

29. No. 36

Lic.º FÍSICO

"LA TRANSICION FLUIDO-SOLIDO PARA EL GAS  
CLASICO DE ESFERAS DURAS A PARTIR DE LA SERIE VIRIAL"

TESIS PROFESIONAL

JAIMÉ JOSÉ DEL RÍO CASTILLO

FACULTAD DE CIENCIAS

U.N.A.M.

1982



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## R E S U M E N

Tras de analizar someramente los diferentes enfoques al problema de la fase líquida, así como de la transición gas-líquido, se estudia el sistema clásico de esferas duras prediciéndose la transición fluido-sólido, antes predicha por experimentos en computadora. Se utilizó exclusivamente la serie virial conocida del sistema, extrapolada a densidades intermedias con los aproximantes de Padé. Se encuentra que a medida que se aumenta el orden del aproximante, el punto de congelación predicho tiende al valor empírico.

INTRODUCCION

## I N T R O D U C C I O N

El trabajo que a continuación se presenta trata fundamentalmente de estudiar el problema de la transición del fluido al sólido para el modelo del gas clásico de esferas duras partiendo exclusivamente de la serie virial conocida. En la primera parte se sintetizan las ideas más generales acerca de la estructura de los líquidos, donde se contempla el enfoque de van der Waals que concibe al líquido como un gas denso, el de Kirkwood que en base a la idea del sólido agujerado aborda al estado líquido, y finalmente, el análisis de Bernal que sin referirse directamente al estado gaseoso o sólido, se concentra en los rasgos estructurales y encuentra una estructura *sui generis* para el líquido. Posteriormente se hace un esbozo de la manera en que se estudian y "experimentan" los modelos que simulan el comportamiento físico de muchos cuerpos. Los métodos más usados son el de dinámica molecular y el de Monte Carlo.

En el capítulo II, muy lejos de ser un estudio exhaustivo de la serie virial, tan sólo se pretende mostrar la dificultad operacional que presenta el cálculo de coeficientes viriales de orden superior. W. G. Hoover (comunicación privada) asegura que el octavo coeficiente virial ( $A_7$ ) llevaría poco tiempo de computadora, pero para hacer el programa de aproximadamente 4000 integrales múltiples resulta una tarea

muy poco atractiva, de donde se está en busca de extraer - la mayor cantidad de información a partir de los siete coeficientes viriales conocidos.

Se ensayó la ecuación de Carnahan y Starling para predecir la transición que ocurre experimentalmente y el resultado fue fallido.

Con ayuda de las técnicas de aproximantes de Padé, se trató de extender el rango de validez de la serie virial, - obteniendo que los aproximantes de mayor grado están más - cerca de los valores que comprenden a la región experimental.

Finalmente a manera de apéndice, se expone lo que es un aproximante de Padé y algunas de las características en cuanto a la convergencia de sucesiones de estos aproximantes, en particular, cuando se emplean estas técnicas para funciones de Stieltjes.

CAPITULO I

## C A P I T U L O I

L A E S T R U C T U R A D E L O S L I Q U I D O S

## a) EL LIQUIDO COMO UN GAS DENSO.

El físico holandés J. D. van der Waals alrededor de 1870 inquirió por vez primera las diferencias dinámicas y estructurales entre gases y líquidos. En ese entonces ya existía una teoría bien establecida para describir a un gas ideal. Van der Waals sugirió considerar al líquido como un gas denso, el cual podría ser descrito modificando la ecuación de estado del gas ideal.

El primer intento de describir a un líquido mediante el modelo de esferas duras fue hecho por el mismo van der Waals<sup>1)</sup>. Propuso que la ecuación del gas ideal ( $PV/NkT = 1$ ) fuera modificada de dos maneras. Primero arguyó que el volumen  $V$  fuese reemplazado por  $V-b$ , donde  $b$  representa el volumen del cual una molécula es excluida debido a interacciones repulsivas con otras moléculas. De suponer a las moléculas como esferas duras puede ser calculado un valor para  $b$ . La segunda modificación propuesta fue restar a la presión una "presión interna" definida por la expresión  $a/V^2$ , donde  $a$  es una constante. Es mediante la segunda modificación que el efecto de fuerzas atractivas es introducido. De aquí la ecuación para la presión de un líquido queda como

