

**TEORIA DE SISTEMAS EQUIVALENTES
EN TERMODINAMICA MOLECULAR**

Tesis que presenta

ALEJANDRO GIL VILLEGAS MONTIEL

para la obtención del grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Diciembre de 1993

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

Agradecimientos.

Esta tesis doctoral se desarrolló entre enero de 1991 y agosto de 1993 en el Laboratorio de Termodinámica del Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, bajo la supervisión del Dr. Fernando del Río, con apoyo de una beca de Doctorado del CONACYT y una beca del Sistema Nacional de Investigadores otorgada como ayudante de investigación del Dr. del Río, Investigador Nacional Nivel III. El Dr. del Río me brindó su dedicación para incursionar en el tema de la Termodinámica Molecular al final de mis estudios de licenciatura en Física en la UAM-I, cuando en octubre de 1987, en el Congreso Nacional de Física de Mérida, me invitó a trabajar en el desarrollo de ecuaciones teóricas de estado. Al Dr. del Río mi agradecimiento pleno por todas las horas de enseñanza, trabajo conjunto y amistad.

A mis padres les debo todo. De mi madre, Marta Montiel de la Peña, está de más decir que le debo su apoyo para mi educación, formación y entusiasmo por la Ciencia. Su entrega por la realización de la vocación de sus hijos ha sido y será un ejemplo para mí, además de haberme permitido ser su asesor en una pequeña parte de su prolífica actividad literaria en el mundo de las historietas y comics, como *Kaliman a color*. Hace casi un año, en diciembre de 1992, lamentablemente falleció mi padre, Francisco Gil Villegas, filósofo de profesión y maestro de vocación, quien ya no pudo ver mi tesis, pero creo que habría estado muy contento de ella y satisfecho de saber que, cuando me regaló a mis 12 años *La Biografía de la Física*, de George Gamow, no se equivocó en que mis aventuras de hacer astrolabios para escuadrillar los misterios del Universo no eran broma. De mis hermanas y hermanos mayores aprendí muchas cosas, pero en particular en estos años de vida universitaria me enriquecieron con sus experiencias y consejos, les doy muchas gracias: Martha Cecilia, Francisco, Octavio, Cristina y Arturo (q.e.p.d.). No puedo dejar mencionar al primo físico de la familia, que desde niño me contestó las preguntas raras que siempre hace un niño, y que resultó mejor que Gamow para las tareas de la secundaria, un abrazo desde esta tesis a Rafael Soto Montiel y a sus padres, mi tía Aurora y mi tío Rafael, que se preocuparon en mi infancia, entre otras cosas, por ayudarme a hacer funcionar un telescopio.

En el Laboratorio de Termodinámica de la UAM-I conté con el apoyo de profesores y compañeros a lo largo de estos años: Ana Laura Benavides, Yolanda Guevara, Leonel Lira, Edgar Méndez, Pablo Olvera, Francisco Guzmán, Marco Patrón, Dolores Ayala, Ileana Benítez, Pablo Lonngi, Augusto García, Enrique González y Andrés Estrada. Así mismo, mis profesores y amigos del Laboratorio de Óptica Cuántica me apoyaron siempre, a pesar de que dejé de trabajar con fotones: Emanuel Haro Poniatowski, Raúl Rangel, David Iturbe, Luis Escobar, Pablo Habichayn, Héctor Moya, Agustín Silva, Héctor González, Carlos García, y en particular Manuel Fernández Guasti, con quien aprendí muchas cosas de Mecánica Cuántica, Óptica y de sistemas equivalentes en analogías surgidas en la Física, que se tocan ampliamente en esta tesis.

Los profesores que tuve durante los estudios de licenciatura, maestría y doctorado en la UAM-I definieron con creces mi vocación, y les estoy muy agradecidos, en particular a Manuel Fernández, Emanuel Haro, Jesús Robles Domínguez, Teresa de la Selva, Lidia Jiménez, Antonio Muñoz, José Socorro García, Eugenio Mendez, Sergio Martínez Casas, Gilberto Fuentes, Leopoldo García Colín, Julio Rubio, Eduardo Piña, Rosa María Velasco, Roberto Alexander, Jorge Sánchez, Martín Chávez, Eliezer Braun, Salvador Godoy, Marco Rosales, Enrique Díaz, Jacobo Gómez Lara, Michael Ryan, Ernesto Lacomba y Octavio Pimentel. A través de una breve incursión en la Facultad de Ciencias de la UNAM, durante los meses de inactividad de la UAM por huelgas en 1983, tuve la oportunidad de llevar un curso excelente de Física General impartido por la Dra. Silvia Bravo, del Instituto de Geofísica de la UNAM, con quien tengo la fortuna de seguir contando con su amistad y consejos. La UNAM también me convenció de continuar con un posgrado en Física, gracias a *La Escuela sobre la Visión Molecular de la Materia*, que los doctores Luis Mochán e Ivan Ortega (IFUNAM), organizaron durante todo el mes de agosto de 1988, en Cuernavaca, Morelos; ellos tienen, en cierta forma, la culpa de esta tesis, como buenos encausadores de almas. Los compañeros de estudios desde la licenciatura en la UAM-I siempre fueron Amigos, con mayúscula, en las buenas y en las malas a lo largo de estos años de formación, y les debo muchos besos y abrazos: Mirna Ileri Sánchez, Ruth Diamant, Eugenia Corvera, Elisa Guillaumin, Rosa Amelia González, René López Guerrero, Rafael Rojas, Jorge Cervantes, Gerardo Ocaña, Abel Camacho, Elías Pérez, Hugo Morales y Carlos Vázquez.

Como parte de la investigación de la tesis, durante los meses de marzo a octubre de 1991 realicé una estancia en el Departamento de Química Física de la Universidad Complutense de Madrid, por invitación del Dr. Santiago Lago. Junto con él y su estudiante de doctorado, ahora Dr. Carlos Vega de las Heras, aprendí diferentes aspectos de la teoría de líquidos moleculares. Una gran parte de esta tesis se la debo a la paciencia y dedicación de Carlos, que me enseñó a resolver ecuaciones integrales, teorías de perturbaciones de fluidos moleculares y a comer caracoles en Madrid, entre otras cosas. En la Universidad Complutense recibí siempre

muestras de amabilidad, cooperación y entusiasmo, así que al Dr. Lago le debo esta oportunidad de hacer muchos amigos *del otro lado del charco*. Para efectos de esta estancia, tuve apoyo económico del Club Rotario de Iztapalapa, que fue posible gracias a que Emanuel Haro me animó a pedir la beca, y a Julio Rubio que me dió todo su apoyo en tramitarla. Al Club Rotario de Iztapalapa le agradezco su apoyo. La estancia en España se facilitó también gracias a trámites en México y, de larga distancia, para España, además de postales, cartas y porras, que realizaron Ana Laura, Yolanda, Leonel, Edgar, Pablo y Pancho. Miguel Ramírez Corzo y Elizabeth Reyes Aguilar, amigos de siempre, estuvieron siempre, como siempre ha sido su costumbre, muy pendientes de lo que necesitaba. Todos estos son los cuates que uno quiere tener en momentos duros.

Durante el proyecto realicé varias estancias de trabajo en 1991 y 1992 con el Dr. Sergio Martínez Casas, en el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, campus Querétaro, con quien aprendí simulación computacional de Dinámica Molecular y muchos aspectos de teoría cinética de fluidos. Agradezco enormemente a Sergio sus lecciones y haberme introducido en el mundo de la simulación computacional. En la parte final del desarrollo de investigación de la tesis, resultó muy provechoso establecer comunicación con el Dr. George Jackson y su grupo de investigación, de la Universidad de Sheffield, Reino Unido. Estando en Madrid en 1991 no pude realizar una visita a su grupo, por causas de fuerza mayor (\$\$\$), y a pesar de todo el apoyo logístico que en tierra británica preparó Gerardo Ocaña, quien estaba de recién llegado a Londres haciendo su doctorado. Sin embargo, este año, primero en enero en México, y posteriormente en marzo y abril en Sheffield, recibí retroalimentación de la tesis por parte del Dr. Jackson y sus estudiantes de doctorado Richard Sear, Dave Williamson, Simon McGrother y Andrew Haslam. Agradezco la generosidad y facilidades dadas por el Dr. Jackson para visitar Sheffield y asistir a Oxford a un evento en honor de John Rowlinson, donde se presentó parte de esta tesis, así como su ayuda en el aprendizaje del Método de Monte Carlo. Agradezco al grupo de Sheffield los programas de cómputo de simulación de equilibrio líquido-vapor de fluidos de pozo cuadrado así como otros de cálculos de propiedades termodinámicas y estructurales de este sistema que me proporcionaron durante la visita, y que fueron usados para validar algunos resultados de la tesis. En julio pasado, el Dr. Jackson me ofreció realizar una estancia posdoctoral de tres años en Sheffield, lo cual es un honor y reto para mí. Si todo va bien -¡y paso el examen de grado!- espero poder estar uniéndome a su equipo en enero o febrero de 1994.

Los revisores de la tesis fueron los doctores Douglas Henderson, Gustavo Chapela, Santiago Lago, Emanuel Haro, Sergio Martínez Casas y Fernando del Río. Al Dr. Henderson le agradezco nutrirme de su sabiduría con todo el contexto histórico del desarrollo de la Teoría de Líquidos así como sobre aspectos de su propio trabajo de investigación con el fluido de pozos cuadrados. Agradezco las observaciones y correcciones de los futuros sinodales, y espero no defraudarlos en el examen de grado, este documento contiene todas las correcciones que me dieron durante las entrevistas, y los errores siguen siendo sólo y exclusivamente míos.

Finalmente, quiero agradecer a Cristina Soto Treviño y a su familia el apoyo recibido a lo largo de estos años, primero en la ciudad de Querétaro, donde de manera generosa y amable Cristina y sus padres, Eduardo Soto Izquierdo y Cristina Treviño Urquijo, así como sus hermanos Carlos Eduardo, Gina y Andrea, me ofrecieron hospedaje y aventones para trabajar con Sergio, facilitando de esta manera la interacción con él y el avance de mi tesis, además de una atmósfera muy amena de amistad y la contemplación del cielo estrellado (¡yo quería ser astrónomo, tíos!). Luego, en la Ciudad de México, los abuelos de Cristina, Armando e Isabel, me brindaron un espacio de confianza, serenidad y buenos consejos en su casa en el barrio de San Ángel Inn, que particularmente fueron de gran ayuda emocional en los momentos muy difíciles de noviembre y diciembre de 1992 por el trance de mi papá. Cristina: Gracias por todo tu apoyo, tu y tu familia fueron fuente de inspiración, compañía y entusiasmo de principio a fin del doctorado, y los guardaré siempre, siempre, siempre en el corazón con mucho, mucho, mucho cariño y gran, gran, gran respeto.

La vida es un misterio, cómo es que gente aparece y desaparece en la vida de cada uno para enriquecernos espiritualmente, hacernos crecer como personas, y educarnos en el más amplio sentido de la palabra, con placer o dolor, es una gracia divina, una forma de caridad angelical, que a veces no apreciamos lo suficiente o ni nos damos cuenta de ella. Sin embargo, queramos o no, todo tiene su tiempo: hay un tiempo para abrazarnos, y otro para separarnos, dice el Eclesiastés. Mientras aprendemos a aprovechar y entender al tiempo, *nuestro tiempo*, tengamos presente el consuelo y la esperanza a este transcurrir sin paradas, con apariciones y desapariciones, que hace siglos dejó escrito el gran sabio y poeta sufí Jalal uddin Rumi:

El Astrolabio de los Misterios de Dios es el Amor

Noviembre de 1993.

INDICE

Capítulo I

Introducción

Termodinámica molecular, ecuaciones teóricas de estado y sistemas equivalentes

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1. Termodinámica molecular. | 4 |
| 2. Ecuaciones teóricas de estado. | 5 |
| 3. Sistemas equivalentes. | 6 |

Capítulo II

Teoría de sistemas equivalentes. I

Sistemas equivalentes canónicos

- | | |
|--|----|
| 1. Introducción. | 7 |
| 2. Sistemas equivalentes en la mecánica estadística de líquidos. | 10 |
| 3. Teorías con consistencia termodinámica. | 13 |
| 3.1 Teoría RHNC. | 15 |
| 3.2 Sistemas equivalentes canónicos | 18 |
| 3.3 Sistema canónico de pozo cuadrado. | 23 |
| 4. Conclusiones. | 26 |

Capítulo III

Teoría de sistemas equivalentes. II

Sistemas equivalentes cinéticos

- | | |
|---|----|
| 1. Introducción | 28 |
| 2. Frecuencias de colisión en potenciales discontinuos | 28 |
| 3. Frecuencias y parámetros medios de colisión con potenciales continuos | 30 |
| 4. La construcción de Bernoulli. | 32 |
| 5. Generalización para potenciales anisótropos. | 34 |
| 6. Reglas de mapeo cinético. | 35 |
| 7. Resultados. | 37 |
| 7.1. Comportamiento en densidad y temperatura de los parámetros de colisión | 37 |
| 7.1.1. Frecuencias de colisión. | 37 |

7.1.2. Diámetros de colisión.	39
7.2. Efectos de la forma del potencial en los parámetros medios de colisión.	40
7.2.1. Modelos de potenciales esféricos.	40
7.2.2. Efectos de repulsión y atracción.	42
7.3. Efectos de elongación.	44
7.3.1. Teorías de ecuaciones integrales.	45
7.3.2. Teorías de perturbaciones.	46
7.3.2.1. Teoría del potencial RAM.	47
7.3.2.2. Teoría del potencial mediano.	47
7.3.3. Resultados.	50
8. Conclusiones.	52

Capítulo IV

Ecuaciones teóricas de estado. I

Fluidos simples y moleculares clásicos	53
1. Introducción.	53
2. Sistema equivalente SW.	54
3. Ecuación teórica de estado de fluidos simples: el caso lennard-jones	55
3.1. Prueba por teorías de perturbaciones	57
3.1.1. Opción de la presión.	57
3.1.2. Opción de la energía.	60
3.2. Prueba con la teoría RHNC.	60
4. TEOS optimizada.	64
5. Sistemas moleculares.	68
6. Sistema equivalente yukawa.	73
7. Sistemas equivalentes cinéticos. Epílogo: más allá del SW.	76
8. Conclusiones	79

Capítulo V

Ecuaciones teóricas de estado. II

Sistemas equivalentes esféricos con nódulo duro

y familias de ecuaciones de estado	80
1. Introducción.	80
2. El término de campo promedio en sistemas esféricos de nódulo duro.	80

2.1. Término de campo promedio del sistema SW	82
2.2. Término de campo promedio de los sistemas pozo triangular y yukawa.	86
3. Familias de ecuaciones de estado para el sistema SW.	89
3.1. EOS1.	92
3.2. EOS2.	93
3.3. EOS3.	93
4. Resultados.	96
5. Solución RHNC de los fluidos SW.	98
6. Conclusiones.	99
Apéndice 5A.	99
Apéndice 5B.	100
Capítulo VI	
Conclusiones generales y perspectivas	102
1. Conclusiones generales.	102
2. Perspectivas.	103
3. Epílogo.	105
Referencias	106

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN
TERMODINAMICA MOLECULAR, ECUACIONES TEORICAS DE
ESTADO Y SISTEMAS EQUIVALENTES

1. La termodinámica molecular

La visión molecular de la materia constituye el punto de referencia filosófico central de la física moderna. La mecánica estadística es la disciplina que concreta el propósito de entender y cuantificar esta referencia a partir de una metodología muy clara en sus orígenes: el análisis estadístico para obtener los *patrones globales* del comportamiento microscópico, observado a escala macroscópica. La termodinámica molecular es la rama de la mecánica estadística orientada a generar modelos moleculares para explicar la termodinámica de las sustancias.

En el caso de los fluidos, la necesidad de este tipo de modelos no sólo es relevante para la generación de la cultura científica, sino también por la importancia que estos han tenido, desde la época de Carnot, en el desarrollo tecnológico. La ecuación de van der Waals, 1873, fue el punto de partida de la termodinámica molecular en fluidos, y hasta la fecha ha servido como punto de orientación en el desarrollo de ecuaciones de estado, empíricas y semiempíricas, para fluidos simples y moleculares.

El contar con ecuaciones de estado a la van der Waals, funciones explícitas de las variables de estado y de los parámetros moleculares que caracterizan a las sustancias, ofrece varias ventajas respecto a modelos semiempíricos, sean estos obtenidos directamente de la experimentación con sustancias reales, o bien, de los "experimentos" de moda, las simulaciones por computadora. Podemos mencionar las siguientes ventajas:

- i) Las EOS son obtenidas de primeros principios (aunque a veces, como en el caso de van der Waals, la derivación rigurosa sea posterior a la EOS)
- ii) Los parámetros y variables que las describen tienen significado físico claro.
- iii) Permiten generar predicciones consistentes de diferentes propiedades termodinámicas.
- iiii) Son la base para la descripción de fenómenos más complejos (mezclas, fluidos en campos externos, referencia para modelación de fluidos complejos como los coloides, etc.)
- iv) Son aplicables aún cuando el potencial intermolecular real sea desconocido, que es el caso más común para la mayoría de las sustancias. Esto significa que los parámetros involucrados en el modelo sean derivables de información experimental, como sucede, por ejemplo, con los coeficientes viriales y de transporte.

v) La teoría ofrece la bondad de ser sistemáticamente mejorable en exactitud, debido a que se conoce el origen físico de aproximaciones y parámetros, lo cual permite determinar la sensibilidad de las propiedades macroscópicas con la variación de parámetros relacionados con el comportamiento microscópico de las sustancias. Dicho de otra manera, mediante la manipulación de estos parámetros microscópicos es posible modelar la termodinámica de la sustancia con la exactitud requerida.

2. Ecuaciones teóricas de estado

Podemos resumir el objetivo de la termodinámica molecular en una frase: la obtención de ecuaciones *teóricas* de estado (TEOS). Una TEOs para la propiedad termodinámica de un fluido, por ejemplo la energía libre de Helmholtz A , es una función explícita de las coordenadas termodinámicas, en este caso, la densidad ρ y la temperatura T , y del conjunto de parámetros moleculares $\{\Psi_i\}$ que caracterizan a la sustancia:

$$A = A(\rho, T; \{\Psi_i\}) \quad (1)$$

La mayoría de los fluidos son clásicos, esto es, sus propiedades quedan descritas mediante la mecánica estadística clásica porque los efectos cuánticos son despreciables a las temperaturas en que existen; el potencial intermolecular se describe mediante la mecánica clásica y sólo depende de las coordenadas de posición y orientación. Nuestro análisis se restringirá a este tipo de fluidos, con la aproximación de aditividad por pares para el potencial intermolecular. Se usará la descripción del ensamble canónico, cuyas variables naturales son la densidad y la temperatura. El potencial termodinámico en esta descripción es la energía libre de Helmholtz A . Como la propiedad que conviene representar por una TEOs es precisamente el potencial termodinámico del sistema en estudio, cuando hablemos de una TEOs nos estaremos refiriendo a una ecuación del tipo (1).

Además, se requiere que [1]:

1. La dependencia de A en ρ , T y $\{\Psi_i\}$ sea derivada de la mecánica estadística clásica.
2. Los parámetros $\{\Psi_i\}$ deben de estar bien definidos como funcionales del potencial intermolecular binario del fluido.
3. La dependencia de los parámetros $\{\Psi_i\}$ en ρ y T pueda ser parametrizada analíticamente.

3. Sistemas equivalentes

Esta tesis presenta una metodología para generar ecuaciones teóricas de estado e ilustrar así algunas aplicaciones de la termodinámica molecular. El meollo del método consiste en usar sistemas *equivalentes* a la sustancia en estudio: esto es, sustituir al sistema real, muchas veces parcialmente conocido, por otro sistema cuya termodinámica molecular sea bien conocida. Esto se puede hacer de diferentes maneras, y de entrada se podría dudar que este tipo de sustituciones sean de aplicabilidad muy general. Pero aquí se demostrará que es posible construir teorías en donde el sistema equivalente y la manera de representar las propiedades reales cumplen con los requisitos señalados en I y II, y que sirvan para una variedad de sustancias, de tal forma que la ecuación de estado del sistema equivalente funcione como una EOS "universal".

El capítulo siguiente discute en general el uso de procedimientos similares usados en otras áreas de la física, para luego concretar lo que entenderemos por "sistema equivalente" en teoría de líquidos. El capítulo finaliza con la introducción de un tipo de sistemas equivalentes, que llamamos allí *canónicos*, mientras que el capítulo III presenta la teoría de otros sistemas equivalentes, los *cinéticos*, de aplicabilidad mucho más general. El capítulo IV ilustra la construcción de ecuaciones teóricas de estado con los sistemas equivalentes cinéticos y el capítulo V está dedicado al estudio de las ecuaciones de estado de los sistemas equivalentes que fueron usadas en los capítulos previos. En el capítulo VI se dan las conclusiones y perspectivas de la investigación doctoral.

CAPÍTULO II
TEORÍA DE SISTEMAS EQUIVALENTES. I
SISTEMAS EQUIVALENTES CANÓNICOS

1. Introducción

El concepto de sistema equivalente ha sido fructífero en diferentes ramas de la física. En términos generales, un sistema equivalente es aquél que por razones de conveniencia matemática o física se utiliza para modelar un sistema de interés, para el cual resulta más difícil obtener información. Comencemos por la mecánica clásica y pensemos en un sistema mecánico formado por una partícula de masa m y con energía potencial $U(r)$; el hamiltoniano del sistema es

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r),$$

donde p es el ímpetu de la partícula. Sabemos que no siempre es posible obtener soluciones analíticas para las ecuaciones de movimiento ,

$$\dot{r} = \frac{\partial H}{\partial p}$$
$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial r}$$

porque las ecuaciones diferenciales implicadas resultan generalmente difíciles de resolver. Sin embargo, un método general para tratar de hallar su solución de manera sistemática es mediante la introducción de nuevas coordenadas $\{\chi, \pi\}$ que cumplan dos requisitos [1]:

1) que el hamiltoniano nuevo H_0 , reescrito en las nuevas coordenadas, satisfaga las ecuaciones de Hamilton (esto es, covariancia frente a la transformación),

$$\dot{\chi} = \frac{\partial H_0}{\partial \pi}$$
$$\dot{\pi} = -\frac{\partial H_0}{\partial \chi}$$

2) que las nuevas ecuaciones de movimiento sean más sencillas que las del sistema original, de tal manera que su solución se facilite.

Una transformación de este tipo se llama **canónica**. Es un mapeo del espacio de coordenadas $\{r, p\}$, donde el hamiltoniano es H , al espacio de coordenadas nuevas $\{\chi, \pi\}$, donde el hamiltoniano es H_0 . Se busca que la transformación genere un mayor número de constantes de movimiento, porque de esta manera se facilita la solución del problema completo.

Si bien en las transformaciones canónicas se asume que el sistema físico es el mismo antes y después del cambio de coordenadas, es posible reinterpretar la transformación diciendo que el sistema original ha sido transformado a uno *equivalente*.

Un ejemplo que ilustra lo anterior es el trompo simétrico en un campo gravitatorio constante [2]. El movimiento del trompo se describe con los ángulos de Euler como coordenadas canónicas (ψ para el ángulo de rotación alrededor del eje de simetría z del trompo, φ para el ángulo de precesión y θ para ángulo formado por la vertical y el eje z) y los momentos correspondientes (p_ψ , p_φ y p_θ). El trompo tiene una masa M y, por la simetría del sistema, sólo dos momentos de inercia diferentes, denotados por I_1 e I_3 ; el Hamiltoniano en estas coordenadas es

$$H = \frac{1}{2I_1} \left[p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} (p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2 \right] + \frac{1}{2I_3} p_\psi^2 + Mgl \cos \theta$$

donde g es la aceleración debida al campo gravitatorio y l es la distancia que hay del centro de masas al pivote del trompo. La redefinición del ángulo de rotación,

$$\omega = \psi - t p_\psi \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right),$$

donde t es el tiempo, determina una transformación canónica que da lugar al hamiltoniano

$$H_0 = \frac{1}{2I_1} \left[p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} (p_\varphi^2 - 2 p_\varphi p_\omega \cos \theta + p_\omega^2) \right] + Mgl \cos \theta$$

que corresponde al de un sistema físico diferente: el trompo con los tres momentos de inercia iguales.

El caso extremo de una transformación canónica es cuando el hamiltoniano H_0 del sistema equivalente es constante e *identicamente nulo*. Entonces todas las coordenadas son constantes de movimiento. Para encontrar esta transformación hay que resolver la ecuación de Hamilton-Jacobi, cuya solución *-cuando la hay, esto es, cuando el sistema es*

integrable- es la función generatriz que define la transformación. Esta función es la acción del sistema original.

Al pasar al nivel de descripción cuántica, una transformación canónica es cualquier operador S que sea unitario, esto es, que $S^{-1} = S^*T$, que no es otra cosa que un operador de rotación en el espacio de Hilbert, [3]. Y se dice que es canónica porque la ecuación de Schrödinger es covariante frente a transformaciones unitarias S . Un ejemplo concreto de transformación canónica cuántica es el cambio de la representación de Schrödinger a la representación de Heisenberg, y viceversa [3].

Estrechamente vinculada a la teoría de las transformaciones canónicas, la rigurosa identidad formal entre la mecánica clásica y la óptica geométrica [4,5] permite usar sistemas equivalentes indistintamente entre uno y otro campo: el rayo y la trayectoria son sistemas equivalentes debido a la identidad entre el principio de Fermat y el principio de Hamilton (descripción de rayos y trayectorias, respectivamente). O bien, si usamos los *duales* geométricos, que en este caso son superficies perpendiculares, al rayo le corresponde un frente de onda y a la trayectoria un frente de acción constante, y entonces los principios que corresponde usar son los "duales" de los anteriores, que se reducen a uno sólo: el principio de Huyguens *a la Huyguens* -esto es, sin fenómeno de interferencia-. En el caso mecánico, la expresión matemática del principio de Huyguens es la ecuación de Hamilton-Jacobi [5]. De hecho, como sucede con los sistemas equivalentes de la teoría de Hamilton=Jacobi, un rayo o frente de onda de luz es el análogo de un sistema mecánico con hamiltoniano cero.

La búsqueda del principio análogo al de Huyguens de la óptica, *pero a la Fresnell* (o sea, permitiendo la interferencia de las ondas), llevó a Schrödinger a la famosa ecuación de la mecánica ondulatoria en sistemas cuánticos [1,5].

El uso de sistemas equivalentes es también la piedra angular de las *teorías de perturbaciones* que se usan en las tres mecánicas: clásica, cuántica y estadística. De nuevo, el sistema real S de hamiltoniano H es remplazado por uno equivalente S_0 con hamiltoniano H_0 . Las propiedades de este último son bien conocidas y sirven de base para generar las del sistema de interés. Y aunque la equivalencia en estos casos es *aproximada*, su aplicación es muy extensa.

En los sistemas cuánticos, el método de perturbaciones es un caso particular de la teoría de transformaciones unitarias (que, como hemos dicho ya, son las transformaciones canónicas cuánticas), pues la perturbación puede ser replanteada como una transformación de este tipo [3,6,7]. Si H' es la perturbación, tal que $H = H_0 + H'$, entonces los estados propios $|\Psi_0\rangle$ de H_0 no lo serán de H por efecto de H' , esto es H no

es diagonal en la base $|\Psi_0\rangle$; pero se puede diagonalizar con un operador unitario de la forma $S = \exp(-\lambda M)$ donde M es otro operador, hermitiano, y λ hace las veces de un parámetro de perturbación que, sin embargo, no está restringido a ser "pequeño", como en los formalismos perturbativos tradicionales. La transformación canónica S constituye una regla de mapeo entre estados cuánticos; por tener inversa, permite relacionar indistintamente los vectores de estado y las propiedades (operadores) de S y S_0 . Visto geoméricamente en el espacio de Hilbert, los estados propios $|\Psi_0\rangle$ de H_0 , se pueden *rotar* para transformarlos en los kets $|\Psi\rangle$ de H . Pero como las rotaciones se pueden hacer también a la inversa, no hay ningún impedimento para transformar a $|\Psi\rangle$ en $|\Psi_0\rangle$: *las propiedades del sistema real pueden transformarse para generar las del sistema equivalente*. Aunque la equivalencia es aproximada, resulta que en este nivel de descripción deja de existir un sistema *preferente* en cuanto a quién es el "aproximado" y quien es el original, y esto lo puede decidir el observador según cuál sea el grado de conocimiento que tenga de ambos. Esta filosofía y la búsqueda de transformaciones análogas, con sustento físico, aplicables a la mecánica estadística de líquidos, es el *leit-motiv* de la presente tesis.

En la sección siguiente se estudiará la manera de definir sistemas equivalentes en la mecánica estadística de líquidos, y ya en este contexto, en la sección 3 introduciremos un tipo especial de ellos, que llamaremos canónicos, con fundamento en un análisis sobre teorías de consistencia termodinámica que guardan cierta similitud con las teorías de transformaciones canónicas en la mecánica clásica y la mecánica cuántica.

2. Sistemas equivalentes en la mecánica estadística de líquidos.

Como se mencionó anteriormente, el método de perturbaciones se ha desarrollado también como una herramienta de la mecánica estadística. En el caso de los líquidos este método ha sido muy exitoso debido al rol predominante que desempeñan las fuerzas repulsivas intermoleculares en el comportamiento estructural y termodinámico de los fluidos densos. Aprovechando este hecho, el potencial intermolecular del sistema "real" $\phi(r)$ se puede dividir en dos partes

$$\phi(r) = \phi_R(r) + \Delta\phi \quad (1)$$

donde $\phi_R(r)$ es la contribución repulsiva de corto alcance, y $\Delta\phi$ es la parte atractiva, de largo alcance y que varía suavemente con la distancia. La aproximación perturbativa consiste en usar a $\phi_R(r)$ como el potencial del sistema de referencia y a $\Delta\phi$ como la

perturbación. Del mismo modo como sucede en las teorías de perturbaciones de la mecánica clásica y la mecánica cuántica, las propiedades del sistema de referencia se usan para generar las del sistema real.

Existen varias teorías de perturbaciones que difieren según la manera de efectuar la separación (1) y en el cálculo de los términos perturbativos [8-14]. En todas ellas, las propiedades del sistema de referencia se calculan definiendo un sistema equivalente de esferas duras (HS; del inglés *hard spheres*), cuyo potencial es

$$\phi_{HS} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma_{HS} \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma_{HS} \end{cases} \quad (2)$$

y cada teoría tiene una particular forma de cómo definir al sistema equivalente HS.

Por ejemplo, en la teoría WCA [10,11], la estructura del sistema de referencia es aproximada a la del fluido HS mediante la *función de cavidad*:

$$y_R(r; \rho, T) = y_{HS}(r; \rho, \sigma_{HS}^{WCA}[\rho, T]), \quad (3a)$$

donde $y_R(r) = g_R(r)e^{\beta\phi_R(r)}$, ρ es la densidad del fluido, T su temperatura y $\beta = 1/kT$

En (3a) el diámetro σ_{HS}^{WCA} es función del estado termodinámico, y se obtiene de la regla del *blip*:

$$\int dr y_{HS}(r) [e^{-\beta\phi_R(r)} - e^{-\beta\phi_{HS}(r)}] = 0 \quad (3b)$$

La ecuación (3a) es el término de orden cero de la aproximación perturbativa de $y_R(r)$. Es una aproximación al nivel de una propiedad estadística, además, la regla (3b) implica también una aproximación para una propiedad termodinámica, pues a orden uno en el desarrollo perturbativo de la energía libre de Helmholtz se tiene que :

$$A_R(\rho, T) = A_{HS}(\rho, T; \sigma_{HS}^{WCA}[\rho, T]) \quad (3c)$$

Las ecuaciones (3) son la definición de una transformación entre un sistema repulsivo arbitrario y un sistema equivalente de esferas duras. La equivalencia es para una propiedad estructural, ecuación (3a), y para una termodinámica, ecuación (3c).

Con las propiedades del sistema de referencia determinadas por (3), se requiere de una segunda aproximación perturbativa para incluir los efectos de la interacción atractiva $\Delta\phi$ [12]. Al nivel de la estructura, la aproximación de orden cero es

$$y(r) = y_R(r) \quad (4a)$$

mientras que para la energía libre A se requiere al menos la aproximación de orden uno

$$A(\rho, T) = A_R(\rho, T) + 2\pi N\rho \int_0^\infty dr r^2 \Delta\phi g_R(r) \quad (4b)$$

donde N es el número de partículas que componen al fluido, y las propiedades del fluido de referencia se obtienen de (3).

Sin embargo, en esta aproximación sólo hay equivalencia entre la estructura del sistema real y la del sistema de esferas duras (ecuaciones (3a) y (4a)). La equivalencia al nivel de la propiedad termodinámica A , existente en el caso repulsivo (ecuación (3c)), se pierde en (4b).

Una manera de recuperar la equivalencia tanto en la estructura como en la termodinámica es con la teoría de perturbaciones SW-WCA [15,16]. En esta teoría, el sistema de referencia en la separación (1) es un fluido de pozo cuadrado (SW; del inglés *square-well*),

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma_{SW} \\ -\varepsilon_{SW} & \text{si } \sigma_{SW} \leq r \leq \lambda\sigma_{SW} \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma_{SW} \end{cases} \quad (5)$$

por lo que en la aproximación perturbativa se está introduciendo a orden cero información sobre fuerzas atractivas.

La manera cómo se define el sistema equivalente SW para el fluido real es la siguiente. El fluido real es un sistema de N partículas que interaccionan con un potencial intermolecular binario $\phi(r)$; el fluido está a una temperatura T y tiene una densidad $\rho = N/V$, donde V es el volumen ocupado por las partículas. El potencial $\phi(r)$ está caracterizado por una distancia σ , que generalmente es la posición donde se anula $\phi(r)$, y por una energía ε , que es el mínimo valor del potencial: $\phi(r_m) = -\varepsilon$. Los parámetros del SW equivalente son las soluciones de los blips

$$\int_0^{r_m} dr r^2 y_{SW}(r) [e^{-\beta\phi(r)} - e^{-\beta\phi_{SW}(r)}] = 0 \quad (6a)$$

$$\int_{r_m}^\infty dr r^2 y_{SW}(r) [e^{-\beta\phi(r)} - e^{-\beta\phi_{SW}(r)}] = 0 \quad (6b)$$

junto con una regla de asignación para la profundidad del pozo cuadrado,

$$\varepsilon_{SW} = \varepsilon \quad (6c)$$

La estructura del sistema es aproximada con la del SW,

$$y(r) = y_{SW}(r) \quad (6d)$$

y además, las ecuaciones (6a-6d) garantizan la igualdad a orden uno en perturbaciones de las energías libres de Helmholtz:

$$A(\rho, T) = A_{SW}(\rho, T; \sigma_{SW}[\rho, T], \lambda_{SW}[\rho, T], \varepsilon_{SW}) \quad (6e)$$

Las ecuaciones (6) constituyen la definición formal de una transformación **S** entre el sistema original y el equivalente: para cada estado termodinámico (ρ, T) existe un sistema SW con parámetros $\sigma_{SW}(\rho, T)$, $\lambda(\rho, T)$ y ε_{SW} , dados por (6a-6c), de tal modo que las coordenadas termodinámicas reducidas $\{\rho\sigma^3, kT/\varepsilon\}$ del fluido original se mapean en las coordenadas del sistema equivalente $\{\rho\sigma_{SW}^3, kT/\varepsilon_{SW}\}$. Además, las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema original quedan referidas a las del sistema equivalente; esta especificación completa la regla de transformación entre ambos fluidos.

3. Teorías con consistencia termodinámica

Si bien las teorías mencionadas permiten aproximar bien las propiedades de líquidos reales, no siempre es posible garantizar que tanto la estructura como la termodinámica sea la óptima. Relacionado con este problema está una cuestión más fundamental, a saber, si es posible de manera general formular una teoría en la mecánica estadística que *de entrada* postule consistencia entre la estructura y la termodinámica calculadas con sistemas equivalentes.

Para el caso de los fluidos simples, el problema puede plantearse de la siguiente forma. Se tiene un sistema S de partículas cuya interacción binaria es $\phi(r)$ y su función de distribución radial exacta es $g(r)$. Las propiedades termodinámicas de S son funcionales de $g(r)$. De todas ellas, la fundamental en la descripción canónica (ρ, T) es la energía libre de Helmholtz A - el *potencial termodinámico* que determina el equilibrio termodinámico-. Independientemente de la naturaleza del sistema físico en cuestión, existe consistencia entre la información estructural determinada por $g(r)$ y la información macroscópica o termodinámica dada por el potencial termodinámico A . Así, dos propiedades fundamentales del sistema como son su presión P y su energía interna U

deben valer lo mismo independientemente que se calculen via la ruta termodinámica o via la estadística. Por la ruta termodinámica se tiene

$$\left. \frac{\beta U}{N} \right|_T = \beta \frac{\partial(\beta A/N)}{\partial \beta} \quad (7a)$$

$$\left. \frac{\beta P}{\rho} \right|_T = \rho \frac{\partial(\beta A/N)}{\partial \rho} \quad (7b)$$

mientras que por la ruta estadística

$$\left. \frac{\beta U}{N} \right|_c = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \beta \rho \int d\mathbf{r} g(r) \phi(r) \quad (7c)$$

$$\left. \frac{\beta P}{\rho} \right|_c = 1 - \frac{1}{6} \beta \rho \int d\mathbf{r} g(r) r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \quad (7d)$$

La consistencia termodinámica implica para U la igualdad de (6a) y (6b):

$$\left. \frac{\beta U}{N} \right|_T = \left. \frac{\beta U}{N} \right|_c \quad (8a)$$

y para P la igualdad de (6c) y (6d):

$$\left. \frac{\beta P}{\rho} \right|_T = \left. \frac{\beta P}{\rho} \right|_c \quad (8b)$$

Si la función de distribución radial $g(r)$ no fuera la exacta, las ecuaciones (8) no necesariamente se cumplirían.

Pensemos ahora en un sistema equivalente S_0 de partículas que interactúan con un potencial $\phi_0(r)$. Las propiedades termodinámicas y estructurales de S_0 son bien conocidas, y lo que se desea es obtener con ellas las propiedades del sistema original S . Esto es, suponemos que los espacios y propiedades termodinámicas de S y S_0 se mapean de acuerdo a una transformación S bien definida Pero como la función $g(r)$ obtenida de este modo ya no es la exacta, la pregunta es: *¿la transformación S preserva la consistencia termodinámica?*

Nótese que esta preocupación es similar a la filosofía de las transformaciones canónicas discutidas con anterioridad. A final de cuentas se busca un hamiltoniano

microscópico, el del sistema equivalente, que no nada más represente las propiedades del sistema real, sino que además preserve la norma o *canon* de la consistencia termodinámica original.

Las transformaciones (4) y (6) vistas en la sección anterior no cumplen con las condiciones de consistencia termodinámica (8). Sin embargo, sí es posible reformular las teorías de perturbaciones WCA y SW-WCA para garantizar esta consistencia. Antes de proceder a su discusión, convendrá describir una teoría de ecuaciones integrales que usa el argumento de consistencia termodinámica (8) para definir un sistema equivalente de esferas duras. Esta teoría es la ecuación de la cadena hipertejida referida (*reference hypernetted chain equation, RHNC*) [17,18,19]. Su exposición servirá entonces para plantear una teoría general sobre sistemas equivalentes *canónicos*.

3.1 Teoría RHNC

La función de distribución radial $g(r)$ está definida rigurosamente como [20]

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_N} \int d^{3N} \mathbf{r} e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \times \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_N} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta U(\vec{r}^N)} \quad (9)$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad del sistema de N partículas en un volumen V y que interactúan con un potencial total $U(\mathbf{r}^N)$, que describiremos como aditivo por pares:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) \quad (10)$$

Q_N es la función de partición configuracional,

$$Q_N = \int d^{3N} \mathbf{r} e^{-\beta \sum_{i,j} \phi(r_{ij})} = \int d^N \vec{r} e^{-\beta \sum_{i,j} \phi(r_{ij})} \quad (11)$$

La función $g(r)$ es la información esencial que se requiere para poder determinar las propiedades estáticas de líquidos clásicos homogéneos, que se suponen formados por moléculas que interactúan vía un potencial efectivo binario $\phi(r_{ij})$. El conocimiento de $g(r)$ depende, de acuerdo a los análisis gráficos, de la solución de dos ecuaciones [21,22]:

$$S(r) = \rho \int d\vec{r}' h(r') c(|r - r'|) \quad (12a)$$

$$g(r) = e^{-\beta \phi(r) + S(r) + B(r)} \quad (12b)$$

Estas ecuaciones se pueden reescribir de diferente manera, pero para nuestros propósitos esta selección es la más conveniente. En (12) $h(r)$ es la función de correlación total, $S(r)$ es la función *serie*, $C(r)$ es la función de correlación directa y $B(r)$ es la función *punte*. Otras dos funciones que serán útiles en las discusiones de este capítulo son: la función de *fondo*, a veces llamada también de *cavidad*, $y(r) = g(r)e^{\beta\phi(r)}$, y el potencial de la fuerza promedio, $\beta\Psi(r) = -\ln g(r)$. No todas las funciones involucradas en (12) son independientes, pues $h(r) = g(r) - 1$ y $S(r) = h(r) - C(r)$, por lo que en realidad (12) es un sistema de dos ecuaciones con *tres* incógnitas. Para poder tener una solución completa del sistema con potencial $\phi(r)$, se requiere entonces de una **cerradura** o relación extra entre las funciones. En la literatura existen varias teorías de ecuaciones integrales que se sustentan en variantes, casi todas, de tres cerraduras clásicas, de origen y razón física diferentes [20]:

1. Percus-Yevick (PY):

$$B(r) = 1 + [C(r) - g(r)] + \ln[C(r) - g(r)] \quad (13)$$

2. Aproximación esférica promedio (*mean-spherical approximation*, MSA):

$$C(r) = -\beta\phi(r) \quad (14)$$

3. Ecuación de la cadena hipertejida (*hypernetted chain equation*, HNC):

$$B(r) = 0 \quad (15)$$

El punto de partida de la RHNC fue el estudio debido a Lado [17] sobre la aproximación de la función puente en la cerradura HNC. En esta teoría el potencial intermolecular binario $\phi(r)$ se separa como en (1)

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \phi_1(r), \quad (16)$$

en donde $\phi_0(r)$ es la contribución repulsiva de corto alcance y $\phi_1(r)$ es la contribución atractiva, de largo alcance, pero de valor pequeño respecto a $\phi_0(r)$, de tal forma que se pueda considerar como una contribución perturbativa. La teoría RHNC supone, a diferencia de la aproximación (15) de HNC [22], que la contribución a los diagramas de la función puente debida a la interacción $\phi_1(r)$ es nula, pero que la asociada a $\phi_0(r)$ no. De esta manera el puente del sistema es:

4. Ecuación de la cadena hipertejida referida (RHNC)

$$B(r) = B_0(r) \quad (17a)$$

Tres elementos adicionales hicieron posible la aplicación de esta teoría para modelar la estructura de fluidos simples clásicos:

a) Rosenfeld & Ashcroft [23] demostraron que para sistemas de naturaleza física muy diferente (plasmas coulombianos y fluidos de esferas duras) la función puente tiene la misma forma funcional, y propusieron al puente $B_{HS}(r)$ del sistema de esferas duras como el puente genérico (17a) de la RHNC, **para cualquier potencial $\phi(r)$** :

$$B_0(r) = B_{HS}(r; \sigma_{HS}), \quad (17b)$$

para lo cual resulta necesario tener un criterio de selección del diámetro óptimo de esferas duras σ_{HS} .

b) Lado [18] propuso un criterio termodinámico local para la selección del diámetro σ_{HS} , siguiendo las mismas ideas que lo llevaron a proponer la teoría RHNC. Si se requiere que la energía libre de Helmholtz A del fluido, calculada de la solución (12) con la cerradura (17a) y el puente (17b), sea mínima, entonces σ_{HS} debe tomar el valor tal que

$$\int dr [g(r) - g_{HS}(r)] \sigma_{HS} \frac{\partial B_{HS}(r; \sigma_{HS})}{\partial \sigma_{HS}} = 0 \quad (17c)$$

El criterio (17c) garantiza además consistencia termodinámica entre los valores de la presión P y la energía interna U calculados por relaciones termodinámicas, a través de A , y directamente de la función $g(r)$.

c) Labík & Malijevský [24,25] obtuvieron una parametrización de $B_{HS}(r)$ para todo valor de la distancia r y como función explícita de la densidad, de tal manera que la derivada en (17c) se puede evaluar directamente.

La teoría RHNC con los elementos a), b) y c) ha demostrado ser la teoría de ecuaciones integrales más exitosa en la actualidad para una variedad de sistemas simétricamente esféricos: plasmas [10], sistemas lennard-jones [19,26] y exponencial seis [27], potenciales repulsivos de fluidos kiharas no esféricos [28]. En el capítulo V de esta tesis presentamos resultados para el sistema pozo cuadrado, probando que la teoría es aplicable también a sistemas con potencial discontinuo con resultados excelentes. En todos los casos mencionados, las predicciones de las propiedades estructurales y las termodinámicas se encuentran dentro de la precisión de los datos generados por simulación computacional.

3.2 *Sistemas equivalentes canónicos*

La teoría RHNC es un ejemplo de definición de un sistema equivalente esfera dura que garantiza la conservación de la consistencia termodinámica (8). La transformación está dada por las ecuaciones

$$y(\mathbf{r}; \rho, T) = e^{S-S_{HS}} y_{HS}(\mathbf{r}; \rho, T, \sigma_{HS}^{RHNC}[\rho, T]), \quad (17b')$$

$$S(\mathbf{r}) = \rho \int d\mathbf{r}' h(\mathbf{r}') c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (12a)$$

$$\int d\mathbf{r} [g(\mathbf{r}) - g_{HS}(\mathbf{r})] \sigma_{HS} \frac{\partial B_{HS}(\mathbf{r}; \sigma_{HS})}{\partial \sigma_{HS}} = 0 \quad (17c)$$

La ecuación (18) es la condición de igualdad de los puentes, ecuación (17b) reexpresada con la función de cavidad $y(\mathbf{r})$ y la función serie, según la definición de $y(\mathbf{r})$ y la ecuación (12a).

La justificación física de esta transformación es la aparente universalidad de los diagramas puentes. Existe numerosa evidencia de que la función de cavidad tiene también un comportamiento cuasi-universal, hecho que puede explotarse con criterios adecuados para el mapeo entre los estados termodinámicos del sistema real y el sistema equivalente. En la teoría SW-WCA, por ejemplo, la estructura de S es aproximada por la función de cavidad de S_0 de acuerdo con la ecuación (6d) y con los parámetros de pozo cuadrado que resultan de resolver los blips (6a) y (6b). Nótese que en la teoría RHNC las relaciones equivalentes son de solución más complicada porque implican la resolución de la ecuación integral OZ. Surge de manera natural la inquietud de que si no es posible construir una teoría con consistencia termodinámica y que sea de estructura matemática más sencilla que la RHNC. La respuesta es sí, pero al nivel aproximativo de una teoría de perturbaciones y para sistemas con interacción repulsiva: Lado [29] probó, siguiendo un formalismo tipo RHNC, que se puede reformular la teoría WCA exigiendo consistencia termodinámica, obteniéndose mejor poder predictivo que la versión original WCA.

En esta investigación doctoral se generalizó el método de Lado para el caso de sistemas con interacción atractiva, lo que expondremos en detalle a continuación.

Del mismo modo que como se consideró en la sección anterior, el potencial intermolecular $\phi(\mathbf{r})$ se describirá usando un esquema perturbativo:

$$\phi(\mathbf{r}; \xi) = \phi_0(\mathbf{r}; \sigma, \varepsilon, \lambda) + \xi \phi_1(\mathbf{r}) \quad (18)$$

donde el subíndice cero identifica al potencial del sistema de referencia y el subíndice uno al potencial perturbativo. La ecuación (18) es más general que (16) en dos aspectos: primero, se está usando explícitamente, por conveniencia en el desarrollo matemático, un parámetro de "carga" $\xi \in [0, 1]$ de tal modo que para $\xi = 0$ la ecuación (18) da el potencial de referencia y cuando $\xi = 1$ describe al potencial completo; y segundo, el potencial de referencia es arbitrario y, por lo mismo, puede tener no sólo información repulsiva, como en (16), sino también atractiva, como será el caso discutido más adelante. Se ha escrito en (18) la dependencia explícita de $\phi_0(r)$ en tres parámetros: una distancia σ , una energía ε y un parámetro adimensional λ que determina la *forma* del potencial. No está por demás aclarar que se suponen conocidas las propiedades estructurales y termodinámicas del sistema de referencia.

La energía libre de Helmholtz configuracional del fluido se obtiene de la función $Q_N(\xi)$ definida en (11) y calculada con (18):

$$A^c(\xi) = -kT \ln Q_N(\xi) \tag{19}$$

La diferencia de las energías libres entre el sistema con ξ arbitrario y el sistema de referencia (indicado siempre por el subíndice 0) se puede expresar, según el teorema fundamental del cálculo integral, como

$$A^c(\xi) - A^c(0) = \int_0^\xi \frac{\partial A^c(\xi')}{\partial \xi'} d\xi' \tag{20}$$

Usando (19) para calcular la derivada, la ecuación (20) se puede reescribir en términos de la función de partición $Q_N(\xi)$, y con el uso de la definición de $g(r)$, ecuación (9), se obtiene la siguiente relación entre A^c y la función de distribución radial:

$$A^c(\xi) - A^c(0) = \frac{1}{2} \rho N k T \int_0^\xi d\xi' \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}; \xi') \beta \phi_1(r) \tag{21}$$

La integral respecto a la variable de acoplamiento ξ se puede evaluar mediante el uso de la relación exacta (12b). Para ello será ilustrativo reexpresar el potencial de la fuerza promedio como

$$\Psi(r) = \phi(r) + \psi(r) \tag{22a}$$

donde $\psi(r)$ hace las veces de un potencial "indirecto", que de acuerdo a (12b) vale rigurosamente

$$\beta\psi(r) = -[S(r) + B(r)] = -\ln y(r) \quad (22b)$$

Así,

$$g(r) = e^{-\beta\psi(r)} = e^{-\beta[\phi(r)+\psi(r)]} \quad (22c)$$

y derivando respecto a ξ' ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial \xi'} &= -\beta g \frac{\partial[\phi + \psi]}{\partial \xi'} \\ &= -\beta\phi_1 g - \beta g \frac{\partial\psi}{\partial \xi'} \\ &= -\beta\phi_1 g - \beta \frac{\partial[g\psi]}{\partial \xi'} + \beta\psi \frac{\partial g}{\partial \xi'} \end{aligned}$$

Si de esta última expresión se despeja $\beta\phi_1 g$, que es el integrando de (21), entonces

$$\begin{aligned} \beta\phi_1 g &= -\frac{\partial[g + g\beta\psi]}{\partial \xi'} + \beta\psi \frac{\partial g}{\partial \xi'} \\ &= -\frac{\partial[g - g \ln y]}{\partial \xi'} - \ln y \frac{\partial g}{\partial \xi'} \end{aligned}$$

Evaluando en (21) primero la integral respecto al parámetro de carga, se tiene que

$$\begin{aligned} \int_0^{\xi} d\xi' \beta\phi_1(r)g(r; \xi') &= -g(r; \xi) + g(r; \xi) \ln y(r; \xi) + g(r; 0) - g(r; 0) \ln y(r; 0) \\ &\quad - \int_0^{\xi} d\xi' \ln y(r; \xi') \frac{\partial g(r; \xi')}{\partial \xi'} \end{aligned} \quad (22d)$$

El procedimiento seguido en las ecuaciones (22) ha sido para extraer la mayor información posible de la integral respecto a ξ . Es a este nivel que es necesario hacer aproximaciones propias de la teoría RHNC. De acuerdo a (22b), el logaritmo natural de la función y es la suma de la función serie S y la función puente B , por lo que

$$\int_0^{\xi} d\xi' \ln y(r; \xi') \frac{\partial g(r; \xi')}{\partial \xi'} = \int_0^{\xi} d\xi' [S(r; \xi') + B(r; \xi')] \frac{\partial g(r; \xi')}{\partial \xi'}$$

Lado [29] demostró que la integral que involucra a S puede evaluarse mediante el uso de la relación de Ornstein-Zernike (12a) en el espacio de Fourier. De esta manera resta la

integral que contiene a B , pero con la hipótesis de Rosenfeld & Ashcroft [23] acerca de la "universalidad" de B , entonces $B(r; \xi) = B_0(r) = B_{HS}(r; \sigma_{HS})$ y también se puede obtener la cuadratura de manera inmediata. La fórmula (21) para la energía libre configuracional termina siendo una sola integral, respecto a la variable de posición. Al requerir que esta energía sea mínima, como lo exige la condición de equilibrio en el ensamble canónico, se obtiene la condición (17c) para la selección del diámetro σ_{HS} y las relaciones de consistencia termodinámica (8).

Si se supone que además de la función puente también la función serie es de tipo "universal", o bien, que su dependencia en el parámetro ξ no es muy fuerte, entonces de la ecuación (22b) se sigue que el potencial indirecto y la función de cavidad no dependen del parámetro de carga:

$$B(r; \xi) = B_0(r), S(r; \xi) = S_0(r) \Rightarrow \psi(r; \xi) = \psi_0(r) \Rightarrow y(r; \xi) = y_0(r) \quad (23)$$

De hecho, es bien conocido que la función de fondo no depende fuertemente de la forma del potencial más que en los rasgos esenciales (una parte repulsiva de corto alcance con una perturbación atractiva), por lo que la hipótesis (23), más estricta que la de RHNC, no es muy arbitraria. Con la ecuación (23) la integral restante (22d) es reducida de nuevo a una cuadratura, y la expresión resultante para la energía libre es, escogiendo el valor $\xi = 1$ que describe al sistema de interés,

$$A^c(\xi = 1) - A_0^c = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho N}{\beta} \right) \int d\mathbf{r} \{ g_0(r) - g(r) + g(r) \ln y(r) - g(r) \ln y_0(r) \} \quad (24)$$

Como en el caso de la RHNC, se requieren criterios para la selección de los parámetros del sistema de referencia. Lado [29] probó que si se escoge al fluido de esferas duras como sistema de referencia, entonces la condición extremal $\delta A = 0$ impone una variante de (17c) para escoger el diámetro σ_{HS} :

$$\int d\mathbf{r} \left[e^{-\beta\phi} - e^{-\beta\phi_0} \right] \sigma_{HS} \frac{\partial y_0(r; \sigma_{HS})}{\partial \sigma_{HS}} = 0 \quad (25)$$

Los resultados que se obtienen con esta teoría de perturbaciones resultan superiores al criterio WCA.

La ecuación (24) expresa a la energía libre A^c como un *funcional* de $y(r)$ y $y_0(r)$. El requisito extremal $\delta A = 0$ respecto a estas funciones sobre (24) da como consecuencia el par de ecuaciones

$$\int d\mathbf{r} \{g(r) - g_0(r)\} \delta \ln y_0(r) = 0 \quad (26a)$$

$$\int d\mathbf{r} \left\{ e^{-\beta\phi} \ln \left(\frac{y(r)}{y_0(r)} \right) \right\} \delta y(r) = 0 \quad (26b)$$

Por la hipótesis de la que partimos, ecuación (23), la ecuación (26b) se satisface automáticamente. La otra relación garantiza la consistencia termodinámica para la presión y la energía interna, como en el caso de la teoría de ecuaciones integrales RHNC.

Como estamos suponiendo que el potencial de referencia depende de tres parámetros,

$$y_0 = y_0(r; \sigma, \varepsilon, \lambda) \Rightarrow$$

$$\delta y_0 = \frac{\partial y_0}{\partial \sigma} \delta \sigma + \frac{\partial y_0}{\partial \varepsilon} \delta \varepsilon + \frac{\partial y_0}{\partial \lambda} \delta \lambda$$

y entonces (26a) se descompone en tres integrales independientes, asumiendo variación desacoplada de los tres parámetros:

$$\int d\mathbf{r} \left[e^{-\beta\phi(r)} - e^{-\beta\phi_0(r)} \right] \varepsilon \frac{\partial y_0(r)}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (27a)$$

$$\int d\mathbf{r} \left[e^{-\beta\phi(r)} - e^{-\beta\phi_0(r)} \right] \sigma \frac{\partial y_0(r)}{\partial \sigma} = 0 \quad (27b)$$

$$\int d\mathbf{r} \left[e^{-\beta\phi(r)} - e^{-\beta\phi_0(r)} \right] \lambda \frac{\partial y_0(r)}{\partial \lambda} = 0 \quad (27c)$$

Al calcular la energía interna U y la presión P de la energía libre (24) se encuentra que

$$\beta U/N = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \beta \rho \int d\mathbf{r} g(r) \phi(r) - \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} \left\{ e^{-\beta\phi} - e^{-\beta\phi_0} \right\} \varepsilon \frac{\partial y_0}{\partial \varepsilon}$$

$$\beta P/\rho = 1 - \frac{1}{6} \beta \rho \int d\mathbf{r} g(r) r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} - \frac{1}{6} \int d\mathbf{r} \left\{ e^{-\beta\phi} - e^{-\beta\phi_0} \right\} \sigma \frac{\partial y_0}{\partial \sigma}$$

$$- \frac{1}{6} \int d\mathbf{r} \left\{ e^{-\beta\phi} - e^{-\beta\phi_0} \right\} \lambda \frac{\partial y_0}{\partial \lambda}$$

de donde resulta evidente que las condiciones (27) garantizan la consistencia termodinámica en el cálculo de U (con ecuación 27a) y de P (con ecuaciones 27b y 27c).

Es así que se tiene una transformación S definida por $y(r) = y_0(r)$, esto es, equivalencia en una propiedad estadística, y por las reglas (27) que preservan la

consistencia termodinámica, además de que el sistema equivalente tiene interacción atractiva. Sin embargo, la expresión final para la ecuación (24) resulta ser

$$A^c = A_0^c + \frac{1}{2} \left(\frac{\rho N}{\rho} \right) \int dr \left[e^{-\beta\phi(r)} - e^{-\beta\phi_0(r)} \right] y_0(r) \quad (28)$$

por lo que, al igual que como sucede con la teoría de Lado [29], la equivalencia al nivel termodinámico se pierde con la corrección hecha para introducir la consistencia termodinámica.

Es importante hacer notar también que el potencial ϕ_0 del sistema equivalente en realidad está definiendo a una *familia de sistemas*, pues el parámetro λ distingue a un sistema de otro. Esto es, el potencial ϕ_0 es no conforme, pues diferentes valores de λ dan diferentes formas de ϕ_0 : $\phi_0(\lambda_1)$ y $\phi_0(\lambda_2)$ no son escalables si $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Esta no conformalidad de sistemas se reflejará sensiblemente en las propiedades termodinámicas; por ejemplo, las propiedades críticas son funciones de λ . De este modo, las regla de mapeo (27) son un conjunto de tres ecuaciones acopladas cuya solución da los valores de σ , ϵ y λ del sistema equivalente. Como este mapeo es función del estado termodinámico (ρ, T) , para diferentes estados *se tendrán diferentes sistemas*. Las reglas de mapeo (27) constituyen en realidad la definición de una *familia* de sistemas equivalentes $\{\mathcal{S}_\rho(\lambda)\}$, todos ellos con el mismo potencial genérico, ecuación (18).

3.3 Sistema canónico de pozo cuadrado

La teoría anterior es válida para cualquier potencial binario $\phi_{ij}(r)$ de tres parámetros con función y_0 concida. El fluido de pozos cuadrados (SW), con potencial (5), es uno de los sistemas de tres parámetros más sencillos que posee la forma básica de los potenciales intermoleculares "reales", al incluir tanto una región de repulsión como una de atracción. El parámetro adimensional λ da la forma del potencial, determinando el alcance de la interacción atractiva. Este sistema ha sido estudiado exhaustivamente con todas las técnicas de teoría de líquidos (ecuaciones integrales, teorías de perturbaciones, simulación por computadora con métodos de Monte Carlo y dinámica molecular), y existen en la literatura del orden de una veintena de ecuaciones de estado para describir sus propiedades termodinámicas, con diferentes niveles de exactitud. También se tiene una forma parametrizada de su función de cavidad, lo que permite explorar cuantitativamente el uso del sistema SW como sistema canónico.

La función de fondo del SW se puede expresar en términos de la del fluido de esferas duras [15]

$$y_{SW}(r) = L(r)y_{HS}(r) \quad (29)$$

donde $L(r)$ es un polinomio lineal en r ajustado para dar los valores correctos de $y_{SW}(r)$ en $r = \sigma$ y en $r = \lambda\sigma$. Estos valores se obtienen directamente de una ecuación de estado para la energía libre de Helmholtz del sistema SW, como se describe detalladamente en el capítulo IV.

Se estudió el procedimiento descrito en el inciso b) con el sistema SW y la parametrización anterior [15] para representar las propiedades del fluido lennard-jones, cuyo potencial es

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right\}$$

Se usaron dos ecuaciones de estado para la energía libre $a_{SW} = \beta A_{SW}/N$, las llamadas EOS1 y EOS2, que se explican en extenso en el capítulo V. Se encontró que para el caso general de la consistencia termodinámica entre U , P y A el conjunto de ecuaciones (27) tienen solución pero a temperaturas $T^* = kT/\epsilon_{LJ} \geq 2$ y con resultados de baja exactitud en la estructura para densidades menores que 0.5. La figura 1 muestra la función de distribución radial que se obtiene así para el estado termodinámico $\rho^* = 0.4$ en $T^* = 2$, usando EOS2. Se compara con la solución RHNC y con la solución que se obtiene con la teoría de perturbaciones SW tipo WCA (SW-WCA) [16]. Resulta claro de la figura 1 y de la tabla I que la exigencia de la consistencia termodinámica no mejora la predicción SW-WCA.

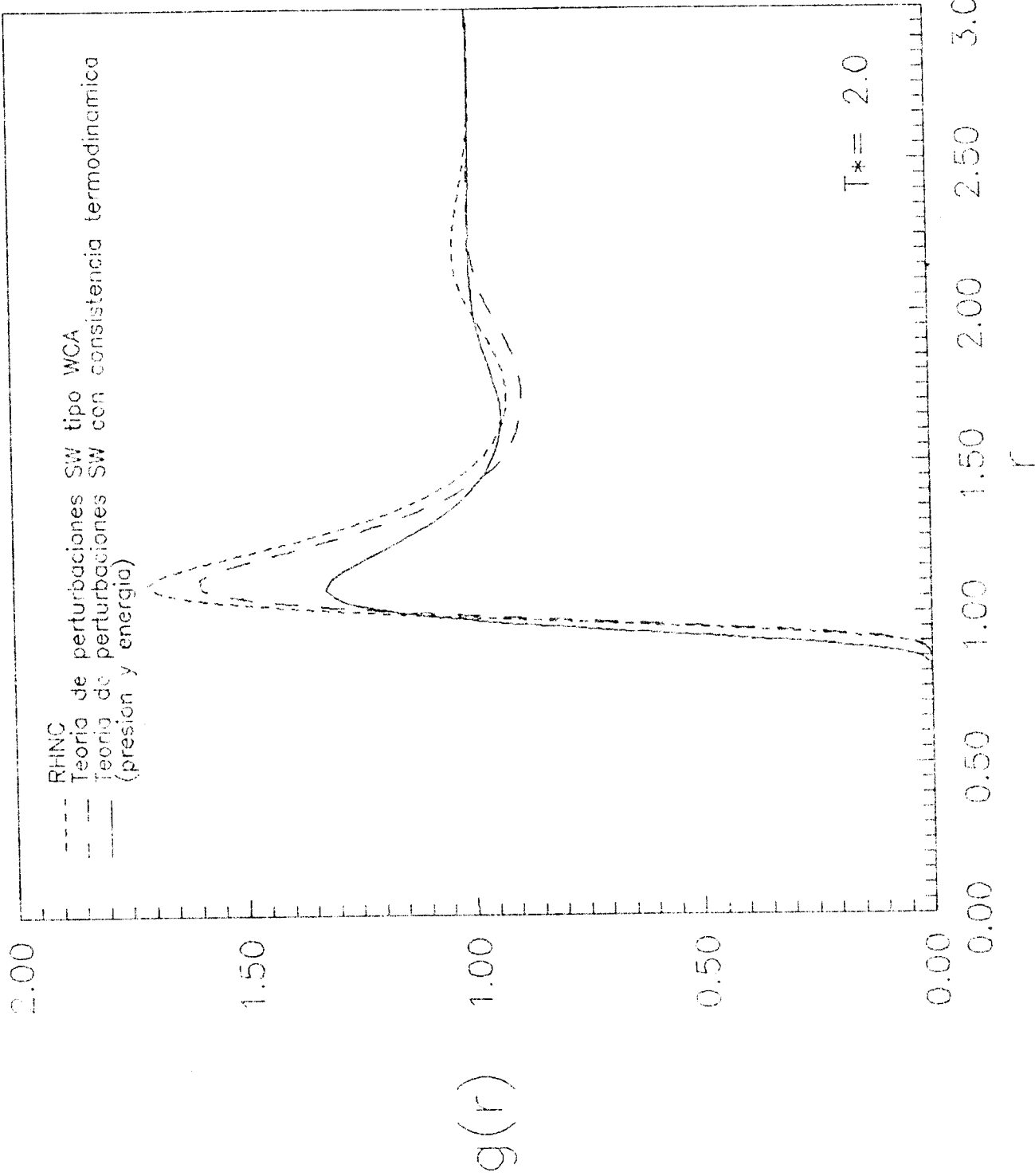
Resultados similares se obtienen a otras temperaturas, donde la tendencia del comportamiento de los parámetros del SW $\{\sigma_{SW}, \lambda, \epsilon_{SW}\}$ es semejante a la mostrada en la tabla I. La energía $\epsilon^* = \epsilon_{SW}/\epsilon_{LJ}$, en particular, tiende a tomar valores menores que la unidad a densidades $\rho^* < 0.5$, lo que hace que el sistema SW equivalente se encuentre a una temperatura reducida $T_{SW}^* = kT/\epsilon_{SW}$ mayor que la del fluido LJ. Pero cuando $\rho^* > 0.5$, ϵ^* tiende a fluctuar alrededor de la unidad, por lo que $T_{SW}^* \approx T^*$. Cuando $T^* < 2$ se obtienen soluciones sólo a densidades menores que 0.4, y con $\epsilon^* \ll 1$, de tal modo que el sistema equivalente SW debe de estar a temperaturas T_{SW}^* mucho mayores que T^* , como si el fluido SW tuviera que asemejarse a uno de esferas duras para mapear al LJ.

Si se usa sólo la consistencia termodinámica entre P y A suceden dos cosas: 1) la estructura y la termodinámica predichas es comparable o mejor que SW-WCA, pero 2) las

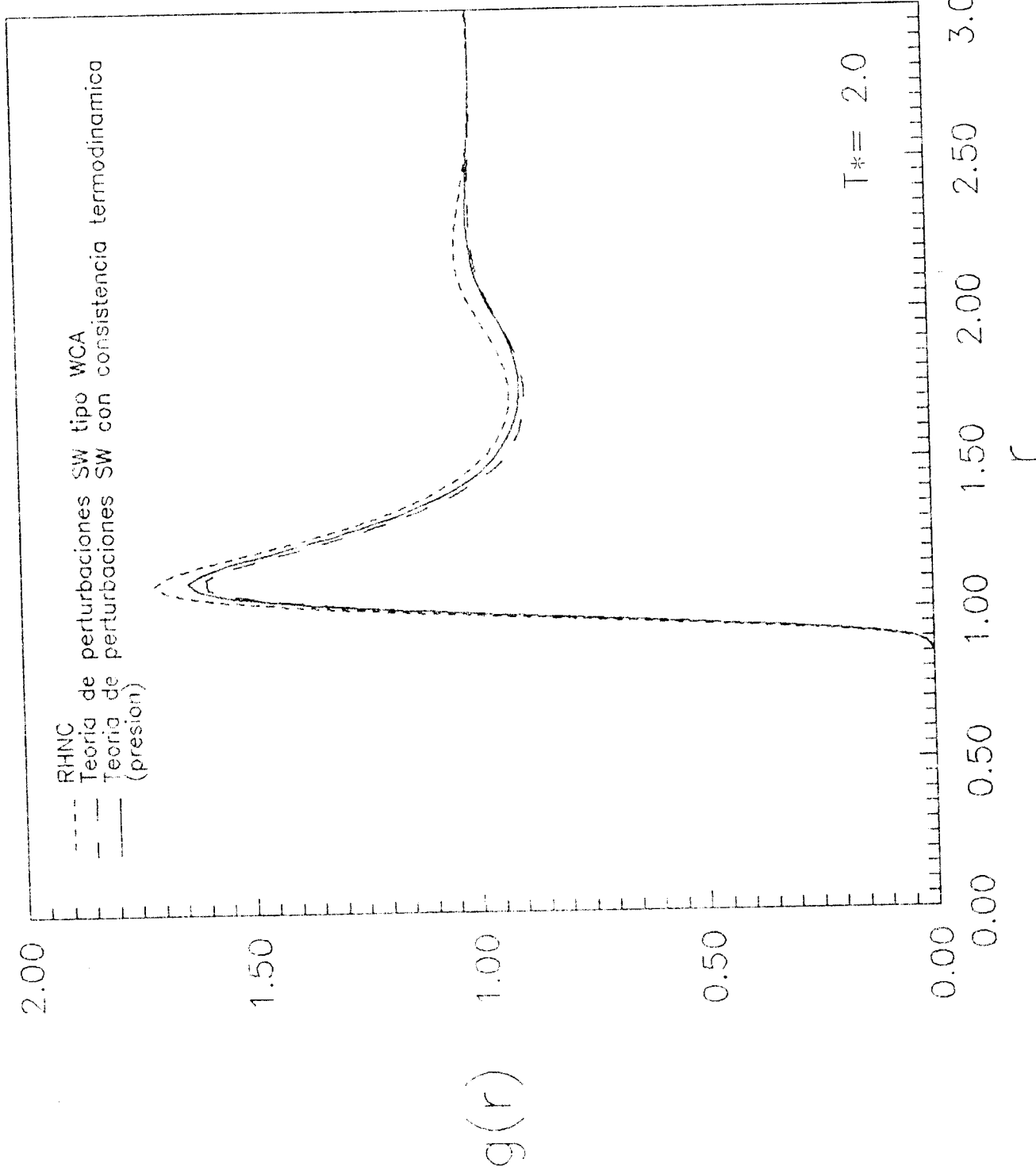
ecuaciones de mapeo (27b) y (27c) no tienen solución o es no física ($\lambda < 1$) para densidades $\rho^* > 0.7$. La figura 2 compara la $g(r)$ obtenida de (29) con EOS2, en el mismo estado de la figura 1, con las soluciones RHNC y SW-WCA. La tabla II muestra la predicción para $Z = \beta P/\rho$ en $T^* = 2$. Se observa que la predicción es mejor que cuando se usa la consistencia termodinámica total.

