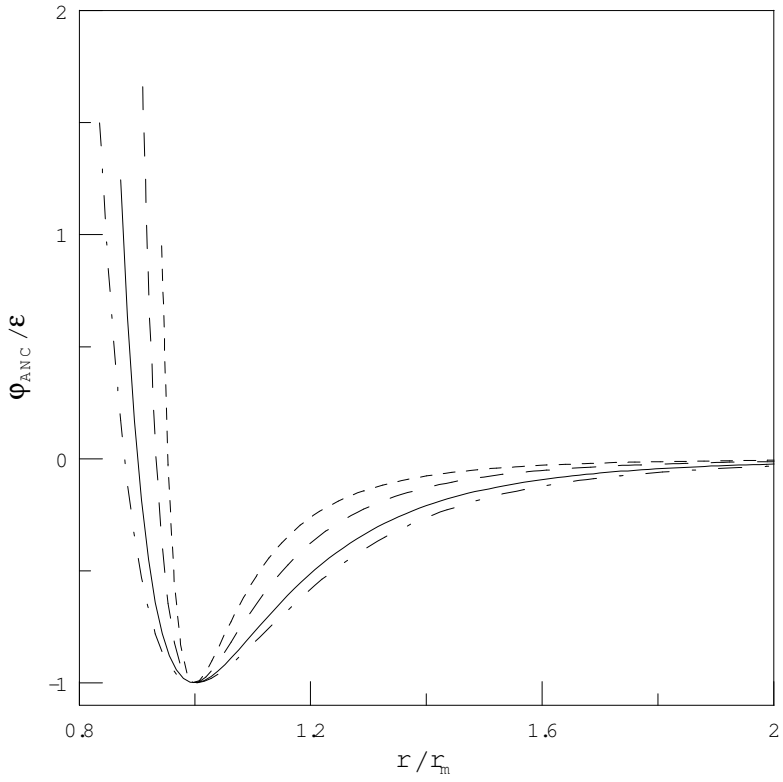


Figura 3.3: El potencial $\varphi_{\mathrm{ANC}}(z)$ graficado contra z para diferentes valores de suavidad s. La línea continua representa el potencial de referencia s =1.0. También se muestran los casos con: s =0.5 (segmentos cortos), s =0.7 (segmentos largos) y s =1.2 (segmentos y puntos).

Adicionalmente, cuando el potencial por pares $\varphi(z,\Omega)$ depende de la orientación intermolecular Ω, la suavidad local en (3.20) se vuelve dependiente de los ángulos y (3.21) se cumple nuevamente sólo de manera aproximada cuando consideramos que s es un promedio angular de $S(\Omega)$. En todos estos casos cuando $S(\varphi,\Omega)$ lo remplazamos por una sola s constante, la Ec. (3.21) opera de manera aproximada y uno habla de la aproximación de 1-s.

Aproximación 2-s

Una aproximación de segundo orden considera que el promedio de $S(\varphi,\Omega)$ es diferente en ambos lados de $\varphi(z,\Omega)$, en el lado atractivo ($z<1$) y en el repulsivo ($z>1$); en este caso el potencial efectivo ANC aun está bien definido por (3.19) pero por partes, es decir, con $s=s_{\rm A}$ para $z<1$ y $s=s_{\rm R}$ para $z>1$. En este caso, en la aproximación de 2-s el segundo coeficiente virial está dado por: [32]

$$B^*(T^*)=b^*(T^*)e^{\beta\epsilon}-\Lambda^*(T^*)\left(e^{\beta\epsilon}-1\right), \tag{3.22}$$

donde los volúmenes de colisión repulsivo $b^*(T^*)$ y atractivo $\Lambda^*(T^*)$ son

$$b^* = 1-s_{\rm R}+s_{\rm R}b_1^*(T^*), \tag{3.23}$$
$$\Lambda^* = 1-s_{\rm A}+s_{\rm A}\Lambda_1^*(T^*). \tag{3.24}$$

donde $b_1^*(T^*)$ y $\Lambda_1^*(T^*)$ son los volúmenes de colisión del sistema de referencia. Estos volúmenes se necesitan en la teoría para expresar $B^*(T^*)$ ya sea usando (3.21) o (3.22) y están dados explícitamente en la Ref. [76]. En su aplicación a las sustancias reales, la aproximación de 1-s es lo suficientemente buena como para reproducir $B(T)$ dentro del error experimental para muchas sustancias, sin embargo, cuando estamos trabajando con modelos teóricos para los que $B(T)$ puede ser calculado con la precisión deseada, la aproximación de 2-s puede ser necesaria.

Parámetros ANC para un fluido de Lennard-Jones

Aquí estimamos la suavidad de un fluido de LJ que le corresponde a un potencial ANC en la aproximación 1-s. El potencial clásico LJ se obtiene haciendo $n=12$ ($\mathrm{C}_n=4$) en la Ec. (3.8). Al ser esférico, la no conformalidad del potencial LJ con respecto a la referencia ANC se debe por completo a la forma del perfil del potencial. Podemos hacer diferentes aproximaciones para estimar los parámetros ANC de un fluido de LJ 12/6, en todos los casos suponemos que son independientes del estado [51]. Aquí mostramos resultados de tres estimaciones que hicimos a estos parámetros. En el primer

Aproximación	s	$\epsilon/\epsilon_{\rm LJ}$	$r_{\rm m}/r_{\rm mLJ}$	q
$\varphi_{\rm LJ}$ con $r_{\rm m}$ y ϵ fijos	1.1299	1	1	0.0192
$\varphi_{\rm LJ}$ con $r_{\rm m}$ y ϵ libres	1.1306	0.9895	1.0101	0.0054
$\varphi_{\rm ANC}(s_{\rm LJ})$ con $r_{\rm m}$ y ϵ libres	1.1040	0.9951	1.0137	0.0154

Cuadro 3.1: Estimación de s para el potencial de Lennard-Jones.

caso a partir de datos de $B(T)$ de un fluido de LJ 12/6, $\varphi_{\rm LJ}$, ajustamos únicamente el parámetro s usando la Ec. (3.21), suponiendo que $r_{\rm m}$ y ϵ son los mismos que en el modelo de LJ. En el segundo caso ajustamos los tres parámetros y finalmente en el último caso invertimos datos de $B(T)$ de un potencial ANC con $s = s_{\rm LJ}$ =1.1315.[8] En el Cuadro 3.1 mostramos los resultados que obtuvimos.

3.4. Fluidos polares no conformales

Para fluidos no polares y ligeramente polares, usando la teoría ANC en su aproximación 1-s con parámetros constantes $(\epsilon_0, r_{\rm m_0}, s_0)$, se han construido potenciales efectivos muy precisos. Esto se ha hecho para moléculas lineales tan enlongadas como C_8H_{18} y C_7F_{16}. [77] Para moléculas ligeramente polares y cuasi-esféricas como el NO and CO la teoría es una buena aproximación pero falla cuando tratamos con sustancias con carácter fuertemente polar como los alcoholes. Dada la importancia de las moléculas considerablemente polares, en este trabajo de investigación está concentrado en obtener potenciales efectivos para moléculas polares con kernel esférico y enlongado.

3.4.1. Potencial esférico efectivo entre dos momentos dipolares puntuales

En el capítulo anterior señalamos que la interacción entre momentos dipolares permanentes cuando se describe en un intervalo adecuado de temperaturas, decae como $1/r^6$. En esta sección demostraremos explícitamente esta importante característica que permite incluir la interacción entre momentos dipolares en el mismo grupo que el resto de las interacciones de dispersión; esto a su vez permite diseñar un potencial efectivo de forma simple.

[8] El valor $s = s_{\rm LJ}$ =1.1315 es más ampliamente usado en la literatura [76]. Sin embargo, este valor puede variar con un error razonable, por distintas razones. Por un lado, los resultados obtenidos son sensibles al extremo inferior de temperatura en que desarrollamos el ajuste. Por otro lado, podemos estimar el valor de s usando un método geométrico; no por inversión de datos de $B(T)$ sino midiendo la pendiente asociada a la relación lineal dada por la Ec. (3.21).

Recordemos que la interacción entre dos momentos dipolares puntuales, $\boldsymbol{\mu}_1$ y $\boldsymbol{\mu}_2$, colocados en $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ respectivamente, cuyo vector de posición relativo es $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = r\mathbf{n}$, está dada por, [43]

$$\varphi_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = -3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})/r^5 + (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2)/r^3. \tag{3.25}$$

En un sistema formado por N momentos dipolares puntuales que interaccionan por pares con una energía, $\varphi_{\text{dip}}(ij)$, la función de partición, Z, en el ensamble canónico la obtenemos usando la Ec. (3.4),

$$Z = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \{d\mathbf{r}_N\} \{d\boldsymbol{\omega}_N\} \exp\left[-\beta \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi_{\text{dip}}(ij)\right], \tag{3.26}$$

donde la integración incluye las coordenadas angulares asociadas a los vectores del momento angular, $\{\boldsymbol{\omega}_N\}$. La energía interna, E, se obtiene de la relación

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}. \tag{3.27}$$

Tenemos que $E = 3NkT/2 + \langle U \rangle_{\text{conf}}$, en donde $\langle U \rangle_{\text{conf}}$ es el promedio configuracional de la energía potencial del sistema, que está dada por

$$\langle U \rangle_{\text{conf}} = \frac{\int \{d\mathbf{r}_N\} \{d\boldsymbol{\omega}_N\} \Gamma e^{-\beta\Gamma}}{\int \{d\mathbf{r}_N\} \{d\boldsymbol{\omega}_N\} e^{-\beta\Gamma}} \tag{3.28}$$

donde

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi_{\text{dip}}(ij) \tag{3.29}$$

Como señalamos en el Capítulo 2, podemos asumir que en las condiciones en las que se encuentra un fluido real, la temperatura es lo suficientemente alta como para que la energía térmica, kT, sea mucho mayor que la energía de interacción entre momentos dipolares[9], podemos aproximar la función exponencial en (3.28) como, $\exp -\beta\Gamma \simeq 1 - \beta\Gamma + \cdots$. Además en este caso,

$$\Gamma = \frac{1}{2} N(N-1) \varphi_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) \tag{3.30}$$

y

$$\int d\boldsymbol{\omega}_1 d\boldsymbol{\omega}_2 \varphi_{\text{dip}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2) = 0. \tag{3.31}$$

[9] En otras palabras, al hacer esta aproximación, estamos suponiendo que los momentos dipolares pueden rotar libremente. Esta restricción que hacemos a la orientación que los momentos dipolares pueden tener, puede ser limitante al describir fases fluidos asociados como el agua, donde si aparecen restricciones debidas a la configuración angular de su momento dipolar [43].

Entonces la Ec. (3.28) queda como

$$\langle U\rangle_{\rm conf} = -\beta\frac{\int\{d\mathbf{r}_N\}\{d\boldsymbol{\omega}_N\}\,\Gamma^2}{\int\{d\mathbf{r}_N\}\{d\boldsymbol{\omega}_N\}} \tag{3.32}$$

Podemos definir una energía potencial efectiva del sistema mediante el promedio angular

$$\left\langle\Gamma^2\right\rangle_\Omega = \frac{\int\{d\boldsymbol{\omega}_N\}\,\Gamma^2}{\int\{d\boldsymbol{\omega}_N\}} \tag{3.33}$$

Sustituyendo (3.33) en (3.32) tenemos que

$$\begin{aligned}\langle U\rangle_{\rm conf} &= -\beta\frac{\int\{d\mathbf{r}_N\}\left\langle\Gamma^2\right\rangle_\Omega}{\int\{d\mathbf{r}_N\}} \\ &= -\frac{\beta}{V^N}\int\{d\mathbf{r}_N\}\left\langle\Gamma^2\right\rangle_\Omega \end{aligned}\tag{3.34}$$

donde V es el volumen accesible a los momentos dipolares. Para $N >> 1$, usamos (3.30) en la Ec. (3.34) obteniendo

$$\langle U\rangle_{\rm conf} = -\frac{\beta N^2}{4V^N}\int\{d\mathbf{r}_N\}\left\langle\varphi^2_{\rm dip}\right\rangle_\Omega \tag{3.35}$$

$$= -\frac{1}{4}\beta\rho^2\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\left\langle\varphi^2_{\rm dip}\right\rangle_\Omega . \tag{3.36}$$

En donde $\varphi_{\rm dip}$ viene dado por la Ec. (3.25). De manera que, las partículas interaccionan con un potencial efectivo de la forma $1/r^6$, independientemente de que la naturaleza de la interacción dipolar sea por fluctuación de carga o por interacción entre momentos dipolares permanentes o inducidos.

3.4.2. Segundo coeficiente virial de un fluido polar

El segundo coeficiente virial, $B \equiv B_2$ en la Ec. (3.13), para un fluido cuyas moléculas interactúan a través de un potencial por pares $u(r,\Omega)$; lo podemos calcular como,

$$B(T) = -2\pi\int d\Omega\int_0^\infty dr\; f\; r^2, \tag{3.37}$$

donde r es la distancia entre los centros de masa moleculares, Ω representa la orientación relativa entre dos moléculas y finalmente la expresión $f = \exp(-u(r,\Omega)/kT - 1)$, es la *función de Mayer*. Las interacciones entre dos moléculas dipolares que trataremos en esta tesis son un ejemplo típico de potenciales que involucran la dependencia angular Ω.

Brevemente el procedimiento que usamos ampliamente en esta tesis para integrar $B(T)$ de un potencial u con contribución polar es como sigue. Integramos por partes la Ec. (3.37), para obtener,

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\int_0^\infty r^3 dr \int d\Omega \; \frac{\partial}{\partial r} e^{-u(r,\Omega)/kT} \tag{3.38}$$

Factorizamos la función exponencial en un factor esférico y otro no esférico,

$$\begin{aligned} e^{-u(r,\Omega)/kT} &= e^{-u_{\rm esf}(r)/kT} e^{-u_{\rm ang}(r,\Omega)/kT} \\ &= e^{-u_{\rm esf}(r)/kT} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left[-\, u_{\rm ang}(r,\Omega)/\, kT\right]^l . \end{aligned} \tag{3.39}$$

Al sustituir la Ec. (3.39) en la Ec. (3.38) notamos que podemos escribir la integral angular independiente de la radial. Podemos definir un potencial auxiliar, $w(r,T)$, como el logaritmo natural de la integral angular [10], de manera que

$$\begin{aligned} B(T) &= \frac{2\pi}{3}\int_0^\infty dr\; r^3 \frac{\partial}{\partial r}\left[e^{-u_{\rm esf}(r)/kT - w(r,T))/kT}\right] \\ &= \frac{2\pi}{3}\int_0^\infty dr\; r^3 \frac{\partial}{\partial r} e^{-u_{\rm ef}(r,T)/kT}, \end{aligned} \tag{3.40}$$

donde $u_{\rm ef}$ es un potencial efectivo esférico *dependiente de la temperatura* que es capaz de reproducir $B(T)$ de un potencial u con contribución polar. Esta idea de promediar la parte angular para aproximar la interacción total con una efectiva esférica fue empleada por Singh y Singh [78, 79] para el caso del potencial de Stockmayer[11]. A grandes rasgos, éste es el método que usaremos a lo largo de este trabajo para construir un potencial efectivo para las interacciones dipolares.

En la Fig. (2.1) –del capítulo anterior– graficamos $B(T)$ para un potencial de SM con distintos valores del momento dipolar. Notamos que para un mismo valor de temperatura el segundo coeficiente virial es más negativo a medida que consideramos momentos dipolares más intensos; es decir, siguendo la interpretación de la Ec. (3.13), la presión en los gases polares es menor que en los no polares.

[10] Si se emplea una función 12/6 –como Lennard Jones– para $u_{\rm esf}(r)$, el término resultante $w(r,T)$ es una generalización del potencial de Keesom que considera todas las potencias de orden superior para $1/r^6$.

[11] Existen otros tratamientos en donde se calcula el potencial esférico efectivo correspondiente a una interacción anisotrópica. La aproximación RAM (Reference Average Mayer-function) desarrollada por Smith y Nezbeda [80, 81], permite calcular alguna funcional de un potencial no esférico como una perturbación alrededor de un sistema con un potencial esférico de referencia. Si esa funcional es la función de Mayer, $\exp\left[-u(r,\Omega)/kT\right]-1$, el potencial esférico de referencia resulta ser un promedio angular dependiente de la temperatura equivalente al que acabamos de describir arriba como, $w(r,T)$.

3.4.3. Efectos de la forma del potencial de interacción en el equilibrio L-V

En esta sección vamos a estudiar como influye la forma del potencial de interacción con una contribución dipolar fija en las propiedades de coexistencia de fases líquido-gas. El potencial de interacción que consideramos lo obtenemos al sumar un término de interacción dipolar de intensidad $\widetilde{\mu}$ a un kernel de Lennard-Jones generalizado, $\varphi_{\mathrm{LJ}n/6}$, (LJn6) en donde n es un exponente que indica la intensidad de las fuerzas repulsivas en la interacción.

Realizamos un estudio de simulación computacional en colaboración con S. Calero y S. Lago para estudiar el comportamiento de las cantidades que caracterizan el equilibrio de fases como función del exponente n en el potencial $\varphi_{\mathrm{LJ}n/6}$. En particular hemos considerado los casos con n =18, 12 y 10.5 con un valor fijo de la interacción dipolar, $\widetilde{\mu}^2 = \mu^2/\epsilon_{\mathrm{LJ}}\sigma_{\mathrm{LJ}}^3$ =1.07,[12] con $\sigma_{\mathrm{LJ}} = r_{\mathrm{mLJ}}/2^{1/6}$. Donde ϵ_{LJ} y r_{m} son respectivamente la profundidad y posición del mínimo del potencial de LJ definido por la Ec. (3.10) y μ es el momento dipolar en *Debyes*. En este estudio de simulación las propiedades termodinámicas coronadas con el símbolo "˜" están reducidas con σ_{LJ} y ϵ_{LJ}.

Usamos un potencial dipolar de traslape gaussiano modificado [82] en el que escogimos adecuadamente sus parámetros para reproducir un potencial LJn6 dipolar. La simulación la realizamos en el ensamble de Gibbs usando dos cajas de simulación con 256 partículas en cada una[13].

Para los distintos sistemas calculamos un total de 36 estados para cada fase. En la Fig. (3.4) mostramos los resultados de simulación para los sistemas considerados. La posición del punto critico ($\widetilde{T}_{\mathrm{c}}$, $\widetilde{\rho}_{\mathrm{c}}$) lo obtenemos a partir de los resultados de simulación, asumiendo una expansión de Wegner [83],

$$\widetilde{\rho}_{\mathrm{L,V}}(t) = \widetilde{\rho}_{\mathrm{c}} \pm \frac{1}{2}(B_0 t^{\beta} + B_1 t^{\beta+\Delta_1} + C_2 t) \ , \tag{3.41}$$

donde $t = 1-\widetilde{T}/\widetilde{T}_{\mathrm{c}}$, con amplitudes B_0, B_1 y C_2 e índices críticos universales β =0.325 y Δ_1 =0.5. En cada sistema definido por un valor de n, ajustamos las amplitudes B_0, B_1 y C_2 en la Ec. (3.41) a los cuatro estados más cercanos al punto crítico. En el Cuadro (3.2) mostramos los puntos críticos que obtuvimos.

[12] El valor, $\widetilde{\mu}^2$ =1.07, que estamos usando corresponde a la intensidad del momento dipolar reducido de la metilamina (CH_3NH_2).

[13] La caja de simulación es un cubo con condiciones periódicas a la frontera cuya arista tiene una longitud $L_x = L_y = L_z = 4r_{\mathrm{m}}/2^{1/6}$. Las simulaciones se realizan truncando y desplazando el potencial con un valor de cuttof de $3r_{\mathrm{m}}/2^{1/6}$.

n	$\widetilde{\rho}_{\rm c}$	$\widetilde{T}_{\rm c}$
18	0.3269	0.9822
12	0.3188	1.3975
10.5	0.2934	1.5403

Cuadro 3.2: Punto crítico del potencial LJn6 con dipolo.

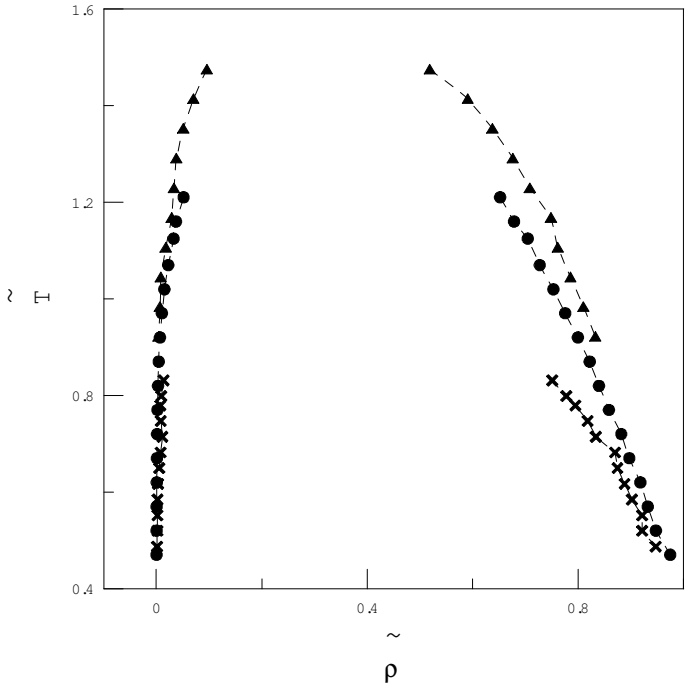


Figura 3.4: Puntos de coexistencia de un fluido cuyas moléculas interactúan con un potencial LJn6 más un dipolo de magnitud $\widetilde{\mu}^2$ =1.07. Los distintos símbolos corresponden al valor del exponente n como sigue: n =10.5 (triángulos), n =12 (círculos) y n =18 (cruces).

3.4.4. Efectos de la suavidad en la termodinámica

Diversas son las propiedades termodinámicas que la teoría ANC nos permite analizar, *e.g.* en su aproximación de 1-s, la expresión (3.21) la podemos escribir como $B^*(T^*) - 1 = s\,[B_1^*(T^*) - 1]$, es decir, $B^*(T^*)$ es una cantidad directamente proporcional a s, de manera que la presión de un fluido ANC –que podemos obtener a partir de la Ec. (3.13)– disminuye a medida que la suavidad aumenta. En el Capítulo 4, cuando estudiemos la forma del potencial efectivo GSM, abordaremos el caso general cuando a un kernel esférico le agregamos un término de interacción dipolar. Por el momento, notemos en la Fig. 4.8 que en efecto, $B^*(T^*)$ se hace más negativo a medida que el kernel se hace más suave, i.e., la presión se reduce a medida que el potencial se suaviza. En ese caso hay un término dipolar constante en el potencial.

Efectos de la suavidad en el equilibrio líquido-vapor: Un estudio de simulación

En esta sección exhibimos los efectos de la forma del potencial interacción en las propiedades termodinámicas asociadas al equilíbrio líquido-vapor (LV) de un fluido ANC. Estudiamos el equilibrio LV de un sistema de una sola especie suponiendo que interactúa con un potencial ANC de suavidad variable (Ec.(3.19)). Realizamos en colaboración con F. del Río, E. Díaz y J. Alejandre [84] simulaciones de dinámica molecular (DM) isotérmicas para calcular, entre otras cosas, los valores de la densidad en coexistencia de fases a una determinada temperatura para distintos valores de suavidad. Encontramos curvas de coexistencia bien comportadas y además puntos críticos, tensiones superficiales [14] y presiones de vapor, para distintos valores de la suavidad.

Esperamos que un fluido ANC –cuyo potencial es capaz de reproducir las propiedades de una sustancia real– sea un modelo razonable para describir la región densa. Una de las razones de nuestra confianza es una sencilla correlación entre la temperatura crítica, T_c, de un fluido real, el parámetro de energía, ϵ, y la suavidad que resulta ser adecuada en más de 40 sustancias [85] [15]. Éste es un resultado notable debido a que es un indicio de que la teoría ANC puede extender su cobertura hacia estados densos.

Se sabe que una gran cantidad de sustancias estudiadas en su fase vapor, están construidas con moléculas cuyas suavidades caen en el intervalo, $0.5 \leq$

[14] En esta tesis no incluimos el análisis de la tensión superficial. Si el lector lo desea puede consultar la Ref. [84], en donde están condensados los resultados que incluyen esta propiedad.

[15] Entre las pocas sustancias que muestran claras desviaciones a esta relación son H_2, D_2 y He. Estas sustancias aún en estado fluido requieren un tratamiento cuántico.

$s \leq$1.0 [31, 32, 76, 77, 85]. Este intervalo cubre desde los gases nobles con $s \cong$1.0, hasta cadenas moleculares como el hexano con $s \cong$0.5.

Detalles de la simulación Los resultados que aquí se muestran son para los sistemas con s =1.0, 0,7 y 0.5, los cuales corresponden aproximadamente al argón (s =0.9993), propano (s =0.7008) y hexano (s =0.5119), respectivamente.

Para estos sistemas realizamos simulaciones de dinámica molecular NVT con $N = 2000$ moléculas usando condiciones periódicas a la frontera en las tres direcciones de un paralelepípedo. El área de la superficie es $A = L_x L_y$ con $L_x = L_y = 9r_{\rm m}$ y $L_z = 50r_{\rm m}$. Todas las unidades están reducidas con la distancia $r_{\rm m}$ y la energía ϵ. Las simulaciones se hicieron truncando la energía de interacción en $3.5r_{\rm m}$. La distancia a la cual se corta el potencial de interacción se conoce como radio de corte. El efecto de este corte es mayor para el potencial ANC más suave, $s = 1$, debido a que es el que tiene el pozo más amplio. Este potencial es muy similar a una función LJ 12/6. Truncando esta función LJ12/6 con un radio de corte en r =$3.5r_{\rm m} \cong 4\sigma_{\rm LJ}$ se pueden calcular propiedades termodinámicas bastante cercanas a las que se obtienen usando el potencial completo [86]. De manera que, los resultados serán mejores para los potenciales más duros. El paso reducido de tiempo que se uso para integrar las ecuaciones de movimiento es de 0.005, el equilibrio lo alcanzamos después de 50000 pasos y el promedio de las propiedades lo calculamos a lo largo de los siguientes 400000 pasos adicionales.

Resultados de la simulación El Cuadro 3.3 muestra las propiedades reducidas: densidad de coexistencia del vapor y el líquido, ρ_V^* y ρ_L^*, y presión ortobárica, P_σ^*, a diferentes temperaturas para los sistemas con s =1.0, 0.7 y 0.5, que fueron calculadas directamente a partir de de las simulaciones. En la Fig. 3.5 mostramos un grupo típico de perfiles de densidad –que en este caso corresponde a s =0.7– calculado a distintas temperaturas. Como se muestra en la figura, los perfiles tienen "hombros" bastante afilados, lo cual indica que la frontera entre las fases vapor y líquido está bien definida. Adicionalmente, las fluctuaciones en la densidades –en cualquiera de las dos fases– son lo bastante pequeñas; razón por la que el cálculo de las densidades se hace con plena confianza.

Las curvas ortobáricas con el punto crítico estimado los mostramos en la Fig. 3.6. Como el lector puede notar en esta figura, la temperatura crítica crece proporcionalmente con el valor de la suavidad. Los valores críticos que encontramos están condensados en el Cuadro 3.4. Podemos ajustar una función sencilla de s a los valores críticos; por ejemplo la temperatura crítica sigue una tendencia bastante regular que queda bien representada por la

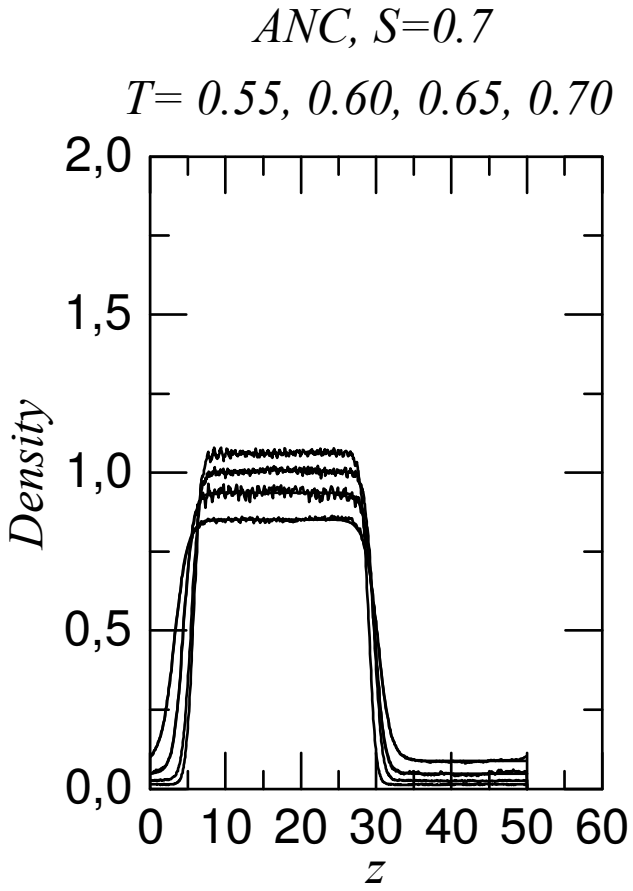


Figura 3.5: Densidad de coexistencia para el modelo ANC con s =0.7. Se muestran los perfiles para las temperaturas T^* =0.55, 0.60, 0.65 y 0.70. El eje de las abscisas representa la coordenada z de la caja de simulación. Nótese que la frontera entre las fases vapor y líquido esta bien definida. Las densidad de cada estado se calcula promediando a lo largo del perfil de cada fase. Debido a que las fluctuaciones en la densidad son mínimas, el valor de la densidad promedio es bastante confiable.

T^*	ρ_V^*	ρ_L^*	$\frac{\text{Pasos}}{2000}$	P_σ^*
		s=0.5		
0.45	0.0120	1.0754	14	0.0042
0.50	0.0355	0.9956	12	0.0151
0.55	0.0859	0.8889	28	0.0346
0.57	0.1139	0.8341	17	0.0458
		s=0.7		
0.50	0.0037	1.1114	15	0.0016
0.55	0.0108	1.0612	15	0.0057
0.60	0.0257	1.0035	16	0.0122
0.65	0.0483	0.9362	15	0.0261
		s=1.0		
0.7	0.0081	1.0939	20	0.0061
0.8	0.0285	1.0141	20	0.0188
0.9	0.0625	0.9227	20	0.0461
1.0	0.1375	0.7924	20	0.0862

Cuadro 3.3: Resultados de simulación de DM para el potencial ANC

s	ρ_c^*	T_c^*	P_c^*
0.5	0.4495	0.6141	0.0912
0.7	0.4372	0.7767	0.1226
1.0	0.4438	1.0719	0.1349

Cuadro 3.4: Punto crítico del potencial ANC para distintas suavidades.

siguiente expresión, [84]

$$T_c^*(s) = 0.314432 + 0.438392\ s + 0.320100\ s^2. \tag{3.42}$$

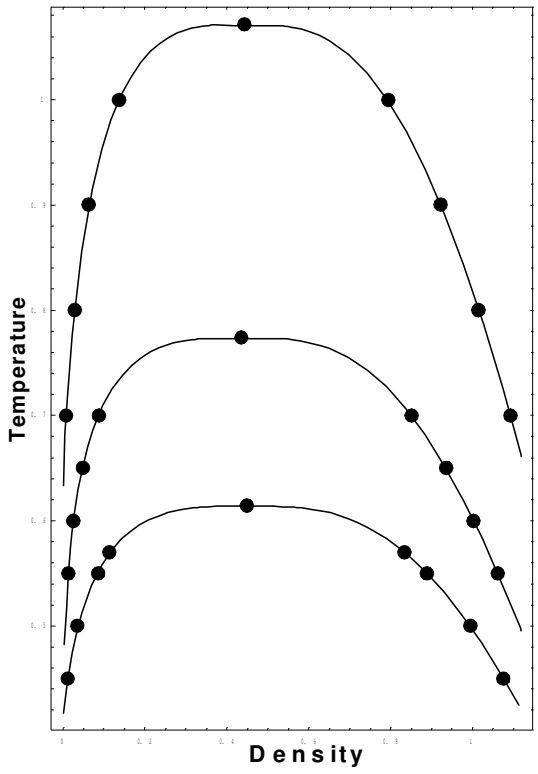


Figura 3.6: Curvas ortobáricas con el punto crítico estimado para el modelo ANC. Se muestran de arriba a abajo los casos con s =1.0, 0.7 y 0.5. Nótese que la curva que corresponde al potencial más duro (s =0.5) es la que tiene la temperatura crítica menor.