$$P = RT/(V-b) - a/V^2$$

Van der Waals justificó restar la presión interna apelando a sus ideas intuitivas acerca de la "asociación" de moléculas. Cuando una molécula se acerca a la superficie del recipiente que la contiene, van der Waals sugirió que esta molécula tiene menos moléculas en frente que detrás, de donde resulta que no todas las fuerzas atractivas de las moléculas restantes se cancelan unas con otras. El efecto final es crear una pequeña fuerza que hace retroceder hacia adentro del volumen del líquido a la molécula en cuestión, por lo tanto se ve reducida la fuerza que ejerce la molécula sobre las paredes del recipiente. Una reducción en la fuerza sobre la pared es equivalente a una disminución en la presión. Este efecto sólo es notorio en líquidos y gases comprimidos donde las moléculas están empaquetadas lo suficientemente cerca para que las fuerzas atractivas entre sí sean significativas. Por consiguiente la presión interna es una función de la densidad.

Tomando como base estas consideraciones, van der Waals fue capaz de demostrar que la transición líquido-gas se puede dar en forma continua. Sus ideas generales acerca de la continuidad de los estados y el empaquetamiento de moléculas fueron razonables; aún sus aproximaciones específicas como la expresión  $a/V^2$  para la presión interna son casi correctas. No obstante van der Waals no tiene una teoría sa-

tisfactoria para el fluido de esferas duras. Tal teoría no fue posible sino hasta hace veinticinco años en que principiaron las simulaciones en computadora para fluidos de esferas duras.

El punto vulnerable en la teoría de fluidos de van der Waals fue la cantidad  $b$  que representa al volumen excluido. Si suponemos a  $b$  constante, la ecuación de van der Waals sólo arroja una mala aproximación de la presión del modelo de esferas duras. A altas densidades la aproximación sobreestima burdamente a la presión debido a que los volúmenes excluidos por las diferentes moléculas se enciman de manera tal que el volumen excluido total es menor que la suma de los volúmenes excluidos por todas las moléculas consideradas en aislamiento. Como resultado, los intentos para ajustar la ecuación de van der Waals a datos experimentales producen amenudo valores para  $b$  físicamente absurdos.

Esta estimación -pobre ciertamente- de la presión de esferas duras obscurece el hecho de que la teoría de van der Waals es básicamente correcta.

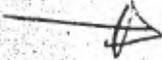
#### b) EL LIQUIDO COMO UN SOLIDO AGUJERADO.

Cuando los sólidos se funden generalmente se dilatan y aumentan su volumen de un 5 a un 15%. Una manera de describir esto es decir que hay un incremento en el volumen libre entre los átomos o moléculas del material. Si se piensa en

un sólido cristalino típico para el cual cada átomo o molécula tiene, digamos 8 o 12 primeros vecinos, podríamos ver al estado líquido como un sólido al cual le ha sido sustraído un primer vecino. Esto deja al material con una expansión volumétrica apropiada y un grado razonable de orden local. La evidencia experimental obtenida a partir de la difracción de rayos X sugiere que la distancia intermolecular media no cambia tanto como se esperaría si considerásemos la expansión volumétrica total. Por ejemplo, cuando el argón sólido se funde, el espacio medio entre los átomos se incrementa en sólo un 1%, mientras que el cambio en el volumen nos conduciría a esperar un incremento en la separación media de un 5%. Esta evidencia podría ser usada para justificar el enfoque en el que el proceso de fusión consiste fundamentalmente en producir "agujeros" en una estructura, que de otra forma tendría una gran similitud con la estructura del sólido. Esta idea fue desarrollada primeramente -- por J.G. Kirkwood<sup>2)</sup> y constituye la forma más simple de la "teoría de agujeros" que pretende explicar la estructura del líquido.

Ha habido intentos de tratar la estructura desordenada y el aumento en el volumen libre en el estado líquido en -- términos familiares para físicos del estado sólido. Un enfoque consiste en concentrarse en la función de los agujeros o espacios libres. En la medida en que la temperatura se e-

leva, el espacio libre también aumenta. Mientras que los espacios son agujeros individuales, el comportamiento del material es todavía el de un sólido, pero tan pronto como dos o tres agujeros se incorporan, el conjunto de moléculas que los rodean adquiere una relativa movilidad y entonces el material es ahora mucho más parecido a un líquido.