Tabla I. Comparación del factor de compresibilidad $Z = \beta P/\rho$ para diferentes teorías: Z_{PLA} = consistencia termodinámica entre presión P , energía interna U y energía libre A ; Z_{SWWCA} = teoría SW-WCA; Z_{RHNC} = solución RHNC. Las variables reducidas son $\rho^* = \rho\sigma_{LJ}^3$, $\epsilon^* = \epsilon_{SW}/\epsilon_{LJ}$, $\sigma^* = \sigma_{SW}/\sigma_{LJ}$. La temperatura es $T^* = kT/\epsilon = 2.0$ y la densidad es $\rho^* = 0.4$

ρ^*	σ^*	λ	ϵ^*	Z_{PLA}	Z_{SWWCA}	Z_{RHNC}
0.1	0.92455	1.86357	0.49008	0.865	0.872	0.889
0.2	0.92325	1.86613	0.48685	0.777	0.775	0.824
0.3	0.93048	1.83623	0.49963	0.740	0.723	0.815
0.4	0.92420	1.91488	0.45851	0.717	0.745	0.832
0.5	0.91969	2.02469	0.41789	0.557	0.905	1.074
0.6	1.02521	1.51370	1.97239	0.811	1.316	1.462
0.7	0.98739	1.39488	1.05263	1.728	2.153	2.152
0.8	0.99206	1.32573	1.14090	2.769	3.686	3.294
0.9	0.98644	1.30931	1.12296	4.218	6.251	5.086
1.0	0.98093	1.29165	1.09051	6.276	10.172	7.563



Lennard Jones 12.
Figura 1



Lennard Jones 1:
Figura 2

Tabla II. Comparación del factor de compresibilidad $Z = \beta P/\rho$ para diferentes teorías: Z_{PA} = consistencia termodinámica entre presión P y energía libre A ; Z_{SWWCA} = teoría SW-WCA; Z_{RHNC} = solución RHNC. Las variables reducidas son $\rho^* = \rho\sigma_{LJ}^3$, $\varepsilon^* = \varepsilon_{SW}/\varepsilon_{LJ}$, $\sigma^* = \sigma_{SW}/\sigma_{LJ}$. La temperatura es $T^* = kT/\varepsilon = 2.0$ y la densidad es $\rho^* = 0.4$

ρ^*	σ^*	λ	Z_{PA}	Z_{SWWCA}	Z_{RHNC}
0.1	1.01580	1.50731	0.871	0.872	0.889
0.2	0.99943	1.51542	0.780	0.775	0.824
0.3	0.99979	1.50540	0.739	0.723	0.815
0.4	0.99863	1.48188	0.761	0.745	0.882
0.5	0.98462	1.46871	0.947	0.905	1.074
0.6	1.00694	1.39739	1.404	1.316	1.462
0.7	1.00360	1.36061	2.396	2.153	2.152

4. Conclusiones

En este capítulo se ha visto que es posible definir formalmente sistemas equivalentes que preservan la consistencia termodinámica, ecuaciones (8), pero que llevado a la práctica, usando al fluido SW como sistema equivalente de un fluido Lennard-Jones, las ecuaciones de mapeo (27) no tienen solución satisfactoria para la consistencia total (P , U y A) o la solución es parcial (P y A) y no en todo el espacio termodinámico completo. Estos resultados no significan que la teoría no sea del todo aplicable, pues queda por determinar si la parametrización (29) es adecuada, tomando en cuenta que son las derivadas de y_{SW} respecto a los parámetros del potencial lo que se necesita en las ecuaciones (27). Como el uso de EOS1 en lugar de EOS2 en (29) no varió significativamente las tendencias observadas (salvo en las regiones de densidad $\rho^* > 0.7$, donde EOS1 deja de ser adecuada para el sistema SW; ver capítulo V), parece ser que es la forma de la interpolación (29) lo que pudiera introducir las desviaciones observadas, de no ser inherentes al sistema SW mismo.

De cualquier modo, en el capítulo IV se verá otra variante de procedimiento perturbativo en donde alrededor de la densidad de $\rho^* \approx 0.7$ se obtienen soluciones dobles, físicamente viables, para un sistema de ecuaciones de mapeo similar a SW-WCA. En el caso aquí estudiado con consistencia termodinámica parcial, en esta misma región de densidad se obtienen sistemas SW "invertidos", esto es con $\lambda < 1$, por lo que pareciera ser que un método de consistencia termodinámica pudiera detectar muy claramente situaciones de ambigüedad física como el que se expondrá en IV. Como existen otras evidencias de que el sistema SW presenta dos tipos de estructura microscópica en esta región de densidades [30], se puede concluir que independientemente de los problemas que tenga una parametrización como (29), el sistema SW *per se* pudiera no ser adecuado totalmente como modelo de sistema equivalente canónico. Por ejemplo, un sistema con potencial de Yukawa o con potencial de pozo triangular (ver capítulo V) pudieran ser más adecuados como sistemas de referencia.

CAPÍTULO III
TEORIA DE SISTEMAS EQUIVALENTES. II
SISTEMAS EQUIVALENTES CINÉTICOS

1. Introducción

En el capítulo anterior se definieron los sistemas equivalentes canónicos como aquellos que preservan la consistencia entre la información estadística y la termodinámica y se formalizó la teoría al caso de sistemas equivalentes con potencial de tres parámetros. Pero se encontró que no es posible usar al fluido SW como sistema canónico en todo el espacio termodinámico por mapear, lo cual impone una limitación práctica al sistema SW para generar ecuaciones teóricas de estado de sustancias reales. Como ya se mencionó, para poder usar a un sistema como canónico se requiere del conocimiento de su función de cavidad $y(r)$ como función del estado termodinámico y del parámetro que define la forma del potencial, y esto no existe, hasta donde sabemos, salvo para el caso SW. Independientemente de que sea necesaria una mejor representación de la estructura del SW o la obtención de parametrizaciones para otros sistemas como el de Yukawa, para así poder estudiar con más detalle la aplicabilidad de sistemas canónicos, surge el interés de conocer otras maneras de generar equivalencias entre sistemas.

En este capítulo se estudia una manera diferente de definir sistemas equivalentes que sean adecuados para generar ecuaciones teóricas de estado. En lugar de usar las reglas de mapeo de los sistemas canónicos, se usarán reglas basadas en el comportamiento cinético de los fluidos. La propiedad cinética relevante para este efecto es la *frecuencia* de colisión, que será estudiada en la sección 2 para potenciales discontinuos, y en la sección 3 para potenciales continuos esféricos. Con la ayuda de este concepto, se definirán otros parámetros que servirán para obtener la presión de un fluido. Estas secciones se complementan con la 4, que hace una revisión sobre la relación entre el flujo de ímpetu microscópico y la presión. En la sección 5 se extiende este análisis a los sistemas con potencial no esférico, y en la sección 6 se definirán las reglas de mapeo de los sistemas equivalentes cinéticos. La última sección presenta un estudio detallado sobre el comportamiento de las variables cinéticas introducidas en las secciones anteriores.

2. Frecuencias de colisión en potenciales discontinuos

El concepto de frecuencia de colisión se define de manera sencilla para potenciales discontinuos arbitrarios $\phi_i(r)$, esféricamente simétricos, del tipo mostrado en la figura 1, [1,2]. En los escalones de altura $\delta\varepsilon = \phi(\sigma^+) - \phi(\sigma^-)$, cuando $r = \sigma$, se tienen tres tipos de

colisiones según el valor de la energía cinética relativa e_K : si $e_K < |\delta\epsilon|$ las colisiones son elásticas y las llamaremos **botes (B)**, mientras que si $e_K > |\delta\epsilon|$ las colisiones serán inelásticas y de dos tipos, según que e_K aumente o disminuya al pasar el escalón $\delta\epsilon$; de estas últimas a las primeras llamaremos *escapes (DS; del inglés down-step)* y a las segundas *pases (US; de up-steps)*, respectivamente. La frecuencia de colisión para cada tipo de evento se expresa en términos de la velocidad relativa media $\langle v_r \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$ y de la función de distribución radial del sistema $g(r)$, de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} v_B &= \pm \pi \sigma^2 \rho \langle v_r \rangle \delta g(r) \\ v_{US} = v_{DS} &= \pi \sigma^2 \rho \langle v_r \rangle g(\sigma^\mp) \end{aligned} \quad (1)$$

donde $\delta g(\sigma) = g(\sigma^+) - g(\sigma^-)$. La elección de signos depende del de $\delta\epsilon$, y son tales que $v_B > 0$. Cuando $\delta\epsilon \rightarrow \infty$, $v_{DS} = v_{US} \rightarrow 0$, y v_B se reduce al resultado de Enskog para la frecuencia de colisión de un sistema de esferas duras, $v_{HS} = \pi \rho \langle v_r \rangle \sigma^2 g_{HS}(\sigma^+)$ [3]. Las expresiones anteriores fueron derivadas y probadas con dinámica molecular por Chapela, Martínez-Casas & Del Río [1].

La contribución que hace la fuerza impulsiva ejercida en el escalon $\delta\epsilon$ a la presión P del sistema es igual al flujo de momento lineal. La contribución a este flujo por parte de los botes repulsivos en $r = \sigma$ está dada por

$$\frac{\beta P_B}{\rho} = \frac{2\sigma v_B}{3 \langle v_r \rangle} \quad (2a)$$

donde $\beta = 1/kT$. Si se sustituye la expresión de v_B se tiene que

$$\frac{\beta P_B}{\rho} = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \rho \delta g(\sigma) \quad (2b)$$

que es el mismo resultado que se obtiene del teorema virial de Clausius para la contribución a P de **todas** las fuerzas actuantes en σ . Desde el enfoque cinético sólo los botes contribuyen a la presión porque $P_{DS} = -P_{US}$ y entonces $P = P_B + P_{DS} + P_{US} = P_B$. Pero si se calcula la presión con el teorema virial resulta que todas las fuerzas tienen contribuciones del mismo signo (el cual está dado por $\delta\epsilon$) y $P'_{DS} = P'_{US} > 0$, aunque sigue siendo cierto que $P = P'_B + P'_{DS} + P'_{US} = P_B$.

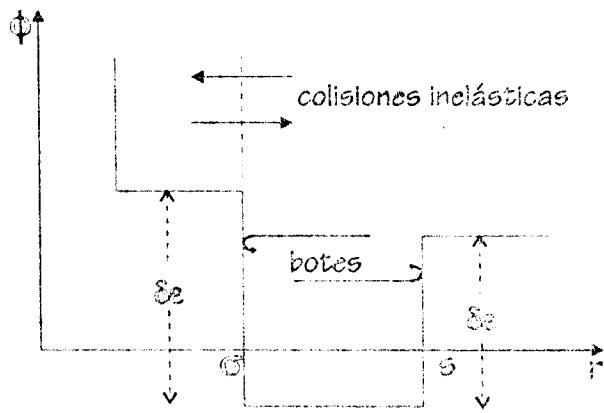


Figura 1.

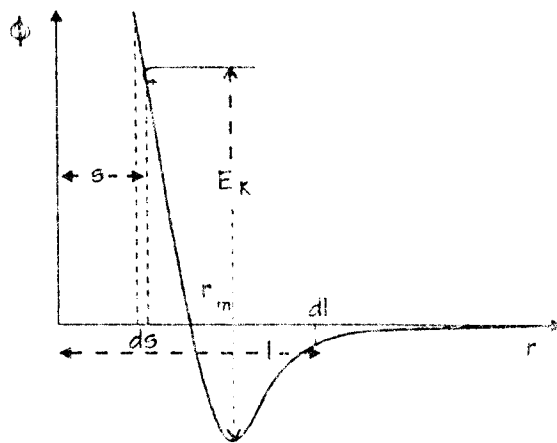


Figura 2.

3. Frecuencias y parámetros medios de colisión con potenciales continuos

En esta sección generalizaremos la teoría anterior al caso de potenciales continuos [4,5]. La figura 2 muestra el potencial intermolecular $\phi(r)$ típico de sustancias simples esféricas. El potencial es infinito cuando $r = r_0$, alcanza su valor mínimo $-\epsilon$ en $r = r_m$ y luego decrece a cero para $r \rightarrow \infty$. Para muchos potenciales realistas, $r_0 = 0$, pero en los modelos de nódulo duro, tipo potencial de Kihara, $r_0 > 0$.

Aunque en general dos partículas colisionan siempre que en r (la distancia entre sus centros de masas) exista una fuerza ejercida la una sobre la otra durante un tiempo finito Δt , también es posible describir el efecto de $\phi(r)$ como una secuencia infinita de eventos instantáneos impulsivos [2]. Para ello, tomamos una secuencia $\{\phi_i\}_N$ de N potenciales discontinuos ϕ_i de profundidad $\delta\epsilon_i$ y tamaño δr_i , tal que en el límite $N \rightarrow \infty, \delta r_i \rightarrow 0$ y $\delta\epsilon_i \rightarrow 0$, $\{\phi_i\}_N$ genere a $\phi(r)$. Cada una de las colisiones impulsivas debidas a $\{\phi_i\}$ puede ser elástica o inelástica, dependiendo de si existe o no una conversión instantánea entre energías cinética y potencial. Pero de acuerdo a lo que vimos en el caso de potenciales discontinuos, para efectos del análisis cinético basta con considerar sólo a las elásticas: un par de partículas experimentarán un bote instantáneo en $r = s$ (o en l) cuando la energía cinética relativa sea cero en s (o en l); estos botes pueden ocurrir tanto en la parte repulsiva de $\phi(r)$ (si $r_0 < s < r_m$) como en la parte atractiva (si $l > r_m$).

Al usar esta construcción en (1), la frecuencia diferencial de botes repulsivos o atractivos dv_B para colisiones en las distancias $s < r < s + ds$ es:

$$dv_B(s) = \pm \pi s^2 \rho \langle v_r \rangle y(s) \frac{\partial e^{-\beta\phi(s)}}{\partial s} ds \quad (3)$$

donde el signo (+) se usa si en $s < r < s + ds$ $\phi(r)$ es repulsivo y el signo (-) si $\phi(r)$ es atractivo; $y(r) = g(r)e^{\beta\phi(r)}$ es la función de cavidad.

La ecuación (3) permite obtener expresiones para las frecuencias totales de colisión, de acuerdo al tipo de interacción. En el caso elástico repulsivo, la frecuencia total v_R vale

$$v_R = \pi \rho \langle v_r \rangle \int_{r_0}^{r_m} ds s^2 y(s) \frac{\partial e^{-\beta\phi(s)}}{\partial s} \quad (4a)$$

y para el caso elástico atractivo:

$$v_A = -\pi\rho\langle v_r \rangle \int_{r_m}^{\infty} dl l^2 y(l) \frac{\partial e^{-\beta\phi(l)}}{\partial l} \quad (4b)$$

La frecuencia diferencial de colisión de la ecuación (3) es una función de distribución de probabilidad, que puede ser usada para calcular promedios de propiedades en equilibrio. El diámetro medio de colisión $\langle s \rangle$, por ejemplo, está dado por

$$\langle s \rangle (\rho, T) = \frac{1}{v_R} \int_{r_0}^{r_m} dv_B(s) s \quad (5a)$$

y es una media de las distancias donde se ejercen interacciones repulsivas entre dos partículas. Para las distancias donde la fuerza es atractiva, el promedio correspondiente, llamado alcance medio, es

$$\langle l \rangle (\rho, T) = \frac{1}{v_A} \int_{r_m}^{\infty} dv_B(l) l \quad (5b)$$

En ambas ecuaciones se indica explícitamente la dependencia de estos parámetros en las variables que definen el estado termodinámico en el sistema en equilibrio, la densidad ρ y la temperatura T . Esta dependencia proviene de la función de correlación $y(r; \rho, T)$. Cinéticamente, $\langle s \rangle$ y $\langle l \rangle$ son las distancias medias de transferencia instantánea de momento en colisiones elásticas, y constituyen medidas apropiadas de los tamaños de las regiones repulsiva y atractiva de $\phi(r)$, respectivamente.

De acuerdo al teorema virial, la presión P del sistema está dada por

$$\beta P/\rho = 1 + (2\pi\rho/3) \int_0^{\infty} dr r^3 y(r) \frac{\partial e^{-\beta\phi(r)}}{\partial r}$$

pero de (3), (4) y (5) resulta que la ecuación anterior se puede reescribir como

$$\beta P/\rho = 1 + \frac{2}{3\langle v_r \rangle} [\langle s \rangle v_R - \langle l \rangle v_A] \quad (6)$$

Esta ecuación permite expresar la EOS del sistema en términos de los parámetros promedio de colisión $\langle s \rangle$ y $\langle l \rangle$, separa, a la manera de van der Waals, las contribuciones a la presión del fluido provenientes de las fuerzas repulsivas y atractivas.

4. La construcción de Bernoulli

Las ecuaciones (2a) y (6) expresan cómo la presión de un fluido está determinada por promedios de variables que describen el comportamiento cinético de las partículas que lo conforman. Del Río demostró [2,6,7] que éstas relaciones son consistentes con la descripción de un fluido por medio de la teoría cinética, ya sea que se trate de un sistema de partículas cuya interacción esté dada por fuerzas impulsivas repulsivas [6,7] o por un potencial simétricamente esférico arbitrario [2]. Estas demostraciones son interesantes porque no nada más clarifican las secciones anteriores, sino porque tienen también el atractivo de explicar de manera muy simple cómo el flujo de ímpetu microscópico determina el valor de la presión, generalizando así al caso de fluidos densos la construcción que usó Bernoulli en el siglo XVII para obtener la ecuación de estado de un gas ideal o "perfecto".

La figura 3 muestra las partículas del fluido frente a una superficie de área A_z que es perpendicular al eje oz . Suponemos que las partículas se mueven con una velocidad $v_z \geq 0$ y que su momento lineal es $\mathbf{p} = p_1 \hat{\mathbf{e}}_1 + p_z \hat{\mathbf{e}}_z$, donde p_z es la componente en la dirección oz y p_1 es la componente normal a oz . Un manómetro de área δA , localizado en la posición de la superficie, detecta una fuerza δF igual al doble del promedio del momento lineal transferido por todas las partículas que cruzan δA en una dirección, por unidad de tiempo, en ausencia del manómetro. Si J es el **flujo** de la componente oz del momento lineal a través de A_z , entonces $\delta F = 2J\delta A$ y la presión P será

$$P = 2J \quad (7)$$

El flujo J está determinado por la densidad de momento $\rho_p(\mathbf{p})$ y la velocidad promedio de transferencia de momento en la dirección oz , $v_i(p_z)$:

$$J = \int_0^\infty dp_z \int dp_1 \rho_p(\mathbf{p}) v_i(p_z)$$

que se puede reescribir sólo en función de la densidad de momento $\rho_p(p_z) = \rho p_z f(p_z)$, donde ρ es la densidad de partículas y $f(p_z)$ la función de distribución para p_z ,

$$J = \rho \int_0^\infty dp_z p_z v_i(p_z) f(p_z) \quad (8)$$

Ahora bien, el punto fino de este análisis es el distinguir que hay dos procesos por los cuales el momento p_z se transfiere a través de la superficie A_z : primero, mediante las partículas mismas, que transportan momento con la velocidad v_z con la que ellas se mueven, y segundo, mediante las colisiones entre las partículas, donde el momento recorre

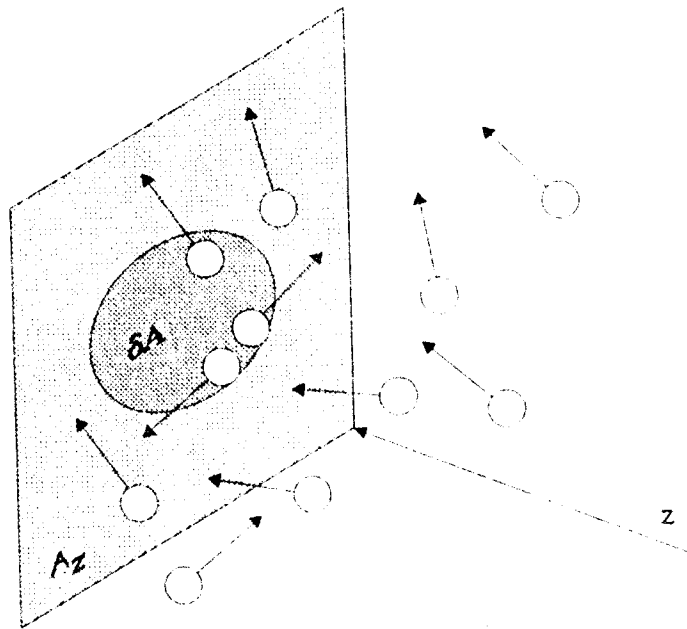


Figura 3

una distancia promedio $\bar{\sigma}_z$ por unidad de tiempo. La velocidad $v_t(p_z)$ de transferencia de momento es entonces la suma de las velocidades de los dos procesos, pues estos ocurren simultáneamente [6,7]:

$$v_t(p_z) = v_z + \bar{\sigma}_z(p_z) \quad (9)$$

De (8) y (9) se sigue en (7) que la presión es

$$\beta P / \rho = 1 + 2\beta \int_0^{\infty} dp_z p_z \bar{\sigma}_z(p_z) f(p_z) \quad (10)$$

El primer término de (10) es la contribución del gas ideal, que proviene del flujo de momento debido al movimiento mismo de las partículas, como demostró Bernoulli. El segundo término se debe al flujo por las colisiones entre partículas, que comparando (6) y (10) resulta posible descomponerlo en dos contribuciones: el flujo debido a todas las colisiones elásticas repulsivas locales, que tienen el efecto neto de transferir el ímpetu con una velocidad promedio $V_R = \langle s \rangle v_R$, y el flujo por las colisiones atractivas, con una correspondiente velocidad promedio de transferencia igual a $V_A = \langle l \rangle v_A$. El signo menos en este segundo caso significa que el flujo se transfiere de manera opuesta a como sucede con las repulsiones. Mientras que en éstas el ímpetu fluye en la misma dirección del movimiento de las partículas, en las atractivas la velocidad V_A tiene el sentido contrario. O dicho de otra manera, la velocidad de transferencia de ímpetu aumenta en los eventos repulsivos y disminuye con las colisiones atractivas.

Una manera ingeniosa de ilustrar lo anterior es regresando al caso en que el potencial de interacción es discontinuo, como el de la figura 1. Asociemos al sistema de partículas del fluido un gas de partículas puntuales, sin masa, que se mueven con la misma velocidad instantánea con la que es transferido el ímpetu, $v_t(p_z)$. A cada partícula real le corresponde una de este gas, de tal manera que mientras no haya colisiones ambas se moverán con la misma velocidad v_z . Pero cuando hay una colisión la partícula del gas adquiere una velocidad $\bar{\sigma}_z$, que dependiendo del tipo de interacción tendrá dirección igual (repulsión) o contraria (atracción) a la velocidad v_z que tenía antes del choque. Ahora bien, como en una colisión la transferencia de ímpetu es entre centros de masas, las partículas del gas se adelantan o atrasan respecto a las reales, *instantáneamente*, en cada colisión, en una distancia igual a la que hay entre los centros de masas. Se adelantan con los botes repulsivos (y por ello el ímpetu fluye más rápido que cuando se transfiere por el movimiento de las partículas) y se atrasan con los botes atractivos. Este gas es un gas ideal en realidad, porque las partículas que lo conforman no "chocan" entre sí. Por ello la construcción de Bernoulli realmente se puede extender al caso de un líquido, si en lugar de

seguir el movimiento de las partículas reales nos fijamos en las partículas asociadas. Como a final de cuentas lo que interesa es determinar el flujo neto de impetu para conocer la presión, entonces este gas cumple su función para ello.

5. Generalización para potenciales anisótrpos

Las relaciones anteriores pueden extenderse al caso más general de un potencial no esférico $\phi(\mathbf{r}, \omega)$, donde \mathbf{r} es el vector de posición relativo entre los centros de masa de dos partículas del sistema y ω define la orientación intermolecular de las mismas (un conjunto de cuatro ángulos en moléculas lineales y seis en las no lineales). La figura 4a muestra el sistema de referencia más general usado para definir a \mathbf{r} y ω que se conoce en la literatura como *sistema de laboratorio*. Sin embargo, la descripción geométrica y tensorial resulta más sencilla y compacta si se usa un sistema de referencia *intermolecular*, en donde uno de los ejes del sistema coincide con el vector \mathbf{r} , como se muestra en la figura 4b. La distancia entre las partículas, $r = |\mathbf{r}|$, es función de la orientación ω al momento de la colisión instantánea, por lo que ahora las regiones de colisiones repulsivas o atractivas quedan separadas por la distancia $r_m(\omega)$ que define el mínimo del potencial en la orientación ω . La frecuencia diferencial de colisión para los rebotes que ocurren en las distancias $[r, r+dr]$ y orientaciones $[\omega, \omega+d\omega]$ es [8]

$$dv(\mathbf{r}) = \mu(r, \omega) dr d\omega \quad (11)$$

$$\mu(r, \omega) = \pm \pi \rho \langle v_r \rangle r^2 y(r, \omega) \frac{\partial e^{-\beta \phi(r, \omega)}}{\partial r} \quad (12)$$

Para una orientación de choque definida siguen siendo válidas las relaciones del caso esférico, cuidando de tomar en cuenta la dependencia angular del mínimo del potencial y del tamaño del nódulo, en caso de que éste exista. Así, si $v_R(\omega)$ y $v_A(\omega)$ son las frecuencias repulsiva y atractiva, respectivamente, entonces las distancias de colisión son el diámetro,

$$\langle s \rangle(\omega) = \frac{1}{v_R(\omega)} \int_{r_0(\omega)}^{r_m(\omega)} s(\omega) \mu(s, \omega) ds \quad (13a)$$

y el alcance promedio,

$$\langle l \rangle(\omega) = \frac{1}{v_A(\omega)} \int_{r_m(\omega)}^{\infty} l(\omega) \mu(l, \omega) dl \quad (13b)$$

El siguiente paso es promediar las variables anteriores para las diferentes orientaciones posibles de choque. Si de manera simbólica representamos el promedio angular como

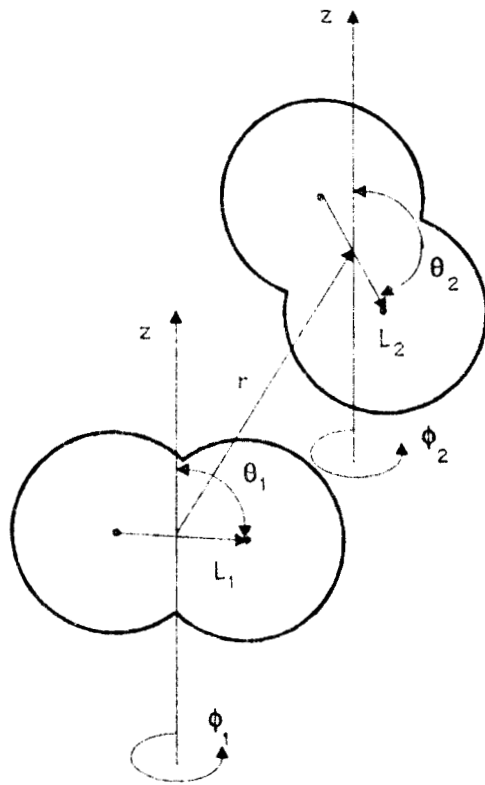


Figura 4a.

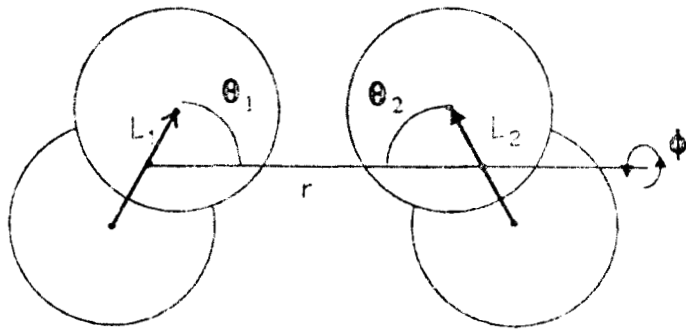


Figura 4b.

$$\langle f(\omega) \rangle_{\omega} = \frac{\int f(\omega) d\omega}{\int d\omega}$$

entonces $v_{RT} = \langle v_R \rangle_{\omega}$ y $v_{AT} = \langle v_A \rangle_{\omega}$ representan las frecuencias promedio totales, que de nuevo son utilizadas para normalizar la frecuencia diferencial (12), para tener las distribuciones de probabilidad $P_R = \mu_+(r, \omega)/v_{RT}$ y $P_A = \mu_-(r, \omega)/v_{AT}$ con los cuales calcular los promedios deseados. Así se pueden definir los promedios de $\langle s \rangle(\omega)$ y $\langle l \rangle(\omega)$ sobre todas las orientaciones angulares posibles, que son los parámetros de colisión dependientes del estado termodinámico:

$$\langle \langle s \rangle \rangle \equiv \left\langle \int_{r_0(\omega)}^{r_{\infty}(\omega)} s(\omega) P_R ds \right\rangle_{\omega} \quad (14a)$$

$$\langle \langle l \rangle \rangle \equiv \left\langle \int_{r_{\infty}(\omega)}^{\infty} l(\omega) P_A dl \right\rangle_{\omega} \quad (14b)$$

Y del mismo modo que en el caso esférico, la relación virial de Clausius para fluidos moleculares,

$$\beta P/\rho = 1 + (2\pi\rho/3) \int_0^{\infty} dr r^3 \left\langle y(r, \omega) \frac{\partial e^{-\beta\phi(r, \omega)}}{\partial r} \right\rangle_{\omega}$$

se puede reescribir en función de los parámetros cinéticos definidos con anterioridad:

$$\beta P/\rho = 1 + (2/3 \langle v_r \rangle) [\langle \langle s \rangle \rangle v_{RT} - \langle \langle l \rangle \rangle v_{AT}] \quad (15)$$

6. Reglas de mapeo cinético

Hemos visto que las variables cinéticas definidas en 5 determinan directamente la presión del fluido en estudio. En la sección 7 probaremos además que tienen dos características importantes: 1) son variables con regularidades en su comportamiento termodinámico y 2) son variables con similitudes para diferentes tipos de sistemas moleculares. Mientras que la primera característica señalada indica que estas variables se pueden usar como parámetros en ecuaciones de estado, la segunda permitirá aprovechar dichas similitudes para definir sistemas equivalentes cuyas ecuaciones de estado sean conocidas, y así obtener las que les corresponden a sistemas menos conocidos. En esta sección se expone cómo definir sistemas equivalentes a partir de estas propiedades cinéticas

Sin pérdida de generalidad, formularemos la teoría para el caso de un sistema simple S con frecuencias totales de colisión v_R y v_A , y parámetros $\langle s \rangle$ y $\langle l \rangle$. Sea $\{S_o(\lambda)\}$ una familia de sistemas, en el sentido ya mencionado en el capítulo anterior, y donde el parámetro λ determina la forma del potencial genérico de ellos. Como siempre, todas las propiedades de la familia $\{S_o(\lambda)\}$ son etiquetadas con un índice cero. Además, S y $\{S_o(\lambda)\}$ tienen la misma densidad ρ y temperatura T , y las partículas que los conforman tienen la misma masa. Los factores de compresibilidad de ambos sistemas están dados, según sabemos ya, por la relación de Clausius:

$$\beta P/\rho = 1 + (2/3\langle v_r \rangle)[\langle s \rangle v_R - \langle l \rangle v_A] \quad \text{para } S$$

$$\beta P_o/\rho = 1 + (2/3\langle v_r \rangle)[\langle s \rangle_o v_R^o - \langle l \rangle_o v_A^o] \quad \text{para } \{S_o(\lambda)\}$$

El sistema S y algún sistema de la familia $\{S_o(\lambda)\}$ tendrán la misma presión si usamos las siguientes reglas de mapeo entre propiedades, que denominaremos **reglas de mapeo cinético** :

$$\langle s \rangle_o = \frac{v_R}{v_R^o} \langle s \rangle \quad (16a)$$

$$\langle l \rangle_o = \frac{v_A}{v_A^o} \langle l \rangle \quad (16b)$$

$$\varepsilon_o = \varepsilon \quad (16c)$$

donde ε y ε_o son los valores de las profundidades de los potenciales intermoleculares de S y $\{S_o(\lambda)\}$, respectivamente.

Las reglas anteriores constituyen la definición de un sistema equivalente S_o con la misma presión que el sistema original S , en el mismo estado termodinámico. Para ello, concretamente las dos primeras ecuaciones indican que la *similitud* entre los parámetros de colisión es usada de una manera rigurosa, y son las razones de frecuencias las que miden esta similitud. Dicho de otra forma, los parámetros $\langle s \rangle$ y $\langle l \rangle$ del sistema real S son modificados para generar los del sistema equivalente S_o . Usando estos parámetros en la ecuación de estado del sistema equivalente se genera entonces la ecuación de estado del sistema real, que es *teórica* en el sentido discutido en la introducción, pues los parámetros tienen un claro significado físico. La solución del sistema de ecuaciones (16) determina el

valor de λ y la fracción de empaquetamiento del sistema equivalente para poder mapear las propiedades de S .

7. Resultados

En esta sección ilustraremos el comportamiento general de los parámetros cinéticos definidos en las secciones 3 y 5. La aplicación de la teoría de sistemas equivalentes cinéticos, sección 6, es expuesta en detalle en el siguiente capítulo con el ejemplo del fluido de pozo cuadrado.

7.1 Comportamiento en densidad y temperatura de los parámetros de colisión

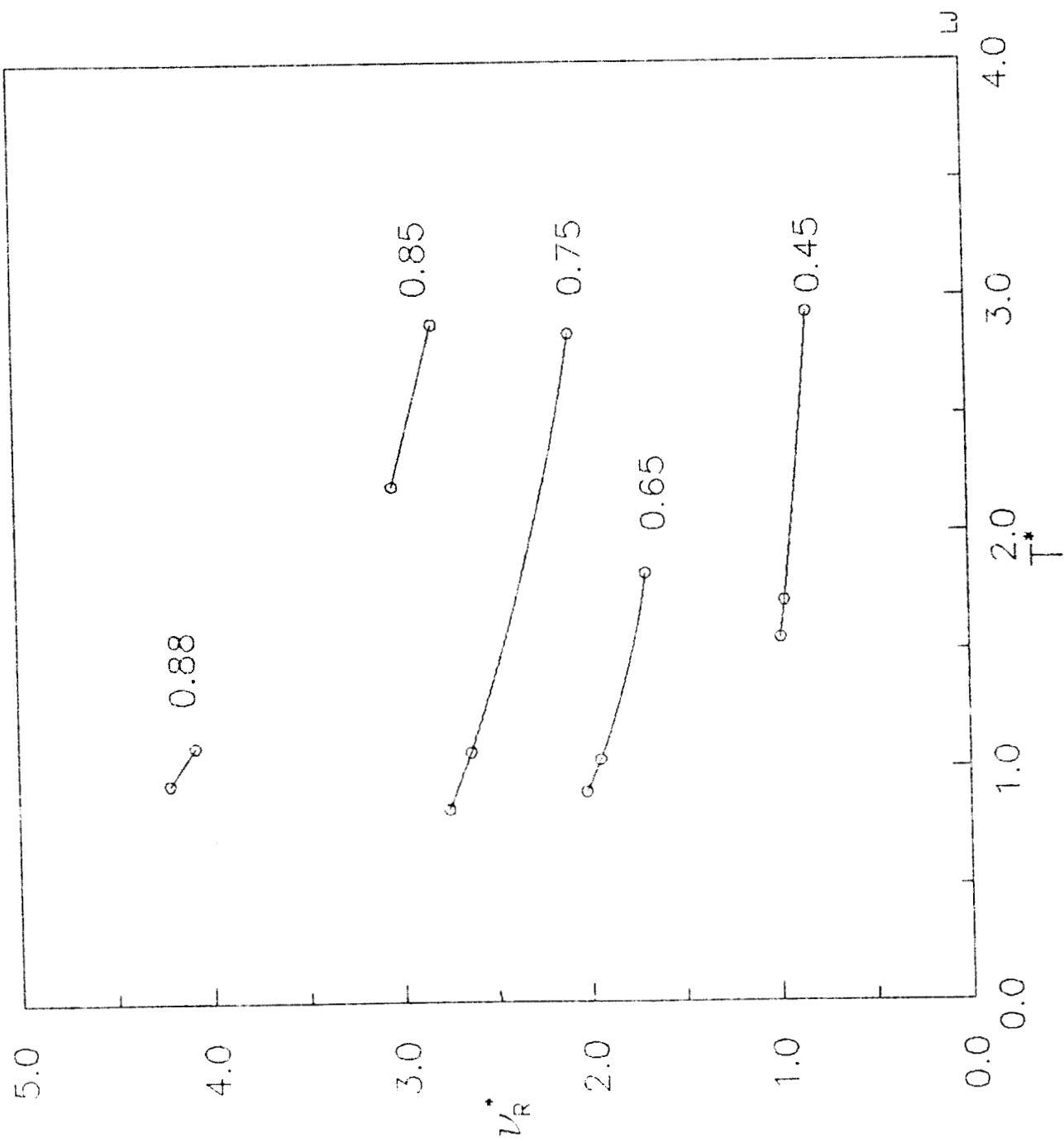
7.1.1 Frecuencias de colisión

La información necesaria para calcular las frecuencias y los parámetros de colisión es el potencial que define al sistema y su función de distribución radial o su función de cavidad. Existe una variedad de modelos de potenciales, de razón y naturaleza distinta, usados para representar propiedades de fluidos reales, y más adelante presentaremos algunos de ellos. Sin embargo, a fin de probar y entender mejor la teoría, la investigación se centró en los potenciales lennard-jones (LJ) y pozo cuadrado (SW; del inglés *square-well*), que han sido ampliamente estudiados con diferentes técnicas y teorías.

Una primera forma de calcular los parámetros de colisión es con información "exacta" generada por simulación computacional. Verlet [9] obtuvo mediante dinámica (DM) molecular la función de distribución radial $g(r)$ del fluido LJ,

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right\} \quad (17)$$

Los 25 estados reportados por Verlet están en las regiones $0.45 \leq \rho^* \leq 0.88$ y $0.591 \leq T^* \leq 2.934$. De estos, sólo se consideraron 14 en los cuales la presión calculada con el teorema virial de Clausius, usando la $g(r)$ de DM, coincidiera con la presión de DM reportada, dentro del error experimental de la simulación [4]. Las figuras 5 y 6 muestran las frecuencias de colisión repulsiva y atractiva, respectivamente, como función de la temperatura, en los catorce estados considerados. Las frecuencias están reducidas de acuerdo a $v^* = v\sigma/\pi\langle v_r \rangle$. Las líneas son auxiliares al ojo como curvas de interpolación. La línea a trazos corresponde al límite de densidad cero ($y(r) \rightarrow 1$) para cuando $\rho^* = 0.45$. Se observa que en todos los estados, los eventos repulsivos son más frecuentes que los eventos atractivos, y que por ello la razón de frecuencias $v_R/v_A > 1$. Sin embargo, como $\langle s \rangle / \langle l \rangle < 1$ el ímpetu es transferido a través de distancias mayores en



37a

figura 5

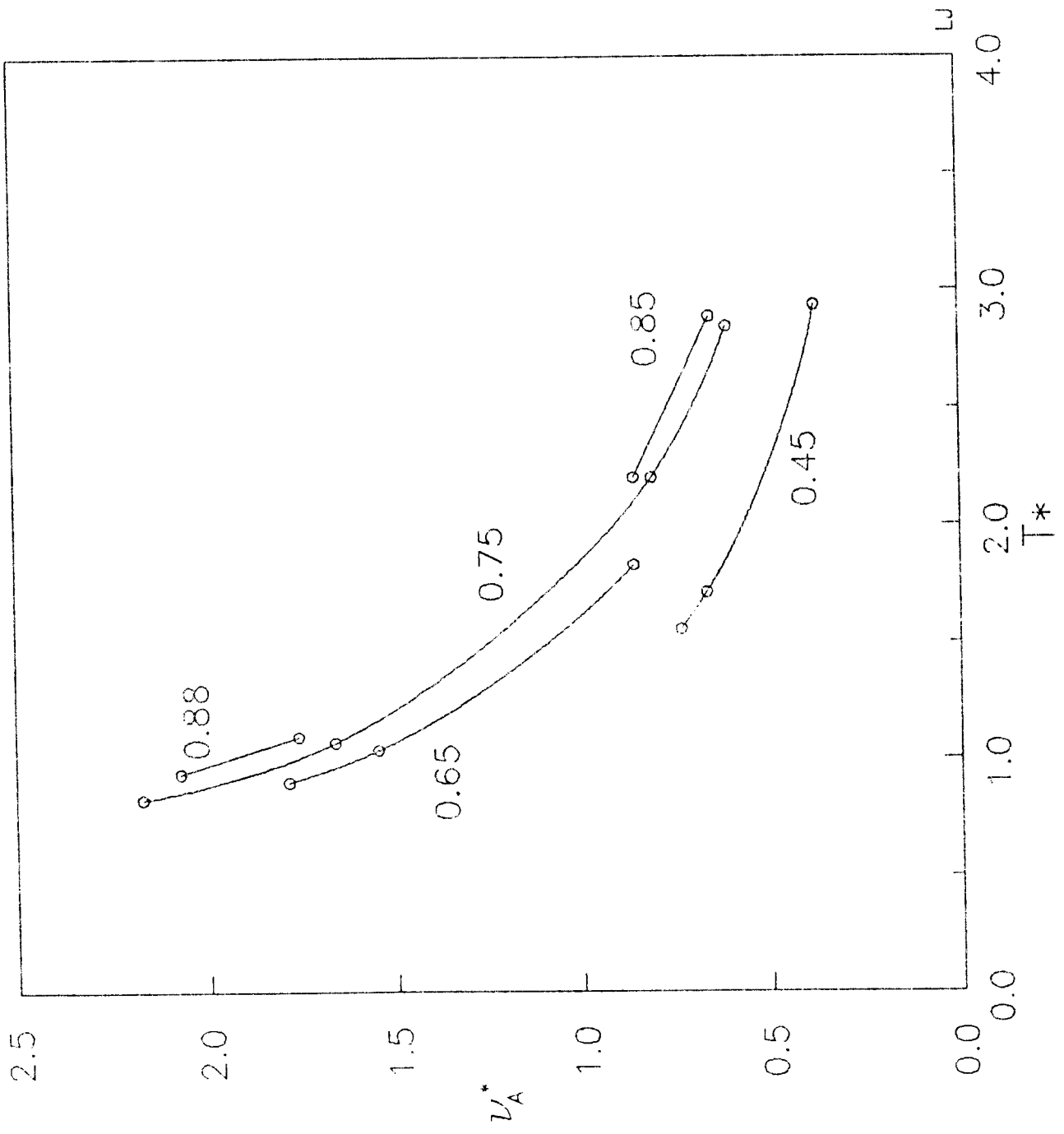


figure 6

las colisiones atractivas, por lo que el efecto conjunto del comportamiento de frecuencias y distancias de colisión se refleja en que la *velocidad promedio de transferencia de impetu* en las colisiones atractivas, $V_A = \langle l \rangle v_A$, pueda superar a la que corresponde para colisiones repulsivas, $V_R = \langle s \rangle v_R$.

La frecuencia repulsiva v_R^* tiene una dependencia débil y decreciente en la temperatura, como se observa de la figura 5. Esto es consistente con el hecho de que el "tamaño" o sección eficaz promedio para partículas suaves disminuye conforme aumenta su energía cinética. Y v_R^* llega a ser incluso menor que la frecuencia de colisión de esferas duras v_{HS} con diámetro $\sigma = \sigma_{LJ}$, en la misma densidad; de hecho, $v_R^* \rightarrow 0$ cuando $T^* \rightarrow \infty$ porque el sistema LJ no tiene nódulo duro. La dependencia en densidad resulta en cambio mucho más importante y muy similar a la de v_{HS} y significa que el número de botes en la región repulsiva del potencial sigue aproximadamente el mismo comportamiento en densidad que $\rho g_{HS}(\sigma^+)$.

La frecuencia atractiva v_A^* proviene de pares de partículas ligadas, esto es, con energía negativa (*dimeros de van der Waals*), por lo que v_A^* decrece conforme aumenta T^* porque disminuye el número de dimeros (figura 6). La dependencia en temperatura de v_A^* es mucho mayor que la de v_R^* , y como las distancias $\langle s \rangle$ y $\langle l \rangle$ tienen una dependencia mucho más suave en temperatura (ver figuras 7 y 8), el mecanismo cinético responsable de la condensación de un gas en un líquido a bajas temperaturas es el incremento más fuerte en la frecuencia de eventos atractivos que en la de los repulsivos, conforme disminuye T^* . En contraste con v_R^* , v_A^* es poco dependiente en densidad, fundamentalmente porque para distancias $r > r_m$ la integral de $y(r; \rho, T)$ en esta región es poco sensible a cambios en la densidad.

Es claro que el comportamiento de v_A^* no puede ser entendido en términos de esferas duras, como en el caso repulsivo. Sin embargo, el sistema de pozo cuadrado tiene la más simple de las interacciones atractivas, y su comportamiento en densidad y temperatura es muy similar al del sistema LJ, como se observa en la figura 9, que debe de compararse con la figura 6. La información estructural usada para el cálculo de esta frecuencia fue obtenida también de datos de simulación para $g_{SH}(\sigma)$ y $g_{SH}(\lambda\sigma)$ [10]. Como el sistema SW tiene una frecuencia repulsiva tipo HS, comienza a ser evidente porqué, a partir de este análisis cinético, un fluido SW puede ser usado para generar las propiedades de otros sistemas con potenciales continuos.

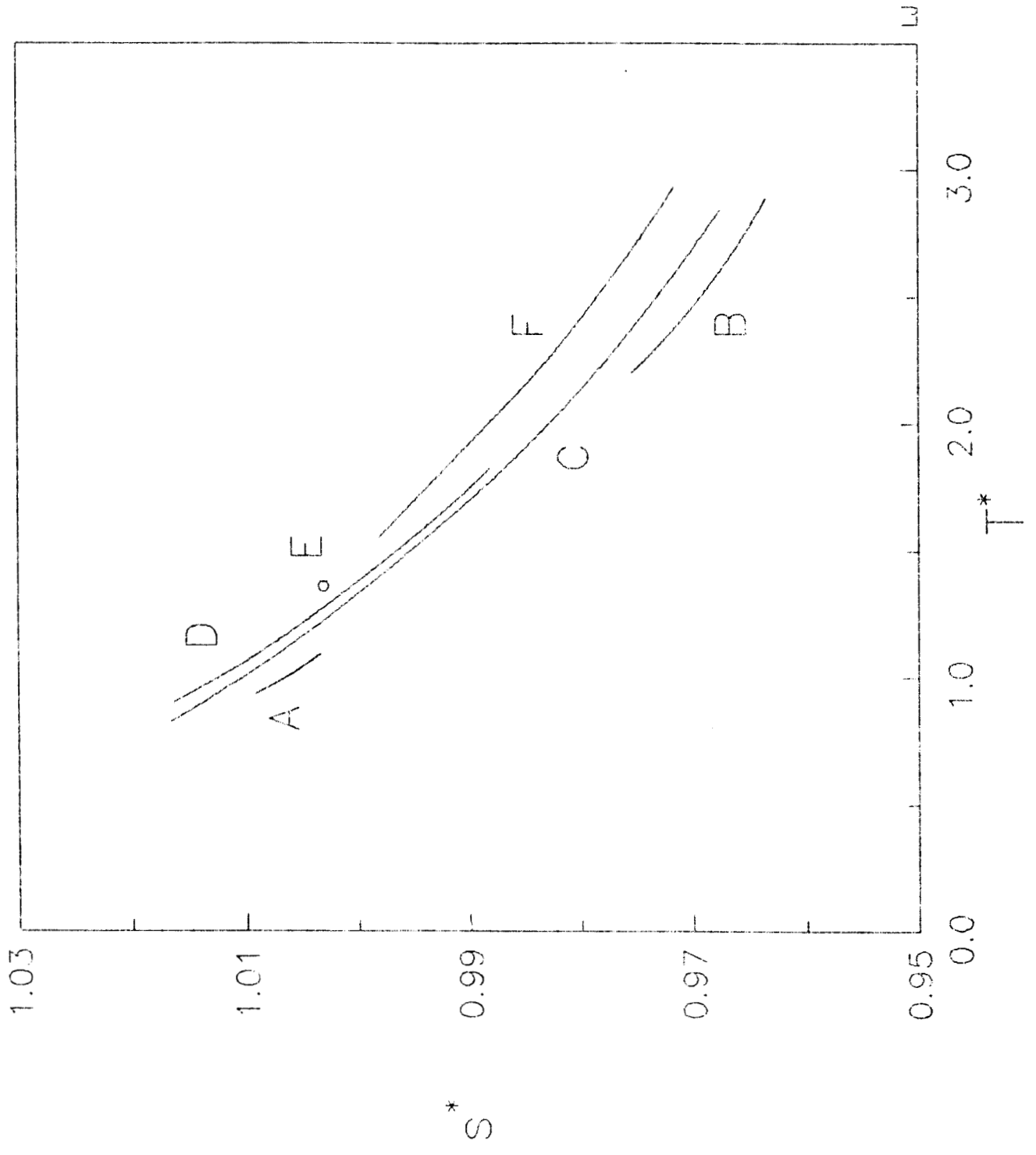


figura 7

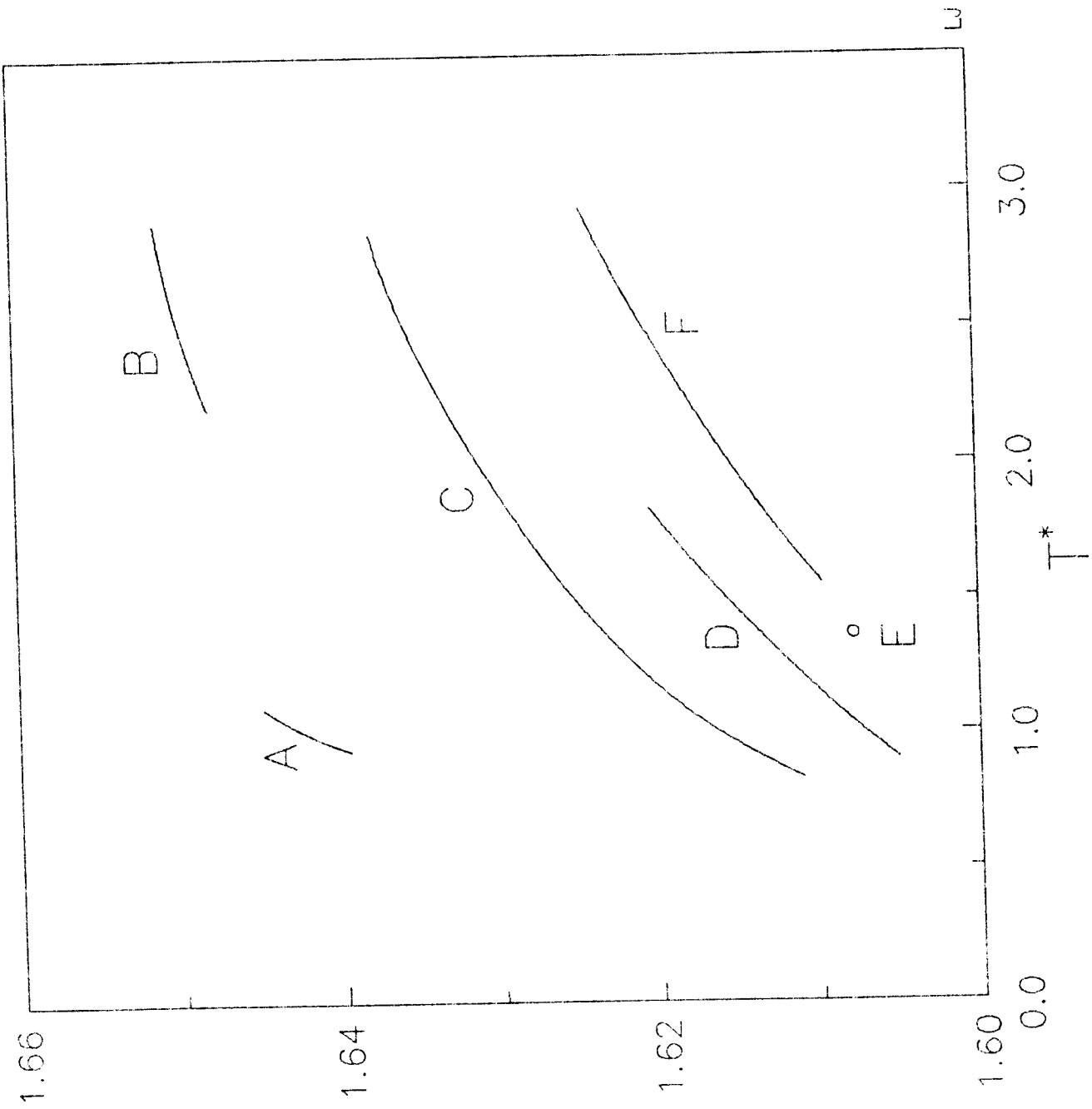


figura 8

l*

38b

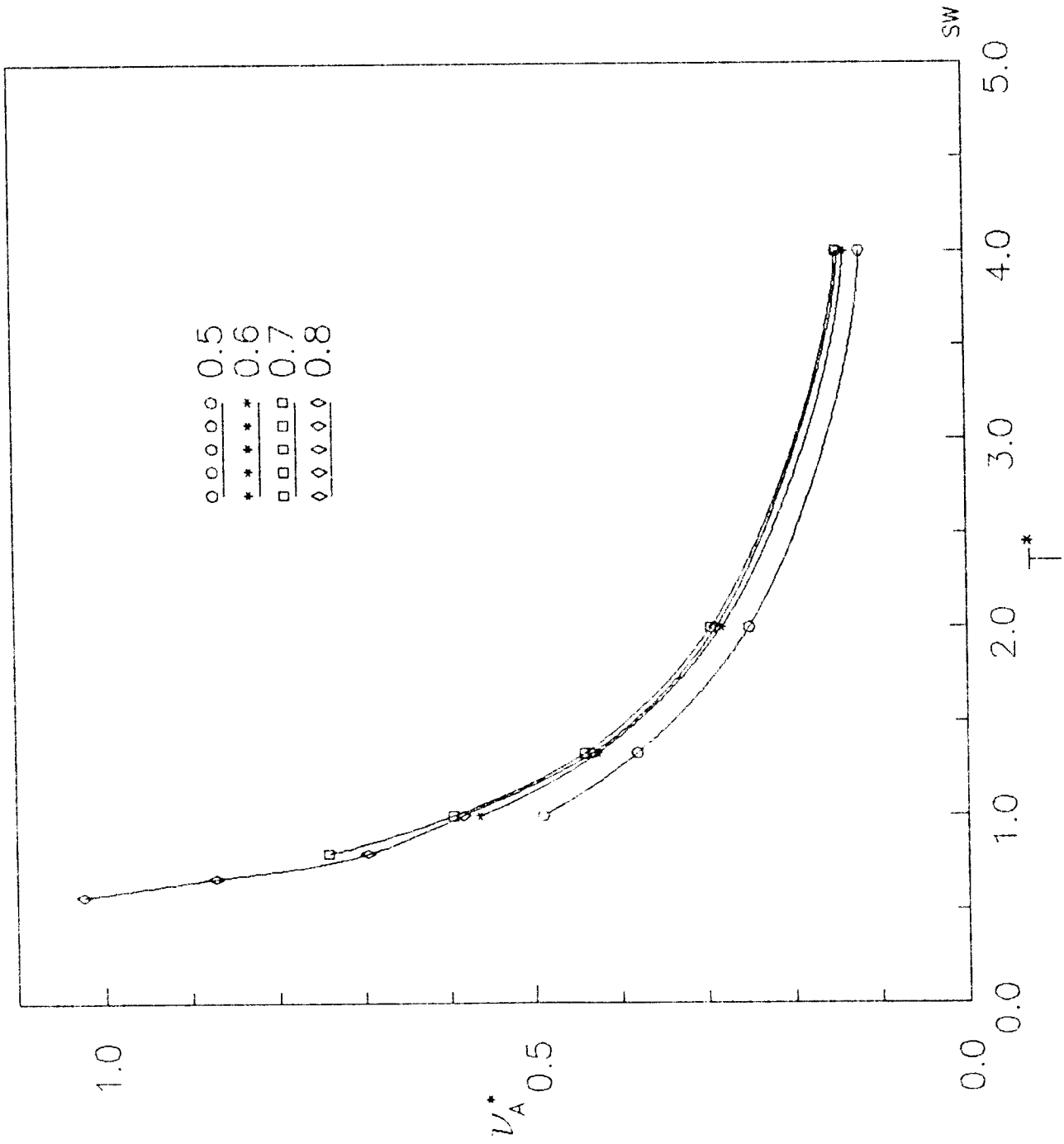


figura 9

Con el fin de profundizar estos análisis, se usó la teoría RHNC para calcular la estructura del fluido LJ .

7.1.2 Diámetros de colisión

Las figuras 7, 8, 10 y 11 muestran el diámetro $\langle s^* \rangle$ y alcance medio $\langle l^* \rangle$ de colisión calculados con la función de distribución radial obtenida con dinámica molecular [9], y con la teoría RHNC [11]. Como ya se indicó en el capítulo anterior, esta teoría de ecuaciones integrales es la más exitosa actualmente en la predicción de propiedades estructurales y termodinámicas de fluidos con interacción esféricamente simétrica, y ofrece la ventaja de poder calcular los parámetros de colisión no solamente con la misma precisión que los datos de simulación sino en cualquier estado termodinámico, salvo la región de coexistencia de fases líquido-vapor, y de una manera más económica que por medio de simulación computacional.

La dependencia de $\langle s^* \rangle$ con densidad y temperatura es suave, regular y sistemática, y el comportamiento es consistente con la información física del proceso: al aumentar T^* a una densidad constante, la energía cinética hace que las partículas tengan botes repulsivos a distancias más cortas, por lo que $\langle s^* \rangle$ decrece suavemente (figura 7), y al aumentar ρ^* a una temperatura constante de nuevo las partículas se encuentran más empaquetadas y también el diámetro medio decrece (figura 10). La dependencia en densidad y temperatura de $\langle s^* \rangle$ proviene de la suavidad de la parte repulsiva del potencial LJ, y es muy similar a los diámetros efectivos de esfera dura que se obtienen en las teorías de perturbaciones WCA [12] y la de Barker & Henderson [13], o en la teoría de sistemas correspondientes [14,15]. Pero los diámetros de estas teorías no tienen una rigurosa interpretación física, excepto en el límite de densidad cero donde los diámetros de perturbaciones se convierten también en promedios de colisión [16,17].

Al igual que sucede con la frecuencia atractiva, el comportamiento en temperatura del alcance medio $\langle l^* \rangle$ está determinado por lo que le pasa a los dímeros con T^* . Así, cuando $T^* \rightarrow \infty$, la distribución de energías de Maxwell-Boltzmann dentro del pozo atractivo ($\phi(r) < 0$) tiene a un valor constante, y así $\langle l^* \rangle$ tiene un valor límite que solo depende de $\phi(r)$ (figura 8). Al disminuir la temperatura crece la probabilidad de encontrar dímeros, o dicho de otra manera, la distribución de las frecuencias atractivas es preponderantemente mayor para distancias l alrededor del pozo de potencial, por lo que el alcance promedio decrece.

La dependencia de $\langle l^* \rangle$ con ρ^* , figura 11, es más notable que para el diámetro repulsivo, pero de nuevo es sistemática y consistente con la física del proceso. Cuando la

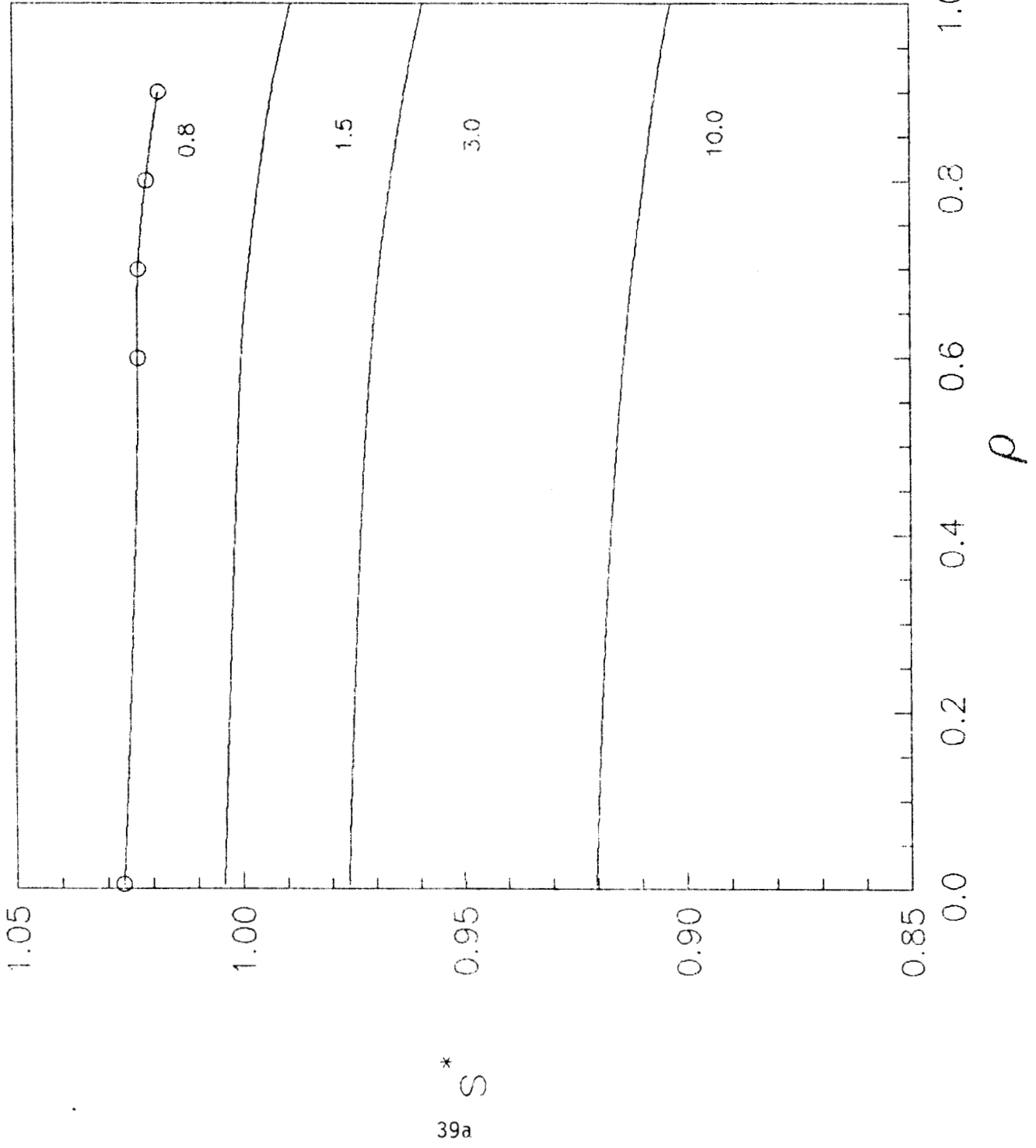
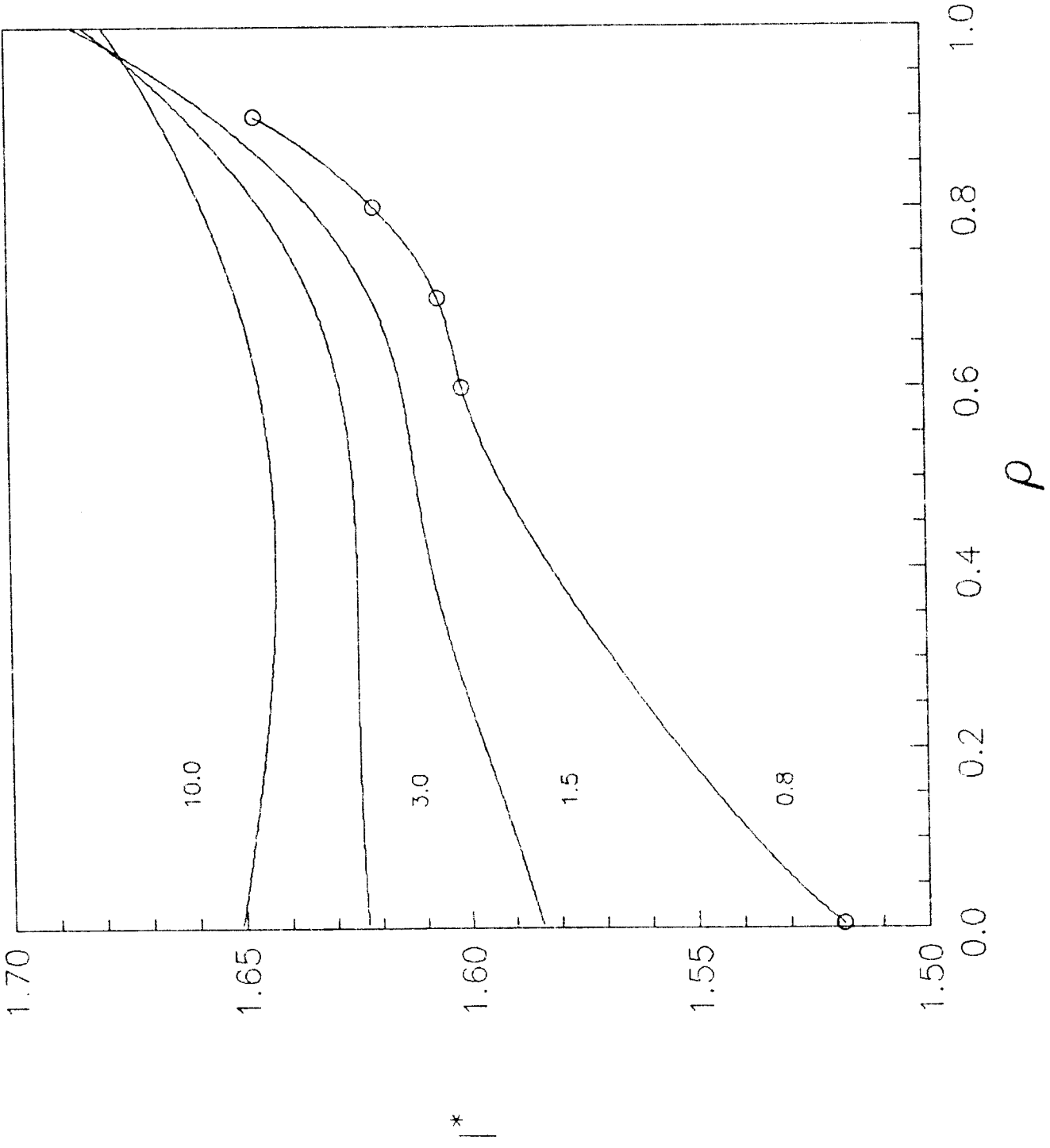


figura 10

LJ 12--6



LJ 12-6 figura 11

densidad aumenta, debido a las correlaciones que existen entre las partículas -determinadas principalmente por efectos de volumen excluido-, el número de ellos a distancias cercanas pero mayores a r_m es mayor que a distancias menores, por lo que $\langle l^* \rangle$ crece con la densidad en una isoterma. Conforme ρ^* aumenta, la variación de $\langle l^* \rangle$ con la temperatura es cada vez menor hasta que cuando $\rho^* \cong 1.0$ las isothermas se juntan aproximadamente en un nodo. Se puede concluir entonces que a densidades altas la distancia promedio que viaja el momento en los botes atractivos es prácticamente la misma independientemente del valor de la temperatura.

7.2 Efectos de la forma del potencial en los parámetros medios de colisión

Existen dos razones para estudiar la dependencia de los parámetros de colisión con la forma del potencial: 1) extraer conclusiones sobre cómo la forma del potencial influye en el comportamiento de los parámetros; 2) conocer la forma de ellos para diferentes modelos de potencial central usados para representar la interacción de sistemas moleculares no polares. En esta sección analizamos ambos puntos con ciertos potenciales modelos. Todos los estudios fueron realizados obteniendo la estructura de los sistemas con la teoría RHNC.

7.2.1. Modelos de potenciales esféricos

Los potenciales modelos que se consideraron fueron:

A. El potencial de Mie [18, 19]

$$\phi(r) = A\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right\} \quad (18)$$

donde $A = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{m/n-m}$ y n y m son enteros. Cuando $n = 12$ y $m = 6$ se tiene el potencial lennard-jones (17).

Para el entero m existe la predicción teórica $m = 6$, pero para n no.

B. El potencial exponencial-seis (exp-6) [18, 19, 20, 21, 22]

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\gamma} \left\{ \frac{6}{\gamma} \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \quad (19)$$

donde γ es un número real que generalmente toma valores en el intervalo $12 \leq \gamma \leq 20$. Para muchas aplicaciones prácticas en la modelación de sustancias como N_2 y CO_2 se ha

usado $12 \leq \gamma \leq 15$ [23, 24]. Este potencial parece describir mejor que el modelo de Mie la parte repulsiva de las interacciones de las moléculas, aunque hay que tener cuidado con el máximo espurio que tiene a cortas distancias. Para $12 \leq \gamma \leq 15$ la posición del máximo está en $0.3022 \geq r/r_m \geq 0.1682$.

C. El potencial de Kihara con nódulo esférico [18, 19, 20, 21, 25]

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma - d}{r - d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - d}{r - d} \right)^6 \right\} \quad (20)$$

donde d es el diámetro del nódulo esférico. Este potencial tiene la forma funcional de un lennard-jones 12/6 pero con una distancia corrida por el diámetro del nódulo. La introducción de un nódulo duro sirve para modelar la forma repulsiva de la interacción intermolecular, pero al mismo tiempo tiene el efecto de mejorar la parte atractiva. Los valores ajustados para d a fin de representar diversos fluidos moleculares están en el intervalo $0.1 \leq d^* \leq 0.9$, $d^* = d/(\sigma - d)$.

D. El potencial de cascarón esférico (*spherical-shell*) [19]

$$\phi(r) = \varepsilon \frac{\left[\left(3r_m P_m^{(4)} + P_m^{(3)} \right) P^{(9)} - \left(9r_m P_m^{(10)} + P_m^{(9)} \right) P^{(3)} \right]}{r \left(9P_m^{(3)} P_m^{(10)} - 3P_m^{(4)} P_m^{(9)} \right)} \quad (21)$$

donde $P^{(N)} = (r + d)^{-N} + (r - d)^{-N} - 2r^{-N}$ y $P_m^{(N)} = P^{(N)}(r_m)$

Este potencial es el promedio angular de la interacción entre dos moléculas, cada una de las cuales tiene una distribución continua de centros de fuerza lennard-jones 12/6 a una distancia $d/2$ de su centro de masas. Este modelo se ha usado para sustancias con simetría cuasiesférica tales como CF_4 , CH_4 , SF_6 , CCl_4 .