Capítulo 4

Fluidos polares con kernel esférico

4.1. Introducción

Este capítulo está dedicado a los modelos moleculares dipolares con kernel esférico. Los modelos moleculares dipolares con kernel esférico se caracterizan por tener un kernel independiente de la orientación angular. El carácter dipolar se obtiene sumando un término de interacción momento dipolar-momento dipolar al núcleo esférico. Definimos el potencial de Stockmayer generalizado (GSM) que –como su nombre lo indica– es una generalización al bien conocido potencial dipolar de Stokmayer (SM). El potencial GSM es una generalización en el sentido de que su kernel es más versátil que el del SM ya que permite realizar cambios de forma en el perfil del potencial. Usaremos el potencial GSM para construir los parámetros de una función ANC efectiva cuya termodinámica reproduzca la del potencial original GSM. El objetivo de este capítulo es mostrar que para la familia GSM, la teoría ANC nos permite construir potenciales efectivos ANC con parámetros $(\epsilon, r_{\mathrm{m}}, s)$ que son funciones de la temperatura T. Mostramos que los potenciales efectivos ANC que desarrollaremos en este capítulo reproducen muy bien diversas propiedades termodinámicas. Estudiaremos el caso especial de GSM con suavidad unitaria y calcularemos analíticamente $B(T)$. Analizaremos los efectos de la temperatura en el potencial GSM. Calcularemos dos aproximaciones –una analítica y una numérica– de los parámetros de una función ANC que reproduzca datos de integración numérica de $B(T)$ de un fluido de SM. Desarrollaremos el cálculo formal de los parámetros efectivos ANC correspondientes al potencial GSM. Los parámetros que describen la suavidad los encontraremos usando dos distintas representaciones –con una y con dos suavidades. En cada representación mostraremos que podemos

reproducir con excelente aproximación los datos de integración numérica de $B(T)$. Analizaremos la termodinámica de un fluido GSM concentrándonos en la temperatura de Boyle, las propiedades críticas y de equilibrio, y describiremos como la densidad afecta a los parámetros ANC y en consecuencia a la ecuación de estado de un fluido dipolar.

4.2. El potencial GSM

Definimos el potencial GSM al sumar un kernel esférico ANC de suavidad variable, $\varphi_{\rm ANC}(z;\epsilon_0,s_0)$, a un término de interacción dipolar. La interacción dipolar contiene una dependencia orientacional que al integrar sobre los ángulos, la transformamos en una dependencia térmica obteniendo un potencial efectivo ANC con parámetros $(\epsilon, r_{\rm m}, s)$ que serán funciones de la temperatura T.

En esta sección vamos a considerar el modelo molecular de Stockmayer generalizado que interactúa con otro igual vía un potencial GSM. Este potencial lo definimos como la suma de un potencial ANC cuyo mínimo tiene una profundidad ϵ_0 localizado en $r_{\rm m0}$, y con suavidad s_0, más la interacción entre dos momentos dipolares permanentes de momento $\boldsymbol{\mu}$, denotada por $\varphi_{\rm DD}$ [87]. De esta forma, el potencial GSM lo denotamos como $\varphi_{\rm GSM}$. En unidades reducidas lo escribimos como

$$\varphi_{\rm GSM}(z,\Omega;\mu_0^*,\epsilon_0,s_0)=\varphi_{\rm ANC}(z;\epsilon_0,s_0)+\varphi_{\rm DD}(z,\Omega;\mu_0^*), \tag{4.1}$$

donde $\varphi_{\rm ANC}(z;\epsilon_0,s_0)$ está dado por (3.19) con $z=r/r_{\rm m0}$ y

$$\varphi_{\rm DD}(z,\Omega;\mu_0^*)/\epsilon_0=-\mu_0^{*2}g(\Omega)/z^3,$$

es el término que porta la contribución dipolar, donde $g(\Omega)$ es una abreviación de

$$g(\Omega)=g(\theta_1,\theta_2,\phi_2-\phi_1)=2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_2-\phi_1), \tag{4.2}$$

y $\mu_0^{*2}=\mu^2/\epsilon_0 r_{\rm m0}^3$, mientras que θ_i y ϕ_i son, respectivamente, los ángulos zenital y azimutal de la molécula i. El potencial GSM es en efecto una generalización del de Stockmayer debido a que se reduce a este último al hacer $s_0=s_{\rm LJ}$.

Para eliminar la dependencia orientacional, integraremos angularmente el potencial GSM siguiendo el procedimiento descrito por Hirschfelder *et al.* [62] para calcular el segundo coeficiente $B(T)$ para $\varphi_{\rm GSM}$. Definimos $B^*=B/(2\pi r_{\rm m0}^3/3)$ y $T_0^*=kT/\epsilon_0$ para escribir el segundo coeficiente virial, en unidades reducidas como

$$B^*(T_0^*)=\frac{1}{8\pi}\int_\Omega d\Omega\int_{z=a_c}^\infty dz\frac{\partial}{\partial z}\left\{\exp\left[-\frac{\varphi_{\rm GSM}(z,\Omega;\mu_0^*,s_0)}{\epsilon_0 T_0^*}\right]\right\}z^3 \tag{4.3}$$

donde $d\Omega \equiv \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi$. Factorizamos

$$\exp\left[-\varphi_{\rm ANCDD}/\epsilon_0 T_0^*\right] = \exp(-\varphi_{\rm ANC}/\epsilon_0 T_0^*) \times \exp(\varphi_{\rm DD}/\epsilon_0 T_0^*),$$

desarrollamos la función exponencial $\exp(\varphi_{\rm DD}/\epsilon_0 T_0^*)$ como una suma infinita e integramos sobre Ω para obtener

$$\frac{1}{8\pi}\int d\Omega \exp(-\varphi_{\rm DD}(z,\Omega;\mu_0^*)/\epsilon_0 T_0^*) = \sum_{m=0}^{\infty}\left\{\frac{1}{(2m)!}\left[\mu_0^{*2}/T_0^*\ z^3\right]^{2m} G_m\right\}, \tag{4.4}$$

donde

$$G_m = (1/8\pi)\int d\Omega\ g^{2m}(\Omega),$$

puede calcularse analíticamente para cualquier m finita usando $g(\Omega)$ definida en (4.2). Definimos el potencial esférico auxiliar $\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}$ como

$$\exp[\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z,T_0^*,\mu_0^*)/\epsilon_0 T_0^*] = \frac{1}{8\pi}\int d\Omega \exp(\varphi_{\rm DD}(z,\Omega;\mu_0^*)/\epsilon_0 T_0^*)$$

el cual, usando (4.4) lo escribimos como

$$\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z,T_0^*,\epsilon_0,\mu_0^*) = -\epsilon_0 T_0^* \ln\sum_{m=0}^{\infty}\left\{\frac{1}{(2m)!}\left[\mu_0^{*4}/T_0^{*2}z^6\right]^m G_m\right\}. \tag{4.5}$$

Una vez integrada la contribución angular en la interacción momento dipolar-momento dipolar, mostramos que el potencial original $\varphi_{\rm GSM}$ puede reemplazarse por un potencial sin dependencia angular que depende de los parámetros T_0^* y μ_0^*:

$$\begin{aligned}\varphi_{\rm GSM}(z,\Omega;\mu_0^*,\epsilon_0,s_0) &\rightarrow \varphi_{\rm GSM}^{\rm sphe}(z,T_0^*;\mu_0^*,\epsilon_0,s_0)\\ &= \varphi_{\rm ANC}(z;\epsilon_0,s_0) + \varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z,T_0^*,\mu_0^*).\end{aligned} \tag{4.6}$$

En términos de este potencial sin dependencia angular podemos escribir,

$$B^*(T_0^*) = \int_{z=a_c}^{\infty} dz \frac{\partial}{\partial z}\left\{\exp\left[-\frac{\varphi_{\rm GSM}^{\rm sphe}(z;T_0^*,\mu_0^*,s_0)}{\epsilon_0 T_0^*}\right]\right\} z^3. \tag{4.7}$$

Este potencial sin dependencia angular (4.6) que hemos construido consiste de una parte ANC, $\varphi_{\rm ANC}$, más un término de interacción entre momentos dipolares permanentes $\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}$ que opera como una serie de contribuciones alternativamente atractivas y repulsivas de magnitud decreciente [1]. Nosotros

[1] A una temperatura moderada ($T_0^* \approx 1{,}0$) y para un valor aproximado de $z \lesssim 1{,}0$, el segundo término en la expresión (4.5) –el de orden $1/z^{12}$– es aproximadamente el 20 % del primero –el de orden $1/z^6$ [79].

consideramos todos las contribuciones para asegurar un cálculo más riguroso de las propiedades macroscópicas de los fluidos dipolares. Más adelante, en esta sección, remplazaremos $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}$ por un ANC cuyos parámetros efectivos serán ϵ, r_{m}, y s ahora serán, funciones de ϵ_0, $r_{\text{m}0}$, and s_0.

La última expresión (4.7) muestra que $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}$ es en efecto un potencial efectivo, en el sentido de que puede ser usado en lugar del potencial original φ_{GSM} para calcular la misma propiedad termodinámica, $B(T)$. Sin embargo, el nuevo potencial tiene la ventaja de que es independiente de la orientación.

Este nuevo potencial (4.6) que hemos construido, depende de la temperatura y del momento dipolar. La presencia del momento dipolar hace que cambie el tamaño y la posición del mínimo de $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}$ conforme baja la temperatura. En la Figura 4.1 está representado el potencial $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}$. El lector puede notar que, para un momento dipolar dado y usando una suavidad fija en el kernel, a medida que la temperatura disminuye, $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}$ alcanza un mínimo más profundo que φ_{ANC} y su posición se desplaza . Por su parte, la suavidad efectiva crece conforme la temperatura disminuye, para un momento dipolar dado.

4.2.1. GSM con suavidad unitaria

Antes de continuar, mostramos el cálculo de $B(T)$ para el caso especial de las moléculas GSM con $s_0 = 1$. Este caso es notable puesto que $\varphi_{\text{GSM}_1} = \varphi_{\text{GSM}}(z, T_0^*; \mu_0^*, \epsilon_0, s_0 = 1)$ es un potencial dipolar cuyo kernel es la función esférica de Kihara $\varphi_{\text{K}}(z)$ con diámetro de núcleo duro a,

$$\varphi_{\text{K}}(z) = \epsilon_0 \left[\left(\frac{1-a}{z-a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1-a}{z-a} \right)^{6} \right] , \tag{4.8}$$

de manera que

$$\varphi_{\text{GSM}_1} = \varphi_{\text{K}}(z) + \varphi_{\text{DD}} \ . \tag{4.9}$$

No tenemos conocimiento de cálculos reportados para $B(T)$ de este potencial, de tal manera que hicimos el cálculo y aquí mostraremos el resultado de la integración analítica. Integrando para calcular el segundo coeficiente

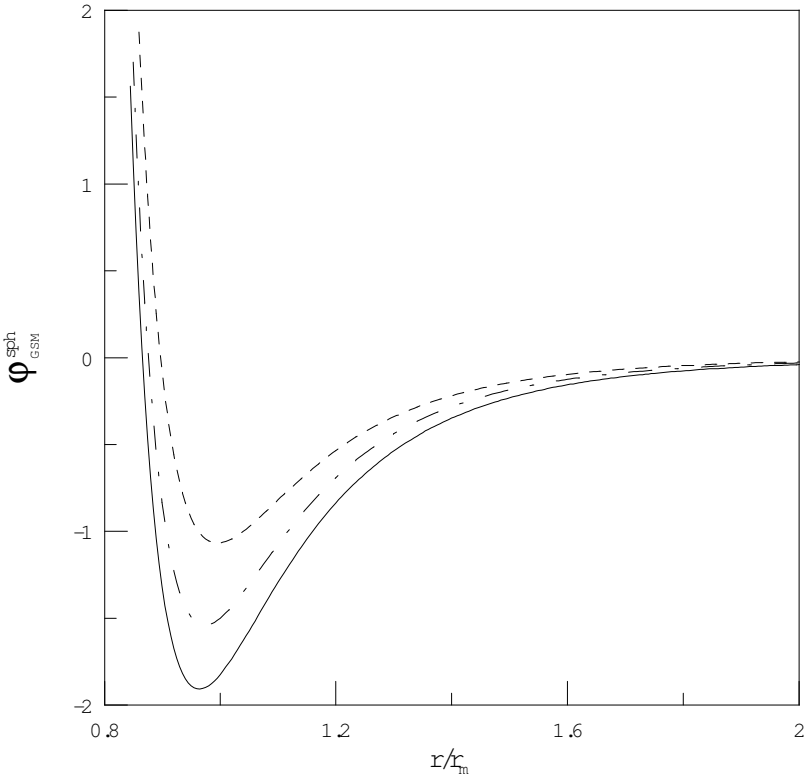


Figura 4.1: Dependencia con la temperatura del potencial Stockmayer esfericalizado, $\varphi^{\mathrm{sphe}}_{\mathrm{GSM}}(z)$. Las líneas corresponden a un GSM con momento dipolar $\mu^*_0 = 1{,}0$ y un kernel esférico con $s_0 = 1{,}0$; con las siguientes temperaturas: $T^*_0 = 0{,}3$ (línea continua), $T^*_0 = 0{,}6$ (línea de segmentos y puntos) y $T^*_0 = 5{,}0$ (línea de segmentos).

virial obtenemos, [2]

$$
\begin{aligned}
B^*\left(T_0^*,\mu_0^*\right) &= -\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{k\leq\frac{n}{2}}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2^{n-2k}}{n!}\frac{a^l}{(1-a)^{6k+l}}\left(\frac{1}{T_0^*}\right)^{\frac{6n+6k-l}{12}} \\
&\quad\times\binom{n}{2k}\left\{\begin{matrix}6k\\ l\end{matrix}\right\}\mu_0^{*4k}G_k\left\{(1-a)^3\frac{1}{4}\left(\frac{1}{T_0^*}\right)^{\frac{1}{4}}\right. \\
&\quad\times\Gamma\left(\frac{6n-6k+l-3}{12}\right)+(1-a)^2a\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_0^*}\right)^{\frac{1}{6}} \\
&\quad\times\Gamma\left(\frac{6n-6k+l-2}{12}\right)+(1-a)a^2\frac{1}{4}\left(\frac{1}{T_0^*}\right)^{\frac{1}{12}} \\
&\quad\left.\times\Gamma\left(\frac{6n-6k+l-1}{12}\right)\right\}, \qquad (4.10)
\end{aligned}
$$

siendo$\binom{n}{2k}$ el coeficiente del desarrollo binomial, Γ, la función gama, G_k es la misma que la que usamos arriba y

$$
\left\{\begin{matrix}6k\\ l\end{matrix}\right\}=(-1)^l\frac{(6k+l-1)!}{l!(6k-1)!}. \qquad (4.11)
$$

Truncando las series que aparecen en (4.10) podemos calcular $B(T)$ con la precisión que se desee para un modelo GSM con un kernel de tipo Kihara (4.8). Aún más, notemos que al hacer $a=0$, el kernel de Kihara se vuelve uno de LJ y por tanto recuperamos el bien conocido resultado de Stokmayer.

Como una primera ilustración del uso de los potenciales efectivos ANC, podemos construir un potencial ANC que sea efectivo al potencial $\varphi_{\mathrm{GSM_1}}$ que reproduzca correctamente los datos de $B(T)$ (4.10). Básicamente la idea consiste en calcular los parámetros que hacen que un potencial ANC sea conformal al $\varphi_{\mathrm{GSM_1}}$. Calcularemos los parámetros efectivos que correspondan al potencial $\varphi^{\mathrm{sphe}}_{\mathrm{GSM_1}}$, siendo este, simplemente un kernel tipo Kihara esférico sumado a un término dipolar sin dependencia angular $\varphi^{\mathrm{sphe}}_{\mathrm{DD}}$. El efecto total de la contribución $\varphi_{\mathrm{K}}(z)$ y de la momento dipolar-momento dipolar, $\varphi_{\mathrm{DD}}(z,\Omega)$, queda bien descrito por $\varphi^{\mathrm{sphe}}_{\mathrm{GSM_1}}$. Una vez logrado un potencial esférico, lo que sigue es representarlo con un ANC efectivo. Para hacer esto debemos encontrar los parámetros efectivos ANC r_{m}, ϵ y s. En primer lugar, notamos que debido a la influencia de la interacción dipolar el mínimo del potencial $\varphi_{\mathrm{GSM_1}}$ es más profundo que el de $\varphi_{\mathrm{K}}(z)$, alcanzando un valor de ϵ y su posición es ahora un poco más cercana al origen de coordenadas, localizándose en r_{m}.

[2] En cálculo explicito se encuentra en un apéndice al final de esta tesis.

Para calcular numéricamente este desplazamiento, fijamos valores para μ_0^* y para T^*, reescalamos $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM_1}$ con los valores de la posición del mínimo $r_{\rm m}$ y de su profundidad ϵ de tal manera que $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM_1}(z_{\rm ef})/\epsilon$ tenga un valor de -1 en $z_{\rm ef}=1$, donde $z_{\rm ef}=r/r_{\rm m}$. Haciendo este rescalamiento encontramos las funciones $r_{\rm m}$ y ϵ.

Adicionalmente, comparando los perfiles de los potenciales reescalados $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM_1}(z_{\rm ef})/\epsilon$ dentro de un intervalo de temperaturas de $0.3\leq T_0^*\leq 10$ y para intensidades del momento dipolar $\mu_0^*\leq 1.0$, encontramos que todos empalman uno sobre otro a muy buena aproximación, *i.e.* todos tienen el mismo valor de $s_0=1$; lo cual nos indica que la precencia de la interacción dipolar no afecta significativamente la suavidad.

Podemos ajustar los parámetros ϵ y $r_{\rm m}$ como funciones apropiadas de T_0^* y μ_0^*. [3] En este caso, el potencial ANC apropiado será

$$\varphi_{\rm ANC}(z,\epsilon,s_0=1)\cong\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM_1}(z_{\rm ef},T_0^*,\mu_0^*). \tag{4.12}$$

De la teoría ANC sabemos que el segundo coeficiente virial lo escribimos como,

$$B^*(T^*)\equiv\frac{1}{\frac{2}{3}\pi r^3_{\rm m_0}}B(T^*)=1-s_0+s_0B_0^*(T^*). \tag{4.13}$$

Esta expresión –escrita en términos de los parámetros que dependen de T_0^* y μ_0^*– queda como,

$$\begin{aligned} B^*(T_0^*) &= \frac{r^3_{\rm m}(T_0^*,\mu^*)}{r^3_{\rm m_0}}\frac{B(T_0^*)}{\frac{2}{3}\pi r^3_{\rm m}(T_0^*,\mu^*)} \\ &= \frac{r^3_{\rm m}(T_0^*,\mu^*)}{r^3_{\rm m_0}}\{1-s_0+s_0\ B_0^*\left(T_0^*/(\epsilon(T_0^*,\mu^*)/\epsilon_0)\right)\}. \end{aligned} \tag{4.14}$$

En la Fig. (4.2) mostramos que al evaluar directamente la expresión analítica definida por la Ec. (4.10), con $n_{\rm máx}=50$ y $l_{\rm máx}=30$, para valores

[3] Para calcular estas funciones seguimos el procedimiento anterior. En primer lugar buscamos el mínimo de $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM_1}(z_{\rm ef},T_0^*,\mu_0^*)$ fijando el valor de μ_0^* para valores de temperatura en un intervalo $0{,}3\leq T_0^*\leq 10$ en pasos de 0.05. Consideramos cinco valores de μ_0^*, a saber,1.0, 0.9, 0.7, 0.5 y 0.25. Para cada valor de μ^* ajustamos los datos de $r_{\rm mef}(T_0^*)$ y $\epsilon_{\rm ef}(T_0^*)$, a funciones de la forma $C_1+C_2/T_0^*+C_3/T_0^{*2}$. Obtenemos cinco funciones de esta forma de las cuales ajustaremos los puntos $C_2(\mu_0^*)$ y $C_3(\mu_0^*)$ respectivamente a funciones de la forma $C_2=D_1+D_2\mu_0^{*4}$ y $C_3=D_3+D_4\mu_0^{*8}$. Siguiendo este procedimiento descrito para $s_0=1.0$, obtenemos las siguientes funciones, las cuales mostramos aquí con tres cifras significativas,

$$\begin{aligned} \epsilon_{\rm ef}(T_0^*,\mu_0^*)/\epsilon_0 &= 1+\frac{-0.00187+0.363\mu_0^{*4}}{T^*}-\frac{0.000139+0.0247\mu_0^{*8}}{T^{*2}}, \\ r_{\rm mef}(T_0^*,\mu_0^*)/r_0 &= 1-\frac{-0.0000444+0.0231\mu_0^{*4}}{T^*}+\frac{0.000116+0.00417\mu_0^{*8}}{T^{*2}}. \end{aligned}$$

de μ_0^* =0.5, 0.75 y 1.0, en un intervalo de temperatura de $T_0^* \in [0.3,10)$, encontramos que concuerda muy bien con la predicción de la teoría ANC (4.14). El potencial ANC es bastante preciso para el caso s_0 =1.0.

4.3. Preludio al potencial efectivo

En esta sección hacemos un análisis cualitativo de los efectos de la interacción momento dipolar-momento dipolar (DD) en la forma de $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}(z)$ y después –para el caso particular del fluido de Stokmayer– calculamos los parámetros de un potencial efectivo que sea conformal al de Stockmayer. Este cálculo es importante debido a que puede abordarse de manera analítica.

4.3.1. El modelo GSM: Efectos de la temperatura

Podemos caracterizar la intensidad de la interacción DD respecto a la energía cinética del fluido como la razón

$$\delta_0 = \frac{\mu_0^{*2}}{T_0^*} = \frac{\mu^2}{kTr_{\text{m0}}^3}. \tag{4.15}$$

Para poder ver analíticamente el efecto de la interacción DD en $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}$, asumimos que la temperatura es lo suficientemente alta, o bien, que la intensidad de la interacción DD es lo suficientemente baja para que

$$\delta_0 < 1,$$

de tal manera que podemos truncar la suma infinita en (4.5) y –en este caso– los términos dominantes en $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{DD}}$ son

$$\varphi^{\text{sphe}}_{\text{DD}}(z) = -\epsilon_0 T_0^* \ln\left[1 + \frac{\mu_0^{*4}}{3T_0^{*2}}\frac{1}{z^6} + \frac{\mu_0^{*8}}{25T_0^{*4}}\frac{1}{z^{12}} + ...\right], \tag{4.16}$$

donde hemos usado que $G_0 = 1$, $G_1 = 2/3$ y $G_2 = 24/25$. Series del tipo (4.16) han sido analizadas por by Massih y Mansoori [15].

Veamos como son los cambios en la magnitud de DD debidos a la temperatura. En la expresión (4.16) vemos que $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{DD}}(z) \to 0$ cuando $T_0^* \to \infty$. En este caso $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}(z) \to \varphi_{\text{ANC}}(z)$ por lo que la interacción dipolar no tiene efecto en este límite. El efecto relativo de la interacción dipolar se incrementa a medida que la temperatura disminuye.

Para analizar los detalles de los efectos dipolares en $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{GSM}}(z)$, recordemos que este potencial está formado al sumar el término $\varphi^{\text{sphe}}_{\text{DD}}(z)$ al kernel $\varphi_{\text{ANC}}(z = r/r_{\text{m0}})$ que tiene un mínimo de profundidad ϵ_0 en $r = r_{\text{m0}}$. Notemos en (4.16)

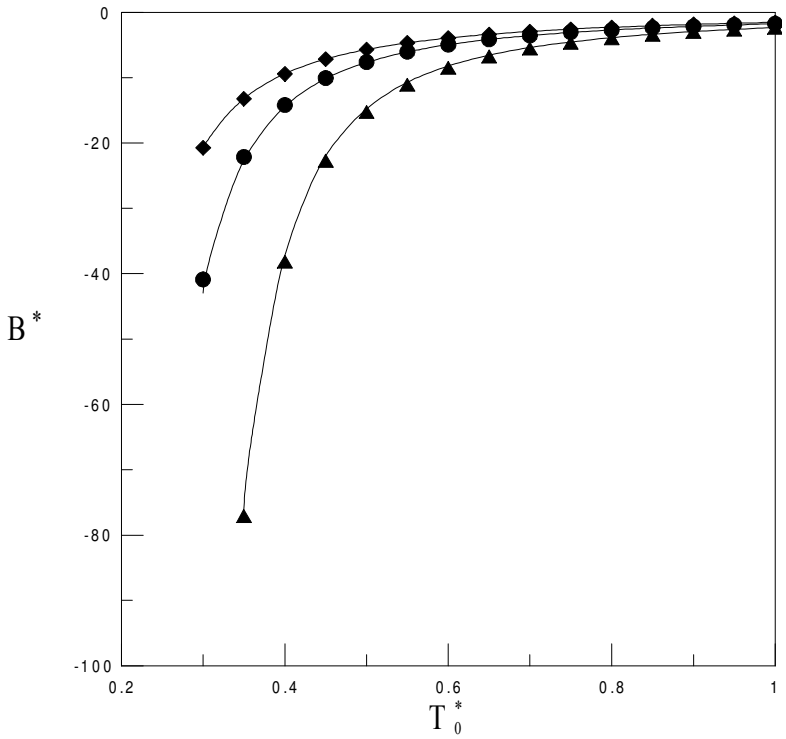


Figura 4.2: Segundo coeficiente virial del modelo ANC dipolar con suavidad unitaria para distintos momentos dipolares, de arriba abajo, μ_0^* =0.5, 0.75 y 1.0. Nótese que al fluido que tiene el momento dipolar mayor (triángulos) le corresponden valores del segundo coeficiente virial más negativos y en consecuencia, la presión de este sistema es menor que la de aquellos con dipolos más pequeños. Las líneas continuas representan la predicción de la teoría ANC.

que el término dipolar promediado es negativo, $\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z) < 0$, y además su magnitud decrece monotónicamente a medida que z se incrementa. Como resultado, $\varphi_{\rm GSM}^{\rm sphe}(z)$, mantiene un mínimo bien definido que ocurre a una distancia $r_{\rm m}$ y tiene una profundidad ϵ. A estas cantidades $r_{\rm m}$ y ϵ nos vamos a referir como parámetros efectivos y en general $r_{\rm m} \neq r_{\rm m0}$ y $\epsilon \neq \epsilon_0$. Como notamos ya en la sección anterior al estudiar el caso particular de $s_0 = 1$, debido a que $\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z) < 0$, el sumar $\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z)$ a $\varphi_{\rm ANC}(z)$ hace que el pozo del potencial se vuelva más profundo. –i.e. $\epsilon > \epsilon_0$. Adicionalmente la posición del mínimo se mueve a $r_{\rm m} < r_{\rm m0}$. En otras palabras, la interacción DD profundiza el pozo de potencial y la posición del mínimo la hace más cercana al eje $r = 0$. Ambos efectos se hacen más evidentes a medida que $\delta_0 = \mu_0^{*2}/T_0^*$ se incrementa.

4.3.2. El modelo SM: Aproximación analítica

Antes de desarrollar el cálculo general de los parámetros efectivos ANC para el potencial $\varphi_{\rm GSM}^{\rm sphe}$, en esta sección usamos un modelo muy simple para calcular analíticamente los parámetros efectivos que le corresponden a un potencial de Stockmayer, el cual puede ser considerado como un caso especial de GSM con $s_0 = 1$ y $a_{\rm c} = 0$. Mostramos también que el potencial $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z)$ puede aproximarse muy bien con un potencial efectivo y mostramos que los podemos aproximar muy bien con un potencial efectivo, $u_{\rm ef}$ con parámetros efectivos $r_{\rm mef}$ y $\epsilon_{\rm ef}$ calculados analíticamente. El análisis que hacemos aquí es muy simple, sin embargo, es importante pues servirá como introducción cuando abordemos el caso general GSM.

En potencial de Stockmayer es

$$\varphi_{\rm SM}(z, \mu_0^*, \Omega) \equiv \varphi_{\rm LJ}(z; \epsilon_0) - \epsilon_0 \frac{\mu_0^{*2}}{z^3} g(\Omega). \tag{4.17}$$

donde

$$\varphi_{\rm LJ}(z; \epsilon_0) = \epsilon_0 \left\{ \frac{1}{z^{12}} - 2\frac{1}{z^6} \right\} \tag{4.18}$$

Como ya hemos dicho arriba, el potencial de SM, es un caso especial del GSM pues lo podemos escribir como

$$\varphi_{\rm SM}(z, \mu_0^*, \Omega) = \varphi_{\rm GSM}(z, \Omega; \mu_0^*, s_0 = 1, a_c = 0),$$

de manera que el potencial sin dependencia angular de SM, $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}$, lo obtenemos simplemente haciendo $s_0 = 1$ y $a_{\rm c} = 0$ en (4.6), como sigue,

$$\begin{aligned} \varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z; \epsilon_0, T_0^*, \mu_0^*) &= \varphi_{\rm GSM}^{\rm sphe}(z; \epsilon_0, T_0^*, \mu_0^*, s_0 = 1) \\ &= u_{\rm LJ}(z; \epsilon_0) + \varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z; T_0^*, \mu_0^*). \end{aligned} \tag{4.19}$$

Desarrollando el logaritmo en (4.16) hasta orden δ_0^4 obtenemos

$$\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z,T_0^*,\mu_0^*) \cong \epsilon_0 T_0^* \left[-\frac{1}{3}\frac{\mu_0^{*4}}{z^6 T_0^{*2}} + \frac{7}{450}\frac{\mu_0^{*8}}{z^{12}T_0^{*4}} \right] \tag{4.20}$$

El primer término –el de orden $1/z^6$– dentro del paréntesis cuadrado, en el lado derecho, es el potencial de Keesom [4] [88, 89]. Entonces al sustituir (4.20) en (4.19) –después de reunir los términos comunes– encontramos que $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}$

$$\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z) \cong \epsilon_0 T_0^* \left[\left(\frac{1}{T_0^*} + \frac{7}{450}\frac{\mu_0^{*8}}{T_0^{*4}} \right) \frac{1}{z^{12}} - 2\left(\frac{1}{T_0^*} + \frac{1}{6}\frac{\mu_0^{*4}}{T_0^{*2}} \right) \frac{1}{z^6} \right] \tag{4.21}$$

Hasta este momento, la única aproximación que hemos hecho ha sido cortar la serie en (4.20). Si observamos la forma de la Ec. (4.21), podemos ver que $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z)$ puede remplazarse con un potencial efectivo $u_{\rm ef}(z_{\rm ef})$ de la forma de uno de Lennard-Jones ordinario,

$$u_{\rm ef}(z_{\rm ef}) = \epsilon_{\rm ef}\left(\frac{1}{z_{\rm ef}^{12}} - 2\frac{1}{z_{\rm ef}^{6}} \right), \tag{4.22}$$

donde $z_{\rm ef} = z/r_{\rm m}$ y con mínimo en $z_{\rm ef} = 1$. Para hacer que $u_{\rm eff}$ sea conformal a $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}$, es decir que

$$\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z) \cong u_{\rm ef}(z_{\rm ef}),$$

los parámetros efectivos del valor de la posición del mínimo, $r_{\rm m}$, y de su profundidad, ϵ, deben ser

$$\epsilon = \epsilon_0 \left\{ 1 + \frac{\mu_0^{*4}}{3T_0^*} + \left(\frac{1}{2} - \frac{7}{25T_0^*} \right) \frac{\mu_0^{*8}}{18T_0^{*2}} \right\}, \tag{4.23}$$

$$r_{\rm m} = r_{\rm m0} \left\{ 1 - \frac{\mu_0^{*4}}{36T_0^*} + \left(\frac{1}{24} + \frac{1}{25T_0^*} \right) \frac{7\mu_0^{*8}}{108T_0^{*2}} \right\}. \tag{4.24}$$

Estos resultados confirman los argumentos cualitativos que explicamos al principio de la sección: A temperaturas finitas, la interacción dipolar incrementa la profundidad del pozo de potencial y mueve la posición del mínimo.

[4] El potencial de Keesom es la energía con la que inteactúan dos dipolos con momentos μ_1 y μ_2 que rotan en libertad, $V = -\frac{2}{3k_BT}\left(\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{d^6}$. A una temperatura de 25°C la energía de Keesom promedio de interacción entre pares de moléculas con $\mu = 1$ D es alrededor de -1.4 kJ/mol cuando están separadas por 0.3 nm. La energía cinética promedio molar a 25°C es $\frac{3}{2}\ RT$ =3.7 kJ/mol. Nótese que la energía de Keesom es diferente al término de interacción dipolo-dipolo que aparece en la Ec. (4.17). La energía de Keesom corresponde a dos dipolos que rotan libremente, mientras que $\varphi_{\rm dd}(x,\Omega;\widetilde{\mu})$ es la energía entre dos dipolos fijos.