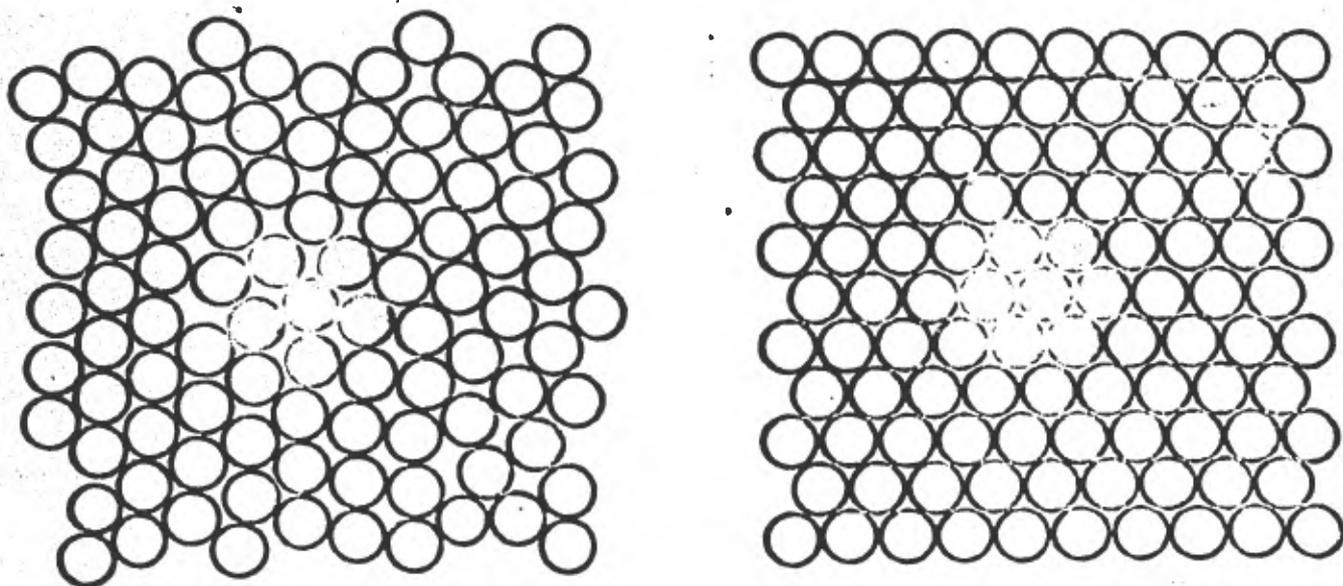
c)  b) EL ESTADO LIQUIDO *sui generis*.<sup>3)</sup>

El enfoque más difícil es tratar al estado líquido sin referirse directamente al estado sólido o gaseoso. J.D. Bernal y G.D. Scott<sup>2)</sup> han colaborado en esta línea de pensamiento reconociendo el desorden y el relativo empaquetamiento - que presenta la naturaleza líquida de la estructura líquida.

Bernal<sup>4)</sup> tomó un número grande de esferas de plastilina, las engrudó para que no se pegaran, las colocó en una bolsa de caucho a la cual le sacó previamente el aire para evitar burbujas y luego las comprimió hasta que llenaran todo el espacio. Examinando esta estructura encontró que las esferas se habían convertido en poliedros irregulares de diversas formas. El número de caras más común en estos poliedros era de trece (este no es el número de coordinación verdadero, ya que los centros de algunos vecinos estaban más lejos que la distancia promedio). Fue más sorprendente observar - que la mayoría de las caras de los poliedros tenían cinco - lados. Esto es de gran significado por la siguiente razón:

en cristalografía las moléculas se pueden arreglar con simetría doble, triple, cuádruple o séxtuple, pero nunca con simetría quíntuple o pentagonal. Esto es debido a que no se pueden formar estructuras regulares con simetría quíntuple tales que se extiendan infinitamente en tres dimensiones y llenen el espacio completamente. Es como tratar de cubrir un piso con mosaicos pentagonales. Esto se ilustra claramente en la figura 1, y se muestra como este tipo de arreglo - explicaría la presencia de un orden local y la ausencia de un orden global.