Además, existen una serie de modelos de potenciales con nódulo duro más sencillos que el potencial de Kihara, ecuación (20), y cuyas ecuaciones de estado serán estudiadas con detalle en el capítulo V. De entre estos mencionaremos dos: el potencial de Sutherland [19],

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (22)$$

y el potencial de Yukawa

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\epsilon \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (23)$$

El potencial de Sutherland es el caso limite de los potenciales de Mie (18) y del exp-6 (19) cuando m o $\gamma \rightarrow \infty$, respectivamente, esto es, cuando la parte repulsiva de ambos potenciales deja de ser suave. El potencial de Yukawa es, junto con el SW, uno de los potenciales más simples que se pueden obtener después del modelo de esferas duras, y el fluido yukawa ha sido estudiado extensamente con diferentes técnicas y teorías [26, 27, 28, 29]. Es, además, un modelo para el cual existen ciertos resultados analíticos porque la exponencial da lugar a transformadas de Laplace de funciones de correlación que corresponden a soluciones ya conocidas de, por ejemplo, la solución Percus-Yevick para esferas duras.

7.2.2. Efectos de repulsión y atracción

Para estudiar la manera como la forma de la repulsión determina el comportamiento de los parámetros medios de colisión, se estudiaron los sistemas de Mie (18) y exp-6 (19). En el primer caso se consideraron valores de n iguales a 9, 15, 18 y 24. Para el exp-6 se tiene la facilidad de que la contribución repulsiva se puede variar continuamente mediante el cambio, continuo, de γ . Al crecer n o γ los potenciales se vuelven más repulsivos, o menos suaves, y en los límites $n \rightarrow \infty, \gamma \rightarrow \infty$ ambos se convierten en el Sutherland-6, ecuación (22).

La figura 12 muestra a los parámetros $\langle s^* \rangle = \langle s/\sigma \rangle$ y $\langle l^* \rangle = \langle l/\sigma \rangle$ para el potencial de Mie $n = 24, m = 6$, que es mucho menos suave que el Lennard-Jones, $n = 12$ y $m = 6$. Al ir de $n = 12$ a $n = 24$ el efecto en $\langle s^* \rangle$ del aumento de la dureza es el esperado: la dependencia con la densidad y la temperatura va decreciendo y concentrándose alrededor del valor asintótico $\langle s^* \rangle = 1$, que corresponde al sistema Sutherland-6.

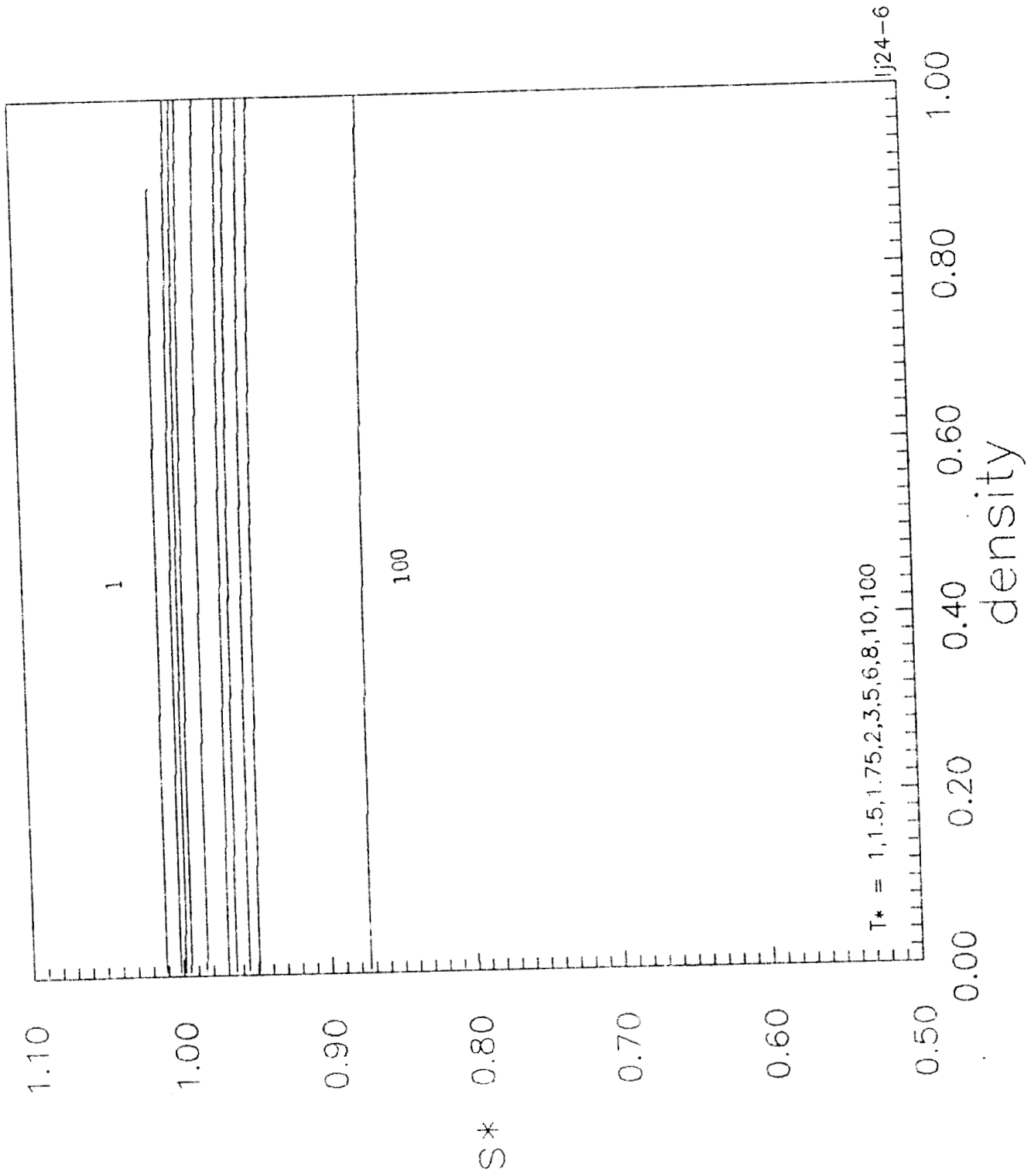
Para $\langle l^* \rangle$ se tiene el mismo efecto de dependencia menor con ρ^* y T^* . Sin embargo, aparecen varios rasgos interesantes. Primero, los valores de $\langle l^* \rangle$ son menores con potenciales más duros, indicándonos que con el aumento de la dureza el ímpetu transferido en las colisiones atractivas viaja cada vez una menor distancia. Segundo, las isotermas de $\langle l^* \rangle$ cambian de comportamiento en densidad al aumentar n . Del caso $n = 12$ del LJ, donde la pendiente de las isotermas era positiva, se pasa a pendientes menores

cuando $n = 24$ y a pendientes negativas cuando $n = \infty$, caso del sutherland-6, figura 13. El nodo observado en el LJ cambia de posición en la densidad, pero de nuevo aparece en $\rho^* \approx 1$ en el sutherland-6. Todo esto indica de nuevo que con potenciales cada vez más duros, el ímpetu viaja distancias menores al aumentar la densidad; en el sutherland-6 esta distancia tiende claramente a un valor asintótico $\langle l^* \rangle_\alpha$ independiente de la temperatura. Se trata aquí de un sistema de partículas que en el abarrotamiento su flujo de momento viaja una distancia $\langle l^* \rangle_\alpha$ constante. Lo mismo sucede, por ejemplo, con el sistema yukawa, figura 14. Esto sugiere que para estos sistemas y a densidades elevadas la sustitución por un sistema equivalente SW no resulte una mala aproximación.

Las figuras 15, 16, 17 y 18 muestran el comportamiento de los parámetros de colisión en una familia de sistemas exp-6, con $11 \leq \gamma \leq 19$, para la temperatura $T^* = 1.5$. Se ha seguido, y se seguirá con todos los potenciales considerados, la misma convención para el escalamiento: $\langle s^* \rangle = \langle s/\sigma \rangle$ y $\langle l^* \rangle = \langle l/\sigma \rangle$, donde σ es la posición donde $\phi(\sigma) = 0$. Para $\langle s^* \rangle$ se observa claramente cómo, mientras más suave es el potencial ($\gamma = 11$), más fuerte es la dependencia en ρ^* . La distancia $\langle l^* \rangle$ muestra el comportamiento ya discutido con los sistemas Mie; la gráfica resalta, sin embargo, cómo $\langle l^* \rangle$ decrece gradualmente con la dureza, hasta que llegará al valor asintótico del sutherland-6, gráfica 13.

Las figuras 17 y 18 muestran que ambas frecuencias promedio de colisión varían poco con el cambio de la forma del potencial. Ya Chapela, Scriven & Davis [30] habían encontrado resultados similares para la frecuencia diferencial *total* (recuerdese que aquí sólo hemos estado considerando la debida a los botes o colisiones elásticas) de un fluido LJ, aproximado con potenciales discontinuos diferentes, pero que sin embargo presentaban valores de frecuencias locales muy similares. Los resultados aquí mostrados, si bien están circunscritos a la variación de la forma repulsiva, indican un comportamiento similar al encontrado por estos autores. Nótese que con la pérdida de suavidad del potencial, la frecuencia repulsiva aumenta y la atractiva disminuye.

El efecto de la forma de la atracción es mostrada en la secuencia de gráficas 13, 19 y 20. Los sistemas corresponden al de la familia sutherland- m , con $m = 6, 9$ y 12 . El aumento de m disminuye el alcance de la atracción. El efecto entonces de esta disminución no es otro que disminuir también a $\langle l^* \rangle$, como podría esperarse, y de hacerlo menos dependiente del estado termodinámico.



jj24-6

figura 12

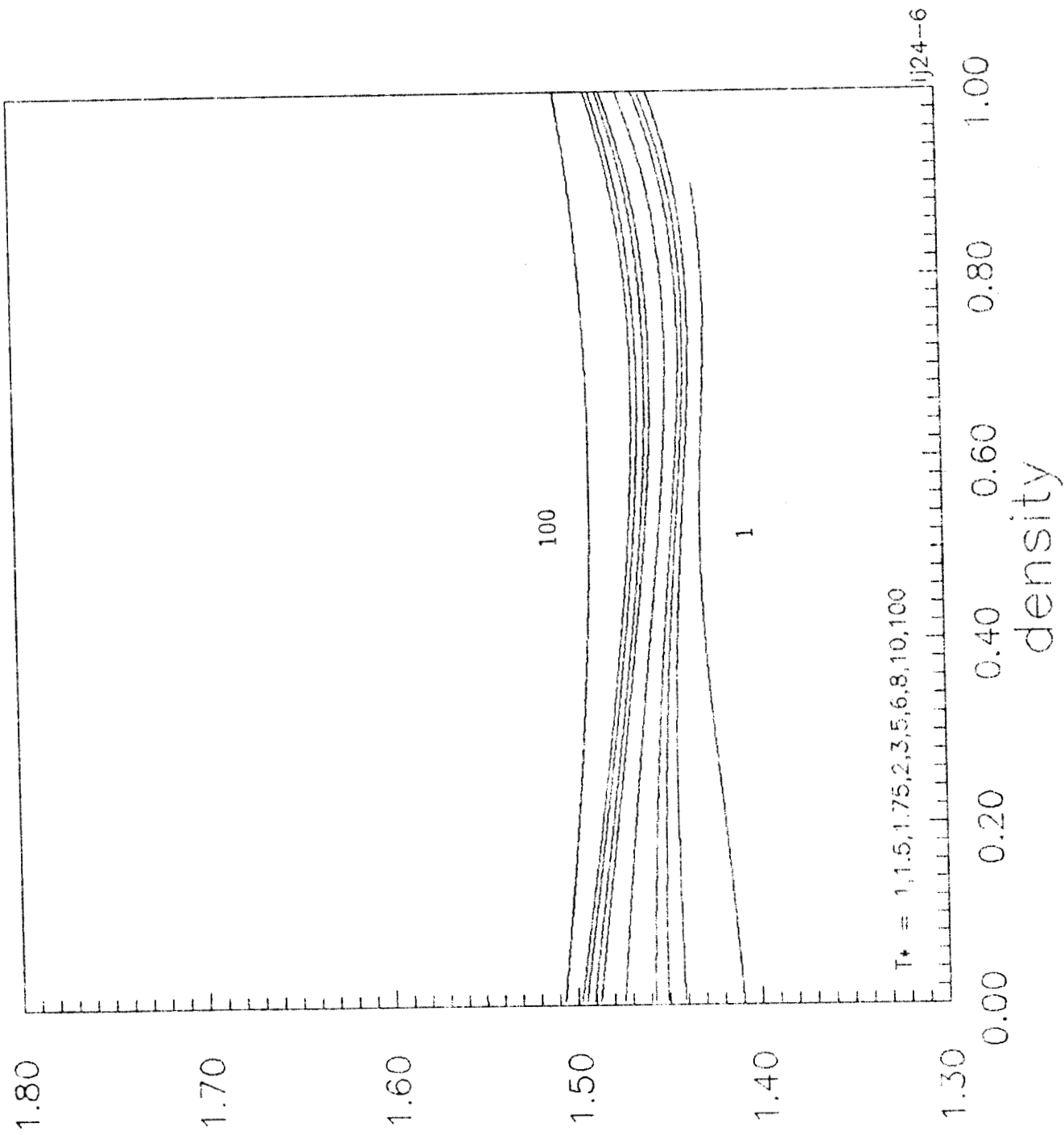
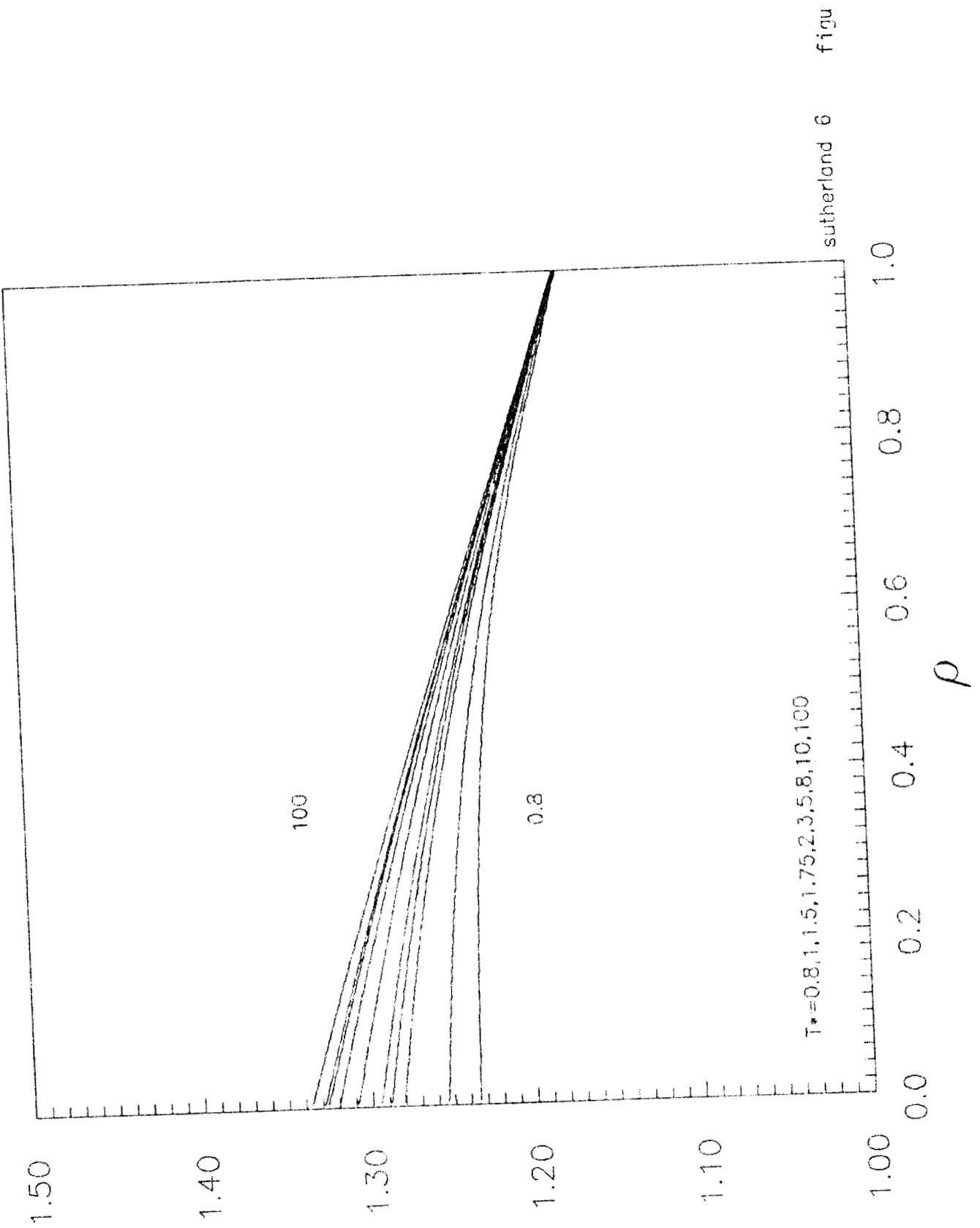


figura 1:

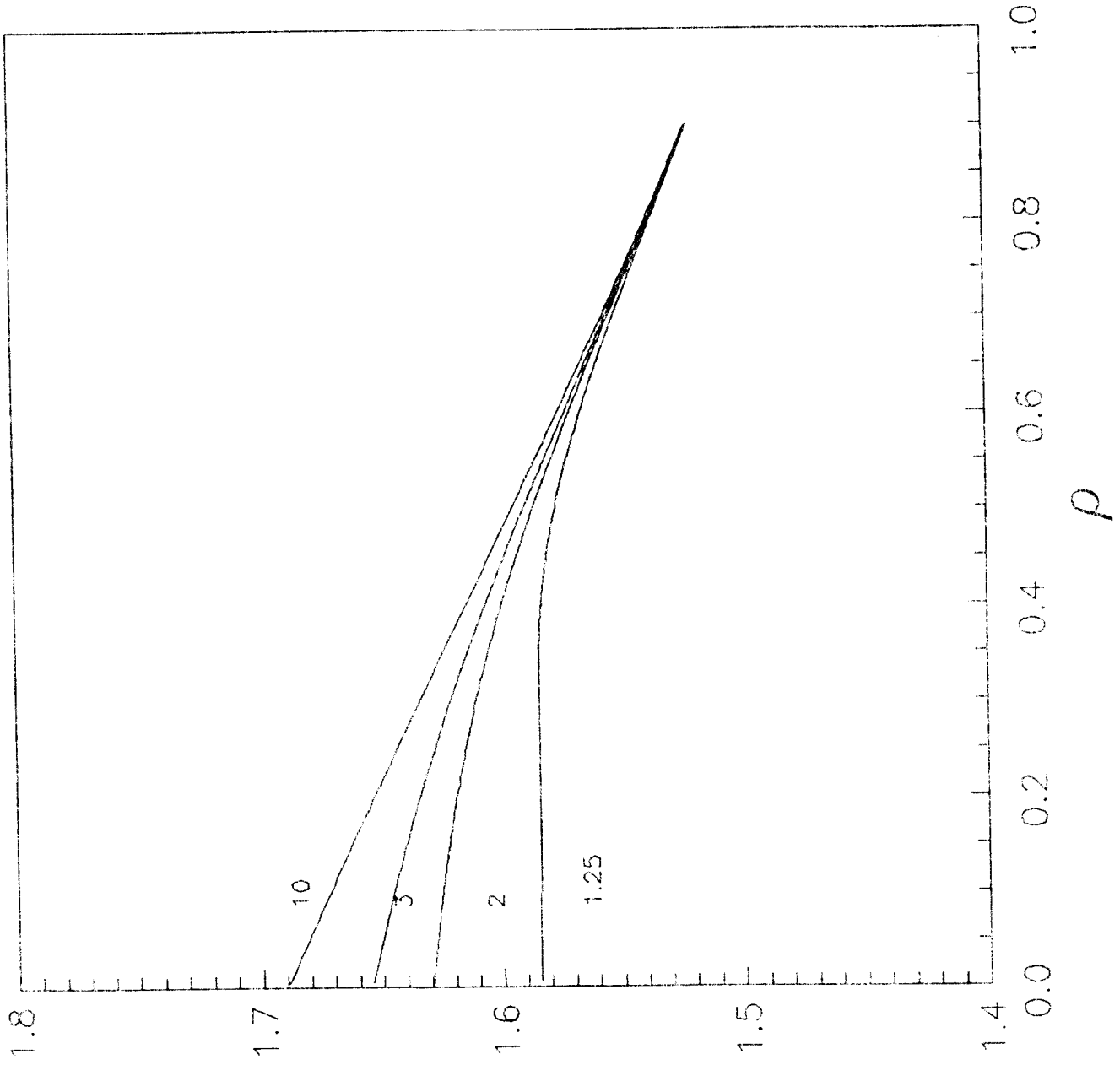
|*



sutherland 6

figu

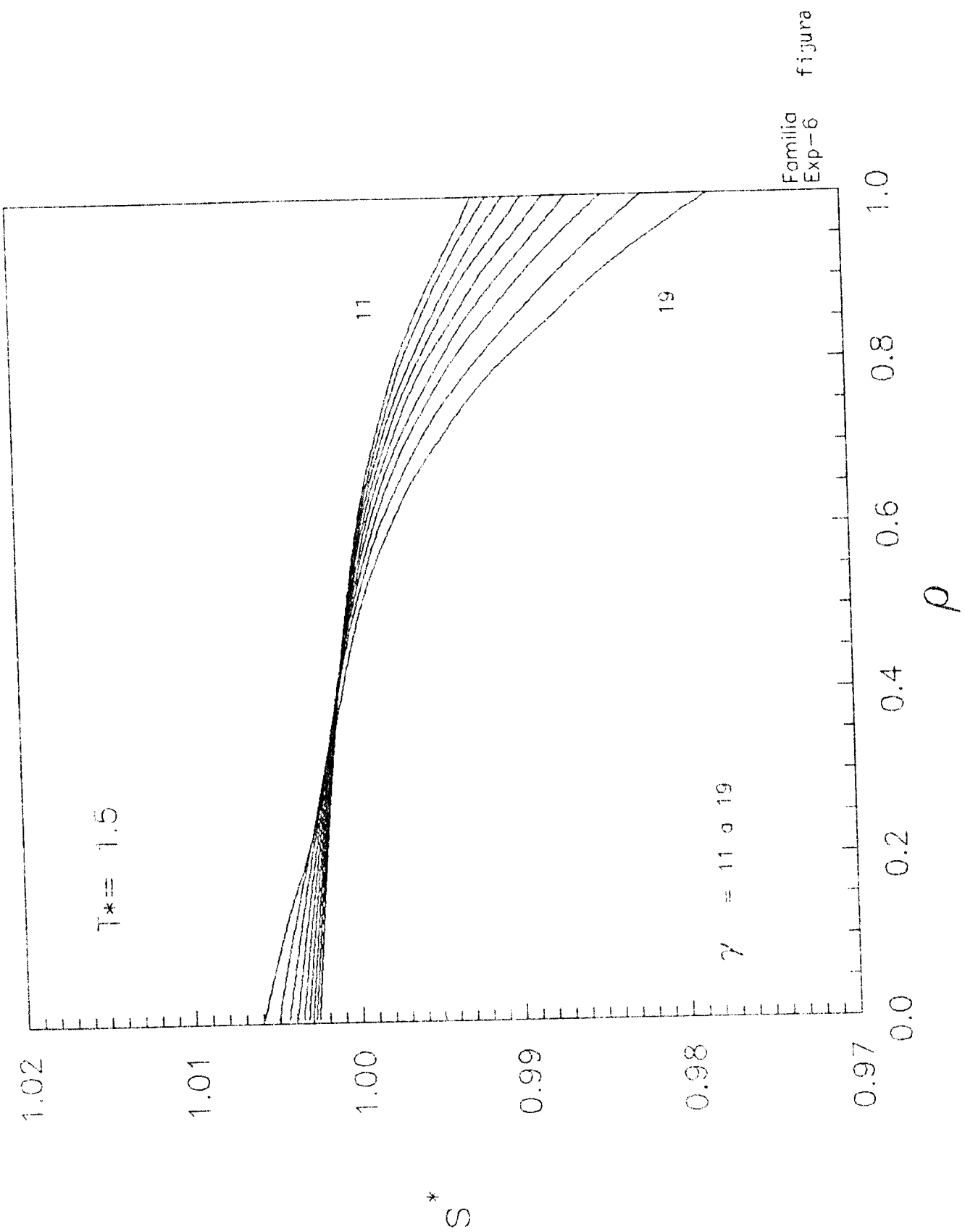
43c *



YUKAWA
1.8

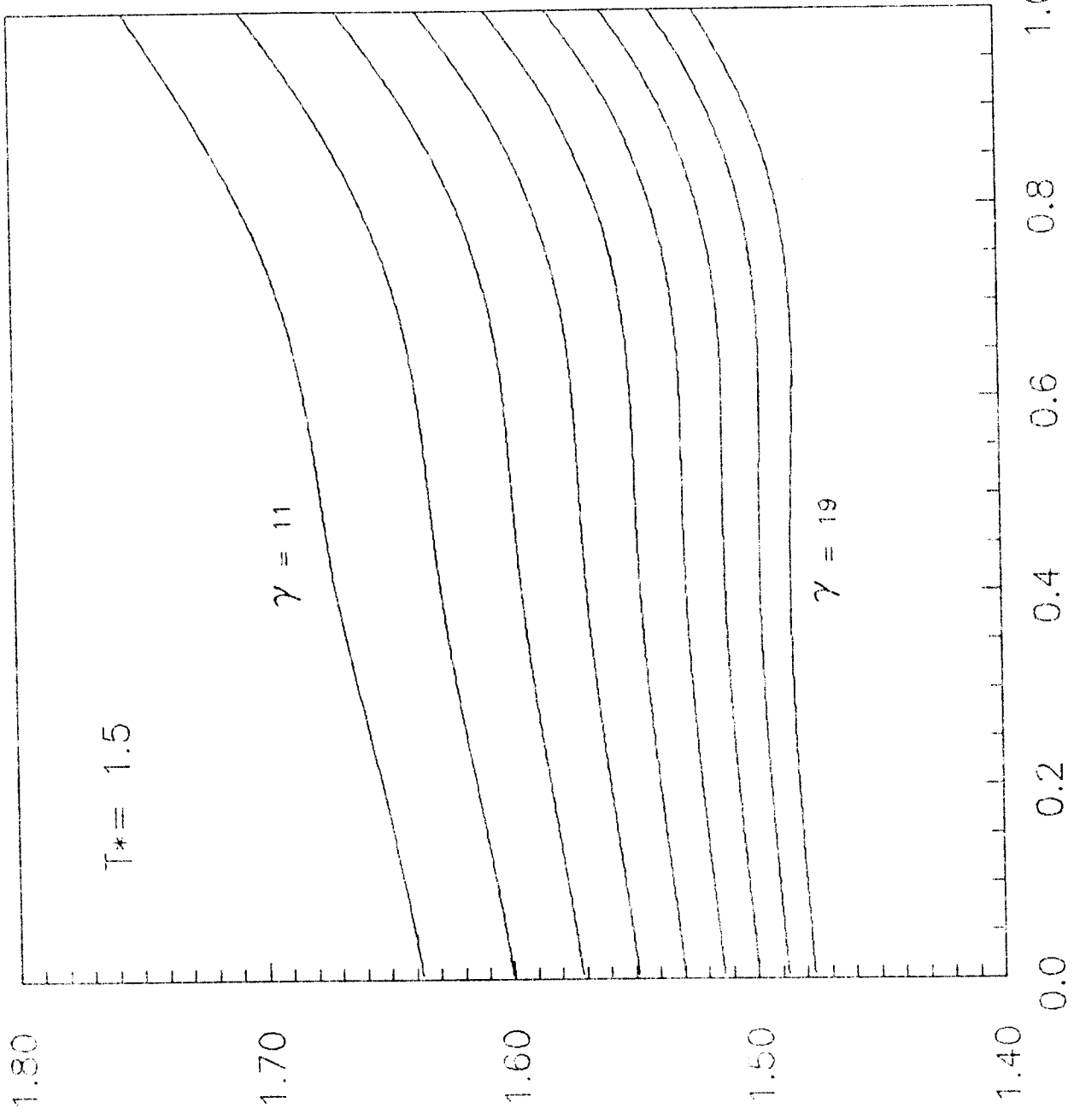
figura 14

43d
*



43e

Familia
Exp-6
figura



Familia
Exp-6

figur

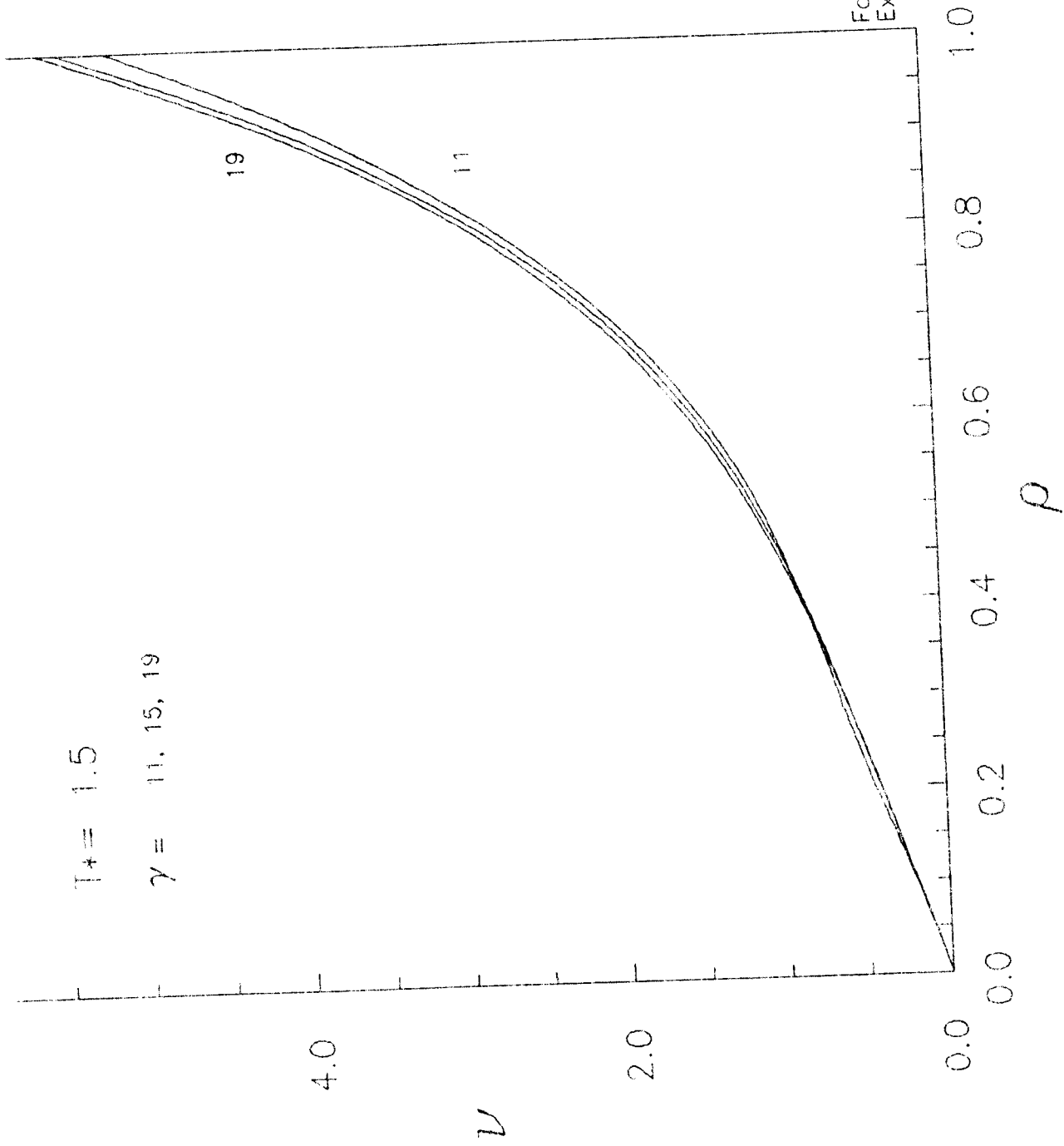
*

43f

$T_* = 1.5$

$\gamma = 11, 15, 19$

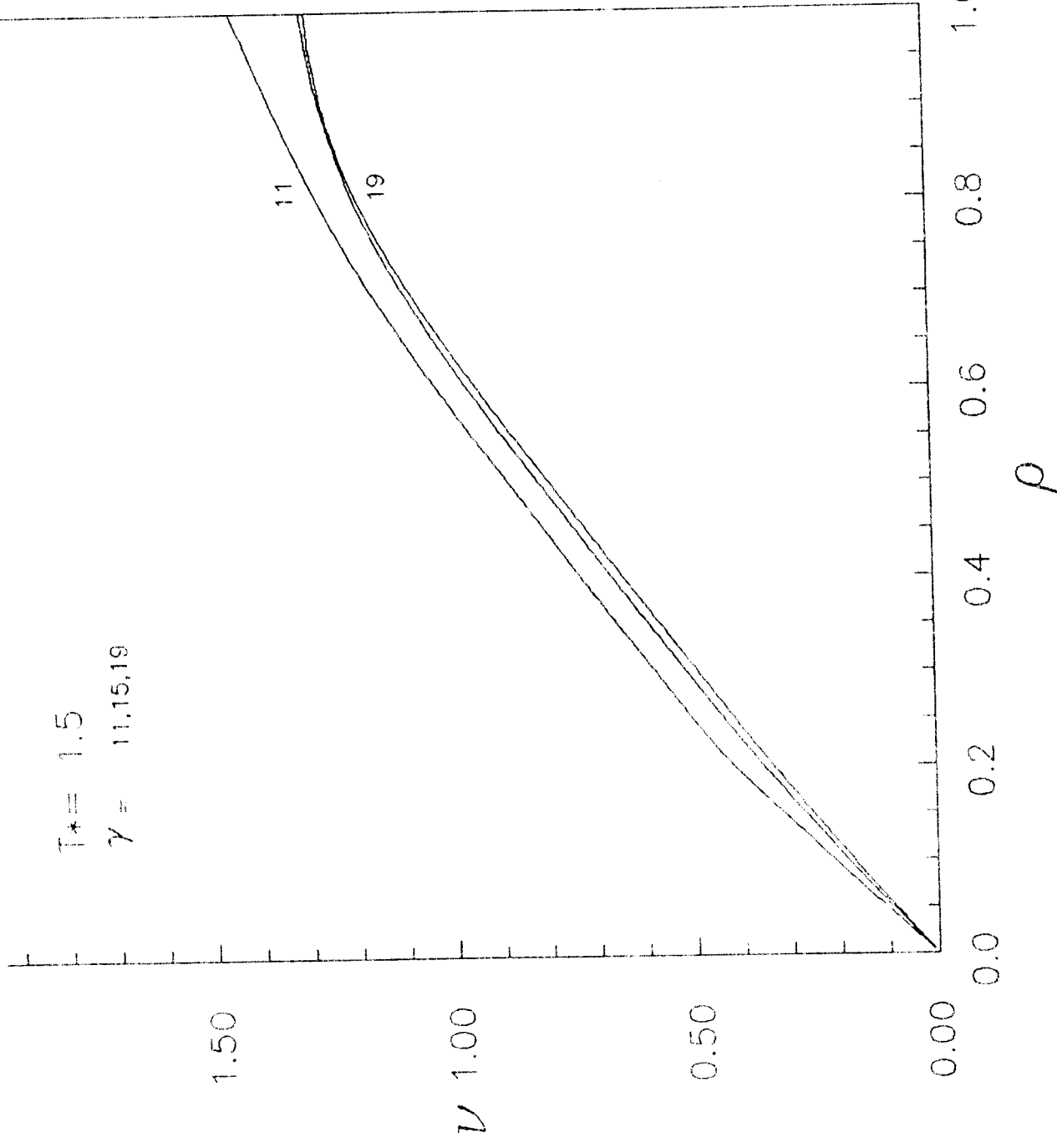
43g



Familia
Exp--6

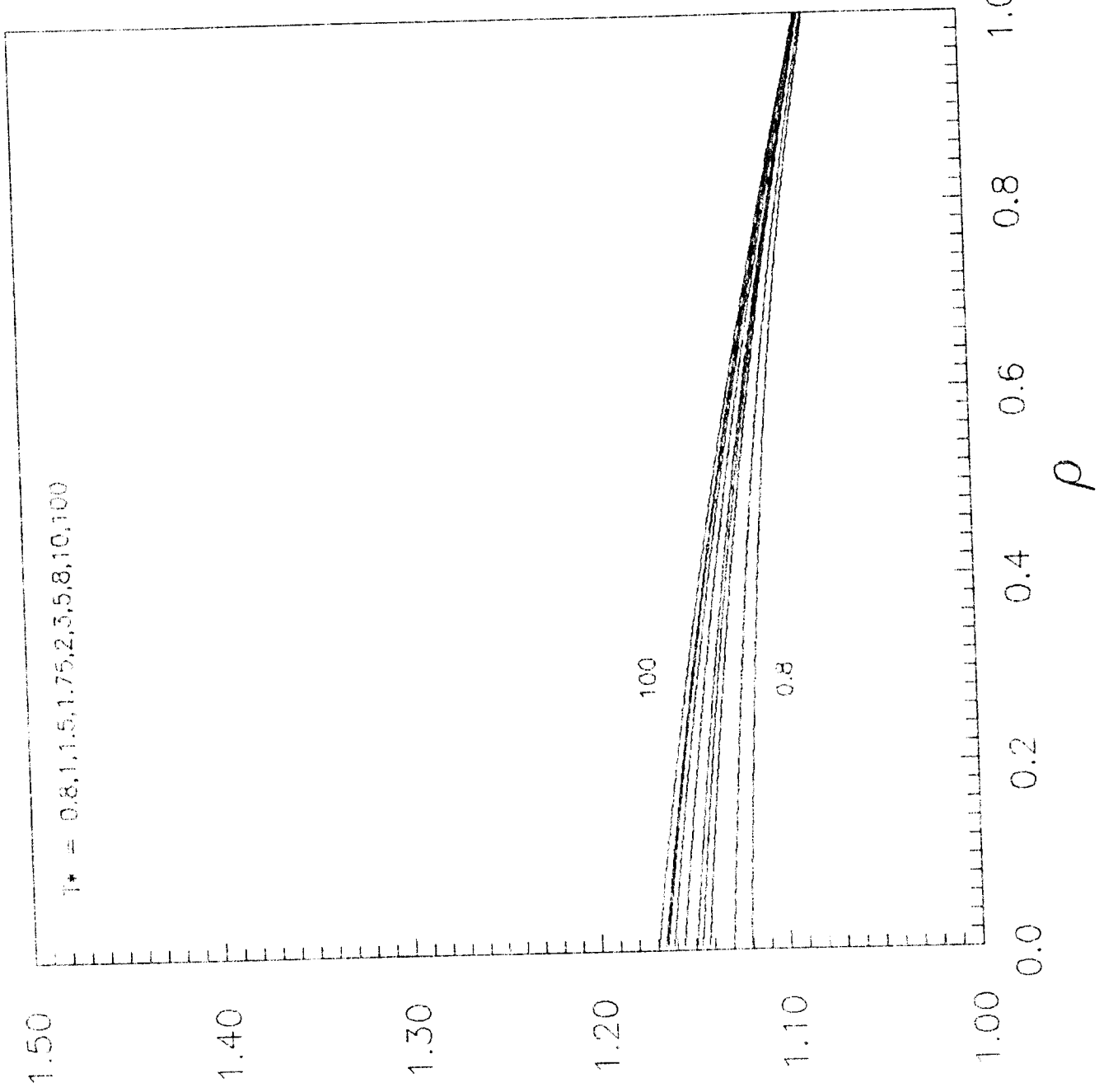
figura

$T^* = 1.5$
 $\gamma = 11, 15, 19$

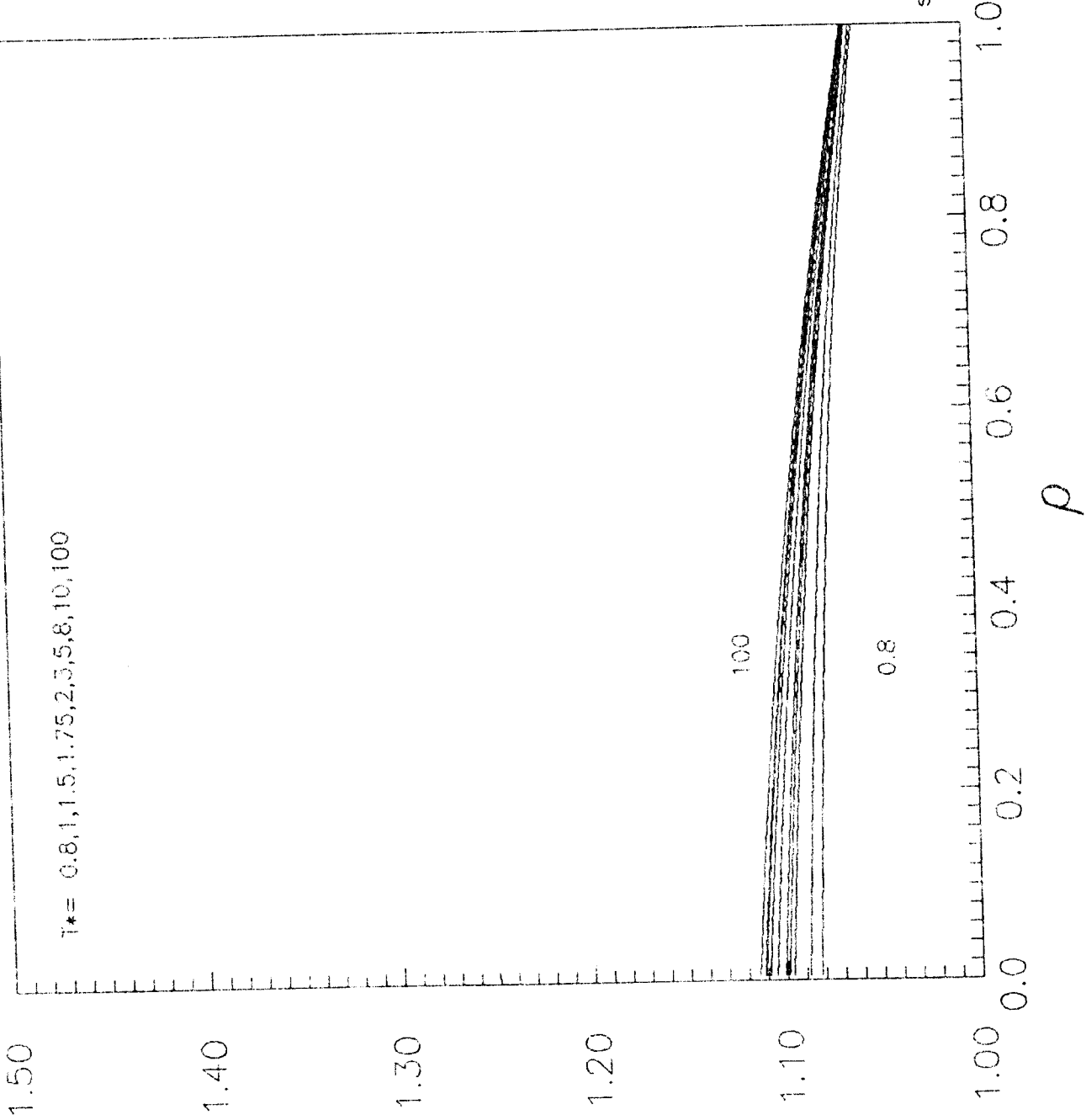


Familia
Exp-6
figura

*



sutherland 9 figura 1



sutherland 12 figur

*

El potencial de Kihara (20) posee un nódulo duro que, como ya se mencionó, modela mejor el potencial intermolecular de las sustancias, no nada más de la parte repulsiva de un potencial intermolecular, sino también la atractiva [19]. Cuando d^* aumenta, la suavidad y alcance del potencial disminuyen. La figura 21 muestra el efecto de un nódulo grande, $d^* = 0.8$; como el sistema LJ es un caso límite del modelo de Kihara, con $d^* = 0$, esta figura debe compararse con las figuras 10 y 11. Se nota que, por efecto del aumento de la dureza, las isothermas de $\langle s^* \rangle = \langle s/\sigma \rangle$ se *comprimen* de manera muy similar a como le sucedía al Mie 24-6, figura 12. La combinación del efecto de dureza con disminución del alcance hace que las isothermas de $\langle l^* \rangle = \langle l/\sigma \rangle$ se *corran* a intervalos de menor valor que los que tenían el LJ y el Mie 24-6.

Estas tendencias se confirman con el spherical-shell. El parámetro adimensional que caracteriza en este caso la forma del potencial está definido como $\zeta = r_m/d$, la razón de la posición del mínimo del potencial con el diámetro del *glóbulo* molecular. Tanto la forma repulsiva como atractiva del potencial (21) se modifican con la variación de ζ ; al disminuir ζ disminuye también la suavidad y el alcance. Las figuras 22 y 23 muestran a $\langle s^* \rangle$ y $\langle l^* \rangle$ para los valores $\zeta = 1.5$ y $\zeta = 1.7$, que son valores usados en la modelación de sustancias reales.

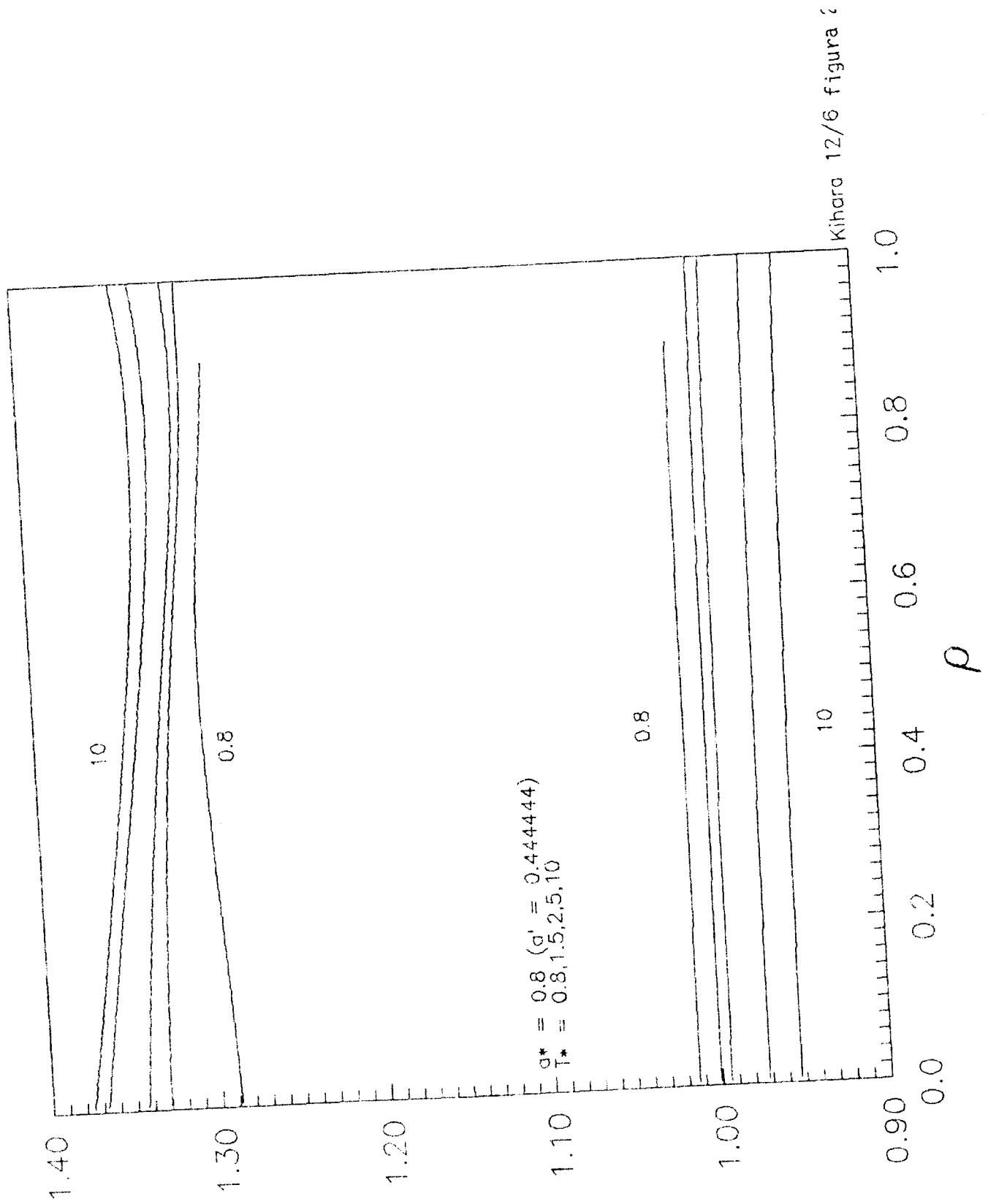
7.3 Efectos de elongación.

Uno de los sistemas poliatómicos más simples que existen en la naturaleza, y ampliamente usado en el estudio de fluidos moleculares, es el sistema formado por dos átomos iguales cuyos centros se encuentran separados por una distancia fija L .

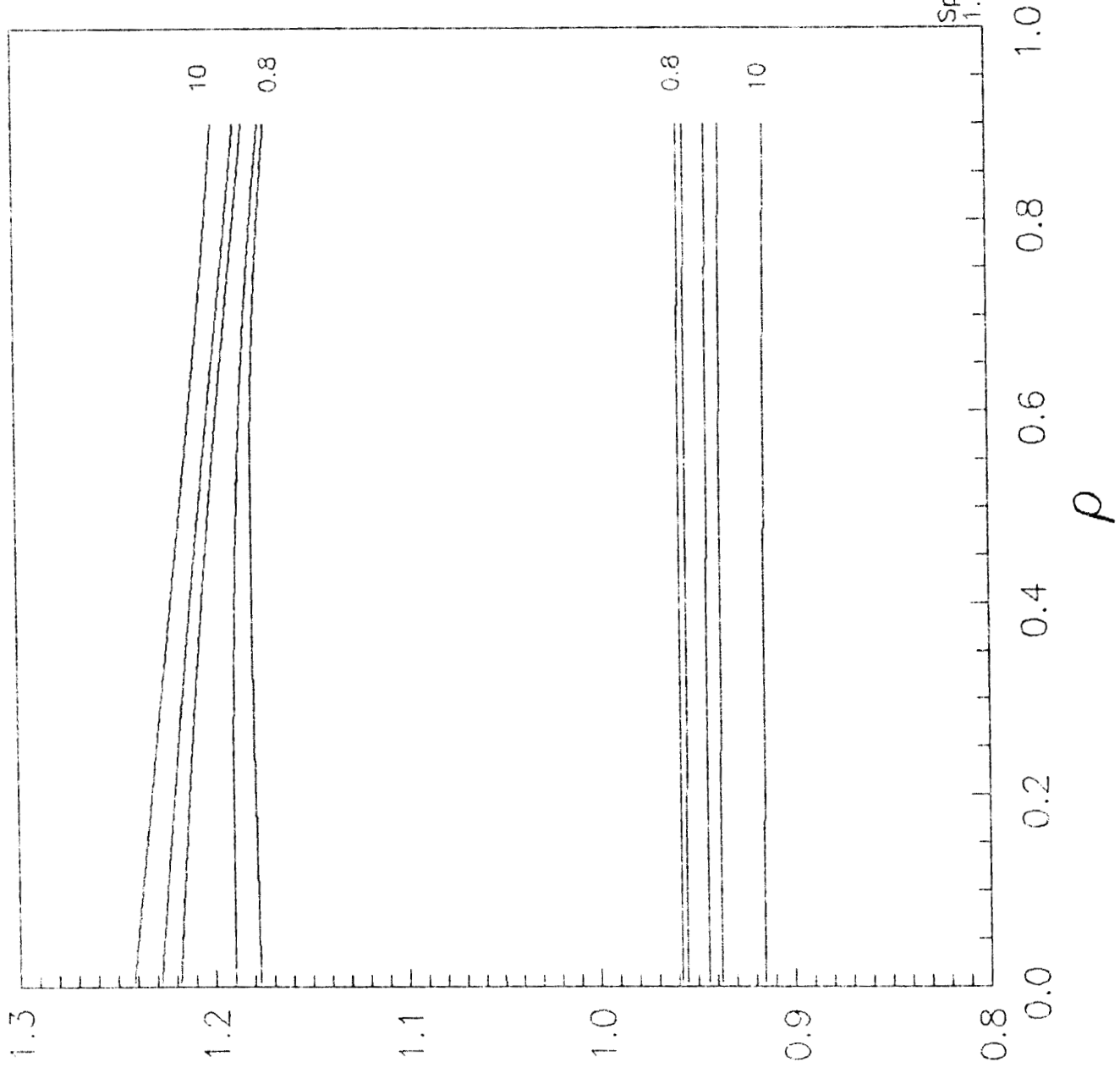
Estas moléculas interaccionan con un potencial $u(r, \omega_1, \omega_2)$, donde r es la distancia entre los centros de masas de las moléculas, y ω_1, ω_2 denotan los conjuntos de parejas de ángulos requeridos para especificar la orientación de ellas, $\omega_n = \{\theta_n, \phi_n\}$: θ_n = ángulo *polar*, ϕ_n = ángulo *acimutal*. La utilización de un sistema de referencia intermolecular simplifica notablemente la descripción matemática de las propiedades de este tipo de fluidos, pues entonces $u = u(r, \vartheta_1, \theta_2, \varphi)$, donde $\varphi \equiv \phi_2 - \phi_1$ es la diferencia de los ángulos acimutales, como se puede ver en la figura 4b.

Una manera conveniente de modelar a u es por medio de la aproximación *sitio-sitio*:

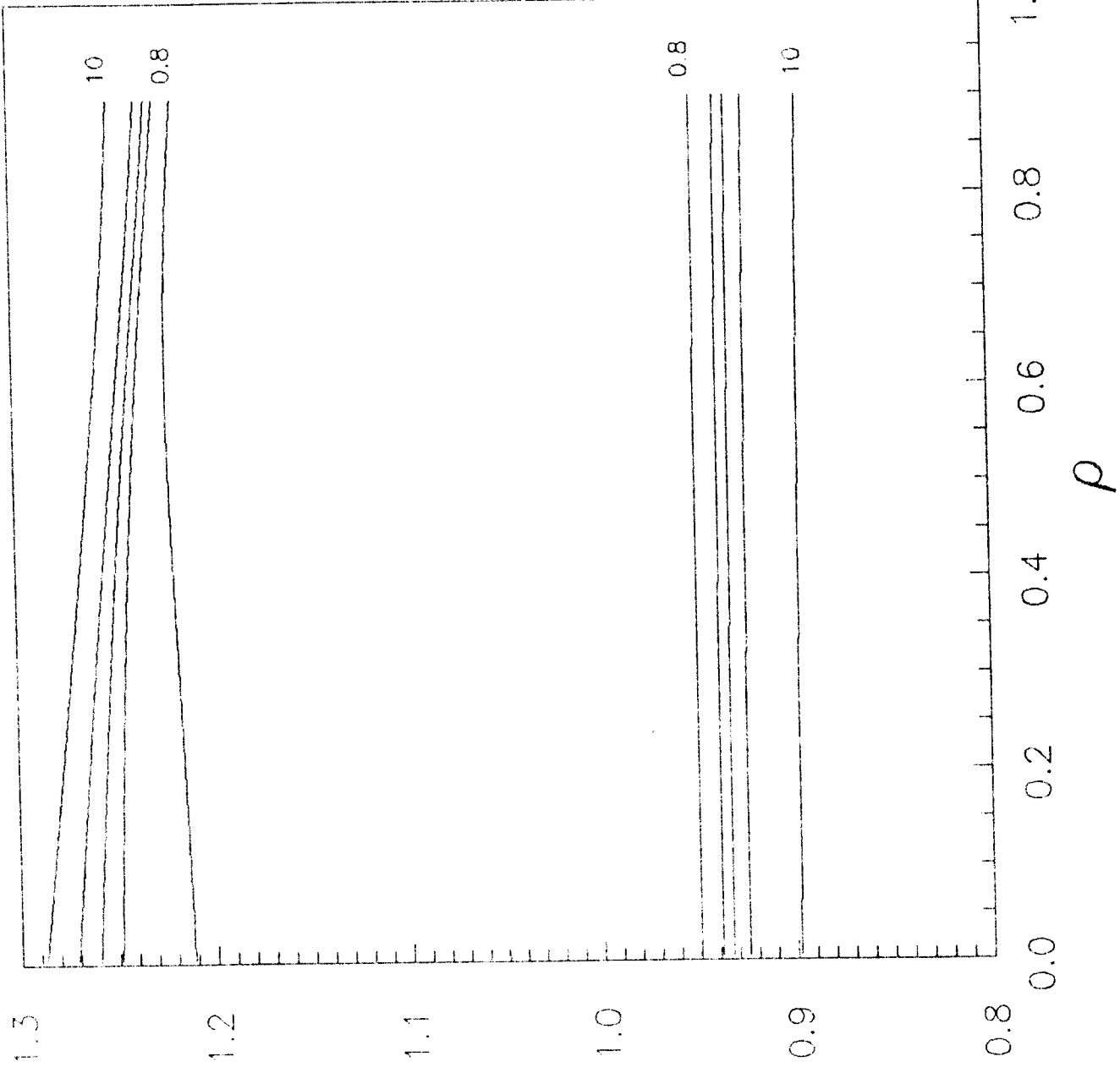
$$u(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = \sum_{a,b'} \psi(r_{ab'}) \quad (24a)$$



Kihara 12/6 figura 2



Spherical shell figura 22



Spherical shell
1.7
figura 23

donde $\psi(r_{ab})$ es el potencial de interacción entre los átomos a y b de dos moléculas diferentes, y r_{ab} es la distancia entre los centros atómicos [31]:

$$r_{aa'} = (A - B_1 + B_2 - C)^{1/2} \quad (24b)$$

$$r_{aa''} = (A - B_1 - B_2 + C)^{1/2} \quad (24c)$$

$$r_{bb'} = (A + B_1 + B_2 + C)^{1/2} \quad (24d)$$

$$r_{bb''} = (A + B_1 - B_2 - C)^{1/2} \quad (24e)$$

donde

$$A = r^2 + \frac{1}{2} L^2 \quad (24f)$$

$$B_n = rL \cos \theta_n \quad (24g)$$

$$C = \frac{1}{2} L^2 (\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi) \quad (24h)$$

A fin de poder calcular los parámetros de colisión en este tipo de sistemas es necesario conocer la función de distribución binaria $g(12) \equiv g(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$ del fluido. Existen dos procedimientos generales para determinar $g(12)$: las teorías de ecuaciones integrales y las teorías de perturbaciones.

7.3.1 Teorías de ecuaciones integrales.

En las teorías de ecuaciones integrales se debe de resolver el par de ecuaciones no lineales acopladas

$$h(12) = g(12) - 1 = C(12) - \frac{\rho}{\Omega} \int d3C(13)h(13), \quad (25a)$$

que es la ecuación de Ornstein- Zernike [22], y

$$g(12) = e^{-\beta u(12)+S(12)+B(12)}, \quad (25b)$$

que es la relación entre $g(12)$ y las funciones serie y puente, y donde Ω es el ángulo sólido total, que para moléculas lineales vale 4π , y para no lineales $8\pi^2$. Estas ecuaciones son la generalización al caso no esférico de las relaciones (12) del capítulo II.

La solución de (25) requiere de: 1) una técnica de solución matemática, y 2) una teoría o cerradura para reducir a dos incógnitas el sistema de ecuaciones. En la actualidad se dispone de un esquema muy preciso de solución para el punto 1, debida a Labik, Pospisil, Malijevský & Smith [32], que se basa en un método propuesto por Lado [33].

Para el punto 2, diversos autores han estudiado exhaustivamente varias teorías (PY, HNC, MSA, RHNC y otras) aplicadas a sistemas con diferente interacción interatómica ψ en (24a) (esfera dura, lennard-jones, interacción dipolar y cuadrupolar, etc.), o bien para modelos de cuerpos convexos con interacción definida entre las superficies de los mismos, pero sin existir hasta el momento una teoría definitiva en exactitud como la RHNC en sistemas esféricos [31, 34 - 42]

La solución de (25) se consigue mediante la representación tensorial de las funciones de correlación en una base de coordenadas esféricas. Si denotamos como $X(12)$ a la función de correlación genérica, entonces tenemos que:

$$X(12) = 4\pi \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-\bar{m}}^{\bar{m}} X_{l_1 l_2 m}(\mathbf{r}) Y_{l_1 m}(\omega_1) Y_{l_2 \bar{m}}(\omega_2) \quad (26)$$

donde $n = \min(l_1, l_2)$, $\bar{m} = -m$ y $\{Y_{lm}(\theta, \varphi)\}$ es la base tensorial de armónicos esféricos. El sistema de ecuaciones (25) se transforma en un conjunto de ecuaciones para los coeficientes armónicos $X_{l_1 l_2 m}(\mathbf{r})$, los cuales pueden ser comparados con los obtenidos por simulación computacional. La convergencia a los valores "exactos", sin embargo, no es muy alta (catorce términos para las diatómicas duras o *hard-dumbbells*), por lo que el esquema es muy costoso desde el punto de vista computacional.

También es posible describir la estructura del sistema con funciones de correlación interatómicas sitio-sitio, pero hasta el momento no existe una teoría adecuada que mejore las predicciones obtenidas por la solución de las funciones de correlación moleculares.

7.3.2 Teorías de perturbaciones.

El enfoque metodológico más exitoso ha resultado ser el de las teorías de perturbaciones. Por ejemplo, diferentes generalizaciones de la teoría WCA [12, 43] de fluidos simples permiten obtener valores confiables para la estructura y la termodinámica de sistemas moleculares simples y en mezclas [44-48]. Lago & Vega propusieron una versión mejorada de estas teorías, usando al potencial de Kihara con nódulo no esférico, que ha sido aplicado ampliamente en la descripción de fluidos reales (nitrógeno molecular, etano, propano, isobutano, ozono, ciclopropano y benceno), con resultados muy precisos [49-56].

La información estructural de fluidos moleculares de este tipo es dependiente de las orientaciones de las moléculas. Existen sin embargo dos teorías de perturbaciones que aproximan la estructura del fluido real mediante la de potenciales efectivos esféricos. Estas

son la teoría RAM (del inglés *reference averaged mayer function*) [57, 58] y la teoría del potencial mediano [23, 59, 60, 61].

7.3.2.1 Teoría del potencial RAM

El potencial RAM ϕ_{RAM} está definido así:

$$e^{-\beta\phi_{RAM}(\mathbf{r})} = \left\langle e^{-\beta u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)} \right\rangle_{\omega_1, \omega_2} \quad (27)$$

Escogiendo al potencial RAM $\beta\phi_{RAM}(\mathbf{r})$ como sistema de referencia para aproximar perturbativamente al potencial real $u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$, se da lugar a un desarrollo perturbativo de la energía libre A del fluido molecular donde el término de orden 1 se anula automáticamente. Las funciones de correlación $g_{RAM}(\mathbf{r})$ y $y_{RAM}(\mathbf{r})$ del potencial RAM constituyen los términos de orden cero del desarrollo perturbativo de las funciones correspondientes del fluido real, $g(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$ y $y(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$, respectivamente. Existen entonces dos aproximaciones de orden cero para la estructura del sistema real:

1. RAMG0: $g(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \approx g_{RAM}(\mathbf{r})$
2. RAMY0: $y(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \approx y_{RAM}(\mathbf{r})$

Estas no son iguales, puesto que la segunda implica que

$$g(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \approx y_{RAM}(\mathbf{r}) e^{-\beta u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)} = g_{RAM}(\mathbf{r}) e^{\beta\phi_{RAM}(\mathbf{r}) - \beta u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)}$$

Se tiene además que si se usa una representación tensorial tipo (26) para las funciones de correlación, entonces

$$g_{000}(\mathbf{r}) = \left\langle g(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \right\rangle_{\omega_1, \omega_2} = g_{RAM}(\mathbf{r})$$

$$y_{000}(\mathbf{r}) = \left\langle y(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \right\rangle_{\omega_1, \omega_2} = y_{RAM}(\mathbf{r})$$

La aproximación RAMY0 es superior que RAMG0 en varios sistemas como hard-dumbbells, diatómicas LJ y diatómicas LJ con dipolos y cuadrupolos [62].

7.3.2.2 Teoría del potencial mediano

El potencial mediano $\phi_{MED}(\mathbf{r})$ corresponde a

$$\left\langle \text{signo}[\phi_{MED}(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)] \right\rangle_{\omega_1, \omega_2} = 0 \quad (28)$$

de tal modo que para cada valor fijo de \mathbf{r} , $\phi_{MED}(\mathbf{r})$ es la mediana de la distribución de valores de $u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$ en toda la región angular. A diferencia del potencial RAM, el

potencial mediano *no* depende de la temperatura, por lo que es más fácil usarlo para cálculo de propiedades termodinámicas. Del mismo modo que con el RAM, usando el mediano como sistema de referencia para un desarrollo perturbativo de las propiedades termodinámicas, resulta que el término de orden 1 de A se anula.

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas en esta aproximación ha resultado suficiente considerar a $\phi_{MED}(\mathbf{r})$ como un potencial efectivo esférico y usar los procedimientos convencionales de teorías de líquidos simples; esto es, considerar que el fluido real es sustituido por uno equivalente con potencial $\phi_{MED}(\mathbf{r})$ y estructura $g_{MED}(\mathbf{r})$. [23, 24, 64]. El método usado convencionalmente para generar la termodinámica ha sido la teoría variacional de Ross [65]. Este consiste en minimizar la energía libre del fluido real, que es expresado como un desarrollo a primer orden en altas temperaturas tipo Barker & Henderson (como los que se usarán ampliamente en los capítulos 4 y 5). El término de orden cero de esta expansión es la energía libre de un fluido de esferas duras, y el parámetro de minimización en el proceso variacional es el diámetro de la esfera dura.

El potencial mediano generalmente presenta una discontinuidad en la primera o segunda derivada en la posición de su mínimo valor. Sin embargo, es posible evitar esto en aquellos potenciales $u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$ representados en forma sitio-sitio y donde el potencial interatómico ψ_{ij} sea separable en partes repulsiva y atractiva [60]. Entonces $\phi_{MED}(\mathbf{r})$ se descompone en la suma de los medianos repulsivo y atractivo de $u(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$:

$$\phi_{MED}(\mathbf{r}) = \phi_{MEDR}(\mathbf{r}) + \phi_{MEDA}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

Este procedimiento ha sido usado en las diatómicas LJ [60], pero puede ser válido en sistemas similares, como las diatómicas exp-6.

Para las diatómicas LJ se tiene una parametrización muy exacta de $\phi_{MED}(\mathbf{r})$ usando la separación (29):

$$\phi_{MEDR}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon(L/r)^{12} \left[1 + \mu_1(L/r)^2 + \mu_2(L/r)^4 + \mu_3(L/r)^6 + \mu_4(L/r)^8 \right] \quad (30a)$$

$$\phi_{MEDA}(\mathbf{r}) = 4\varepsilon(L/r)^6 \left[1 + \delta_1(L/r)^2 + \delta_2(L/r)^4 + \delta_3(L/r)^6 + \delta_4(L/r)^8 \right] \quad (30b)$$

donde

$$\mu_1 = 10.3690, \mu_2 = 21.2106, \mu_3 = -15.6173, \mu_4 = -6.4212$$

y

$$\delta_1 = 2.31972, \delta_2 = -0.10914, \delta_3 = -1.58020, \delta_4 = 0.52792$$

Si no se usa el procedimiento (29) entonces todavía es posible parametrizar al potencial mediano con una función analítica. Esto se ha hecho con las diatómicas exp-6 [23, 24, 66] usando como función de ajuste un potencial exp-6 también, donde el parámetro γ está en el intervalo considerado en la sección anterior $12 \leq \gamma \leq 15$. Por ejemplo, para el bióxido de carbono se usa $\gamma = 14.40025$ [24], y para el nitrógeno molecular $\gamma = 13.694$ [23, 66] y $\gamma = 13.474$ [66].

Si se comparan las formas de los potenciales RAM y mediano se encuentra [63] que estos difieren a distancias cortas, incluyendo toda la región repulsiva, pero concuerdan prácticamente en toda la región atractiva, salvo cerca del mínimo del potencial. Estas diferencias serán significativas en la discusión de resultados que se hará posteriormente.

Existe en la literatura una buena discusión sobre virtudes y defectos de las aproximaciones RAM y mediano [63, 64]. Se ha encontrado, por ejemplo, que en general la predicción sobre estructura de la teoría del mediano no es mejor que la que se obtiene con RAM. Esto es más o menos claro, ya que de hecho al usar la teoría de Ross (o cualquier procedimiento similar de teoría de perturbaciones o teoría de ecuaciones integrales de fluidos esféricos) se está haciendo una aproximación del mismo tipo que RAMG0,

$$g(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) \approx g_{MED}(\mathbf{r}),$$

sin embargo, la predicción de propiedades termodinámicas es comparable en muchos casos con la que hace RAM, e inclusive mejor [64]. Para sistemas dipolares y cuadrupolares, en cambio, la teoría no funciona adecuadamente, y la aproximación RAM si es mejor.

Por el otro lado, los *defensores* del mediano [63] señalan dos defectos de la teoría RAM. El primero, que en realidad no hay razón para considerarlo necesariamente defecto, es que resulta ser un potencial dependiente de la temperatura, lo cual hace engorroso su uso en teorías de perturbaciones y ecuaciones integrales. El segundo si constituye un defecto de la teoría, y es que existen varias formas de usar las funciones de correlación provenientes del RAM. Un estudio cuidadoso de la comparación de ambas teorías [64] muestra que la termodinámica del mediano es en general mejor que la del RAM, pero que la estructura RAM supera a la del mediano.

Pero, a fin de cuentas, se puede argumentar en general que mientras no exista una teoría numéricamente accesible, simple y **unívoca** (ni el del mediano ni mucho menos RAM lo son) que represente las funciones de correlación con alguna información orientacional más allá de las aproximaciones de orden cero, el usar sistemas esféricamente simétricos como RAM o mediano constituye sólo una buena manera de empezar a trabajar

con fluidos moleculares, y las diferencias entre aproximaciones de este estilo no reflejan más que la limitación inherente e insalvable de potenciales efectivos esféricos.