En la Fig. (4.3) se muestran estos efectos en $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z)$, en donde hemos graficado las razones ϵ/ϵ_0 y $r_{\rm m}/r_{\rm m0}$ para diferentes valores de la intensidad del momento dipolar μ_0^* y dentro del intervalo de temperaturas $0.3< T_0^* <10.0$. Para un valor constante de μ_0^* la profundidad efectiva $\epsilon_{\rm ef}/\epsilon_0$ se incrementa monotónicamente a medida que la temperatura disminuye. En estas figuras podemos notar que el efecto neto de la interacción dipolar se hace bastante fuerte cuando $\mu_0^* \geq 0.75$ y es casi imperceptible cuando $\mu_0^* \leq 0.25$. Para valores $\mu_0^* \leq 1.0$ y dentro del rango de temperatura que hemos considerado, la aproximación (4.23) da una respuesta confiable. Por su parte, el diámetro efectivo $r_{\rm m}/r_{\rm m0}$, disminuye sistemáticamente con T_0^*. Este efecto, sin embargo, es bastante pequeño; de hecho, $r_{\rm m}/r_{\rm m0}$ disminuye menos del 3 % a un valor de temperatura de $T_0^* = 0.65$ y $\mu_0^* = 1.0$. Para este valor de la intensidad del momento dipolar, la relación (4.24) deja de funcionar adecuadamente cuando la temperatura disminuye por debajo de $T_0^* = 0.65$ debido a que fueron truncados los términos de orden superior en la contribución dipolar. Es importante notar que al truncar la suma en (4.16) obtenemos la misma forma funcional que tiene el potencial de LJ haciendo que $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z)$ sea conformal a $\varphi_{\rm LJ}(z)$. El considerar más términos de la serie (4.16) encontramos que $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z)$ difiere en suavidad respecto a la de $\varphi_{\rm LJ}(z)$ por una cantidad despreciable dentro de los intervalos considerados de μ_0^* y T_0^*.

Aproximante de Padé Para que el potencial $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z)$ pueda remplazarse con un potencial efectivo $u_{\rm ef}(z_{\rm ef})$, es necesario truncar los términos de orden superior (mayores que $\mathcal{O}\mu_0^{*8}$) en el cálculo de los parámetros efectivos ϵ y $r_{\rm m}$. Este corte ocasiona que $r_{\rm m}/r_{\rm m0}$ –tal y como está expresado en la Ec. (4.24)– se desvíe del comportamiento monótono a bajas temperaturas cuando se aplica a momentos dipolares de magnitud considerable (véase el sector interno de la Fig. (4.3). Este inconveniente los podemos remediar reemplazando la Ec. (4.24) por un aproximante de Padé adecuado. En particular para el caso de $\mu_0^* = 1$, encontramos que podemos usar un aproximante $1,1$ de la forma

$$r_{\rm m}/r_{\rm m0} = \frac{1 + a/T}{1 + b/T}, \tag{4.25}$$

donde los coeficientes a y b los obtenemos al requerir que, al desarrollar esta expresión (Ec. (4.25)) con una serie de Taylor alrededor del origen, los primeros términos coincidan con los del desarrollo de (4.24). Para este caso $a = 5/72$ y $b = 7/72$. En la Fig. (4.3) se muestra el aproximante de Padé comparado con el parámetro efectivo $r_{\rm m}/r_{\rm m0}$.

El lector puede revisar en la Fig. (4.7) la predicción de la teoría ANC para $B(T)$ –que está representada en esa figura con cruces ($\times$) para el caso $\mu_0^* = 1/2^{1/4}$. En esa figura se muestra la predicción realizada con los parámetros

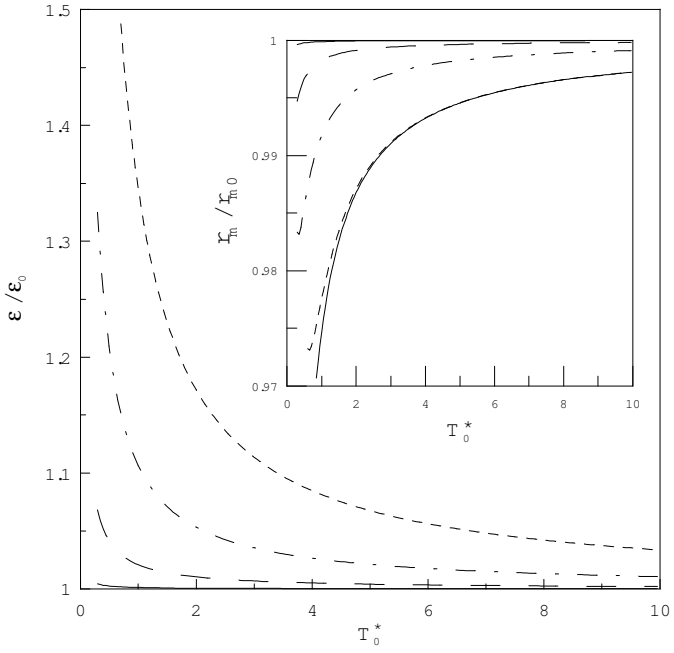


Figura 4.3: La figura externa muestra la dependencia con la temperatura de la profundidad efectiva relativa del potencial, $\varepsilon/\varepsilon_0$, para la interacción de Stockmayer ordinaria de acuerdo a la aproximación analítica dada por la Ec. (4.23). Las líneas corresponden a los siguientes momentos dipolares: $\mu_0^* = 0{,}25$ (línea continua), $\mu_0^* = 0{,}5$ (segmentos largos), $\mu_0^* = 0{,}75$ (segmentos y puntos) y $\mu_0^* = 1{,}0$ (segmentos cortos). La línea correspondiente a $\mu_0^* = 0{,}25$ está muy abajo y apenas se distingue del eje horizontal. La figura interna muestra la dependencia con la temperatura del diámetro efectivo relativo, $r_{\rm m}/r_{\rm m0}$, para la interacción de Stockmayer ordinaria de acuerdo con la aproximación analítica, Ec.(4.24). Las líneas tienen el mismo significado que en la figura externa, salvo que aquí, la línea continua que aparece debajo de la de segmentos cortos ($\mu_0^* = 1{,}0$), representa un aproximante de Pade para este momento dipolar.

calculados analíticamente, Ecs. (4.23) y (4.24), comparada con los resultados obtenidos de la integración numérica de Vega *et al*, $(\cdot)$ [1]. Como el lector puede apreciar, la aproximación analítica, $(\times)$, prácticamente coincide con los resultados de la integración numérica $(\cdot)$.

4.3.3. El modelo SM: Aproximación numérica

En la sección anterior calculamos una aproximación analítica a los parámetros efectivos ϵ y $r_{\rm m}$. Mostramos que usando estos parámetros podemos predecir con una excelente aproximación los datos de Hirschfelder *et al.*[62] para $B(T)$. En esta sección calculamos una aproximación numérica a ϵ y $r_{\rm m}$ lo cual corrobora que la aproximación analítica es en efecto correcta. Este cálculo es similar al que hicimos para el caso especial de s_0 =1.0; es decir, calculamos por diferenciación el mínimo del potencial SM dentro del intervalo de temperatura $0.3 \leq T_0^* \leq 10$.

Comparando los perfiles de los potenciales rescalados $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(r/r_{\rm m})/\epsilon$ dentro del intervalo de temperaturas seleccionado y para $\mu_0^* \leqslant 1/2^{1/4}$, encontramos que todos son conformales, *i.e.* todos tienen el mismo valor de s que el potencial de LJ. De esta manera, el potencial ANC apropiado (3.19) tendrá suavidad $s = s_{\rm LJ}$, profundidad $\epsilon(T_0^*, \mu_0^*)$ y mínimo en $r_{\rm m}(T_0^*, \mu_0^*)$, i.e.

$$\varphi_{\rm ANC}(z, s_{\rm LJ}, \epsilon) \cong \varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z, T_0^*, \mu_0^*) \tag{4.26}$$

donde ahora $z = r/r_{\rm m}$.

Aquí presentamos resultados para $\mu_0^* = 1/2^{1/4}$. Para calcular $\epsilon_{\rm eff}(T_0^*, 1/2^{1/4})$ y $r_{\rm mef}(T_0^*, 1/2^{1/4})$ buscamos el mínimo de $\varphi_{\rm SM}^{\rm sphe}(z, T_0^*, 1/2^{1/4})$ recorriendo el intervalo de temperaturas seleccionado en pasos de 0,1. Los resultados los ajustamos a funciones de la forma $\epsilon(T_0^*)/\epsilon_0 = 1 + C_2/T_0^* + C_3/T_0^{*2}$ $r_{\rm m}(T_0^*)/r_0 = 1 + C_2'/T_0^* + C_3'/T_0^{*2}$ para obtener los coeficientes C_i y C_i' [5].

Usando estos ajustes podemos predecir $B^*(T_{\rm ef}^*, \mu_0^* = 1/2^{1/4})$. En la teoría ANC $B(T)$ se reduce como

$$B^*(T_{\rm ef}^*) = (r_{\rm m}/r_0)^3 \left\{1 - s_{\rm LJ} + s_{\rm LJ}\ B_1^*\left(T_{\rm ef}^*\right)\right\}, \tag{4.27}$$

donde $T_{\rm ef}^* = kT/\epsilon$. En Fig. 4.7 los resultados de la predicción $B(T)$ para $\mu_0^* = 1/2^{1/4}$ realizada con los parámetros que aquí ajustamos numéricamente, no se distinguen de los resultados obtenidos de la integración numérica de Vega *et al.* [1].

[5] En este caso los coeficientes que obtuvimos fueron C_2 =1.183047, $C_3 = -0.009916$, $C_2' = -0.054776/2^{1/6}$, C_3' =$0.001641/2^{1/6}$.

4.4. Parámetros efectivos para el potencial GSM

En esta sección nos centramos en el potencial GSM. Usaremos $a_{\rm c}$ =0.0957389, que es el valor del núcleo duro del kernel ANC y un valor variable de su suavidad s_0 dentro del intervalo que corresponde a las sustancias reales y no polares [76]. El potencial total esférico $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}(z)$ está dado aquí por (4.6), el cual tiene las características que ya discutimos en la sección anterior. Lo que haremos aquí para $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}(z)$ es justamente lo mismo que hicimos para $\varphi^{\rm sphe}_{\rm SM}(z)$, *i.e.*, vamos a calcular los parámetros efectivos de un potencial $u_{\rm ef}(z;\epsilon,r_{\rm m},s)$ y mostratremos que este potencial se puede representar correctamente con una función ANC (3.19). Al igual que en el caso de SM, los parámetros efectivos son funciones de T_0^* y μ_0^*, pero adicionalmente ahora dependen también s_0. En consecuencia, tendremos que calcular la suavidad del potencial efectivo $u_{\rm ef}(z)$. Al examinar algunos cuantos ejemplos numéricos nos damos cuenta de que el efecto de sumar $\varphi^{\rm sphe}_{\rm DD}(z)$ a $\varphi_{\rm ANC}(z,s_0)$ para obtener $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}(z)$ es diferente en la rama repulsiva que en la atractiva. Por lo que, en rigor, un potencial efectivo debería incorporar dos diferentes suavidades $s_{\rm R}$ y $s_{\rm A}$. Para denotar esta dependencia introducimos las funciones f_ϵ, f_r, $f_{s_{\rm A}}$ y $f_{s_{\rm R}}$, las cuales administran los cambios debidos a la interacción dipolar y en general dependen de T_0^*, μ_0^* and s_0. Respectivamente estas funciones operan como sigue,

$$\epsilon = \epsilon_0 f_\epsilon(T_0^*,\mu_0^*,s_0), \tag{4.28}$$

$$r_{\rm m} = r_{\rm m0} f_r(T_0^*,\mu_0^*,s_0), \tag{4.29}$$

$$s_{\rm A} = s_0 f_{s_{\rm A}}(T_0^*,\mu_0^*,s_0), \tag{4.30}$$

$$s_{\rm R} = s_0 f_{s_{\rm R}}(T_0^*,\mu_0^*,s_0). \tag{4.31}$$

En donde debemos recordar que ϵ_0, $r_{\rm m0}$ y s_0 son la profundidad, diámetro y suavidad del kernel en el potencial GSM.

4.4.1. La posición del mínimo y su profundidad

Para calcular las funciones f_ϵ y f_r fijamos valores para μ_0^*, s_0 y T_0^* en el potencial $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}(z)$ y localizamos su mínimo por diferenciación. Los valores que usamos para la suavidad del kernel y el momento dipolar, los tomamos dentro de los intervalos $0.5\leq\ s_0\ <1.0$ y $0.0\leq\ \mu_0^*\ \leq 1.0$, respectivamente. El intervalo seleccionado para s_0 cubre la mayoría de las sustancias reales y no polares que han sido ya estudiadas [76] y debería ser apropiado para los kernels de las moléculas polares reales. Para cada modelo definido por una pareja (μ_0^*,s_0), escogemos valores de temperatura dentro del intervalo $0.3\leq\ T_0^*\ <10.0$, y calculamos y registramos los valores de ϵ y $r_{\rm m}$. Para

representar la variación con la temperatura de estos resultados, asumimos que la dependencia con T es similar a la del caso más simple de SM, que está ilustrada por las ecuaciones (4.23) y (4.24), i.e.,

$$f_\epsilon = 1 + C_1/T_0^* + C_2/T_0^{*2},$$

$$f_r = 1 + C_3/T_0^* + C_4/T_0^{*2}.$$

Estos parámetros C_i los ajustamos a los resultados numéricos, dentro del intervalo considerado para T_0^*, para cada valor de (μ_0^*, s_0). La dependencia de los coeficientes C_i con μ_0^* la encontramos que sigue un comportamiento similar al encontrado en (4.23) y (4.24); mientras que el efecto de la variacón de s_0 encontramos que sigue un comportamiento lineal. Entonces las expresiones que obtenemos finalmente son

$$f_\epsilon = 1 + (c_{10} + c_{11}s_0)\mu_0^{*4}/T_0^* + (c_{20} + c_{21}s_0)\mu_0^{*8}/T_0^{*2}, \tag{4.32}$$

$$f_r = 1 + (c_{30} + c_{31}s_0)\mu_0^{*4}/T_0^* + (c_{40} + c_{41}s_0)\mu_0^{*8}/T_0^{*2}, \tag{4.33}$$

donde las constantes $c_{i,j}$ están dadas en el Cuadro C.3 en un apéndice al final de este trabajo. La conducta que siguen (4.32) y (4.33) por efecto de μ_0^* y T_0^* es muy similar a la que se observa en el fluido SM ordinario en su aproximación analítica, (4.23) y (4.24). La característica novedosa que encontramos en (4.32) y (4.33) es su dependencia con s_0. Las Figs. (4.4) y (4.5) muestran f_ϵ and f_r como funciones de μ_0^{*4}/T_0^* para s_0 =0.5, 0.7, 1.0 y 1.1315. Las mismas figuras muestran una comparación las aproximaciones analíticas del caso SM ordinario, (4.23) y (4.24), para μ_0^* variable pero con T_0^* =1.0. Este último caso, como esperamos, es muy cercano al resultado del fluido GSM con s_0 =1.1315 debido a que es el valor apropiado de la suavidad efectiva el fluido de LJ (que es el kermel del SM) en la aproximación 1-s.

4.4.2. La forma del potencial efectivo

Los cambios en la forma del perfil del potencial debidos al momento dipolar los podemos describir ya sea con la aproximación de dos suavidades o con la de una.

La forma del potencial efectivo: aproximación 2-s

Con las funciones f_r y f_ϵ es posible normalizar $\varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}$ para definir la interacción efectiva dada por

$$\psi(z_{\rm ef}) = \varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}\Big/\epsilon = \varphi^{\rm sphe}_{\rm GSM}(z = z_{\rm ef})\Big/\epsilon_0 f_\epsilon \tag{4.34}$$

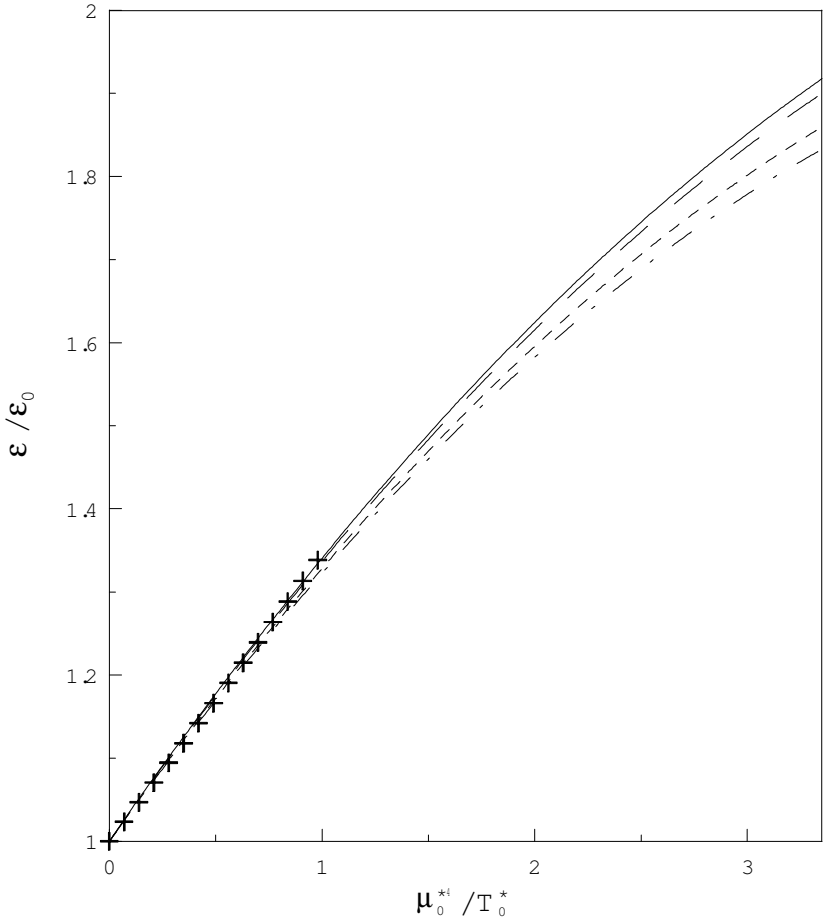


Figura 4.4: Profundidad efectiva relativa del potencial, $f_\epsilon = \epsilon/\epsilon_0$ para interacción de Stockmayer generalizada como función de μ_0^{*4}/T_0^*. Las líneas corresponden a diferentes suavidades s_0 del kernel del GSM: s_0 =0.5 (segmentos y puntos), s_0 =0.7 (segmentos cortos), s_0 =1.0 (segmentos largos) y s_0 =1.1315 (línea continua). Los símbolos (+) muestran valores de la aproximación analítica para el caso SM ordinario, i.e. Eq. (4.23) para T_0^* =1.0; la cual es muy cercana a la línea que corresponde a s_0 =1.1315.

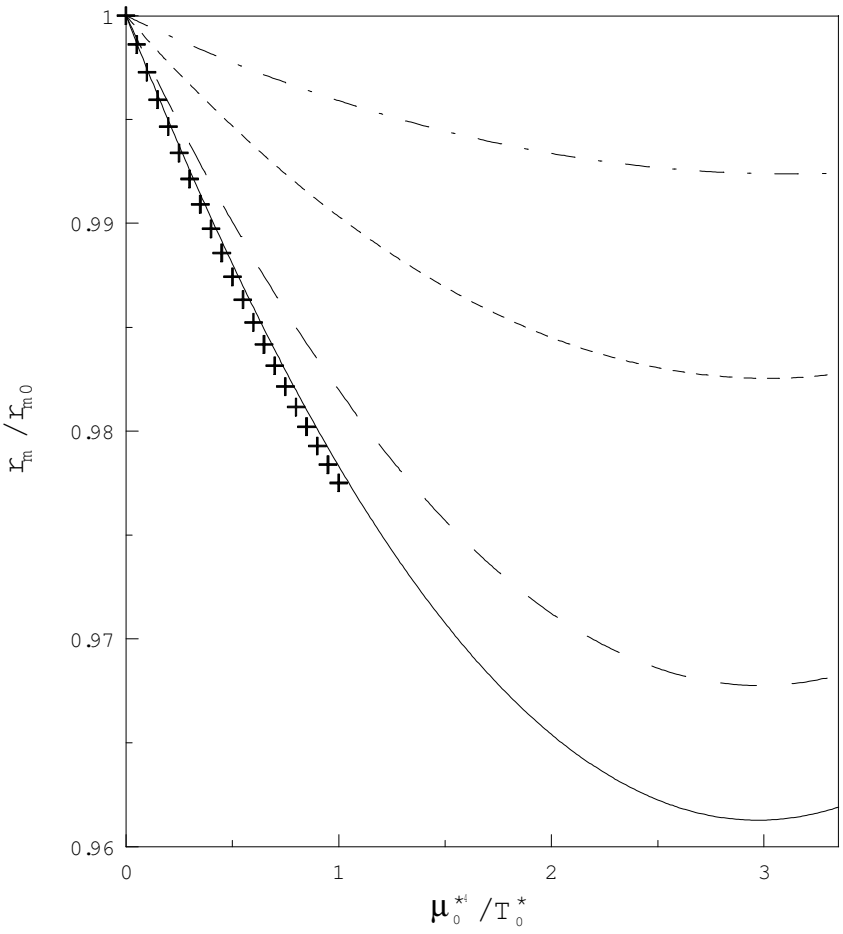


Figura 4.5: Diámetro efectivo relativo, $f_r = r_{\rm m}/r_{\rm m0}$, para interacción de Stockmayer generalizada como función de μ_0^{*4}/T_0^*. Las líneas tienen el mismo significado que en la Fig. 4.5.

donde $z_{\rm ef} = r/r_{\rm m} = r/(r_{\rm m0} f_r)$. Para todas las temperaturas y para valores arbitrarios de μ_0^* y s_0, el potencial $\psi(z_{\rm ef})$ tiene su mínimo en $z_{\rm ef} = 1$ y $\psi(z_{\rm ef} = 1) = -1$. Sin embargo, la forma del perfil de $\psi(z_{\rm ef})$ depende del peso relativo de sus dos componentes: $\varphi_{\rm DD}^{\rm sphe}(z)$ y $\varphi_{\rm ANC}(z)$, y debido a que un cambio en T_0^* afecta *únicamente* la parte dipolar, la forma final de $\psi(z_{\rm ef})$ también va a depender de T_0^*. Esto está ilustrado en la Fig. 4.6: para valores fijos de μ_0^* y s_0, el perfil de $\psi(z_{\rm ef})$ es distinto cuando lo graficamos para diferentes valores de temperatura, T_0^* =0.3, 0.8 y 10.0. Estos perfiles sólo coinciden –por construcción– en sus mínimos. Esto significa que $\psi(z_{\rm ef}; T_{01}^*)$ es no conformal a $\psi(z_{\rm ef}; T_{02}^* \neq T_{01}^*)$. En esta figura también podemos ver que el cambio en la forma del perfil de $\psi(z_{\rm ef})$ es más apreciable en la rama atractiva que en la repulsiva. Las funciones, $f_{s_{\rm A}}$, y $f_{s_{\rm R}}$, introducidas en (4.30) y (4.31), respectivamente, describen como cambian en forma las ramas atractiva y repulsiva de $\psi(z_{\rm ef})$. Formalmente, estas funciones administran los cambios en suavidad debidos a T_0^*, μ_0^* y s_0. Aquí describimos el procedimiento para calcular $f_{s_{\rm A}}$ y $f_{s_{\rm R}}$.

Parte atractiva Empezamos considerando la función que corresponde a la suavidad atractiva $f_{s_{\rm A}} = s_{\rm A}/s_0$. Para calcular esta función asumimos que una vez que ha sido definido un modelo fijando valores para μ_0^* y s_0, ψ es *conformal* a un potencial $\varphi_{\rm ANC}$, para cada valor de temperatura dentro de un intervalo $\{T_0^*\}$.

Para calcular $f_{s_{\rm A}}(T_0^*)$ o equivalentemente $s_{\rm A}(T_0^*)$, definimos un modelo fijando valores para μ_0^* y s_0, y recurrimos a una característica básica de los potenciales ANC: para $\varphi_{\rm ANC}(z, s_{\rm A})$ con $s_{\rm A}$ = constante, se cumple exactamente la relación lineal que aparece en la Ec. (3.24) entre los volúmenes de colisión Λ^* y Λ_1^*; entonces asumimos que, para un valor fijo de T_0^* de interés, la rama atractiva de $\psi(z_{\rm ef}; T_0^*)$ es *conformal* a la misma rama de $\varphi_{\rm ANC}(z_{\rm ef}; s_{\rm A0})$ donde $s_{\rm A0} = s_{\rm A}(T_0^*)$ es la suavidad del potencial a la temperatura escogida T_0^*. Entonces la expresión (3.24) se interpreta como

$$\Lambda^*(T^*) = 1 - s_{\rm A0} + s_{\rm A0}\Lambda_1^*(T^*) \tag{4.35}$$

donde Λ_0^* es el volumen atractivo de referencia y $\Lambda^*(T^*)$ está dada por

$$\Lambda^*(T^*) = 1 + \frac{3}{\exp(1/T^*) - 1} \int_1^\infty dz\ z^2 \left\{ \exp\left[-\psi(z, T_0^*)/T^* \right] - 1 \right\}. \tag{4.36}$$

Debido a que $\Lambda_1^*(T^*)$ es una función bien conocida, para obtener $s_{\rm A0}$ a partir de (4.35) sólo necesitamos calcular $\Lambda^*(T^*)$ usando (4.36) a un valor de T^*. De hecho, calculamos numéricamente $\Lambda^*(T^*)$ en el intervalo $1 \leq z \leq 100$ usando diferentes valores de T^* para asegurarnos que la relación lineal (4.35)

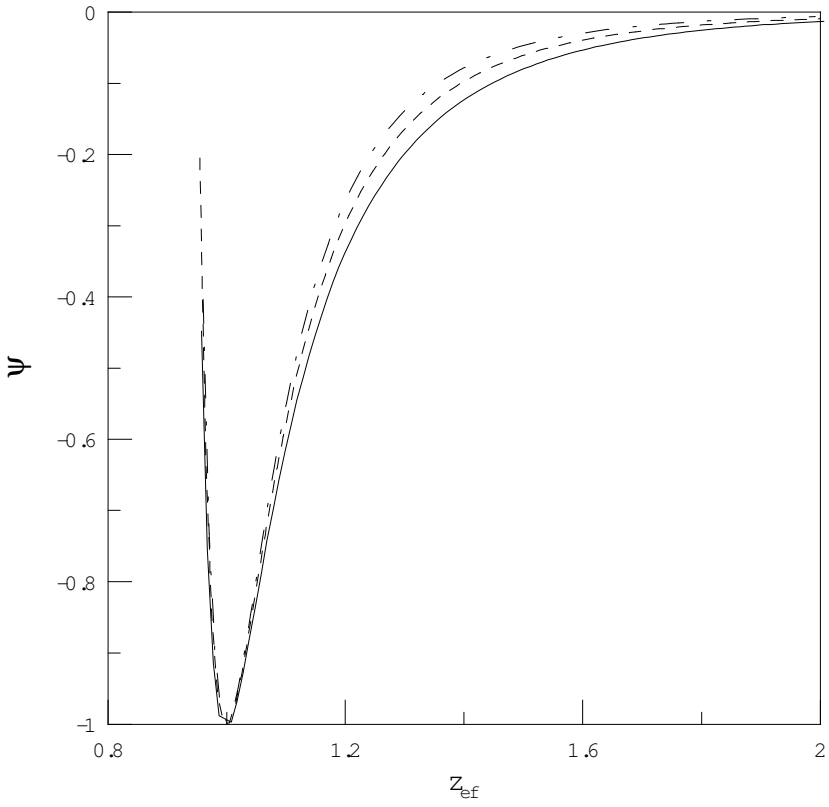


Figura 4.6: Efecto de la interacción dipolar ($\mu_0^* = 1$) en la forma del potencial esfericalizado $\psi(z_{\rm ef})$ para el potencial de Stockmayer generalizado con un kernel de suavidad $s_0 = 0{,}5$. El potencial $\psi(z)$ está escalado de tal maneta que si mínimo se encuentre en $\psi(z_{\rm ef} = 1) = -1{,}0$. Las líneas corresponden a diferentes valores de la temperatura: $T_0^* = 0{,}3$ (línea continua), $T_0^* = 0{,}8$ (segmentos) y $T_0^* = 10{,}0$ (segmentos y puntos). El perfil del potencial se hace más suave a medida que la temperatura baja.

sea valida como una buena aproximación. Una vez que confirmamos que se cumple el comportamiento lineal, calculamos el valor final de $s_{\rm A0}$ como el promedio de dos valores usando $\Lambda^*(T^*=0.5)$ y $\Lambda^*(T^*=5.0)$ en (4.35).

Siguiendo este procedimiento para cada modelo con μ_0^* y s_0 fijos y repitiéndolo para $0.3\leq T_0^* < 10.0$ en pasos de 0.05, calculamos $s_{\rm A0} = s_{\rm A}(T_0^*)$. Los valores que usamos para la intensidad del momento dipolar son los siguientes: μ_0^* =0.25, 0.5, 0.75, 0.9 y 1.0 y para la suavidad del kernel: s_0 =0.5, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0.

Para representar el comportamiento de $s_{\rm A}$, usamos formas funcionales similares a las que usamos para f_r y f_ϵ, y encontramos la expresión

$$s_{\rm A} = s_0 + a_1/T_0^* + a_2/T_0^{*2}\ . \tag{4.37}$$

Tenemos 5 valores de s_0 y 5 de μ_0^*, de manera que tenemos 50 funciones de estas para calcular $f_{s_{\rm A}}$ y $f_{s_{\rm R}}$. Evaluamos un total de 9700 integrales numéricas. Estos parámetros a_i los ajustamos a los resultados numéricos, dentro del intervalo considerado para T_0^*, para cada valor de (μ_0^*, s_0). La dependencia de los coeficientes a_i con μ_0^* encontramos que sigue un comportamiento similar al encontrado en (4.32) y (4.33); entonces la expresión que obtenemos finalmente para $f_{s_{\rm A}} = s_{\rm A}/s_0$ es

$$f_{s_{\rm A}} = 1 + p_1(s_0)\mu_0^{*4}/T_0^* + p_2(s_0)\mu_0^{*6}/T_0^{*2} \tag{4.38}$$

donde $p_i(s_0)$ son polinomios cúbicos en s_0, que cuando los ajustamos a los resultados numéricos, (4.38) reproduce adecuadamente la dependencia de $s_{\rm A}$ con T_0^* y μ_0^*. Los polinomios resultantes $p_1(s_0)$ y $p_2(s_0)$ los reportamos en el apéndice C.

Parte repulsiva El procedimiento para calcular $f_{s_{\rm R}} = s_{\rm R}/s_0$, correspondiente a la región repulsiva de $\psi(z_{\rm ef}; T_0^*)$, es el mismo que el desarrollado para $f_{s_{\rm A}}$. Para calcular esta función asumimos que una vez que ha sido definido un modelo fijando valores para μ_0^* y s_0, la rama repulsiva de $\psi(z_{\rm ef}; T_0^*)$ es *conformal* a la misma rama de $\varphi_{\rm ANC}(z_{\rm ef}; s_{\rm R0})$. La relación lineal análoga a (4.35) involucra ahora a $s_{\rm R0} = s_{\rm R}(T_0^*)$ y $b^*(T^*)$ en lugar de $s_{\rm A0}$ y $\Lambda^*(T^*)$, donde el volumen de colisión repulsivo $b^*(T^*)$ está dado por

$$b^*(T^*) = 1 - 3\exp\left(-1/T^*\right)\int_0^1 dz\ z^2 \exp\left[-\,\psi(z, T_0^*)/\,T^*\right]. \tag{4.39}$$

La expresión final para $f_{s_{\rm R}}$ es

$$f_{s_{\rm R}} = 1 + q_1(s_0)\mu_0^{*4}/T_0^* + q_2(s_0)\mu_0^{*6}/T_0^{*2} + q_3(s_0)\mu_0^{*8}/T_0^{*3} + q_4(s_0)\mu_0^{*10}/T_0^{*4}. \tag{4.40}$$

donde los polinomios cúbicos q_i los reportamos en el apéndice C.