figura 1



En un estudio posterior Bernal enfatizó el hecho de -- que las fuerzas atractivas entre moléculas tienen poca influencia en el empaquetamiento que ocurre en las fases con-

densadas: el empaquetamiento está casi completamente determinado por las fuerzas repulsivas, i.e. las moléculas se -- comportan como si fueran esferas duras. Estamos familiarizados con esto en el estado sólido donde prácticamente para -- todas las estructuras cristalinas, las cuales no están dominadas por enlaces covalentes, resulta que las moléculas se empaquetan tan cerca como lo permitan las fuerzas repulsi--vas. En realidad, para átomos simples la estructura cristalina es parecida al empaquetamiento de esferas. No obstante Bernal consideró el empaquetamiento irregular no sólo de esferas deformables, como fue en su primer trabajo, sino también de esferas duras. A partir de este último modelo obtuvo el número de coordinación que oscilaba entre cuatro y once. Bernal considera esta variación del número de primeros vecinos de molécula a molécula como el rasgo más significativo en la irregularidad de la estructura líquida. El empaquetamiento reproduce con exactitud la función radial de -- distribución para el argón líquido obtenida de los experi--mentos de difracción de neutrones, aunque esto probablemente no es una prueba contundente. Además, el modelo no permite espacios vacíos suficientemente grandes entre vecinos para admitir una tercera molécula.

El modelo de Bernal intenta esencialmente proporcionar una imagen instantánea (digamos de  $10^{-5}$  segundos) de la estrutura de un líquido. Si ahora añadimos a esto la existencia

cia del movimiento térmico, vemos que las moléculas están cambiando continuamente su número de primeros vecinos y ocasionalmente están dispuestas a permitir que una molécula ocupe el lugar entre dos moléculas vecinas sin dejar un espacio vacío. Este aspecto del modelo pudiera ser criticado ya que por ejemplo con un sólido, debido a que es rígido, los agujeros o espacios vacíos pueden existir en la red. La concentración de agujeros aumenta al elevar la temperatura, y y en el tiempo en que el sólido alcanza su punto de fusión (pero todavía no está fundido) alrededor de un sitio en  $10^4$  o  $10^5$  está vacante. Una vez ocurrida la fusión hay un ulterior aumento en el volumen, pero según Bernal el espacio libre está más uniformemente esparcido. La evidencia experimental obtenida a partir de los rayos X sugiere que esto no es posible a temperaturas un poco más allá del punto de fusión; en cualquier caso la expansión térmica de los líquidos es mayor, así que a algunas temperaturas más elevadas debe haber espacios vacíos o agujeros. Ciertamente, como el mismo Bernal señala, es este incremento de agujeros y la consecuente baja en el número de coordinación promedio que marca la transición de fase líquida (coherente), a la fase gaseosa (incoherente). Ver figura 2.

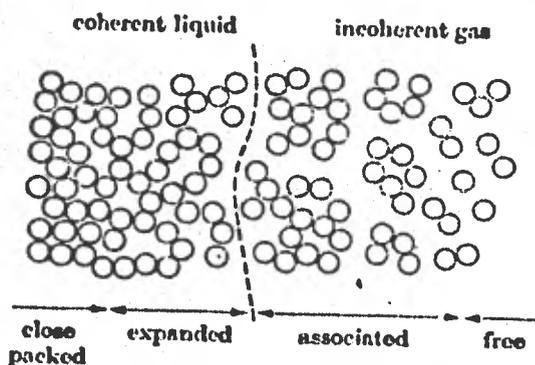
Bernal sugiere que esto probablemente ocurre cuando el número de coordinación ha caído a un valor promedio de tres o cuatro; ya que el número de coordinación en el estado só-

lido (o en el estado líquido cerca del punto de congelamiento) es alrededor de doce, esto significa que la densidad de un gas en su punto crítico es entre un cuarto y un tercio de la densidad del estado más altamente condensado. Esto está de acuerdo con lo observado para la mayoría de los líquidos "normales".