7.3.3. Resultados

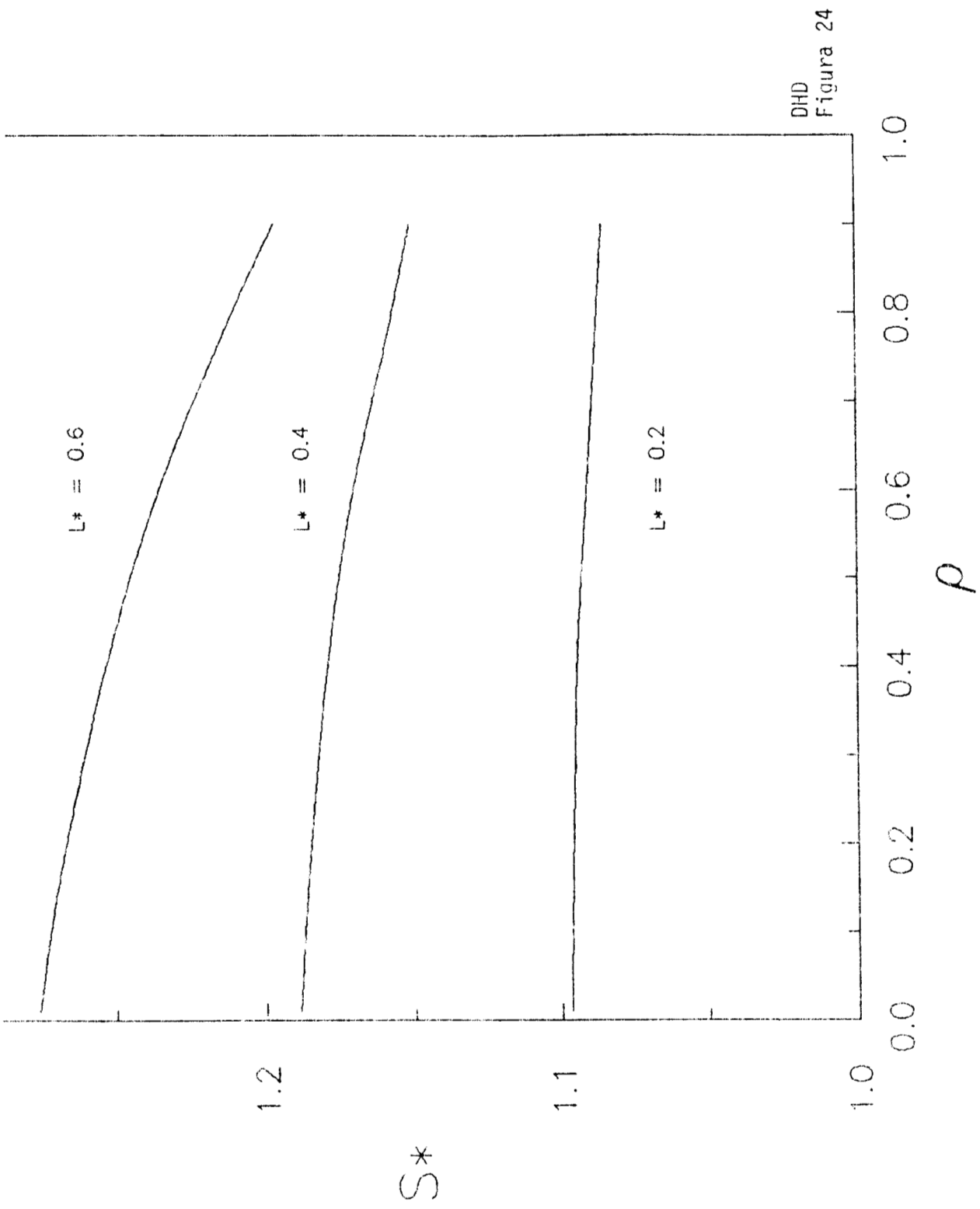
Con el fin de determinar el efecto de la elongación dos sistemas diferentes fueron estudiados, de acuerdo al potencial sitio-sitio seleccionado: a) las diatómicas homonucleares duras (DHD), con $\psi(r_{ab'}) = \psi_{HS}(r_{ab'})$, y b) las diatómicas Lennard-Jones (DLJ), con $\psi(r_{ab'}) = \psi_{LJ}(r_{ab'})$. Los potenciales efectivos, RAM o mediano, fueron calculados con el procedimiento de integración multidimensional de Conroy [67, 68] y la información estructural de estos potenciales se obtuvo con la teoría RHNC.

En las figuras 24 y 25 se muestra el diámetro de colisión $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ para los sistemas DHD y DLJ, calculados en la aproximación RAMY0 con RHNC. Al aumentar la elongación L^* sucede en ambos casos que $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ aumente de tamaño, como es de esperar, pero que también se haga más dependiente de la densidad. Si vemos cómo es el potencial RAM como función de la elongación en, por ejemplo, el sistema DLJ, figura 26, resulta claro este comportamiento. El potencial RAM se suaviza, a una temperatura dada, con el aumento de L^* . Por ello es que también el parámetro $\langle\langle l^* \rangle\rangle$, figura 27, aumenta de valor con L^* mayor. El potencial RAM tiene también la característica correcta de suavizarse por aumento de la temperatura, figura 28, por lo que para una elongación dada, $\langle\langle l^* \rangle\rangle$ aumente para temperaturas mayores. La figura 29 muestra esto para $L^* = 0.630$, que es una elongación usada para representar moléculas de cloro con DLJ [69].

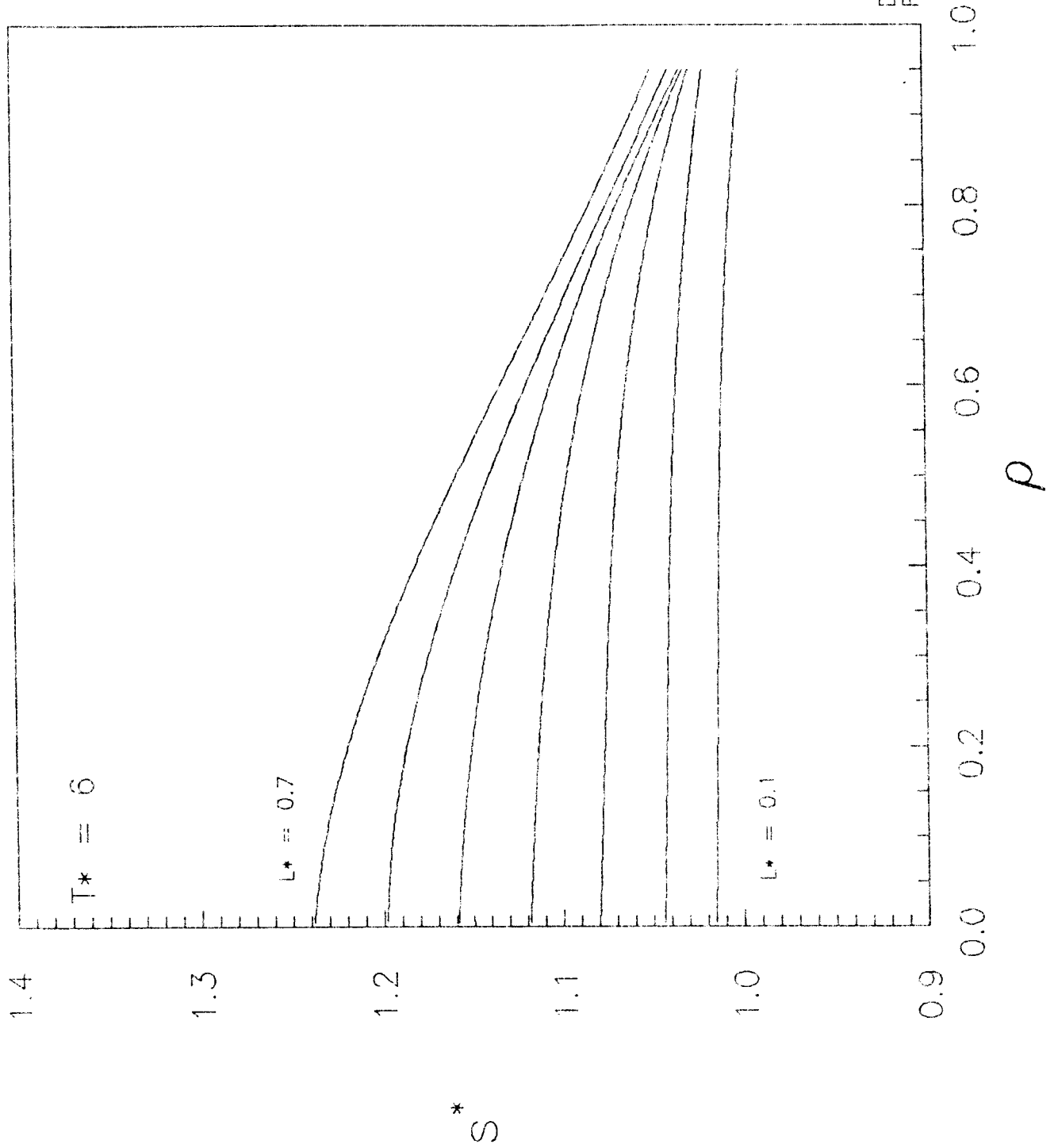
Existe un detalle importante del comportamiento de $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ y $\langle\langle l^* \rangle\rangle$ con la elongación. Como se podrá apreciar de las figuras 25 y 27, el espaciado de las curvas es bastante regular, particularmente en el caso del alcance promedio. Si nos fijamos en las ordenadas al origen de ambas figuras, se aprecia que entre ellas hay una diferencia más o menos regular de entre 0.04 y 0.05, por cada aumento de 0.1 en L^* . Como una primera aproximación se tiene que estas ordenadas se pueden calcular por reglas sencillas:

$$\langle\langle s^* \rangle\rangle(\rho^* = 0, T^*, L^*) = \langle\langle s^* \rangle\rangle(\rho^* = 0, T^*, L^* = 0.1) + \frac{1}{2} L^* \quad (31a)$$

$$\langle\langle l^* \rangle\rangle(\rho^* = 0, T^*, L^*) = \langle\langle l^* \rangle\rangle(\rho^* = 0, T^*, L^* = 0.1) + \frac{1}{2} L^* \quad (31b)$$



DHD
 Figura 24



Diatomicas LJ
RAM
figura 25

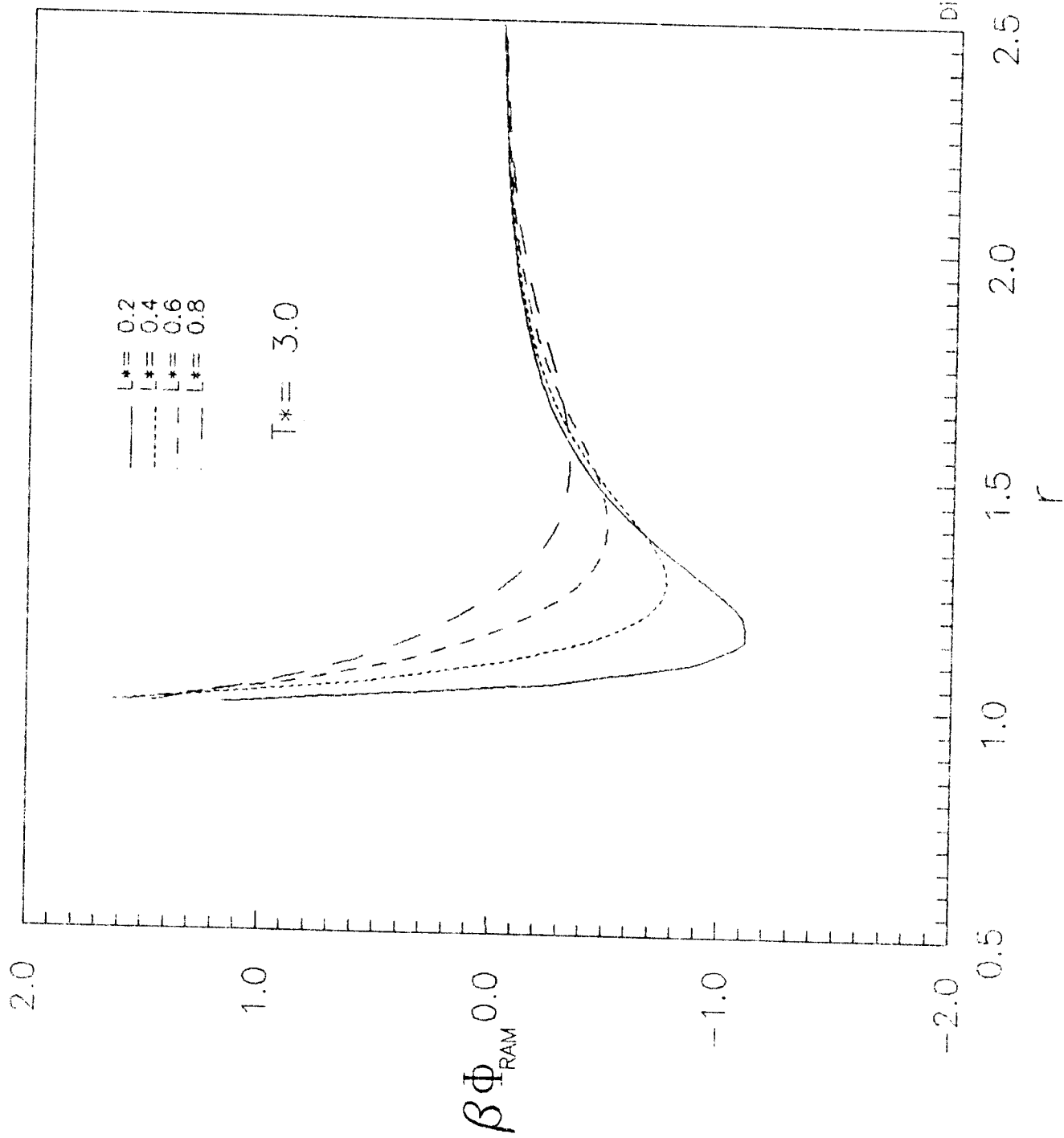
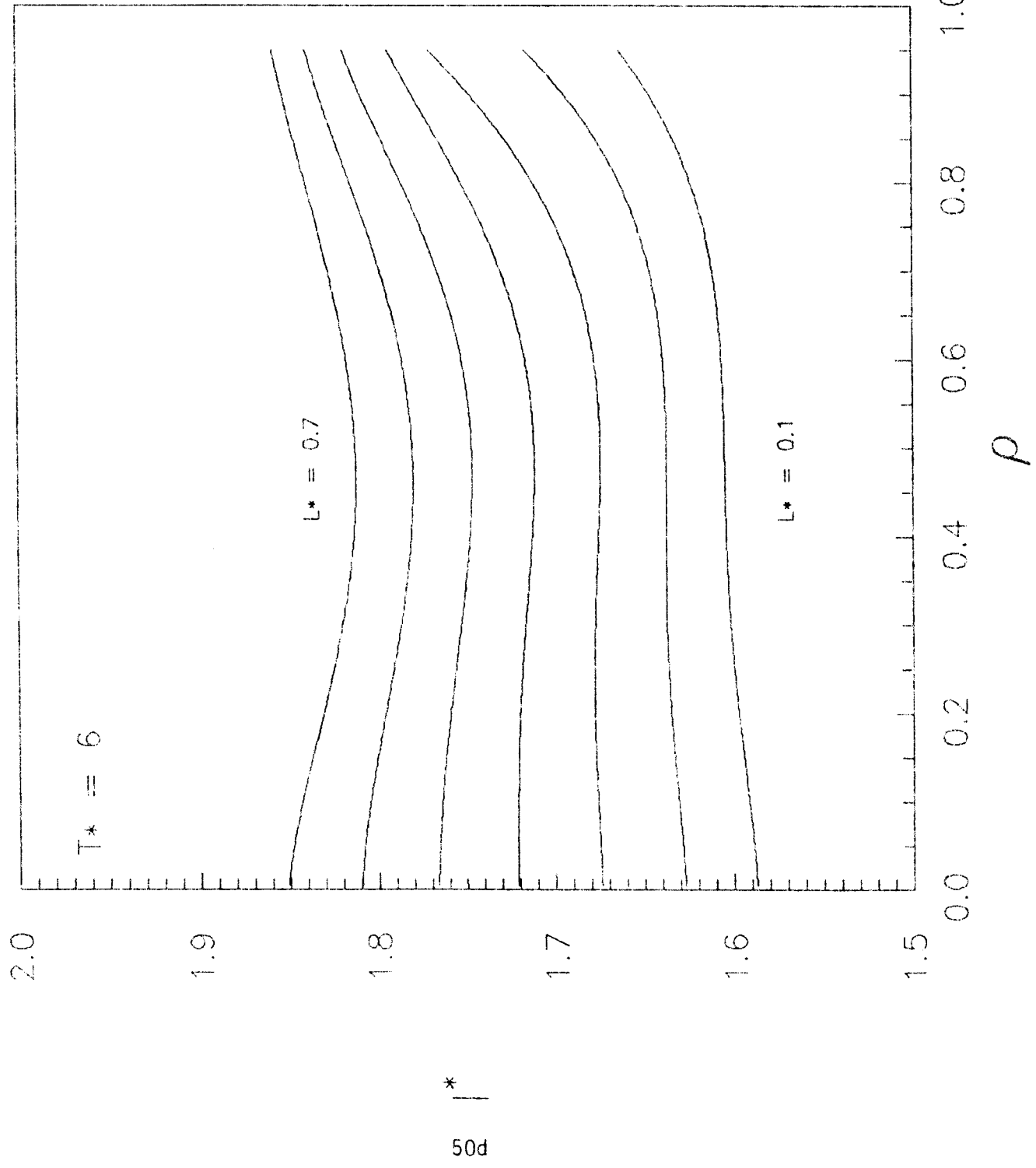


figura 26

Diatomics LJ



Diatomicas LJ
RAM
figura 27

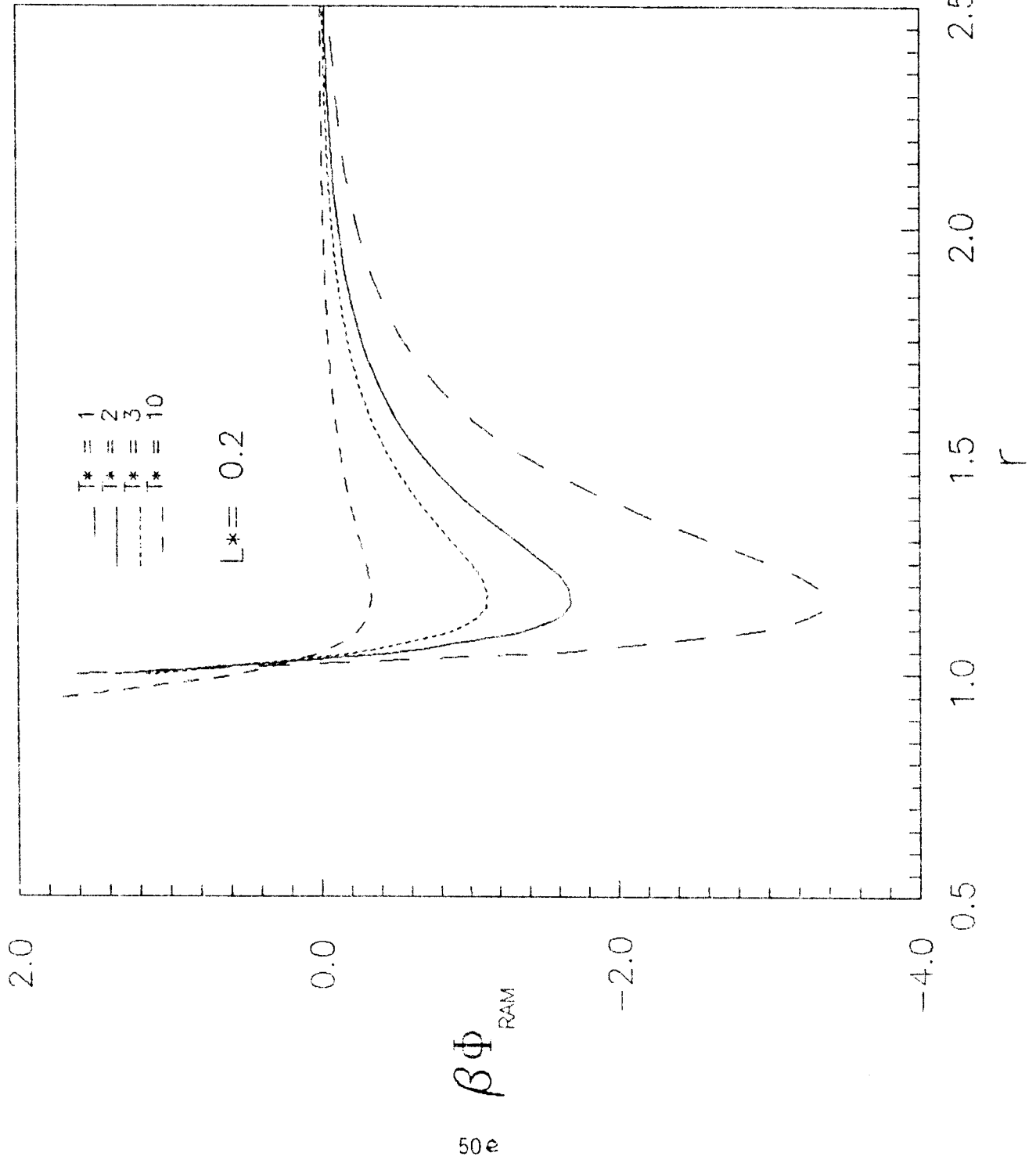
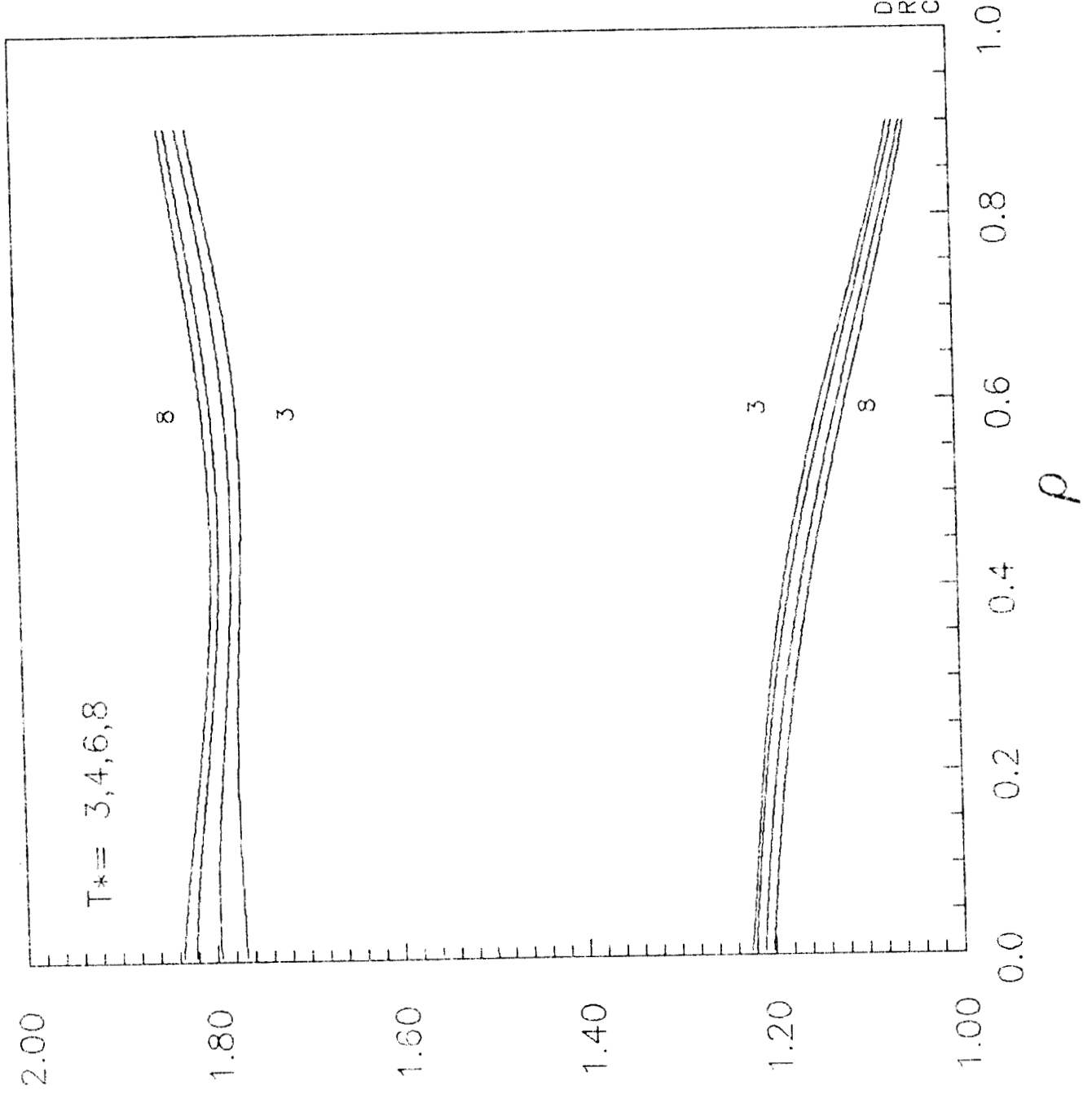


figura 28



Diatomicas LJ
 RAM
 Clore $L^* = 0.630$

figura 29

Además, el sistema de diatómicas LJ se transforma en el fluido simple LJ en el límite $L^* \rightarrow 0$, si bien hay que tener cuidado de tomar en cuenta que la profundidad del potencial que se obtiene así es cuatro veces el del potencial LJ sencillo, por lo que las temperaturas reducidas no serán las mismas. En las figuras 25 y 27 la temperatura de las DLJ es $T^* = 6.0$; si comparamos con el LJ simple debemos de fijarnos en las isothermas $T^* = 1.5$ de las figuras 10 y 11. Se observa entonces que las curvas $L^* = 0.1$ de DLJ, en $T^* = 6.0$, se corresponden más o menos bien con las del LJ en $T^* = 1.5$. Esto se ilustra en la figura 30, donde se ve que los diámetros $\langle s^* \rangle$ y $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ son prácticamente paralelos y que difieren por 0.01 aproximadamente. Si tomamos en cuenta la serie de procesos involucrados en la obtención de $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ y $\langle\langle l^* \rangle\rangle$ (aproximación RAMY0, solución RHNC, integración angular multidimensional) no deja de llamar la atención que exista esta similitud. Esta comparación nos permite aproximar las ordenadas al origen de $L^* = 0.1$ por los valores correspondientes del LJ simple:

$$\langle\langle s^* \rangle\rangle(\rho^* = 0, T^*, L^* = 0.1) \approx \langle s^* \rangle_{LJ} \left(\rho^* = 0, \frac{T^*}{4} \right) \quad (32a)$$

$$\langle\langle l^* \rangle\rangle(\rho^* = 0, T^*, L^* = 0.1) \approx \langle l^* \rangle_{LJ} \left(\rho^* = 0, \frac{T^*}{4} \right) \quad (32b)$$

Las ecuaciones (31) y (32) permitirían calcular los parámetros del DLJ a bajas densidades a partir del fluido LJ simple. Como el comportamiento en densidad no es muy fuerte, una aproximación polinomial en ρ^* para los parámetros de colisión es adecuada, y (31) - (32) son los coeficientes de orden cero de tal polinomio.

La dependencia de las frecuencias de colisión con L^* se muestra en las figuras 31, para $\langle\langle v_R \rangle\rangle$, y 32, para $\langle\langle v_A \rangle\rangle$, a una temperatura $T^* = 6.0$. Al aumentar L^* la frecuencia repulsiva aumenta y la atractiva disminuye. Los botes repulsivos predominan sobre los atractivos cuando las moléculas crecen de tamaño.

Las figuras 33 y 34 muestran a $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ y $\langle\langle l^* \rangle\rangle$ del DLJ, $L^* = 0.3$, calculados con el potencial mediano. Si se comparan las isothermas de $T^* = 6.0$ de estas figuras con las del RAM (figuras 25 y 27) se nota que las variaciones son más relevantes en $\langle\langle s^* \rangle\rangle$ que en $\langle\langle l^* \rangle\rangle$. Como ya se mencionó, RAM y mediano difieren en la región repulsiva más que en la atractiva, por lo que las diferencias observadas son consistentes con este hecho.

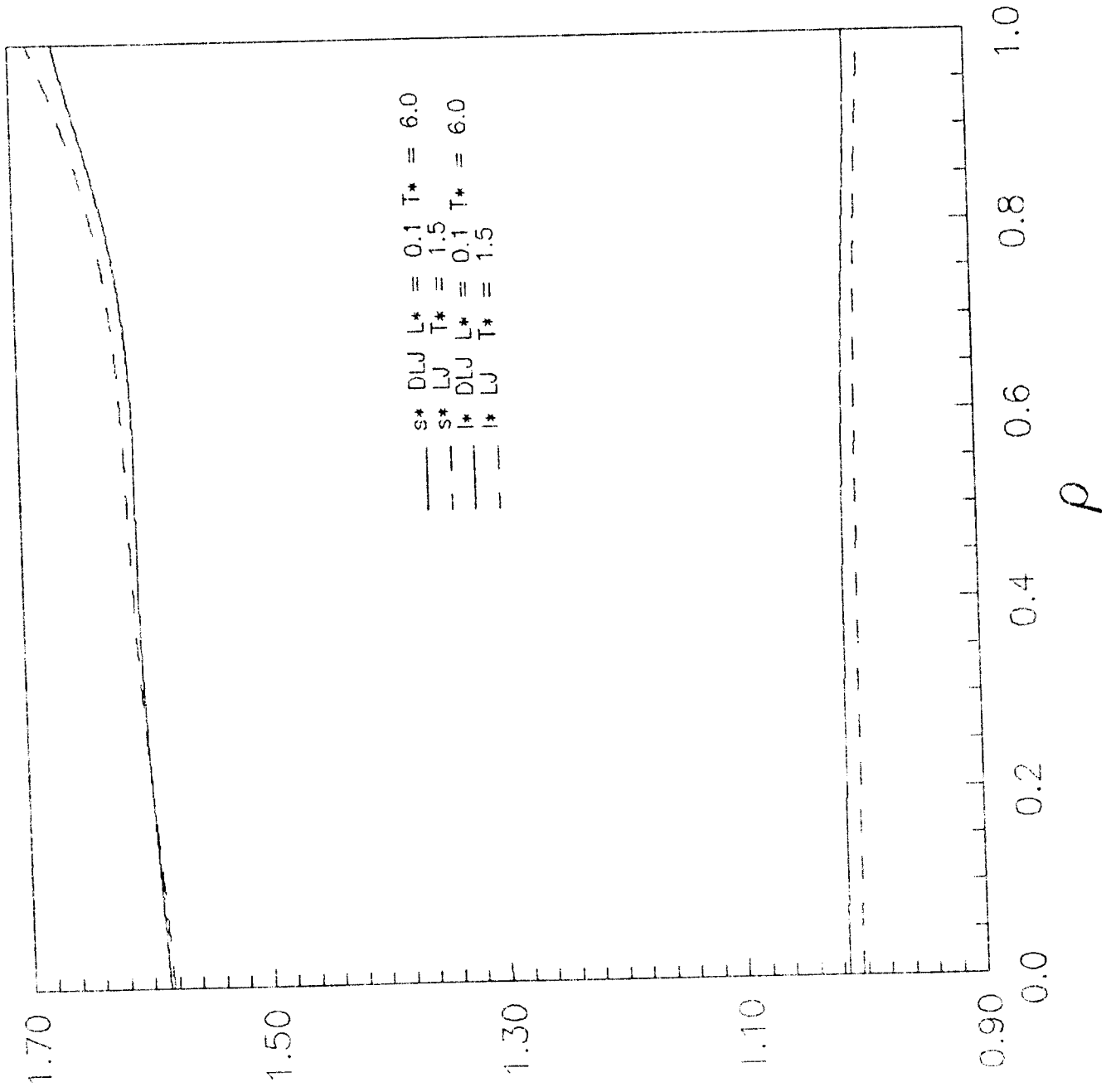


figura 30

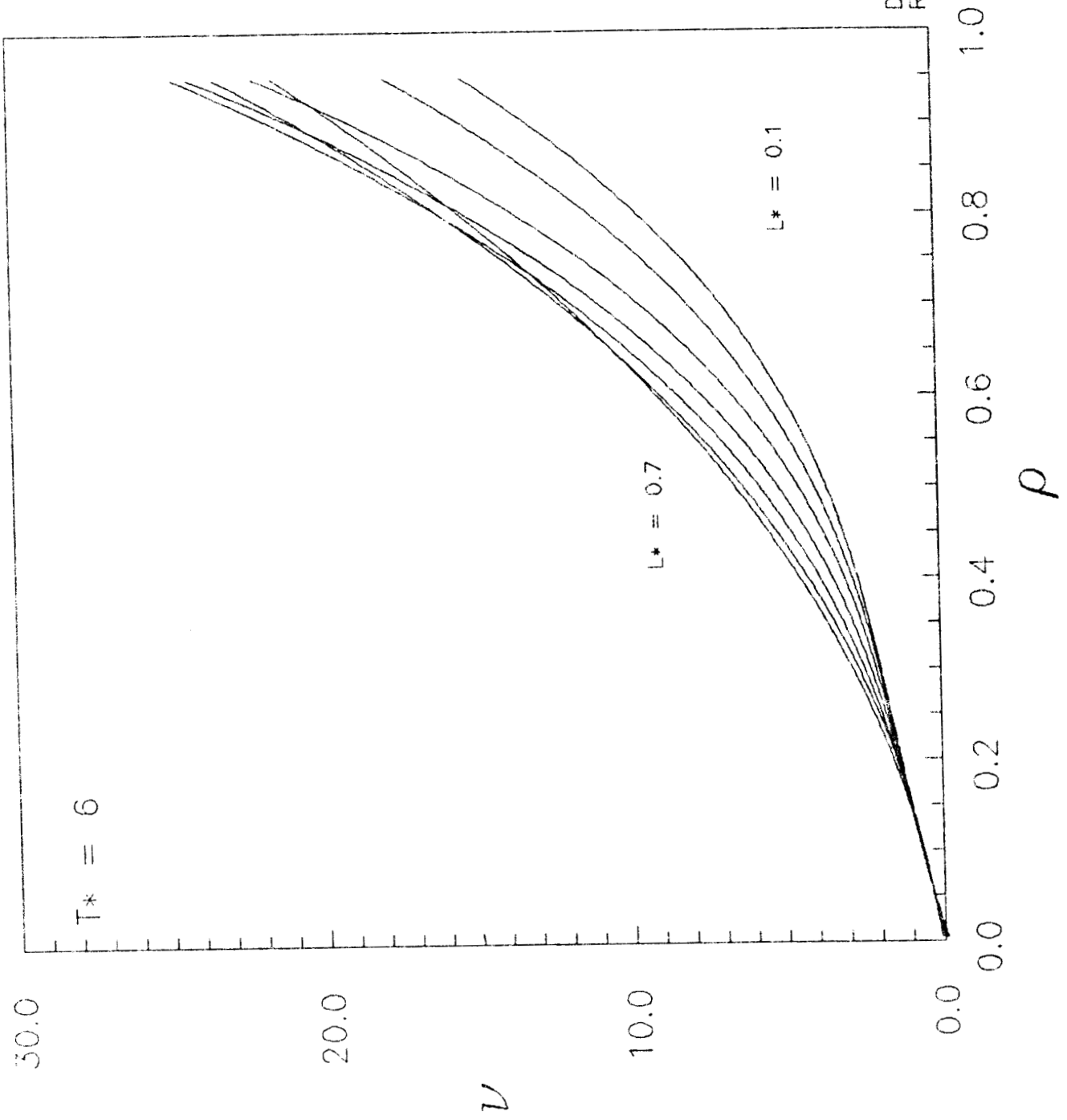
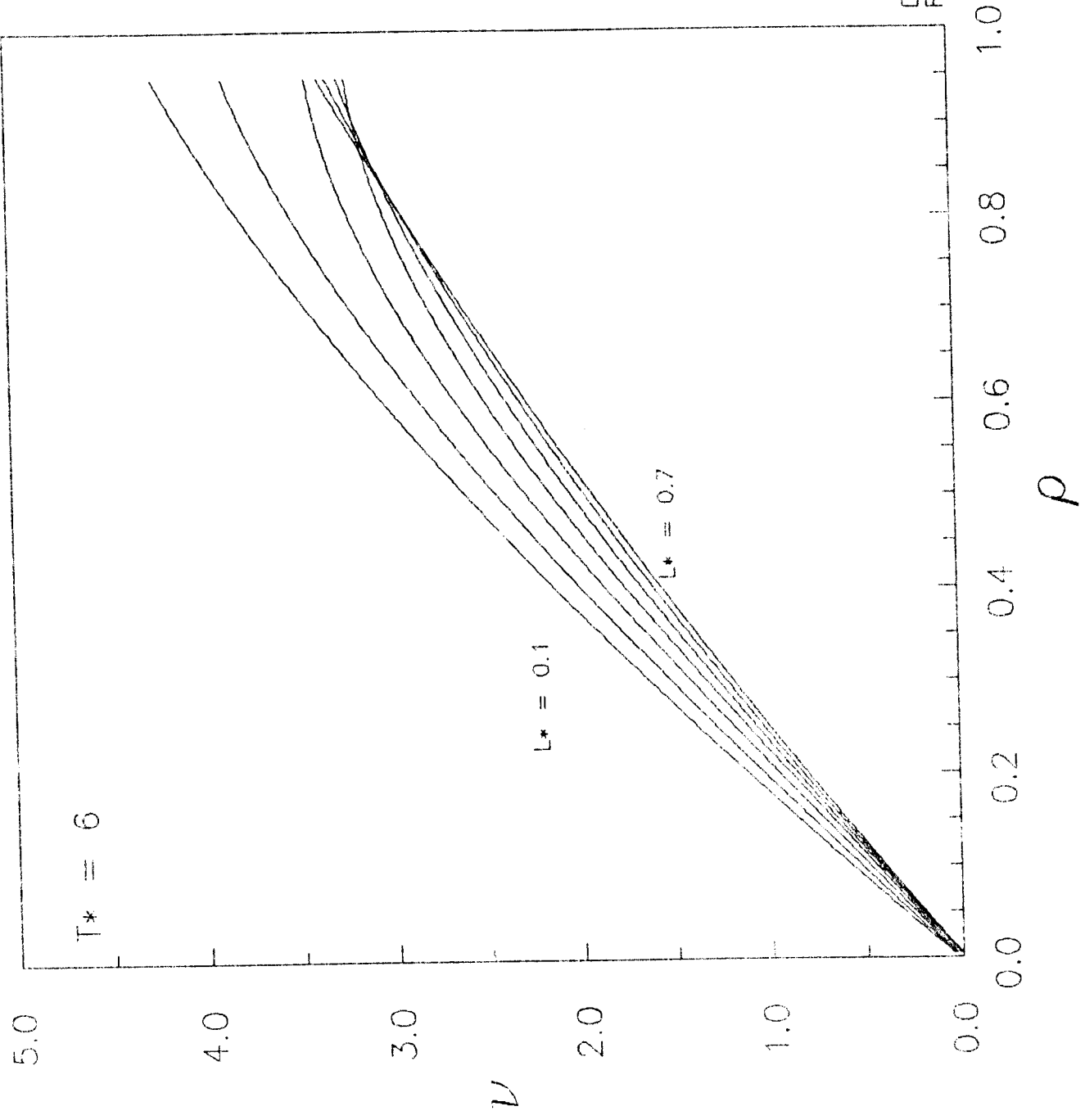
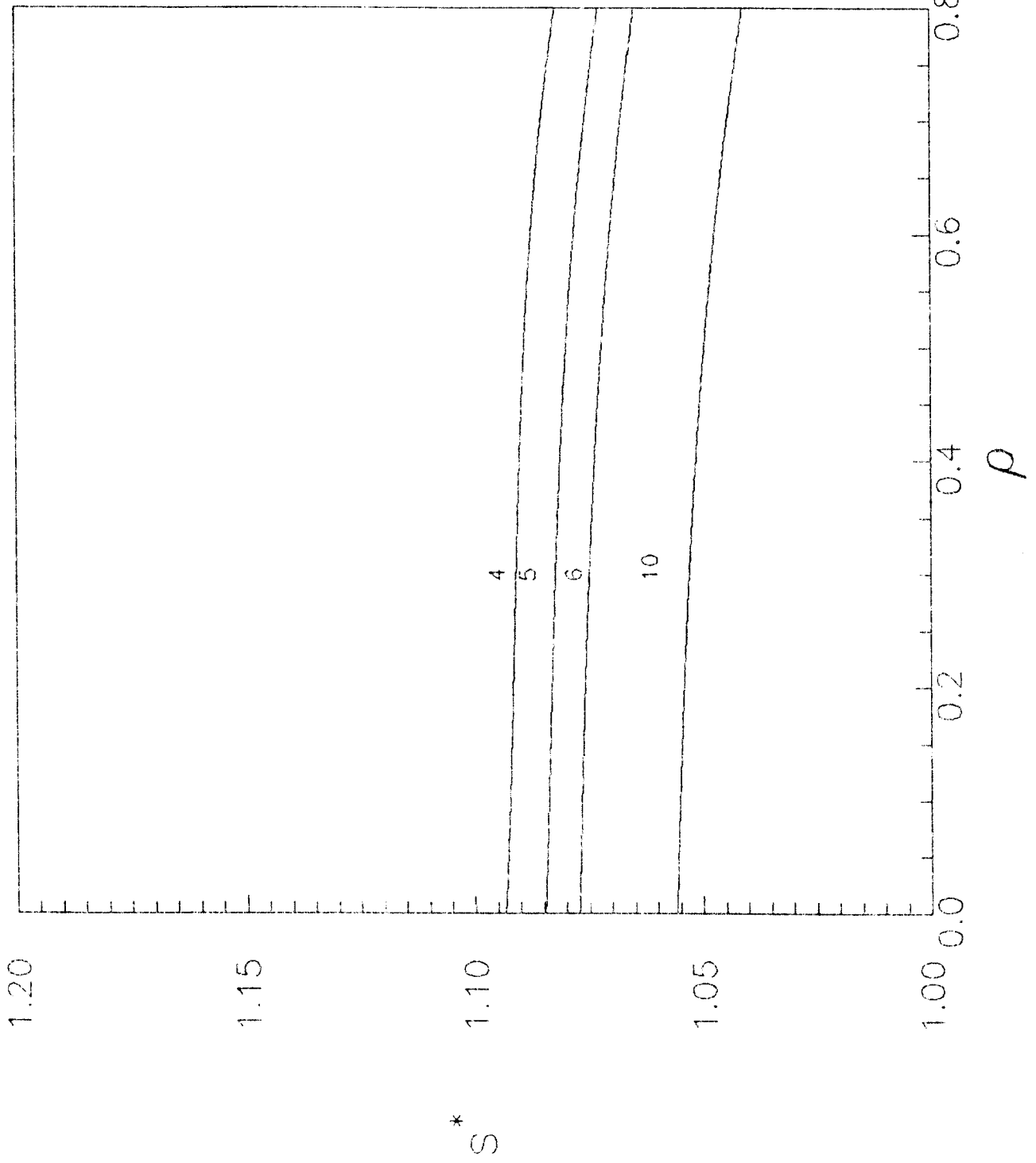


figura 3

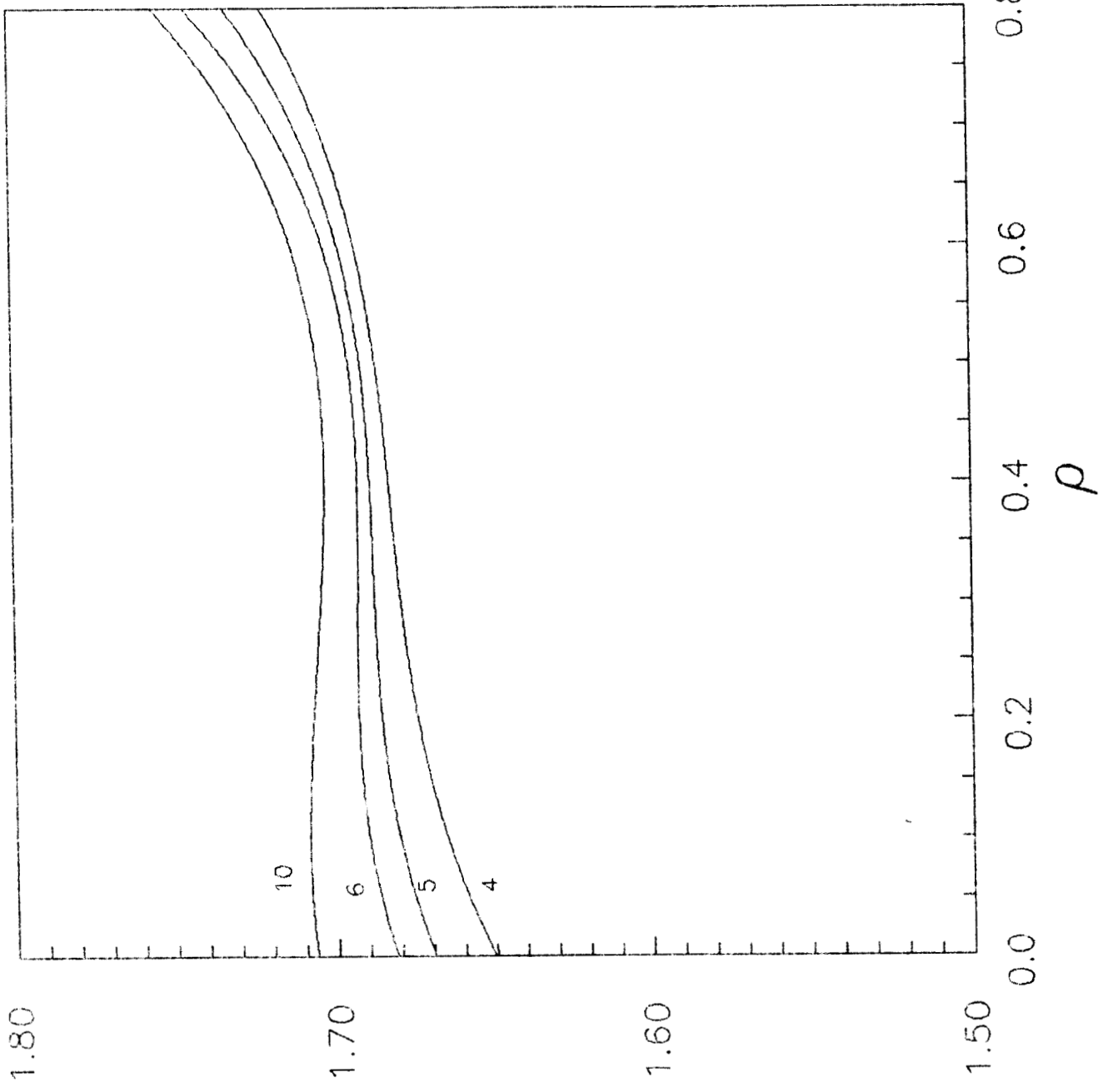


Diatomicas LJ
RAM

figura 3



Diatomicae LJ
 Median
 $L^* = 0.3$ figura



Diatomicas LJ
Median
 $L^* = 0.3$ figur

51e
|
*

8. Conclusiones

Este capítulo ha mostrado que es posible definir sistemas equivalentes alternativos a los canónicos cuyas reglas de mapeo involucran variables con un directo significado físico, basándonos en el análisis del proceso cinético que da lugar a la presión de un fluido. Pero también se ha mostrado que los parámetros cinéticos que surgen de este análisis presentan regularidades relacionadas con la forma del potencial intermolecular y el tamaño de las moléculas constituyentes del fluido. Por supuesto, nada de lo presentado mejora ni trata de mejorar las predicciones de teorías existentes para calcular la termodinámica y/o la estructura de un fluido, aunque sí puede ayudar a entender por qué determinadas aproximaciones son mejores que otras. La filosofía más bien ha sido probar que la teoría tiene *la suficiente consistencia interna como para usarse como una metodología que aprovecha de manera eficiente y esclarecida* diferentes técnicas de la teoría de líquidos. En el capítulo siguiente veremos la aplicación concreta de los sistemas equivalentes cinéticos en la construcción de ecuaciones teóricas de estado, pero ahí quedará claro que la exactitud de la teoría no será otra que la exactitud de las aproximaciones usadas para calcular la estructura y termodinámica del fluido en cuestión.

CAPÍTULO IV
ECUACIONES TEORICAS DE ESTADO. I
FLUIDOS SIMPLES Y MOLECULARES CLÁSICOS

1. Introducción

En este capítulo se mostrarán ejemplos concretos de construcción de ecuaciones teóricas de estado con la teoría de sistemas equivalentes expuesta en el capítulo previo. Tanto por razones teóricas como prácticas que se indicarán con detalle a lo largo de las secciones siguientes, el sistema equivalente que se escogió para modelar fluidos moleculares fue el de pozo cuadrado (SW),

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (1)$$

Sin embargo, se expondrán también resultados obtenidos con el sistema yukawa

$$\phi_{YW} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon \frac{e^{-(r-\sigma)/\kappa}}{r} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (2)$$

El uso del yukawa servirá para demostrar que el método es de aplicación más general y que se puede usar cualquier sistema equivalente cuyo potencial sea de la forma de (1) y (2); esto es, que tenga una contribución repulsiva de nódulo duro, tipo sistema de esferas duras, más una interacción atractiva decreciente con la distancia.

En la sección 2 se estudiará la teoría de los mapeos cinéticos cuando el sistema equivalente es un fluido de pozos cuadrados. La teoría se aplicará entonces, en las secciones 3 y 4, para la construcción de la ecuación teórica de estado del fluido lennard-jones; en estas secciones se mostrarán diferentes niveles de aproximación que son posibles de usar en la construcción de una TEOS. La sección 5 extiende el análisis previo a la construcción de TEOS para fluidos moleculares, y se muestran las propiedades del mapeo cinético en estos sistemas. Las últimas dos secciones estudian en lo particular (sección 6, con el sistema yukawa) y en lo general (sección 7) el uso de sistemas equivalentes cinéticos diferentes al SW.

2. Sistema equivalente SW

En el sistema SW, como en cualquier sistema de nódulo duro (verbigracia, el yukawa, ecuación (2)), el diámetro promedio de colisión es el diámetro σ de las partículas que lo conforman. El alcance promedio, en cambio, depende de la forma de la parte atractiva del potencial. Para el SW es el alcance del potencial (1), $R = \lambda\sigma$. Las reglas de mapeo cinético se transforman entonces en:

$$\sigma = \frac{v_R}{v_R^{SW}} \langle s \rangle \quad (3a)$$

$$R = \frac{v_A}{v_A^{SW}} \langle l \rangle \quad (3b)$$

$$\varepsilon = -\phi(r_o) \quad (3c)$$

donde r_o es la posición del mínimo del potencial $\phi(r)$ del fluido molecular S . Estas ecuaciones mapean las propiedades del fluido S en las propiedades del fluido SW. Las frecuencias de colisión repulsiva y atractiva del SW están dadas respectivamente por

$$v_R^{SW} = \pi\rho \langle v_r \rangle \sigma^2 y_{SW}(\sigma) e^{\beta\varepsilon} \quad (4a)$$

$$v_A^{SW} = \pi\rho \langle v_r \rangle R^2 y_{SW}(R) (e^{\beta\varepsilon} - 1) \quad (4b)$$

La solución de (3) son los parámetros $\sigma(\rho, T)$ y $\lambda(\rho, T) = R/\sigma$, funciones del estado termodinámico (ρ, T) . Mientras que σ determina el valor de la fracción de empaquetamiento equivalente $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ del fluido SW, λ selecciona, de la familia completa $\{S_{SW}(\lambda)\}$, cuál es el sistema SW particular que corresponde a la solución (3). Estos parámetros caracterizan la especie molecular de interés y permiten obtener la presión por medio de la ecuación de estado del fluido pozo cuadrado. De este modo la EOS del sistema S toma la forma universal de la EOS SW con un factor de compresibilidad Z_{SW} expresado como

$$\beta P/\rho = Z_{SW}(\eta, T^*, \lambda) \quad (5)$$

donde $\beta = 1/kT$, y $T^* = 1/\beta\varepsilon$.

Como se recordará, la relación de Clausius escrita en términos de parámetros cinéticos es

$$\beta P/\rho = 1 + \frac{2}{3\langle v_r \rangle} [\langle s \rangle v_R - \langle l \rangle v_A] \quad (6a)$$

Que para el caso del SW se traduce en

$$\beta_{SW}^D / \rho = 1 + \frac{2}{3\langle v_r \rangle} [\sigma v_R^{SW} - R v_A^{SW}] \quad (6b)$$

Usando las reglas de mapeo (3) en (6b) se obtiene (6a). De aquí que el mapeo propuesto garantiza que los factores de compresibilidad de ambos sistemas sean idénticos:

$$Z(\eta_0, T^*) = Z_{SW}[\eta(\eta_0, T^*), \lambda(\eta_0, T^*), T^*] \quad (7)$$

en donde η_0 es la fracción de empaquetamiento del fluido original. Esta ecuación muestra explícitamente que el mapeo de propiedades es puntual, esto es, a cada estado termodinámico del fluido original le corresponde un estado termodinámico diferente del sistema equivalente SW. Por la manera como se definió el mapeo, reglas (3), los sistemas equivalentes se encuentran en estados termodinámicos con la misma temperatura reducida pero diferente fracción de empaquetamiento. La otra variable relevante en el mapeo es el alcance λ , función también del estado termodinámico; λ define la forma del potencial SW y por ello determina las propiedades no conformes del fluido. Esto permite ver que en realidad es una variedad o *familia* de sistemas SW los que resultan equivalentes al sistema original.

En resumen, el esquema propuesto consiste en lo siguiente,

- a) Una ecuación de estado universal para el fluido SW. En realidad se trata de una ecuación de estado para la familia de sistemas SW(λ).
- b) La especificidad del sistema representado queda dado por las reglas de mapeo (una para el diámetro σ y otra para el alcance λ), que deberán ser funciones explícitas de las variables que definen el estado termodinámico.
- c) La información básica necesaria para poder aplicar las ecuaciones (3) es el conocimiento de los parámetros de colisión del fluido original.

3. Ecuación teórica de estado de fluidos simples: el caso lennard-jones

Las ecuaciones de mapeo (3) en forma explícita son dos ecuaciones no lineales para σ y R [1]:

$$\sigma^3(\rho, T) y_{SW}(\sigma) e^{\beta\epsilon} = \int_0^{r_m} s^3 y(s) \frac{\partial e^{-\beta\phi}}{\partial s} ds \quad (8a)$$

$$R^3(\rho, T) y_{SW}(R) (e^{\beta\epsilon} - 1) = - \int_{r_m}^{\infty} l^3 y(l) \frac{\partial e^{-\beta\phi}}{\partial l} dl \quad (8b)$$

Las propiedades del fluido SW necesarias en la teoría son: una expresión para $P_{SW}(\rho\sigma^3, \beta\epsilon, \lambda)$ y los valores de $y_{SW}(\sigma)$ y $y_{SW}(R)$. Toda esta información se obtiene de

la EOS del SW; la presión y $y_{SW}(R)$ se obtienen directamente de la energía libre de Helmholtz [2]:

$$\beta P/\rho = \eta \frac{\partial \alpha_{SW}}{\partial \eta} \quad (9a)$$

$$y_{SW}(R) = -\frac{1}{12\eta(e^{\beta\epsilon} - 1)} \frac{\partial \alpha_{SW}(\eta, T, \lambda)}{\partial \lambda} \quad (9b)$$

mientras que $y_{SW}(\sigma)$ se genera por consistencia termodinámica entre los valores de las presiones calculadas de la energía libre y la relación de Clausius,

$$\beta P_{SW}/\rho = 1 + (2\pi\rho\sigma^3/3) [y_{SW}(\sigma)e^{\beta\epsilon} - \lambda^3 y_{SW}(R)(e^{\beta\epsilon} - 1)] \quad (9c)$$

La cuestión más importante a resolver de la teoría es si las ecuaciones de mapeo (8) tienen solución, esto es, si la familia SW es lo suficientemente flexible como para representar las propiedades del fluido en todo el espacio termodinámico.

Además, el otro factor importante en la solución del sistema (8) es la información estructural del potencial $\phi(r)$ del fluido S . Es claro que cualquier solución dará la presión del sistema con un error propio de la exactitud de la función de distribución radial $g(r)$ utilizada. Esto significa que ningún error en la EOS SW afectará la exactitud de la presión, siempre y cuando exista solución en el estado termodinámico deseado. Sin embargo, el comportamiento de los parámetros σ y λ en densidad y temperatura sí es efecto de la EOS SW utilizada.

A bajas densidades, el desarrollo virial de $y(r)$ permite obtener las correspondientes series viriales de σ y R ,

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1\rho + \dots \quad (10a)$$

$$R = R_0 + R_1\rho + \dots \quad (10b)$$

Los coeficientes σ_0 y R_0 son los valores a densidad cero, obtenidos de (8) con $y(r) = 1$, que se convierten en fórmulas unívocas de $\phi(r)$ [1]. A densidades altas, $y(r)$ puede ser obtenido al menos de tres fuentes: a) por teorías de perturbaciones, b) por simulación computacional y c) por la solución de la ecuación integral de Ornstein Zernike complementada con alguna teoría (cerradura).

Estas cuestiones fueron estudiadas con detalle para el fluido Lennard-Jones (LJ), que corresponde a un sistema de partículas que interaccionan con el potencial

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right\} \quad (11)$$

El sistema LJ ha sido estudiado con detalle por métodos de simulación en computadora, por lo que sus propiedades se conocen con bastante exactitud. Es un modelo que representa adecuadamente la interacción intermolecular en los fluidos y para el cual existen en la literatura varias EOS que describen sus propiedades termodinámicas. Dentro de las más exactas están las de Nicolas *et al* [3] y su versión actualizada de Johnson, Zollweg & Gubbins [4], ambas obtenidas como ajustes de datos de Monte Carlo y dinámica molecular.

3.1 Prueba por teorías de perturbaciones

La aproximación más sencilla para obtener $y_{LJ}(r)$ es usar teoría de perturbaciones. Este enfoque resulta interesante, dado que el propio sistema SW es un buen sistema de referencia para cálculos perturbativos [5,6]. A primer orden se tiene que

$$y_{LJ}(r; \rho, T) = y_{SW}(r; \epsilon_{SW}, \sigma_{SW}, \lambda; \rho, T) \quad (12)$$

Los valores de los parámetros que definen al pozo cuadrado en (12) provienen de reglas definidas por la teoría de perturbaciones. En el capítulo 2 se examinaron con detalle varias posibilidades para estas reglas. Se vio que la regla que varía el parámetro de energía ϵ_{SW} (SW-WCA con consistencia termodinámica) predice una estructura menos precisa que la que dejan fija ϵ_{SW} (SW-WCA). De aquí que en esta sección sólo consideremos las reglas que varían los parámetros σ_{SW} y λ . De estas tenemos la teoría *blip* (SW-WCA) ya mencionada, y una nueva teoría perturbativa, que consideraremos en detalle aquí. Esta nueva teoría consiste en usar los mismos valores involucrados en la solución del sistema (8); esto es, se supone que las reglas de mapeo cinético no sólo proporcionan la igualdad de presiones entre el LJ y el SW, sino que también determinan una estructura adecuada para el fluido modelado, en este caso el LJ. Como en la teoría SW-WCA las energías libres de Helmholtz del sistema original y del sistema equivalente son iguales, nos referiremos a ella como la opción de energía, mientras que a la nueva teoría la llamaremos opción de la presión, dado que en ésta son las presiones de ambos sistemas las que son iguales.

Tanto para la opción *de la energía* (SW-WCA) como en el *de la presión* se requiere calcular y_{SW} . Esto es posible mediante una parametrización que usa al sistema de esferas duras de referencia, $y_{SW}(r) = L(r)y_{HS}(r)$, y donde $L(r)$ es un polinomio lineal en r ajustado para representar adecuadamente los valores de contacto en $r = \sigma$ y en $r = \lambda\sigma$ de y_{SW} . La ecuación de estado del SW usada en (9) fue la EOS1 [7], descrita con detalle en el capítulo 5.

3.1.1 Opción de la presión

En la opción de la presión los valores resultantes para $\sigma^* = \sigma_{SW} / \sigma_{LJ}$ y $R^* = R / \sigma_{LJ}$ se muestran en las figuras 1 y 2 como funciones de la densidad $\rho^* = \rho \sigma_{LJ}^3$, para varias

temperaturas. El diámetro σ^* es marcadamente constante para $\rho^* \leq 0.6$, pero a densidades mayores existe una segunda solución, como se muestra en la figura 3. Analizando la $g_{ij}(r)$ predicha por la solución de la rama superior se encuentra que ésta introduce un error apreciable en el primer máximo de la función de distribución. De aquí que la opción de la presión sea confiable sólo para densidades $\rho^* \leq 0.6$ o ligeramente mayores a altas temperaturas. La figura 4 compara la estructura que se obtiene así con la estructura predicha por SW-WCA [5,6].

Para tener completa la ecuación teórica de estado se necesitan fórmulas para los parámetros del SW como funciones de las coordenadas termodinámicas ρ^* y T^* . Las fórmulas de σ^* y R^* para $\rho^* \leq 0.6$ son los polinomios de cuarto orden en la densidad, estilo desarrollo virial:

$$\sigma^* = \sum_{n=0}^4 \sigma_n(T^*) \rho^{*n} \quad (13a)$$

$$R^* = \sum_{n=0}^4 R_n(T^*) \rho^{*n} \quad (13b)$$

en donde los coeficientes $\sigma_n(T^*)$ y $R_n(T^*)$ son:

$$\sigma_0(T^*) = \frac{\sigma_{00} + \sigma_{01}T^* + \sigma_{02}T^{*2}}{1 + \sigma_{03}T^* + \sigma_{04}T^{*2} + \sigma_{05}T^{*3}} \quad (13c)$$

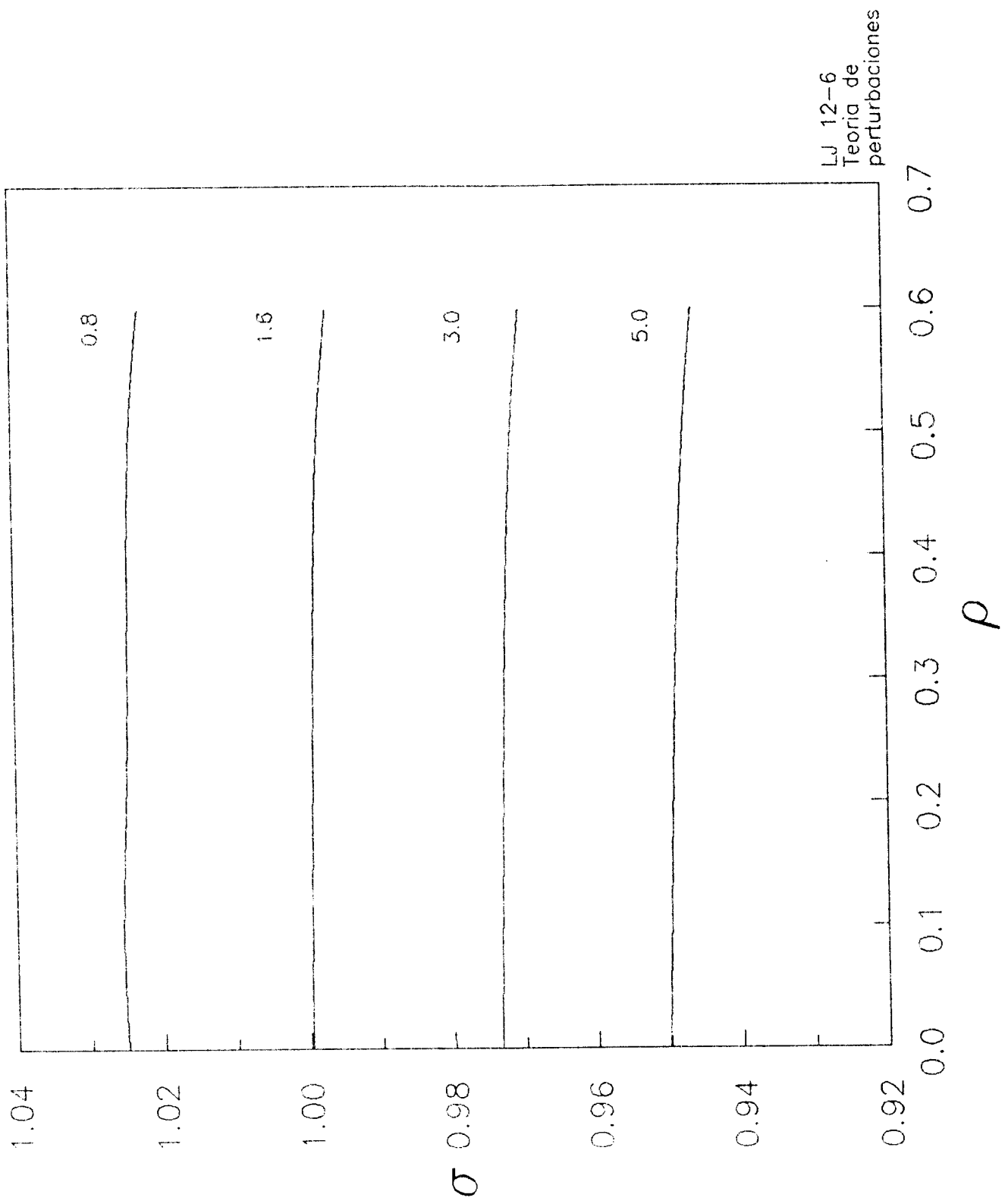
$$R_0(T^*) = \frac{r_{00} + r_{01}T^* + r_{02}T^{*2}}{1 + r_{03}T^* + r_{04}T^{*2}} \quad (13d)$$

para $n = 0$, y para $n > 0$ son:

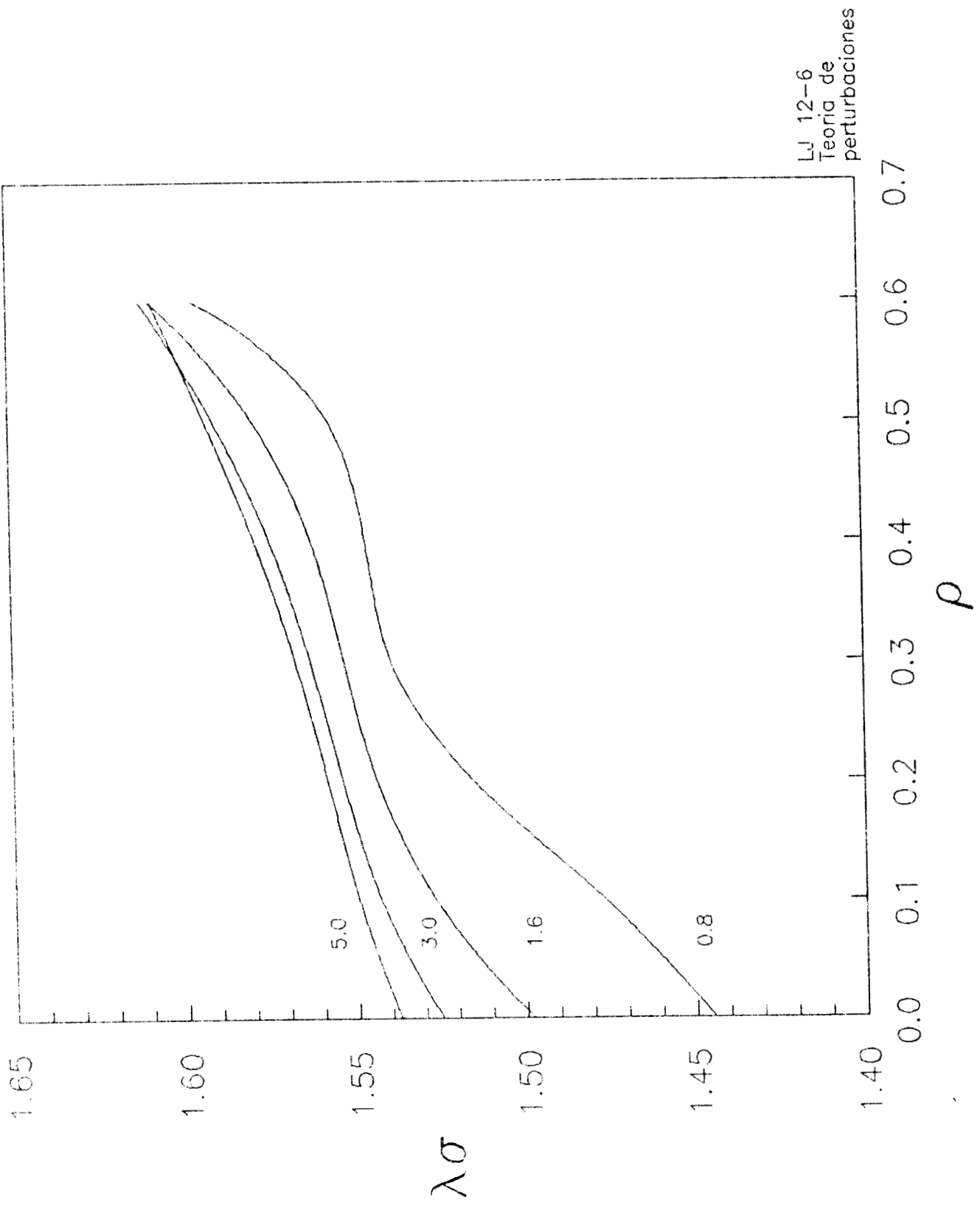
$$\sigma_n(T^*) = \sum_{m=0}^M \sigma_{nm} T^{*m} \quad (13e)$$

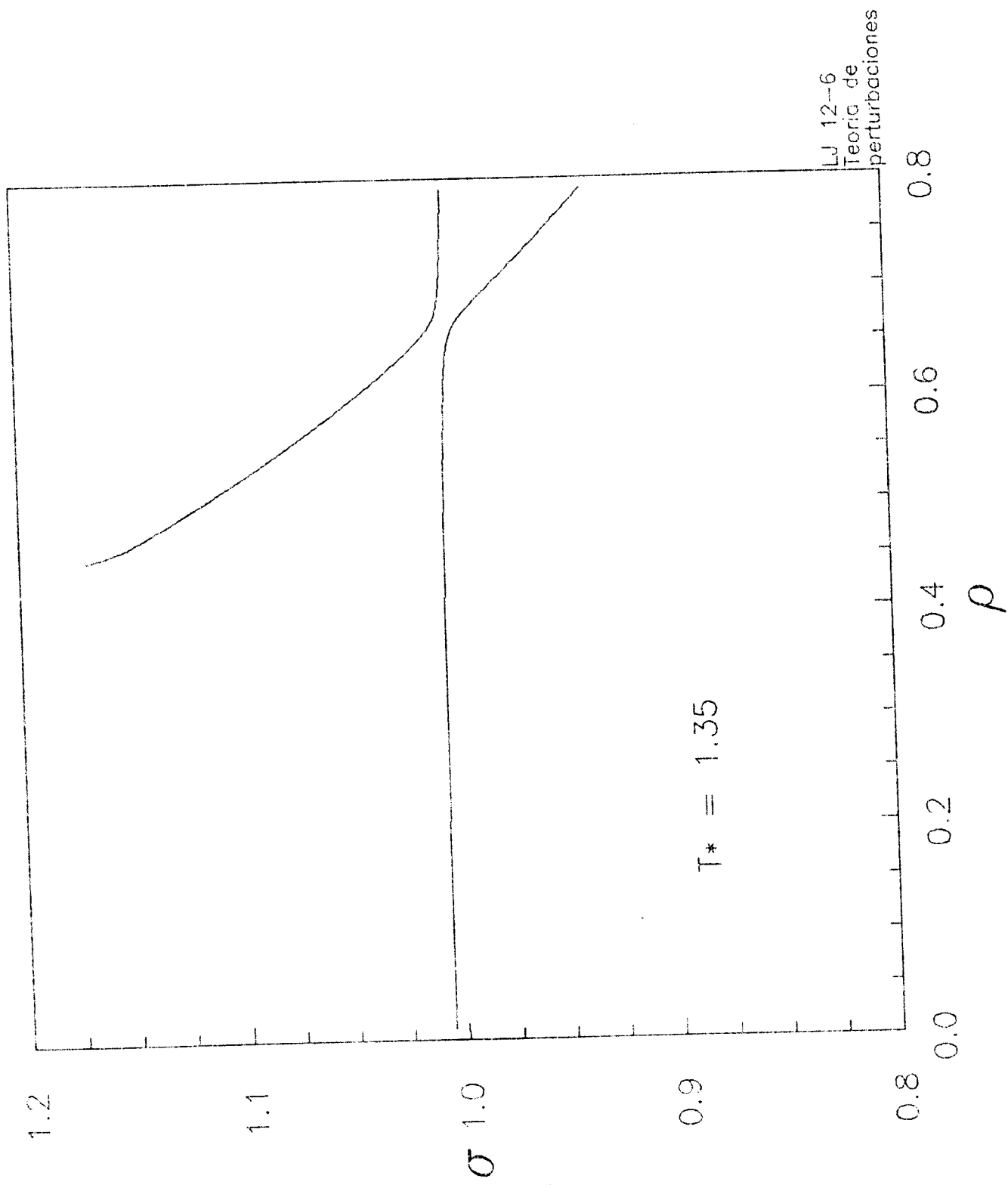
$$R_n(T^*) = \sum_{m=0}^M r_{nm} \beta^m \quad (13f)$$

El orden M del polinomio en las últimas dos ecuaciones está implícito en la tabla I, donde se reportan todos los coeficientes. Los valores ajustados para σ_0 y R_0 son los exactos, lo que garantiza que el segundo coeficiente virial del LJ esté incorporado exactamente.