Cálculo de $B(T)$ con la aproximación 2-s Tenemos entonces el potencial efectivo del GSM con un kernel de profundidad ϵ_0, diámetro $r_{\mathrm{m}0}$ y suavidad s_0 y con un momento dipolar μ_0^*. El correspondiente potencial efectivo tiene la forma de un ANC con parámetros efectivos apropiados:

$$u_{\mathrm{ef}}(z_{\mathrm{ef}}) = \varphi_{\mathrm{ANC}}(z_{\mathrm{ef}}; \epsilon, s_{\mathrm{R}}, s_{\mathrm{A}}) \tag{4.41}$$

donde φ_{ANC} está dado por (3.19), $\epsilon = \epsilon_0 f_\epsilon$, $s_{\mathrm{R}} = s_0 f_{s_{\mathrm{R}}}$, $s_{\mathrm{A}} = s_0 f_{s_{\mathrm{A}}}$ y $z_{\mathrm{ef}} = r/r_{\mathrm{m}}$ con $r_{\mathrm{m}} = r_{\mathrm{m}0} f_r$ y las funciones f están dadas por (4.32), (4.33), (4.40) y (4.38). La diferencia más importante de este u_{ef} comparado con uno para sistemas no polares es que sus parámetros efectivos dependen de la temperatura. Este potencial reproduce las propiedades termodinámicas del gas diluido GSM y lo podemos usar para estimar valores de las propiedades termodinámicas en otras regiones. En particular, el segundo coeficiente virial del gas GSM, $B^*_{\mathrm{GSM}}(T_0^*)$, debe ser igual al coeficiente virial ANC evaluado con parámetros efectivos, i.e.,

$$B^*_{\mathrm{GSM}}(T_0^*; s_0, \mu_0^*) = B^*_{\mathrm{ANC}}(T^*_{\mathrm{ef}}; f_r, s_{\mathrm{R}}, s_{\mathrm{A}}) \tag{4.42}$$

donde de (3.22), (3.23) y (3.24),

$$\begin{aligned} B^*_{\mathrm{ANC}}(T^*_{\mathrm{ef}}) &= f_r^3 \left\{ b^*(T^*_{\mathrm{ef}}, s_{\mathrm{R}}) \exp\left(1/T^*_{\mathrm{ef}}\right) \right. \\ &\quad \left. -\Lambda^*(T^*_{\mathrm{ef}}, s_{\mathrm{A}}) \left[\exp\left(1/T^*_{\mathrm{ef}}\right) - 1\right] \right\}, \end{aligned} \tag{4.43}$$

aquí $T^*_{\mathrm{ef}} = kT/\epsilon = T_0^*/f_\epsilon$ con b^* y Λ^* definidas en (3.23) y (3.24).

La ecuación (4.43) –con la aproximación de 2-s incorporada en (4.40) y (4.38)– reproduce de manera bastante precisa el segundo coeficiente virial del fluidos de SM ordinario en el intervalo $0.0 \leq \mu_0^* \leq 1.0$. En la Fig. 4.7 se muestra la gráfica de B^*_{GSM} contra T_0^* –donde B^*_{GSM} explícitamente está dado en la ecuación (4.42)– para el fluido de SM ordinario (i.e. con $s_0 = s_{\mathrm{LJ}} = 1.1315$) comparada con los resultados numéricos que C. Vega *et al* obtuvieron recientemente para tres momentos dipolares. [1] Esta figura muestra un muy buen acuerdo entre el modelo ANC de 2-s (4.42) y los resultados numéricos. La Fig. 4.7 también muestra que podemos usar este modelo para extrapolar valores de $B(T)$ en regiones bajas de temperatura en las que no hay datos disponibles así como también para interpolar valores arbitrarios de μ_0^* dentro del intervalo considerado.

La forma del potencial efectivo: aproximación 1-s

Aproximación 1-s analítica Los potenciales modelo esféricos tales como (4.41) deberían ser útiles en la caracterización de fluidos GSM usando

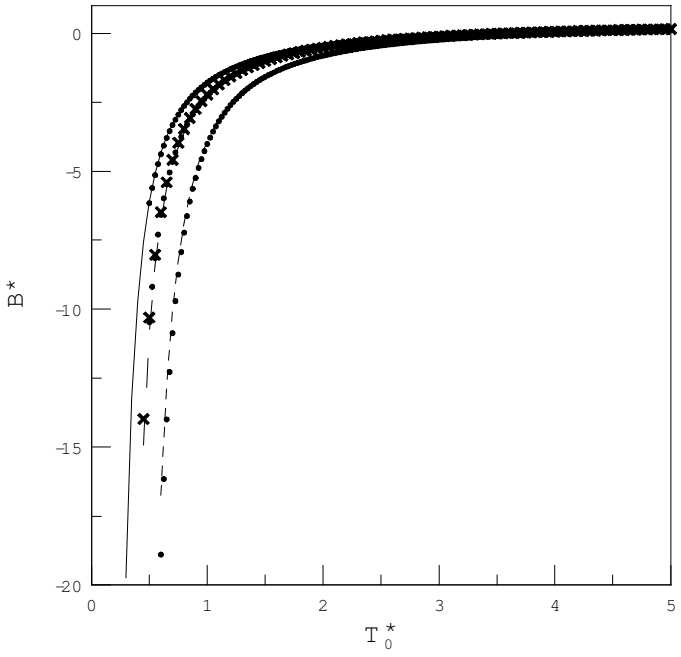


Figura 4.7: Prueba de la predicción de segundo coeficiente virial $B^*(T_0^*)$ para el potencial de Stockmayer ordinario ($s_0 = s_{\mathrm{LJ}}$, $L^* = 0$) para varios momentos dipolares usando la aproximación 2-s. Los puntos corresponden a los valores numéricos de C. Vega et al. [1] Los casos que se muestran son: μ_0^* =0.0 (línea continua), μ_0^* =0.841 (segmentos largos) y μ_0^* =1.189 (segmentos cortos). Las cruces indican la predicción realizada usando los parámetros calculados analíticamente para el caso, μ_0^* =0.841, Ecs. (4.23) y (4.24). En la escala de esta gráfica no se notan las diferencias cuando comparamos con los resultados de la integración directa siguiendo el procedimiento de Hirschfelder *et al.*[62].

simulaciones computacionales o teorías de ecuaciones integrales. Otras aplicaciones tienen que ver con las sustancias reales, donde la teoría ANC ha mostrado ser de gran utilidad para generar parámetros moleculares que son confiables para esas sustancias. Sin embargo, en el último caso la precisión que se tiene en los datos termodinámicos más recientes, no permite distinguir entre las aproximaciones de 2-s y la de 1-s. Teniendo esto en cuenta, desarrollamos también una aproximación al potencial GSM usando sólo una suavidad. En este caso, debido a que la energía y el diámetro efectivos, ϵ y $r_{\rm m}$, son independientes de la forma del potencial, estas cantidades son las mismas que en el modelo de 2-s; pero ahora tenemos la misma suavidad efectiva, $s = s_0 f_s$ para los lados atractivo y repulsivo de $u_{\rm ef}$. Aquí mostramos el procedimiento básico para calcular la función f_s más simple que cumpla con su propósito. Solo necesitamos calcular una suavidad efectiva $s_{\rm ef}$ para cada sistema –definido por un par de valores s_0 y μ_0^*. Para hacer esto recurrimos al hecho de que la temperatura de Boyle, $T^*_{\rm 0B} = kT_{\rm B}/\epsilon_0$, de un sistema ANC es una función conocida de su suavidad; i.e., $T^*_{\rm 0B} = T^*_{\rm 0B}(s_{\rm ef})$. [76] De esta manera, el conocer $T^*_{\rm 0B}$ para un sistema dado GSM –que está disponible a partir del modelo de 2-s– equivale a conocer su suavidad s a $T_0^* = T^*_{\rm 0B}$. Una vez que aplicamos este procedimiento a un amplio conjunto de sistemas GSM con diferentes valores de s_0 y μ_0^*, encontramos la función $s(s_0, \mu_0^*, T_0^*)$ que sigue un comportamiento muy simple. Luego si $s = s_0 f_s$, la función f_s la podemos escribir como

$$f_s = 1 + A(s_0)\ \mu_0^{*4} / \ T_0^* \tag{4.44}$$

donde $A(s_0)$ =0.44784−0.88078 s_0+0.44504 s_0^2 ≃0.44$(1-s_0)^2$. La función f_s es creciente con el momento dipolar cuando $s_0 \lesssim$1.026. Esta es una condición usual en las moléculas reales. Las consecuencias termodinámicas de los cambios de forma están descritas en la siguiente sección.

Cálculo de $B(T)$ con la aproximación 1-s analítica En la aproximación de 1-s, el segundo coeficiente virial del fluido GSM, al igual que en la Ec. (4.42), también está dado en términos de $B^*_{\rm ANC}$. A partir de la Ec. (3.21), $B^*_{\rm ANC}$ ahora sigue la siguiente relación de 1-s,

$$B^*_{\rm ANC}(T^*_{\rm ef}) = f^3_{r_{\rm m}}\ [1 - s + sB^*_1(T^*_{\rm ef})] \tag{4.45}$$

En la Fig. 4.7 mostramos también resultados para $B^*_{\rm GSM}(T^*)$ basados en el modelo de 1-s. En los casos que se consideran en esta figura no observamos una diferencia significativa entre los modelos de 1-s y el de 2-s; por lo que podemos decir que el de 1-s constituye una muy buena predicción de $B(T)$.

Aproximación 1-s numérica Usando la aproximación 1-s que desarrollamos arriba podemos para representar muy bien los resultados de $B^*_{\rm GSM}(T^*)$ para distintos modelos; lo cual por sí solo contituye una confirmación de que la aproximación es exelente. Sin embargo, también desarrollamos una aproximación numérica para verificar que en efecto la aproximación 1-s analítica es correcta. Para esto asumimos que la dependencia de s es similar a la de $s_{\rm A}$ ó $s_{\rm R}$, i.e.,

$$s_{\rm ef}(s_0, \mu_0^*, T_0^*) = s_0(1 + j(s_0)\mu_0^{*4}/T_0^* + (k(s_0)\mu_0^{*6} + l(s_0)\mu_0^{*8})/T_0^{*2}); \quad (4.46)$$

donde j, k y l son polinomios cuadráticos en s_0, que reportamos en un Apéndice al final de este trabajo; así como también los detalles del cálculo. La aproximación 1-s numérica a la función f_s la obtenemos sabiendo que $s_{\rm ef} = s_0 f_s$.

4.5. Termodinámica de un fluido GSM

4.5.1. Efectos de la forma en $B(T)$ de un modelo GSM

Nuestro modelo también nos permite predecir $u_{\rm ef}$ y el correspondiente segundo coeficiente virial $B(T)$ para las moléculas GSM que tengan un kernel diferente al de LJ. En la Fig. 4.8 graficamos $B^*_{\rm GSM}$ contra T_0^* usando μ_0^* =0.8 y cuatro diferentes valores para la suavidad, a saber, s_0 =1.1315, 1.0, 0.7 y 0.5. El primero de estos valores –el más grande– corresponde al kernel de LJ y da lugar a la mayor temperatura de Boyle de los cuatro en el grupo. En esta figura se hace una comparación con resultados de integración numérica y podemos observar que hay un acuerdo excelente. Notemos que a medida que la suavidad se incrementa, $B(T)$ se hace más negativo.

4.5.2. Punto crítico de un fluido GSM

En esta sección usaremos el potencial modelo que hemos desarrollado para calcular el efecto de la interacción dipolar sobre las cantidades que definen el punto critico, a saber, la temperatura y densidad críticas. Nos concentraremos en estudiar el modelo SM. Sin embargo, el método que aquí desarrollamos es válido para cualquier fluido dipolar de la familia GSM. Como aproximación inicial, asumimos que el potencial modelo es independiente de la densidad; sin embargo, nos introducimos en el análisis de los efectos de densidad en el potencial.

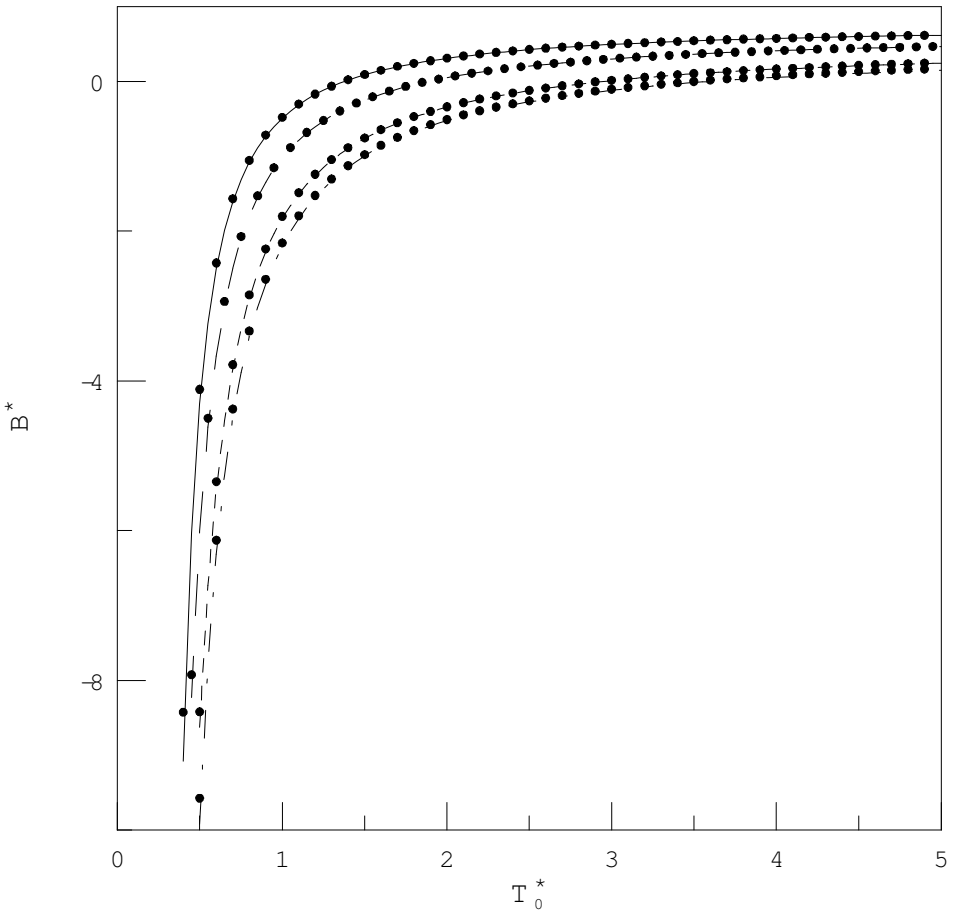


Figura 4.8: Efecto de un kernel de suavidad variable, s_0, en el segundo coeficiente virial $B^*(T_0^*)$ para el potencial de Stockmayer generalizado ($L^* = 0$) con momento dipolar $\mu_0^* = 0{,}8$. Las líneas corresponden a diferentes valores de la suavidad del kernel del GSM: $s_0 = 0{,}5$ (arriba, líinea continua), $s_0 = 0{,}7$ (segmentos largos), $s_0 = 1{,}0$ (segmentos cortos) y $s_0 = 1{,}1315$ (abajo, segmentos y puntos). Las líneas corresponden a la aproximación 1-s. La aproximación 2-s es indistinguible de la 1-s en la escala de esta gráfica. Los puntos representan resultados de integración numérica para fines de comparación.

Temperatura crítica

Aquí aprovechamos los resultados de simulación de dinámica molecular del modelo ANC que obtuvimos previamente. La relación que hay entre la temperatura crítica $T_{\rm c}^*$ (Ec. (3.42))y los parámetros ANC para el fluido de SM, es como sigue,

$$\begin{aligned} T_{\rm c}^* &= kT_{\rm c}/\epsilon \\ &= kT_{\rm c}/\epsilon_0 f_\epsilon \\ &= T_{0{\rm c}}^*/f_\epsilon(T_{0{\rm c}}^*, \mu_0^*, s_0). \end{aligned} \tag{4.47}$$

La Ec. (3.42) nos permite calcular la temperatura crítica de un fluido ANC de suavidad s [6]. Al sustituir (3.42) en (4.47) obtenemos una ecuación polinomial de tercer orden en $T_{0{\rm c}}^*$ cuyas soluciones reales conducen a la relación deseada

$$T_{0{\rm c}}^* = T_{0{\rm c}}^*(\mu_0^*, s_0), \tag{4.48}$$

donde $T_{0{\rm c}}^*(\mu_0^*, s_0)$ es una función explicita aunque complicada de μ_0^{*2} cuyos coeficientes dependen de s_0. La Ec. (4.48) predice que, para un kernel con suavidad constante s_0, la temperatura crítica $T_{0{\rm c}}^*$ se incrementa con μ_0^*; lo cual es de esperarse ya que el potencial se hace más intenso con μ_0^*.

En la Fig. 4.9 se ilustra el comportamiento que hemos descrito para $s_0 = s_{\rm LJ}$ donde este modelo lo comparamos con los resultados de simulación en el ensamble de Gibbs (GEMC) que obtuvo van Leeuwen y sus colaboradores para un fluido SM con $0 \leq \mu_0^* \leq 1$ [90, 91, 92]. Debido a que los resultados teórico y de simulación se obtuvieron usando diferentes modelos, no necesariamente tienen que coincidir en $\mu_0^* = 0$. Para evidenciar que ambos resultados siguen la misma tendencia, normalizamos los resultados de tal manera que –para fines de comparación– ambos empiezan en $T_{0{\rm c}}^*$ =1.0. Como se muestra en la figura, la tendencia señalada por el potencial efectivo está confirmada por los resultados de simulación –a pesar de que el modelo desarrollado en este trabajo estima excesivamente el efecto de un momentos dipolares de intensidad progresivamente mayor.

Parámetros que dependen de la densidad En el caso que aquí estamos analizando encontramos un error máximo en la estimación de la temperatura crítica de alrededor de un 4 % presente en el extremo superior del intervalo considerado. Esta sobreestimación la podemos corregir si consideramos que la densidad tiene efecto en los parámetros efectivos. En otras palabras, debemos

[6] La Ec. (4.47) tiene la misma forma que la Ec. (4.56), discutida en la sección anterior. El lector incluso puede comprobar fácilmente que (3.42) representa una temperatura crítica en el espacio de coordenadas efectivas $(\rho_{\rm ef}^*, T_{\rm ef}^*)$.

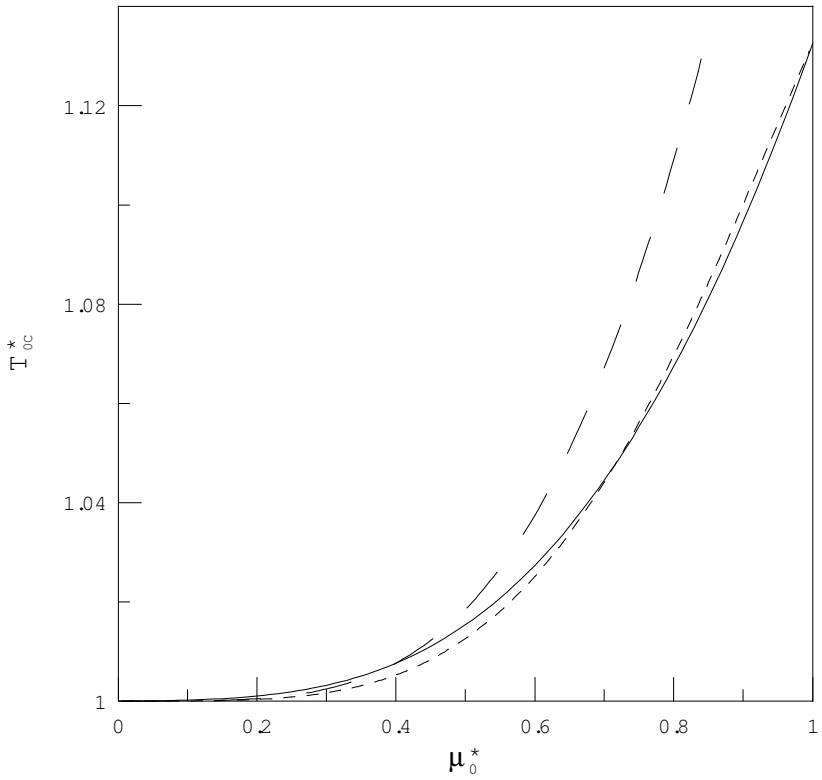


Figura 4.9: Temperatura crítica de un fluido de Stockmayer ($s_0 = s_{\mathrm{LJ}}$), como función del momento dipolar μ_0^*. La predicción realizada con el potencial efectivo desarrollado en este trabajo (línea de segmentos largos) la comparamos con un ajuste a los datos de simulación (línea continua) de van Leeuwen [91]. También se muestra una comparación con la predicción realizada con un potencial efectivo que depende de la densidad (línea de segmentos cortos).

usar un potencial cuyos parámetros –además de depender de la temperatura– también incluyan un factor que dependa de la densidad. El uso de potenciales que dependen de la densidad y en general del estado termodinámico, es delicado [72, 70]; aquí nuestro interés consiste en exprorar la posibilidad de incluir los efectos de la densidad en la descripción del estado crítico de un fluido GSM.

Para calcular correctamente la temperatura crítica de un fluido GSM, incluimos los efectos de la densidad escribiendo el parámetro efectivo ANC que define a la profundidad como el producto $f_\epsilon\ j_\epsilon$, siendo $j_\epsilon = 1 + c_\epsilon \rho_0^* \mu_0^{*4}$ el factor de corrección [7] que depende de la densidad.

Usando el producto $f_\epsilon\ j_\epsilon$ como parámetro efectivo, la expresión equivalente a (4.47) ahora es,

$$T_{\rm cc}^* = T_{\rm 0cc}^*/(f_\epsilon\ j_\epsilon), \tag{4.49}$$

donde usamos una "c" adicional en el subíndice como nemotécnica de "corrección". Podemos calcular el valor de la constante c_ϵ para un fluido SM al requerir que la temperatura crítica $T_{\rm 0cc}^*$ (Ec. (4.49)) sea una buena aproximación a los resultados de simulación de Leeuwen *et al.* [90, 91, 92]. La temperatura crítica de un fluido SM es $T_{\rm cc}^*(s_{\rm LJ})$ (Ec. (3.42)). La constante c_ϵ resulta ser -0.22. [8] Siguiendo el mismo procedimiento que usamos antes de incluir la corrección debida a la densidad, sustituimos (3.42) en (4.49) obteniendo nuevamente una ecuación polinomial de tercer orden en $T_{\rm 0c}^*$ cuya solución requiere conocer el valor de la densidad crítica de un fluido de SM como función del momento dipolar, $\rho_{\rm 0c}^*(\mu_0^*)$ [91] [9]. La solución que obtuvimos la escribimos como es

$$T_{\rm 0cc}^* = T_{\rm 0cc}^*(\mu_0^*, s_0), \tag{4.51}$$

[7] La dependencia en μ_0^{*4} que asumimos para j_ϵ la conjeturamos al analizar la tendencia que sigue $T_{\rm 0c}^*(\mu_0^*)/T_{\rm 0cL}^*(\mu_0^*)$, donde $T_{\rm 0c}^*(\mu_0^*)$ y $T_{\rm 0cL}^*(\mu_0^*)$, son respectivamente la temperatura crítica según nuestro modelo, Ec. (4.48) y según los resultados de simulación de van Leeuwen y sus colaboradores [90, 91, 92].

[8] Al realizar un estudio de simulación computacional en el ensamble de Gibbs (GEMC) [33, 93], se encontraron también correlaciones entre los parámetros efectivos de un modelo ANC (ϵ, $r_{\rm m}$ y s) y sus valores críticos. Usando esos resultados de simulación GEMC (Ec. 6.1), la constante c_ϵ resulta ser -0.20. En general las correlaciones encontradas con el método GEMC difieren de las que encontramos nosotros (Ej. Ec. (3.42)), básicamente debido a que la simulación de dinámica molecular requiere truncar la parte atractiva del potencial de interacción (cutoff en $r = 3.5 r_{\rm m}$). Este corte da lugar a una subestimación de la temperatura crítica [94].

[9] La función que cita van Leeuwen y sus colaboradores en la Ref. [91] para $\rho_{\rm 0c}^*(\mu_0^*)$ no corresponde a los datos que estos autores encontraron usando simulación computacional. Usamos los resultados de simulación citados para ajustar la siguiente expresión

$$\rho_{\rm 0c}^* = 0{,}42733 + 0{,}011288\mu_0^{*2} - 0{,}0047144\mu_0^{*2}. \tag{4.50}$$

Esta es la expresión que usamos para calcular la temperatura crítica definida por la Ec. (4.51).

En la Fig. 4.9 –para el caso SM ($s_0 = s_{\rm LJ}$)– incluimos el resultado que obtuvimos al usar un potencial que depende de la densidad (línea continua). Usando la constante c_ϵ adecuada podemos lograr la aproximación deseada.

Densidad crítica

Para calcular la evolución de la densidad crítica con μ_0^*, procedemos de manera similar al caso de la temperatura crítica. Sabemos que el volumen crítico, $V_{\rm c}$, de un fluido ANC, queda bien representado por la siguiente expresión, [85]

$$V_{\rm c} = 1.748\ r_{\rm m0}^3. \tag{4.52}$$

Análogamente a la expresión que obtuvimos para la relación entre $T_{\rm c}^*$ y los parámetros ANC, Ec.(4.47); en el caso de la densidad crítica tenemos que,

$$\begin{aligned} \rho_{\rm c}^* &= \rho_{\rm c} r_{\rm m}^3 \\ &= \rho_{\rm c} r_{\rm m0}^3 f_r^3 \\ &= \rho_{\rm 0c}^* f_r^3(T_{\rm 0c}^*, \mu_0^*, s_0), \end{aligned} \tag{4.53}$$

donde $\rho_{\rm c} = N/V_{\rm c}$ (N es el número de partículas, que es una cantidad sin dimensiones), de manera que $\rho_{\rm c}^* = N/1.748$. Resolvemos la Ec. (4.53) para $\rho_{\rm 0c}^*$,

$$\rho_{\rm 0c}^* = \rho_{\rm 0c}^*(\mu_0^*, s_0), \tag{4.54}$$

para lo cual, aprovechamos la solución que encontramos en la sección anterior para $T_{\rm 0c}^*$.

La solución de $\rho_{\rm 0c}^*(\mu_0^*, s_0)$ para el caso particular de $s_0 = s_{\rm LJ}$, la podemos ver en la Fig. 4.10, en donde también estamos comparando con la parametrización encontrada por van Leeuwen y sus colaboradores para un fluido SM con $0 \leq \mu_0^* \leq 1.0$. [91] Al igual que en el caso de $T_{\rm 0c}^*$, hemos renormalizado los resultados para que ambos empiecen en $\rho_{\rm c}^* = 1.0$; pues debido a que hemos usado diferentes modelos, los resultados no necesariamente coinciden al principio, pero sí siguien la misma tendencia.

4.5.3. Equilibrio líquido-vapor de un fluido GSM

En esta sección describimos cómo obtener datos del equilibrio líquido-vapor (LV) de un fluido GSM. Sabemos que este modelo consiste de una interacción dipolar sumada a un kernel ANC; de manera que nuestro objetivo aquí es calcular el efecto de momento dipolar sobre este kernel y sobre la coexistencia de un fluido de GSM. Mostraremos cómo calcular los datos del equilibrio LV para un fluido GSM a partir de los datos de coexistencia de un fluido ANC con parámetros efectivos, i.e., a partir de un fluido ANC efectivo.

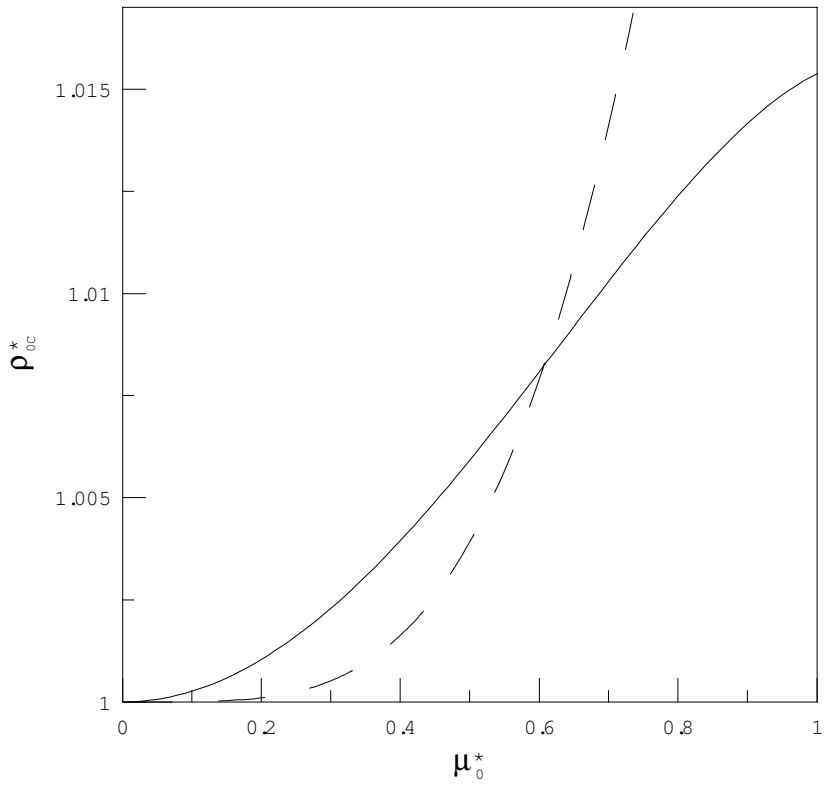


Figura 4.10: Densidad crítica de un fluido de Stockmayer como función del momento dipolar μ_0^*. Las líneas tienen el mismo significado que en la Fig. 4.9.

Al igual que en la sección anterior, como una primera aproximación, asumimos que el potencial modelo es independiente de la densidad. Sin embargo, introducimos el efecto de densidad en el potencial en un apartado al final de esta sección.

Sea ($\rho_0^* = \rho r_{m0}^3, T_0^* = kT/\epsilon_0$) un punto de coexistencia de un fluido de GSM (con momento dipolar μ_0^* y suavidad s_0) representado en las coordenadas de un fluido ANC, Ec. (3.19); donde r_{m0} y ϵ_0 son respectivamente la posición y profundidad del mínimo del potencial de ANC y s_0 su suavidad. A cada punto (ρ_0^*, T_0^*) le podemos asociar uno en el espacio de coordenadas efectivas ($\rho_{\rm ef}^* = \rho r_{\rm m}^3, T_{\rm ef}^* = kT/\epsilon$), donde $r_{\rm m} = r_{\rm m0} f_r$ y $\epsilon = \epsilon_0 f_\epsilon$. Definimos la transformación de coordenadas,

$$\rho_{\rm ef}^* = \rho_0^* f_r^3(T_0^*, \mu_0^*, s_0) \tag{4.55}$$

$$T_{\rm ef}^* = T_0^*/f_\epsilon(T_0^*, \mu_0^*, s_0), \tag{4.56}$$

que representa cualquier conjunto de datos de coexistencia de un fluido GSM con momento dipolar μ_0^* de tal manera que todas las curvas de coexistencia coincidirán con la de un fluido ANC efectivo. Entonces, a cada punto de coexistencia del fluido ANC efectivo, ($\rho_{\rm ef}^*$, $T_{\rm ef}^*$), le corresponde uno de coexistencia del fluido GSM (ρ_0^*, T_0^*), que lo encontramos resolviendo simultáneamente (4.55) y (4.56). Este método los podemos usar para todos los valores posibles de μ_0^* dentro del intervalo de validez de las funciones $f_\epsilon(T_0^*, \mu_0^*, s_0)$ y $f_r(T_0^*, \mu_0^*, s_0)$.

Parámetros que dependen de la densidad Para el caso particular de $s_0 = s_{\rm LJ}$ –que corresponde al modelo de SM– la predicción de las densidades de coexistencia del vapor es bastante buena. Al usar los parámetros efectivos ANC y un momento dipolar podemos construir con muy buena aproximación los datos de coexistencia de este fluido a partir de los datos de coexistencia de uno de LJ. Sin embargo, del lado del líquido, la predicción de los datos de coexistencia excede a los datos de simulación en promedio por un 5 %. Podemos mejorar la predicción al incluir el efecto de la densidad escribiendo el parámetro efectivo ANC que define a la profundidad como el producto f_ϵ j_ϵ; donde j_ϵ, es la misma función que definimos en la sección anterior.