El enfoque de Bernal es esencialmente el de un cristalógrafo; su modelo es estático y se concentra en los rasgos estructurales.



figura 2



#### d) EXPERIMENTOS EN COMPUTADORA. <sup>5)</sup>

La dificultad más grave en la teoría de líquidos <sup>6)</sup> radica en el hecho de que no existe un camino obvio mediante el cual se pueda llevar un problema complejo de muchos cuerpos, que involucra el movimiento molecular, a un problema de unos

cuantos cuerpos. La manera frontal de atacar el problema es resolviendo, con la ayuda de computadoras, el problema clásico de muchos cuerpos. En principio esto puede ser realizado; el único punto confuso será decidir cuantas partículas simulan el problema de muchos cuerpos. Esta pregunta ha sido explorada con profundidad en las últimas dos décadas, y parece ser suficiente para casi todos los propósitos considerar algunas decenas o centenas de partículas. Estudiando sistemas con este número de moléculas se pueden obtener muy buenas estimaciones del comportamiento de sistemas macroscópicos bajo condiciones diversas; la excepción más notable es en la vecindad del punto crítico.

Hay dos métodos importantes a considerar. El método de Monte Carlo, que evalúa promedios en ensambles en el sentido de la mecánica estadística, y el método de dinámica molecular que resuelve las ecuaciones dinámicas de movimiento de las moléculas y se hacen promedios en el tiempo. Hay ventajas en ambos métodos. El método de dinámica molecular nos da obviamente toda la información dinámica y puede ser usado para estudiar fenómenos dependientes del tiempo. Por otro lado, el método de Monte Carlo nos puede proporcionar ciertas propiedades termodinámicas (en particular, aunque con algo de dificultad, la entropía) las cuales no pueden ser obtenidas fácilmente a partir del método de dinámica molecular. El método se escoge en base al problema a resolver.

La idea esencial en ambos métodos<sup>7)</sup> es usar condiciones periódicas en la frontera para aumentar la versatilidad de sistemas pequeños para simular el comportamiento de macrosistemas. Esta idea fue introducida a ambos métodos en sus primeras aplicaciones. La técnica consiste en considerar una determinada región, usualmente un cubo, que contiene un número  $N$  de moléculas; y entonces imaginar todo el espacio llenado por imágenes periódicas de esta unidad básica. De esta manera, se pueden considerar configuraciones de un sistema infinito (el cual debe ser por supuesto periódico) -- mientras sólo se considera un número  $N$  de moléculas. La ventaja es que se evita considerar efectos de la superficie -- los cuales serían considerables para  $N$  pequeñas. A menudo se supone que una molécula  $i$  interactúa sólo con la imagen periódica de otra molécula  $j$ , que resulta ser la molécula más cercana a  $i$ . De hecho, si el alcance de interacciones moleculares es menor que la mitad del lado del cubo esto incluye todas las interacciones; a menudo es conveniente forzar esto truncando el potencial a una distancia  $R_{\max}$  y tomar en cuenta el largo alcance de la interacción (si es necesario) con ayuda de métodos perturbativos.

CAPITULO II

## CAPITULO I I

LA SERIE VIRIAL<sup>8)</sup>

Consideremos la función clásica de partición del canónico de  $N$  partículas contenidas en un volumen  $V$  a una temperatura  $T$

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} d\bar{p}_1 \dots d\bar{p}_N d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \quad (1)$$

donde  $H$  es de la forma

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{m=1}^N (P_{xm}^2 + P_{ym}^2 + P_{zm}^2) + U(x_1, y_1, \dots, z_N) \quad (2)$$

podemos integrar sobre el momento para obtener

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad (3)$$

donde  $Z_N$  es la integral de configuración

$$Z_N = \int \dots \int e^{-U_N/kT} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N \quad (4)$$

Si podemos despreciar  $U_N$  en la integral de configuración, entonces  $Z_N = V^N$  y  $Q = q^N/N!$ , donde  $q(V, T) = (2\pi m kT/h^2)^{3/2} V$ .

El punto importante ahora es que  $q$  siendo de la forma  $f(T)V$  obtenemos la ecuación de estado del gas ideal.

En la medida en que se aumenta la densidad de un gas, las partículas se encuentran, en promedio, más cerca y el potencial intermolecular no es despreciable. Así la integral de configuración no es simplemente  $V^N$ , y la ecuación de estado obtenida no es la ecuación de estado del gas ideal.

La serie virial expresa las desviaciones del comportamiento ideal como una serie infinita de potencias de la densidad  $\rho$ .