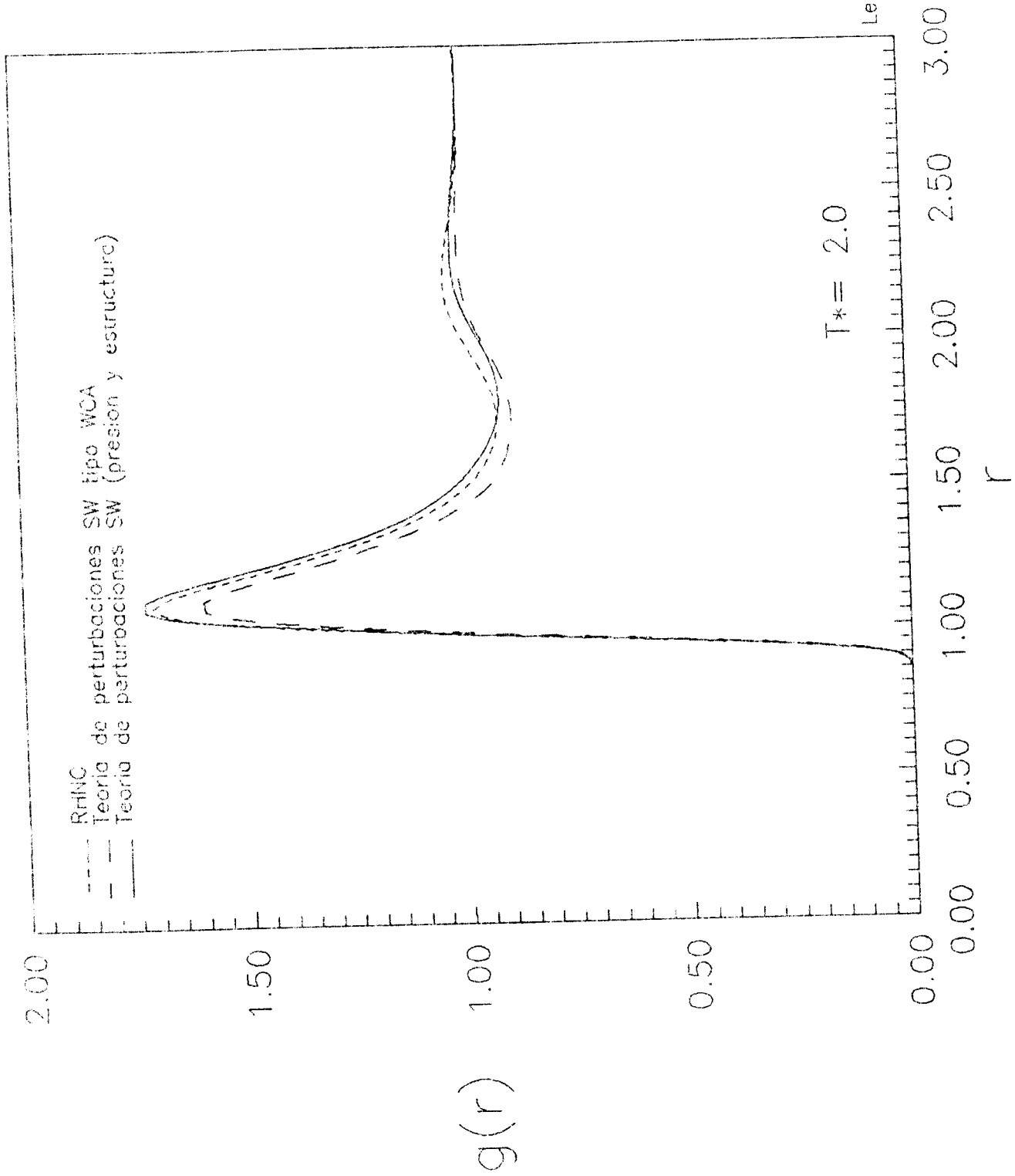
LJ 12-6
Teoria de
perturbaciones





LJ 12--6
Teoria de
perturbaciones

figur



figur

Tabla Ia. Constantes para σ * TEOS del sistema LJ (EOS1 con fórmulas (13))

σ_{0m}	σ_{1m}	σ_{2m}	σ_{3m}	σ_{4m}
1.12246158	0.048747	-0.398186	1.00951	-0.818516
6.00901754	-0.064912	0.532428	-1.34131	1.05499
1.43509877	0.0329435	-0.282827	0.717203	-0.564757
5.82320728	-0.00843135	0.0749309	-0.1918	0.151727
1.59337203	0.00114984	-0.105003	0.0271087	-2.15367E-02
4.8564519E-03	-8.06431E-05	7.48192E-04	-1.94275E-03	1.54699E-03
	2.25415E-06	-2.11558E-05	5.51668E-05	-4.39803E-05

Tabla Ib. Constantes para R * TEOS del sistema LJ (EOS1 con fórmulas (13))

r_{0m}	r_{1m}	r_{2m}	r_{3m}	r_{4m}
1.12246158	0.020498	0.0952729	-0.0598724	-0.150982
4.88445292	0.606147	-2.33005	6.95801	-4.2637
42.8716808	0.583052	-3.36833	-6.35626	7.2418
4.82555966	-1.54003	11.3938	-7.05945	3.03367
7.7096049	0.82185	-6.83747	3.09453	-1.84751
	-0.159827	1.48099		

Como se observa, la representación (13) de los parámetros de la EOS resulta muy sencilla. La predicción para el factor de compresibilidad Z de la TEOSLJ generada así se muestra en la figura 5, comparada con las EOS de Nicolas (NEOS) y la ecuación teórica de Song & Mason (SMEOS) [8]. Se observa que, como era de esperar, para el intervalo $\rho^* \leq 0.6$ TEOSLJ y NEOS son muy parecidas a cualquier temperatura, mientras que para $T^* \leq 5$ TEOSLJ es más exacta que la SMEOS en el mismo intervalo de densidad, particularmente a bajas temperaturas. Las tres EOS son indistinguibles para $T^* \geq 10$.

3.1.2 Opción de la energía

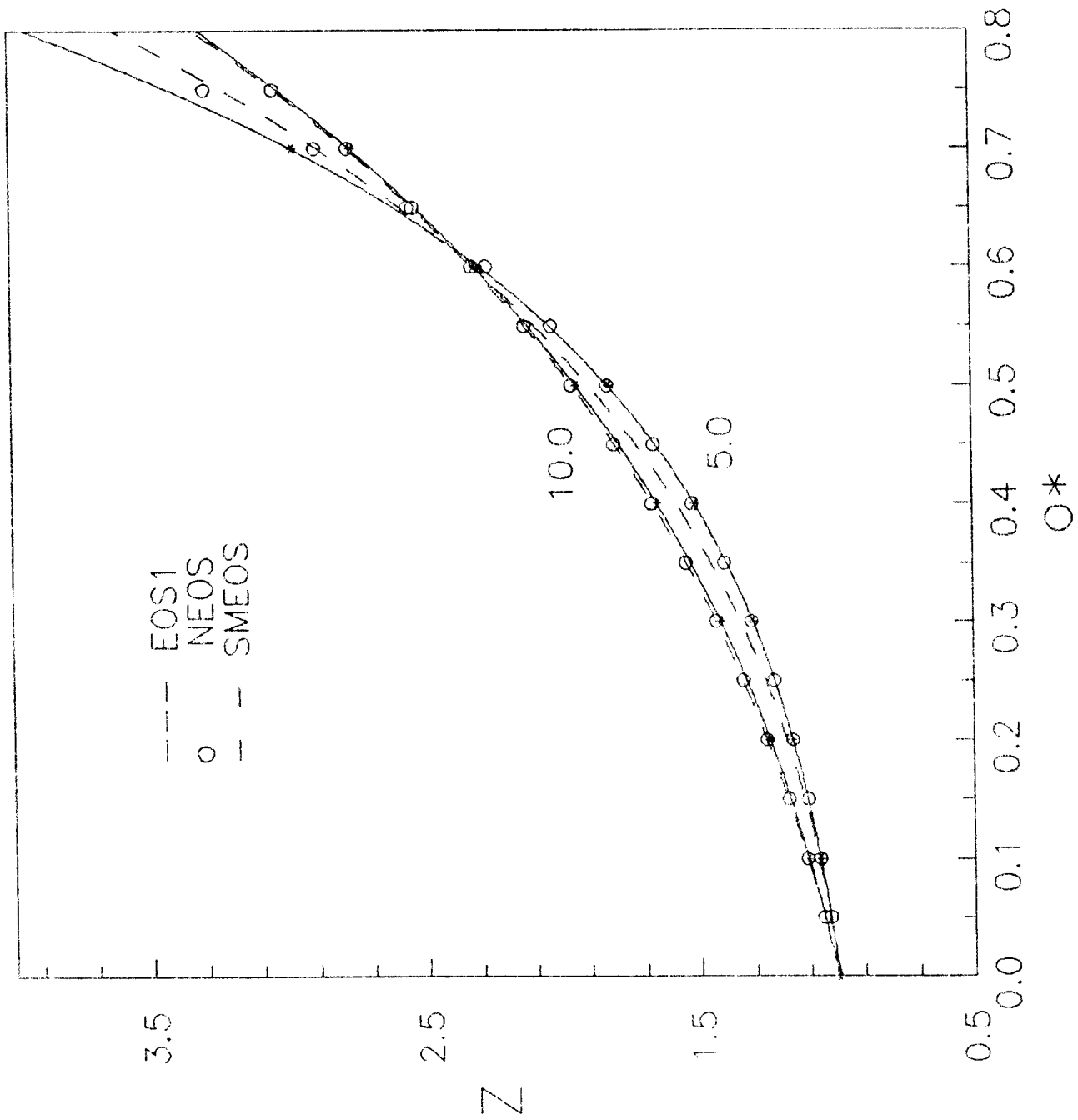
En la *opción de la energía*, los parámetros σ_{sw} y λ requeridos en (12) son obtenidos por el procedimiento del *blip*. La función $y_{LJ}(r)$ resultante se usa entonces para calcular los lados derechos de las ecuaciones (8). Esta opción reduce la no linealidad de las ecuaciones de mapeo, y en consecuencia, sólo se encuentra una solución para todas las densidades $\rho^* \leq 1$. La predicción para Z es menos exacta que en el caso de la presión, aunque es bien portada a densidades mayores que 0.6.

En esta sección se ha mostrado que las ecuaciones (8) tienen solución para un sistema prototípico, como lo es el LJ, usando perturbaciones a primer orden para generar la estructura del fluido. La mejor TEOS obtenida con este procedimiento reproduce bien la presión del sistema LJ cuando $T^*/T_c^* > 0.8$ y $\rho/\rho_c < 2$; aunque con la opción de la energía es posible dar una descripción menos exacta pero con mayor margen de aplicabilidad que con la opción de la presión. La aplicación de la teoría está limitada por la ecuación de estado del SW y por la aproximación perturbativa utilizadas

3.2 Prueba con la teoría RHNC

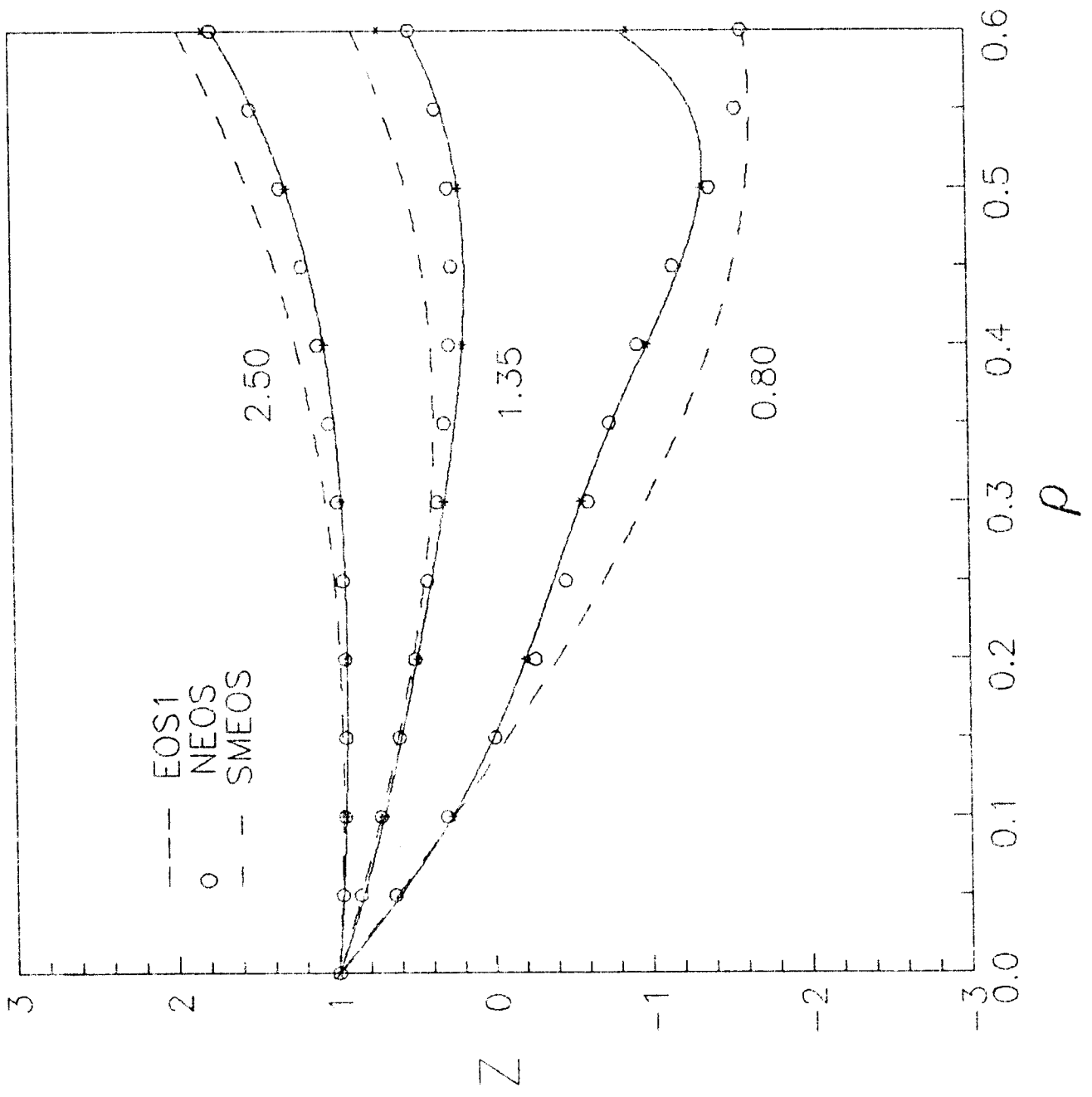
A fin de tener una mejor caracterización de los efectos que pueden tener las diferentes aproximaciones hechas al nivel de la SWEOS o de la estructura usada para el LJ, en esta sección presentamos los resultados que se obtienen al calcular de manera prácticamente exacta la estructura del fluido, mediante la predicción RHNC, y con ecuaciones de estado para el SW más exactas.

La teoría RHNC, como se explicó con detalle en el capítulo anterior, permite conocer la estructura y termodinámica de un fluido simple con precisión comparable a los resultados obtenidos por simulación (MC o DM). Es por ello que su uso permite calcular valores muy exactos de los parámetros de colisión en cualquier estado deseado -con excepción de la región de coexistencia de las fases líquido y vapor- y buscar regularidades en sus comportamientos en densidad y temperatura.



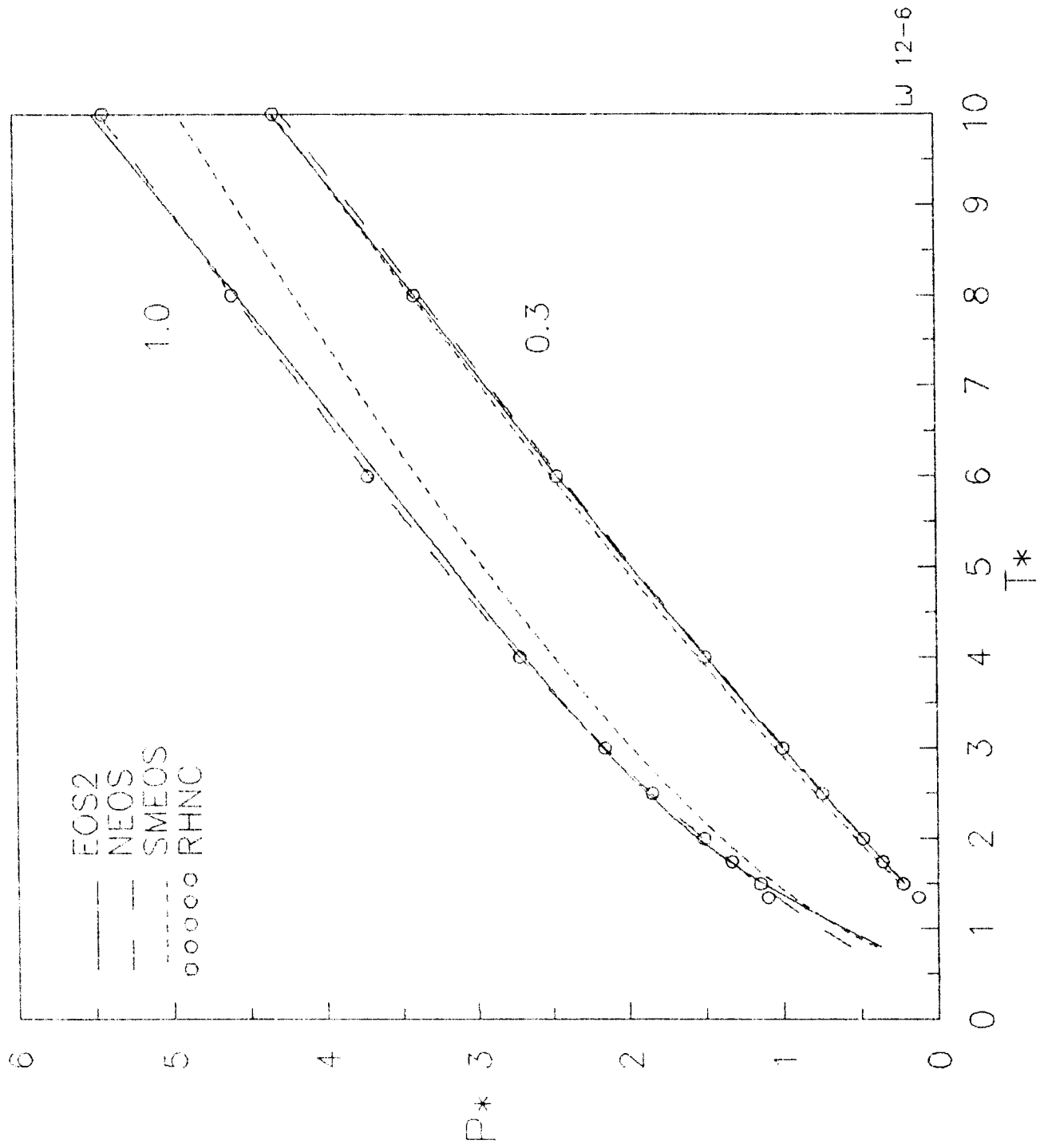
60a

figura 5



60b

figura 5



LJ 12-6

figura :

pequeñas entre P_N y los resultados de RHNC, y segundo, al error introducido en el ajuste de los parámetros. Las desviaciones tienden a incrementarse en la región de altas densidades $\rho^* \cong 1.0$ y son también notables en la región de coexistencia de fases líquido-vapor, donde la TEOS sólo puede proporcionar valores interpolados. Este problema dificulta la aplicación de la ecuación de estado dentro de la región de coexistencia para temperaturas $T^* \leq 0.75$. A temperaturas altas, TEOS es muy confiable.

La posición del punto crítico es muy sensible a las pequeñas diferencias en la presión. Aunque la desviación entre P_{TEOS} y P_N aquí es sólo de 0.015, el error es lo suficientemente notable como para elevar la temperatura crítica de TEOS hasta $T^* = 1.40$, mientras que la de Nicolas *et al* es $T^* = 1.35$ [3].

4. TEOS optimizada

Las secciones anteriores han mostrado que: 1) las ecuaciones de mapeo (8) tienen solución cuando se usa al fluido SW como sistema equivalente de otro, S ; 2) que la ecuación de estado de S es la ecuación de estado del sistema SW; 3) que la especificidad del sistema S recae en una dependencia funcional en densidad y temperatura de los parámetros de colisión σ y λ del SW, que admiten fórmulas de representación generales, como las ecuaciones (13) o (14); y 4) que la exactitud que se obtiene con la EOS así generada es buena.

De estos cuatro puntos surge de manera natural la pregunta: *¿es optimizable la teoría?*. Concretamente, dado que se ha probado la existencia de solución para (8) calculando adecuadamente la estructura de S , entonces los criterios de optimización son: 1) la ecuación de estado del SW, *que es la de S* , ¿puede ser más sencilla pero a la vez más exacta que las EOS1 y EOS2?; 2) ¿es posible minimizar la cantidad de información que se necesita saber de S para obtener los parámetros σ^* y λ del sistema equivalente SW sin sacrificar con ello su exactitud?; y 3) ¿es posible obtener una mejor representación para las fórmulas del mapeo?. La respuesta para las tres preguntas es: *sí*. El capítulo siguiente presenta un método general para obtener ecuaciones de estado sencillas y compactas para sistemas cuyo potencial sea de nódulo duro; en el caso del SW la ecuación así obtenida es la EOS3 [11], que se discutirá ampliamente ahí. En esta sección nos avocaremos entonces a probar el sí de las dos últimas preguntas.

El comportamiento regular de los parámetros del SW equivalente permite reducir el número de estados termodinámicos donde resolver el mapeo (8). La solución en el límite de densidad cero es exacta, de tal modo que para completar un muestreo adecuado en densidad se encontró suficiente resolver el mapeo (8) a las densidades de $\rho^* = 0.3, 0.6$ y 0.9 , para las temperaturas $T^* = 0.8, 1.0, 1.5, 2$ y 10 .

Con la estructura del LJ obtenida de RHNC, y la EOS 3, se resolvieron las ecuaciones de mapeo (8) en los estados mencionados, y se obtuvieron las siguientes fórmulas para los parámetros del SW:

$$\sigma^{*3} = \frac{C_0 + C_1 e^{-C_2(\rho^* - \rho_m^*)^2}}{1 + C_3 \rho^*} \quad (15a)$$

y

$$\lambda = \alpha_0 + \alpha_1 \tanh[\alpha_2(\rho^* - \rho_m^*)] \quad (15b)$$

donde

$$\rho_1^* = 0.30$$

$$\rho_m^* = 0.52$$

y los coeficientes dependientes de la temperatura son

$$C_0 = C_{00} + C_{01}T^* + C_{02}T^{*2}$$

$$C_1 = C_{10} + C_{11}\beta + C_{12}\beta^2 + C_{13}\beta^3$$

$$C_2 = -\frac{\ln[(B_0 - C_0)/C_1]}{0.09}$$

$$B_0 = B_{00} + B_{01}T^* + B_{02}T^{*2} + B_{03}T^{*3} + B_{04}T^{*4}$$

$$C_3 = C_{30} + C_{31}\beta + C_{32}\beta^2$$

$$\alpha_0 = \alpha_1 + \lambda_0$$

$$\lambda_0 = \lambda_{00} + \lambda_{01}\beta + \lambda_{02}\beta^2 + \lambda_{03}\beta^3$$

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \alpha_{11}\beta + \alpha_{12}\beta^2$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} + \alpha_{21}\beta + \alpha_{22}\beta^2 + \alpha_{23}\beta^3 + \alpha_{24}\beta^4 \quad (15c)$$

Los valores de las constantes se dan en la tabla III.

Tabla IIIa. Constantes para $\sigma^*{}^3$ TEOS del sistema LJ (EOS3 con fórmulas (15))

B_{0n}	C_{0n}	C_{1n}	C_{3n}
1.18093	0.920988	0.117413	0.0344848
-0.154269	-0.0266292	-0.336663	-0.108758
0.0307289	0.000206172	1.21582	0.0313718
-0.0031477		-0.518668	
0.000120627			

Tabla IIIb. Constantes para λ TEOS del sistema LJ (EOS3 con fórmulas (15)).

λ_{0n}	α_{1n}	α_{2n}
1.73972	0.0559078	1.41648
-0.717208	0.107774	14.33
0.651711	-0.0285815	-44.0208
-0.231932		71.9177
		-33.4023

Las figuras 13 y 14 muestran que las fórmulas (15) representan adecuadamente los parámetros del sistema SW. Se puede notar también que la EOS3 mejora el comportamiento de los parámetros, si se compara por ejemplo con los generados con EOS2 (figura 8). Esta mejora recae principalmente en la región de densidades bajas ($\rho \leq 0.4$), ya que la EOS3 posee un segundo coeficiente virial exacto, y el tercero lo reproduce con bastante precisión. Esto hace ver que, sin ser a priori condición necesaria, ni ser mucho menos obvio, una mejor EOS para el sistema equivalente garantiza un mejor comportamiento del *mapeo*. Las siguientes figuras (15 y 16) muestran que la TEOS de esta sección (EOS3 + fórmulas (15)) tiene un poder predictivo adecuado.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las frecuencias de colisión totales v_R y v_A de los sistemas LJ y SW se comportan de manera muy similar en los mismos estados termodinámicos (ρ , T). Esto podría llevarnos a suponer que las razones v_R/v_R^{SW} y v_A/v_A^{SW} que aparecen en las ecuaciones de mapeo (2) deberían ser cercanas a uno. Los cálculos con la RHNC confirman que en efecto este es el caso. En la figura 6 se muestra la razón v_R/v_R^{SW} que se obtiene de las ecuaciones de mapeo (8), para diferentes estados termodinámicos y utilizando la EOS2 [9] para el cálculo de las propiedades del pozo. Esta razón se comporta muy suavemente y las isothermas se desvían cuando más un 6% de la unidad. La aparición de un punto nodal a la densidad de $\rho^* \cong 0.675$, donde $v_R/v_R^{SW} = 1$ para todas las temperaturas resulta muy interesante aunque difícil de interpretar. La figura 7 muestra el comportamiento de la otra razón de frecuencias, con un comportamiento muy similar al caso repulsivo: las desviaciones respecto a la unidad son inferiores al 8% y de nuevo se observa un nodo cerca de la densidad $\rho^* \cong 1.0$. El hecho de que ambas razones permanezcan cercanas a la unidad indica claramente que los parámetros de colisión del SW σ y R , definidos por los mapeos (3), toman valores muy cercanos a los del LJ, $\langle s \rangle$ y $\langle l \rangle$. Los puntos nodales encontrados indican que alrededor de esos estados termodinámicos ambos sistemas se comportan cinéticamente de la misma forma.

Los parámetros que se obtienen del mapeo con la estructura del LJ por RHNC se muestran en la figura 8. Como ya se indicó, las inexactitudes de la SW EOS usada en el mapeo no afectan el valor final de la presión, pero sí los valores y comportamiento de los parámetros equivalentes. Para ilustrar este efecto, la siguiente figura muestra como son σ^* y λ si se usa la solución RHNC del SW, que es muy exacta [10]. Claramente se ve, comparando las figuras 8 y 9, que la SWRHNC (ver capítulo 5) produce parámetros similares a los calculados con la EOS2, pero que tienen una variación menor con la densidad. Otro detalle importante es el comportamiento virial, ya que los parámetros de colisión del LJ en el límite $\rho^* \rightarrow 0$ determinan su segundo coeficiente virial B_2 . Como ya se mencionó en el capítulo anterior, estos valores se pueden determinar exactamente a partir del potencial de interacción. Los valores de σ^* y λ del SW en este límite también se pueden conocer exactamente, y dependen tanto del B_2 del LJ como también del B_2 del SW. De aquí que una EOS para el SW que no prediga su B_2 necesariamente dará lugar a ordenadas en el origen inexactas, como sucede en la figura 8: la EOS2 no incorpora adecuadamente B_2 mientras que la EOS1 sí (y también la EOS3, usada en la siguiente sección).

Nótese también que existe una diferencia relevante entre los parámetros SW resultantes de la aproximación perturbativa y de la teoría RHNC: a densidades intermedias

(alrededor de la densidad crítica), en la región de bajas temperaturas, aparecen promontorios en σ^* y λ , de concavidad opuesta. Cinéticamente, el comportamiento mostrado corresponde a sistemas SW de corto alcance con diámetros de colisión significativamente mayores que los del Lennard-Jones. En las figuras anteriores se observa que, a bajas temperaturas, los sistemas SW equivalentes tienen la misma presión que el LJ chocando repulsivamente con una frecuencia menor que la del LJ, y con un tamaño λ del pozo que disminuye con el incremento de la densidad. Ambos efectos pudieran parecer consecuencia de la forma cuadrada del SW, pues para que el número de partículas que chocan dentro de los pozos del SW y del LJ sea aproximadamente el mismo, deberá de haber menos en el SW que en el LJ, y esto se logra aumentando σ^* y disminuyendo λ .

Como se hizo explícito en la aproximación perturbativa, el comportamiento regular de los parámetros del SW equivalente se aprovecha para obtener fórmulas sencillas que los representen. Si bien se puede parametrizar directamente σ^* , como se hizo en el caso perturbativo, conviene más ajustar directamente σ^{*3} , que es el factor que entra directamente en el cálculo de la fracción de empaquetamiento del SW.

Utilizando una parametrización similar a (13), se representó a σ^{*3} y λ en series de potencias en densidad y temperatura (o inverso de ella):

$$\sigma^{*3} = \sum_{n=0}^4 C_n (T^*) \rho^{*n} \quad (14a)$$

$$\lambda = \sum_{n=0}^3 L_n (T^*) \rho^{*n} \quad (14b)$$

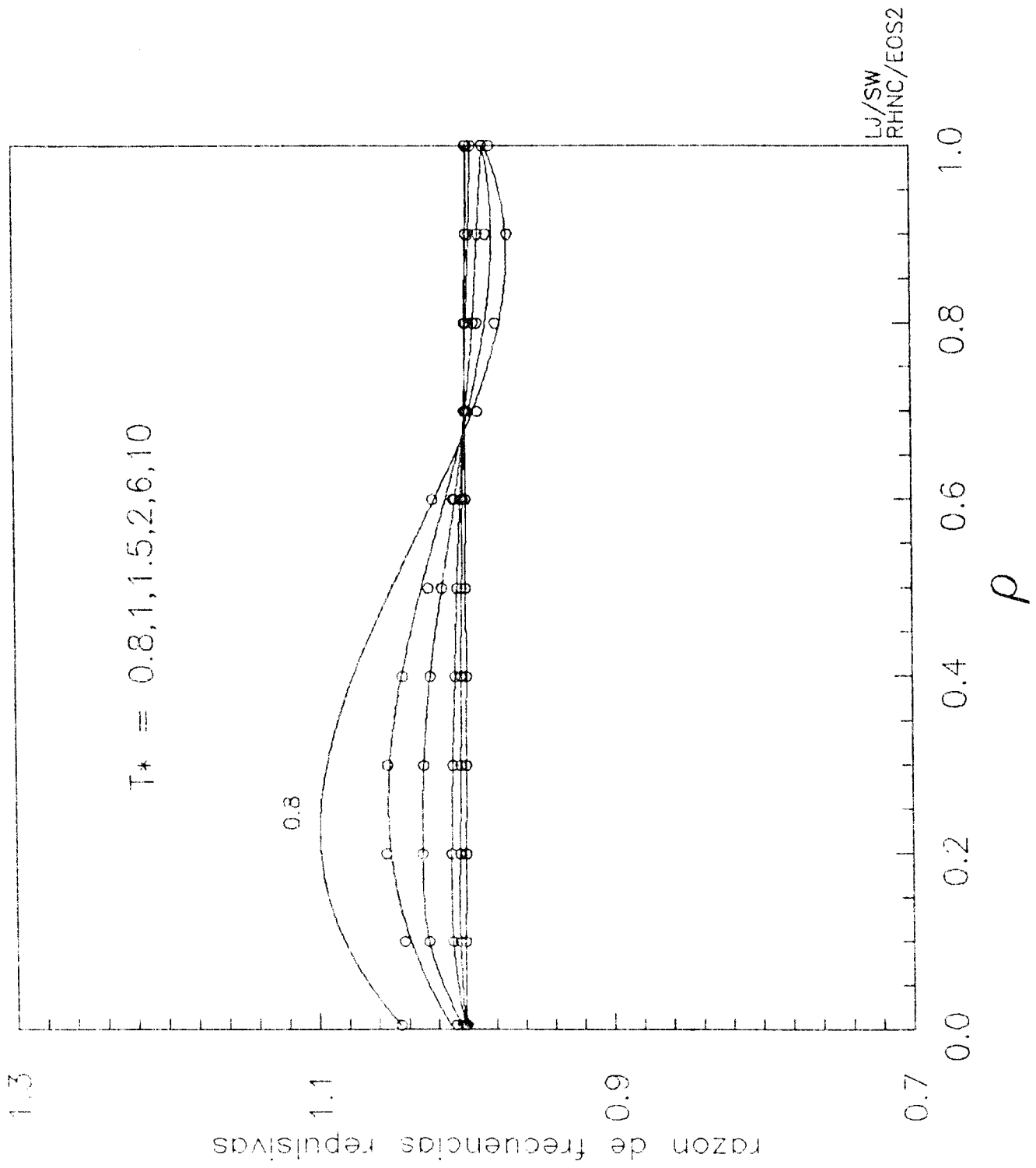
donde

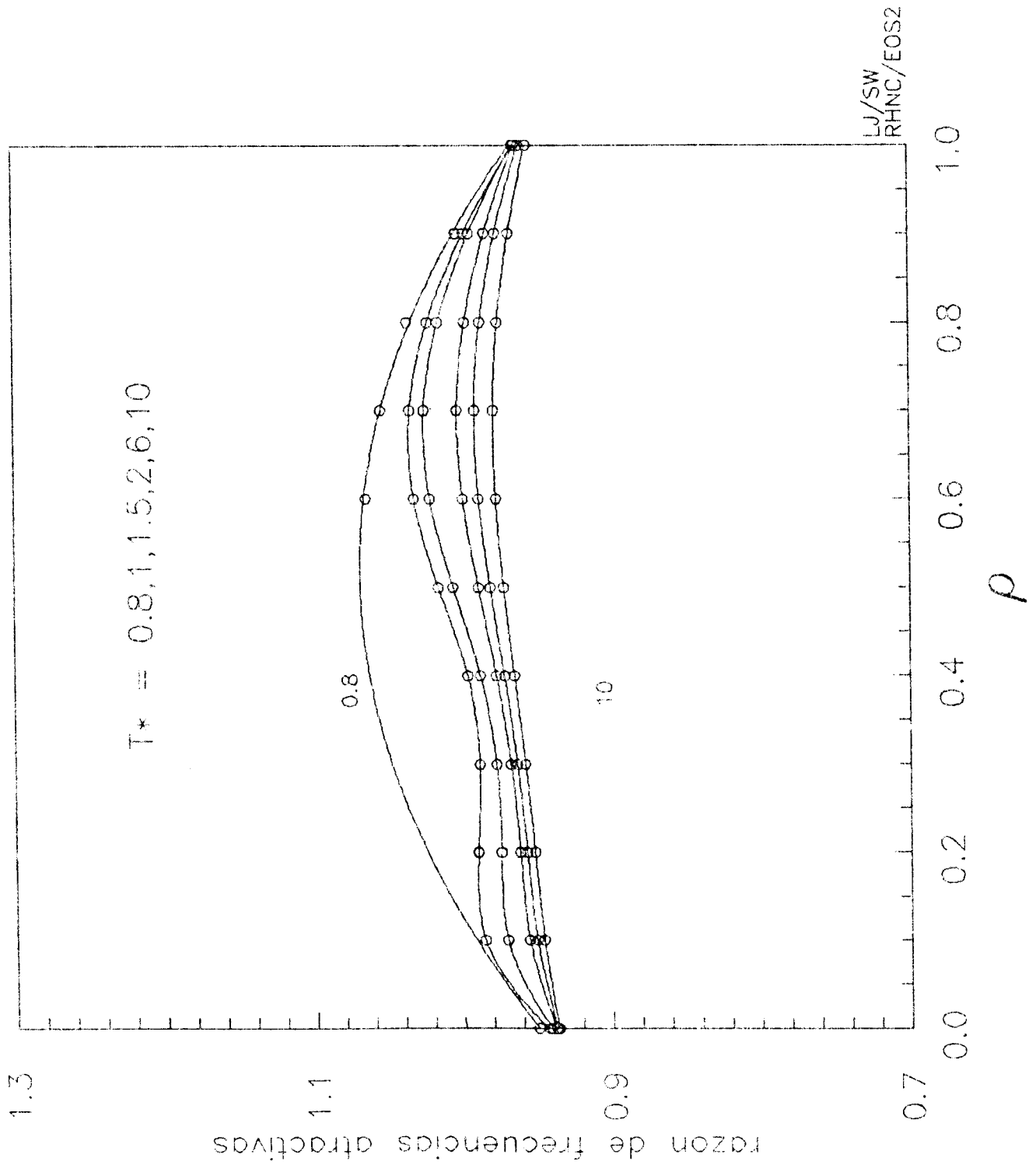
$$C_n = \sum_{l=0}^4 C_{nl} (\beta\varepsilon)^l \quad (14c)$$

$$L_0 = L_{00} + L_{01} \ln T^* \quad (14d)$$

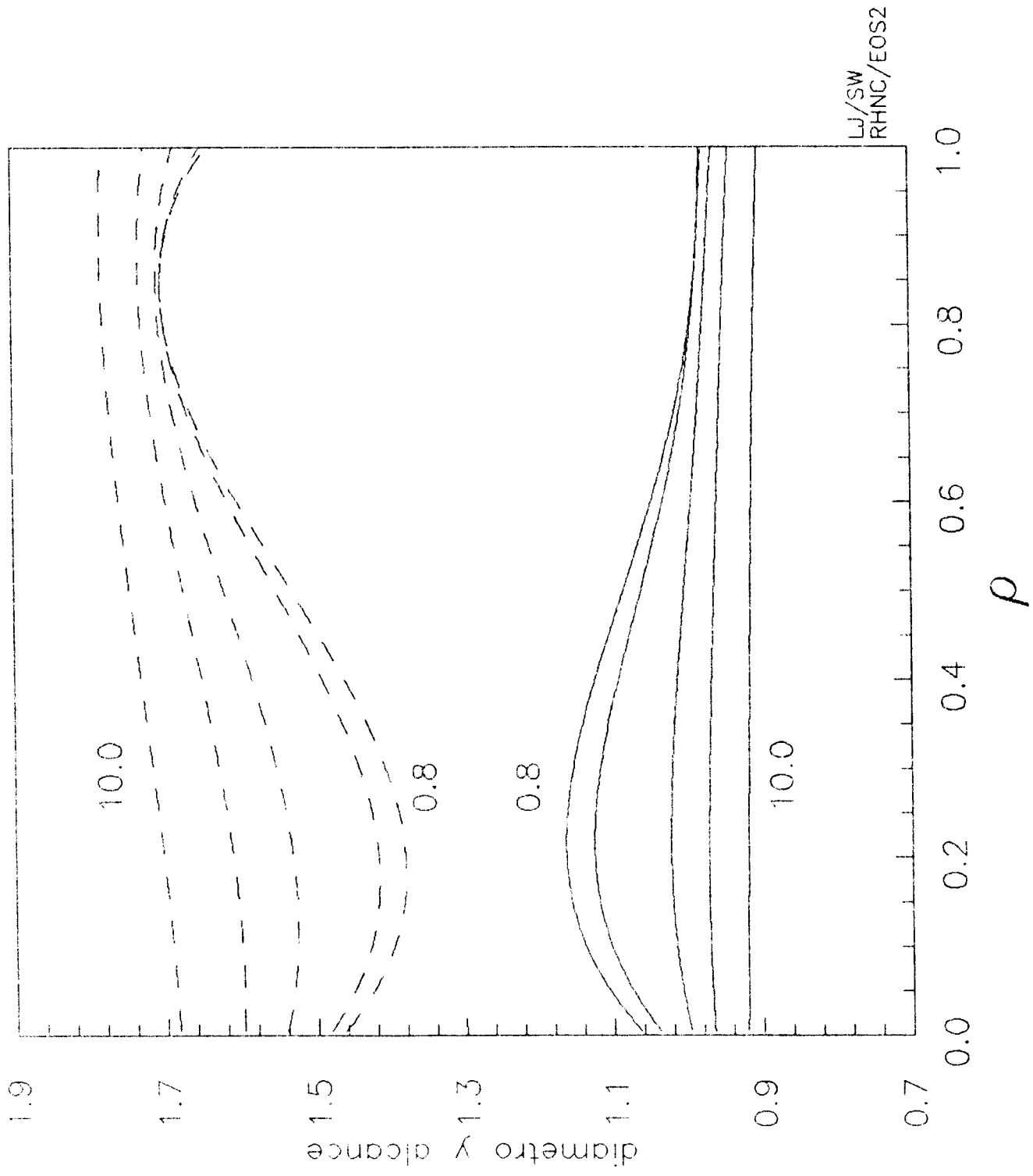
$$L_n = \sum_{l=0}^2 L_{nl} (\beta\varepsilon)^l, \quad n \geq 1 \quad (14e)$$

Las 36 constantes de la TEOS (14) se dan en la tabla II.

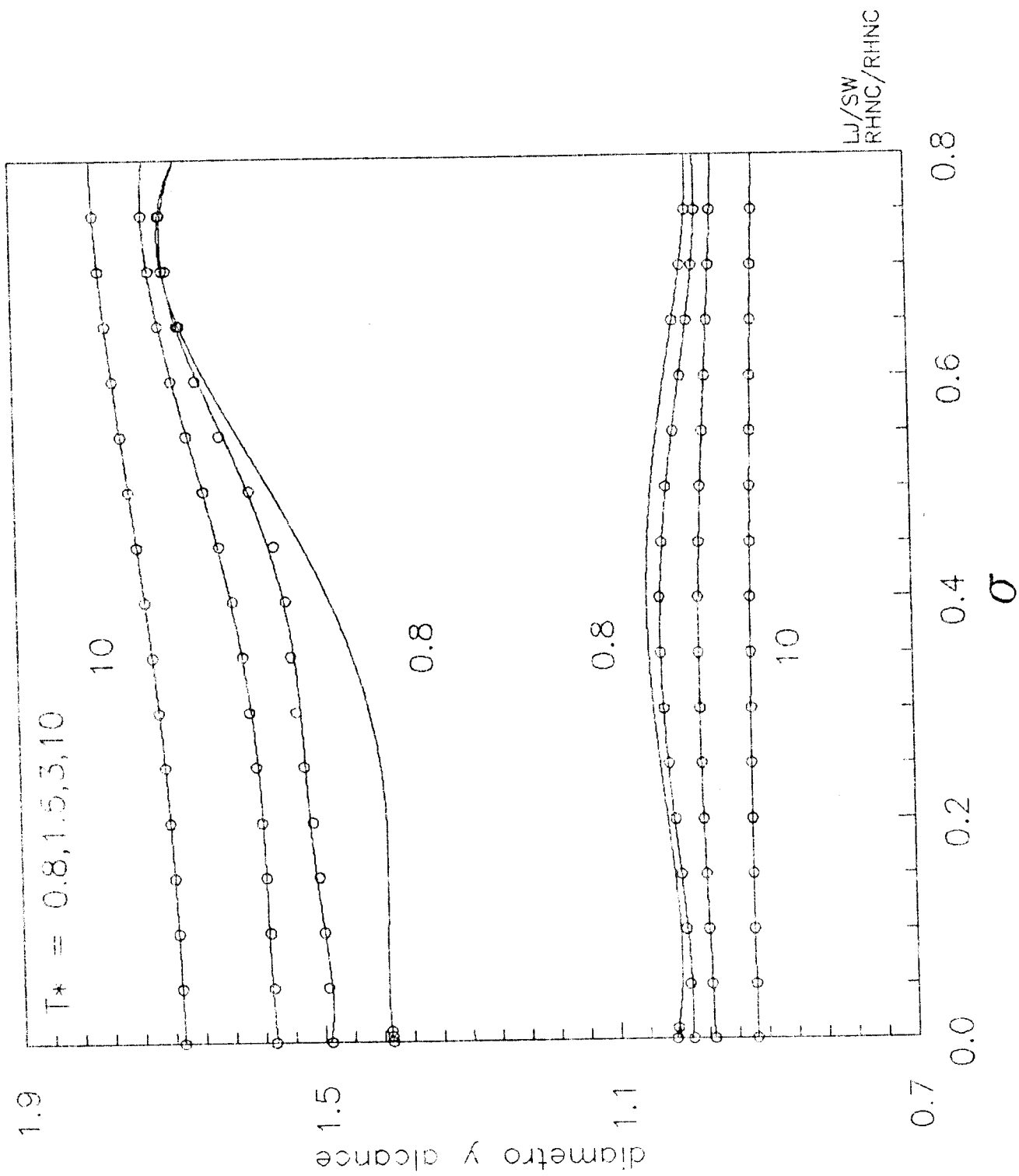




figura



figur:



figuy

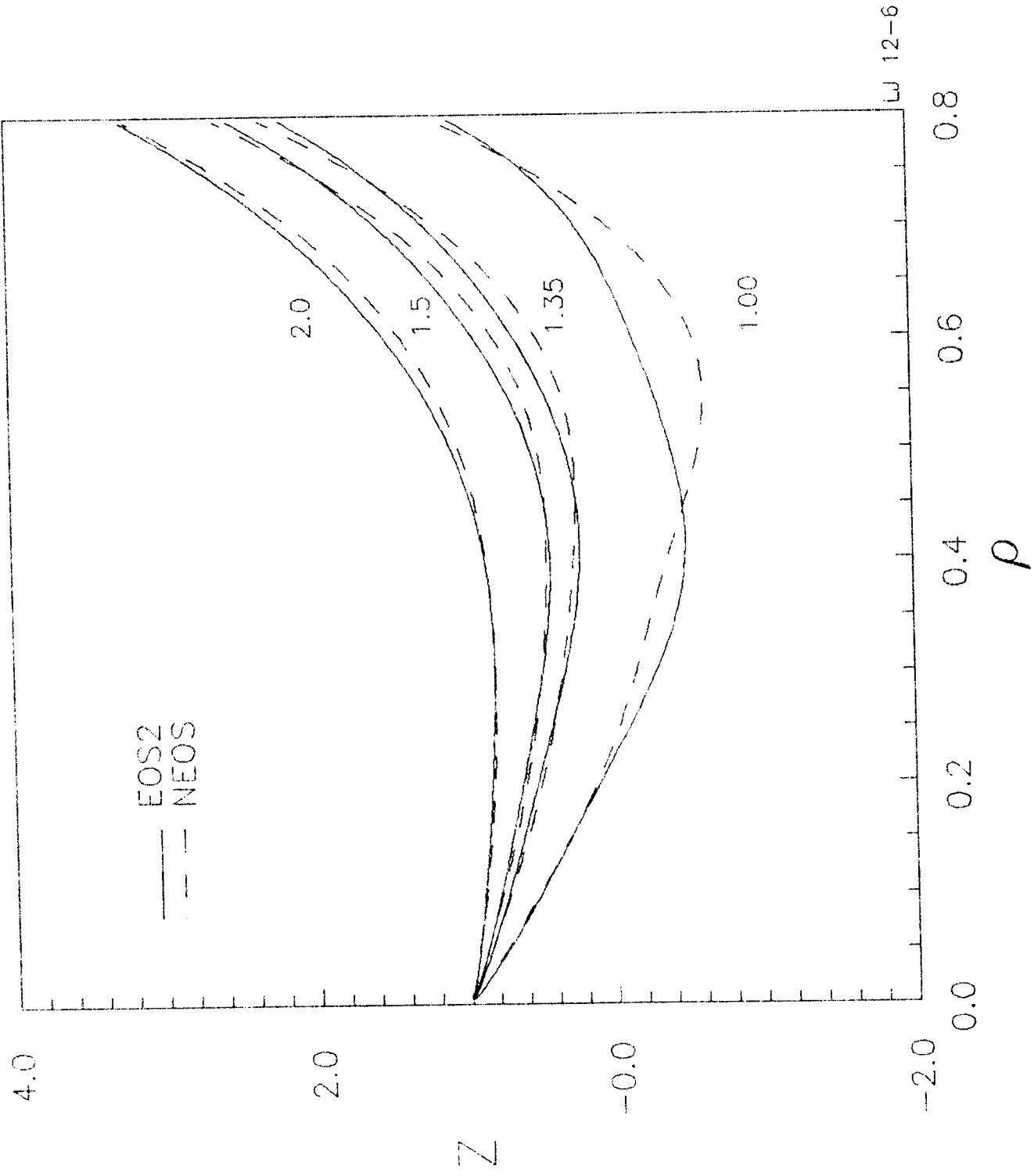
Tabla IIa. Constantes para σ^*3 TEOS del sistema LJ (EOS2 con fórmulas (14))

C_{0n}	C_{1n}	C_{2n}	C_{3n}	C_{4n}
0.66759	-0.20993	1.06893	-1.80105	0.92047
1.40223	1.82624	-12.3682	21.8015	-11.6091
-2.35002	-1.14745	28.1656	-62.0298	35.8374
1.95346	2.41506	-39.6532	83.2561	-47.0254
-0.57104	2.35433	3.96593	-19.1808	13.2084

Tabla IIb. Constantes para λ TEOS del sistema LJ (EOS2 con fórmulas (14))

L_{0n}	L_{1n}	L_{2n}	L_{3n}
1.48016	0.15401	-0.058082	-0.0083887
0.087188	-0.75096	2.63115	-1.72761
	-0.27001	0.40455	-0.21935

Se estudió el poder predictivo de la TEOS así generada (EOS2 + fórmulas del mapeo (14)). La exactitud de la presión RHNC del fluido LJ respecto a los datos de simulación y NEOS ha sido extensivamente probada en la literatura, y se ha encontrado que es del mismo orden de NEOS respecto a las simulaciones. Usando a NEOS entonces para probar la TEOS propuesta, se encontró que los valores de la presión $P_{TEOS} = P\sigma^3/\epsilon$ concuerdan con los de NEOS, con desviaciones dentro de la dispersión promedio de los datos simulados, que son los representados por NEOS. Como una ilustración de esto, en las figuras 10 y 11 se comparan los factores de compresibilidad y las presiones de TEOS con los de NEOS y SMEOS. La desviación cuadrática media (d.c.m) de TEOS respecto a NEOS es de 0.0205 en un muestreo de 90 estados de una sola fase comprendidos en la región $\rho^* \leq 1.0$ y $0.8 \leq T^* \leq 6.0$; este valor debe de compararse con la d.c.m de la ecuación de Nicolas [3] respecto a las simulaciones: 0.0630, lo cual indica que el procedimiento usado para generar la TEOS es confiable. Las desviaciones entre las presiones de TEOS (P_{TEOS}) y NEOS (P_N) se deben a dos factores: primero, las diferencias



UJ 12-6

figure

La figura 17 muestra lo que le sucede a los parámetros del SW a la temperatura de $T^*= 1.5$ si se usa una ecuación de estado más sencilla, pero menos exacta. Las líneas de trazos corresponden al mapeo hecho con la MFEOS3, que es una ecuación de estado a orden uno en un desarrollo perturbativo de alta temperatura

$$\beta A_{SW}/N = \beta A_{HS}/N + \beta A_1/N;$$

como es bien sabido de estos desarrollos, el término de orden cero corresponde a la energía libre por partícula de un sistema de esferas duras, mientras que el término de orden uno, $\beta A_1/N$, es el *campo promedio* (la energía potencial por partícula del SW, promediada con una estructura de esferas duras). Las líneas continuas de la figura 17 son las soluciones obtenidas con la EOS3 completa. Se nota claramente el efecto que tiene sobre el mapeo una ecuación de estado con la información virial incorrecta. También se observa que conforme la densidad crece las discrepancias entre EOS3 y MFEOS3 se van haciendo cada vez menores, lo cual señala el tipo de aproximaciones que se pueden hacer según la región del espacio termodinámico que se tenga interés en mapear: para el líquido basta la información de una ecuación de estado tipo campo promedio, pero si se desea tener simultáneamente la descripción del vapor es necesario usar una EOS que tenga, al menos, un segundo coeficiente virial exacto. Por ejemplo, una aplicación que requiere la información de ambas regiones al mismo tiempo es el cálculo de las propiedades líquido-vapor.

La predicción del equilibrio líquido-vapor de la TEOS de esta sección (EOS3 + fórmulas (15)) se muestra en la figura 18 (línea de trazos cortos). La línea continua corresponde a la ecuación empírica de Johnson *et al* [4] (JEOS), versión mejorada de la ecuación de Nicolas *et al* [3]. JEOS usa la misma relación funcional de NEOS, pero con nuevas constantes, ya que se obtuvo con el mismo procedimiento de ajuste usado con NEOS, pero incluyendo ahora la información del equilibrio líquido-vapor simulado con el método del Monte Carlo del Gibbs ensamble (GE). JEOS y NEOS difieren solamente cerca de la región crítica. El comportamiento de TEOS es excelente, excepción hecha del punto crítico; de acuerdo al GE, la densidad crítica es $\rho_c^* = 0.304 \pm 0.006$ y la temperatura crítica es $T_c^* = 1.316 \pm 0.006$ [4], mientras que TEOS predice $\rho_c^* = 0.295 \pm 0.005$ y $T_c^* = 1.360 \pm 0.005$. La desviación más significativa es en la temperatura, y tiene que ver fundamentalmente con el error numérico de la parametrización (15), si bien parece que la RHNC predice de entrada un valor más alto que el GE, aunque menor de 1.35 (que, por otro lado, es la temperatura crítica de NEOS).

La otra curva ilustrada en la figura 18 (línea de trazos largos) es la predicción de SMEOS [8]. Esta ecuación de estado, si bien es más sencilla que TEOS, sólo es capaz de

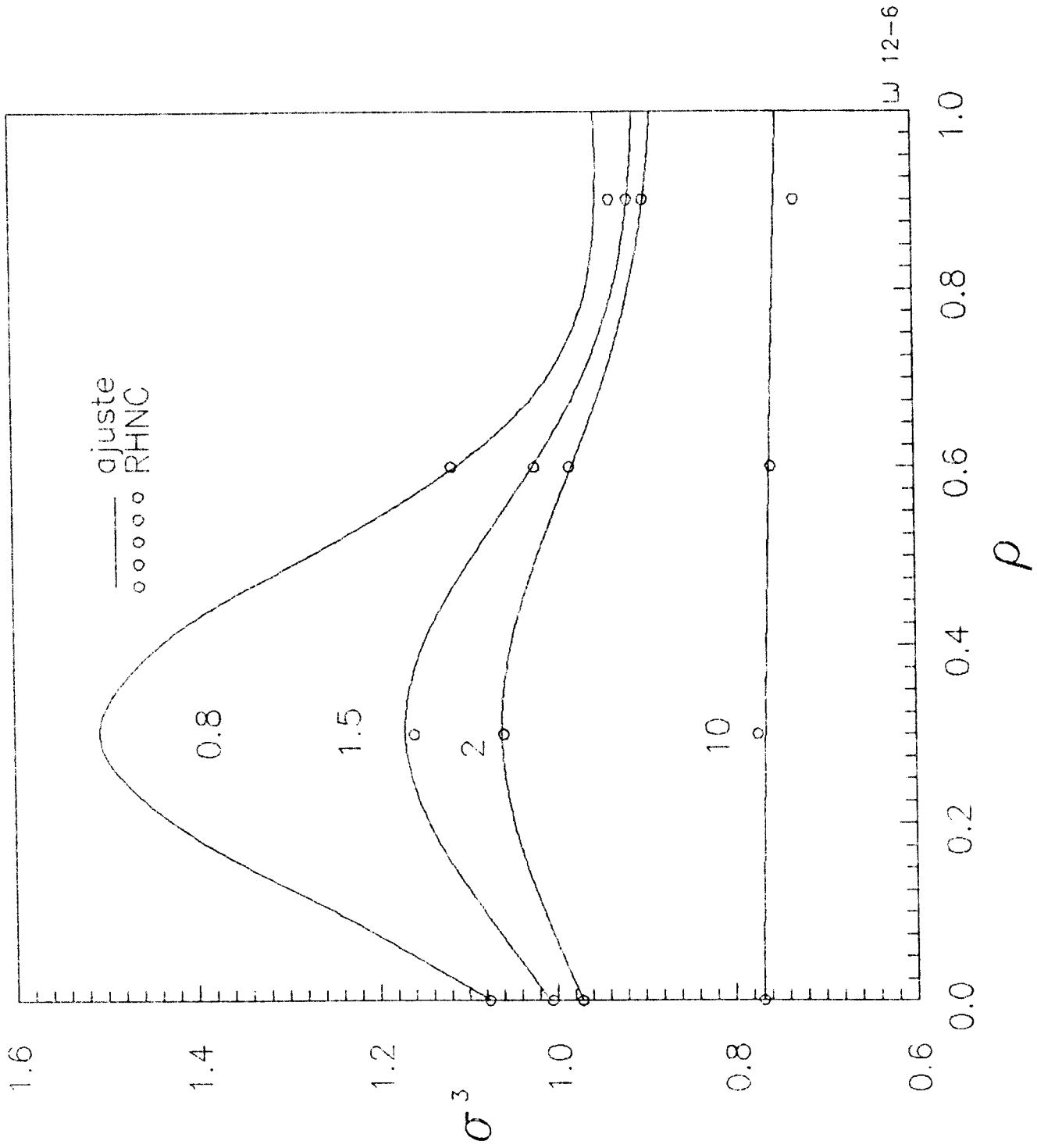
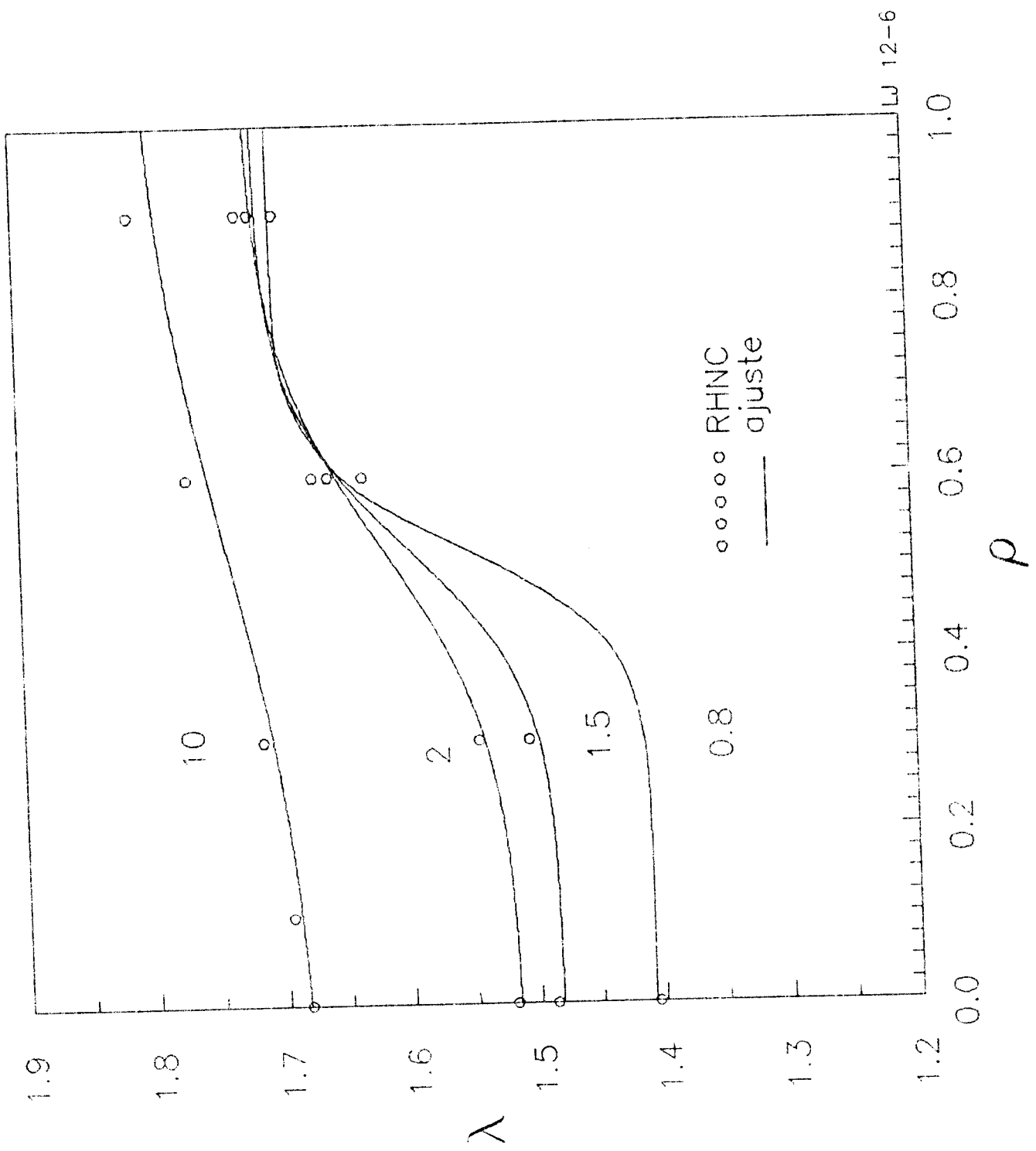
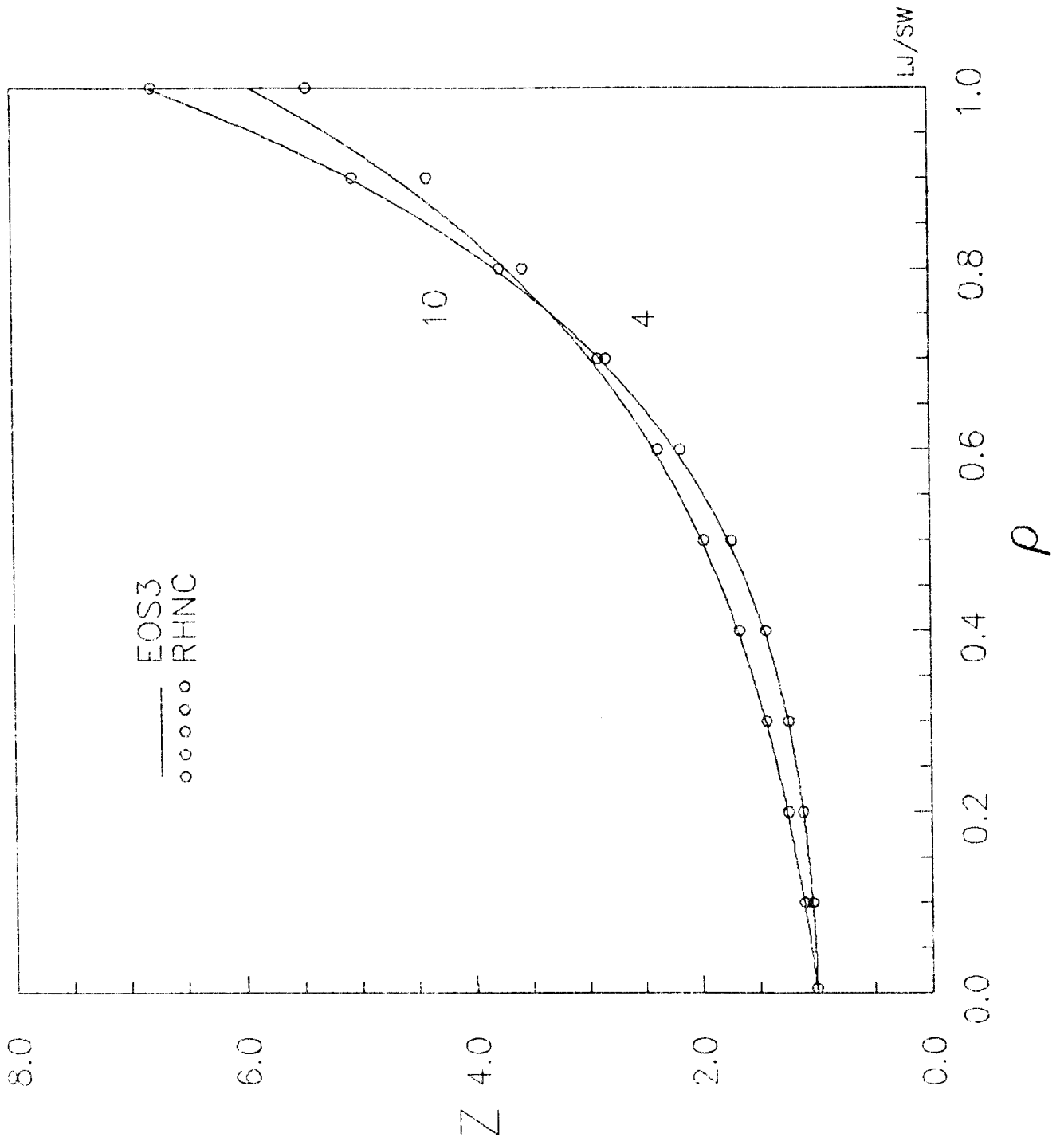