Los valores de coexistencia del fluido de Stockmayer, (ρ_0^*, T_0^*), los obtenemos resolviendo simultáneamente las Ecs. (4.55) y (4.57). Esta última ecuación la usamos en lugar de la Ec (4.56).

$$T_{\rm ef}^* = T_0^*/f_\epsilon j_\epsilon \tag{4.57}$$

La Fig. 4.11 representa la coexistencia líquido-vapor del modelo de SM. Mostramos datos de coexistencia representados en las coordenadas, (ρ_0^*, T_0^*),

obtenidos de simulación computacional de un fluido de SM para μ_0^* =0.841 [95]. Mostramos también los datos de coexistencia, de un fluido de LJ [96, 97] a partir de los cuales, conociendo el valor de μ_0^*, hacemos la predicción ANC del fluido SM. Incluimos el resultado que obtuvimos al usar un potencial que depende también de la densidad. El valor de la constante c_ϵ es el mismo que obtuvimos en la sección anterior que resulto ser -0.22. Notamos en la figura que la predicción de los datos de coexistencia es excelente incluso también en el punto crítico.

4.5.4. Ecuación de estado de un fluido GSM

En la sección anterior mostramos que podemos predecir el equilibrio de un fluido GSM a partir del equilibrio de un fluido de ANC con parámetros efectivos adecuados. En particular obtuvimos el equilibrio de un fluido SM a partir de los datos de equilibrio de un fluido de LJ y el valor del momento dipolar correspondiente. De manera que es posible obtener una EOS para un fluido GSM. En esta sección –para el modelo de SM como caso particular del GSM– presentamos una ecuación de estado basada en la ecuación de Johnson *et al.* [98, 99] con la que obtenemos propiedades del equilibrio líquido-vapor de un fluido SM.

Johnson *et al.* hicieron una revisión de los parámetros de la EOS modificada de Benedict, Webb y Rubin [100], que representa a la presión de un fluido de LJ, $P^*(\rho_0^*, T_0^*)$, como,

$$P^* = \rho_0^* T_0^* + \sum_{i=1}^{8} a_i \rho_0^{*(i+1)} + F \sum_{i=1}^{6} b_i \rho_0^{*(2i+1)}, \tag{4.58}$$

donde $\rho_0^* = \rho\sigma_0^3$ y $T_0^* = kT/\epsilon_0$ son respectivamente la densidad y temperatura reducidas con los parámetros de longitud y energía del modelo de LJ Eq. (3.10) y $F = \exp\left(-3\rho_0^{*2}\right)$. Los coeficientes a_i y b_i son funciones sencillas de T_0^* que se pueden consultar en la fuente original, Ref. [98].

Sabemos cómo evolucionan los parámetros σ y ϵ al introducir un momento dipolar; de manera que obtenemos una EOS para un fluido de SM simplemente al considerar efectivos los parámetros de LJ en la Ec. (4.58); *i.e.*, la expresión,

$$P^*(\rho_{\rm ef}^*, T_{\rm ef}^*), \tag{4.59}$$

con $\rho_{\rm ef}^* = \rho\sigma^3$ y $T_{\rm ef}^* = kT/\epsilon$, donde $\sigma = \sigma_0 f_r$ y $\epsilon = \epsilon_0 f_\epsilon$; representa la presión de un fluido de SM. f_r es el mismo factor que hace efectivo a $r_{\rm m}$. La expresión. (4.59), nos permite encontrar el equilibrio LV de un fluido de SM.

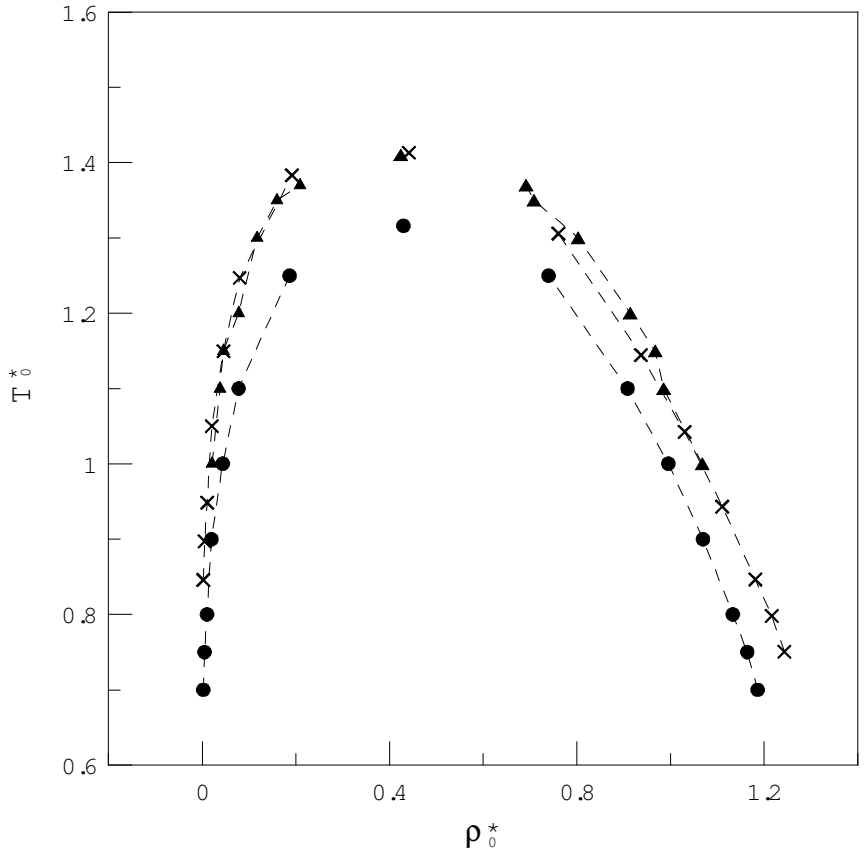


Figura 4.11: Coexistencia de un fluido de Stockmayer (SM) y de un Lennard-Jones (LJ). Se muestran los datos de coexistencia obtenidos por simulación computacional de un fluido de SM (triángulos) para $\mu_0^* = 0{,}841$ [95] y también de un fluido de LJ (círculos) ([96], [97]). A partir de los datos LJ y del valor de μ_0^*, hacemos la predicción ANC (cruces) para el fluido de SM.

Cálculo de la curva de coexistencia

En esta sección obtenemos la curva de coexistencia LV de un fluido SM calculada a partir de la EOS dada por la expresión (4.59). Para obtener la curva de coexistencia implementamos el método de las áreas iguales de Maxwell [101] que a continuación recordamos brevemente. Para cada modelo SM definido por un valor μ_0^*, las isotermas subcríticas de la Ec. (4.59) forman un "bucle" con un mínimo relativo (con presión reducida $P_{\rm m}^*$) y un máximo relativo (con presión reducida $P_{\rm M}^*$), de tal manera que para alguna presión en el intervalo $P_{\rm m}^* < P_{\rm p}^* < P_{\rm M}^*$, la Ec. (4.59) tiene tres raíces en $v^* = 1/\rho_0^*$, a saber v_1^*, v_2^* y v_3^*. La intersección de una isobara con una isoterma genera dos áreas I y II dadas por

$$\text{Área I} = (v_2^* - v_1^*)P_{\rm p}^* - \int_{v_1^*}^{v_2^*} P^* dv \tag{4.60}$$

$$\text{Área II} = \int_{v_2^*}^{v_3^*} P^* dv - (v_3^* - v_2^*)P_{\rm p}^* \tag{4.61}$$

Como es bien sabido, según el método de Maxwell, la presión reducida, $P_{\rm eq}^*$, para la cual las dos fases coexisten en equilíbrio es aquella para la cual ambas áreas son iguales y los correspondientes valores v_1^* y v_3^* son respectivamente los volúmenes reducidos de las fases líquido y vapor en coexistencia.

Implementamos el siguiente algoritmo iterativo para desarrollar el cálculo del equilíbrio a la temperatura $T_{\rm 0eq}^*$; comenzamos con un valor inicial,

$$P_{\rm p(0)}^* = \frac{1}{2}(P_{\rm m}^* + P_{\rm M}^*) \tag{4.62}$$

Para este valor $P_{\rm p(0)}^*$, obtenemos las raíces $v_{1(0)}^*$ y $v_{3(0)}^*$ al resolver (4.59); con estas raices calculamos las áreas I y II. Para simplificar el cálculo y evaluar únicamente una integral por cada temperatura, requerimos que el área total, A_T

$$A_T = \int_{v_1^*}^{v_3^*} \left(P^* - P_{\rm p(0)}^*\right) dv, \tag{4.63}$$

sea cero. Si $A_T \neq 0$ hacemos una siguiente iteración con el criterio: Si $A_T > 0$, definimos un nuevo promedio $P_{\rm p(1)}^*$ –siguiendo la Ec. (4.62)– en el que $P_{\rm m}^* = P_{\rm p(0)}^*$; pero si $A_T < 0$, entonces $P_{\rm M}^* = P_{\rm p(0)}^*$. Continuamos este proceso i-veces hasta lograr que el valor de A_T sea tan cercano a cero como se desee y obtendremos los valores de equilibrio a la temperatura $T_{\rm 0eq}^*$; $P_{\rm eq}^* = P_{\rm p(}i{\rm)}^*$, $\rho_{\rm 0V}^* = 1/v_{3(i)}^*$ y $\rho_{\rm 0L}^* = 1/v_{1(i)}^*$. Nosotros en particular requerimos que ambas áreas (I y II) difieran a lo más en una parte en 100 000; es decir

que $|A_T|$ <0.00001. Para lograr esta precisión se necesitaron entre 10 y 15 iteraciones ($10 \leq i \leq 15$) por cada valor de $T^*_{0\mathrm{eq}}$.

En la Figura 4.12 se muestran dos curvas de coexistencia[10] obtenidas a partir de la Ec. (4.59), con μ^*_0 =0.841 y 1.1892. En la construcción de las curvas de coexistencia incluimos el efecto de la densidad escribiendo el parámetro efectivo ANC que define a la profundidad efectiva como el producto $f_\epsilon\ j_\epsilon$, *i.e.*, $\epsilon_{\mathrm{ef}} = \epsilon_0 f_\epsilon j_\epsilon$, con $j_\epsilon = 1 + c_\epsilon \rho^*_0 \mu^{*4}_0$. La constante c_ϵ la ajustamos de tal manera que la temperatura critica obtenida con la Ec. (4.59), coincida con los resultados de simulación. Con μ^*_0 =0.841 y 1.1892, respectivamente usamos $c_\epsilon = -0.179$ y -0.137069.

4.6. Resumen

Este capítulo lo dedicamos a los modelos moleculares dipolares con kernel esférico. Definimos el potencial de Stockmayer generalizado (GSM) como una generalización del potencial de Stokmayer (SM). Mostramos que el GSM, al permitir realizar cambios de forma en el perfil del potencial, resulta ser más versátil que el del SM. Con el fin de eliminar la dependencia angular en la definición del potencial GSM, definimos una versión promediada angularmente de la interacción original, $\varphi^{\mathrm{sphe}}_{\mathrm{GSM}}$. Remplazamos el potencial $\varphi^{\mathrm{sphe}}_{\mathrm{GSM}}$ por una función ANC con parámetros efectivos $(\epsilon, r_{\mathrm{m}}, s)$ –dependientes de la temperatura– capaz de reproducir la termodinámica del potencial original GSM. Analizamos los efectos de la temperatura en el potencial GSM. Para el caso especial del GSM con suavidad unitaria, calculamos analíticamente $B(T)$. Usando una aproximación analítica y otra numérica para los parámetros de una función ANC, logramos reproducir $B(T)$ de un fluido de SM. Los parámetros ANC que describen la suavidad del GSM los encontramos usando dos distintas representaciones –con una y con dos suavidades. Finalmente, analizamos la termodinámica de un fluido GSM, describiendo su temperatura de Boyle, sus propiedades críticas y de equilibrio. Describiremos cómo la densidad afecta a los parámetros ANC y en consecuencia a la ecuación de estado de un fluido dipolar. Mostramos que podemos encontrar una ecuación de estado para fluidos dipolares que, con la inclusión de un factor semiempírico de corrección por efectos de densidad finita, es capaz de reproducir datos de simulación computacional.

[10] Cada curva de coexistencia se obtuvo al interpolar hasta 15 parejas de datos de equilibrio, $(\rho^*_{0\mathrm{V}}, T^*_0)$ y $(\rho^*_{0\mathrm{L}}, T^*_0)$ para cada valor de μ^*_0.

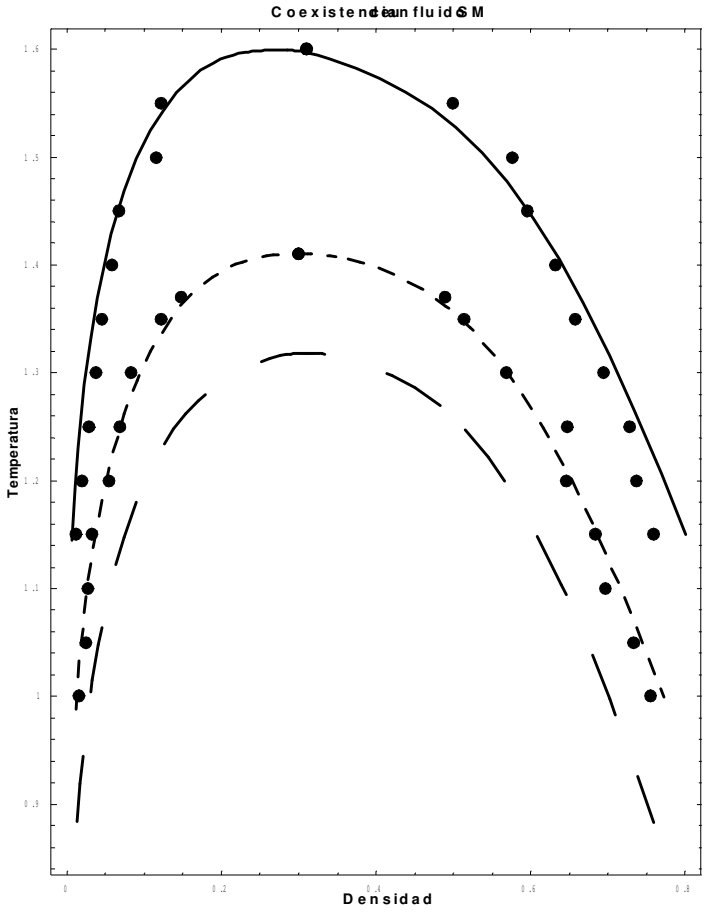


Figura 4.12: Curvas de coexistencia de un fluido de Stockmayer obtenidas a partir de la Ec. (4.59), con μ_0^* =0.841 (segmentos cortos), 1.1892 (línea continua) y Lennard-Jones (segmentos largos). Para fines de comparación, se muestran también datos de simulación.

Capítulo 5

Fluidos polares con kernel alargado

5.1. Introducción

En el capítulo anterior desarrollamos potenciales tipo ANC que son capaces de reproducir diversas propiedades termodinámicas de fluidos cuya interacción consiste de un kernel esférico sumado a un término dipolar. Sin embargo, debido a que la presencia del momento dipolar permanente en una molécula es una consecuencia de la falta de simetría esférica, los modelos GSM son sólo una primera aproximación a la interacción real entre dos moléculas dipolares. Los modelos dipolares con kernel no esférico son modelos más realistas [102]. Por este motivo, en este capítulo estudiaremos los potenciales efectivos de moléculas dipolares *lineales* cómo medio para investigar sus propiedades termodinámicas. Previamente ya se han estudiado los potenciales efectivos ANC de las moléculas no polares lineales con la ayuda de dos modelos: El multicentros de LJ (n-CLJ) y el Kihara con núcleo esferocilíndrico, (KSC). [32]

Los potenciales efectivos de las moléculas lineales dependen de su elongación. Para el modelo KSC, el potencial efectivo se puede obtener directamente a partir del correspondiente potencial de Kihara, mientras que en el caso del modelo n-CLJ el potencial efectivo se obtiene por inversión del segundo coeficiente virial.

En este capítulo desarrollaremos una extensión de la teoría ANC para incluir el tratamiento de diversos modelos dipolares de LJ con dos centros (2-CLJ) a los que también nos referiremos simplemente con el nombre de *moléculas diatómicas dipolares*. Desarrollaremos un potencial modelo ANC con parámetros que dependen de la temperatura que es capaz de reproducir la termodinámica de diversos modelos 2-CLJ [1]. El esquema de este capítulo

es como sigue: primero, haremos una breve descripción de los modelos 2-CLJ. Después obtendremos los parámetros que dependen de la temperatura y de las cantidades que definen un modelo 2-CLJ como el momento dipolar y la elongación. Este problema lo abordaremos de manera progresiva en complejidad: primero el caso del momento dipolar alineado con el eje molecular y después el caso más general cuando el momento dipolar hace un ángulo α con el eje molecular. Finalmente ponemos a prueba de nuestro método y su versatilidad para predecir datos del segundo coeficiente virial.

5.2. Moléculas diatómicas dipolares

5.2.1. El modelo

Estos modelos consisten de dos moléculas homo-diatómicas cada una con distancia inter-nuclear ℓ y un momento dipolar centrado en el eje molecular y con una inclinación α respecto a este eje. Vega *et al.* [1], reportan alrededor de 10^5 datos del segundo coeficiente virial como función de la temperatura correspondientes a diversos modelos moleculares con distintos valores de elongación, $0 \leq \widetilde{L} \leq 1$, intensidad de momento dipolar, $0 \leq \widetilde{\mu}^2 \leq 10$, e inclinación, $0 \leq \alpha \leq 90^{\text{o}}$. La elongación, ℓ, y el momento dipolar, μ, en unidades de σ, se reducen como

$$\widetilde{L} = \frac{\ell}{\sigma} \tag{5.1}$$

$$\widetilde{\mu}^2 = \frac{\mu^2}{\epsilon\sigma^3} \tag{5.2}$$

Es importante hacer la distinción entre los cálculos que hagamos con los modelos con y sin elongación ya que en el primer caso corresponden a un modelo de LJ con un centro y en el segundo, a uno con dos centros. Esto es, el modelo $\widetilde{L} = 0$ no es igual al límite de las diatómicas en el límite cuando $\widetilde{L}$ se aproxima a cero. En el modelo $\widetilde{L} = 0$, tenemos un centro –sólo un centro LJ interaccionando con otro centro. Sin embargo, en una diatómica con $\widetilde{L}$ tendiendo hacia cero tenemos 2-CLJ (uno encima del otro) interaccionando con otra molécula (formada por 2-CLJ uno encima del otro). Por lo tanto en el modelo $\widetilde{L} = 0$, tenemos la energía de 1LJ. Sin embargo, en el modelo $\widetilde{L} \to 0$, tenemos la energía de 4LJ (los cuatro al mismo valor de r) [103]. Esto hace que para comparar valores de $B^*(T^*)$ del modelo 2-CLJ con un 1-CLJ, debemos dividir entre 4 las temperaturas reducidas del primero para compararlas con el segundo, o en nuestro caso, con un ANC –que también es un modelo de 1C. Análogamente, para comparar el momento dipolar del

modelo 2-CLJ con un 1-CLJ, lo que hacemos es dividir el primero entre 2. Esto es,

$$T^*_{2C} = \frac{T}{\epsilon_{2C}/k} = \frac{T}{4\epsilon_{1C}/k} = \frac{1}{4}T^*_{1C} \tag{5.3}$$

$$\widetilde{\mu}^2_{2C} = \frac{\mu^2}{\epsilon_{2C}\sigma^3} = \frac{\mu^2}{4\epsilon_{1C}\sigma^3} = \frac{1}{4}\widetilde{\mu}^2_{1C} \tag{5.4}$$

De manera que, para el caso $\widetilde{L} = 0$ (1-CLJ), la relación entre las unidades en σ con $r_{\rm m}$, es,

$$\mu^* = \frac{\widetilde{\mu}}{2^{\frac{1}{4}}} \tag{5.5}$$

$$B^*(T^*) = \frac{\widetilde{B}_{Car}(T^*)}{\frac{2\pi}{3}2^{\frac{1}{2}}} \tag{5.6}$$

Y para los casos en que $\widetilde{L} \neq 0$ (2-CLJ),

$$\mu^* = \frac{\widetilde{\mu}/\,2}{2^{\frac{1}{4}}} \tag{5.7}$$

$$B^*(T^*) = \frac{\widetilde{B}_{Car}(\frac{1}{4}T^*)}{\frac{2\pi}{3}2^{\frac{1}{2}}} \tag{5.8}$$

En ambos casos, $\widetilde{B}_{Car}$, es segundo coeficiente virial tal como está reducido por Vega *et al.* [1]

5.2.2. Diatómicas con momento dipolar alineado

Consideremos un modelo sitio-sitio para la interacción entre dos moléculas homodiatómicas. Sea $\varphi_{\rm at}(r)$ el potencial átomo-átomo, donde r es la distancia entre dos diferentes moléculas; asumimos que $\varphi_{\rm at}(r)$ es esférico y caracterizado por un pozo de profundidad $\epsilon_{\rm at}$, un diámetro $r_{\rm at}$ (definido en la posición del mínimo) y una suavidad $s_{\rm at}$. La elongación de una molécula diatómica con distancia ínter-nuclear ℓ es reducida en términos del diámetro atómico como $L^* = \ell/r_{\rm at}$, pero nosotros usamos $\widetilde{L} = 2^{1/6}L^*$, para comparar con la literatura [1]. El segundo coeficiente virial de esta diatómica $B^*_{\rm dia} = B_{\rm dia}/r^3_{\rm at}$ será una función de todos estos parámetros,

$$B^*_{\rm dia} = B^*_{\rm dia}(T^*_{\rm at}, s_{\rm at}, \widetilde{L})$$

con $T^*_{\rm at} = kT/\epsilon_{\rm at}$. Para obtener el potencial efectivo *intermolecular* ANC invertimos el segundo coeficiente virial de las diatómicas, $B_{\rm dia}(T)$, para ajustar los parámetros del potencial ANC esférico (3.19) usando la aproximación de

1-s. Los parámetros intermoleculares resultantes $\epsilon_{\rm mol}$, $r_{\rm mol}$ y $s_{\rm mol}$ dependerán de $s_{\rm at}$ y $\widetilde{L}$. Sin embargo, la dependencia con $s_{\rm at}$ es muy débil, por lo que podemos asumir con seguridad que,

$$\epsilon_{\rm mol} = \epsilon_{\rm at} g_\epsilon(\widetilde{L}), \tag{5.9}$$

$$r_{\rm mol} = r_{\rm at} g_r(\widetilde{L}), \tag{5.10}$$

$$s_{\rm mol} = s_{\rm at} g_s(\widetilde{L}). \tag{5.11}$$

Donde $g_s(\widetilde{L})$ describe la evolución de s_0 conforme $\widetilde{L}$ cambia y es una cantidad tal que $\lim g_s(\widetilde{L}) = 1$ cuando $\widetilde{L} \longrightarrow 0$. El sistema que más extensivamente se ha estudiado es el de las moléculas diatómicas 2-CLJ para las que se ha calculado su segundo coeficiente virial en un cierto intervalo de elongaciones. Además de los resultados originales de Boublik, C. Vega y sus colegas reportaron recientemente valores bastante precisos de $B^*_{\rm 2CLJ}(T^*)$ [1]. Para este modelo, $s_{\rm at} = s_{\rm LJ}$ y los parámetros efectivos dependen sólo de la elongación. Esta dependencia es muy suave, de tal manera que $g_\epsilon(\widetilde{L})$, $g_r(\widetilde{L})$ y $g_s(\widetilde{L})$ quedan bien representados por polinomios en $\widetilde{L}$ cuyas expresiones explícitas y los detalles de su cálculo se encuentran al final de este reporte en un apéndice. Estos resultados, en lo general, están de acuerdo con los que obtuvieron previamente Ramos *et al.*, [32] pero los que encontramos en esta investigación son más confiables debido a que los resultados numéricos de los datos de $B^*_{\rm 2CLJ}(T^*)$ calculados por Vega y sus colegas, [1] son más precisos que los anteriores. Usando $\epsilon_{\rm mol}$, $r_{\rm mol}$ y $s_{\rm mol}$ como parámetros de un sistema ANC podemos reproducir los valores numéricos de $B^*_{\rm 2CLJ}(T^*)$ con bastante precisión.

Para poder calcular el potencial efectivo y el segundo coeficiente virial de moléculas dipolares diatómicas, en este trabajo estamos considerando el caso restrictivo de que el momento dipolar está localizado en el centro de la molécula. El caso más simple es cuando el momento dipolar está orientado paralelo al eje molecular. El caso del momento dipolar formando un ángulo α con el eje lo consideramos más adelante en una sección posterior.

En una molécula diatómica dipolar el potencial efectivo será afectado tanto por la presencia del momento dipolar como también por la elongación del kernel molecular. Como una restricción adicional, supondremos que la no esfericidad del kernel no afecta la influencia del momento dipolar. En otras palabras, suponemos, que los efectos del momento dipolar y de la elongación del kernel no están correlacionados y por tanto los podemos abordar separadamente.

Dentro de esta suposición, el potencial efectivo de la molécula dipolar diatómica es la versión 1-s de (4.41)

$$u_{\rm ef}(z_{\rm ef}) = \varphi_{\rm ANC}(z_{\rm ef}, \epsilon, s) \tag{5.12}$$

donde los parámetros efectivos los obtenemos superponiendo los efectos de la polaridad y los de la elongación. Esto lo hacemos en dos pasos: Primero usamos (5.9), (5.10) y (5.11) para obtener un potencial efectivo esférico de la molécula diatómica y, segundo, usamos este potencial como kernel para la interacción dipolar. De esta manera, los parámetros que deben usarse en (5.12) son

$$\epsilon = \epsilon_{\rm mol}\ f_\epsilon(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol}) \tag{5.13}$$

$$s = s_{\rm mol}\ f_s(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol}), \tag{5.14}$$

y $z_{\rm ef} = r/r$ donde

$$r = r_{\rm mol}\ f_r(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol}). \tag{5.15}$$

donde $\epsilon_{\rm mol}$, $s_{\rm mol}$ y $r_{\rm mol}$ están dadas en términos de $\epsilon_{\rm at}$, $s_{\rm at}$, $r_{\rm at}$ y $\widetilde{L}$ por (5.9), (5.10) y (5.11); además $T^*_{\rm mol} = T^*_{\rm at}/g_\epsilon(\widetilde{L})$, $\mu^{*2}_{\rm mol} = \mu^{*2}_{\rm at}/\left[g_\epsilon(\widetilde{L})g^3_r(\widetilde{L})\right]$ y $\mu^{*2}_{\rm at} = \mu^2/\left(\epsilon_{\rm at} r^3_{\rm at}\right)$.

Los parámetros en (5.13), (5.14) y (5.15) junto con (5.12) determinan el potencial efectivo para las moléculas dipolares diatómicas. Estos mismos parámetros usados en conjunción con (4.45) determinan $B(T)$ para estas moléculas. No olvidemos que estos resultados los hemos obtenido asumiendo que los efectos de polaridad y los de elongación no están correlacionados. Aquí mostraremos predicciones de $B^*(T)$ para moléculas dipolares del tipo 2-CLJ, la precisión de estas predicciones es una indicación de la veracidad del potencial efectivo correspondiente. Escogimos el modelo de 2-CLJ debido a que disponemos de los resultados de los cálculos de $B^*_{\rm D2CLJ}(T)$ que recientemente calcularon C. Vega y sus colegas.

En la Fig. 5.1 mostramos la dependencia con la temperatura de $B^*_{\rm D2CLJ}$ para $\mu^*_{\rm at}$ =0.595 con elongaciones $\widetilde{L}$ =0.2, 0.5 y 0.8. El coeficiente virial $B^*_{\rm D2CLJ}(T^*_{\rm at})$ lo calculamos con las dos aproximaciones que desarrollamos; la de 1-s y la de 2-s. Comparando con los resultados numéricos de Vega *et al.*, observamos un acuerdo excelente. Respecto a los datos numéricos con los que comparamos, encontramos un muy buen acuerdo incluso para valores grandes tanto del momento dipolar como de la elongación, $\mu^*_{\rm at} \leq$0.841 y $\widetilde{L}$ =1.0. Aún cuando no hay datos disponibles de B^* para moléculas diatómicas con $s_{\rm at} \neq s_{\rm LJ}$, nosotros esperamos que la predicción ANC sea precisa para valores de suavidad en el intervalo, 0.5$\leq s \leq$1.0, que es el que estamos usando en este trabajo.

Para terminar debemos mencionar que este modelo puede ser usado para obtener potenciales efectivos y coeficientes viriales de moléculas polares con kernel diferente al del tipo Kihara lineal, por ejemplo para kernels esferocilíndricos suaves.

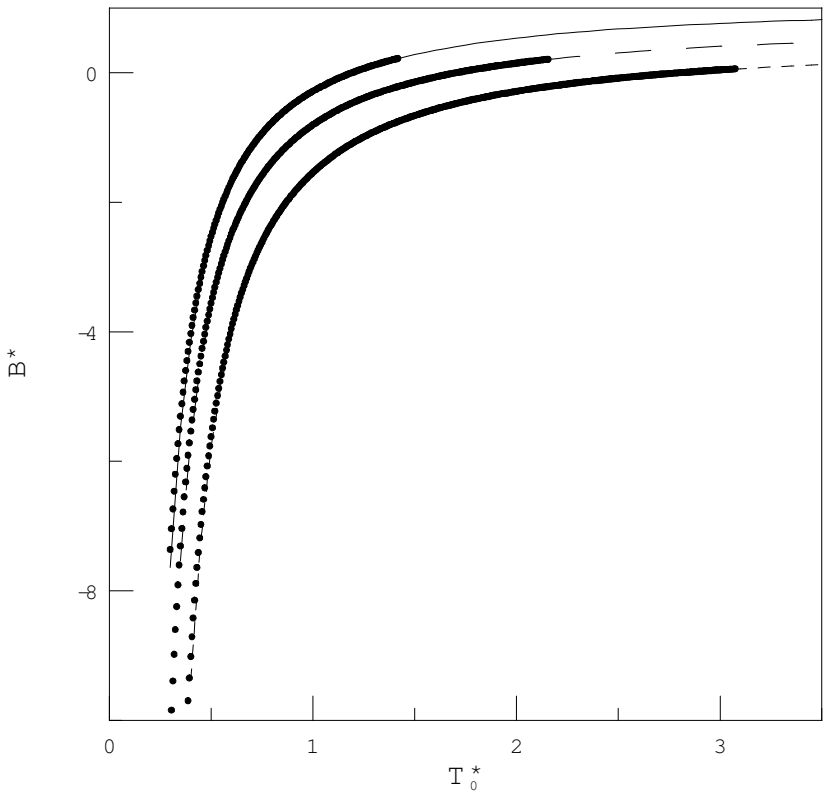


Figura 5.1: Prueba de la predicción del segundo coeficiente virial $B^*(T_0^*)$ para las moléculas diatómicas LJ polares ($s_{\rm at} = s_{\rm LJ}$) con dipolo $\mu^*_{\rm at} = 0{,}595$, alineado con el eje molecular, para varias enlongaciónes $\widetilde{L}$. Los puntos corresponden a los valores numéricos de C. Vega *et al.* [1] Los casos que se muestran son para $\widetilde{L} = 0{,}2$ (segmentos cortos, abajo), $\widetilde{L} = 0{,}5$ (segmentos largos, en medio) y $\widetilde{L} = 0{,}8$ (línea continua, arriba). Las líneas corresponden a la aproximación 1-s; la aproximación 2-s es indistinguible de la 1-s en la escala de esta gráfica.