figura 13



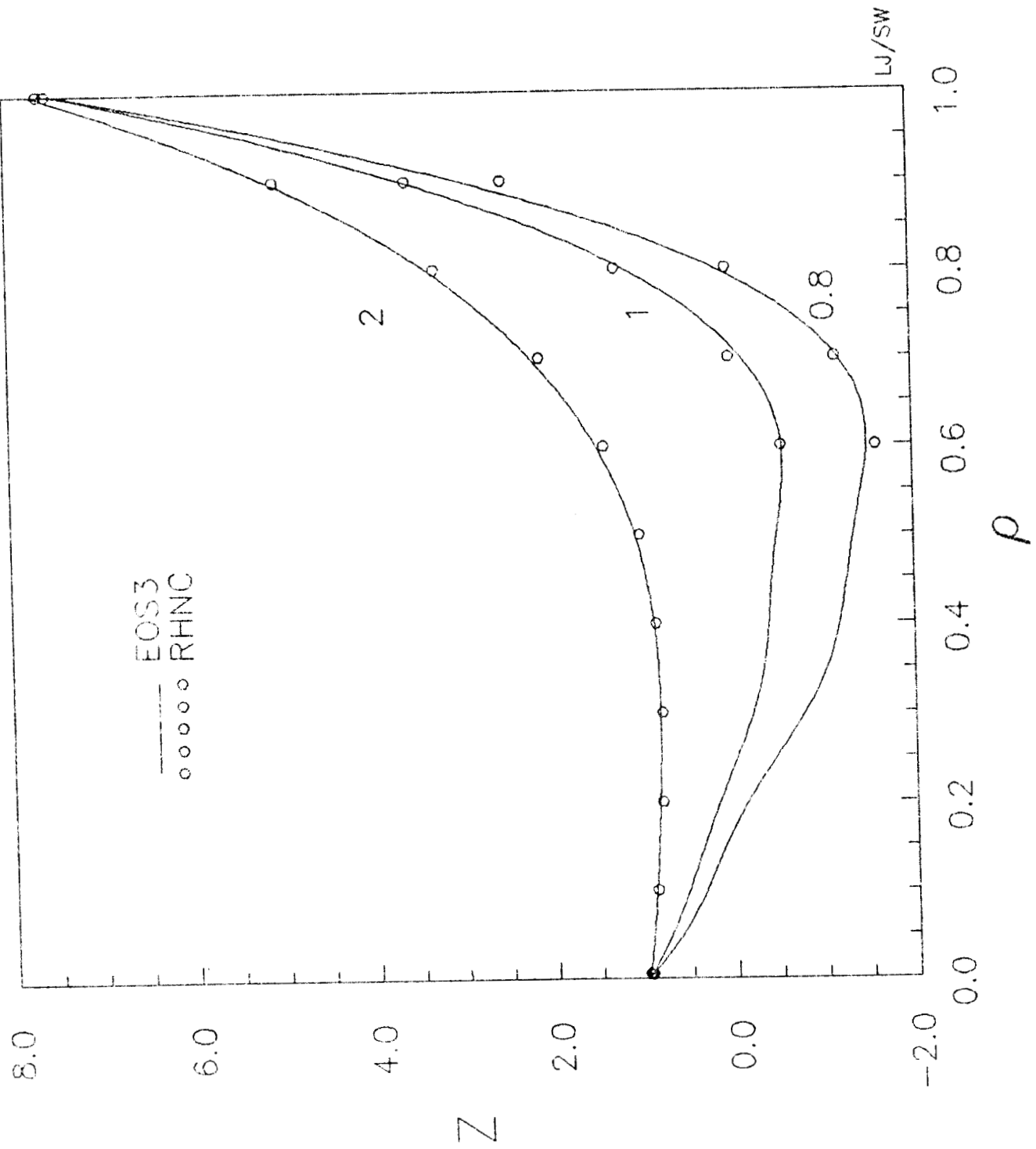
LJ 12-6

figura 14



67c

figure 15



figura

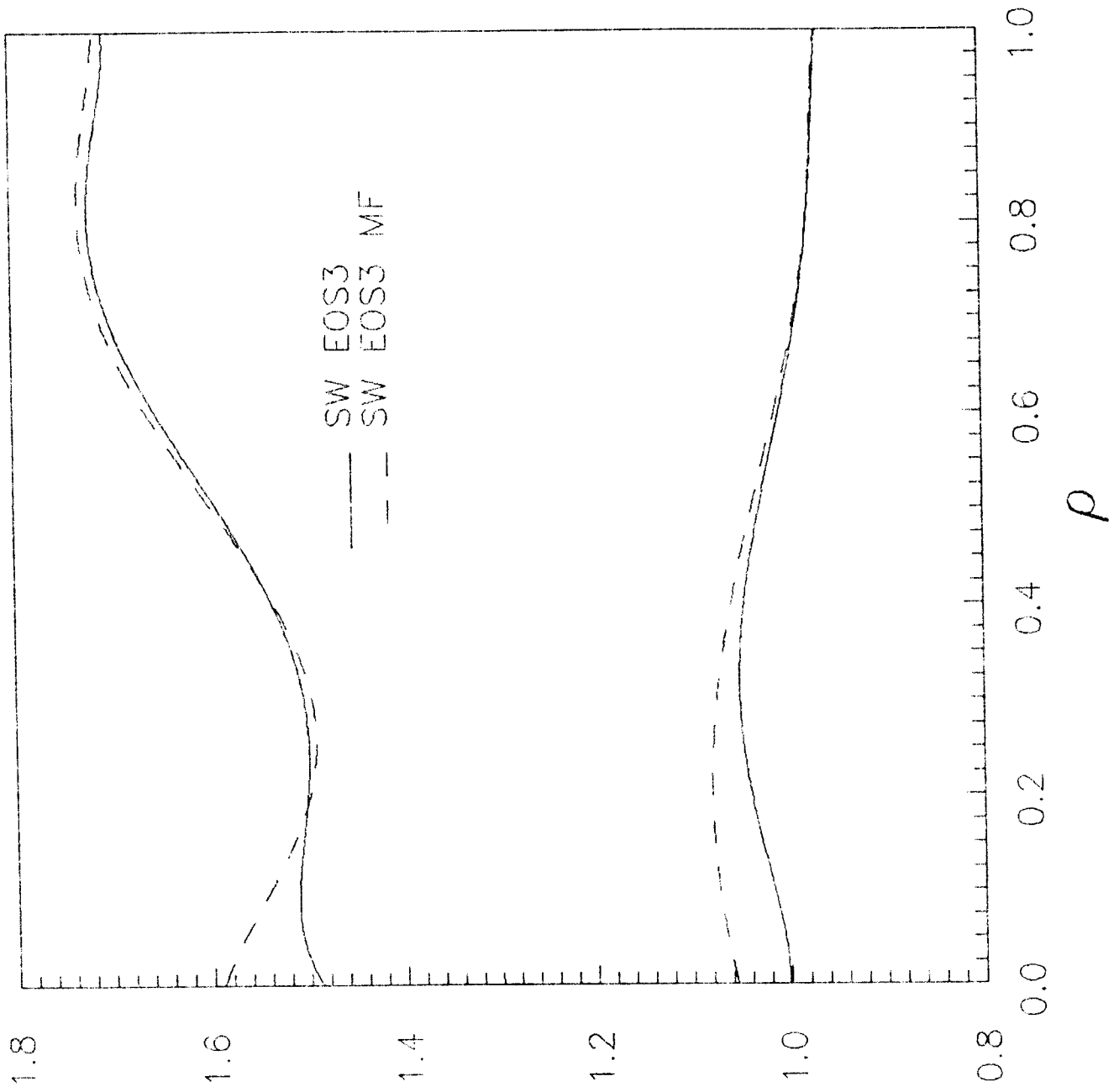


figura 1

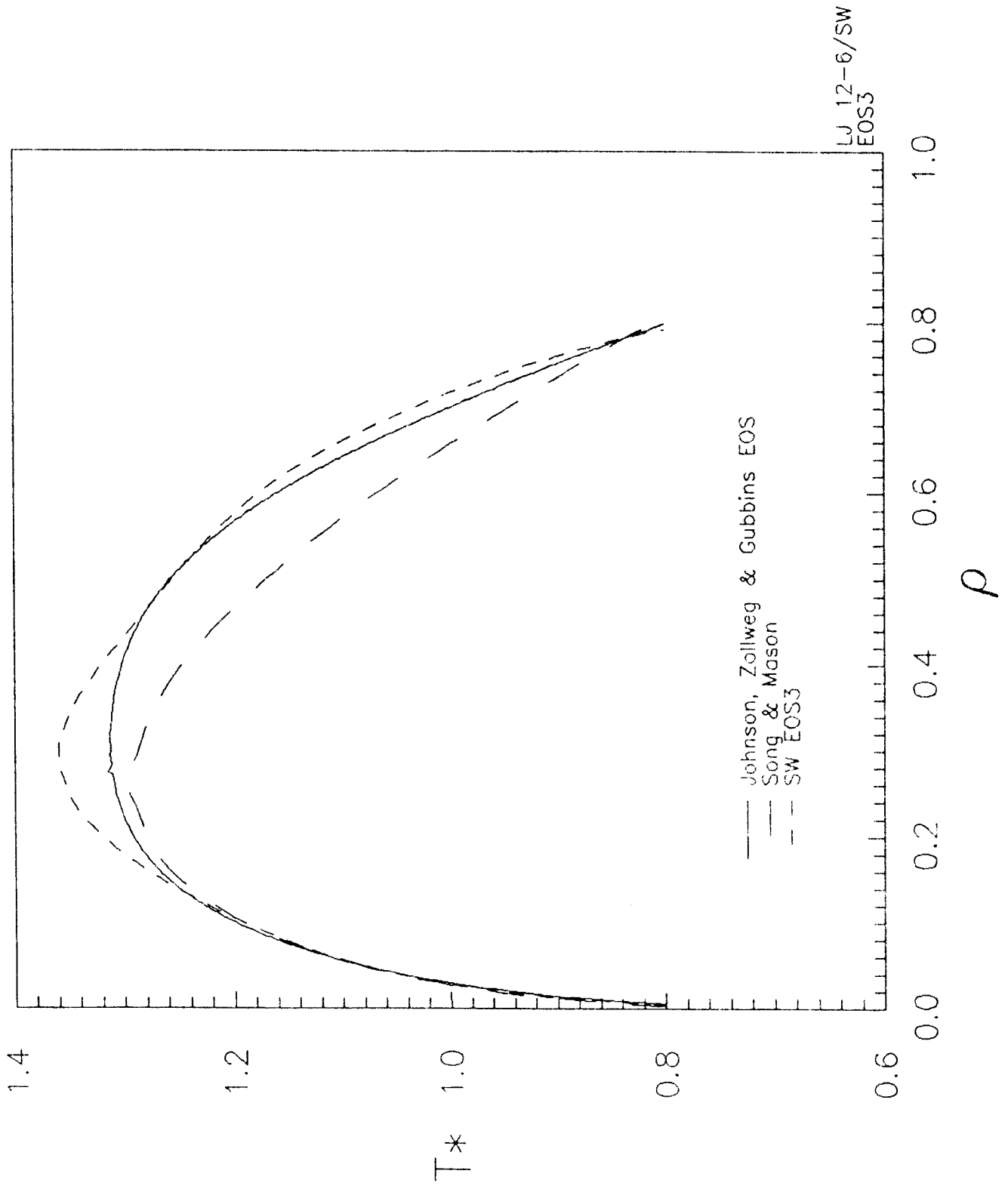


figura 18

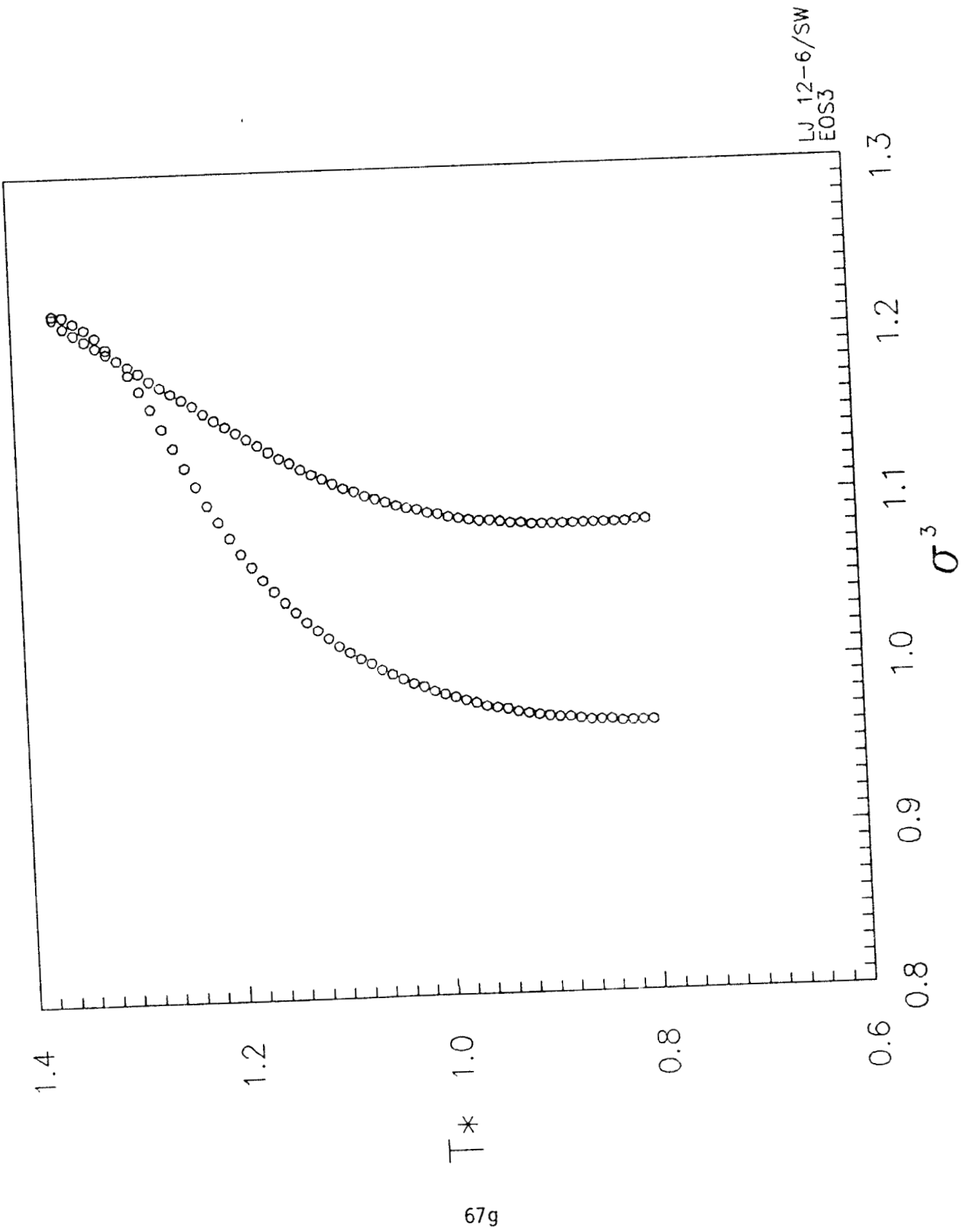


figura 19

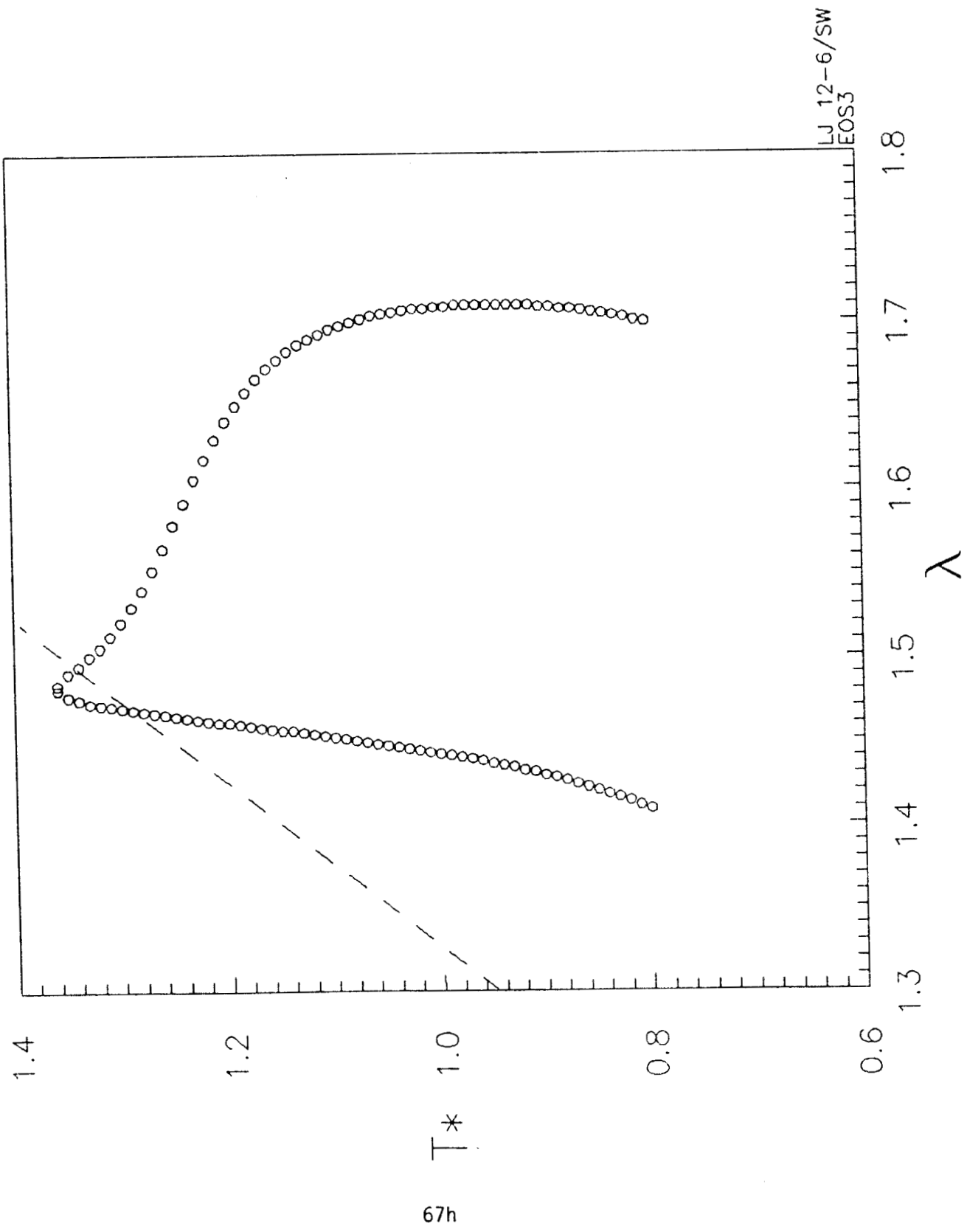


figura 20

hacer una predicción correcta del vapor, más no del líquido. Por otro lado, una ecuación de estado como MFEOS3, al no predecir correctamente la región del vapor, afecta también la del líquido.

Para terminar esta sección, mencionaremos otro aspecto interesante de la teoría expuesta. Por la manera como se realiza el mapeo, o sea, mediante una transformación puntual de cada estado termodinámico (ρ^*, T^*) del fluido LJ, entonces se tiene que en la región de coexistencia de fases líquido-vapor existen *dos* sistemas equivalentes SW: uno para el vapor y otro para el líquido. Las figuras 19 y 20 muestran los valores de *coexistencia* para σ^{*3} y λ que corresponden a las dos fases del LJ. La figura 20 en particular exhibe la manera como la familia del SW es rastreada para generar los sistemas equivalentes al LJ en sus estados de vapor y de líquido. La línea a trazos de esta figura corresponde a la temperatura crítica del SW como función del alcance, y muestra claramente que prácticamente toda la región líquido-vapor del LJ se mapea en la zona subcrítica para los SW equivalentes. Esto quiere decir que a su vez, los SW estarán ya sea en dos fases o bien en estados metaestables respecto a sí mismos. Pero de cualquier modo, el mapeo no es ambiguo: en una isoterma, el vapor LJ se mapea unívocamente en vapor SW (*sobrecomprimido o no*) y el líquido LJ se mapea unívocamente en líquido SW (*sobreexpandido o no*).

5. Sistemas Moleculares

La teoría anterior no está restringida a usarse sólo con el sistema LJ. Con el fin de investigar las propiedades generales de los mapeos, se resolvieron las ecuaciones (8) para los diferentes sistemas que se vieron en el capítulo anterior. La figura 21 muestra, por ejemplo, los parámetros del SW para un sistema exp-6 con $\gamma = 14$. Los círculos de la isoterma $T^*=1.25$ son para indicar que esta temperatura es subcrítica ($T_c^* \approx 1.27$, según Dodd & Sandler [12]), por lo que la solución RHNC no existe en la región de dos fases. Esta figura exhibe el mismo tipo de comportamiento encontrado en el caso LJ: a bajas temperaturas aparece un promontorio en σ a una densidad $\rho^* \approx 0.3$, promontorio que decrece al calentarse el fluido. En el parámetro de alcance λ también surge una mayor estructura que se va perdiendo con el incremento de T^* .

Estas tendencias son generales y bastantes regulares, como se puede ver de las figuras 22 y 23 para el mapeo de un potencial yukawa (con $\kappa^{-1}\sigma_\gamma = 1.8$), que es un modelo tipo "límite" de los potenciales estudiados, y bastante diferente al exp-6, por ejemplo, de tal modo que sirve para obtener patrones generales de comportamiento. La posición del máximo de $\sigma^* = \sigma_{sw}/\sigma_\gamma$ se ha desplazado a densidades en el intervalo $0.3 \leq \rho^* \leq 0.4$, pero aún así es un desplazamiento menor que nos permite suponer que, en

general, la posición del máximo es poco dependiente de la dureza del modelo mapeado, y que se puede manejar como un parámetro constante al momento de generar representaciones funcionales del estilo de las fórmulas (15).

Siguiendo esta filosofía, se pudieron generar las TEOS para los sistemas exp-6 con $12 \leq \gamma \leq 15$. Hemos visto en el capítulo anterior que el fluido exp-6 con parámetro γ en este intervalo es un potencial efectivo adecuado para modelar fluidos de moléculas diatómicas, en la teoría Median. Los parámetros de pozo fueron ajustados con la misma representación que las fórmulas usadas en el caso LJ, ecuaciones (15a y 15b), y con las siguientes representaciones para los parámetros de ajuste involucrados:

$$\sigma^{*3} = \frac{C_0 + C_1 e^{-C_2(\rho^* - \rho_1^*)^2}}{1 + C_3 \rho^*} \quad (16a)$$

y

$$\lambda = \alpha_0 + \alpha_1 \tanh[\alpha_2(\rho^* - \rho_m^*)] \quad (16b)$$

donde

$$\rho_1^* = 0.30$$

$$\rho_m^* = 0.50$$

y los coeficientes dependientes de la temperatura son

$$C_0 = C_{00} + C_{01}\beta + C_{02}\beta^2 + C_{03}\beta^3$$

$$C_1 = C_{10} + C_{11}\beta + C_{12}\beta^2 + C_{13}\beta^3$$

$$C_2 = -\frac{\ln[(B_0 - C_0)/C_1]}{0.09}$$

$$B_0 = B_{00} + B_{01} \ln \beta$$

$$C_3 = C_{30} + C_{31}\beta + C_{32}\beta^2$$

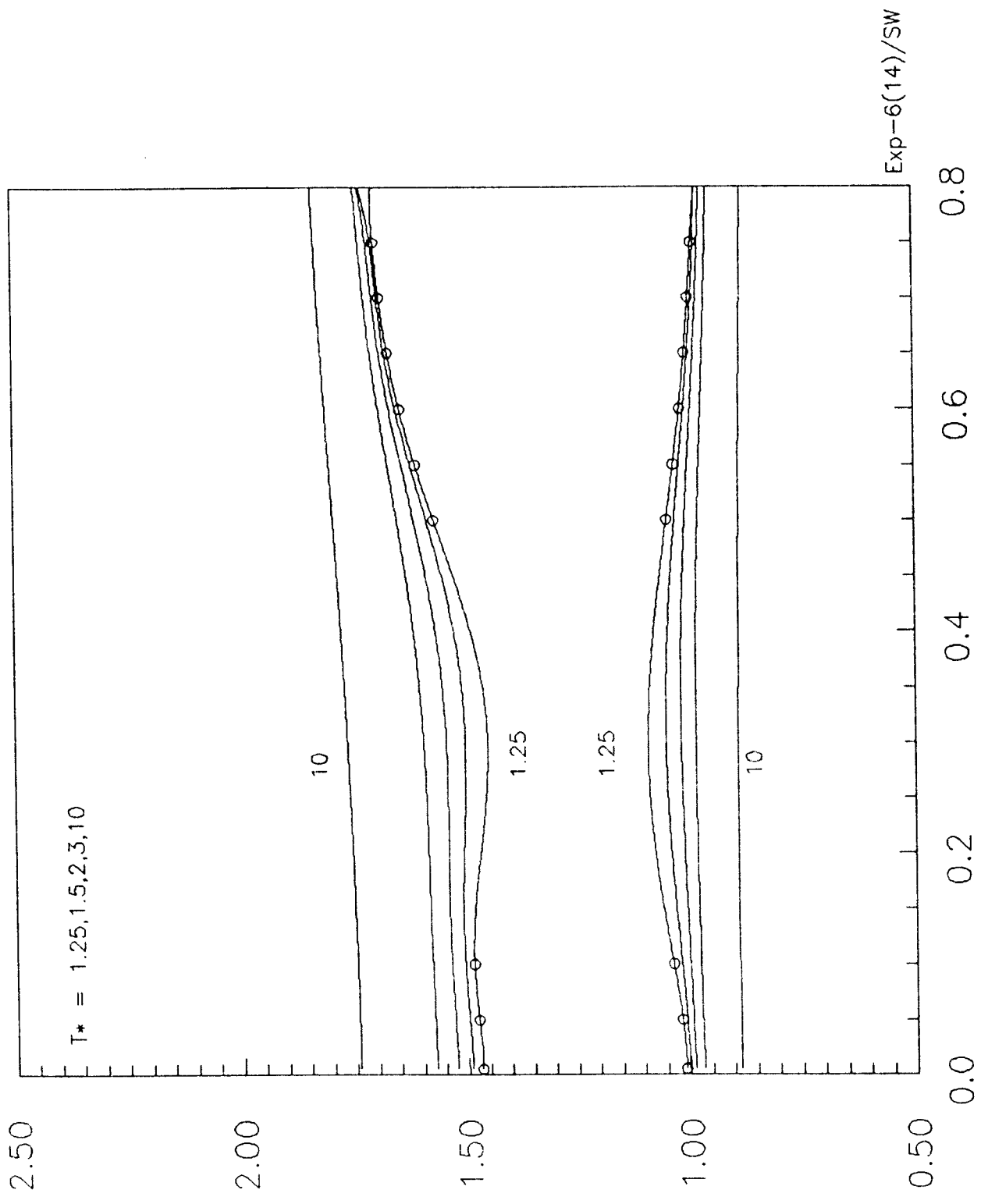
$$\alpha_0 = \alpha_1 + \lambda_0$$

$$\lambda_0 = \lambda_{00} + \lambda_{01} \ln \beta$$

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \alpha_{11}\beta + \alpha_{12}\beta^2$$

$$\alpha_2 = \alpha_{20} + \alpha_{21}\beta + \alpha_{22}\beta^2 \quad (16c)$$

La tabla IV contiene los valores de las constantes para los diferentes valores de γ .



Exp-6(14)/SW

ρ

figura 21

69a

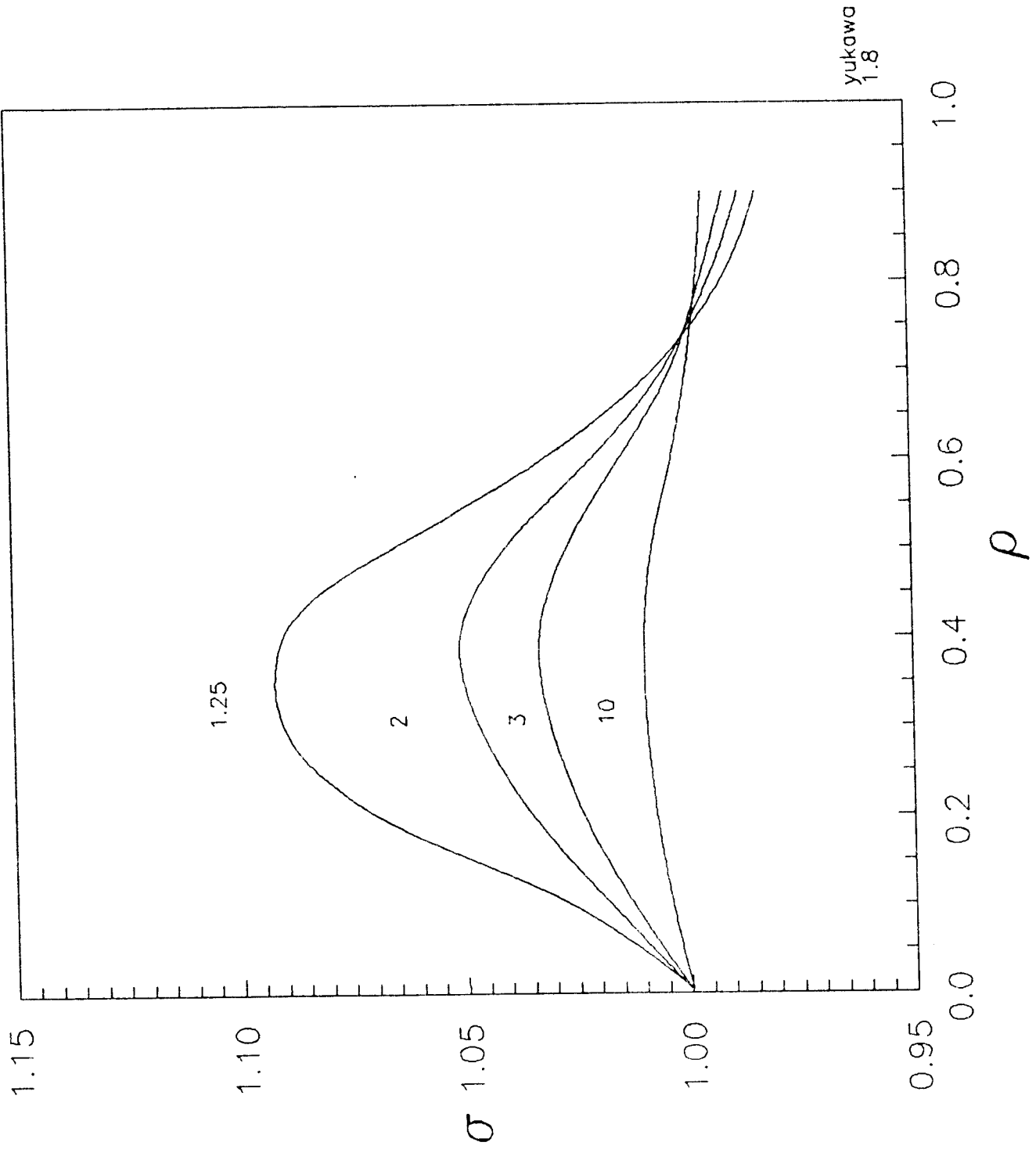
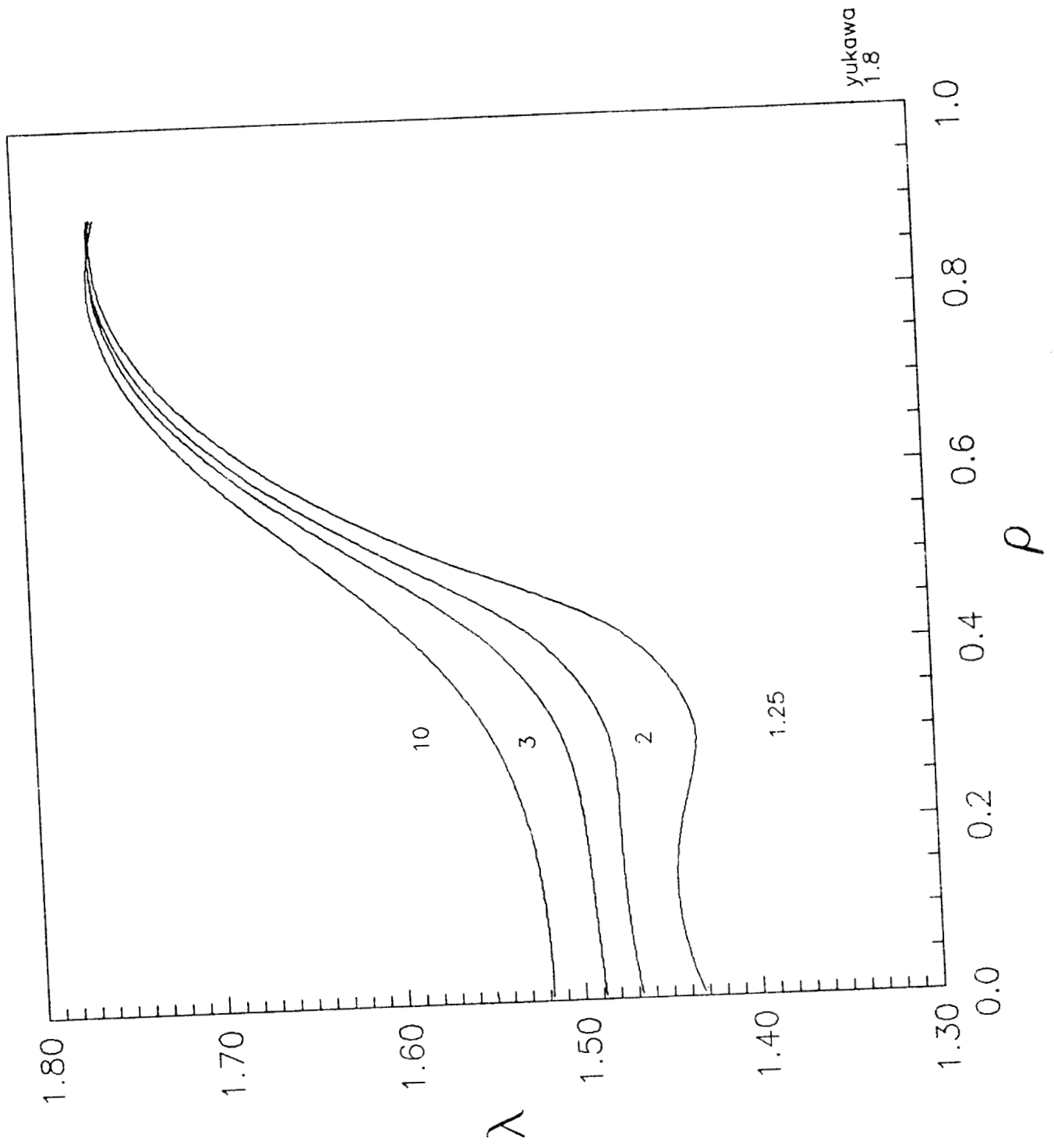


figura 22



69c

figura 23

Tabla IVa. Constantes para σ^{*3} , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 12$, (EOS3 con fórmulas (16)).

B_{0n}	C_{0n}	C_{1n}	C_{3n}
1.06515	0.602199	0.125294	0.0477398
0.141327	0.964508	-0.279393	-0.133382
	-1.17829	1.07144	0.057275
	0.538141	-0.488146	

Tabla IVb. Constantes para λ , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 12$, (EOS3 con fórmulas (16)).

λ_{0n}	α_{1n}	α_{2n}
1.46514	0.053495	1.79749
-0.126524	0.0984258	7.21238
	-0.027122	-1.43809

Tabla IVc. Constantes para σ^{*3} , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 13$, (EOS3 con fórmulas (16)).

B_{0n}	C_{0n}	C_{1n}	C_{3n}
1.05932	0.638472	0.146348	0.046349
0.135421	0.713238	-0.388284	-0.120779
	-0.667676	1.13294	0.0363839
	0.228478	-0.371712	

Tabla IVd. Constantes para λ , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 13$, (EOS3 con fórmulas (16)).

λ_{0n}	α_{1n}	α_{2n}
1.43994	0.0512516	1.96676
-0.121163	0.114219	8.21645
	-0.0379573	-2.21533

Tabla IVe. Constantes para σ^{*3} , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 14$, (EOS3 con fórmulas (16)).

B_{0n}	C_{0n}	C_{1n}	C_{3n}
1.06060	0.651344	0.127667	0.047052
0.131911	0.623341	-0.206141	-0.166862
	-0.576551	0.866172	0.0702487
	0.188139	-0.305786	

Tabla IVf. Constantes para λ , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 14$, (EOS3 con fórmulas (16)).

λ_{0n}	α_{1n}	α_{2n}
1.42728	0.0583579	2.44858
-0.108485	0.10108	8.93618
	-0.0341626	-4.09005

Tabla IVg. Constantes para σ^{*3} , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 15$, (EOS3 con fórmulas (16)).

B_{0n}	C_{0n}	C_{1n}	C_{3n}
1.05728	0.699563	0.0798736	0.0449318
0.124706	0.355283	0.136706	-0.191263
	-0.24079	0.31266	0.0803298
	0.0562588	-0.0779029	

Tabla IVh. Constantes para λ , TEOS del sistema exp-6 con $\gamma = 15$, (EOS3 con fórmulas (16)).

λ_{0n}	α_{1n}	α_{2n}
1.41249	0.0599171	2.40881
-0.103126	0.111408	10.4108
	-0.0362219	-4.56959

Otra manera de generar las TEOS de fluidos moleculares es mediante la aproximación RAM. El capítulo anterior presentó el efecto de la elongación en los parámetros de colisión, usando un sistema de diatómicas LJ esféricizados mediante la aproximación RAM (DLJ-RAM). Las figuras 24 y 25 presentan los parámetros de SW que se obtienen del mapeo de las propiedades DLJ-RAM, usando directamente las reglas (8), a la temperatura $T^*=6.0$. Estas figuras muestran una fuerte dependencia de los parámetros con la elongación L^* , particularmente los valores altos que se obtienen en el alcance, muy diferentes a los que se obtienen con los sistemas esféricos exp-6, Kihara, Mie n-m, etc. También se nota que en el límite $L^* \rightarrow 0$ no existe correspondencia entre los parámetros SW del fluido DLJ-RAM y los parámetros SW del fluido LJ simple. La razón de esta discrepancia radica en el hecho de que, como vimos en el capítulo anterior, los parámetros de colisión del DLJ con $L^*=0.1$ se parecen mucho a los del LJ *siempre y cuando nos fijemos en las isotermas adecuadas*, pues una temperatura $T^* = 6.0$ del DLJ con $L^*=0.1$ corresponde a una temperatura $T^* \approx \frac{6}{4} = 1.5$ del LJ simple, ya que hay que recordar que

en la representación sitio-sitio del DLJ hay **cuatro** pares de interacción LJ que están presentes en el límite $L^* \rightarrow 0$.

Visto de otra manera, la regla de mapeo (8c) especifica que el parámetro de energía ϵ_{SW} debe ser igual al mínimo del potencial que se desea mapear. Es por ello que las figuras anteriores muestran un mapeo incorrecto, ya que no se tomó adecuadamente el escalamiento de las temperaturas del SW. Siendo consistentes con el hecho de que las propiedades del sistema DLJ se calcularon con el potencial RAM ϕ_{RAM} , se escogió como regla de asignación para ϵ_{SW} el valor mínimo de ϕ_{RAM} :

$$\epsilon_{SW} = -\phi_{RAM}(r_0) \quad (17a)$$

donde r_0 es el valor del mínimo de ϕ_{RAM} . En unidades del parámetro de energía ϵ del potencial LJ átomo-átomo ($\epsilon_{SW}^* = \epsilon_{SW}/\epsilon$) se tiene la siguiente relación entre las temperaturas reducidas

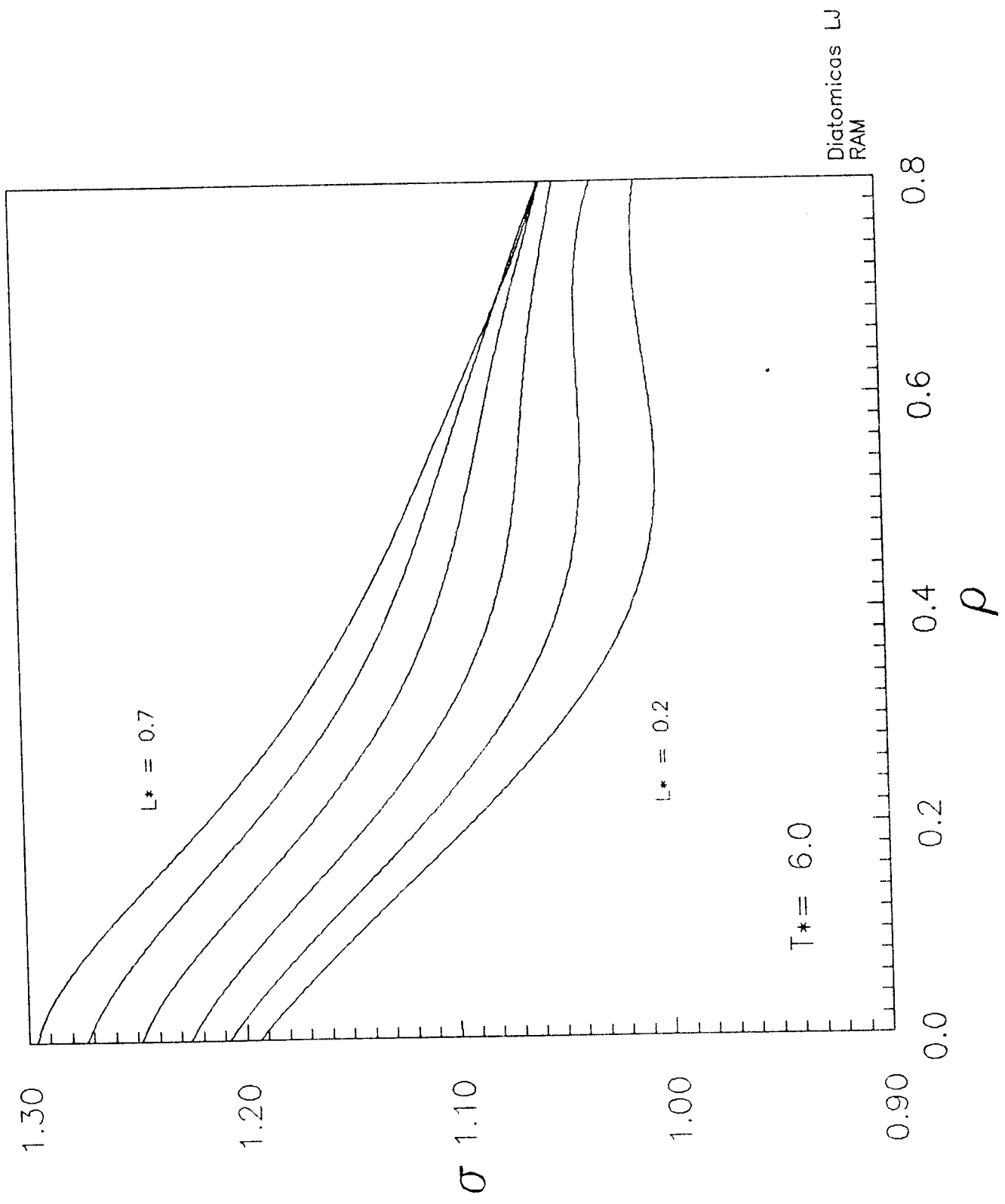
$$T_{eq}^* = kT/\epsilon_{SW} = T^*/\epsilon_{SW}^* \quad (17b)$$

Las figuras 26 y 27 exhiben de nuevo a los parámetros del sistema SW para el fluido DLJ pero con las temperaturas reducidas SW correctas, usando las ecuaciones (17). El límite $L^* \rightarrow 0$ tiene el comportamiento esperado, pues los parámetros σ^* y λ para $L^*=0.1$ en $T^* = 6$ se corresponden bastante bien con los del LJ simple en $T_{eq}^* \approx 1.6$. Estas figuras muestran una interesante dependencia en la elongación L^* de las diatómicas. El diámetro de las partículas SW crece con L^* de un modo similar a como lo hace el diámetro de colisión $\langle s^* \rangle$; la suavidad del potencial RAM a elongaciones mayores se refleja en una mayor dependencia en la densidad de σ^* . En general, la tendencia será que la serie de SW equivalentes al DLJ tendrá una fracción de empaquetamiento mayor que la del DLJ.

El alcance λ , figura 27, crece sensiblemente con L^* , de tal modo que cuando el tamaño de las moléculas es grande ($L^* > 0.5$) los SW equivalentes tiene alcances por encima de 1.8 en la región líquida. La termodinámica del SW para alcances cercanos a 2 puede ser representada con bastante exactitud con EOS de teorías de perturbaciones a segundo orden [13], que tienen la virtud de ser teóricas -deducidas directamente de la mecánica estadística-. De aquí que los resultados presentados muestren que estos sistemas moleculares DLJ puedan describirse con EOS muy exactas.

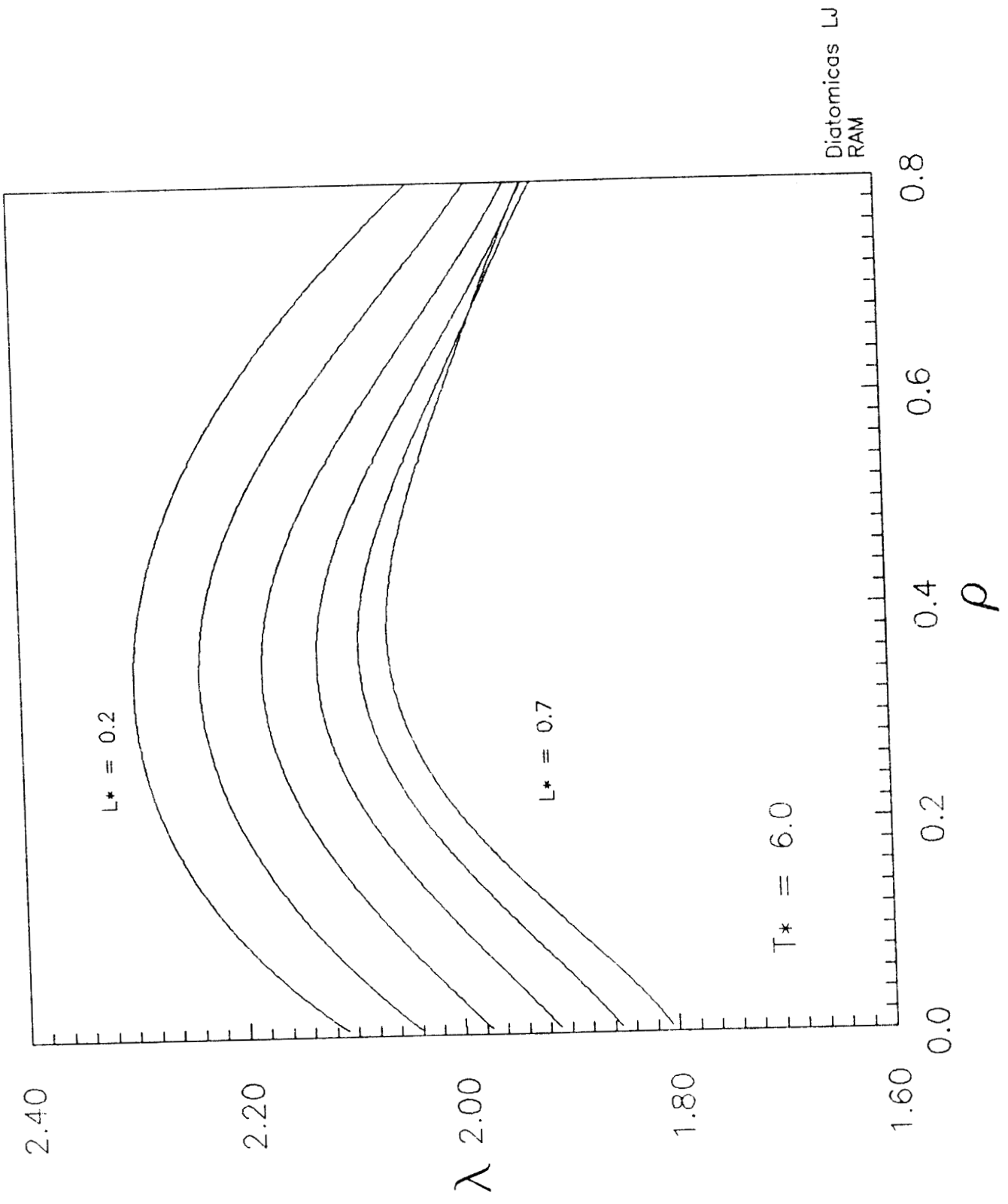
6. Sistema equivalente yukawa

En las secciones anteriores hemos visto la construcción de TEOS con el sistema equivalente SW, usando reglas de mapeo cinético para definir la equivalencia. En esta sección regresamos de nuevo al sistema yukawa, pues servirá de ejemplo para probar que la teoría desarrollada no está limitada a usarse solamente con un fluido SW.



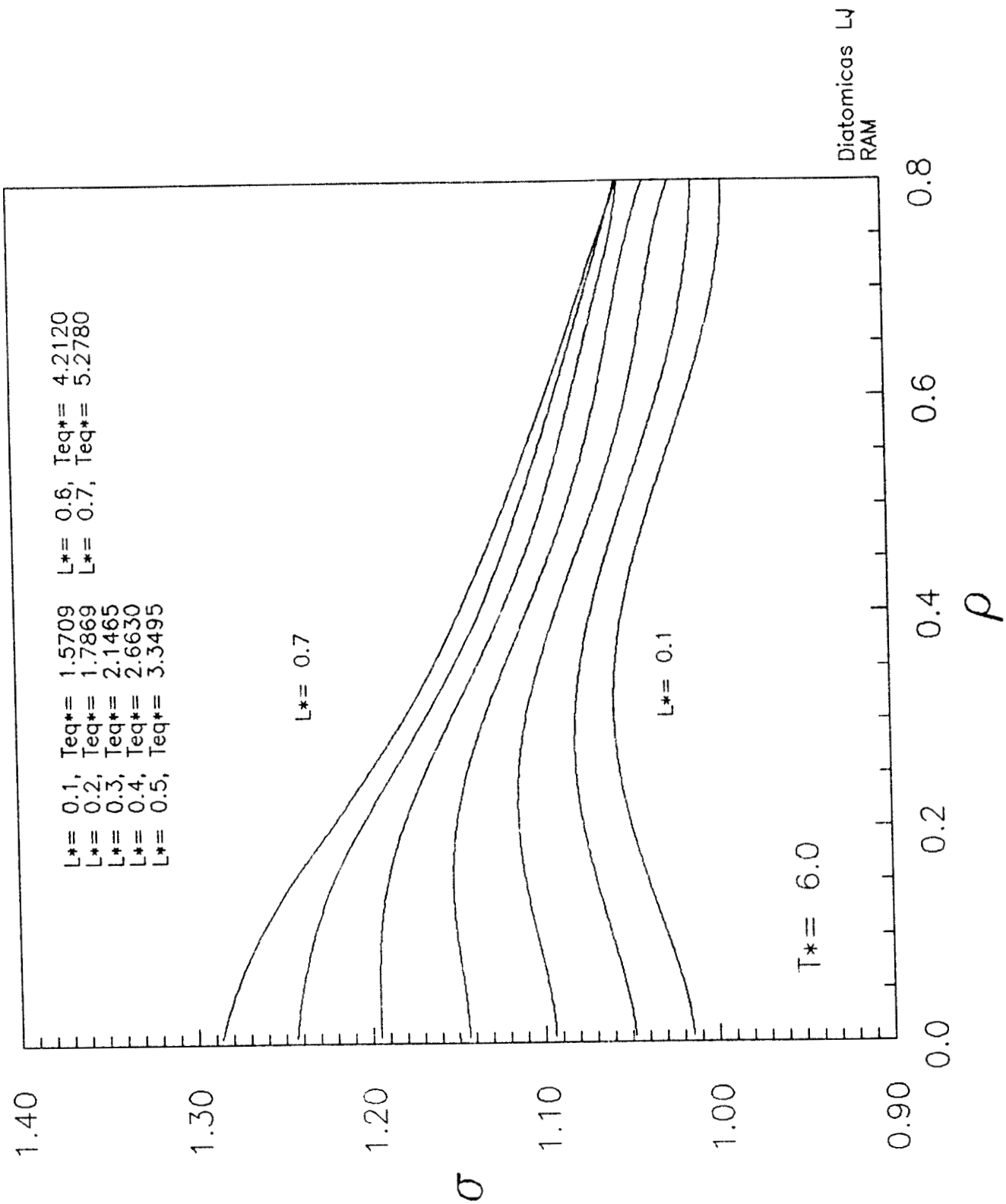
73a

figura 24



73b

figura 25



73c

figura 26

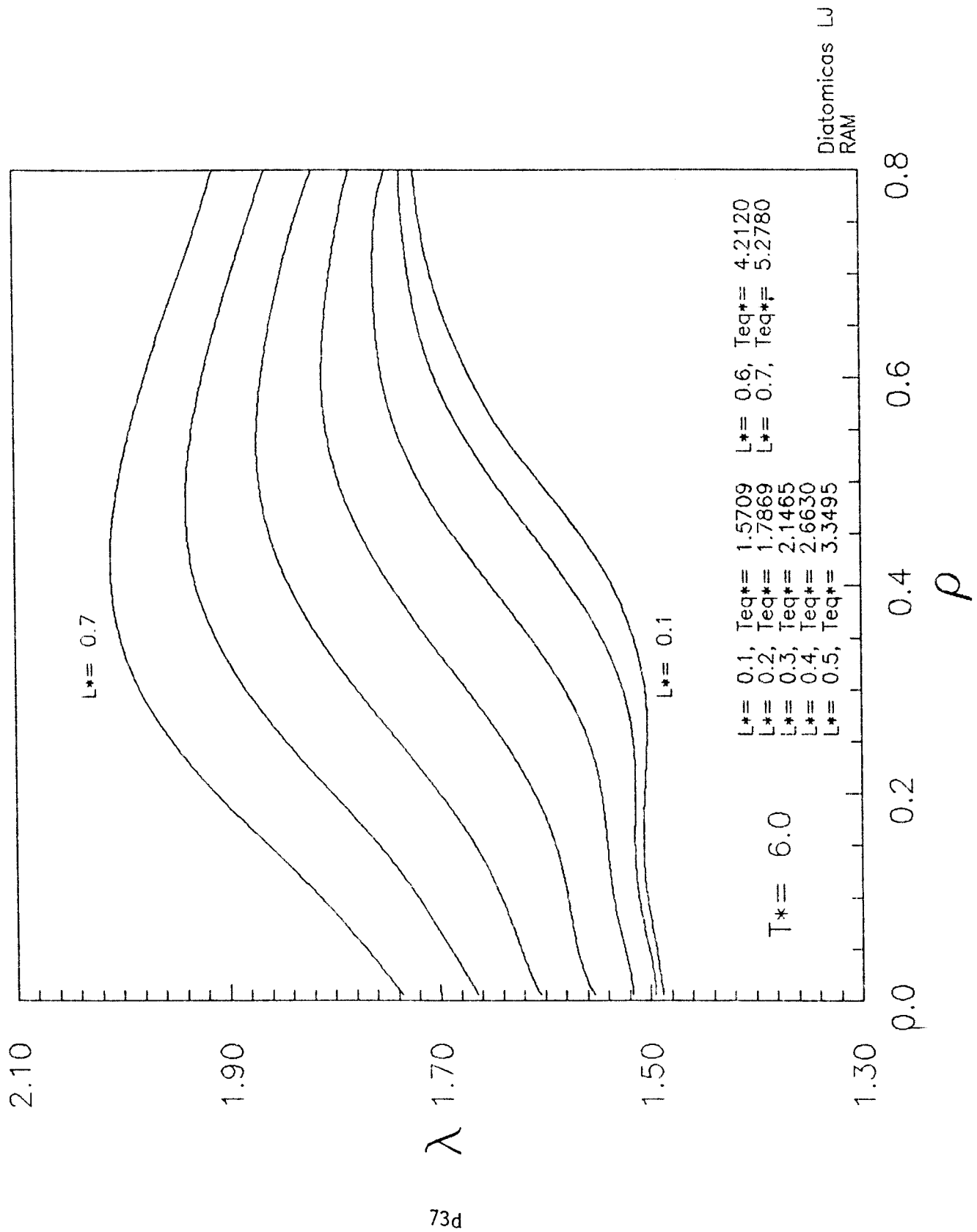


figura 27

El sistema yukawa, cuyo potencial es (2), tiene los parámetros de colisión siguientes:

$$\begin{aligned}
v_R^y &= \pi\rho\sigma^2 \langle v_r \rangle g(\sigma^+) \\
v_A^y &= -\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 y(r) \frac{\partial e^{-\beta\phi_r(r)}}{\partial r} \\
\langle s \rangle &= \sigma \\
\langle l \rangle &= -\frac{1}{v_A} \int_{\sigma}^{\infty} dr \pi\rho \langle v_r \rangle r^3 y(r) \frac{\partial e^{-\beta\phi_r(r)}}{\partial r}
\end{aligned} \tag{18}$$

A fin de usar al yukawa como sistema equivalente se requiere tener una ecuación de estado para sus propiedades termodinámicas, que además sea función del alcance $\kappa^{-1}\sigma$. Si bien no existe propiamente una EOS para el yukawa, como en el caso SW, que sea función explícita de la densidad, temperatura y del alcance (salvo la que se presenta en el capítulo siguiente), si existe un procedimiento debido a Mansoori [14] para generar la termodinámica del yukawa de alcance variable. Este método consiste de cuatro elementos:

1. En la teoría MSA (*mean spherical approximation*) de ecuaciones integrales se tiene la siguiente aproximación para la función de contacto $g(\sigma^+)$, que es válida solamente con fluidos de nódulo duro [15]:

$$g(\sigma^+, \eta) = g_{HS}(\sigma^+, \theta) + \frac{1}{2} [g_{MSA}^2(\sigma^+, \eta) - g_{HS}^2(\sigma^+, \theta)], \tag{19a}$$

En esta ecuación g_{HS} es la función de distribución del fluido de esferas duras, con fracción de empaquetamiento θ , y g_{MSA} es la función de distribución radial MSA del fluido de nódulo duro, con fracción de empaquetamiento η . Como la estructura y la termodinámica de MSA es mejor que las predicciones de otras cerraduras para este tipo de fluidos [16], en la teoría de Mansoori se asume la aproximación

$$g(r, \eta) \approx g_{MSA}(r, \eta) \tag{19b}$$

de tal modo que (19a) se convierte en una ecuación cuadrática en $g(\sigma^+)$

2. La función $g(r, \eta)$ se aproxima a su vez con la función g_{HS} , para la cual se usa la solución analítica de Wertheim en la cerradura PY [17]. Esta solución está expresada para la transformada de Laplace de g_{HS} , lo cual resulta muy apropiada en el caso del yukawa por ser (2) un potencial dependiente de una exponencial real, que es el kernel de la transformada de Laplace.

3. La entropía del yukawa es aproximada con la entropía del fluido de esferas duras:

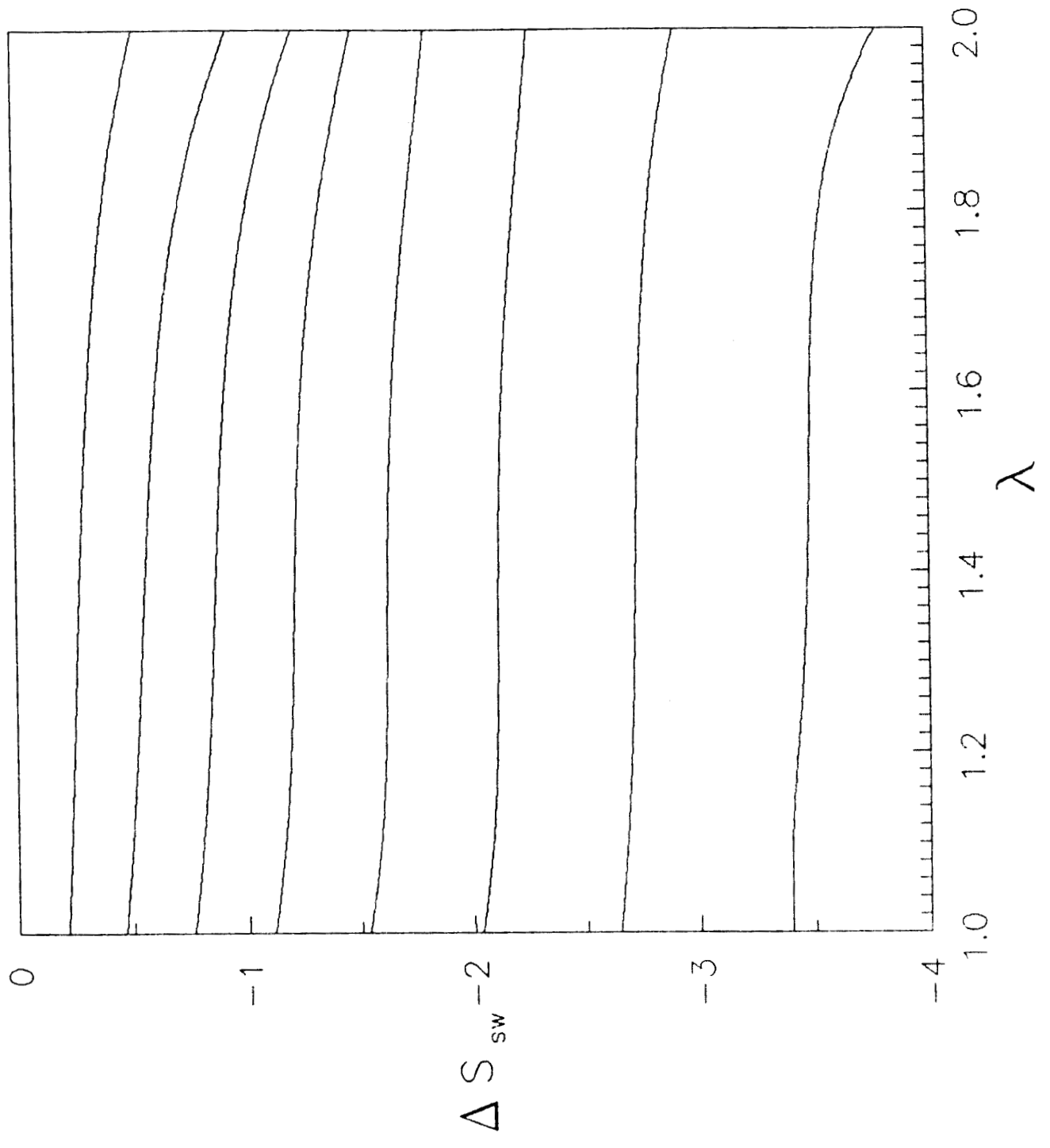
$$S(\eta) \approx S_{HS}(\eta_s) \quad (19c)$$

y donde η_s es la fracción de empaquetamiento del sistema equivalente HS en esta aproximación.

4. Las fracciones de empaquetamiento η_s y θ de los sistemas equivalentes HS en las ecuaciones (19) son funciones de la temperatura y la densidad. Sus valores se determinan con un criterio de consistencia termodinámica : la presión y la energía interna derivadas de la función de distribución radial $g(r, \eta) = g_{HS}(r, \eta)$ deben de ser las mismas que se obtienen de la energía libre derivada de la entropía (19c). Este criterio de consistencia da lugar a un sistema de dos ecuaciones no lineales acopladas, las cuales se resuelven aproximando a η_s y θ como funciones lineales de T^* y η .

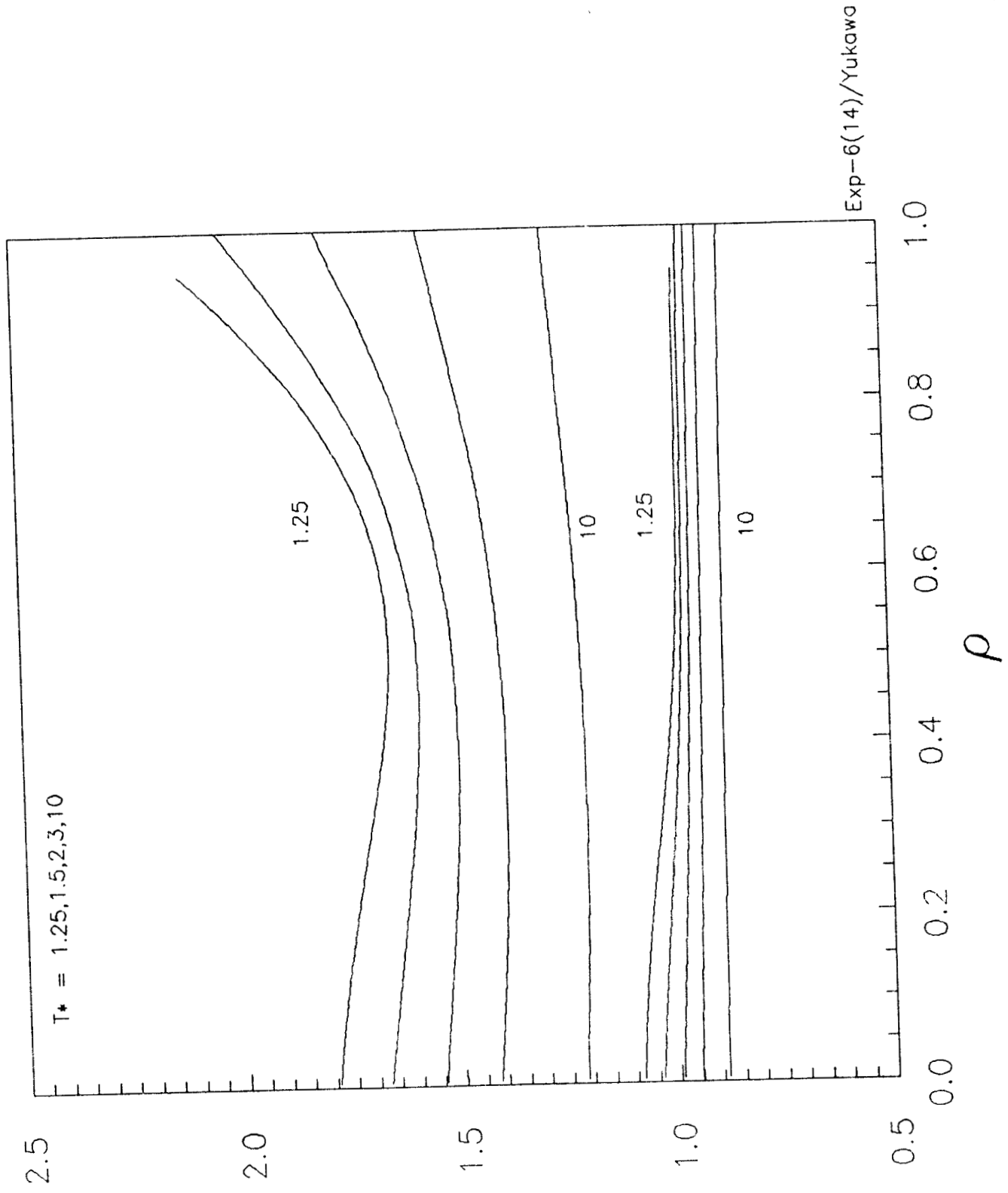
La teoría de Mansoori tiene el mismo poder predictivo que los resultados de teoría de perturbaciones a segundo orden para la energía libre, en una expansión de altas temperaturas tipo Barker-Henderson [18, 19], pero tiene la ventaja de permitir la variación del alcance del potencial yukawa. Es, por lo tanto, un método para generar propiedades de la familia de sistemas yukawa, que es lo que se necesita para efectuar el mapeo cinético. Más aún, esta teoría realmente es una versión muy similar de las teorías de sistemas canónicos que vimos en el capítulo 2, pues se fundamenta en el requisito de consistencia entre la información microscópica y la macroscópica para definir al sistema equivalente HS con el que se calcula la estructura, aprovechando para ello la exactitud de la cerradura MSA en este tipo de fluidos. Sin embargo, para el cálculo de la termodinámica se requiere de un segundo sistema equivalente, otro fluido HS, pero de diferente diámetro que el primero, y definido por un *mapeo* entre entropías. Esta regla de mapeo parece ser bastante general, esto es, suponer que la entropía de los fluidos está regido fundamentalmente por el comportamiento repulsivo del potencial [20]. Como un ejemplo de esto, la figura 28 muestra la entropía de exceso para un sistema SW como función del alcance del potencial y a una temperatura de $T^* = 2$. Nótese como ΔS_{SW} tiene una dependencia mucho más fuerte en la densidad que en el alcance λ del potencial. Recuérdese que cuando $\lambda = 1$ el sistema SW se convierte en el fluido HS a la misma densidad.

Usando la EOS (19) para calcular las propiedades (18) se estudió el mapeo cinético de varios de los sistemas investigados con el SW. La figura 29 muestra por ejemplo el mapeo del $\exp-6$ $\gamma = 14$. Las curvas superiores corresponden al parámetro κ (inverso del alcance) mientras que las inferiores son los diámetros σ de las partículas yukawa. Lo primero que hay que resaltar de esta figura es el hecho de que ya no se tiene el



75a

figura 28



75b

figura 29

promontorio que se veía en el caso SW para σ . Lo mismo sucede al mapear otros sistemas. Esto sugiere, como ya sea había dicho antes, que dicho promontorio a bajas temperaturas es una consecuencia de lo "cuadrado" del SW. No es difícil ver entonces de estos resultados que la razón de frecuencias repulsivas sea mucho menos dependiente de la densidad y de la temperatura que en el caso SW. Como el parámetro κ tiene también una dependencia muy regular en densidad y temperatura del yukawa, se ve favorecida la posibilidad de tener representaciones sencillas y compactas de los parámetros del yukawa, al estilo de las ecuaciones (14). Las TEOS con el sistema yukawa resultarán más simples (con un menor número de constantes) que las del SW, *siempre y cuando se tenga una EOS adecuada para el yukawa*, como las que se tienen al momento para el SW.

7. Sistemas equivalentes cinéticos. Epílogo: más allá del SW

En este capítulo se ha mostrado no sólo que es posible construir TEOS de fluidos reales con los sistemas equivalentes cinéticos, sino que además la teoría **no** está sujeta a un sólo tipo de sistema equivalente. Concretamente, se ha visto que con un sistema SW o con un yukawa las ecuaciones de mapeo (8) tienen solución en una amplia región del espacio termodinámico donde *existen* los fluidos reales. En general, aunque no se ha demostrado, se puede hipotetizar que *cualquier sistema de nódulo duro* servirá para estos propósitos. Uno, por ejemplo, que reúne las ventajas tanto del SW como del yukawa es el pozo triangular (TW),

$$\phi_{TW} = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\epsilon \frac{\lambda\sigma - r}{\lambda\sigma - \sigma} & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (20)$$

El potencial TW se anula a la distancia $\lambda\sigma$, como el SW, y así desaparecen dificultades matemáticas que surgen con integrales del yukawa (que se anula a distancia infinita). Pero los chipotes de las isothermas del diámetro σ del SW ya no deben de estar presentes en los mapeos TW, tal como sucede en los yukawas, pues la forma de la parte atractiva del potencial TW se asemeja a la del yukawa. Por otra parte, Boublik [21] ha mostrado que el TW puede ser un mejor modelo que el SW como sistema de referencia para teorías de perturbaciones, *siempre y cuando se tenga una EOS adecuada para el TW*.

En el próximo capítulo veremos cómo construir de una manera simple ecuaciones de estado para sistemas de nódulo duro como el yukawa y el TW, al nivel de la descripción de campo promedio. El procedimiento usado para estas construcciones es bastante general y flexible, por lo que es aplicable a cualquier sistema de este tipo. En esta sección

profundizaremos en las propiedades que tienen los mapeos entre sistemas equivalentes de nódulos duros.

Como se vió en la sección 6, al calcular los parámetros de colisión (18) del fluido yukawa con la estructura que da la teoría RHNC , y al hacer el mapeo al SW con la EOS3 se obtienen los parámetros de pozo de las figuras 22 y 23. La figura 22 muestra que existen dos puntos nodales: el primero, en el limite de densidad cero, y el segundo alrededor de la densidad $\rho^* \approx 0.75$. El primer punto nodal es un límite exacto que se obtiene directamente de la definición de la frecuencia de colisión repulsiva aplicado al caso de sistemas de nódulo duro; esto es, dados dos cualesquiera sistemas de este tipo , S_1 y S_2 , entonces

$$\lim_{\rho^* \rightarrow 0} \frac{v_{S_1}^R}{v_{S_2}^R} = 1 \quad (21a)$$

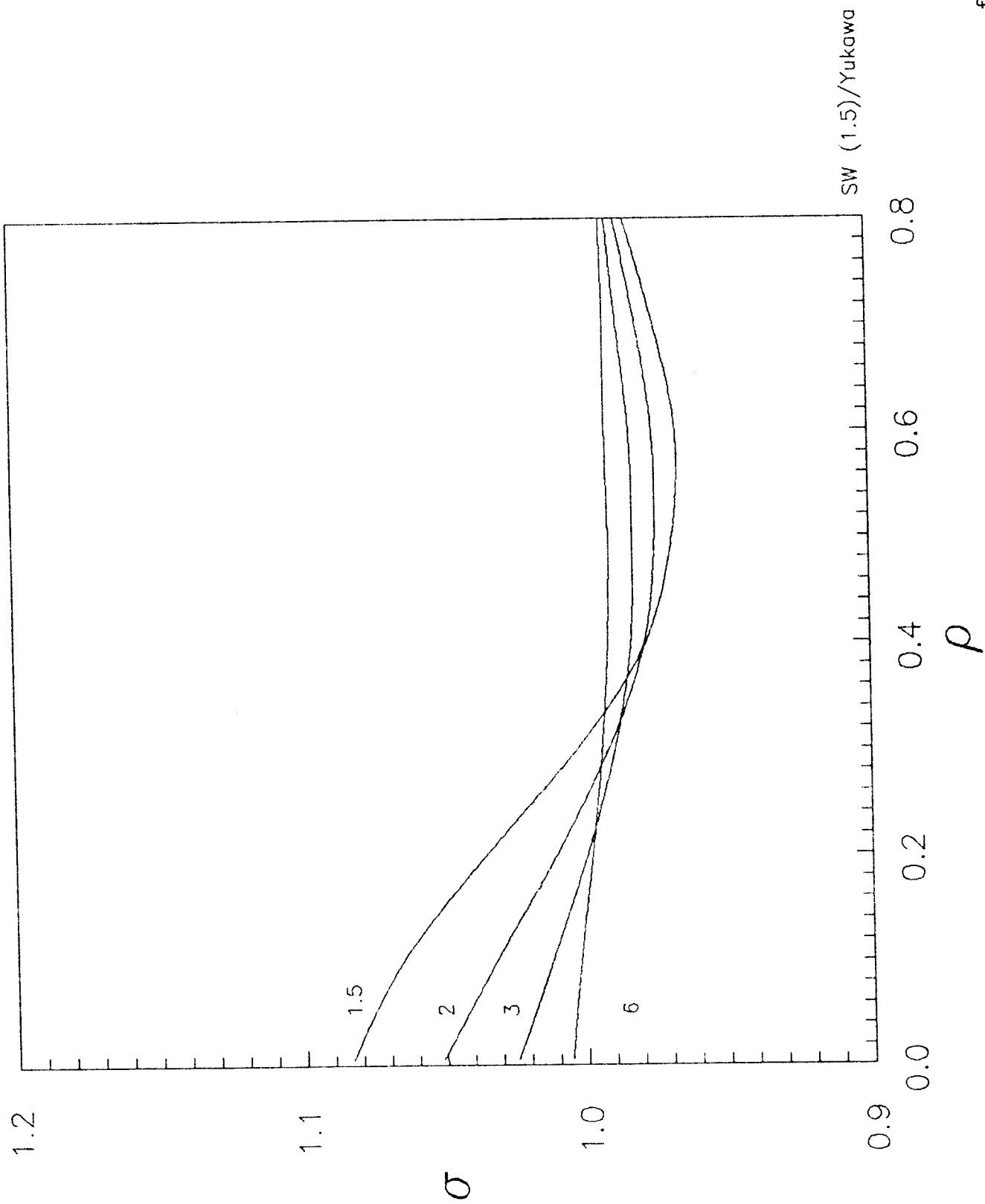
Más aún, en el caso de mapeos de este tipo entre sistemas con nódulo duro, como el SW y el yukawa, se sigue de las reglas (8) que el diámetro SW reducido con el del yukawa es la razón de frecuencias repulsivas

$$\sigma^* = \sigma_{SW} / \sigma_Y = v_Y^R / v_{SW}^R \quad (21b)$$

por lo que la figura 22 corresponde también a la razón de frecuencias repulsivas, y se ve más claro que el limite (21a) se cumple rigurosamente.

La figura 23 muestra que el parámetro λ del SW sigue una pauta similar al alcance promedio de colisión $\langle l^* \rangle$ del yukawa (ver capítulo anterior): conforme crece la densidad, λ es menos sensible a las variaciones en temperatura, hasta tomar prácticamente un valor fijo a densidades del orden de $\rho^* \approx 0.9$. Este resultado es interesante, porque otra manera de verlo es que conforme crece la densidad, el conjunto de sistemas SW que corresponden a un sistema yukawa se va reduciendo cada vez más: la equivalencia entre ambos fluidos se puede tomar como unívoca a partir de la densidad $\rho^* = 0.75$, o sea, al yukawa de alcance $\kappa^{-1}\sigma_Y = 1.8$ le corresponde un SW de alcance $\lambda \approx 1.75$.

Pero así como un yukawa es mapeable en un SW, también es válido el mapeo recíproco. Las figuras 30 y 31 muestran los parámetros del yukawa que representan a un fluido SW de alcance $\lambda = 1.5$; para el cálculo de las propiedades del yukawa se usó el mismo procedimiento de Mansoori que se explicó con detalle en la sección anterior. De nuevo, la figura 30 ilustra no nada mas el comportamiento del diámetro $\sigma^* = \sigma_Y / \sigma_{SW}$ sino también el de la razón de las frecuencias repulsivas v_{SW}^R / v_Y^R . Observamos que esta razón no satisface el limite (21a), lo cual es consecuencia de que la EOS de Mansoori no tiene el límite virial correcto a bajas densidades. Es de esperar que una EOS del yukawa



77a

figura 30

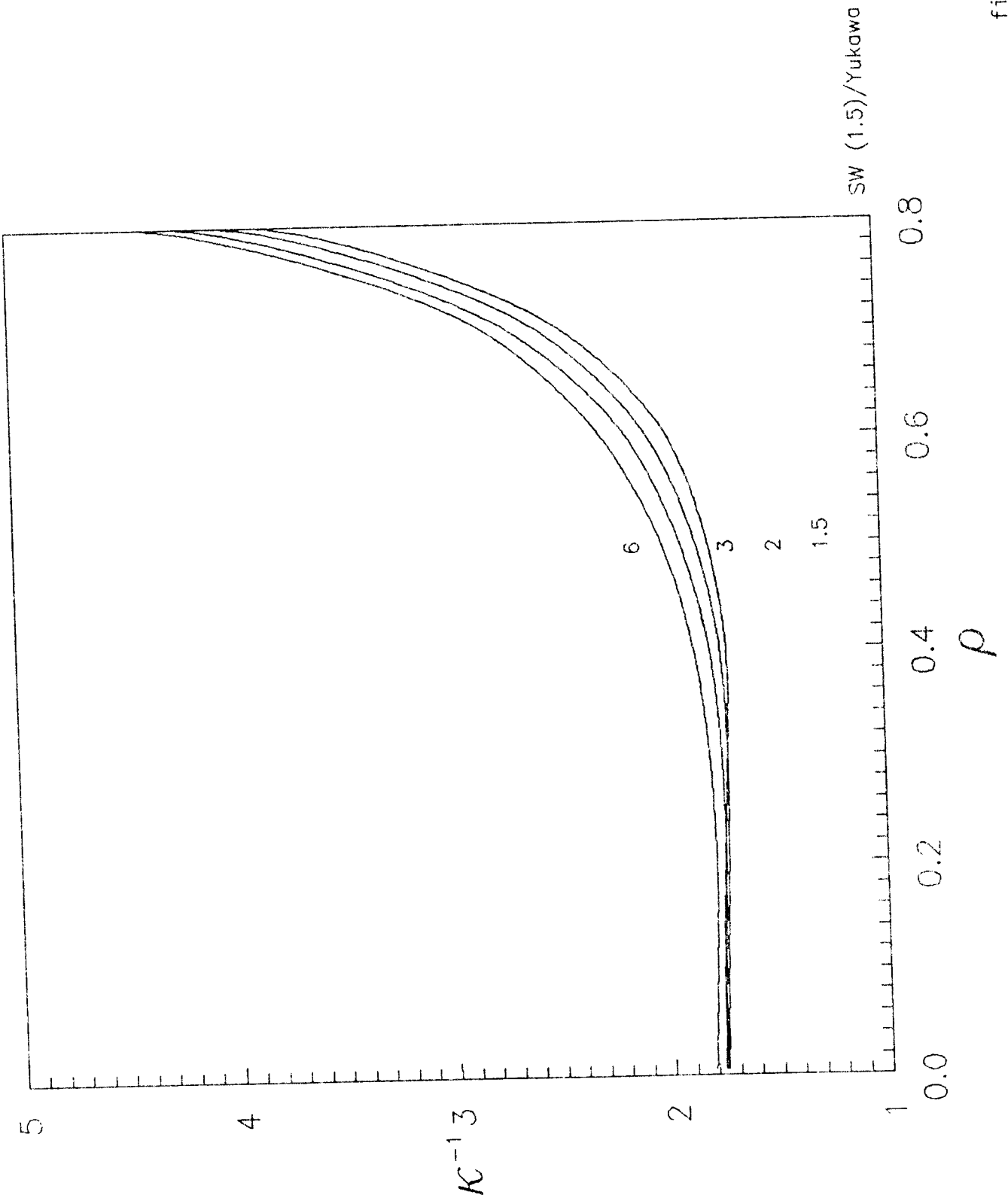


figura 31

que reproduzca bien su segundo y tercer coeficientes viriales de lugar a isothermas de σ^* con menor variación con la temperatura a bajas densidades.

Lo que hemos visto hasta el momento nos permite concluir lo siguiente. Dadas dos familias de sistemas de nódulo duro cualesquiera, $\{S_1(\lambda_1)\}$ y $\{S_2(\lambda_2)\}$, donde λ_1, λ_2 son los parámetros que definen a los miembros de ambas familias, entonces existen también **las familias de mapeos**

$$\mathcal{N}_{12} \equiv \{\mathbf{T}_{12}: S_1 \rightarrow \{S_2\}\} \text{ y } \mathcal{N}_{21} \equiv \{\mathbf{T}_{21}: S_2 \rightarrow \{S_1\}\} \quad (22a)$$

donde \mathbf{T}_{12} es el mapeo que transforma a S_1 , un elemento de la primera familia, en un conjunto de sistemas pertenecientes a la familia $\{S_2(\lambda_2)\}$, y de manera similar está definido \mathbf{T}_{21} , que hace las veces de una transformación recíproca de \mathbf{T}_{12} . Sin embargo, es claro que la relación formal de *inversión* está dada no al nivel de los mapeos individuales sino al nivel de las familias (22): la *familia* de todos los mapeos posibles $\mathbf{T}_{12}\mathbf{T}_{21}$ no es otra cosa que la realización de una transformación unidad:

$$\mathbf{I} \equiv \{\mathbf{T}_{12}, \mathbf{T}_{21}: S_1 \rightarrow \{S_2\}, S_2 \rightarrow \{S_1\}\} = \{\mathbf{I} = \mathbf{T}_{12}\mathbf{T}_{21}: S_1 \rightarrow S_1\} \quad (22b)$$

o bien, tomando a las familias de mapeos como operadores a su vez,

$$\mathbf{I} = \mathcal{N}_{12}\mathcal{N}_{21} = \mathcal{N}_{21}\mathcal{N}_{12}$$

Los ejemplos de mapeos SW y yukawa vistos en ésta y las dos secciones anteriores muestran también que es posible construir mapeos de mapeos que incluyan sistemas suaves. En el caso del exp-6, $\gamma = 14$, existen los mapeos cinético con el SW y yukawa, que denotaremos por \mathbf{T}_{exp6}^{sw} y \mathbf{T}_{exp6}^y , respectivamente. Como el SW y el yukawa son mapeables entre sí, podemos entonces decir que \mathbf{T}_{exp6}^y , por ejemplo, es la familia de mapeos

$$\mathbf{T}_{exp6}^y = \{\mathbf{T}_{exp6}^{sw}, \mathbf{T}_{sw}^y: exp6(\gamma = 14) \rightarrow \{SW(\lambda)\}, SW(\lambda) \rightarrow \{Y(\kappa)\}\} \quad (22c)$$

esto es, la familia (22c) está compuesta del mapeo \mathbf{T}_{exp6}^{sw} , que es sólo uno, más el conjunto de todos los mapeos \mathbf{T}_{sw}^y que transforman los SW, resultantes del mapeo anterior, en yukawas.

En (22c) está implícita la propiedad de asociación para los mapeos. Si, por ejemplo, se usa una tercera familia de sistemas de este tipo, como el pozo triangular (20), entonces el mapeo (22c) puede ser descrito nuevamente como

$$\mathbf{T}_{exp6}^y = \{\mathbf{T}_{exp6}^{sw}, \mathbf{T}_{sw}^{tw}, \mathbf{T}_{tw}^y: exp6(\gamma) \rightarrow \{SW(\lambda)\}, SW(\lambda) \rightarrow \{TW(\lambda)\}, TW(\lambda) \rightarrow \{Y(\kappa)\}\}$$

Pero también es posible la secuencia

$$\mathbf{T}_{exp6}^y = \left\{ \mathbf{T}_{exp6}^{nw}, \mathbf{T}_{nw}^{sw}, \mathbf{T}_{sw}^y : exp6(\gamma) \rightarrow \{TW(\lambda)\}, TW(\lambda) \rightarrow \{SW(\lambda)\}, SW(\lambda) \rightarrow \{Y(\kappa)\} \right\}$$

A fin de poder profundizar en el álgebra de estas transformaciones resulta indispensable el poder contar con EOS de familias de sistemas suaves, tipo el exp6 o el potencial de Mie, de tal manera que fuera posible investigar si los mapeos son invertibles en todos los casos (por ejemplo, saber si un SW es mapeable en una familia de exp6). El estudio de estas propiedades, así como de otras (fundamentalmente, saber si los mapeos cinéticos forman un **grupo**), rebasó los objetivos iniciales de esta investigación, y los resultados expuestos en esta sección quedaron bastante lejos de coformar una teoría rigurosa; básicamente, no son más que meras inducciones. Sin embargo -puesto que la investigación científica es esencialmente interminable- resulta interesante mencionarlos como ejemplos inacabados de una teoría perfectible e inconclusa.

8. Conclusiones

Como hemos visto en el transcurso del capítulo, el método de mapeos cinéticos es capaz de producir ecuaciones de estado de alta exactitud siempre y cuando: 1) la estructura del fluido sea calculada con gran precisión (v.g., con la teoría RHNC); 2) se disponga de una EOS adecuada y funcional para el sistema equivalente; y 3) las ecuaciones que resultan del mapeo para los parámetros del sistema equivalente tengan una representación también muy exacta. Es claro que este método **no** es más exacto ni contiene más información que las que tienen las teorías integrales o las teorías de perturbaciones, pero si es cierto que la teoría expuesta permite manejar esta información de una manera más sistemática y con posibilidades de interpretación física directa. La aplicación del método a otros sistemas, no tan bien estudiados y caracterizados como el fluido LJ 12-6, proporciona información nueva y valiosa, especialmente si se toma en cuenta que el mismo estudio con información exclusiva por simulación computacional requeriría mucho más tiempo de cálculo. Por otra parte, los parámetros σ y λ tienen una interpretación física muy clara y se comportan muy suavemente en toda la región fluida de interés. Estas características proporcionan un nuevo método de análisis para el estudio de la dependencia de las propiedades termodinámicas con la forma del potencial. El método, por supuesto, es susceptible de mejoras. La ecuación de estado universal propuesta depende de la EOS del sistema equivalente que se use, y se mostró en el caso SW que los errores en las mejores ecuaciones de estado amplifican la estructura de los parámetros σ y λ , haciendo difícil la reducción del número mínimo de constantes requeridas en la ecuación final.

CAPÍTULO V
ECUACIONES TEORICAS DE ESTADO. II
SISTEMAS EQUIVALENTES ESFÉRICOS CON NÓDULO DURO
Y FAMILIAS DE ECUACIONES DE ESTADO

1. Introducción

Los capítulos anteriores han mostrado que es posible usar sistemas equivalentes para generar ecuaciones de estado con parámetros de claro significado físico. Toca ahora el momento de discutir los procedimientos para generar las ecuaciones de estado de los sistemas equivalentes. Como ya se mencionó, estas ecuaciones de estado en realidad corresponden a *familias* de sistemas, pues es un requisito de los mapeos el usar sistemas no conformes. Como complemento a la información estructural y termodinámica de los sistemas esféricos de nódulo duro, la última sección del capítulo presenta resultados de la solución RHNC para el SW.

2. El término de campo promedio en sistemas esféricos de nódulo duro

A continuación vamos a considerar sistemas cuyo potencial es de la forma

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ \epsilon\phi_a(r; \lambda) & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (1)$$

esto es, con una contribución repulsiva tipo esfera dura, y la parte atractiva ϕ_a puede ser continua o discontinua. La distancia σ define el diámetro del nódulo de la partícula mientras que la parte atractiva del potencial queda caracterizada por una energía ϵ y un parámetro λ que define el alcance de la interacción. El parámetro λ determina las propiedades no conformes del sistema, y en realidad sería más preciso decir que el potencial de la ecuación (1) corresponde a una *familia* de sistemas, esto es, sistemas con la misma dependencia funcional del potencial pero de diferente forma, de tal modo que no son escalables entre sí. Cuando hablémos entonces de una ecuación de estado (EOS) estaremos refiriéndonos más bien a una *familia* de ecuaciones de estado.

Para escribir la EOS (o sea, la *familia de EOS*) de un fluido de esta naturaleza, con densidad $\rho = N/V$ y temperatura T , usamos la expansión perturbativa de altas temperatura (HTE) para la energía libre de Helmholtz A , de acuerdo a la teoría de Barker & Henderson [1,2]. Si $a = A/NkT$ es la energía libre por partícula,

$$a(\rho, \beta, \lambda) = a_{HS}(\rho) + \beta a_1(\rho, \lambda) + \beta^2 a_2(\rho, \lambda) + a_R(\rho, \beta, \lambda) \quad (2a)$$

donde a_{HS} es la energía libre del fluido de esferas duras, $\beta = \varepsilon/kT = 1/T^*$, a_1 es la energía del campo medio, a_2 es la energía de las fluctuaciones del campo promedio y a_R es la energía total debida a todas las fluctuaciones a_n de orden mayor a dos,

$$a_R = \sum_{n=3}^{\infty} \beta^n a_n(\rho, \lambda) \quad (2b)$$

La energía a_{HS} se conoce de la ecuación de Carnahan-Starling para el fluido HS [3]. Los siguientes términos contienen la información térmica y la del efecto de la interacción atractiva ϕ_a . En la literatura existe muy poca información sobre desarrollos teóricos y computacionales sobre los términos de orden mayor que dos [4,5], por lo que el uso de la serie perturbativa (2a) se restringe básicamente al desarrollo a orden cuadrático en β .

En esta sección se presenta un estudio general sobre el término de campo promedio. Si bien nos limitaremos al análisis de tres sistemas, la teoría propuesta es de aplicabilidad general. Los tres sistemas considerados son:

1) El fluido de pozo cuadrado (SW):

$$\phi_{SW} = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (3a)$$

2) El fluido de pozo triangular (TW):

$$\phi_{TW} = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\varepsilon \frac{\lambda\sigma - r}{\lambda\sigma - \sigma} & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (3b)$$

3) El fluido de Yukawa (YW):

$$\phi_{YW} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon \frac{e^{-\lambda(r-\sigma)}}{r} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (3c)$$

El término de campo promedio para este tipo de sistemas está dado por

$$a_1 = -\frac{1}{2}\rho \int_{\sigma}^{\infty} \phi_a(r) g_{HS}(r) r^2 dr \quad (4)$$

donde g_{HS} es la función de distribución radial del sistema de esferas duras.

En el caso del sistema SW, al sustituir (3a) en (4) se tiene que

$$a_1^{SW}(\rho, \lambda_{SW}) = \frac{1}{2}\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{HS}(r) r^2 dr \quad (5)$$

Por la forma que tiene el campo promedio del SW resulta que (5) se puede usar para el caso general de un potencial arbitrario del tipo (1). Integrando por partes la expresión (4), se tiene de (1) y (5) que

$$a_1(\rho, \lambda) = \int_{\sigma}^{\infty} dr \frac{\partial \phi_{\sigma}(r; \lambda)}{\partial r} a_1^{SW}(\rho, \lambda_{SW} = r/\sigma) \quad (6)$$

Esto es, el campo promedio de cualquier sistema de nódulo duro se puede reexpresar como una superposición "ponderada" de campos promedios de sistemas SW con alcances $\lambda_{SW} = r/\sigma$ y a la misma densidad. El factor de peso en esta superposición es justamente la fuerza atractiva que siente un par de partículas en r .

De manera equivalente, la ecuación (6) se puede reinterpretar como una descomposición del campo promedio arbitrario (4) en una serie de *respuestas puntuales* o locales tipo SW. Dado que la fuerza atractiva es una función decreciente con la distancia, el espectro de SW requerido en (6) estará dominado principalmente por los sistemas SW de corto alcance.

2.1 Término de campo promedio del sistema SW

Ecuaciones de estado para la energía a_1^{SW} de la familia SW han sido previamente modeladas por Del Río & Lira [6,7] y por Fleming & Brugman [8]. Del Río & Lira [7] mostraron que a_1 se puede reexpresar como

$$a_1 = -4\eta\lambda^3 + \alpha_{LR}(\eta) + \alpha_{SR}(\eta, \lambda) \quad (7a)$$

En esta ecuación, el término proporcional a λ^3 es la energía propia de la EOS de van der Waals. Añadido a la energía libre exacta de esferas duras, tipo Carnahan-Starling por ejemplo, este campo medio es la aproximación de la EOS van der Waals aumentado, que da la energía libre exacta del SW en la aproximación de Kac [9-11]: $\varepsilon \rightarrow 0$ y $\lambda \rightarrow \infty$, pero manteniendo constante el producto $\varepsilon\lambda^3$. El segundo término, función exclusivamente de la densidad, representa la corrección a van der Waals para un alcance finito y vale exactamente $(1 - K_{HS})/2$, donde K_{HS} es la compresibilidad del sistema de esferas duras. El último término es de corto alcance, se anula para $\lambda \rightarrow \infty$, y viene dado por

$$\alpha_{SR}(\eta, \lambda) = 12\eta \int_{\lambda}^{\infty} h_{HS}(x) x^2 dx \quad (7b)$$

Si bien esta integral no se puede evaluar directamente, Del Río & Lira [6] probaron que es posible interpolar valores del corto y largo alcance de a_1 para calcular α_{SR} para cualquier valor del alcance, con errores dentro del 2% respecto a datos generados por MC. Sin embargo, esto no es suficiente para generar correctamente las propiedades termodinámicas, ya que al calcular la presión los errores se pueden amplificar hasta un 30%.

La dificultad principal en el término de campo promedio calculado por Del Río & Lira radica en la fórmula de interpolación usada para representar el término de corto alcance α_{SR} . Siguiendo sin embargo el mismo esquema de la EOS DRL, en esta tesis [12] se propone una nueva fórmula de interpolación dependiente de tres parámetros, los cuales se determinaron ajustando por mínimos cuadrados la energía libre y la presión a los datos disponibles de MC. La forma usada fue

$$\alpha_{SR}(\eta, \lambda) = 12\eta \frac{\zeta e^{-v\xi}}{(1 + \beta\xi)^n} \cos[\phi + \omega\xi(1 + \gamma\xi)] \quad (7c)$$

donde $\xi = \lambda - 1$, y las variables ω , γ , v y ϕ son funciones exclusivas de la densidad que se determinan del comportamiento de α_{SR} en el límite del corto alcance, $\xi \rightarrow 0$ (ver apéndice 5.A). Los parámetros de la interpolación, $n = 0.860044$, $\gamma = -0.415748$ y $\beta = 5.487716$, optimizan la forma de α_{SR} para alcances comprendidos en $1.375 \leq \lambda \leq 1.75$ y para densidades $\rho^* \leq 0.6$. El factor de compresibilidad del campo promedio, $Z_1 = \eta(\partial a_1 / \partial \eta)$ calculado con (3) y (4) tiene una desviación cuadrática media de 0.06 al comparar con los resultados de simulación MC ($\lambda = 1.375, 1.5, 1.625$ y $1.75, 0.1 \leq \rho^* \leq 0.8$, [13,14]).

El campo promedio de la EOS de Fleming & Brugman [8] es

$$a_1 = -\eta\Delta(\eta, \lambda) \quad (8a)$$

$$\Delta(\eta, \lambda) = \frac{6\lambda C}{\pi\sqrt{2}} - \frac{C}{\eta} \left[1 - \exp\left(\frac{-6\lambda\eta}{\pi\sqrt{2} - 6\eta}\right) \right] - \frac{6}{\pi} P - \left(\frac{6}{\pi}\right)^2 Q \quad (8b)$$

donde C , P y Q son polinomios de orden cúbico en λ :

$$C = 189.20237\lambda - 252.91144\lambda^2 + 81.8262\lambda^3$$

$$P = -0.37394704\lambda + 4.312674094\lambda^2 - 4.162936468\lambda^3 \quad (8c)$$

$$Q = -14.397069\lambda + 14.096318\lambda^2 - 3.7110026\lambda^3$$

Fleming & Brugman calcularon (5) con la función g_{HS} de la solución Percus-Yevick para el sistema HS y mediante la parametrización debida a Henderson & Smith [15]. La

forma funcional de (8b) es la misma fórmula de interpolación para valores MC de α_1 de Barker & Henderson [5], donde las constantes se ajustaron al campo promedio obtenido de la solución Percus-Yevick.

Más adelante se discuten dos ecuaciones de estado del SW cuyos campos promedios son las expresiones de Gil-Villegas & Del Río y la de Fleming & Brugman (las EOS1 y EOS2 de la sección siguiente). Estas EOS reproducen las propiedades del SW con muy buena precisión, pero adolecen del defecto de no ser compactas. Es por ello que surge la necesidad de buscar representaciones exactas y sencillas, aunque no provengan de soluciones elegantes como la de la teoría de partícula escalada, de gran éxito en el caso de cuerpos duros [16].

Una manera de resolver el problema es utilizando expresiones analíticas para la función $g_{HS}(x)$ usada en el cálculo de α_1 . De la ecuación (5) se puede observar que se requiere conocer la función de distribución radial no en todo el espacio sino en la región comprendida entre 1 y λ . Para los alcances intermedios ($1 < \lambda < 2$) es posible usar diferentes aproximaciones que existen en esta región para la *función de cavidad* $y_{HS}(x) = g_{HS}(x)e^{\beta u(x)}$ [17-22]. La mayoría de ellas consisten en desarrollos de Taylor de y_{HS} alrededor de $x = 1$, resultando polinomios en x de hasta orden cuarto. Sin embargo, Boublik [23] encontró que era posible dar una base teórica a este tipo de expansiones retomando la definición rigurosa de lo que es la función y_{HS} . Esta, entendida como la *función de distribución radial entre cavidades de diámetro σ en un fluido de esferas duras del mismo tamaño* [24], se puede obtener **rigurosamente**, en el intervalo $0 \leq x \leq \sqrt{2}$, de las propiedades de una solución infinitamente diluida de una diatómica dura (HD) en un solvente de esferas duras.

Boublik probó que con una EOS HD función explícita de la elongación L^* de la diatómica (como las que resultan de partícula escalada) se podían obtener valores adecuados de y_{HS} hasta para $x = 1.75$ en $\rho^* = 0.924$, por lo que la teoría puede ser extrapolada con confiabilidad hasta esta distancia.

La fórmula de Boublik es

$$y_{HS}(x) = e^{\mu_0 + \mu_1 x - \mu_2 x^2 + \mu_3 x^3} \quad (9a)$$

donde los coeficientes μ_i provienen de los potenciales químicos de la mezcla HD-HS:

$$\mu_0 = -\ln(1 - \eta) + \frac{42\eta - 39\eta^2 + 9\eta^3 - 2\eta^4}{6(1 - \eta)^3} \quad (9b)$$

$$\mu_1 = \frac{\eta^4 + 6\eta^2 - 12\eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (9c)$$

$$\mu_2 = \frac{-3\eta^2}{8(1-\eta)^2} \quad (9d)$$

$$\mu_3 = \frac{-\eta^4 + 3\eta^2 + 3\eta}{6(1-\eta)^3} \quad (9e)$$

En la teoría de Boublik, x es la elongación L^* de las diatómicas.

Puesto que $y_{HS} = g_{HS}$ para $x \geq 1$, el campo promedio (5) puede expresarse con cualquiera de las dos funciones, si bien conviene escoger la primera, por ser continua en $x = 1$. La integral no puede ser evaluada analíticamente con las ecuaciones (9); *sin embargo*, si es posible obtener una expresión cerrada, mediante el uso del teorema del valor medio generalizado [25]:

Si $f(x)$ y $p(x)$ son funciones continuas en el intervalo $I = [a,b]$, y $p(x) > 0$, entonces existe un valor $\xi \in I$ tal que

$$\int_a^b f(x)p(x)dx = f(\xi) \int_a^b p(x)dx$$

Entonces, para el cálculo de a_1 usamos el teorema con $f(x) = y_{HS}(x) = g_{HS}(x)$ y $p(x) = x^2$, obteniéndose de (5)

$$a_1 = -4\eta(\lambda^3 - 1)y_{HS}(\xi) \quad (10a)$$

expresión que automáticamente tiene la contribución exacta del término de campo promedio al segundo coeficiente virial. A fin de saber cuál es el valor de ξ que satisface (10a), para valores dados de λ y η , se tienen dos posibilidades: 1) usar el valor de a_1 proveniente de simulación por computadora, y 2) calcular directamente la integral (5).

La figura 1 muestra los valores de $\xi(\eta, \lambda)$ obtenidos de (10a) con el primer procedimiento, usando valores muy exactos de a_1 calculados con dinámica molecular por Alejandro *et al* [26]. La precisión de estos datos es de ± 0.0005 , y comprenden alcances $1.1 \leq \lambda \leq 2$ y densidades $0.1 \leq \rho^* \leq 0.9$. Nótese de la figura 1 que en $\lambda = 2$ la distancia ξ toma valores que se encuentran dentro de la región de aplicabilidad de la fórmula de Boublik. El comportamiento suave de ξ en la densidad y en el alcance permite representarlo con una parametrización sencilla:

$$\xi = \xi_0 + \xi_1\eta + \xi_2\eta^2 \quad (10b)$$

$$\xi_0 = \xi_{00} + \xi_{01}\lambda + \xi_{02}\lambda^2 + \xi_{03}\lambda^3 \quad (10c)$$

$$\xi_1 = \frac{(2 - \lambda)e^{\xi_{10} + \xi_{11}\lambda}}{\pi} \quad (10d)$$

$$\xi_2 = \xi_{20} + \xi_{21}\lambda + \xi_{22}\lambda^2 + \xi_{23}\lambda^3 \quad (10e)$$

Las diez constantes ξ_{nm} se reportán en la tabla Ia.

Resulta claro de la figura 1 que si se está interesado en alcances menores que 1.6, la parametrización (10) se puede simplificar. La ordenada al origen (10c) es en realidad una parametrización de la contribución correcta de α_1 al tercer coeficiente virial.

Otra manera de resolver la ecuación (10a) es usando directamente la fórmula de Boublik para evaluar la integral que da α_1 . La precisión de los valores obtenidos es similar a la de las EOS FB y EOS1, y la fórmula de la parametrización es igual que (10) salvo por ξ_1 , que ahora es un polinomio de cuarto orden en λ . La figura 2 muestra la distancia ξ obtenida de este modo. Las constantes de la parametrización resultante se reportan en la tabla Ib.

2.2 Término de campo promedio de los sistemas pozo triangular y yukawa.

El procedimiento para obtener la energía α_1 de otros sistemas cuyo potencial sea de la forma (1) es similar al usado con SW. Con el uso de la fórmula de Boublik (9) y el teorema del valor medio se tiene la siguiente expresiones para el pozo triangular (3):

$$\alpha_1^{TW} = 4\eta y_{HS}(\xi)(\xi - \lambda)(\lambda^2 + \lambda + 1) \quad (11)$$

Como el potencial yukawa (4) se anula a distancia infinita, a diferencia de lo que sucede con el SW y el TW, es necesario usar una aproximación adicional para y_{HS} a partir de las distancias en que la fórmula (9) ya no sea correcta. En esta investigación se escogió $y_{HS}(r) = 1$ para $r \geq 1.75$, obteniéndose

$$\alpha_1^Y = 12\eta y_{HS}(\xi)(1/\lambda^4 + 1/\lambda^2) \quad (12)$$

Las figuras 3 y 4 muestran que la distancia ξ para ambos sistemas conserva la dependencia suave en densidad y alcance que se tenía con el SW. En ambos casos, ξ se puede representar como función de la densidad con la fórmula (10b), cuyos coeficientes ξ_n son polinomios en λ (para el TW) y en $1/\lambda$ (para el yukawa). Los coeficientes involucrados se reportan en las tablas IIa y IIb.

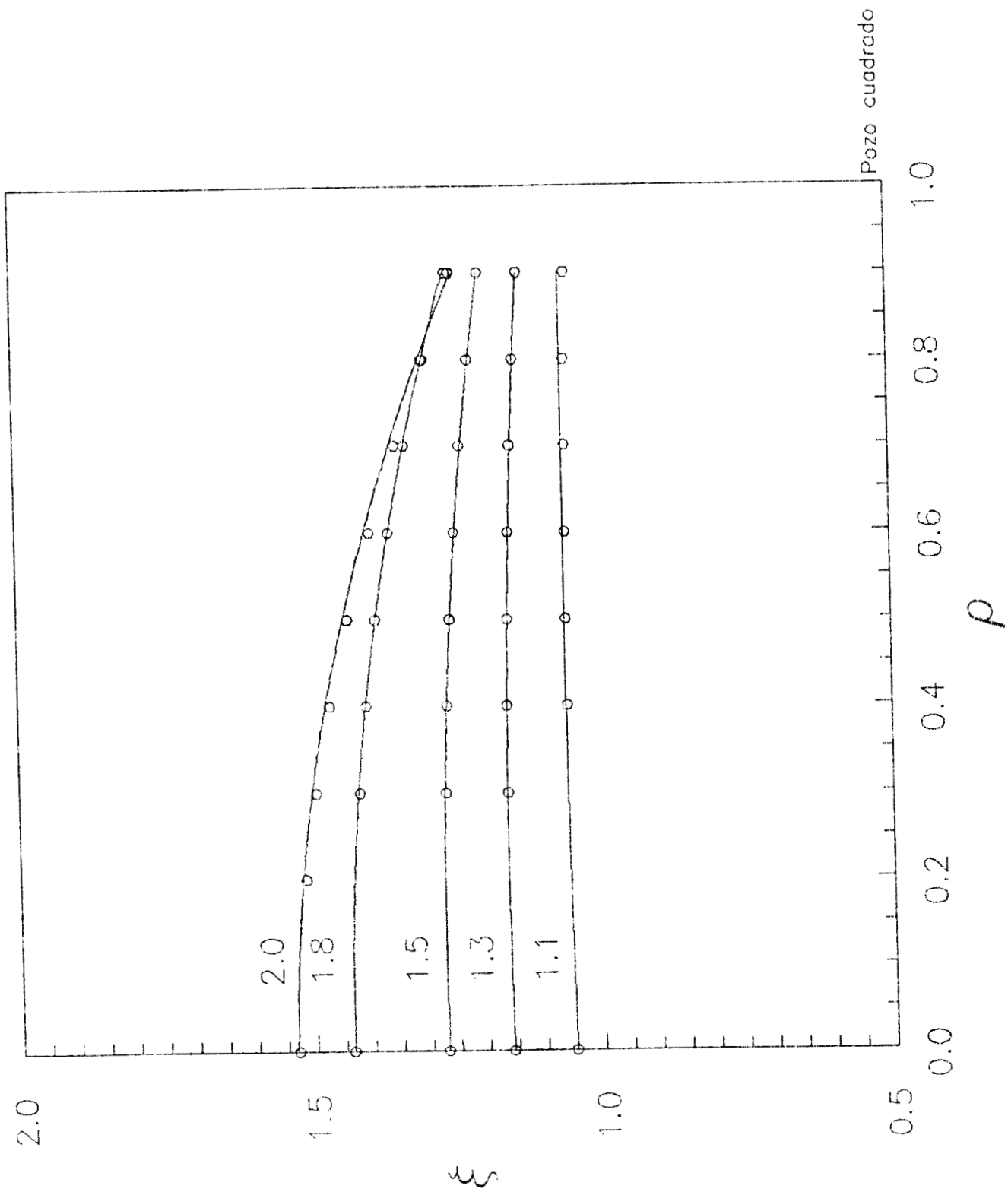


figura 1

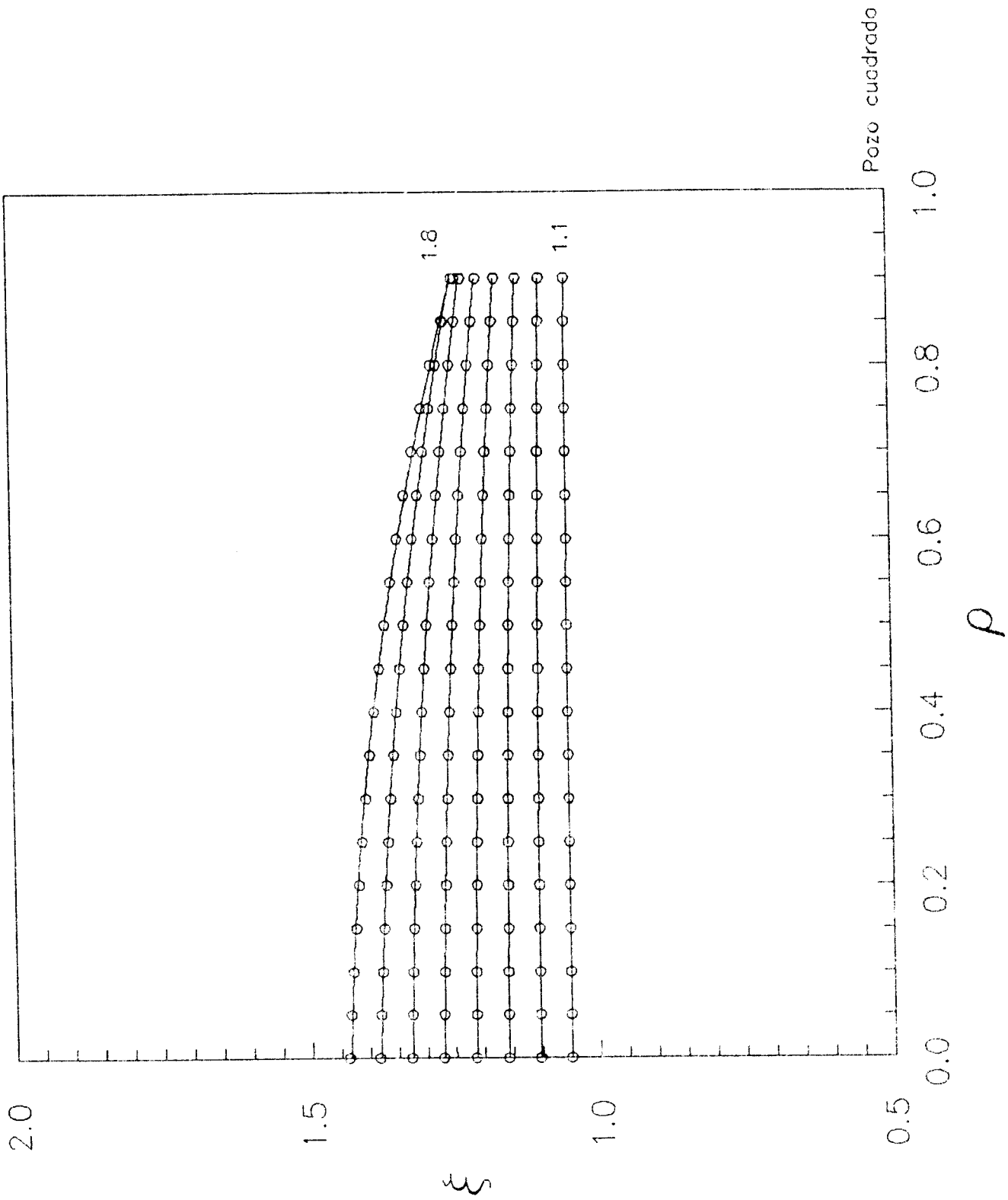


figura 2

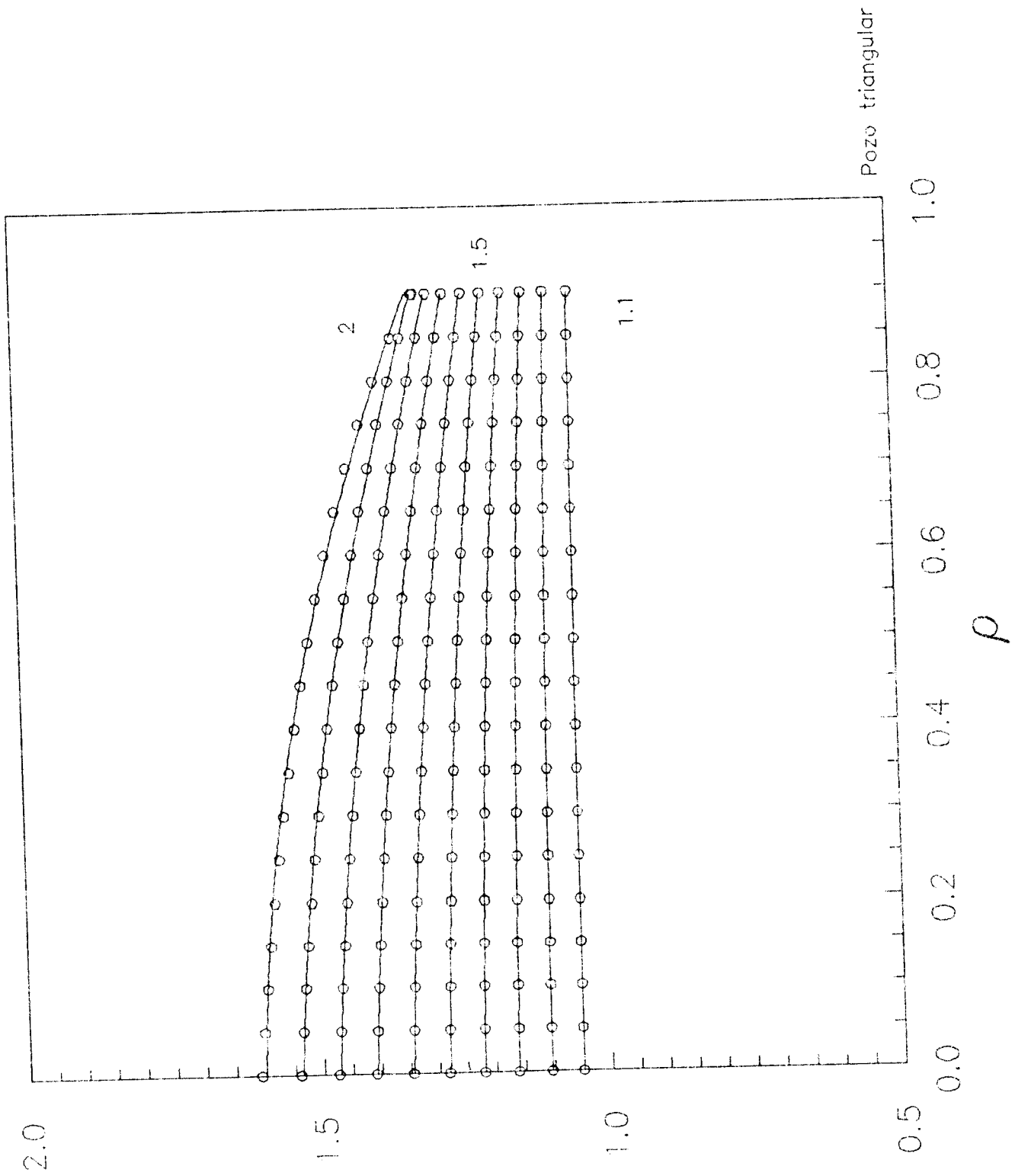


figura 3

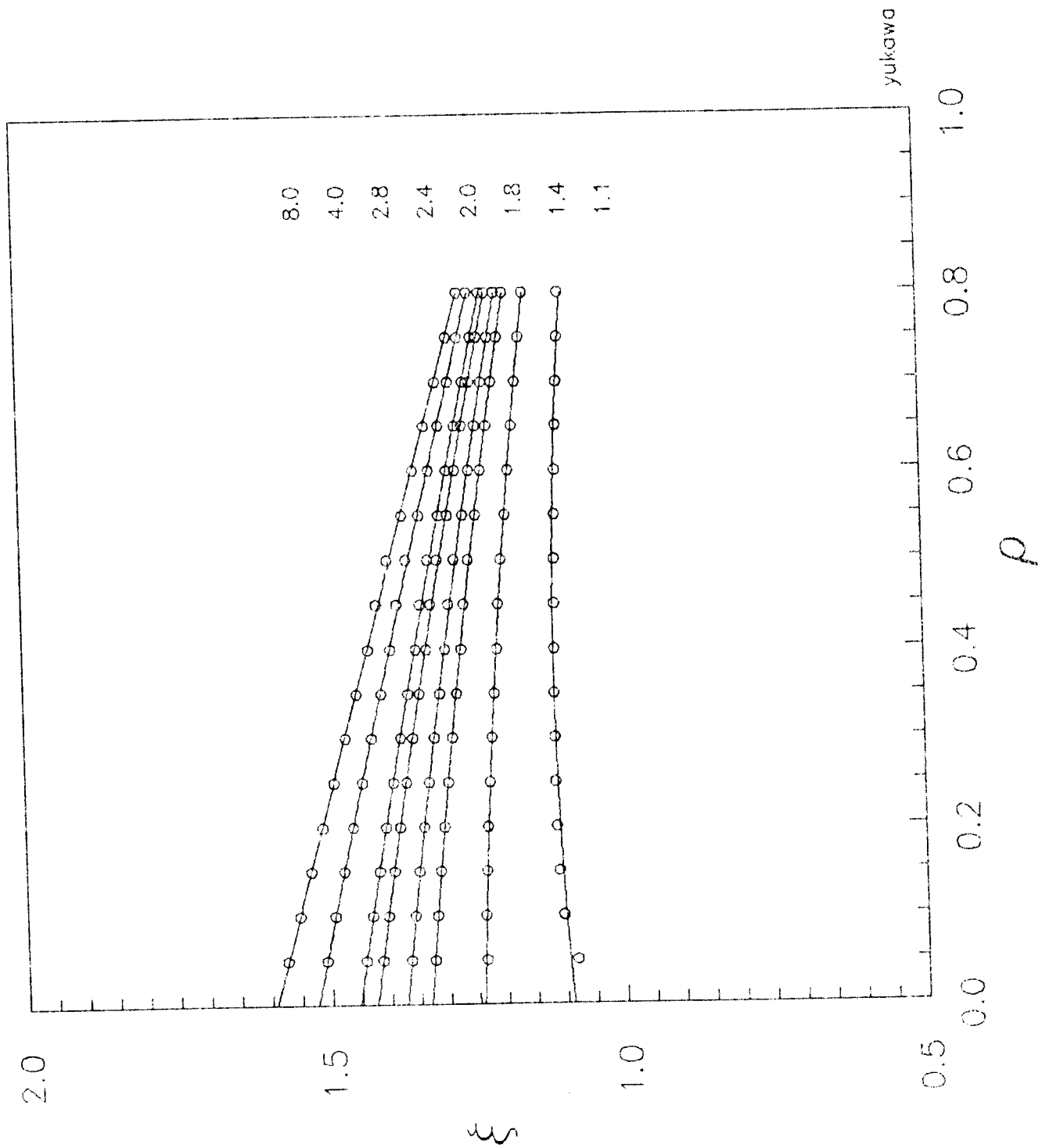


figura 4

Tabla Ia. Constantes para ξ_{SW} , campo promedio de la EOS3, obtenido de datos de dinámica molecular.

ξ_{0m}	ξ_{1m}	ξ_{2m}
0.773853	-5.58961	1.216473
-0.157937	2.04530	-2.034727
0.499370		1.238574
-0.115220		-0.425229

Tabla Ib. Constantes para ξ_{SW} , campo promedio del SW, obtenido de la ecuación (9).

ξ_{0m}	ξ_{1m}	ξ_{2m}
0.883644	1.79476	2.07960
-0.395961	-5.42840	-4.56838
0.670313	6.06780	3.37678
-0.156085	-2.95699	-0.857153
	0.52629	

Tabla IIa. Constantes para ξ_{TW} , campo promedio del pozo triangular, obtenido de la ecuación (9).

ξ_{0m}	ξ_{1m}	ξ_{2m}
0.538549	-0.865522	0.806311
0.382658	1.897730	-1.653430
0.0752613	-1.335030	1.167910
	0.294908	-0.304627

Tabla IIb. Constantes para ξ_Y , campo promedio del yukawa, obtenido de la ecuación (9).

ξ_{0m}	ξ_{1m}	ξ_{2m}
0.901123	0.317767	-0.26983
1.73482	-1.88810	1.30775
-1.73576	2.21076	-3.23204
0.730731	-1.10648	3.56849
		-1.37710

3. Familias de ecuaciones de estado para el sistema SW

El potencial SW es uno de los más simples que posee los rasgos esenciales de otros potenciales modelo más reales, al incluir las interacciones repulsiva y atractiva a la vez como fuerzas impulsivas. Se ha usado como modelo de potencial para estudiar cualitativamente propiedades de los líquidos reales tales como sus propiedades termodinámicas [8,27-30], sus propiedades de transporte [31,32], o su comportamiento en campos externos [33,34]. El SW también es el ingrediente fundamental de teorías de perturbaciones como la SW-WCA con atracción incorporada al sistema de referencia [35,36] y la teoría de la función de partición de van der Waals generalizada [37-42]

Las propiedades termodinámicas del SW han sido estudiadas por los métodos de simulación de montecarlo y dinámica molecular para diferentes valores del alcance λ [13,14,43-49]. Así mismo recientemente ha sido de interés el estudio de sus propiedades críticas y el comportamiento de las curvas de coexistencia líquido-vapor como función del alcance λ , mediante el método MC Gibbs ensamble [50].

Otra fuente de información de las propiedades del SW proviene de las teorías de ecuaciones integrales aplicadas a este sistema [13-14, 51-55]. Si bien no existe ninguna solución analítica tipo esferas-duras/Percus-Yevick, la solución reference hypernetted chain equation [54,55] ha probado ser de gran exactitud tanto para las propiedades estructurales como las termodinámicas. De hecho, la versión moderna de la RHNC [56-58] predice resultados excelentes dentro del margen de error de los resultados de simulación para alcances dentro del intervalo $1 < \lambda \leq 2$, como se verá más adelante [55].

Las EOS existentes para el SW se pueden clasificar en dos tipos, según el método seguido para generar las propiedades termodinámicas: 1) EOS de números de coordinación (CN) y 2) EOS de teorías de perturbaciones, desarrollo en altas temperaturas (HTE).

I. EOS CN

Se fundamentan en el concepto de *número de coordinación*, que es el número promedio de partículas dentro del alcance del potencial de una molécula central. Si bien para fluidos con potencial continuo este concepto resulta impreciso de cuantificar, pues requiere de una distancia de "corte" para el alcance del potencial -que formalmente se anula a distancia infinita-, en cambio en el caso del SW no hay ambigüedad alguna y resulta ser el número de partículas N_c contenidas dentro del pozo (esto es, para distancias entre σ y $\lambda\sigma$):

$$N_c = \rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_{sw}(r) r^2 dr$$

No es difícil ver que en realidad, N_c es la energía interna por partícula del SW, por lo que estas teorías deberían de entenderse más bien como diferentes representaciones para la energía interna, una propiedad termodinámica bien definida independientemente del potencial que caracteriza al sistema.

II. EOS HTE

Estas ecuaciones de estado son de la forma (2a), y ya hemos hablado de las EOS para el término de campo promedio. Para el primer término de fluctuaciones, a_2 , existen las representaciones analíticas de compresibilidad macroscópica y microscópica debidas a Barker & Henderson [1,2], pero que no tienen el comportamiento adecuado a altas densidades. De manera similar al tratamiento hecho por Del Río & Lira [7] para el campo promedio, Benavides & Del Río [59] obtuvieron una expresión analítica, pero adecuada para sistemas con alcances $\lambda > 2$. Para los términos de fluctuaciones de mayor orden la teoría es muy escasa [4], y solo recientemente se han obtenido por dinámica molecular discontinua valores hasta de orden sexto [26]. Todos los términos de fluctuaciones tienen un comportamiento similar al variar la densidad y el alcance; a altas densidades tienden a anularse para cualquier valor de λ , y aumentan conforme lo hace λ . Es debido a este comportamiento conjunto en densidad y alcance que las fluctuaciones sean importantes a bajas temperaturas y cerca del punto crítico. Para valores de la densidad de la fase líquida el campo promedio resulta ser prácticamente el más relevante, como se verá más adelante.

La tabla III muestra la capacidad predictiva de 14 diferentes ecuaciones de estado del SW para el factor de compresibilidad $Z = \beta P / \rho$. La comparación se hizo con 391 datos de simulación por MC y DM seleccionados de todos los disponibles en la literatura, para alcances $1 \leq \lambda \leq 2$ [13,14,43-49]; se seleccionaron aquellos que estuvieran en una fase de acuerdo a la información del equilibrio líquido-vapor del MC Gibbs ensamble [60]. Las ecuaciones de estado referidas provenientes de teorías sobre el número de coordinación son 6: dos ecuaciones (LLS1 y LLS2) de Lee, Lombardo & Sandler [38], la ecuación de Lee-Sandler (LS) [39], la ecuación de Lee & Chao (LCh) [60], y por último dos EOS debidas a Guo, Wang & Lu (GWL1 y GWL2) [45,46]. Las otras ocho pertenecen al tipo II y son: van der Waals (VDW), van der Waals aumentado (AVDW), Del Río & Lira (DRL) [7]-todas ellas de primer orden o campo promedio - Fleming & Brugman (FB) [8], Ponce & Renon (PR) [29], Aim & Nezbeda (AN) [28] y Benavides & Del Río (BDR) [59] -estas cuatro de segundo orden-. También se incluye en la tabla la EOS de Song & Mason (SM) [61], que es también del tipo de EOS de perturbaciones pero obtenida con supuestos adicionales.

Tabla III. Prueba de varias SW EOS con resultados de simulación. Se muestran desviaciones cuadráticas medias para el factor de compresibilidad Z. Las columnas corresponden a los conjuntos de estados completo (a) y restringido (b) de Monte Carlo (MC) y dinámica molecular (DM). En el segundo renglón se indica el número de estados usados.

EOS	MC(a)	MD(a)	MC(b)	MD(b)
Estados	118	273	63	186
VDW	14.849	18.820	18.729	21.786
AVDW	0.784	0.631	0.236	0.142
DRL	0.798	0.415	0.284	0.185
PR	0.910	0.487	0.345	0.263
AN	0.823	0.546	0.302	0.225
FB	1.151	0.151	0.173	0.065
BDR	0.820	0.533	0.227	0.149
SM	1.452	1.922	0.381	0.219
LCh	1.594	1.134	0.630	0.237
LS	1.090	0.412	0.583	0.292
GWL1	1.561	0.874	0.629	0.451
GWL2	1.699	1.103	0.570	0.203
LLS1	1.185	0.541	0.584	0.362
LLS2	1.649	0.640	0.670	0.175

Se observa que para efectos de una EOS del SW que se comporte adecuadamente en toda la región del espacio termodinámico y para cualquier valor del alcance, no hay **ninguna** EOS mejor que AVDW. Si se considera un conjunto restringido de estados, eliminando los que corresponden a densidades $\rho^* \geq 0.7$, temperaturas $T^* \leq 0.8$ o los alcances extremos $\lambda = 1.125$ y 2 , que son en donde la mayoría de las EOS anteriores no funcionan, se obtienen entonces los resultados de las columnas tres y cuatro de la tabla III. Aún así, solo la EOS de Fleming & Brugman resulta mejor que la ecuación de van der Waals aumentada. De toda la tabla se concluye además que las EOS HTE son mejores, como *familias* de ecuaciones de estado, que las EOS CN.

A continuación se presentan, en grado decreciente en complejidad, tres EOS para el SW obtenidas en esta investigación y que tienen mejor poder predictivo que la EOS AVDW. Pertenecen al tipo II, con diferentes aproximaciones para el cálculo de los términos de perturbaciones.

3.1 EOSI [12]

El término de campo promedio de la EOSI es la expresión (7), que se discutió con anterioridad.

Una vez que se tiene una expresión para el campo promedio, la aproximación de compresibilidad macroscópica (MCA) para el término de fluctuaciones (2º orden) permite dar también una expresión cerrada de a_2 ,

$$a_{2MCA} = -\frac{1}{2}a_1(\eta, \lambda)K_{HS}(\eta) \quad (13a)$$

Sin embargo, esta aproximación no es adecuada para alcances intermedios. La aproximación de compresibilidad local mejora ligeramente a MCA pero requiere la evaluación de la segunda derivada en densidad de α_{SR} , lo cual amplifica errores de la interpolación de este término.

La EOSI usa el término de fluctuaciones MCA corregido por una función racional $\Omega(\eta, \lambda)$, obtenida del ajuste a valores de MC:

$$a_2 = a_{2MCA}(\eta, \lambda)\Omega(\eta, \lambda) \quad (13b)$$

$$\Omega(\eta, \lambda) = \frac{1 + \Omega_1(\lambda)\eta + \Omega_2(\lambda)\eta^2 + \Omega_3(\lambda)\eta^3 + \Omega_4(\lambda)\eta^4}{(1 - \eta)^2} \quad (13c)$$

donde los coeficientes $\Omega_n(\lambda)$ son polinomios en λ (ver tabla IVa). La a_2 obtenida así está dentro del 1.4% de los resultados de MC en los alcances $1.375 \leq \lambda \leq 1.75$.

Para calcular los términos de fluctuaciones de orden superior a 2, se supone una generalización de la aproximación de compresibilidad macroscópica:

$$a_n(\eta, \beta, \lambda) = a_n^0(\eta, \beta, \lambda) K_{HS}^2$$

donde a_n^0 es el término virial de orden η^2 . La suma de todos estos términos da la energía libre residual,

$$a_R = \sum_{n=3}^{\infty} a_n = a_R^0(\eta, \beta, \lambda) K_{HS}^2 \quad (14a)$$

y donde

$$a_R^0 = -4\eta[(\lambda^3 - 1) - 1.5p(\lambda)\eta]\Theta(\beta) + q(\lambda)t^3\eta^2 \quad (14c)$$

$$p(\lambda) = \frac{21}{6} - 36\lambda^2 - 48\lambda^3 + 57\lambda^4 - \frac{49}{6}\lambda^6 \quad (14d)$$

$$q(\lambda) = 746.5 - 1701.665\lambda + 1300\lambda^2 - \frac{1000}{3}\lambda^3 \quad (14e)$$

$$t = e^\beta - 1 \quad (14f)$$

$$\Theta(\beta) = t - \beta - \frac{1}{2}\beta^2 \quad (14g)$$

Como el tercer coeficiente virial del sistema SW, $C(T)$, se conoce exactamente [62], es posible calcular las contribuciones de cada uno de los términos de la expansión HTE a $C(T)$. Para el caso del término a_3 , esta contribución es el polinomio $p(\lambda)$, ecuación (14d). Las contribuciones de los siguientes términos a_n , $n > 3$, son también polinomios de orden sexto en λ , que para temperaturas supercríticas se comportan de manera muy similar que $p(\lambda)$. A fin de poder describir adecuadamente el tercer coeficiente virial se requiere la corrección dada por $q(\lambda)$, ecuación (14e), que se obtuvo ajustando el coeficiente virial de la EOS1 completa a los valores de la expresión exacta de Kihara (apéndice 5B).

3.2 EOS2

La EOS de Fleming-Brugman es de segundo orden. La EOS2 mejora el término de fluctuaciones usando las mismas ideas para la construcción de a_2 en la EOS1. La energía del campo promedio de la EOS2 es la expresión (8). La a_2 de la EOS2 tiene la misma forma que (13), cuyos coeficientes $\Omega_n(\lambda)$ se reportan en la tabla IVb.

3.3 EOS3 [63]

El término de campo promedio de esta EOS es la expresión (10) con las constantes de la tabla Ia.

Los términos de fluctuaciones de EOS3 se trataron de manera similar que como en EOS1 con algunas mejoras. Las expresiones siguientes para a_2 y a_R tienen correcto el límite de bajas densidades (con las contribuciones que corresponden al segundo y tercer coeficientes viriales, como en el caso de a_1) y los límites de corto y largo alcance. En

particular, para α_2 , se cuidó que el término dominante de largo alcance sea $-2\eta\lambda^3 K_{HS}^2$, que es el correcto [59], y no $-2\eta\lambda^3 K_{HS}$, que es la predicción de MCA y de EOS1 y 2.

Se tiene que

$$\alpha_2 = -4\eta(\lambda^3 - 1) \left\{ \frac{1}{2} K_{HS}^2 - \frac{1}{4} \eta \Omega(\lambda) \frac{e^{\alpha_1 \eta + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_3 \eta^3}}{(1 - \eta)^3} \right\} \quad (15a)$$

donde $\Omega(\lambda)$ proviene del tercer coeficiente virial exacto [62],

$$\Omega(\lambda) = \frac{-5\lambda^5 - 5\lambda^4 + 85\lambda^3 - 75\lambda^2 - 111\lambda - 111}{2(\lambda^2 + \lambda + 1)} \quad (15b)$$

Los coeficientes α_n en (15a) son polinomios en λ cuyos coeficientes fueron ajustados a los valores de DM de α_2 [26]:

$$\begin{aligned} \alpha_{1m} &= 187.1418 - 335.6845\lambda + 185.8528\lambda^2 - 34.8731\lambda^3 \\ \alpha_{2m} &= 1833.196 - 5284.990\lambda + 5488.597\lambda^2 - 2453.347\lambda^3 + 402.468\lambda^4 \end{aligned} \quad (15c)$$

$$\alpha_{3m} = -6185.70 + 16431.21\lambda - 16084.08\lambda^2 + 6886.40\lambda^3 - 10091\lambda^4$$

Para la energía residual la expresión obtenida es

$$\alpha_R = -4\eta(\lambda^3 - 1) \left[(1 - 1.5s(\lambda)\eta) K_{HS}^2 \Theta(\beta) + \frac{1}{4} r(\lambda) \eta K_{HS}^3 (t^3 - \beta^3) \right] \quad (15d)$$

donde la contribución exacta de α_3 al tercer coeficiente virial es

$$s(\lambda) = \frac{-49\lambda^5 - 49\lambda^4 + 293\lambda^3 + 5\lambda^2 - 211\lambda - 211}{6(\lambda^2 + \lambda + 1)} \quad (15d)$$

mientras que las contribuciones de orden mayor se parametrizaron por $r(\lambda)$,

$$r(\lambda) = 4.94876 + 0.097245\lambda - 12.91260\lambda^2 + 7.86320\lambda^3 \quad (15e)$$

Las variables t y $\Theta(\beta)$ son las mismas de EOS1 (ecuaciones 14f y 14g). Las expresiones (15) se obtuvieron siguiendo un razonamiento análogo al usado con EOS1, tomando en cuenta el desarrollo virial expuesto en el apéndice 5B. Las expresiones para α_2 y α_R se pueden simplificar si el requerimiento de tener un tercer coeficiente virial exacto no es exigido.

Tabla IVa. Constantes para $\Omega(\eta, \lambda)$, factor de corrección del término de segundo orden de la energía libre del fluido de pozo cuadrado, EOS1, respecto al valor predicho por la aproximación de compresibilidad macroscópica [1,2]

Ω_{1m}	Ω_{2m}	Ω_{3m}	Ω_{4m}
-150.4141	651.0186	-86.89659	-775.5074
295.5278	-1182.422	-15 0961	1603.865
-188.7726	701.2853	127.1438	-1089.664
39.05170	-135.4891	-51.78439	243.7498

Tabla IVb. Constantes para $\Omega(\eta, \lambda)$, factor de corrección del término de segundo orden de la energía libre del fluido de pozo cuadrado, EOS2, respecto al valor predicho por la aproximación de compresibilidad macroscópica [1,2]

Ω_{1m}	Ω_{2m}	Ω_{3m}	Ω_{4m}
1849.68	-9026.93	16641.4	-10038.6
-4960.69	24747.7	-45684.5	27420.2
4982.78	-25282.2	46686.9	-27891.9
-2216.02	11393.5	-21036.0	12516.6
367.4680	-1909.50	3524.69	-2090.19

4. Resultados.

Las ecuaciones de estado anteriores fueron comparadas con el mismo conjunto de estados de simulación usado anteriormente. Las desviaciones cuadráticas medias totales, tomando tanto los datos de MC como los de DM (391 en total), son los siguientes:

AVDW	EOS1	EOS2	EOS3	EOS3 MF
0.681	0.487	0.601	0.166	0.191

Se observa que las EOS de esta investigación tienen un poder predictivo global mejor que el de AVDW. La presión de la EOS1 es adecuada para densidades $\rho^* \leq 0.7$, temperaturas $T^* > 0.8$ y alcances $1.375 \leq \lambda \leq 1.75$. La EOS2 tiene un margen mayor de validez en densidad ($\rho^* \leq 1.0$) pero tiene las mismas limitaciones en temperatura y alcance que la EOS1. La EOS3 y su versión de campo promedio, EOS3 MF, tienen intervalos de validez mayores: $\rho^* \leq 1.0$, $T^* \geq 0.5$ y $1.125 \leq \lambda \leq 2.0$, y son las más exactas. Para todas estas EOS se tiene que las energías libres y las internas se comparan bastante bien con los datos de simulación.

Mientras que la EOS2 es una teoría de segundo orden, las EOS1 y EOS3 modelan la serie completa (2a). Se construyeron así con la finalidad de incluir de la mejor manera posible el comportamiento virial hasta el tercer coeficiente. El segundo coeficiente virial es exacto en ambas ecuaciones, pero el tercero es aproximado. Como se vió en el capítulo anterior, los mapeos cinéticos son sensibles a la exactitud de la representación de la información a bajas densidades.

Otras propiedades que son sensibles a la información virial son las referentes al equilibrio de fases líquido-vapor. Las figuras 5 y 6 muestran el equilibrio líquido-vapor del SW para $\lambda = 1.5$ usando la EOS1 y la EOS3, respectivamente. Aparte de los resultados de simulación del Monte Carlo Gibbs ensamble [50] -círculos-, se tiene para este sistema los datos de dinámica molecular de Chapela *et al* [48] -asteriscos-, que muestrean densidades ortobáricas para temperaturas menores que las usadas en el MC Gibbs. Otros datos de referencia incluidos en estas figuras son los puntos críticos de la simulación DM de Adler *et al* [43] y de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Henderson *et al.*[14], y la curva de coexistencia de la EOS AVDW. Las densidades ortobáricas de la EOS1 concuerdan razonablemente bien con los datos de simulación, si bien en la región del

líquido es notoria la limitación de esta ecuación de estado para predecir bien las propiedades del SW a densidades altas. La EOS3, figura 6, mejora notablemente la descripción inclusive a temperaturas del orden de 0.5, que ya es una temperatura muy cercana al punto triple del SW de $\lambda = 1.5$ ($T_p^* \approx 0.41$ [64]). También esta figura muestra que si se usa el desarrollo perturbativo (2a) sólo hasta orden uno -esto es, en la aproximación de campo promedio-, la ecuación de estado resultante (EOS3 MF) predice casi la misma curva de coexistencia que la EOS3 completa, salvo en la zona que comprende al punto crítico, donde cualquier ecuación de estado analítica necesariamente falla por predecir exponentes críticos clásicos.

Como estudios previos lo han probado ya [14, 49, 50], el desarrollo de perturbaciones (2a) predice resultados más satisfactorios conforme el alcance del SW aumenta, y la región del punto crítico donde esta teoría predice valores incorrectos se va reduciendo. Las figuras 7 y 8 muestran las curvas de coexistencia de la EOS3 y la EOS3 MF para los sistemas $\lambda = 1.25$ y $\lambda = 1.75$, respectivamente. La EOS3, como era de esperar, predice valores más cercanos a los datos del MC Gibbs que si sólo se usa el campo promedio. Pero la forma de las curvas de coexistencia de ambas ecuaciones se parece más a los datos simulados en el caso del alcance mayor. Benavides *et al* [49] probaron que para $\lambda = 3$ la coincidencia es prácticamente exacta con la EOS AVDW.

La variación del punto crítico con λ en el espacio (ρ^*, T^*, λ) traza una línea crítica en la parte superior de la superficie líquido-vapor que separa las regiones de una y dos fases. Si se proyecta esta línea en el plano (T^*, λ) se obtienen las curvas de la figura 9 para $1 \leq \lambda \leq 3$, según sea la EOS utilizada. En general, $T_c^*(\lambda)$ no es muy sensible a las aproximaciones y tiene la dependencia proporcional en λ^3 de la EOS AVDW, aunque esta ecuación predice una temperatura crítica no nula cuando $\lambda = 1$, resultado incorrecto porque el fluido de esferas duras no posee transición líquido-vapor. En la región $\lambda \leq 2$ la EOS3 MF tiene cualitativamente el mismo comportamiento de los datos MC Gibbs, con el límite correcto $T_c^* \rightarrow 0$ cuando $\lambda \rightarrow 1$, pues, por construcción, EOS3 MF y EOS3 se reducen a la ecuación de Carnahan-Starling [3] si $\lambda = 1$. Ni la EOS1 ni la EOS2 cumplen con este requisito, razón por la cual tienen también temperaturas críticas no nulas en este valor del alcance. Para la región $2 \leq \lambda \leq 3$, la EOS de largo alcance de Benavides & Del Río [59] prácticamente hace una continuación suave de la línea EOS MF. En $\lambda = 3$ esta ecuación, la EOS AVDW y los resultados de simulación están dentro de la misma precisión del 1 % entre ellos, y para $\lambda = 3$ la AVDW puede considerarse como virtualmente exacta [49].