5.2.3. Diatómicas con momento dipolar inclinado

Ahora consideraremos el caso más general de las moléculas polares lineales en las que el momento dipolar no está alineado con el eje molecular, sino que hace un ángulo α con este. El efecto de variar α es bastante significativo como se muestra en la Fig. 5.2 en la que vemos $B(T)$ para dos fluidos tipo 2-CLJ, ambos con momento dipolar $\mu^*_{\rm at}$ =0.841 y elongación $\widetilde{L}$ =0.8. Uno con el momento dipolar alineado con el eje ($\alpha = 0$) y el otro ortogonal al eje ($\alpha = \pi/2$). En ese caso notamos que –en un cierto intervalo de temperatura– $B(T)$ es ligeramente menor en el modelo definido con el momento dipolar ortogonal al eje que cuando está alineado. Este efecto es perceptible sobre todo a bajas temperaturas. Como podemos ver hay una pequeña pero evidente diferencia entre los dos casos, lo cual significa que cuando $\alpha \neq 0$ los efectos de la polaridad y de la elongación no están simplemente superpuestos. En otras palabras, estos efectos están correlacionados. Desafortunadamente en este momento no disponemos de una manera de modelar teóricamente la correlación subyacente entre $\boldsymbol{\mu}$ y L. Por ahora no hemos desarrollado un potencial modelo basado en hipótesis simples y que a su vez sea capaz de reproducir los datos que se conocen de $B^*_{\rm D2CLJ}(T)$. Para superar este problema asumimos que el efecto de hacer $\alpha \neq 0$ en cada uno de los parámetros efectivos lo podemos incorporar mediante el uso de factores de correlación apropiados, h_ϵ, h_r, h_{sA} y h_{sR}. Como está ilustrado en la Fig. 5.2, este efecto de la desalineación es lo suficientemente pequeño como para asumir dos simplificaciones adicionales: la primera, que los factores de correlacón son independientes de la temperatura y la segunda, que estos factores son iguales para ambas suavidades, *i.e.*, hacemos $h_{s\rm A} = h_{s\rm R} = h_s$. De esta manera, los factores sólo dependen de $\mu^*_{\rm at}$, $\widetilde{L}$ y α. Estos factores los evaluamos por inversión de los datos numéricos de $B^*_{\rm D2CLJ}(T, \mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha)$ en el intervalo reportado de temperaturas. Formalmente, considerando las hipótesis y simplificaciones que hemos considerado, estos factores alteran los parámetros efectivos como

$$\epsilon = \epsilon_{\rm mol}\ f_\epsilon(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol}) h_\epsilon(\mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha), \tag{5.16}$$

$$r = r_{\rm mol}\ f_r(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol}) h_r(\mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha), \tag{5.17}$$

$$s = s_{\rm mol}\ f_s(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol}) h_s(\mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha), \tag{5.18}$$

donde por simplicidad hemos escrito la versión de 1-s. La aproximación de 2-s involucra $s_{\rm R}$ y $s_{\rm A}$ que obtenemos usando $f_{s_{\rm R}}(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol})$ y $f_{s_{\rm A}}(T^*_{\rm mol}, \mu^*_{\rm mol}, s_{\rm mol})$, respectivamente, de las Ecs. (4.38) y(4.40). Como es de esperarse, la alineación no es relevante cuando el kernel es esférico, por lo que $\lim h_x = 1$ cuando $\widetilde{L} \longrightarrow 0$. En la inversión de los datos de $B^*_{\rm D2CLJ}(T)$ [1] usamos la

aproximación de 2-s (4.43) con valores fijos de $\mu^*_{\rm at}$, $\widetilde{L}$ yα. Aquí $\epsilon_{\rm mol}$, $r_{\rm mol}$ y $s_{\rm mol}$ nuevamente están dadas por las Ecs. (5.9), (5.10) y (5.11) y aún $L^* = \ell/r_{\rm at}$. Siguiendo estas instrucciones evaluamos los factores h_x para $\mu^*_{\rm at} = 0.0$, 0.420, 0.595, 0.728, 0.841, $\widetilde{L} = 0.2$, 0.4, ..., 1.0 y $\alpha = 0$, $\pi/6$, $\pi/3$, $\pi/2$. Los valores resultantes los usamos para ajustar expresiones de la forma

$$h_\epsilon(\mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha) = 1 + d_{11}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L} + d_{12}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L}^2 \quad (5.19)$$

$$h_r(\mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha) = 1 + d_{21}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L} + d_{22}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L}^2 + d_{23}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L}^3 \quad (5.20)$$

$$h_s(\mu^*_{\rm at}, \widetilde{L}, \alpha) = 1 + d_{31}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L} + d_{32}(\mu^*_{\rm at}, \alpha)\widetilde{L}^2, \quad (5.21)$$

donde las funciones d_{ij} son polinomios sencillos en $\mu^*_{\rm at}$ y α dados en el apéndice. Los factores de correlación que definen estas ecuaciones satisfacen el requerimiento de que $\lim h_x = 1$ cuando $\widetilde{L} \longrightarrow 0$, $\mu^*_{\rm at} \longrightarrow 0$ y por supuesto, cuando $\alpha \longrightarrow 0$.El modelo teórico para $u_{\rm ef}(z_{\rm ef})$ y $B(T)$ para las moléculas dipolares diatómicas –con un ángulo α entre el momento dipolar y el eje molecular– está dado como antes por las Ecs. (5.12) y (4.45) en la aproximación de 1-s pero ahora los parámetros efectivos están dados por las Ecs. (5.16), (5.17) y (5.18).

Usamos la teoría ANC para calcular $B(T)$ de moléculas diatómicas dipolares con alineación arbitraria de su momento dipolar para interacciones cuyo kernel sea del tipo LJ sitio-sitio (haciendo $s_{\rm at} = s_{\rm LJ}$). Aquí comparamos con los resultados de $B^*_{\rm D2CLJ}(T)$ [1] para momentos dipolares no demasiado grandes y observamos que el acuerdo es excelente. Esto está ilustrado en la Fig. 5.2, la cual muestra el caso con $\mu^*_{\rm at}$ =0.728, $\widetilde{L}$ =0.8 y dos orientaciones del momento dipolar ($\alpha = 0$ y $\alpha = \pi/2$).

5.3. Resumen

Este capítulo fue dedicado al análisis de modelos dipolares con kernel no esférico, en particular a los modelos dipolares de LJ con dos centros (2-CLJ). Desarrollamos los parámetros ANC dependientes de la temperatura que fueron capaces de reproducir la termodinámica de diversos modelos 2-CLJ. En el caso del momento dipolar alineado con el eje molecular, encontramos que la elongación, $\widetilde{L}$, afecta los parámetros ANC en una cantidad g_x que depende de $\widetilde{L}$. En el caso más general cuando el momento dipolar hace un ángulo α con el eje molecular, el efecto sobre los parámetros fue introducido –a manera de correlación– usando las funciones h_ϵ. Para diversos modelos, observamos un acuerdo excelente entre las predicciones realizadas y los datos de integración numérica.

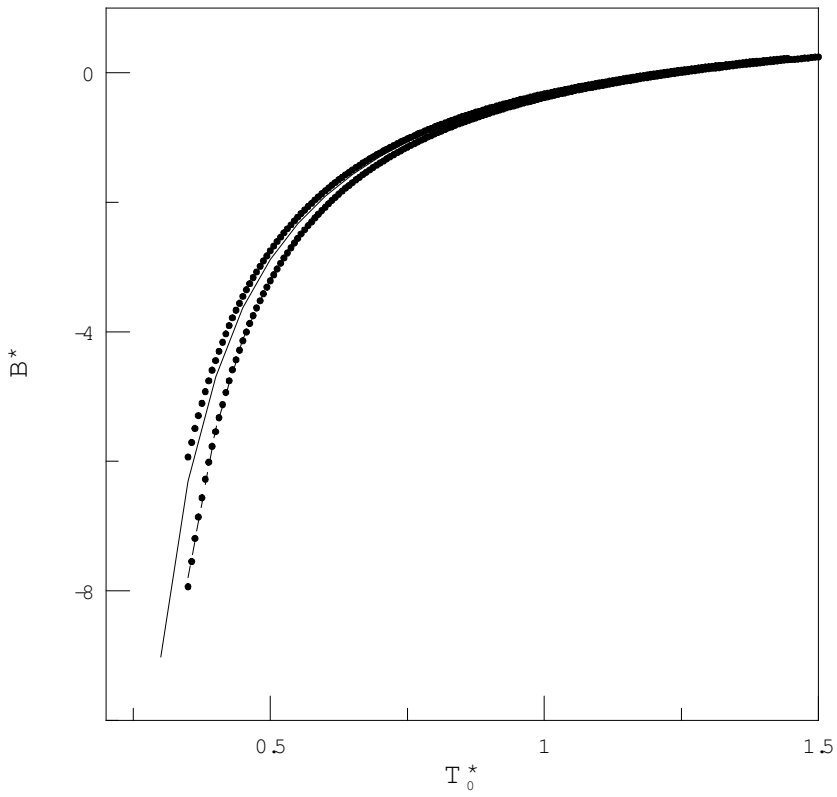


Figura 5.2: Prueba del potencial modelo para calcular el segundo coeficiente virial, $B^*(T_0^*)$, de moléculas diatómicas LJ ($s_{\rm at} = s_{\rm LJ}$) con dipolo $\mu^*_{\rm at}$ =0.728, inclinado un ángulo α respecto al eje molecular y con una enlongación $\widetilde{L}$ =0.8. Los puntos corresponden a los valores numéricos de C. Vega *et al.* [1] Los casos que se muestran son: $\alpha = 0$ (línea solida,) and $\alpha = 90°$ (segmentos cortos). Las líneas corresponden a la aproximación1-s. La aproximación 2-s es indistinguible de la 1-s en la escala de esta gráfica.

Capítulo 6

Sustancias polares reales

6.1. Introducción

En este capítulo abordamos las sustancias reales. Obtenemos los parámetros de la función ANC que sea capaz de predecir el segundo coeficiente virial de una sustancia dipolar típica. A partir de información experimental del momento dipolar y de propiedades críticas, y con la ayuda de correlaciones entre resultados de simulación del modelo ANC, calcularemos esos parámetros. Compararemos con datos experimentales y también con el método empírico basado en el factor acéntrico de Pitzer.

6.2. Aplicación a sustancias reales

Requerimos de algunos resultados previos acerca de las propiedades del fluido ANC. La ecuación de estado y las propiedades críticas se han estudiado vía simulación Monte Carlo NVT y también en el Gibbs ensamble [33, 93]. Aquí sólo mostramos los resultados relevantes. La temperatura crítica reducida $T_{\rm c}^* = kT_{\rm c}/\epsilon_{\rm c}$, la presión $P_{\rm c}^* = P_{\rm c}r_{\rm c}^3/\epsilon_{\rm c}$ y el volumen $V_{\rm c}^* = V_{\rm c}/r_{\rm c}^3$ del fluido ANC son una función de $s_{\rm c}$. Escribimos $\epsilon_{\rm c}$, $r_{\rm c}$ y $s_{\rm c}$ para indicar que estas cantidades están evaluadas en el punto crítico. Para $0.5 \leq s \leq 1.2$ se encontraron las siguientes correlaciones [104],

$$\frac{T_{\rm c}}{\epsilon_{\rm c}/k} = 0.348915 + 0.326038\ s + 0.443771\ s^2, \tag{6.1}$$

$$r_{\rm c}^3/V_{\rm c} = 0.74226, \tag{6.2}$$

$$\frac{P_{\rm c}r_{\rm c}^3}{\epsilon_{\rm c}} = -4.2179 + 25.1353\ s_{\rm c}, \tag{6.3}$$

donde $\epsilon_{\rm c}/k$ y $r_{\rm c}$ están dados respectivamente en kelvin (K) y amstong (Å). La suavidad efectiva, s es un parámetro sin dimensiones. Las cantidades

críticas T_c, V_c y P_c están dadas respectivamente en K, cm^3/mol y atm.

6.2.1. HCl

Una típica sustancia polar es el HCl (*ácido clorhídrico*). Las moléculas de esta sustancia tienen un momento dipolar cuya magnitud es de μ =1.08 debyes [19]. Las propiedades críticas del HCl medidas en el equilibrio líquido-vapor son, T_c =324.7 K, V_c =81 cm^3/mol y P_c =82 atm [105]. Asumiendo que es valido un potencial ANC, primero determinaremos ϵ_c, r_c y s_c a partir de las propiedades críticas y después obtendremos los parámetros del kernel en el gas diluido. Finalmente mostraremos que usando esos parámetros podemos calcular una predicción del segundo coeficiente virial que concuerda muy bien con los datos experimentales; así como también con la correlación empírica que Tsonopoulos hace [18] usando el factor acéntrico de Pitzer.

Con los datos críticos experimentales del HCl resolvemos simultáneamente las Ecs. (6.1), (6.2) y (6.3) obteniendo ϵ_c/k =468.9 K, r_c =3.918 Å y s_c = 0.5861. Este valor de ϵ_c incluye el efecto de la interacción dipolar. En los fluidos reales subyacen efectos adicionales. Entre estos, los más importantes podemos mencionar –por un lado– los asociados a las correlaciones estadísticas que introducen una dependencia en la densidad como la que discutimos en una sección previa. Por otro lado, está la presencia de fuerzas de muchos cuerpos que no son relevantes en el estado de gas diluido. Debido a que el procedimiento anterior involucra cantidades que fueron obtenidas experimentalmente, los parámetros ϵ_c, r_c y s_c contienen todos estos efectos. Entre las fuerzas de muchos cuerpos, la más importante es la de tres cuerpos de tipo Axilrod-Teller (AT) [33]. El efecto neto de la fuerza AT es adicionar una repulsión entre las moléculas, de tal manera que disminuye la profundidad del pozo del potencial. Esto significa que el valor de ϵ_0/k para el HCl a bajas densidades –es decir, en una región que no es *apreciablemente* afectada por los efectos de muchos cuerpos– debe ser mayor que el que justo hemos calculado, ϵ_K/k =468.9 K. El efecto de las fuerzas de AT ha sido exhibido, entre otros investigadores, por Anta y sus colaboradores para el caso del argón [106]. La inclusión del término AT se hace necesaria si se desea hacer una predicción cuantitativamente adecuada de la curva ortobárica del argón. De los resultados de Anta y de sus colaboradores uno encuentra que $\epsilon_0/\epsilon_c \approx$1.07. Más adelante veremos la teoría ANC permite recuperar este mismo valor con buena aproximación. Aun cuando el argón no es una molécula polar, el poder predecir esta razón como un caso especial, nos da confianza en que nuestro método es correcto. El efecto de las fuerzas de AT está presente cuando las propiedades críticas T_c y V_c de sustancias reales son reducidas con los parámetros ANC de baja densidad ϵ_0, r_{m0} y s_0. Esas cantidades críticas satisfacen con buena aproximación las siguientes

correlaciones: [85]

$$\frac{T_{\rm c}}{\epsilon_0/k} = 0.1206337 + 0.759946 s_0 + 0.151390 s_0^2, \quad (6.4)$$

$$r_{\rm m0}^3/V_{\rm c} = 0.426 \quad (6.5)$$

donde $\rho_{\rm c}$ está dado en *partículas* /Å^3. El factor de forma no es apreciablemente afectado ni por la presencia de las correlaciones (al igual que en el modelo GSM) ni tampoco por las fuerzas de tres cuerpos [33]. La diferencia entre las Ecs. (6.1), y 6.2 y las Ecs. (6.4) y (6.5) es una medida de los efectos de muchos cuerpos y de correlación sobre los potenciales efectivos. Por ejemplo, calculando ϵ_0/ϵ_c a partir de (6.1) y (6.4) para s_0 =1.0, uno encuentra que ϵ_0/ϵ_c =1.08 para el argón –valor muy cercano al de Anta y sus colaboradores.

Usando las Ecs. (6.4) y (6.5) y asumiendo que $s_{\rm c} = s_0$, encontramos que los parámetros a baja densidad para el HCl kernel son: ϵ_0/k =525.4 K, $r_{\rm m0}$ =3.855 Å y s_0 =0.5861. Estos valores dan $\epsilon_0/\epsilon_{\rm c}$ =1.12 para el HCl siendo mayor que el caso del argón, pero del mismo orden de magnitud.

El siguiente paso consiste en obtener los parámetros del kernel a baja densidad que serán denotados por $\epsilon_{\rm K}$, $r_{\rm K}$ y $s_{\rm K}$. Debido a que el HCl no es una molécula (apreciablemente) elongada, asumimos que su kernel es esférico y usamos el modelo ANC para el fluido GSM. Rescribiendo las expresiones (4.28), (4.29) y (4.44) como,

$$\epsilon_0/k = (\epsilon_{\rm K}/k) f_\epsilon, \quad (6.6)$$

$$r_{\rm m0} = \epsilon_{\rm K} f_r, \quad (6.7)$$

$$s_0 = s_{\rm K} f_{\rm s}, \quad (6.8)$$

y usando μ =1.08 debyes, finalmente obtenemos los parámetros del kernel, $\epsilon_{\rm K}/k$ =501.9, $r_{\rm K}$ =3.859 Å y $s_{\rm K}$ =0.579.

Hemos usado estos valores en el modelo GSM para hacer una predicción del segundo coeficiente virial del HCl. En la Fig. (6.1) se muestra un acuerdo excelente de los resultados de esta predicción con datos experimentales [107] dentro del intervalo de temperatura disponible, 190 K$< T <$ 480 K [1]. También comparamos con una predicción realizada usando correlaciones de Tsonopoulos para calcular $B(T)$ –basadas en el factor acéntrico dePitzer. La predicción realizada con el potencial efectivo ANC supera en precisión a las correlaciones de Tsonopoulos.

[1] El punto de fusión del HCl es 114.8 K y la temperatura crítica es 324.7 K.

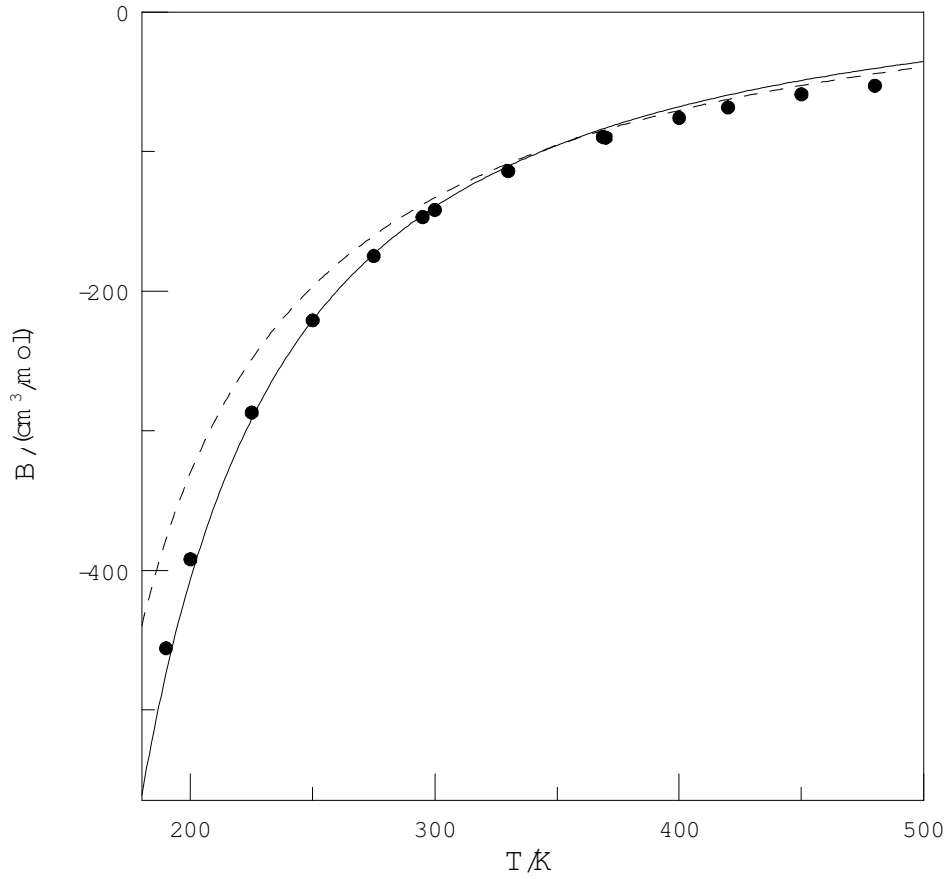


Figura 6.1: Prueba del potencial modelo ANC para predecir el segundo coeficiente virial del HCl. Los puntos representan datos experimentales, la línea continua es la predicción ANC y la línea de segmentos es la correlación de Tsonopoulos.

6.3. Resumen

En este capítulo aplicamos la extensión al tratamiento de sustancias polares. Calculamos los parámetros de la función ANC capaz de predecir el segundo coeficiente virial de una sustancia dipolar típica como el HCl. A partir de información experimental del momento dipolar y propiedades críticas, y con la ayuda de resultados de simulacón de Monte Carlo NVT, encontramos una primera aproximación a los páramentos ANC (ϵ_c, r_c y s_c). Excluimos los efectos debidos a la influencia de las fuerzas de muchos cuerpos sobre los páramentos ANC de baja densidad, obteniendo ϵ_0, r_{m0} y s_0. Finalmente, usamos los parámetros efectivos ANC para descontar del kernel, los efectos debidos al momento dipolar. Usando los parámetros resultantes del kernel (ϵ_K, r_K y s_K) y el momento dipolar correspondiente, realizamos una prediccion del segundo coeficiente virial del HCl. La predicción resultó ser muy buena e incluso mejor que la realizada por un método empírico basado en el factor acéntrico de Pitzer.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

7.1. Conclusiones

En este trabajo hemos construido un modelo de interacción molecular efectivo para moléculas con momento dipolar permanente. Este modelo tiene la forma de un potencial ANC cuyos parámetros de energía, diámetro y suavidad dependen del momento dipolar de las moléculas, así como del diámetro y de la suavidad del kernel de las moléculas –*i.e.*, de su parte no polar. Para un kernel diatómico, encontramos también una dependencia de la elongación.

El modelo que desarrollamos es capaz de predecir el segundo coeficiente virial $B(T)$ de gran variedad modelos de interacción dipolar con distinto kernel –esférico y alargado– en los que incluso el cuyo momento dipolar puede no estar alineado con el eje molecular. Como se esperaba, al comparar con datos de simulación de Vega *et al.*, estas predicciones resultan ser muy buenas para momentos dipolares no muy grandes ($\mu^*_{\rm at} \lesssim 1$). Vega *et al.* simulan modelos dipolares incluyendo la dependencia angular subyacente y en nuestro modelo hemos promediado esa dependencia. De manera que cuando se tratan momentos dipolares muy intensos, la interacción de largo alcance se hace evidente. Sin embargo, dentro del dominio de validez, este modelo sintetiza con mucha precisión y de manera compacta una gran cantidad de datos disponibles de B(T) de modelos 2-CLJ dipolares. Hasta el momento, ha sido posible estudiar la fase vapor así como también el equilibrio líquido-vapor.

El modelo puede usarse en moléculas dipolares cuyos kernels sean no conformales a una función LJ-12/6. Debido a que una gran cantidad de sustancias reales son notablemente no conformales a los fluidos de LJ, el modelo que aquí desarrollamos, debe representar efectivamente de manera precisa y simple los modelos dipolares descritos en el párrafo anterior. Los parámetros ANC que describen la suavidad del modelo propuesto, los encontramos usando dos distintas representaciones –con una y con dos suavidades. En-

contramos que en la gran mayoría de las aplicaciones, la representación con una sola suavidad es más que suficiente para los casos que consideramos.

Analizamos la termodinámica de los modelos propuestos, describiendo su temperatura de Boyle, sus propiedades críticas y de equilibrio, y describimos –de manera aproximada– como la densidad afecta a los parámetros ANC y en consecuencia a la ecuación de estado de un fluido dipolar. Estudiamos por simulación, los efectos de cambio de forma del potencial en la termodinámica del equilibrio de los fluidos polares. Para el potencial ANC estudiamos –también por simulación– la influencia del parámetro de suavidad en el equilibrio líquido-vapor.

Realizamos con éxito una prueba en una sustancia polar típica, el HCl. La predicción resultó ser muy buena e incluso mejor que la realizada por un método empírico basado en el factor acéntrico de Pitzer.

7.2. Perspectivas

Existen varias líneas de investigación con las que se pueden ampliar los resultados de este trabajo. Antes de mencionar los temas en los que estamos interesados a mediano plazo, describiré un problema en el que hemos hecho ya una breve incursión para aplicar el modelo de interacción que desarrollamos en esta tesis.

La constante dieléctrica, $\overline{\epsilon}$, es una propiedad macroscópica que puede obtenerse a partrir de variables microscópicas. La ecuación de Kirkwood (Ec. (7.1)), relacióna $\overline{\epsilon}$ con una proyección de la función de distribución par, $h(1,2)$, como sigue [114, 115],

$$\frac{(\overline{\epsilon}-1)(2\overline{\epsilon}+1)}{9\overline{\epsilon}} = y\left(1+\frac{4\pi\rho}{3}\int_0^\infty h^{110}(r)r^2dr\right) . \tag{7.1}$$

En esta ecuación, y es un parámetro molecular dependiente de la temperatura, T, densidad, ρ, y momento dipolar, μ, de las partículas, $y = (4\pi/9)\left(\rho\mu^2/kT\right)$. Existen diversos estudios de simulación en donde se ha calculado $\overline{\epsilon}$ usando distintos modelos [116, 117]. Desde el punto de vista teórico quizá la clave para calcular $\overline{\epsilon}$ es hacer una aproximación adecuada de h^{110}. Ivanov y Kuznetsova [118] han avanzado ya en este problema y uno de nuestros objetivos a corto plazo es generalizar sus resultados para incluir los efectos de la suavidad.

Una de las líneas de investigación que sería deseable abordar en el mediano plazo, consiste en averiguar como modelar el efecto de la densidad en los parámetros ANC. Hasta ahora sólo intentamos un acercamiento semiempírico a este problema. El resolver esta cuestión nos permitiría completar la descripción de una ecuación de estado teórica para un fluido dipolar. En

particular, sería deseable revisar la teoría de perturbaciones para diseñar algún método formal que nos permita obtener potenciales esféricos que sean de utilidad en regiones de alta densidad –comparables con la de un líquido. Una de las alternativas para avanzar en esta dirección consiste en desarrollar la función de distribución –angularmente dependiente– como una serie en términos de invariantes rotacionales [119].

Otro problema importante –y quizá más ambicioso– consiste en incorporar al modelo los efectos de la polarizabilidad molecular, así como los debidos a los puentes de hidrógeno (HB). En este trabajo abordamos con éxito el HCl. Esta sustancia en realidad sí forma HB. Sin embargo, el valor de la energía asociada al HB en HCl (-1.64 kcal/mol) es pequeña con respecto a una sustancia con HB intensos como el agua (-6.02 kcal/mol) [39]. La inclusión de HB intensos en nuestro modelo representa un reto considerable debido a que estos –además de la típica descripción electrostática– tienen un carácter parcialmente covalente, lo cual abre un camino enorme hacia el entendimiento de las sustancias polares.

Apéndice A

Cálculo de B(T) para SM

Para calcular el segundo coeficiente virial, $B(T)$, de un fluido de Stockmayer, recordemos que el potencial de interacción molecular correspondiente es,

$$\varphi(r,\theta_1,\theta_2,\phi;\widetilde{\mu}) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] - \epsilon\frac{\mu^2}{r^3}g(\theta_1,\theta_2,\phi) \tag{A.1}$$

con

$$g(\Omega) = g(\theta_1,\theta_2,\phi) = 2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi$$

La forma general del cálculo de $B(T)$ para un potencial que tiene dependencia angular es [62],

$$B(T) = -\frac{\widetilde{N}}{4}\int_0^{+\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} f\sin\theta_1 d\theta_1\sin\theta_2 d\theta_2 d\phi r^2 dr \text{ con } f = e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1 \tag{A.2}$$

Después de integrar por partes, uno de los términos se anula debido a que $\varphi \to 0$ cuando $r \to \infty$, y nos queda,

$$B(T) = -\frac{\widetilde{N}}{4}\frac{1}{3kT}\int_T d\Omega\frac{\partial\phi}{\partial r}e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}r^3 dr \tag{A.3}$$

En donde hemos usado $\int_T \equiv \int_0^{+\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}$ y $d\Omega \equiv \sin\theta_1 d\theta_1\sin\theta_2 d\theta_2 d\phi$ para simplificar la notación. Notemos que

$$\frac{\partial}{\partial r}e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} = e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}\frac{\partial}{\partial r}\left(-\frac{\varphi(r)}{kT}\right) = -\frac{1}{kT}\frac{\partial\varphi(r)}{\partial r}e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}$$

Entonces

$$B(T) = \frac{\widetilde{N}}{12}\int_T d\Omega \frac{\partial}{\partial r}\left(e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}}\right) r^3 dr. \tag{A.4}$$

Si reducimos la unidad de longitud con σ definimos $z \equiv r/\sigma$ y la temperatura como $\widetilde{T} = kT/\epsilon$ obtenemos,

$$\widetilde{B}(\widetilde{T}) = \frac{B(\widetilde{T})}{\frac{2}{3}\pi\widetilde{N}\sigma^3} = \frac{1}{8\pi}\int_T d\Omega \frac{\partial}{\partial z}\left(e^{-\frac{\varphi(z)}{\epsilon T}}\right) z^3 dz \tag{A.5}$$

Para integrar esta expresión debemos escribir el potencial original SM (A.1) reduciendo el momento dipolar como $\widetilde{\mu} = \mu/\sqrt{\epsilon\sigma^3}$. Simplificamos la notación definiendo $\Omega \equiv (\theta_1, \theta_2, \phi)$.

$$\varphi(z) = 4\epsilon\left[\frac{1}{z^{12}} - \frac{1}{z^6}\right] - \epsilon\frac{\widetilde{\mu}^2}{z^3} g(\Omega) \tag{A.6}$$

Substituyendo el potencial SM reducido (A.6) en la función exponencial que aparece en la integral (A.5) obtenemos,

$$\exp\left(-\frac{\varphi(z)}{\epsilon\widetilde{T}}\right) = -\exp\left(-\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^{12}}\right)\exp\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^6} + \frac{\widetilde{\mu}^2}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^3}g(\Omega)\right) \tag{A.7}$$

donde

$$\exp\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^6} + \frac{\widetilde{\mu}^2}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^3}g(\Omega)\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^6} + \frac{\widetilde{\mu}^2}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^3}g(\Omega)\right)^n \tag{A.8}$$

Desarrollando el binomio dentro de la suma lo podemos desarrollar como $(a+b)^n = \sum_{n=0}^{\infty}\binom{n}{k}a^{n-k}b^k$, obtenemos

$$\exp\left(+\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^6} + \frac{\widetilde{\mu}^2}{z^3}g(\Omega)\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{m=0}^{n}\binom{n}{m}\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^6}\right)^{n-m}\left(\frac{\widetilde{\mu}^2}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^3}g(\Omega)\right)^m \tag{A.9}$$

Entonces,

$$\begin{aligned}\exp\left(-\frac{\varphi(z)}{\epsilon\widetilde{T}}\right) &= -\exp\left(-\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^{12}}\right) \\ &\quad\times\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{m=0}^{n}\binom{n}{m}\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^6}\right)^{n-m}\left(\frac{\widetilde{\mu}^2}{\widetilde{T}}\frac{1}{z^3}g(\Omega)\right)^m\end{aligned} \tag{A.10}$$

Sustituyendo esto en (A.5) y realizando el cambio de variable, $t = 4/\widetilde{T}z$[12], después de desarrollar y simplificar, la integral de $\widetilde{B}(\widetilde{T})$ queda como

$$\begin{aligned}\widetilde{B}(\widetilde{T}) &= \frac{1}{8\pi}\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\right)^{\frac{1}{4}}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{n}\widetilde{\mu}^{2m}\frac{1}{n!}\binom{n}{m}4^{-m}\left(\frac{4}{\widetilde{T}}\right)^{\frac{2n+m}{4}} \\ &\quad\times\int_{T}d\Omega\frac{\partial}{\partial t}\left[e^{-t}t^{\frac{2n-m}{4}}g^{m}\left(\Omega\right)\right]t^{-\frac{1}{4}}dt \qquad (A.11)\end{aligned}$$

La integral en esta expresión, que denominaremos I, la integraremos primero en su parte radial, para lo cual, la desarrollamos y escribimos como

$$I = -\int_{\Omega}d\Omega g^{m}\left(\Omega\right)\int_{0}^{\infty}\left(\frac{2n-m}{4}t^{\frac{2n-m}{4}-1}-t^{\frac{2n-m+3}{4}-1}\right)e^{-t}dt \qquad (A.12)$$

La integral cambia de signo al invertir los límites de integración por haber sustituido la variable z por la variable t. Ω debajo de la primera integral indica que la integración se realiza sobre todo el dominio de integración para Ω, respectivamente. Los factores de la forma $t^{\alpha-1}e^{-t}$, se integran como[1] $\int_0^\infty t^{\alpha-1}e^{-t}dt = \Gamma(\alpha)$. Usando las propiedades de la función gamma y definiendo $G_m = (1/8\pi)\int d\Omega\, g^{2m}(\Omega)$ para toda m finita, la expresión (A.11) finalmente la escribimos como

$$\begin{aligned}\widetilde{B}(\widetilde{T}) &= \left(\frac{4}{\widetilde{T}}\right)^{\frac{1}{4}}\left\{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)-\frac{1}{4}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{k=0}^{k\leq\frac{n}{2}}\frac{2^{n-3k}\,G_m}{n!}\right. \\ &\quad\left.\times\binom{n}{2k}\Gamma\left(\frac{2n-2k-1}{4}\right)\frac{\widetilde{\mu}^{4k}}{\widetilde{T}^{\frac{n+k}{2}}}\right\} \qquad (A.13)\end{aligned}$$

[1] $\int_0^\infty t^{z-1}e^{-t}dt$ es la definición de la *función gamma*, $\Gamma(z)$, cuando la variable compleja z tiene una parte real positiva, $\mathbf{Re}\ z > 0$. Una propiedad de a función gamma importante es $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$. Además la función gamma esta relacionada con la función binomial como

$$\left(\begin{array}{c} n \\ m \end{array}\right) = \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(m+1)\Gamma(n-m+1)}$$

A.1. Las constantes G_m

Las constantes G_m se calculan como sigue,

$$\begin{aligned} G_k &= \frac{1}{8\pi}\int d\Omega\; g^{2k}(\Omega) \\ &\quad \frac{1}{8\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\left(2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi\right)^{2k} \\ &\quad \times \sin\theta_1\sin\theta_2\; d\theta_1 d\theta_1 d\phi \end{aligned} \tag{A.14}$$

La cantidad entre paréntesis la desarrollamos como un binomio;

$$\left(2\cos\theta_1\cos\theta_2-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi\right)^{2k} = \sum_{l=0}^{2k}\binom{2k}{l}a^{2k-l}b^l, \tag{A.15}$$

donde a y b son respectivamente el primero y segundo términos de este binomio. Desarrollando la Ec. (A.15) podemos rescribir la Ec. (A.14) como,

$$\begin{aligned} G_k &= \frac{1}{8\pi}\sum_{l=0}^{2k}\frac{(2k)!}{(2k-l)!l!}\left(-1\right)^l 2^{2k-l} \\ &\quad \times \int_0^{\pi}\left(\cos\theta_1\right)^{2k-l}\left(\sin\theta_1\right)^{l+1} d\theta_1 \int_0^{2\pi}\left(\cos\phi\right)^l d\phi \end{aligned} \tag{A.16}$$

Podemos evaluar la Ec. (A.16) para toda m finita. La evaluación de G_k correspondiente a las primeras $k = 0$, 1, 2 y 3 es 1, 2/3, 24/25 y 464/245, respectivamente. Nosotros usamos 100 términos para evaluar la Ec. (A.13) ($k = 50$); sin embargo, usando los 31 primeros términos podemos recuperar la precisión que usa Maitland *et. al.* [58].