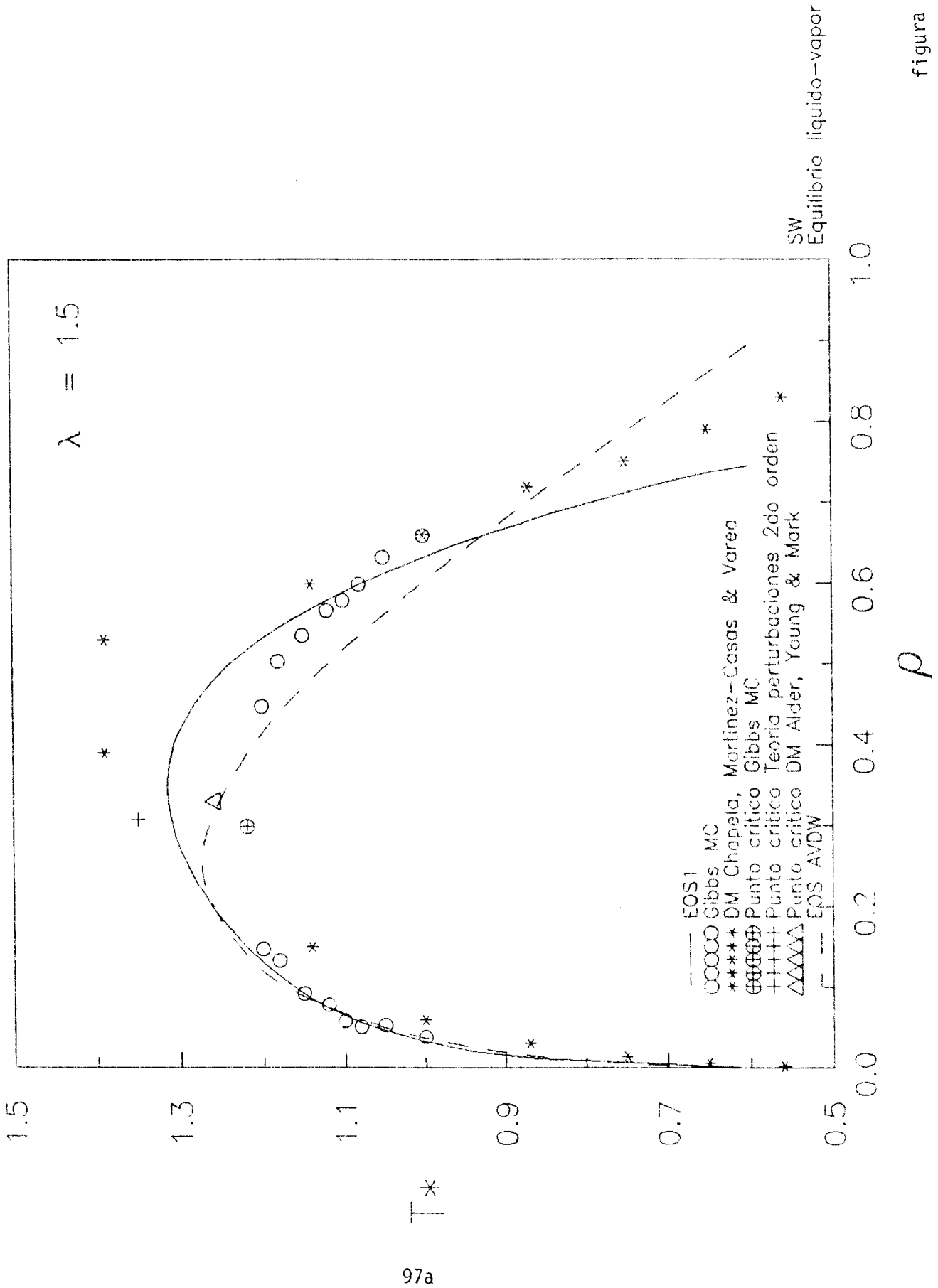
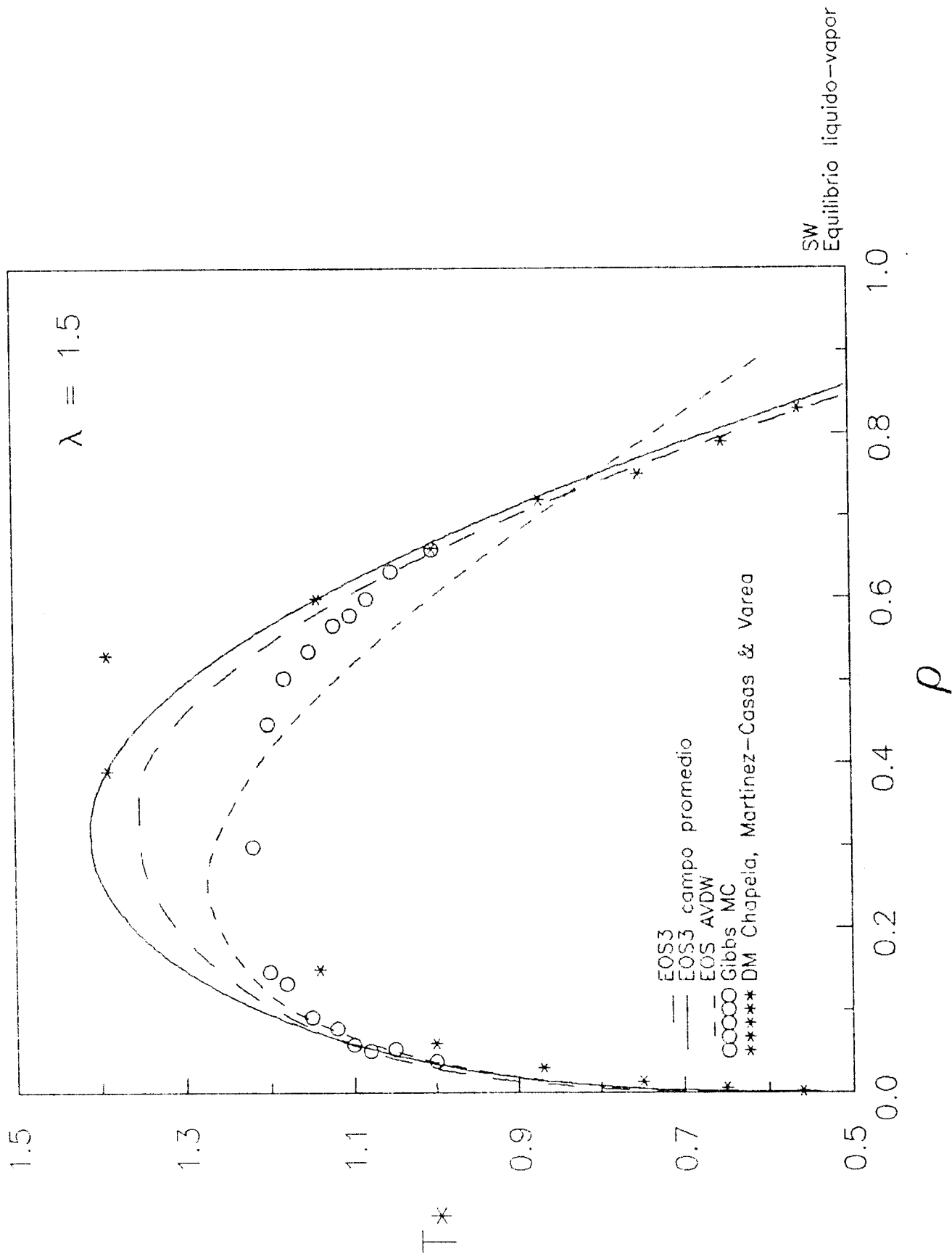


figura 5



97b

figura 6

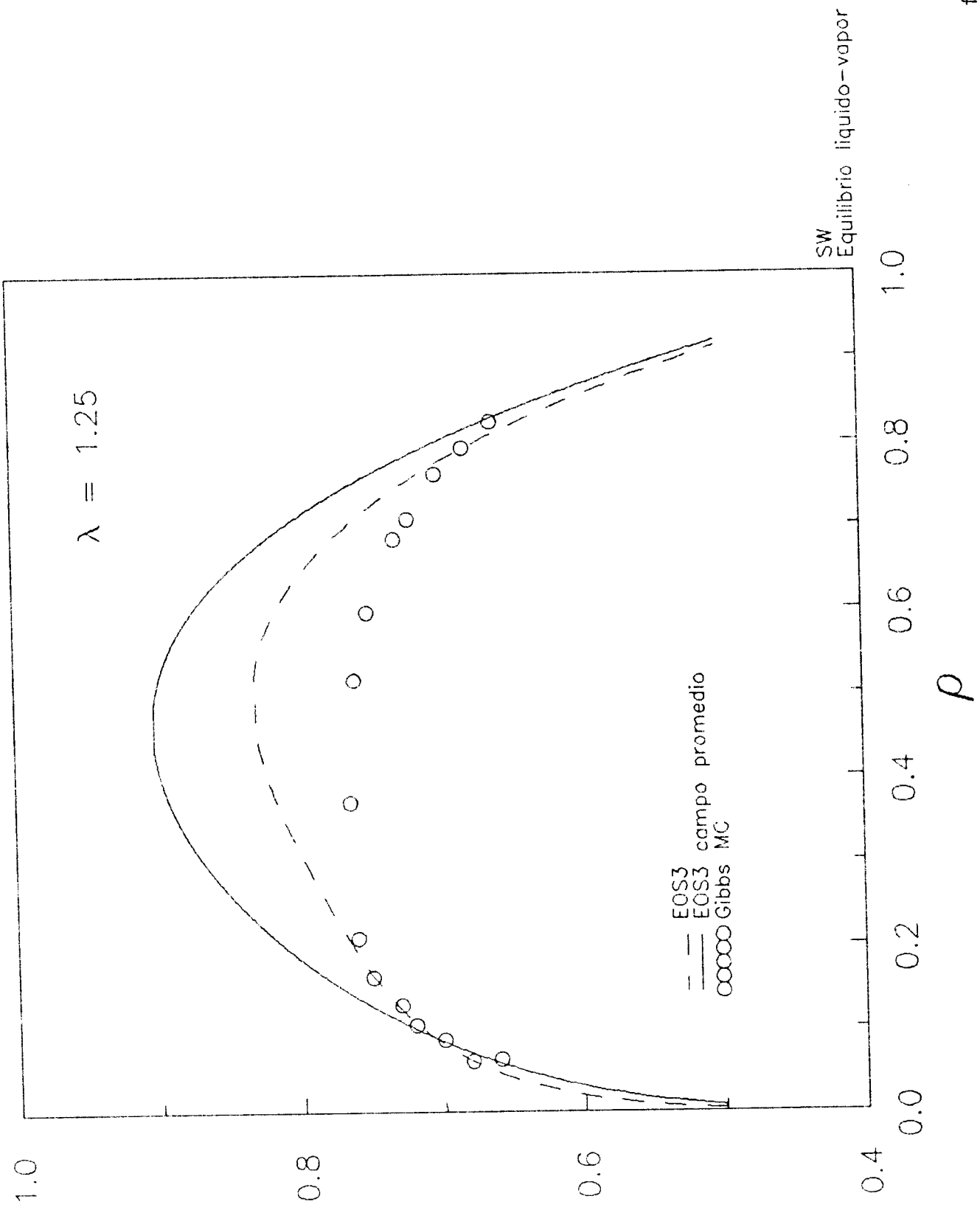


figura i

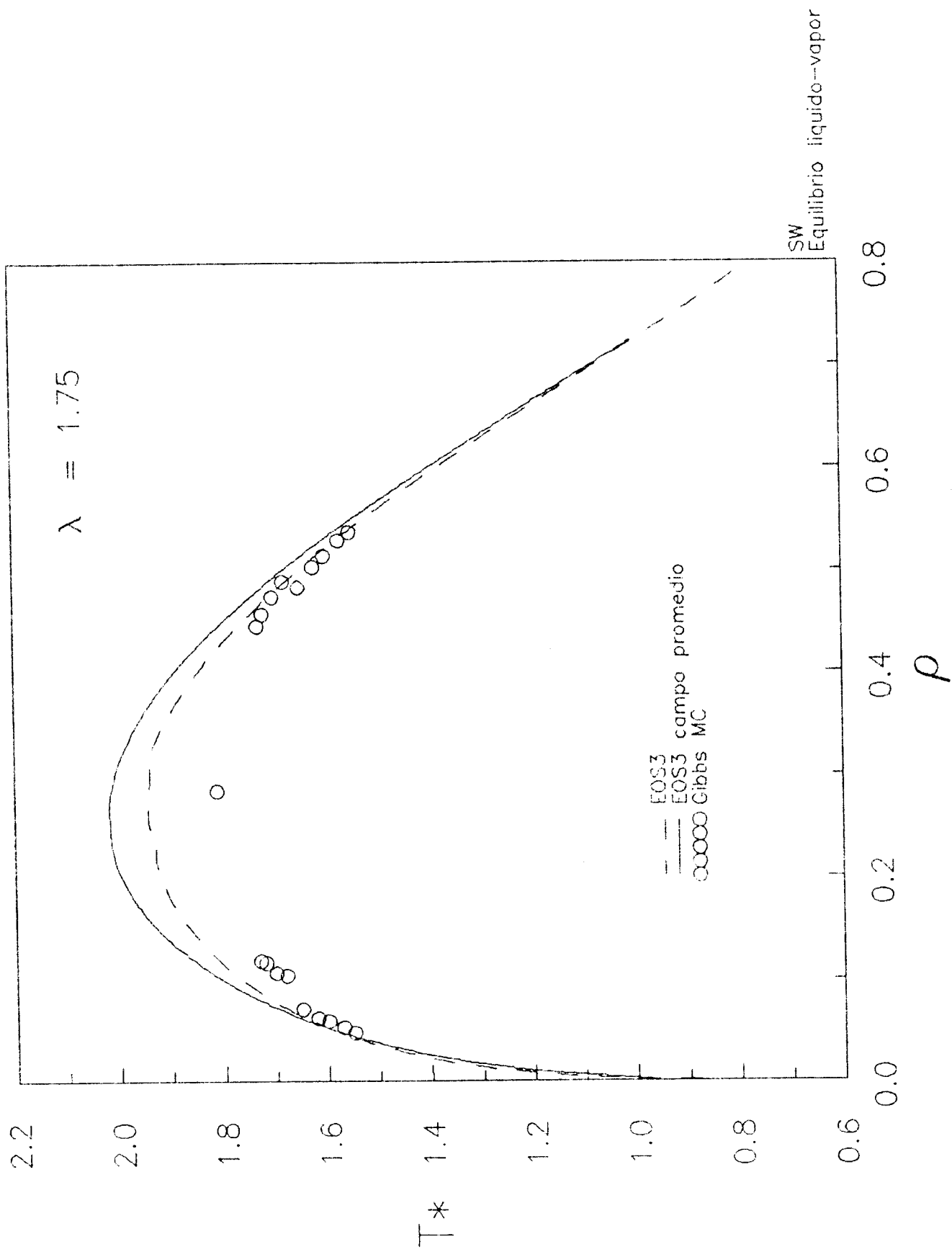


figura 8

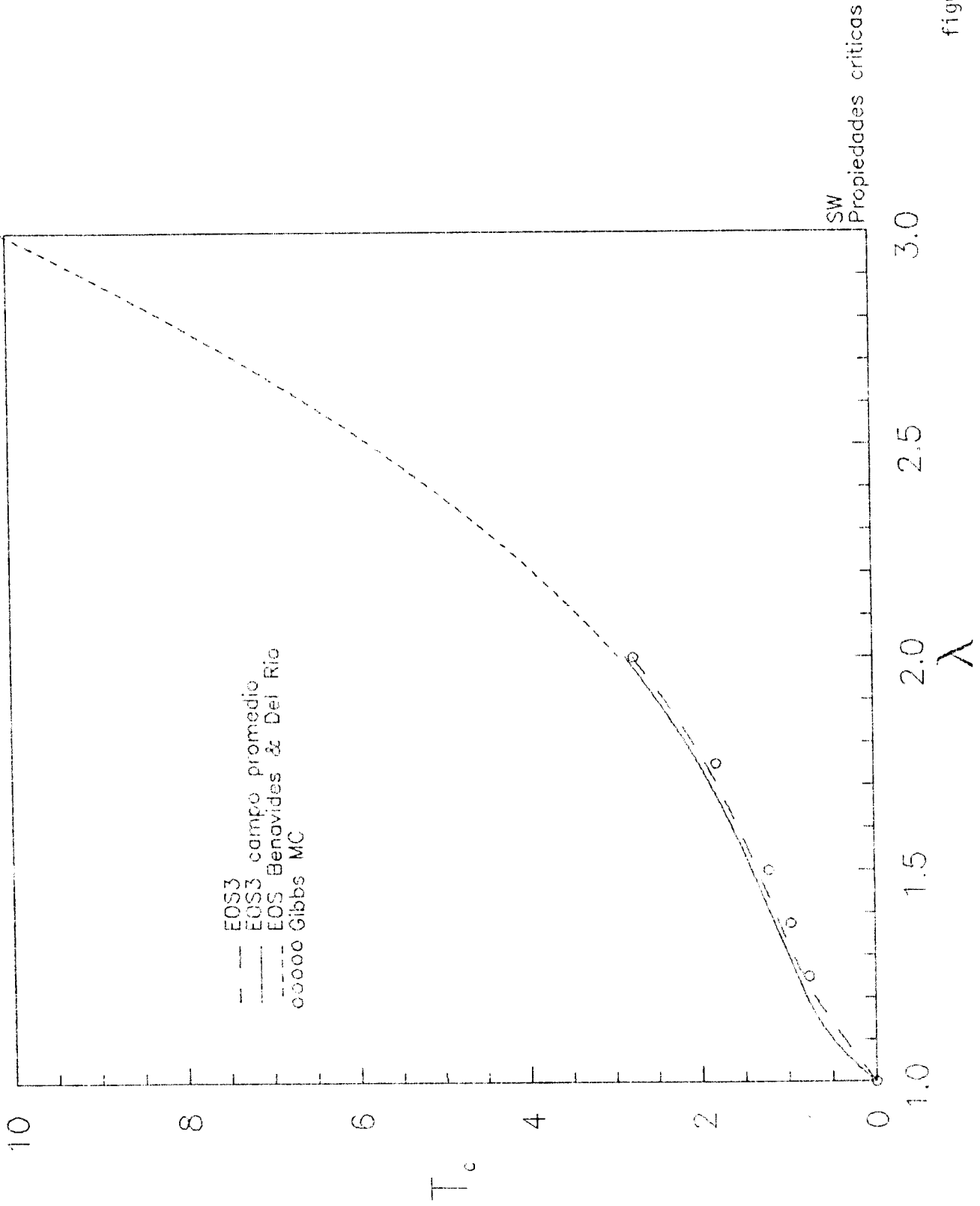


figura 9

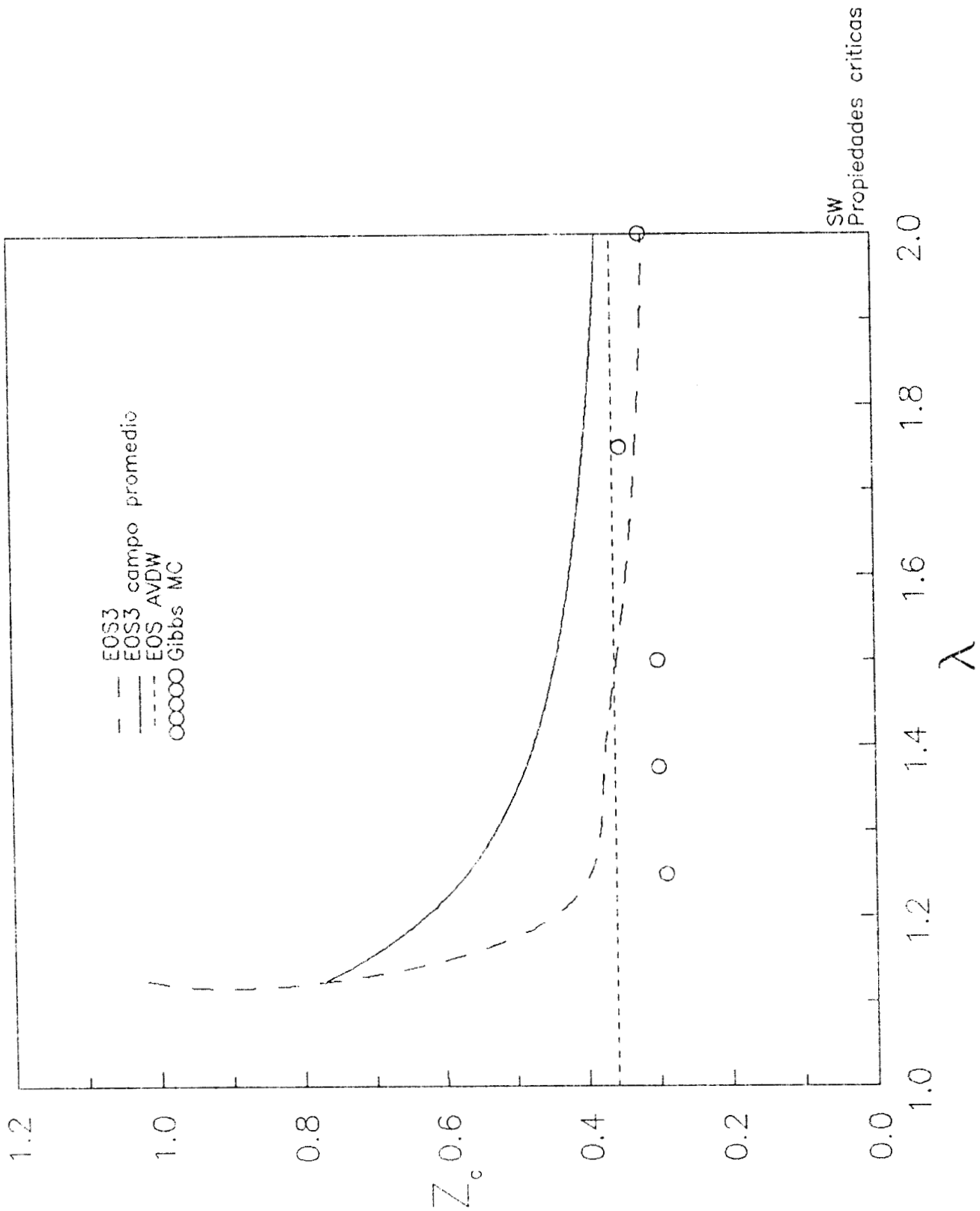


figura 10

La figura 10 muestra el comportamiento del factor de compresibilidad crítico $Z_c(\lambda)$, que es una propiedad mucho más sensible a las aproximaciones realizadas. Sin embargo, resalta el hecho ya mencionado de que con el aumento del alcance la predicción de las diferentes EOS tiende a asemejarse a los valores de simulación.

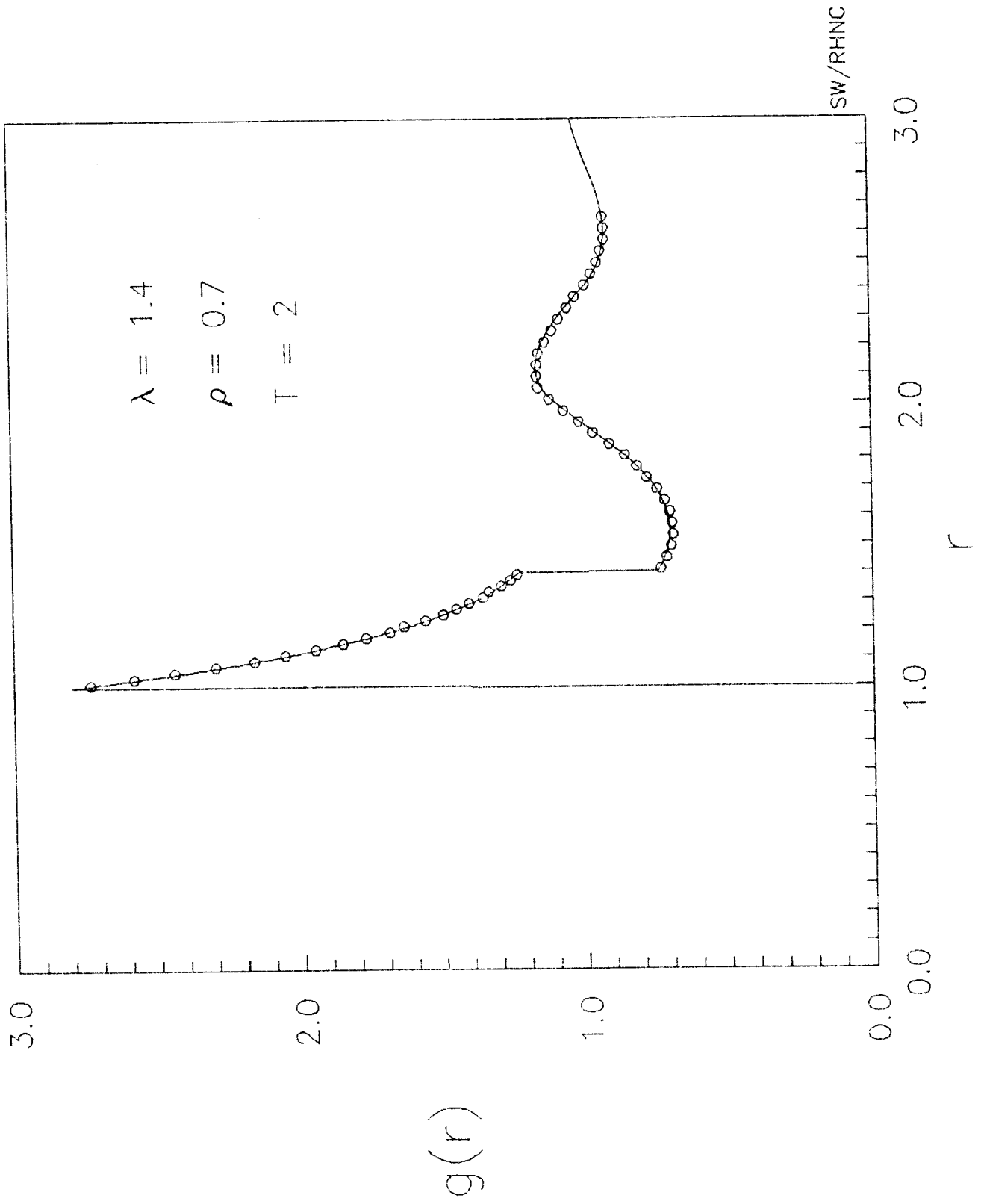
5. Solución RHNC de los fluidos SW

Smith & Henderson [54] probaron en 1978 que la mejor teoría de ecuaciones integrales para predecir propiedades estructurales y termodinámicas para el SW es la que ellos llamaron CHNC. En realidad, como estos autores hacen notar en su artículo, la CHNC no es otra teoría que la versión primera de la RHNC de Lado [66]. Como se explicó con detalle en el capítulo 2, a partir de la hipótesis sobre la universalidad de la función puente [66] resurgió el interés en esta teoría [56, 67]. La condición termodinámica local para encontrar el diámetro del puente de esferas duras (Lado, 1982, [56]) y la parametrización de la función puente (Malijevský & Labík, 1987-1989 [57], [58]), junto con un algoritmo muy eficiente y rápido para la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernike (Labík, S., Malijevský, A., & Vonka, P., 1985 [68]), permitieron la implementación de la RHNC para el cálculo de propiedades estructurales y termodinámicas de potenciales esféricos.

Usando estos procedimientos se estudió la solución RHNC, en su nueva versión, del fluido SW [55, 69]. Mientras que para potenciales continuos bastan 1024 puntos de malla para obtener soluciones precisas de la ecuación Ornstein-Zernike con el procedimiento de Labík *et al* [68], en el caso del SW se encontró necesario usar 4096, con un tamaño de malla de $\Delta r = 0.0015625\sigma$, a fin de obtener resultados de precisión similar.

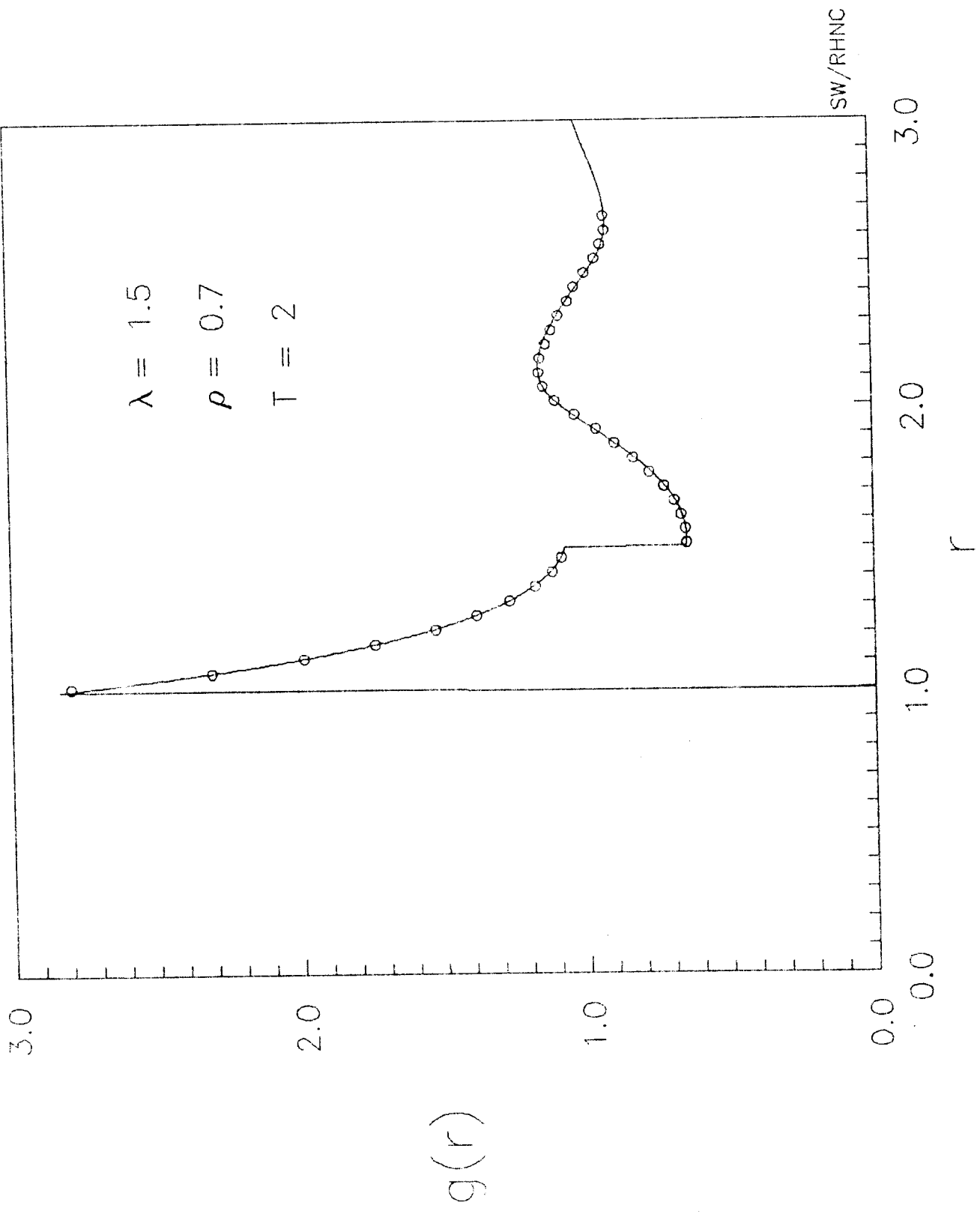
Se estudiaron así propiedades estructurales y termodinámicas para sistemas SW en las regiones $1 \leq \lambda \leq 2$, $\rho^* \leq 1.0$ y $0.6 \leq T^* \leq 100$, encontrándose en todos los casos excelente concordancia con los datos de simulación disponibles. Como ejemplo de ello, en las figuras 11, 12 y 13 se muestra la función de distribución radial para tres sistemas ($\lambda = 1.4, 1.5, 1.6$, respectivamente) en el estado termodinámico $\rho^* = 0.7$, $T^* = 2.0$. Los círculos corresponden a datos de simulación MC [70].

La base de datos SW-RHNC generada así puede ser usada, con procedimientos adecuados de interpolación, para generar las propiedades deseadas en cualquier estado termodinámico y para los alcances señalados. Por ejemplo, una aplicación de esta base fue el mapeo cinético del sistema LJ a fin de conocer la forma que deben de tener los parámetros SW. Otra aplicación posible es el estudio del comportamiento de la región crítica del SW, a fin de conocer mejor la evolución de la forma de la curva de coexistencia con la variación en λ .



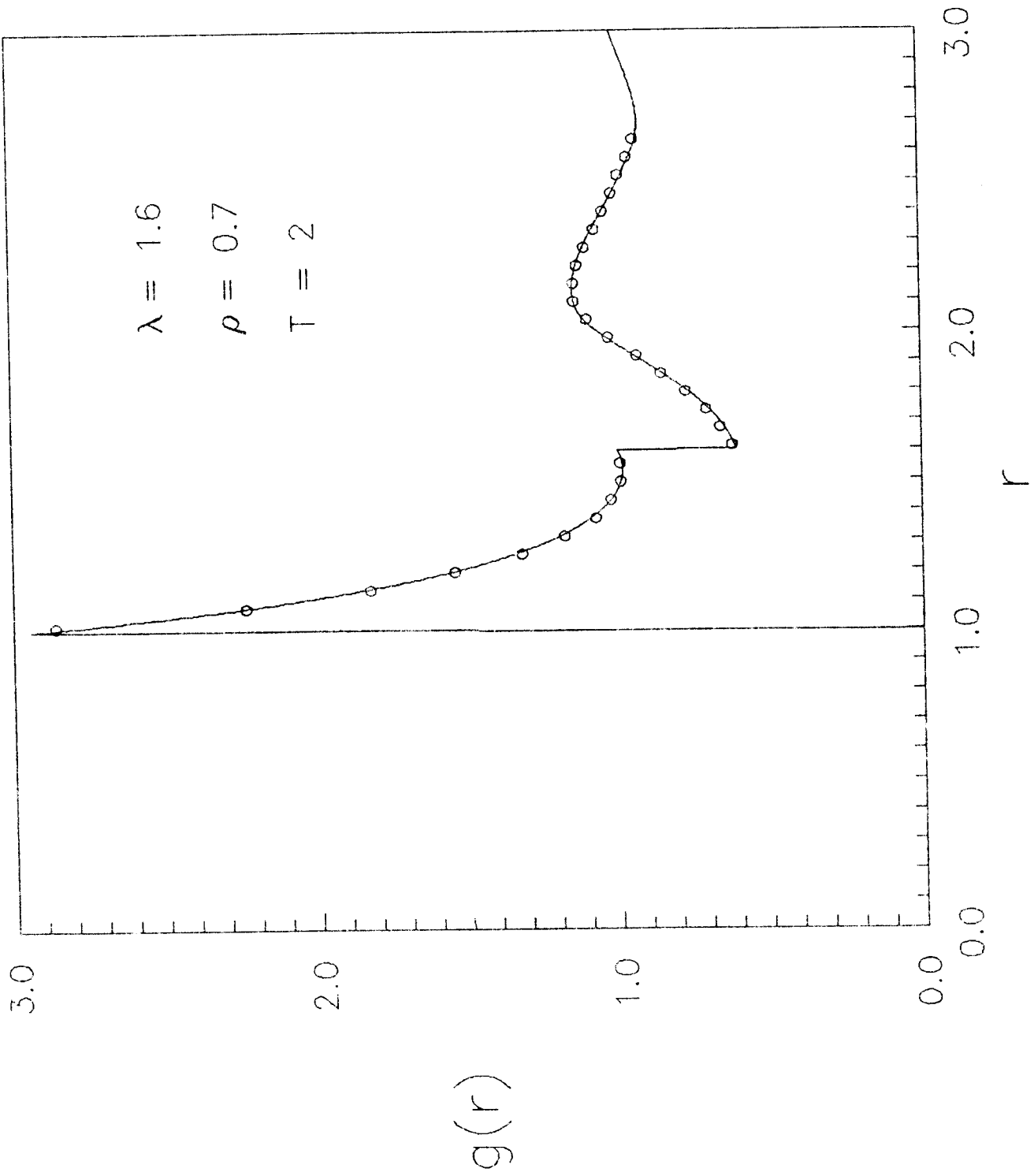
98a

figura 11



98b

figura 12



6. Conclusiones

En este capítulo se ha mostrado que es posible construir ecuaciones de estado para familias de sistemas de nódulo duro. Esto reviste capital importancia para la teoría expuesta en los capítulos previos, pues estas EOS constituyen los modelos de ecuaciones de estado universales para fluidos simples y moleculares. La exposición ha seguido, en cierta manera, un desarrollo histórico, para mostrar que es también posible hacer eficiente "la ingeniería de EOS", de tal modo que se pueda ver que de la EOS1 a la EOS3, en el caso del SW, existe una gran economía de fórmulas y constantes, sin sacrificar la precisión; por el contrario, se ha mejorado.

Sin ser una demostración excepcional o sorprendente, también se ha visto que la teoría RHNC, en su versión moderna, es un método altamente rentable para generar propiedades estructurales y termodinámicas de sistemas con potencial discontinuo, y que la precisión obtenida es del mismo orden de las simulaciones, como sucedía en el caso de potenciales continuos. Y esto constituye una ventaja: es una vía alternativa a la simulaciones computacionales para generar información.

Apéndice 5 A

La expansión de corto alcance de $b(\eta, \lambda) = \alpha_{SR}/12\eta$ es

$$b(\eta, \lambda) = \sum b_m(\eta)(\lambda - 1)^m, \quad (A1)$$

donde $b_m(\eta) = \partial^m b(\eta, \lambda) / \partial \lambda^m$, evaluado en $\lambda = 1$. Definiendo $b_1^* = b_1/b_0$, las funciones de la parametrización (7c) resultan ser:

$$v = \mu - n\beta \quad (A2)$$

$$\omega^2 = [n\beta^2 - 2b_2^* + 2\gamma b_1^* - 2\mu(b_1^* - \gamma) - \mu^2] \quad (A3)$$

$$\tan \phi = \frac{b_1^* + \mu}{\omega} \quad (A4)$$

$$\zeta = \frac{b_0}{\cos \phi} \quad (A5)$$

y donde μ es la solución de la ecuación cuadrática $A\mu^2 + B\mu + C = 0$:

$$A = 2\gamma$$

$$B = -6\gamma^2 + 4\gamma b_1^* + b_1^{*2} - 2b_2^* + n\beta^2 \quad (\text{A6})$$

$$C = -6\gamma^2 b_1^* + (6b_2^* - 3n\beta^2 - b_1^{*2})\gamma + (b_1^* - \beta)n\beta^2 + b_1^* b_2^* - 3b_3^*$$

De la referencia [7] se tiene que

$$b_0 = \frac{1}{3} + \frac{K_{HS} - 1}{24\eta} \quad (\text{A7})$$

$$b_1 = 1 - y_{HS}^0 \quad (\text{A8})$$

$$b_2 = b_1 - \frac{1}{2} \frac{\partial y_{HS}^0}{\partial x} \quad (\text{A9})$$

$$b_3 = \frac{b_1}{3} - \frac{2}{3} \frac{\partial y_{HS}^0}{\partial x} - \frac{1}{6} \frac{\partial^2 y_{HS}^0}{\partial x^2} \quad (\text{A10})$$

donde $x = r/\sigma$, y_{HS}^0 es el valor de contacto de la función de cavidad HS -obtenida de la ecuación de estado de Carnahan-Starling [3], y sus derivadas primera y segunda son funciones conocidas de la densidad [6].

Apéndice 5 B

El desarrollo virial de la presión del sistema SW es

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + B(T^*, \lambda)\eta + C(T^*, \lambda)\eta^2 + \dots \quad (\text{B1})$$

donde el segundo coeficiente virial B vale

$$B(T^*, \lambda) = 4 \left[1 - (\lambda^3 - 1)t \right] \quad (\text{B2})$$

y el tercer coeficiente virial C vale

$$C(T^*, \lambda) = 10 + I_1(\lambda)t + I_2(\lambda)t^2 + I_3(\lambda)t^3 \quad (\text{B3})$$

donde $t = e^{VT^*} - 1$, y I_1 , I_2 e I_3 son polinomios de sexto orden en λ con coeficientes diferentes para $\lambda > 2$ y para $\lambda < 2$, de acuerdo a la fórmula de Kihara [62].

El desarrollo de t en potencias de $1/T^*$ en (B2) y (B3) permite conocer la contribución virial de cada uno de los términos a_n del desarrollo (2a). Los términos a_1 y a_2 de EOS2 no tienen el límite virial correcto para B y C , mientras que los de EOS1 dan bien B pero no C . La EOS3 tiene las contribuciones correctas en ambos casos.

El desarrollo virial exacto de a_3 es, cuando $\eta \rightarrow 0$,

$$a_3^0(\eta, \lambda) = -\frac{2}{3}(\lambda^3 - 1)\eta + p(\lambda)\eta^2 + \dots \quad (\text{B4})$$

donde $p(\lambda)$ es el polinomio de la ecuación (14d) si $\lambda < 2$, de acuerdo a la fórmula de Kihara para C [62].

Los siguientes términos $a_n^0, n > 3$, tienen desarrollos similares a (B4) y (14d). La contribución proporcional a η en a_n^0 es $-4(\lambda^3 - 1)/n!$, pero no es posible representar de manera similar con un término condensado la contribución proporcional a η^2 , porque para cada valor de n se obtiene, de la fórmula de Kihara [62], un diferente polinomio de sexto grado en λ . Sin embargo, se realizó un análisis cuidadoso de estos polinomios para $n = 4$ y 5 y se encontró que tienen un comportamiento muy similar a $p(\lambda)$ a temperaturas supercríticas, por lo que se asumió como válido para cualquier orden. El término genérico a_n^0 tiene entonces la siguiente aproximación:

$$a_n^0(\eta, \lambda) = -\frac{\eta[4(\lambda^3 - 1) + 6p(\lambda)\eta]}{n!}, \quad (n \geq 3) \quad (\text{B5})$$

expresión que tiene la contribución exacta al segundo coeficiente virial (B2). Por (B5), la energía libre residual (2b) a bajas densidades puede ser escrita en forma cerrada como

$$a_R^0(\eta, \lambda, T^*) = -4\eta[(\lambda^3 - 1) - 1.5p(\lambda)\eta]\Theta(\beta) \quad (\text{B6})$$

donde $\Theta(\beta)$ está dado por (14g)

Como la aproximación (B5) falla a temperaturas subcríticas, (B6) es corregida en la EOS1 y en la EOS3 con términos proporcionales a t^3 y $t^3 - \beta^3$, respectivamente, a fin de introducir el comportamiento correcto a bajas temperaturas. Los polinomios $q(\lambda)$, ecuación (14e), y $r(\lambda)$, ecuación (15e), se obtuvieron entonces ajustando las expresiones resultantes a los valores exactos del tercer coeficiente virial.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

1. Conclusiones generales

La investigación doctoral tuvo como objetivos centrales: 1) la fundamentación del método de sistemas equivalentes para generar ecuaciones teóricas de estado, es decir, EOS deducidas de los principios de la mecánica estadística, y 2) la aplicación y prueba del método en la obtención de TEOS para modelos específicos de fluidos simples y moleculares.

Respecto del primer objetivo podemos concluir lo siguiente:

1) el uso de sistemas equivalentes en la teoría de líquidos se ha restringido prácticamente al caso de fluidos con potenciales repulsivos y sistemas equivalentes de esferas duras, pero se ha probado aquí que es posible generalizar su aplicación a sistemas con interacción atractiva, mediante el uso de sistemas equivalentes no conformes, de nódulo duro y con potencial atractivo monotónicamente decreciente con la distancia intermolecular. Se encontraron dos nuevas maneras diferentes de definir equivalencia entre sistemas: los canónicos y los cinéticos.

2) El uso de sistemas canónicos está actualmente limitado por la falta de representaciones para sus funciones de cavidad. El único caso disponible es el del SW, que presenta dificultades en su aplicación, porque las ecuaciones del mapeo canónico no siempre tienen solución.

3) Los sistemas equivalentes cinéticos son de aplicabilidad mucho más general que los canónicos, y se encontró que las ecuaciones del mapeo cinético tienen solución para una variedad de sistemas simples y moleculares.

4) Los sistemas equivalentes cinéticos son además mapeables entre sí, como se probó para el yukawa y el SW.

Y respecto del segundo objetivo concluimos que:

1) la TEOS consiste en: a) la ecuación de estado del sistema equivalente de nódulo duro, y b) fórmulas para los parámetros de este sistema, que determinan cómo las propiedades cinéticas del sistema real se generan con las del equivalente, según los valores de la densidad y la temperatura.

2) La exactitud de la TEOS está determinada por: a) la exactitud con la que son calculados los parámetros promedio de colisión, usados en el mapeo cinético, y b) por la exactitud de las fórmulas para los parámetros del sistema equivalente.

3) Por el comportamiento regular y suave en densidad y temperatura que tienen los parámetros de colisión del sistema equivalente, soluciones de las ecuaciones del mapeo cinético, resulta entonces que: a) sólo es necesario conocerlos en un número reducido de

estados termodinámicos, lo cual da economía al método en cuanto a la información que se requiere del sistema mapeado, y b) se logra que las fórmulas del mapeo sean compactas y sencillas, de tal modo que el número de constantes involucradas es también reducido. Estas dos características optimizan la construcción de la TEOS.

4) La TEOS generada con el método del mapeo cinético ofrece las siguientes ventajas respecto a otros métodos propuestos recientemente (teoría del "número de coordinación" (NCTEOS) y teoría de Song & Mason (SMEOS)): a) es más exacta, como se probó aquí para el fluido LJ (TEOS > SMEOS, inclusive si se usa una aproximación perturbativa en el cálculo de los parámetros de colisión); b) son de mayor rigor en su fundamentación teórica, pues no hay ambigüedad en la definición de las cantidades usadas (lo que no resulta cierto para el "número de coordinación", un concepto poco preciso, y un tanto artificial, en sistemas con potencial continuo), y éstas tienen un claro sentido físico, deducido de la teoría cinética y de la mecánica estadística; y c) permite la obtención de ecuaciones de estado para familias de sistemas.

5) Se dispone de un método para obtener la EOS de los sistemas de nódulo duro al nivel de la aproximación del campo promedio. Esta aproximación es parcialmente adecuada para el SW, pero es mucho más exacta para sistemas cuyo potencial atractivo decrece más rápidamente con la distancia que el SW, como sucede con el pozo triangular y el yukawa.

Además de estas conclusiones referentes a los objetivos de la tesis, se encontró (capítulo III) que los parámetros de colisión son cantidades que, por un lado, están directamente relacionados con el cálculo de la presión de un fluido, y que por otro lado tienen regularidades directamente relacionadas con la forma del potencial intermolecular (suavidad o dureza, elongación, tamaño de nódulos cuando los hay, etc.) La existencia de propiedades estadísticas con este tipo de características resultan muy atractivas para establecer conexiones entre una cantidad macroscópica (la presión) y variables microscópicas (el potencial intermolecular), tal y como sucede con los coeficientes viriales de un fluido poco denso, pero que ahora son válidos también en líquidos. Desde el punto de vista de la termodinámica molecular, este hecho es de primerísima relevancia, pues constituye un método de sistematización de propiedades macroscópicas versus las microscópicas.

2. Perspectivas

Existen varios aspectos que quedaron por explorar en esta investigación, y que se sugieren aquí para futuro desarrollo.

1) Caracterizar las propiedades estructurales y termodinámicas de sistemas de nódulo duro con interacción atractiva, los cuales se pueden usar como sistemas equivalentes de fluidos simples y moleculares.

Esta tesis ha presentado un estudio detallado de uno de estos sistemas, el fluido SW, con el cual se obtuvieron TEOS para otros fluidos usados frecuentemente en aplicaciones a sustancias reales. Sin embargo, se mostró que los parámetros del fluido de yukawa tienen un comportamiento más sencillo que los del SW cuando ambos se usan en el mapeo del mismo sistema. Esta sencillez repercutirá en la obtención de fórmulas de mapeo más simples, y por lo tanto, en TEOS óptimas con mayor facilidad en su aplicación.

Además, conocer mejor a otras familias de sistemas, como el pozo triangular, el yukawa o el sutherland, permitiría profundizar tanto en la teoría de sistemas equivalentes canónicos presentada en el capítulo II, como en las propiedades de las transformaciones entre los sistemas atractivos de nódulo duro, visto en el capítulo IV para la pareja SW-yukawa.

2) Extender a familias de sistemas con potencial continuo, como el potencial de Mie $n-m$ o el $\exp-6$, el análisis de familias de ecuaciones de estado, realizado hasta el momento sólo para los sistemas atractivos de nódulo duro (SW, pozo triangular y yukawa, capítulo V). El contar con TEOS de este tipo daría mayor flexibilidad a su aplicación para sustancias reales, así como también caracterizar mejor las transformaciones entre sistemas de diferente forma de potencial.

3) Estudiar con más detalle la dependencia funcional de los parámetros de colisión con las propiedades del potencial intermolecular. En esta investigación se mostró que cuando se usa al SW de sistema equivalente se encuentran regularidades en el comportamiento de sus parámetros con el cambio de la forma del potencial del sistema mapeado.

La necesidad de obtener información más precisa sobre los parámetros de colisión versus la forma del potencial está entonces muy relacionado con el punto 1, pues usando otros sistemas equivalentes diferentes al SW se podrían resaltar las características de esa dependencia. En concreto, dado que el pozo triangular es un sistema con una interacción atractiva más realista que el SW, pero de forma más sencilla que el yukawa o el sutherland, podría suponerse que fuera un mejor sistema para hacer estos estudios.

4) Los sistemas moleculares estudiados en esta tesis son no polares. Una extensión natural y obvia de la teoría de los sistemas equivalentes cinéticos es su aplicación a fluidos moleculares polares.

El desarrollo de TEOS para mezclas y para fluidos en campos externos son otras dos extensiones naturales de los métodos desarrollados aquí. En particular, en el tema de

adsorción de monocapas, Del Río & Gil-Villegas probaron ya en otro lugar que el SW es un sistema equivalente adecuado en la modelación de sustancias reales.

5) Otros temas de desarrollo dónde es menos clara la extensión de la teoría, pero que tiene sentido explorar, son: a) el uso de las variables cinéticas del capítulo III en la modelación de propiedades de transporte, y b) el estudio de fluidos en proceso de solidificación.

3. Epílogo

Si bien este trabajo es un esfuerzo bastante incompleto de termodinámica molecular, en la consecución de ecuaciones de estado entendibles al nivel más elemental -con la construcción de Bernoulli como paradigma básico -, se espera haber cumplido con el requisito elemental y responsabilidad primera, no incluido en los reglamentos ni lineamientos del programa doctoral, que debería esperarse de un candidato a doctor en ciencias, y particularmente en física, antiguamente filosofía natural:

contribuir a la concepción unificada del universo.

REFERENCIAS

Capítulo 1

- [1] Del Río, F., *Molecular Thermodynamics: a Theoretical Approach*, en *Lectures on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, 1992, López de Haro, M., & Varea, C., editores, World Scientific Press, Singapore.

Capítulo 2

- [1] Goldstein, H., *Classical Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., 1982, MA, E. U. A.
- [2] Piña, E., 1993, *Rev. Mex. Fis.*, **39**, 10.
- [3] De la Peña, L., *Introducción a la Mecánica Cuántica*, primera edición, Compañía Editorial Continental, 1979, México, D.F.
- [4] Born, M., & Wolf, E., *Principles of Optics*, Pergamon Press, 1959, Oxford, U.K.
- [5] Borowitz, S., *Fundamentals of Quantum Mechanics*, W.A. Benjamin, Inc., 1967, New York, E.U.A.
- [6] Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, segunda edición, J. Wiley & Sons, 1970, New York, E.U.A.
- [7] Wilson, R., & Kivelson, D., 1966, *J. Chem. Phys.*, **44**, 154.
- [8] Barker, J.A., & Henderson, D. J., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856.
- [9] Barker, J.A., & Henderson, D. J., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714.
- [10] Weeks, J.D., Chandler, D., & Andersen, H.C., 1971, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237.
- [11] Anderesen, H.C., Weeks, J.D., & Chandler, D., 1971, *Phys. Rev. A*, **4**, 1597.
- [12] Verlet, L., & Weiss, J.J., 1972, *Phys. Rev. A*, **5**, 939.
- [13] McQuarrie, D.A., & Katz, J.L., 1966, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2393.
- [14] Kang, H.S., Lee, C.S., Ree, T., & Ree, F.H., 1985, *J. Chem. Phys.*, **82**, 414.
- [15] De Lonngi, D. A., & Del Río, F., 1983, *Molec. Phys.*, **48**, 293.
- [16] De Lonngi, D. A., & Del Río, F., 1985, *Molec. Phys.*, **56**, 691.
- [17] Lado, F., 1973, *Phys. Rev. A*, **8**, 2548.
- [18] Lado, F., 1982, *Physics Lett. A*, **89**, 196.
- [19] Lado, F., Foiles, S.M., and Ashcroft, N.W., 1983, *Phys. Rev. A*, **28**, 2374.
- [20] Lee, L. L., *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*, Butterworth

Publishers 1988, MA, E. U. A.

- [21] Morita, T., 1958, *Progr. Theor. Phys.*, **20**, 920.
- [22] Morita, T., & Hiroike, K., 1960. *Progr. Theor. Phys.*, **23**, 1003.
- [23] Rosenfeld, Y., and Ashcroft, N.W., 1979, *Phys. Rev. A*, **20**, 1208.
- [24] Malijevský, A., and Labík, S., 1987, *Molec. Phys.*, **60**, 663.
- [25] Labík, S., and Malijevský, A., 1989, *Molec. Phys.*, **67**, 431.
- [26] Nezbeda, I., & Aim, K., 1984, *Fluid Phase Equil.*, **17**, 1.
- [27] Talbot, J., Lebowitz, J.L., Waisman, E.M., Levesque, D., and Weis, J.J., 1986, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2187.
- [28] Vega, C., and Lago, S., 1991, *Molec. Phys.*, **72**, 215.
- [29] Lado, F., 1984, *Molec. Phys.*, **52**, 871.
- [30] George Jackson, simulaci3n del SW por MC, comunicaci3n privada, 1993.

Capítulo 3

- [1] Chapela, G. A., Martínez-Casas, S. E., & Del Río, F., 1987, *Kinam A*, **8**, 167.
- [2] Del Río, F., 1992, *Molec. Phys.*, **76**, 21.
- [3] Resbois, P., & De Leener, M., *Classical Kinetic Theory of Fluids*, J. Wiley & Sons, 1977, New York, E.U.A.
- [4] Del Río, F., and Gil-Villegas, A., 1992, *Molec. Phys.*, **77**, 223.
- [5] Gil-Villegas, A., Chávez, M., & Del Río, F., 1993, *Rev. Mex. Fis.*, **39**, vol. 4.
- [6] Del Río, F., Martina, E., & Leiva, M., 1974, *Am. J. Phys.*, **42**, 1083.
- [7] Del Río, F., Trigueros, M., & Martina, E., 1976, *Am. J. Phys.*, **44**, 36.
- [8] Del Río, F., *Molecular Thermodynamics: a Theoretical Approach*, en *Lectures on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, 1992, López de Haro, M., & Varea, C., editores, World Scientific Press, Singapore.
- [9] Verlet, L., 1967, *Phys. Rev.* **159**, 98.
- [10] Henderson, D., Madden, W. G., & Fitts, D. D., 1976, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5026.
- [11] Gil-Villegas, A., Del Río, F., & Vega, C., 1993, *Theoretical equation of state for classical fluids. II. The Lennard-Jones system*. Artículo por someterse a publicaci3n.
- [12] Weeks, J.D., Chandler, D., & Andersen, H. C., 1971, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237; **55**, 5422.

- [13] Barker, J. D., & Henderson, D., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856; **47**, 714.
- [14] Del Río, F., 1981, *Molec. Phys.*, **42**, 217.
- [15] Fernández-Fassnacht, E., & Del Río, F., 1987, *Rev. Mex. Fis.*, **33**, 200.
- [16] Del Río, F., & De Lonngi, D. A., 1976, *Phys. Lett*, **56A**, 463.
- [17] De Lonngi, D. A., & Del Río, F., 1983, *Molec. Phys.*, **48**, 293.
- [18] Prausnitz, J. M., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, capítulo 4, Prentice-Hall, Inc., 1969, New Jersey, E. U. A.
- [19] Reed, Th. M., & Gubbins, K. E., *Applied Statistical Mechanics*, capítulo 4, McGraw-Hill, Inc., 1973, Tokyo, Japan.
- [20] Sherwood, A. E., & Prausnitz, J. M., 1964, *J. Chem. Phys.*, **41**, 413.
- [21] Sherwood, A. E., & Prausnitz, J. M., 1964, *J. Chem. Phys.*, **41**, 429.
- [22] Lee, L. L., *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*, Apéndice A, Butterworth Publishers, 1988, MA, E. U. A.
- [23] Shaw, M.S., Johnson, J.D., and Holian, B.L., 1983, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1141.
- [24] Johnson, D., and Shaw, M.S., 1985, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1271.
- [25] Kihara, T., *Intermolecular Forces*, capítulo 7, J. Wiley & Sons, 1978, New York, E. U. A.
- [26] Hoye, Stell, 1977, *J. Chem. Phys.*, **67**, 439.
- [27] Henderson, D., 1978, *Molec. Phys.*, **35**, 241.
- [28] Mansoori, 1985, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2076.
- [29] Rey, C., 1992, *J. Chem. Phys.*, **9**, 96.
- [30] Chapela, G. A., Scriven, L. E., & Davis, H. T., 1989, *J. Chem. Phys.*, **91**, 4307.
- [31] Lado, F., 1982, *Molec. Phys.*, **47**, 299.
- [32] Labík, S., Pospisil, R., Malíjevský, A., & Smith, W. R. 1992, *An efficient Gauss-Newton-like method for the numerical solution of the Ornstein-Zernike equation for fluids of axially symmetric molecules*.
Anatol Malíjevský, comunicación privada, 1992.
- [33] Lado, F., 1982, *Molec. Phys.*, **47**, 283.
- [34] Labík, S., Smith, W. R., Pospisil, R., & Malíjevský, A., 1990, *Molec. Phys.*, **69**, 649.
- [35] Labík, S., Malíjevský, A., & Smith, W. R., 1991, *Molec. Phys.*, **73**, 87.
- [36] Labík, S., Malíjevský, A., & Smith, W. R., 1991, *Molec. Phys.*, **73**, 495.

- [37] Pospíšil, R., Malijevský, A., Labík, S., & Smith, W. R., 1991, *Molec. Phys.*, **74**, 253.
- [38] Labík, S., Malijevský, A., Pospíšil, R., & Smith, W. R., 1991, *Molec. Phys.*, **73**, 261.
- [39] Pospíšil, R., Malijevský, A., & Labík, S., 1989, *Molec. Phys.*, **68**, 609.
- [40] Lomba, E., Lombardero, M., & Abascal, J. L. F., 1989, *J. Chem. Phys.*, **90**, 7330.
- [41] Lago, S., & Sevilla, P., 1988, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4349.
- [42] Cummings, P.T., Ram, J., Barker, R., Gray, C.G., and Wertheim, M. S., 1983, *Molec. Phys.*, **48**, 1177.
- [43] Andersen, H. C., Weeks, J. D., & Chandler, D., 1971, *Phys. Rev. A* **4**, 1597.
- [44] Kohler, F., Quirke, N., and Perram, J.W., 1979, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4128.
- [45] Fischer, J., 1980, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5371.
- [46] Fischer, J., & Lago, S., 1983, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5750.
- [47] Lustig, R., 1986, *Molec. Phys.*, **59**, 173.
- [48] Padilla, P., & Lago, S., 1989, *Fluid Phase Equil.*, **48**, 53.
- [49] Vega, C., & Lago, S., 1990, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8171.
- [50] Vega, C., & Lago, S., 1991, *Chem. Phys. Lett.*, **185**, 516.
- [51] Vega, C., & Lago, S., 1991, *Molec. Phys.*, **72**, 215.
- [52] Vega, C., & Lago, S., 1991, *J. Chem. Phys.*, **94**, 310.
- [53] Vega, C., Lago, S., & Padilla, P., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1900
- [54] Vega, C., Lago, S., Pospíšil, R., Labík, S., & Malijevský, A., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1895.
- [55] Vega, C., Lago, S., De Miguel, E., & Rull, L. F., 1992, *J. Phys. Chem.*, **96**, 7431.
- [56] Vega, C., 1991, *Termodinámica estadística del estado líquido*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España.
- [57] Perram, J. W., & White, L. R., 1974, *Molec. Phys.*, **23**, 187.
- [58] Smith, W. R., 1974, *Can. J. Phys.*, **52**, 2022.
- [59] Lebowitz, J.L., and Percus, J.K., 1983, *J. Chem. Phys.*, **79**, 443.
- [60] MacGowan, D., 1984, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3224.
- [61] MacGowan, D., Waisman, E. M., Lebowirtz, J. L., & Percus, J. K., 1984,

J. Chem. Phys., **80**, 2719.

- [62] Smith, W.R., and Nezbeda, I., 1983, *Advances in Chemistry Series*, **204**,
Cap. 11, 235., American Chemical Society.
- [63] Nezbeda, I., Smith, W., and Labik, S., 1984, *J. Chem. Phys.*, **81**, 935.
- [64] MacGowan, D., Johnson, J.D., and M.S. Shaw., 1985, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3765.
- [65] Ross, M., 1979, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1567.
- [66] Johnson, J. D., Shaw, M. S., & Holian, B. L., 1984, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1279.
- [67] Conroy, H., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5307.
- [68] Nezbeda, I., Kolafa, J., and Labik, S., 1989, *Czech. J. Phys. B.*, **39**, 65.
- [69] Singer, K., Taylor, A., & Singer, J. V. L., *Molec. Phys.* **33**, 1757.

Capítulo 4

- [1] Gil-Villegas, A., Chávez, M., and Del Río, F., 1993, *Rev. Mex. Fis.*, **39**, vol. 4.
- [2] Del Río, F., and Lira, L., 1987, *Molec. Phys.*, **60**, 66.
- [3] Nicolas, J.J., Gubbins, K.E., Street, W.B., and Tildesley, D.J., 1979, *Molec. Phys.*,
37, 1429.
- [4] Johnson, K. J., Zollweg, J.A., and Gubbins, K., 1993, *Molec. Phys.*, **78**, 591.
- [5] De Longgi, D. A., & Del Río, F., 1983, *Molec. Phys.*, **48**, 293.
- [6] De Longgi, D. A., & Del Río, F., 1985, *Molec. Phys.*, **56**, 691.
- [7] Gil-Villegas, A., and Del Río, F., 1993, *Rev. Mex. Fis.*, **39**, vol. 4.
- [8] Song, Y., and Mason, E.A., *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7840.
- [9] Gil-Villegas, A., Del Río, F., & Vega, C., 1993, *Theoretical equation of state for
classical fluids. II. The Lennard-Jones system*. Artículo por someterse a
publicación.
- [10] Gil-Villegas, A., Del Río, F., & Vega, C., 1993, *The RHNC solution for the SW
system*. Artículo en preparación.
- [11] Gil-Villegas, A., Del Río, F., & Benavides, A. L., 1993, *Improved equation
of state for the square-well fluid*. Artículo por someterse a publicación.
- [12] Dodd, L. R., & Sandler, S. I., 1989, *Molecular simulation*, **2**, 15.
- [13] Benavides, A.L., and Del Río, F., 1989, *Molec. Phys.*, **68**, 983.
- [14] Mansoori, G. A., 1985, *J. Chem. Phys.*, **82**, 2076.
- [15] Hoye, J.S., & Stell, G., 1977, *J. Chem. Phys.*, **67**, 439

- [16] Lee, L. L., *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*, sección VI.8, Butterworth Publishers 1988, MA, E. U. A.
- [17] Wertheim, M. S., 1964, *J. Math. Phys.*, **5**, 643.
- [18] Barker, J.A., and Henderson, D. J., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856.
- [19] Barker, J.A., and Henderson, D. J., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714.
- [20] Mansoori, G. A., 1983, *Fluid Phase Equil.* **13**, 153
- [21] Boublik, T., & Winkelmann, J., 1978, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **43**, 2821.

Capítulo 5

- [1] Barker, J.A., & Henderson, D. J., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856.
- [2] Barker, J.A., & Henderson, D. J., 1967, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714.
- [3] Carnahan, N.F., and Starling, K.E., 1969, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635.
- [4] Praestgaard, E., & Toxvaerd, S., 1970, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2389.
- [5] Barker, J.A., & Henderson, D., 1976, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 587.
- [6] Del Río, F., & Lira, L., 1987, *Molec. Phys.*, **60**, 66.
- [7] Del Río, F., & Lira, L., 1987, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7179.
- [8] Flemming III, P.D., & Brugman, R.J., 1987, *AIChE Journal*, **33**, 729.
- [9] Kac, M., Uhlenbeck, G.E., & Hammer, P.C., 1963, *J. Math. Phys.*, **4**, 216.
- [10] Kac, M., Uhlenbeck, G.E., & Hammer, P.C., 1963, *J. Math. Phys.*, **4**, 2239.
- [11] Kac, M., Uhlenbeck, G.E., & Hammer, P.C., 1964, *J. Math. Phys.*, **5**, 60.
- [12] Gil-Villegas, A., & Del Río, F., 1993, *Rev. Mex. Fis.*, **39**, vol. 4.
- [13] Henderson, D., Madden, W.G., & Fitts, D.D., 1976, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5026.
- [14] Henderson, D., Scalise, O.H., & Smith, W.R., 1980, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2431.
- [15] Smith, W.R., & Henderson, D., 1970, *Molec. Phys.*, **19**, 411.
- [16] Lee, L. L., *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*, Butterworth Publishers, 1988, MA, E. U. A.
- [17] Meeron, E., & Siegert, A. J. F., 1968, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3139.
- [18] Speedy, R. J., 1980, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **76**, 693.
- [19] Grundke, E. W., & Henderson, D., 1972, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269.
- [20] Labík, S., & Malíjevský, A., 1984, *Molec. Phys.*, **53**, 381.
- [21] Ballance, J. A., & Speedy, R. J., 1985, *Molec. Phys.*, **54**, 1035.

- [22] Lee, L. L., 1992, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8568.
- [23] Boublik, T., 1986, *Molec. Phys.*, **59**, 775.
- [24] Kirkwood, J. G., 1939, *J. Chem. Phys.*, **7**, 41.
- [25] Courant, R., 1957, *Diferential and integral calculus.*, Vol. I., 127, Blackie & Son Ltd, Londres, U.K.
- [26] Alejandre, J., Del Río, F., & Benavides, A.L., 1992, comunicación privada.
- [27] Fernández-Fassnacht, E., & Del Río, F., 1987, *Rev. Mex. Fis.*, **33**, 200.
- [28] Nezbeda, I., & Aim, K., 1984, *Fluid Phase Equil.*, **17**, 1.
- [29] Ponce, L., & Renon, H., 1976, *J. Chem. Phys.*, **64**, 638.
- [30] Paynter, H.M., Masada, G.Y., & Fahrenthold, E.P., 1992, *Fluid Phase Equil.*, **79**, 49.
- [31] Collings, A. F., & McLaughlin, I. L., 1980, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3390.
- [32] Joslin, C. G., Gray, C. J., Michels, J. P. C., & Karkhech, J., 1990, *Molec. Phys.*, **69**, 535.
- [33] Monson, P. A., 1990, *Molec. Phys.*, **70**, 401.
- [34] Del Río, F., & Gil-Villegas, A., 1991, *J. Phys.Chem.*, **95**, 787.
- [35] De Longgi, D. A., & Del Río, F., 1983, *Molec. Phys.*, **48**, 293.
- [36] De Longgi, D. A., & Del Río, F., 1985, *Molec. Phys.*, **56**, 691.
- [37] Sandler, S.I., 1985, *Fluid Phase Equil.*, **19**, 233.
- [38] Lee, K. H., Lombardo, M., & Sandler, S. I., 1985, *Fluid Phase Equil.*, **21**, 177.
- [39] Lee, K.H., & Sandler, S.I., 1987, *Fluid Phase Equil.*, **34**, 113.
- [40] Lee, K.H., Dodd, L.R., & Sandler, S.I., 1989, *Fluid Phase Equil.*, **50**, 53.
- [41] Dodd, L.R., & Sandler, S.I., 1989, *Molecular Simulation*, **2**, 15.
- [42] Sandler, S.I., 1990, *Chem. Eng. Ed.*, **24**, 12.
- [43] Alder, B.J., Young, D.A., & Mark, M.A., 1972, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3013.
- [44] De Longgi, D. A., Longgi, P. A., & Alejandre, J., 1990, *Molec. Phys.*, **71**, 427.
- [45] Guo, M. X., Wang, W.C., & Lu, H.Z., 1990, *Fluid Phase Equil.*, **60**, 37.
- [46] Guo, M. X., Wang, W.C., & Lu, H.Z., 1990, *Fluid Phase Equil.*, **60**, 221.
- [47] Rosenfeld, Y., & Thierberger, R., 1975, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1875.
- [48] Chapela, G., Martínez-Casas, S.E., & Varea, C., 1987, *J. Chem. Phys.*, **86**, 5683.
- [49] Benavides, A.L., Alejandre, J., & Del Río, F., 1991, *Molec. Phys.*, **74**, 321.
- [50] Vega, L., De Miguel, E., Rull, L.F., McLure, I.A., & Jackson, G., 1992,

J. Chem. Phys., **96**, 2296.

- [51] Smith, W.R., Henderson, D., & Murphy, R.D., 1974, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2911.
- [52] Henderson, D., Barker, J., & Smith, W.R., 1976, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4244.
- [53] Smith, W.R., Henderson, D., & Tago, Y., 1977, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5308.
- [54] Smith, W.R., and Henderson, D., 1978, *J. Chem. Phys.*, **69**, 319.
- [55] Gil-Villegas, A., Del Río, F., & Vega, C., 1993, *The RHNC solution for the SW system*. Artículo en preparación.
- [56] Lado, F., 1982, *Physics Lett. A*, **89**, 196.
- [57] Malijevský, A., and Labík, S., 1987, *Molec. Phys.*, **60**, 663.
- [58] Labík, S., and Malijevský, A., 1989, *Molec. Phys.*, **67**, 431.
- [59] Benavides, A.L., & Del Río, F., 1989, *Molec. Phys.*, **68**, 983.
- [60] Lee, R.J., & Chao, K.C., 1987, *Molec. Phys.*, **61**, 1431.
- [61] Song, Y., and Mason, E.A., *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7840.
- [62] Kihara, T., 1943, *Nippon-Sugaku-Buturigakukai*, **17**, 11.
- [63] Gil-Villegas, A., Del Río, F., & Benavides, A. L., 1993, *Improved equation of state for the square-well fluid*. Por someterse a publicación.
- [64] Young, D. A., & Alder, B. J., 1980, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2430.
- [65] Lado, F., 1973, *Phys. Rev. A*, **8**, 2548.
- [66] Rosenfeld, Y., and Ashcroft, N.W., 1979, *Phys. Rev. A*, **20**, 1208.
- [67] Lado, F., Foiles, S.M., and Ashcroft, N.W., 1983, *Phys. Rev. A*, **28**, 2374.
- [68] Labík, S., Malijevský, A., & Vonka, P., 1985, *Molec. Phys.*, **56**, 709.
- [69] Carlos Vega, programa de solución RHNC para el SW, comunicación privada, 1991.
- [70] George Jackson, Luis Rull & Fernando del Río, programa de simulación MC de propiedades SW, comunicación privada, 1993.