Apéndice B

Cálculo de B(T) para GSM con $s_0 = 1$

Este cálculo es más elaborado que el anterior y no tenemos referencia de que se haya hecho previamente. Para calcular el segundo coeficiente virial, $B(T)$, de un fluido GSM con $s_0 = 1$, recordemos que, en unidades reducidas, $\varphi_{\mathrm{MSM}_1}(z, \Omega, \mu^*)$, lo escribimos sumando el potencial ANC de referencia, $\varphi_{\mathrm{ANC}}(z, s = 1)$ con profundidad ϵ_1 y mínimo en r_{m1}, i.e. en $z = r/r_{\mathrm{m1}}$, y un término dipolar, $\varphi_{\mathrm{dd}}(z, \Omega, \mu^*) = \epsilon_1 \mu^{*2} g(\Omega)/z^3$, siendo $\mu^* = \mu/\sqrt{\epsilon_1 r_{\mathrm{m1}}^3}$.

$$\varphi_{\mathrm{GSM}_1}(z, \Omega, \mu^*) = \epsilon_1 \left\{ \left(\frac{1-a}{z-a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1-a}{z-a} \right)^{6} \right\} - \epsilon_1 \frac{\mu^{*2}}{z^3} g(\Omega) \qquad \text{(B.1)}$$

En donde abreviamos con Ω la dependencia angular $(\theta_1, \theta_2, \phi)$. $g(\Omega) = g(\theta_1, \theta_2, \phi) = 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi$. Este cálculo lo hacemos de manera muy similar a como lo hicimos para el potencial de Stockmayer. Calculamos $B(T)$ usando la expresión (A.4) que usamos en el caso anterior.

$$B(T) = \frac{\widetilde{N}}{12} \int_T d\Omega \frac{\partial}{\partial r} \left(e^{-\frac{\varphi}{kT}} \right) r^3 dr \qquad \text{(B.2)}$$

En donde hemos usado $\int_T \equiv \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi}$ y $d\Omega \equiv \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi$ para simplificar la notación. Notemos que, debido a que en este modelo hay un nódulo duro en $r = a$, el límite inferior de la integral en r es $r = a$. Si reducimos la temperatura como $T^* = kT/\epsilon_1$ obtenemos,

$$B^*(T^*) = \frac{B(\widetilde{T})}{\frac{2}{3}\pi \widetilde{N} r_{\mathrm{m1}}^3} = \frac{1}{8\pi} \int_T d\Omega \frac{\partial}{\partial z} \left(e^{-\frac{\varphi_{\mathrm{GSM}_1}(z, \Omega, \mu^*)}{\epsilon_1 T^*}} \right) z^3 dz \qquad \text{(B.3)}$$

El límite inferior de la integral en z es $z = a$. Para integrar esta expresión definimos $c = 1 - a$ y $y = (z - a)/c$, de manera que $z = cy + a$. Usando estas variables podemos simplificar el cálculo definiendo un nuevo potencial, $w(y, \Omega, \mu^*) = \varphi_{\mathrm{GSM}_1}(z, \Omega, \mu^*)/\epsilon_1 = 1/y^{12} - 2/y^6 - \mu^{*2} g(\Omega)/z^3$. Nótese que μ^* es un parámetro y no una variable de integración. En estas nuevas variables (B.3) queda como

$$B^*(T^*) = \frac{1}{8\pi} \int_T d\Omega \frac{\partial}{\partial y} \left(e^{-\frac{w(y,\Omega,\mu^*)}{\epsilon_1 T^*}} \right) (cy + a)^3 \, dy. \tag{B.4}$$

Substituyendo el potencial MSM reducido (B.1) en la función exponencial que aparece en la integral (B.4) obtenemos,

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{w(y,\Omega,\mu^*)}{T^*}\right) &= \exp\left(-\frac{1}{T^*}\frac{1}{y^{12}}\right) \exp\left(\frac{2}{T^*}\frac{1}{y^6} + \frac{1}{T^*}\frac{\mu^{*2}}{z^3} g(\Omega)\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{T^*}\frac{1}{y^{12}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{m=0}^{n} \binom{n}{m} \\ &\quad \times \left(\frac{2}{T^*}\frac{1}{y^6}\right)^{n-m} \left(\frac{1}{T^*}\frac{\mu^{*2}}{z^3} g(\Omega)\right)^m \end{aligned} \tag{B.5}$$

Introduciendo la variable adicional $t = 1/T^* y^{12}$ podemos rescribir la expresión anterior como

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{w(y,\Omega,\mu^*)}{T^*}\right) &= e^{-t} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{n} \frac{1}{n!} \binom{n}{m} 2^{n-m} \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{n-m}{2}} t^{\frac{n-m}{2}} \\ &\quad \times \left(\frac{1}{T^*}\frac{\mu^{*2}}{z^3} g(\Omega)\right)^m \end{aligned} \tag{B.6}$$

Sustituyendo esto en (B.4), después de desarrollar y simplificar, la integral de $B^*(T^*)$ queda como

$$\begin{aligned} B^*(T^*) &= -\frac{1}{8\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{n} \frac{2^{n-m}}{n!} \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{n+m}{2}} \binom{n}{m} \mu^{*2m} \\ &\quad \times \int_T d\Omega g^m(\Omega) (cy + a)^3 \frac{\partial}{\partial t} \left\{ e^{-t} t^{\frac{n-m}{2}} \frac{1}{z^{3m}} \right\} dt. \end{aligned} \tag{B.7}$$

Para poder integrar debemos completar el cambio de variable en z. Recordando que , $1/z^3 = 1/(cy + a)^3 = 1/\left(c/(tT^*)^{1/12} + a\right)^3$, la expresión anterior

queda como

$$B^*\left(T^*\right) = -\frac{1}{8\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{n}\frac{2^{n-m}}{n!}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{n+m}{2}}\binom{n}{m}\mu^{*2m}\int_T d\Omega g^m\left(\Omega\right) \times\left(cy+a\right)^3\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{n-m}{2}}\frac{1}{\left(c/(tT^*)^{1/12}+a\right)^{3m}}\right\}dt. \quad \text{(B.8)}$$

Este cálculo es una generalización del SM por lo que esperamos que las funciones involucradas en el desarrollo sean similares. Para garantizar que la integral para $B^*\left(T^*\right)$ esté escrita en términos de funciones gamma, debemos tener en el integrando términos del tipo, $t^{\alpha-1}e^{-t}$. Haciendo el cambio de variable, $x=\frac{a}{c}\left(tT^*\right)^{1/12}$, podemos escribir el factor $1/\left(c/(tT^*)^{1/12}+a\right)^{3m}$ que aparece en integrando de la expresión anterior como

$$\frac{1}{\left(c/(tT^*)^{1/12}+a\right)^{3m}} = \frac{(tT^*)^{m/4}}{c^{3m}}\frac{1}{(1+x)^{3m}} = \frac{(tT^*)^{m/4}}{c^{3m}}\sum_{l=0}^{\infty}\left\{\begin{matrix}3m\\ l\end{matrix}\right\}\left(\frac{a}{c}\left(tT^*\right)^{1/12}\right)^l. \quad \text{(B.9)}$$

El significado de $\left\{\begin{matrix}3m\\ l\end{matrix}\right\}$ en (B.9) es como sigue. Notemos que

$$\frac{1}{(1+x)^{3m}} = (1+x)^{-3m} = \sum_{n=0}^{\infty}\binom{-3m}{l}x^l.$$

Debido a que $m\geqslant 0$, el coeficiente binomial $\binom{-3m}{l}$ no está definido cuando la primera entrada, $-3m$, es negativa. Hay que calcularlo específicamente. Para $\beta>0$ tenemos que

$$\binom{\beta}{1}=\beta; \quad \binom{\beta}{2}=\frac{\beta\left(\beta-1\right)}{2!}; \quad \binom{\beta}{3}=\frac{\beta\left(\beta-1\right)\left(\beta-2\right)}{3!}.$$

Entonces

$$\binom{\beta}{l}=\frac{\beta\left(\beta-1\right)\left(\beta-2\right)\cdots\left(\beta-(l-1)\right)}{l!},$$

de manera que

$$\binom{-\beta}{l} = \frac{-\beta\left(-\beta-1\right)\left(-\beta-2\right)\cdots\left(-\beta-(l-1)\right)}{l!} = \frac{(-1)^l}{l!}\beta\left(\beta+1\right)\left(\beta+2\right)\cdots\left(\beta+l-1\right) = (-1)^l\frac{(\beta+l-1)!}{l!\,(\beta-1)!}.$$

Entonces

$$\binom{-3m}{l} = (-1)^l \frac{(3m+l-1)!}{l!\,(3m-1)!}.$$

Y así

$$\begin{aligned}\frac{1}{(1+x)^{3m}} &= \sum_{l=0}^{\infty}\left\{(-1)^l \frac{(3m+l-1)!}{l!\,(3m-1)!}\right\}x^l \\ &= \sum_{l=0}^{\infty}\left\{\begin{matrix}3m\\ l\end{matrix}\right\}x^l.\end{aligned}$$

Es decir, estamos definiendo la operación

$$\left\{\begin{matrix}3m\\ l\end{matrix}\right\} = (-1)^l \frac{(3m+l-1)!}{l!\,(3m-1)!}. \tag{B.10}$$

Usando (B.9) la integral (B.8) queda como

$$\begin{aligned}B^*(T^*) &= -\frac{1}{8\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{n}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^{n-m}}{n!}\frac{a^l}{(1-a)^{3m+l}}\left(\frac{1}{T*}\right)^{\frac{6n+3m-l}{12}} \\ &\quad\times\binom{n}{m}\left\{\begin{matrix}3m\\ l\end{matrix}\right\}\mu^{*2m} \\ &\quad\times\int_T d\Omega g^m(\Omega)(cy+a)^3\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\}dt. \end{aligned}\tag{B.11}$$

La parte radial en la integral de esta expresión, que denominaremos I, la desarrollamos en varios términos

$$\begin{aligned}I &= \int_0^{\infty} dt\,(cy+a)^3\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} \\ &= \int_0^{\infty} dt\left(c^3y^3+3c^2ay^2+3ca^2y+a^3\right)\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} \\ &= c^3I_1+3c^2aI_2+3ca^2I_3+a^3I_4 \end{aligned}\tag{B.12}$$

Cada uno de los términos I_i en (B.12) está asociado con una integral que evaluamos separadamente como sigue.

$$I_1 = \int_0^{\infty} dty^3\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} = \int_0^{\infty} dt\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{4}}t^{-\frac{1}{4}}\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} \tag{B.13}$$

$$I_2 = \int_0^\infty dty^2 \frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} = \int_0^\infty dt\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{6}} t^{-\frac{1}{6}}\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} \quad \text{(B.14)}$$

$$I_3 = \int_0^\infty dty \frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} = \int_0^\infty dt\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{12}} t^{-\frac{1}{12}}\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} \quad \text{(B.15)}$$

$$I_4 = \int_0^\infty dt\frac{\partial}{\partial t}\left\{e^{-t}t^{\frac{6n+3m-l}{12}}\right\} \quad \text{(B.16)}$$

Desarrollamos cada integral para escribirlas en términos de funciones de la forma $t^{\alpha-1}e^{-t}$ que sabemos que se integran como $\int_0^\infty t^{\alpha-1}e^{-t}dt = \Gamma(\alpha)$. Después de simplificar obtenemos

$$I_1 = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{4}}\Gamma\left(\frac{6n-3m+l-3}{12}\right) \quad \text{(B.17)}$$

$$I_2 = \frac{1}{6}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{6}}\Gamma\left(\frac{6n-3m+l-2}{12}\right) \quad \text{(B.18)}$$

$$I_3 = \frac{1}{12}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{12}}\Gamma\left(\frac{6n-3m+l-1}{12}\right) \quad \text{(B.19)}$$

$$I_4 = 0 \quad \text{(B.20)}$$

Sustituimos los resultados de las integrales I_i en (B.12), que es la parte radial en la integral de $B^*(T^*)$, de manera que (B.11) queda como

$$\begin{aligned} B^*(T^*) &= -\frac{1}{8\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{n}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^{n-m}}{n!}\frac{a^l}{(1-a)^{3m+l}}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{6n+3m-l}{12}} \\ &\times\binom{n}{m}\left\{\begin{matrix}3m\\ l\end{matrix}\right\}\mu^{*2m}\int_\Omega d\Omega g^m(\Omega) \\ &\times\left\{(1-a)^3\frac{1}{4}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{4}}\Gamma\left(\frac{6n-3m+l-3}{12}\right)\right. \\ &+3(1-a)^2 a\frac{1}{6}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{6}}\Gamma\left(\frac{6n-3m+l-2}{12}\right) \\ &\left.+3(1-a)a^2\frac{1}{12}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{12}}\Gamma\left(\frac{6n-3m+l-1}{12}\right)\right\}. \quad \text{(B.21)} \end{aligned}$$

Este resultado se puede simplificar recordando que los términos con m impares son cero. Hacemos $m = 2k$, de manera que cuando $m = n$, $2k = n$ y

entonces $k = n/2$. Similarmente cuando $m = 0$, $k = 0$. Considerando este cambio de variable y recordando que $G_k = (1/8\pi) \int d\Omega \, g^{2k}(\Omega)$ se pueden calcular analíticamente para toda k finita, podemos finalmente escribir (B.21) como

$$\begin{aligned} B^*(T^*) &= -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{k \leq \frac{n}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{n-2k}}{n!} \frac{a^l}{(1-a)^{6k+l}} \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{6n+6k-l}{12}} \\ &\quad \times \binom{n}{2k} \left\{ {6k \atop l} \right\} \mu^{*4k} G_k \\ &\quad \times \left\{ (1-a)^3 \frac{1}{4} \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{4}} \Gamma\left(\frac{6n-6k+l-3}{12}\right) \right. \\ &\quad + (1-a)^2 a \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{6}} \Gamma\left(\frac{6n-6k+l-2}{12}\right) \\ &\quad \left. + (1-a) a^2 \frac{1}{4} \left(\frac{1}{T^*}\right)^{\frac{1}{12}} \Gamma\left(\frac{6n-6k+l-1}{12}\right) \right\}. \quad \text{(B.22)} \end{aligned}$$

Nótese que este resultado se reduce al de SM cuando $a = 0$.

Apéndice C

Funciones f_x

C.1. Profundidad y posición del mínimo

Aquí damos los detalles del cálculo de las funciones f_x. En primer lugar nos referimos al cálculo de los coeficientes que definen las funciones f_ϵ y f_r. Como mencionamos en la sección donde calculamos estas funciones, el procedimiento es como sigue: definimos un modelo con una pareja de valores (μ_0^*, s_0) y para cada temperatura dentro del intervalo $0.3 \leq T_0^* < 10.0$ localizamos su mínimo por diferenciación y registramos los valores de ϵ y $r_{\rm m}$. La variación de ϵ y $r_{\rm m}$ con la temperatura para cada modelo, la podemos representar como,

$$f_\epsilon = 1 + B_1/T_0^* + B_2/T_0^{*2} \quad \text{(C.1)}$$

$$f_r = 1 + B_3/T_0^* + B_4/T_0^{*2} \quad \text{(C.2)}$$

En la Fig. (C.1) se muestra el caso con s_0 =1 y μ_0^* =0.5 para f_r. En el Cuadro C.1 se muestran los coeficientes B_i que obtuvimos para los distintos modelos que usamos.

Para cada s_0 ajustamos la variación con μ_0^* de los coeficientes B_i que resulta ser como $B_{1,3} = b_{1,3}\mu_0^{*4}$ y $B_{2,4} = b_{2,4}\mu_0^{*8}$ y en el Cuadro C.2 mostramos los coeficientes $b_{i,j}$ que corresponden a cada valor de s_0.

El lector puede comprobar que los coeficientes b_i que aparecen en el Cuadro C.2 admiten un ajuste lineal con s_0. De manera que las funciones f_ϵ y f_r –Ecs. (4.32) y(4.33)– quedan definidas por los coeficientes c_{ij} que resultan de esas relaciones lineales (ver Cuadro C.3).

C.2. Suavidad: aproximación 2-s

Para calcular las funciones $f_{s_{\rm A}}$ y $f_{s_{\rm R}}$ recordamos que cada modelo $\psi(z_{\rm ef})$ definido por una pareja (s_0, μ_0^*) es *conformal* a $\varphi_{\rm ANC}(z_{\rm ef}, s_{\rm A}, s_{\rm R})$, por tan-

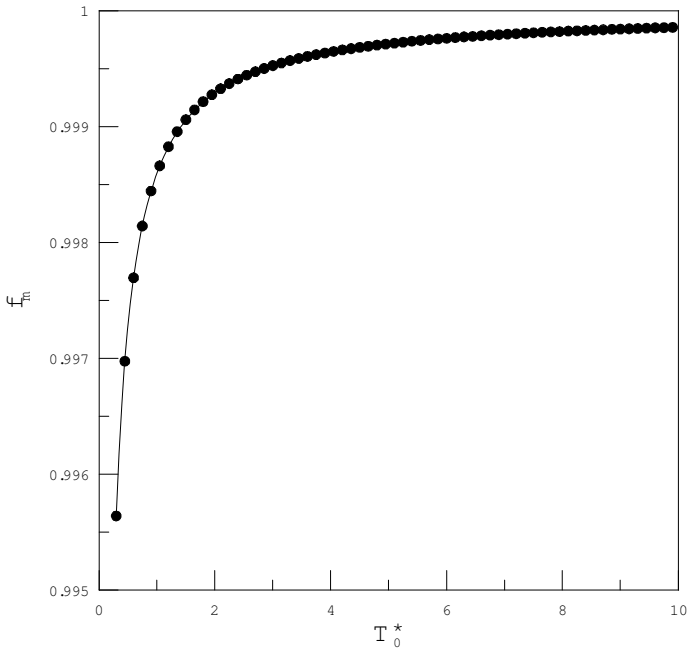


Figura C.1: Variación del diámetro efectivo, $f_{\rm r}$, con la temperatura. Esta cantidad la obtenemos por diferenciación del potencial GSM esfericalizado a lo largo de un intervalo de 194 valores de temperatura. La línea continua es el ajuste $f_{\rm r} = 1 + B_3/T_0^* + B_4/T_0^{*2}$.

s_0	μ_0^*	B_1	B_2	B_3	B_4
0.5	0.25	0.00130304	-0.00000092	-0.00002221	0.00000004
	0.5	0.02105990	-0.00022144	-0.00036163	0.00000992
	0.75	0.10973600	-0.00456762	-0.00186656	0.00017062
	0.9	0.23178200	-0.01566220	-0.00377248	0.00049651
	1.0	0.35607800	-0.03030970	-0.00551482	0.00085130
0.7	0.25	0.00130304	-0.00000083	-0.00004354	0.00000009
	0.5	0.02106400	-0.00020361	-0.00070878	0.00001995
	0.75	0.11006400	-0.00432076	-0.00365351	0.00034308
	0.9	0.23358800	-0.01513230	-0.00735742	0.00099361
	1.0	0.36049800	-0.02969080	-0.01071120	0.00169438
0.8	0.25	0.00130304	-0.00000078	-0.00005687	0.00000011
	0.5	0.02106660	-0.00019238	-0.00092585	0.00002609
	0.75	0.11026900	-0.00416281	-0.00477578	0.00045117
	0.9	0.23473200	-0.01478940	-0.00961823	0.00130858
	1.0	0.36331900	-0.02928690	-0.01399630	0.00223124
0.9	0.25	0.00130305	-0.00000073	-0.00007197	0.00000014
	0.5	0.02106940	-0.00017942	-0.00117200	0.00003282
	0.75	0.11050000	-0.00397900	-0.00605531	0.00057280
	0.9	0.23604200	-0.01438390	-0.01221200	0.00166828
	1.0	0.36658300	-0.02880190	-0.01778220	0.00284930
1.0	0.25	0.00130305	-0.00000066	-0.00008885	0.00000017
	0.5	0.02107240	-0.00016511	-0.00144729	0.00003997
	0.75	0.11075700	-0.00376635	-0.00749693	0.00070673
	0.9	0.23752600	-0.01390410	-0.01516070	0.00207277
	1.0	0.37032500	-0.02821490	-0.02211550	0.00355266

Cuadro C.1: Coeficientes B_i

s_0	b_1	b_2	b_3	b_4
0.5	0.35464	-0.03138	-0.00561	0.00091
0.7	0.35836	-0.03065	-0.01091	0.00180
0.8	0.36073	-0.03018	-0.01426	0.00238
0.9	0.36346	-0.02961	-0.01811	0.00303
1.0	0.36659	-0.02893	-0.02250	0.00378

Cuadro C.2: Coeficientes b_i

$j\backslash i$	1	2	3	4
0	0.011898	-0.002073	0.3422	-0.03393
1	-0.03355	0.005708	0.02373	0.004851

Cuadro C.3: Coeficientes c_{ij}

to –respectivamente para la rama atractiva y la repulsiva– se cumplen las relaciones lineales (3.23) y (3.24), en donde $s_{\rm R}$ y $s_{\rm A}$ son funciones de T_0^* definidas en intervalo $0.3 \leq T_0^* < 10.0$. Para extraer $s_{\rm A}(T_0^*)$ y $s_{\rm R}(T_0^*)$ integramos numéricamente las Ecs. (4.36) y (4.39) a lo largo del intervalo $0 < z < 100$ y usando un paso de temperatura de 0.05; es decir, realizamos 194 integrales por cada rama y para cada modelo. La variación de $s_{\rm A}$ y $s_{\rm R}$ con la temperatura para cada modelo, la podemos representar como,

$$s_{\rm A} = s_0 + a_1/T_0^* + a_2/T_0^{*2} \tag{C.3}$$
$$s_{\rm R} = s_0 + a_3/T_0^* + a_4/T_0^{*2} + a_5/T_0^{*3} + a_6/T_0^{*4} \tag{C.4}$$

En la Fig. C.2 se muestra el caso con $s_0 = 1$ y $\mu_0^* = 0.5$ para $s_{\rm A}$. En los Cuadros C.4 y C.5 se muestran los coeficientes a_i que obtuvimos para los distintos modelos que usamos.

Para obtener $f_{s{\rm A}}$ y $f_{s{\rm R}}$ ajustamos los coeficientes a_i de acuerdo a las formas funcionales que se propusieron en las Ecs. (4.38) y (4.40), en donde los polinomios p_i y q_i están dados por las siguientes funciones,

$$p_1(s_0) = \left(0.2734 - 0.4677 s_0 + 0.2087 s_0^2\right) \Big/ s_0 \tag{C.5}$$
$$p_2(s_0) = -\left(0.06087 - 0.1582 s_0 + 0.1042 s_0^2\right) \Big/ s_0 \tag{C.6}$$
$$q_1(s_0) = \left(0.05736 - 0.14846 s_0 + 0.13886 s_0^2\right) \Big/ s_0 \tag{C.7}$$
$$q_2(s_0) = -\left(0.08549 - 0.2253 s_0 + 0.2198 s_0^2\right) \Big/ s_0 \tag{C.8}$$
$$q_3(s_0) = \left(0.05724 - 0.1546 s_0 + 0.1407 s_0^2\right) \Big/ s_0 \tag{C.9}$$
$$q_4(s_0) = -\left(0.01218 - 0.03365 s_0 + 0.02856 s_0^2\right) \Big/ s_0 \tag{C.10}$$

C.3. Suavidad: aproximación 1-s analítica

En esta sección damos los detalles de la aproximación 1-s analítica. Resumiendo el procedimiento: usamos la aproximación de 2-s para calcular $B(T)$, para cada modelo GSM definido con (s_0, μ_0^*), dentro del intervalo $0.5 \leq s_0 < 1.1315$ y $0.0 \leq \mu_0^* < 1.2$, calculamos T_{0B}^*. Representando este valor en el espacio efectivo como $T_{0B{\rm ef}}^* = T_{0B}^*/f_\epsilon$, podemos calcular la suavidad efectiva correspondiente (véase la Ref. [76]). Encontramos que $s_{\rm ef}(s_0, \mu_0^*, T_0^*)$ es una función que se puede aproximar bastante bien como una relación lineal con μ_0^{*4}/T_0^*, tal que la podemos escribir como

$$s_{\rm ef} = s_0 f_s(s_0, \mu_0^*, T_0^*) = s_0(1 + A(s_0)\, \mu_0^{*4}/T_0^*) \tag{C.11}$$

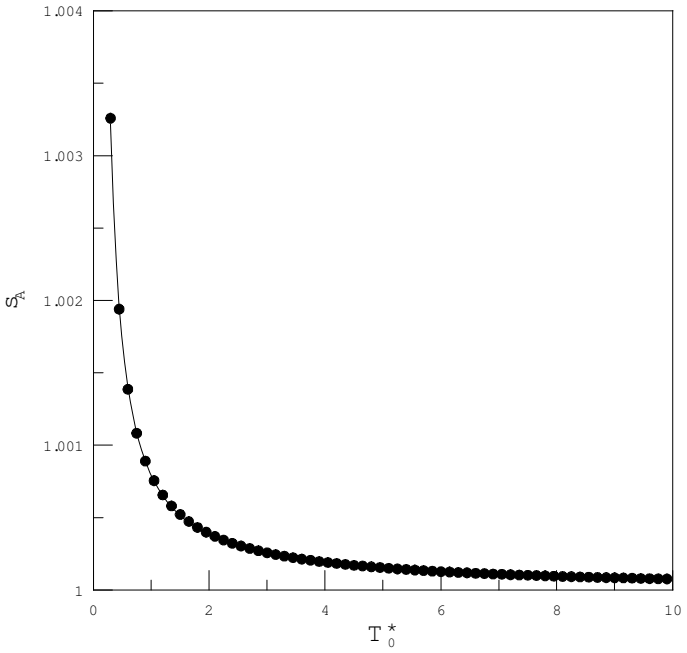


Figura C.2: Variación de la suavidad atractiva, $s_{\rm A}$, con la temperatura. Para calcular cada punto evaluamos dos integrales numéricas. Por cada uno de los 194 puntos que se muestran, evaluamos dos veces la Ec. (4.36). La línea continua es el ajuste $s_{\rm A} = s_0 + a_1/T_0^* + a_2/T_0^{*2}$.

s_0	μ_0^*	a_1	a_2	a_3
0.5	0.25	4.0800×10^{-4}	-3.5385×10^{-7}	8.4638×10^{-5}
	0.5	6.4940×10^{-3}	-8.2806×10^{-5}	1.3563×10^{-3}
	0.75	0.0318	-1.5073×10^{-3}	6.7328×10^{-3}
	0.9	0.0622	-4.4652×10^{-3}	0.0122
	1.0	0.0894	-7.6263×10^{-3}	0.0168
0.7	0.25	2.0607×10^{-4}	3.5763×10^{-8}	1.2045×10^{-4}
	0.5	3.2543×10^{-3}	7.2992×10^{-7}	1.9305×10^{-3}
	0.75	0.0159	4.3905×10^{-5}	9.5902×10^{-3}
	0.9	0.0320	-2.8990×10^{-4}	0.01707
	1.0	0.0482	-1.3902×10^{-3}	0.01969
0.8	0.25	1.3340×10^{-4}	1.6927×10^{-7}	1.4826×10^{-4}
	0.5	2.0869×10^{-3}	3.8581×10^{-5}	2.3763×10^{-3}
	0.75	0.0101	5.9608×10^{-4}	0.0118
	0.9	0.0210	1.1543×10^{-3}	0.0212
	1.0	0.0332	5.829×10^{-4}	0.0244
0.9	0.25	8.0278×10^{-5}	2.6535×10^{-7}	1.8567×10^{-4}
	0.5	1.2320×10^{-3}	6.1484×10^{-5}	2.9757×10^{-3}
	0.75	5.8142×10^{-3}	1.0063×10^{-3}	0.0149
	0.9	0.0129	2.1640×10^{-3}	0.0269
	1.0	0.0224	1.7384×10^{-3}	0.0313
1.0	0.25	4.7891×10^{-5}	3.2693×10^{-7}	2.2870×10^{-4}
	0.5	7.0855×10^{-4}	7.6500×10^{-5}	3.6654×10^{-3}
	0.75	3.1700×10^{-3}	1.2775×10^{-3}	0.0184
	0.9	7.9769×10^{-3}	2.7253×10^{-3}	0.0335
	1.0	0.0160	2.0110×10^{-3}	0.0461

Cuadro C.4: Coeficientes a_1, a_2, y a_3

s_0	μ_0^*	a_4	a_5	a_6
0.5	0.25	-6.5364×10^{-7}	2.4427×10^{-7}	-1.0913×10^{-9}
	0.5	-1.7244×10^{-4}	7.1391×10^{-5}	-3.6764×10^{-6}
	0.75	-4.0038×10^{-3}	1.9211×10^{-3}	-2.2434×10^{-4}
	0.9	-0.0131	6.4622×10^{-3}	-8.9663×10^{-4}
	1.0	-0.0282	0.0146	-2.3777×10^{-3}
0.7	0.25	-1.0266×10^{-6}	3.6426×10^{-7}	-1.5956×10^{-9}
	0.5	-2.7102×10^{-4}	1.0762×10^{-4}	-5.4891×10^{-6}
	0.75	-6.3631×10^{-3}	3.0110×10^{-3}	-3.5129×10^{-4}
	0.9	-0.0208	0.0103	-1.4356×10^{-3}
	1.0	-0.0366	0.0182	-2.7492×10^{-3}
0.8	0.25	-1.2625×10^{-6}	4.2745×10^{-7}	-1.8129×10^{-9}
	0.5	-3.3328×10^{-4}	1.2715×10^{-4}	-6.3705×10^{-6}
	0.75	-7.9160×10^{-3}	3.6703×10^{-3}	-4.2603×10^{-4}
	0.9	-0.0261	0.0128	-1.7792×10^{-3}
	1.0	-0.0457	0.0227	-3.4258×10^{-3}
0.9	0.25	-1.5352×10^{-6}	4.9242×10^{-7}	-1.9776×10^{-9}
	0.5	-4.0528×10^{-3}	1.4755×10^{-4}	-7.1842×10^{-6}
	0.75	-9.7704×10^{-3}	4.4231×10^{-3}	-5.1004×10^{-4}
	0.9	-0.0325	0.0158	-2.1871×10^{-3}
	1.0	-0.0569	0.0282	-4.2530×10^{-3}
1.0	0.25	-1.8377×10^{-6}	5.6949×10^{-7}	-2.1733×10^{-9}
	0.5	-4.8567×10^{-4}	1.7177×10^{-4}	-8.1654×10^{-6}
	0.75	-0.0119	5.3139×10^{-3}	-6.1199×10^{-4}
	0.9	-0.0397	0.0192	-2.6774×10^{-3}
	1.0	-0.0841	0.0444	-7.3193×10^{-3}

Cuadro C.5: Coeficientes a_4, a_5, y a_6

s_0	A
1.1315	0.018525
1.0	0.016152
0.8	0.029384
0.7	0.047031
0.6	0.075901
0.5	0.121883

Cuadro C.6: Coeficientes A

donde los coeficientes A relativos a los distintos valores de s_0, los condensamos en el Cuadro C.6. Estos coeficientes A los ajustamos a una función cuadrática; de manera que,

$$A(s_0) = 0.44784 - 0.88078 s_0 + 0.44504 s_0^2. \tag{C.12}$$

C.4. Suavidad: aproximación 1-s numérica

Aquí damos los detalles de la aproximación 1-s numérica. Asumimos que la dependencia de s con la temperatura es similar a la de $s_{\rm A}$ ó $s_{\rm R}$, *i.e.*,

$$s_{\rm ef}(s_0, \mu_0^*, T_0^*) = s_0(1 + J/T_0^* + K/T_0^{*2}) \tag{C.13}$$

Ajustamos los coeficientes (J, K) por inversión de datos de $B(T)$ al modelo ANC de una suavidad con parámetros efectivos ϵ y $r_{\rm m}$. Los datos que usamos en la inversión los calculamos integrando numéricamente distintos modelos del potencial GSM con (s_0, μ_0^*) dentro del intervalo $0.5 \leq s_0 < 1.1315$ y $0.0 \leq \mu_0^* < 1.0$.[1] En el Cuadro C.7 mostramos los coeficientes (J, K) que calculamos para los distintos modelos considerados. Los coeficientes J y K siguen una tendencia con μ_0^* que, respectivamente, es de la forma, $J = j(s_0)\mu_0^{*4}$ y $K = k(s_0)\mu_0^{*6} + l(s_0)\mu_0^{*8}$. En la Tabla C.8 están condensados los coeficientes j, k y l para cada s_0. Finalmente, parametrizamos los coeficientes j, k y l como polinomios cuadráticos en s_0 que definen la aproximación (4.46),

[1] Para mantener pequeño el error ($\sigma^2 \lesssim 0{,}001$) en la regresión cuando $s_0 \geqslant 1$ y $\mu_0^* \geqslant 0{,}9$, la temperatura mínima a partir de la cual empezamos a invertir los datos de $B(T)$ la escogemos según el criterio: $T_{0\,\rm mín}^* \geqslant T_{0\rm B}^*/10$. Siendo $T_{0\rm B}^*$ la temperatura de Boyle. Siguiendo este criterio la $T_{0\,\rm mín}^*$ a la que calculamos J y K es 0,3 en la mayoría de los casos; salvo en $s_0 = 1$, $\mu_0^* = 0{,}9, 1{,}0$, en donde usamos $T_{0\,\rm mín}^* = 0{,}4$ y en $s_0 = 1{,}1315$, $\mu_0^* = 0{,}9, 1{,}0$, en donde usamos $T_{0\,\rm mín}^* = 0{,}45$.

s_0	μ_0^*	J	K
0.5	0.25	0.00081	0.00014
	0.5	0.01391	0.00176
	0.75	0.08659	0.00284
	0.9	0.21368	-0.00497
	1.0	0.38625	-0.02608
0.7	0.25	0.00047	0.00016
	0.5	0.00847	0.00228
	0.75	0.05997	0.00613
	0.9	0.16508	0.00047
	1.0	0.33508	-0.02640
0.8	0.25	0.00038	0.00017
	0.5	0.00705	0.00237
	0.75	0.05283	0.00699
	0.9	0.15288	0.00171
	1.0	0.32834	-0.02897
1.0	0.25	-0.00041	0.00039
	0.5	0.00495	0.00260
	0.75	0.04457	0.00819
	0.9	0.03718	0.04688
	1.0	0.07825	0.06699
1.1315	0.25	-0.00220	0.00096
	0.5	0.00304	0.00307
	0.75	0.01814	0.01874
	0.9	0.01147	0.06036
	1.0	0.03518	0.08986

Cuadro C.7: Coeficientes J, K

s_0	j	k	l
0.5	0.36149	0.06610	-0.09230
0.7	0.30166	0.11622	-0.14261
0.8	0.29052	0.13571	-0.16456
1.0	0.07626	0.11439	-0.04568
1.1315	0.03168	0.17869	-0.08786

Cuadro C.8: Coeficientes j, k, l

$$j(s_0) = 0.31411 + 0.40327s_0 - 0.59423s_0^2, \quad \text{(C.14)}$$

$$k(s_0) = -0.03549 + 0.25021s_0 - 0.06699s_0^2, \quad \text{(C.15)}$$

$$l(s_0) = 0.16070 - 0.78800s_0 + 0.52430s_0^2. \quad \text{(C.16)}$$

Apéndice D

Funciones g_x

Aquí se encuentran explícitamente los coeficientes que definen las funciones g_x. Estos coeficientes son funciones polinomiales que toman en cuenta los efectos de la elongación sobre los parámetros moleculares. Para obtener estas funciones invertimos el segundo coeficiente virial de las moléculas diatómicas 2-CLJ sin momento dipolar y con varias elongaciones, al modelo ANC 2-s con parámetros efectivos. El lector puede consultar los resultados de la inversión en el Cuadro D.1. En este cálculo consideramos que ambas suavidades se corrigen con el mismo factor, i.e., $g_{S_{\rm A}} = g_{S_{\rm R}} = g_s$. Realizamos la inversión dentro de los intervalos de temperatura y elongación, $0.35 \lesssim T^* \lesssim 10$ y $0.2 \leq \widetilde{L} \leq 1.0$, respectivamente. En todos los casos cuando $\widetilde{L} = 0$, inducimos los valores de g_r, g_ϵ y $s_0 g_s$ a que tomen respectivamente los valores 1, 1 y 1.1315. Ajustamos funciones sencillas de $\widetilde{L}$ a los datos del Cuadro D.1 y obtenemos las funciones $g_r(\widetilde{L})$, $g_\epsilon(\widetilde{L})$ y $g_s(\widetilde{L})$ que definen las Ecs. (5.9), (5.10) y (5.11).

$$\begin{aligned} g_\epsilon(\widetilde{L}) &= 1 - 0.363708\widetilde{L} - 2.880128\widetilde{L}^2 + 7.444486\widetilde{L}^3 \\ &\quad -7.206996\widetilde{L}^4 + 2.506727\widetilde{L}^5, \qquad \text{(D.1)} \\ g_r(\widetilde{L}) &= 1 + 0.213242\widetilde{L} + 0.205587\widetilde{L}^2 - 0.129050\widetilde{L}^3, \qquad \text{(D.2)} \\ g_s(\widetilde{L}) &= (1.1315 + 0.159028\widetilde{L} - 2.628141\widetilde{L}^2 + 4.525942\widetilde{L}^3 \\ &\quad -3.351117\widetilde{L}^4 + 0.947182\widetilde{L}^5)/1.1315. \qquad \text{(D.3)} \end{aligned}$$

μ^*	$\widetilde{L}$	g_r	g_ϵ	$s_0 g_s$
0.0	0.0	1.0	1.0	1.1315
	0.1	1.0216	0.9437	1.1257
	0.2	1.0483	0.8597	1.0890
	0.3	1.0796	0.7786	1.0398
	0.4	1.1113	0.7120	0.9884
	0.5	1.1430	0.6580	0.9403
	0.6	1.1734	0.6150	0.8970
	0.7	1.2057	0.5762	0.8623
	0.8	1.2354	0.5458	0.8317
	0.9	1.2637	0.5206	0.8059
	1.0	1.2905	0.4997	0.7844

Cuadro D.1: Resultados de la inversión para los parámetros g_x

Apéndice E

Funciones h_x

Aquí se encuentran explícitamente los coeficientes que definen las funciones h_x. Estos coeficientes son funciones polinomiales que calculamos por inversión de datos $B^*(T^*)$ de los modelos 2-CLJ definidos para distintos valores de la inclinación del momento dipolar, α, respecto al eje de simetría molecular en el intervalo, $0 \leq \alpha \leq \pi/2$. El método de inversión viene descrito en la sección: "Diatómicas con momento dipolar inclinado". Realizamos la inversión en los intervalos, $0.2 \leq \widetilde{L} \leq 1.0$, y $0.420 \leq \mu^*_{\rm at} \leq 0.841$.

La forma de la dependencia funcional de h_x con $\widetilde{L}$ la conjeturamos de manera similar que aquella de los parámetros f_x. Es decir, gráficamente notamos que el mejor ajuste de h_ϵ y h_s es cuadrático y el de h_s resulta ser cúbico.

E.1. Correlación h_ϵ

La función h_ϵ la consideramos de la forma, $h_\epsilon = 1 + d_{11}\widetilde{L} + d_{12}\widetilde{L}^3$. Para valores fijos de μ^*_0 y α ajustamos los coeficientes d_{11} y d_{12} (ver Cuadro E.1). Para cualquier valor de $\mu^*_{\rm at}$, el lector puede comprobar que la dependencia en α de los coeficientes es senoidal –de la forma $d_{11} = d^0_{11}(\mu^*_{\rm at}) \sin 3\alpha$ y $d_{12} = d^0_{12}(\mu^*_{\rm at}) \sin \alpha$. Para cada valor fijo de $\mu^*_{\rm at}$ ajustamos las amplitudes d^0_{1i} a funciones de orden 4 en su dependencia con $\mu^*_{\rm at}$ (ver Cuadro E.2) para finalmente obtener:

$$d_{11}(\mu^*_{\rm at}, \alpha) = -0.54889 \mu^{*4}_{\rm at} \sin(3\alpha), \quad \text{(E.1)}$$

$$d_{12}(\mu^*_{\rm at}, \alpha) = 1.58245 \mu^{*4}_{\rm at} \sin(\alpha). \quad \text{(E.2)}$$

$\mu^*_{\rm at}$	α	d_{11}	d_{12}
0.420	0^o	0	0
	30^o	-0.0384	0.0480
	60^o	-0.0137	0.0676
	90^o	0.01047	0.0596
0.595	0^o	0	0
	30^o	-0.1234	0.1666
	60^o	-0.0240	0.2223
	90^o	0.0408	0.2423
0.728	0^o	0	0
	30^o	-0.2008	0.3015
	60^o	0.0068	0.4101
	90^o	0.1271	0.4991
0.841	0^o	0	0
	30^o	-0.2465	0.4323
	60^o	0.1165	0.5533
	90^o	0.2843	0.7897

Cuadro E.1: Coeficientes d_{11} y d_{12}

$\mu^*_{\rm at}$	d^0_{11}	d^0_{12}
0.000	0	0
0.420	-0.0244	0.0710
0.595	-0.0821	0.2590
0.728	-0.1639	0.5025
0.841	-0.2653	0.7425

Cuadro E.2: Coeficientes d^0_{1i}

$\mu^*_{\rm at}$	α	d_{21}	d_{22}	d_{23}
0.420	0^o	0	0	0
	30^o	0.0043	-0.0022	-0.0041
	60^o	-0.0022	-0.0033	-0.0040
	90^o	-0.0045	-0.0042	-0.0037
0.595	0^o	0	0	0
	30^o	0.0277	-0.0530	0.0174
	60^o	-0.0127	-0.0095	-0.0077
	90^o	-0.0454	0.0407	-0.0360
0.728	0^o	0	0	0
	30^o	0.03445	-0.0675	0.0147
	60^o	-0.0559	0.0505	-0.0542
	90^o	-0.1102	0.1173	-0.0896
0.841	0^o	0	0	0
	30^o	0.0206	-0.0391	-0.0149
	60^o	-0.1235	0.1711	-0.1527
	90^o	-0.2252	0.3522	-0.2951

Cuadro E.3: Coeficientes d_{21}, d_{22} y d_{23}

E.2. Correlación h_r

La función h_r la consideramos de la forma, $h_\epsilon = 1+d_{21}\widetilde{L}+d_{22}\widetilde{L}^2+d_{23}\widetilde{L}^3$. Para valores fijos de $\mu^*_{\rm at}$ y α ajustamos los coeficientes d_{21}, d_{22} y d_{23} (ver Cuadro E.3). Para cualquier valor de $\mu^*_{\rm at}$, el lector puede comprobar que la dependencia en α de estos coeficientes es cosenoidal –de la forma $d_{2i} = d^0_{2i}(\mu^*_{\rm at})(\cos\alpha - 1)$. Para cada valor fijo de $\mu^*_{\rm at}$ ajustamos las amplitudes d^0_{2i}a funciones de orden 4 en su dependencia con $\mu^*_{\rm at}$ (ver Cuadro E.2); para finalmente obtener,

$$d_{21}(\mu^*_{\rm at},\alpha) = 0.42369\mu^{*4}_{\rm at}\left[\cos(\alpha)-1\right], \quad \text{(E.3)}$$

$$d_{22}(\mu^*_{\rm at},\alpha) = -0.58675\mu^{*4}_{\rm at}\left[\cos(\alpha)-1\right], \quad \text{(E.4)}$$

$$d_{23}(\mu^*_{\rm at},\alpha) = 0.51064\mu^{*4}_{\rm at}\left[\cos(\alpha)-1\right]. \quad \text{(E.5)}$$

E.3. Correlación h_s

La función h_s la consideramos de la forma, $h_s(\widetilde{L}) = 1+d_{31}\widetilde{L}+d_{32}\widetilde{L}^2$. Para valores fijos de $\mu^*_{\rm at}$ y α ajustamos los coeficientes d_{31} y d_{32} (ver Cuadro E.5). Para cualquier valor de $\mu^*_{\rm at}$, el lector puede comprobar que la dependencia

$\mu^*_{\rm at}$	d^0_{21}	d^0_{22}	d^0_{23}
0.000	0	0	0
0.420	0.0039	0.0047	0.0048
0.595	0.0379	-0.0227	0.0296
0.728	0.1053	-0.1052	0.0905
0.841	0.2241	-0.3411	0.2945

Cuadro E.4: Coeficientes d^0_{2i}

$\mu^*_{\rm at}$	α	d_{31}	d_{32}
0.420	0^o	0	0
	30^o	0.0263	-0.0343
	60^o	0.0121	-0.0516
	90^o	-0.0023	-0.0485
0.595	0^o	0	0
	30^o	0.0812	-0.1136
	60^o	0.0191	-0.1522
	90^o	-0.0225	-0.1598
0.728	0^o	0	0
	30^o	0.1294	-0.2016
	60^o	-0.0094	-0.2434
	90^o	-0.0914	-0.2582
0.841	0^o	0	0
	30^o	0.1500	-0.2764
	60^o	-0.0400	-0.3659
	90^o	-0.1350	-0.4347

Cuadro E.5: Coeficientes d_{31} y d_{32}

en α de los coeficientes es senoidal –de la forma $d_{31} = d^0_{11}(\mu^*_{\rm at})\sin 3\alpha$ y $d_{32} = d^0_{12}(\mu^*_{\rm at})\sin\alpha$. Para cada valor fijo de $\mu^*_{\rm at}$ ajustamos las amplitudes d^0_{3i} a funciones de orden 4 en su dependencia con $\mu^*_{\rm at}$ (ver Cuadro E.6) para finalmente obtener:

$$d_{31}(\mu^*_{\rm at},\alpha) = 0.31578\mu^{*4}_{\rm at}\sin(3\alpha), \quad \text{(E.6)}$$

$$d_{32}(\mu^*_{\rm at},\alpha) = -0.94301\mu^{*4}_{\rm at}\sin(\alpha). \quad \text{(E.7)}$$

$\mu^*_{\rm at}$	d^0_{31}	d^0_{32}
0.000	0	0
0.420	0.0143	-0.0552
0.595	0.0519	-0.1741
0.728	0.1104	-0.2849
0.841	0.1425	-0.4449

Cuadro E.6: Coeficientes d^0_{3i}

Bibliografía

[1] C. Vega, C. McBride, C. Menduiña, 'The second virial coefficient of the dipolar two center Lennard-Jones model', *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2002, **4**, 3000.

[2] M. S. Wertheim, 'Equilibrium statistical mechanics of polar fluids', *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, **30**, 471.

[3] J. M. Deutch, 'Statistical mechanics of simple polar fluids', *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1973, **24**, 310.

[4] P. J. Rossky, 'The structure of polar molecular liquids',*Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1985, **36**, 321.

[5] P. I. C. Teixeira, J.M. Tavares, and M. M. Telo da Gama, 'The effect of dipolar forces on the structure and thermodynamics of classical fluids', J. *Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**, R411.

[6] M. E. van Leeuven and B. Smit, 'What makes a polar liquid a liquid?',*Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**, 3991.

[7] T. Tlusty and S. A. Safran, 'Defect-induced phase separation in dipolar fluids', *Science*, 2000, **290**, 1328.

[8] S. Kielich, 'The second virial coefficient for polar gas mixtures', *Acta Physica Polonica*, 1961, **20**, 433.

[9] S. Kielich, 'Second virial coefficient for unlike non-dipolar molecules', *Physica A*, 1961, **28**, 511.

[10] S. Kielich, 'On the determination of the octopole moment of the tetrahedral molecules from investigation of the second virial coefficients', *Acta Physica Polonica*, 1963, **24**, 389.

[11] S. Kielich, 'The equation of state of multipolar gases', *Physica*, 1965, **31**, 444.

[12] D. J. Evans and R. O. Watts, 'Water-water pair interactions and the second virial coefficient of stream', *Mol. Phys,* 1974, **28**, 1233.

[13] D. J. Evans and R. O. Watts, 'Second virial coefficients for angle dependent potentials', *Proceedings of the fifth national convention of the RACI*, 1974, 24.

[14] D. J. Evans, 'Non-product multidimencional formulae in statistical mechanics', *Computational methods in mathematical physics*, 1974, 29, Queensland University Press, Australia.

[15] A. R. Massih and G. A. Mansoori, 'Conformal-solution theory of polar fluids: The statistical mechanics bassis of shape factors', *Fluid Phase Equilibria,* 1983, **10**, 57.

[16] C. A. Hwang and G.A. Mansoori, 'A new analytic statistical mechanics model for polar fluids', *Trends in Chem. Phys.*, 1994, **3**, 33.

[17] G. A. Mansoori, *comunicación privada*, Junio 2003.

[18] L.A. Weber, 'Estimating the virial coefficients of small ', *International J. Thermophysics*, 1994, **15**, 461.

[19] B. R. Poling, J. M. Prausnitz and O'Connell, *Properties of Gases and Liquids*, 2001, McGraw-Hill, Ch. 2.

[20] M. J. Lee and J. T. Cheng, 'An improved model of second virial coefficients for polar fluids and fluids mixtures', *J. Chem. Eng. Japan.*, 1998, **31**, 518.

[21] P. Attard, 'Pair Hypernetted Chain Closure for Fluids with Three-body Potentials. Results for Argon with the Axilrod-Teller Triple Dipole Potential', *Phys. Rev.* A, 1992, **45**, 3659.

[22] M. A. van der Hoef and P. A. Madden, 'Three-body dispersion contributions to the thermodynamic properties and effective pair interactions in liquid argon', *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 520.

[23] W. G. McMillan and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 276.

[24] J. S. Rowlinson, 'Intermolecular potentials that are functions of thermodynamic variables', *Mol. Phys.*, 1984, **52**, 567.

[25] G. Stell, J. C. Rasaiah, H. Narang, 'Thermodynamics perturbation theory for simple polar fluids, I', *Mol. Phys.*, 1972, **23**, 393.

[26] G. S. Rushbrooke, G. Stell and J.S. Hoye, *Mol. Phys.*, 1973, **26**, 1199.

[27] G. Stell, J. C. Rasaiah and H. Narang, 'Thermodynamics perturbation theory for simple polar fluids, II', *Mol. Phys.*, 1974, **27**, 1393.

[28] D. C. Williamson, and F. del Río, 'The isotropic–nematic phase transition in a fluid of dipolar hard spherocylinders ',*J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 9549.

[29] D. C. Williamson, and F. del Río, 'The isotropic-nematic phase transition in a fluid of square well spherocylinders', *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 4675.

[30] B. Groh and S. Dietrich. 'Ferroelectric phase in Stockmayer fluids', *Phys. Rev. E.* 1997, **55**, 2892.

[31] F. del Río, J. E. Ramos and I. A. McLure, 'Nonconformal Potentials and Second Virial Coefficients in Molecular Fluids. 1. Theory', *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, 10568.

[32] J. E. Ramos, F. del Río and I. A. McLure, 'Nonconformal Potentials and Second Virial Coefficients in Molecular Fluids. II. Applications'*J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10576.

[33] O. Guzmán and F. del Río, 'Theoretical Equation of State of Dense Nonconformal Fluids from Effective Potentials. 1. Applications to Model Systems', *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 8220.

[34] A. Gil-Villegas, F. del Río and C. Vega, 'Thermodynamics of fluids obtained by mapping the collision properties', *Phys. Rev. E.*, 1996, **53**, 2326.

[35] T. Kihara, *Intermolecular Forces*, 1976, John Wiley & Sons, UK.

[36] A. Masunov, 'Molecular and cristal orbital studies of organic crystal formation', *PhD Thesis*, 2000, p.p. 128, City University of New York, NY.

[37] I. N. Levine, *Quantum Chemestry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.

[38] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini1, and C. A. Tulk, 'Covalency of the Hydrogen Bond in Ice: A Direct X-Ray Measurement', *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 600.

[39] J. Poater, X. Fradera, M. Sola, M. Duran and S. Simon, 'On the electron-pair nature of the hydrogen bond in the framework of the atoms in molecules theory', *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **369**, 248.

[40] R. J. Sadus, 'Molecular simulation of the vapour-liquid equilibria of pure fluids and binary mixtures containing dipolar components: the effect of Keesom interactions', *Mol. Phys.*, 1996, **87**, 979.

[41] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 1985.

[42] E. Bonaccurso, 'Investigation on electrokinetic forces on single particles', *PhD Thesis*. 2001, p.p. 7, Universität-Gesamthochschule-Siegen, Siegen.

[43] A. Gil-Villegas, 'Teoría de perturbaciones para fluidos simples, asociados y nemáticos', *Notas de la Décima Escuela Mexicana de Física Estadística*, Noviembre, 2001, Guanajuato, México.

[44] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 1976

[45] J. A. Anta, 'Teoría y simulacion de transisiones de fase en fluidos simples y moleculares', *Tesis de doctorado*, 1997, CSIC, Madrid, España.

[46] R. Car and M. Parinello, 'Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory', *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.

[47] M. E Tuckerman, '*Ab initio* molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications', *J. Phys.: Condens. Matter,* 2002, **14**, R1297.

[48] G. Gangopadhyay and B. Dutta-Roy, 'The Born-Oppenheimer approximation: A toy version', *Am. J. Phys.*, 2004, **72**, 389.

[49] C. A. Coulson, 'The Shape and Structure of Molecules', 1973, Ch. 1, Oxford University Press, UK.

[50] G. Herzberg, 'Dissociation energy and ionization potential of molecular hydrogen', *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **23**, 1081.

[51] O. Guzmán, 'La ecuación de estado de fluidos reales a partir de potenciales efectivos no conformales', *Tesis de doctorado*, agosto, 2001, UAM-I, Ciudad de México, México.

[52] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda and K. Chang, 'Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid', *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 337.

[53] P.G. Kusalik, 'Computer simulation results for the dielectric properties of a highly polar fluid', *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 3520.

[54] M. J. Stevens and G. S. Grest, 'Structure of soft-sphere dipolar fluids', *Phys. Rev. E*, 1995 **51**, 5962.

[55] A. L. Benavides, Y. Guevara and F. del Río, 'Vapor-liquid equilibrium of a multipolar square-well fluid: I. Effect of multipolar strengths', *Physica A*, 1994, **202**, 420.

[56] F. del Río, A. L. Benavides and Y. Guevara, 'Vapor-liquid equilibrium of a multipolar square-well fluid: II. Effect of a variable square-well range', *Physica A*, 1995, **215**, 10.

[57] W. H. Stockmayer, 'Forces between macromolecules', *Rev. Mod. Phys.*, 1959, **31**, 103.

[58] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, 1981, Clarendon Press, Oxford, UK.

[59] K. Kiyohara, K. E. Gubbins, A. Z. Panagiotopoulos, 'Phase coexistence properties of polarizable Stockmayer fluids', *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 3338.

[60] D. Ben-Amotz, A. D. Gift, and R. D. Levine, 'Improved corresponding states scaling of the equations of state of simple fluids', *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 4632.

[61] D. Ben-Amotz, A. D. Gift, and R. D. Levine, 'Updated principle of corresponding states', *J. Chem. Edu.*, 2004, **81**, 142.

[62] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 1954, Ch. 3, John Wiley & Sons, New York.

[63] E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, 1967, Noth-Holland, Amsterdam, Ch. 3.

[64] M. G. Noro and D. Frenkel, 'Extended corresponding-states behavior for particles with variable range attractions', J. *Chem. Phys.*, 2002, **113**, 2941.

[65] D. A. McQuarry, *Statistical Mechanics*, Harper Collins, New York, 1976.

[66] J. S. Rewlinson and F.L. Swinton, *Liquids and Liquids Mixtutres*, Butterworth, London, 3th ed., 1982.

[67] D. D. Betts, A. J. Guttmann and G. S. Joyce, 'Lattice-lattice scaling and the generalized law of corresponding states', *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1971, **4**, 1994.

[68] R. R. Singh and K. S. Pitzer, 'Reactilinear diameters and extended corresponding states theory', *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 3096.

[69] D. O. Dunikov, S. P. Malyshenko and V. V. Zhakhovskii, 'Corresponding states law and molecular dynamics simulations of the Lennard-Jones fluid', *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 6623.

[70] F. H. Stillinger, H. Sakai and S. Torquato, 'Statistical mechanical models with effective potentials: Definitions, applications, and thermodynamical consequences', *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 288.

[71] B. Gao. 'Effective potentials for atom-atom interactions at low temperature', *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2003, **36**, 2111.

[72] A. A. Louis, 'Beware of density dependent pair potentials', *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 9187.

[73] E. A. Müller and L. D. Gelb, 'Molecular modeling of fluid-phase equilibria using isotropic multipolar potential', *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, 4123.

[74] R Castañeda-Priego, A Rodríguez-López and J M Méndez-Alcaraz, 'Depletion forces in two-dimensional colloidal mixtures', *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, S3393.

[75] Z. Zhu and M. E. Tuckerman, 'Using Novel Variable Transformations to Enhance Conformational Sampling in Molecular Dynamics', *Phys. Rev. Lett.* 2002, **88**, 100201-1.

[76] I. A. McLure, J. E. Ramos and F. del Río, *J. Chem. Phys.*, 1999, **103**, 7019.

[77] J. E. Ramos, F. del Río and I. A. McLure, 'Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. III', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 2634.

[78] Y. Singh and S. Singh, 'Preaveraged potential and the third virial coefficient of polar gases', *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 1971, **4**, 776.

[79] S. Singh and Y. Singh, 'Preaveraged potential model and equilibrium properties of polar gases', *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 1972, **5**, 2039.

[80] W. R. Smith, I. Nezbeda, T. W. Melnyk and D. D. Fitts, 'Reference System Selection and Average mayer-function: Perturbation Theory for Molecular Fluids', *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1978, **66**, 130.

[81] W. R. Smith and I. Nezbeda, 'Perturbation Theory for Molecular Fluids II. Accurate Structural and Thermodynamics Properties of the Hard Spherocylinder Fluid', *Mol. Phys.*, 1981, **44**, 347.

[82] S. Calero, *comunicación privada*, Enero 2003.

[83] F. J. Wegner, 'Corrections to Scaling Laws', *Phys. Rev. B*, 1972, **5**, 4529.

[84] F. del Río, E. Díaz, E. Ávalos and J. Alejandré, 'Vapour-liquid equilibrium and surface tension of molecular fluids with potentials of variable form', *accepted to J. Chem. Phys.*.

[85] J. E. Ramos, F. del Río and I. A. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. IV. Alkanes and perfluoroalkanes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 2734.

[86] A. Trockhymchuk, and J. Alejandre, 'Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids: Some questions and answers', *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 8510.

[87] F. del Río and E. Ávalos, 2003. *Developments in Mathematical and Experimental Physics*, Volume B: Statistical Physics and Beyond, 2003, 253, Kluwer Academic/Plenum Publishers.

[88] R. H. French, 'Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics', *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**, No. 9.

[89] G. T. Gao, J. B. Woller, X. C. Zeng and Wenchuan Wang, 'Vapour-liquid equilibria of binary mixtures containing Stockmayer molecules', *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, 3349.

[90] M. E. van Leeuwen, B. Smith and E. M. Hendriks, 'Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids, Computer simulations and perturbation theory', *Mol. Phys.* 1993, **78**, 271.

[91] M. E. van Leeuwen, 'Deviation from corresponding-states behaviour for polar fluids', *Mol. Phys.*, 1994, **82**, 383.

[92] M. E. van Leeuwen, 'Derivation of Stockmayer potential parameters for polar fluids', *Fluid Phase Equilibria*, 1994, **99**, 1.

[93] J. E. Ramos, *Tesis de doctorado*, 2002, UAM-I, Ciudad de México, México.

[94] D. Fernkel, *Understanding molecular simulation*, 1996, Ch. 3, Academic Press, UK.

[95] B. Smit, C. P. Williams, E. M. Hendriks and S. W. De. Leeuw, 'Vapour-liquid equilibria for Stockmayer fluids', *Mol. Phys.*, 1989, **68**, 765.

[96] M. Mezei, *Mol. Sim*, 1992, **9**, 257.

[97] V. I. Harismiadis, J. Vorholz, and A. Z. Panagiatopoulos, 'Efficient pressure estimation in molecular simulations without evaluating the virial ', *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 8469.

[98] J. K. Johnson, J. A. Zollweg and K. E. Gubbins, 'The Lennard-Jones equation of state revisited', *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 591.

[99] A. Mulero, F. Cuadros and C. A. Faúndez, 'Vapour-liquid equilibrium properties for two- and three dimentional Lennard-Jones fluids from equations of state', *Aust. J. Phys.*, 1999, **52**, 101.

[100] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett and D. J. Tildesley, *Molec. Phys.*, 1979, **37**, 1429.

[101] L. M. Quintales, J. M. Alvariño and Velasco, 'Computational derivation of coexistence curves for van-der-Waals-type equations', *Eur. J. Phys.*, 1988, **9**, 55.

[102] S. Calero, B. Garzón, L. G. MacDowell and S. Lago, 'Nonequilibrium properties of linear polar Kihara fluids from molecular dynamics. Results for models and for liquid acetonitrile', *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 2034.

[103] C. Vega, 2003, *Comunicación personal*.

[104] F. del Río, *comunicación privada*, 2004.

[105] D. Ambrose, *Vapour-Liquid critical Properties*, 1983, London, UK.

[106] Anta, J. A.; Lomba, E.; Lombardero, M. *Phys. Rev. E* **1997**, 55, 2707.

[107] Dymond, J. H.; Smith, E. B. *Virial coefficients of pure gases and mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1980.

[108] S. Lago, B. Garzón, S. Calero and C. Vega, 'Accurate Simulations of the vapor-Liquid Equilibrium of Important Organic Solvents and Other Diatomics', *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 6763.

[109] J.D. Lambert, B.D.T. Strong, *Proc. R. Soc.*, 1950, **A200**, 566.

[110] G. Adam, K. Schafer, B. Schramm, *Bunsenges. Phys. Chem.*,1976, **80**, 912.

[111] C.B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2579.

[112] A.P. Kudacker and P.T. Eubank, *J. Chem. Eng. Data.*, 1970, **15**, 7.

[113] C. Tsonopoulos, J.H. Dymond and M. Szafranski, *Pure & Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1387.

[114] V. Ballenegger and J.-P. Hansen, 'Structure and dielectric properties of polar fluids with extended dipoles: results from numerical simulations', *Mol. Phys.*, 2004, **102**, 599.

[115] M. Valiskó, D. Boda, J. Liszi and I. Szalai, 'Relative permittivity of dipolar liquids and their mixtures. Comparison of theory and experiment', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 2995.

[116] I. Szalai, D. Henderson, D.Boda and K. Y.Chan, 'Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid', *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 337.

[117] M. S. Skaf, and B. M. Ladanyi, 'Molecular dynamics simulation of the wave vector-dependent static dielectric properties of methanol-water mixtures', *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 6542.

[118] A. Ivanov and O. Kuznetsova, 'Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations', *Phys. Rev. E*, 2001, **64**, 041405-1.

[119] E. Canessa, B. Aguanno, B. Weyerich, R. Klein, 'Towards an understanding of the static structure of suspensions of ionic rod-like macromolecules', *Mol. Phys.*, 1991, **73**, 175.