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (5)$$

Las cantidades  $B_2(T)$ ,  $B_3(T)$ , ..... son los llamados segundo, tercero, ..... coeficientes viriales respectivamente, y dependen solamente de la temperatura y del gas en cuestión, pero son independientes de la densidad o de la presión.

La función de gran partición es

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N, V, T) \lambda^N \quad (6)$$

donde  $\lambda = \exp(\beta\mu)$ . Cuando  $N=0$ , el sistema tiene solamente un estado con  $E = 0$ , y así  $Q(N=0, V, T)=1$ . esto nos permite escribir la ec. 6 como

$$\Xi(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q_N(V, T) \lambda^N \quad (7)$$

donde hemos escrito  $Q_N(V, T)$  para  $Q(N, V, T)$ . La función - asociada a  $\Xi$

$$pV = kT \ln \Xi \quad (8)$$

El número promedio de moléculas en el sistema está dado - por

$$N = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V, T} \quad (9)$$

El procedimiento usual para eliminar  $\Xi$  entre estas - dos cantidades es obtener una serie de potencias para  $\ln \Xi$  en algún parámetro conveniente y luego eliminar este pará- metro entre las ecs. 8 y 9.

Definimos  $z$  como proporcional a  $\lambda$  tal que  $z \rightarrow \rho$  cuan- do  $\rho \rightarrow 0$ . Tomando el límite  $\lambda \rightarrow 0$  en la ec. 9 encontramos que

$$N = \lambda \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V, T} = \lambda Q_1; \quad (\lambda \rightarrow 0)$$

Así cuando  $\lambda \rightarrow 0$ , la densidad  $\rho \rightarrow \lambda Q_1/V$ , y fijamos  $z = \lambda Q_1/V$ . En términos de  $z$

$$\overline{H}(V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \left( \frac{Q_N V^N}{Q_1^N} \right) z^N \quad (10)$$

Definiendo  $Z_N$  como

$$Z_N = N! \left( \frac{V}{Q_1} \right)^N Q_N \quad (11)$$

de esta manera la ecuación 7 la podemos expresar como

$$\overline{H} = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(V, T)}{N!} z^N \quad (12)$$

esto nos da  $\overline{H}$  como una serie de potencias en  $z$ .

Suponemos que la presión puede desarrollarse en serie de potencias de  $z$  de acuerdo con

$$p = RT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j \quad (13)$$

y deseamos determinar los coeficientes  $b_j$  en términos de  $Z_N$  de la ec. 11. Substituyendo la ec. 13 en  $\overline{H} = \exp(pV/kT)$ , desarrollando la exponencial, agrupando las potencias de  $z$  e igualando los coeficientes con los de la ec. 12, y finalmente resolviendo para  $b_j$  en términos de  $Z_N$  obtenemos

$$\begin{aligned} b_1 &= (1! V)^{-1} Z_1 = 1 \\ b_2 &= (2! V)^{-1} (Z_2 - Z_1^2) \\ b_3 &= (3! V)^{-1} (Z_3 - 3 Z_2 Z_1 + 2 Z_1^3) \\ &\dots \end{aligned} \quad (14)$$

Escribimos la expresión

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\lambda}{V} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V,T} = \frac{z}{V} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{V,T}$$

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

de la cual obtenemos

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j \quad (15)$$

Ahora tenemos a  $p$  y a  $\rho$  como serie de potencias de  $z$ . El problema es eliminar  $z$  entre estas dos ecuaciones. Escribiendo

$$z = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots$$

substituyendo esto en la ec. 15 e igualando las potencias de  $\rho$  de ambos lados de la ecuación obtenemos

$$a_1 = 1$$

$$a_2 = -b_2$$

$$a_3 = -3b_3 + 8b_2^2$$

Substituyendo esto en la ec. 13, obtenemos

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$

donde

$$B_2(T) = -b_2 = -(2!V)^{-1} (z_2 - z_1^2) \quad (16)$$

$$B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3 \\ = -\frac{1}{3V^2} [V(z_3 - 3z_2z_1 + 2z_1^3) - 3(z_2 - z_1^2)^2] \quad (17)$$

Las ecuaciones se complican de sobre manera en la medida en que se quieren coeficientes de orden mayor.

En el límite clásico,  $Q(N, V, T)$  está dada por la ec. 1. En particular, para  $N = 1$ , en ausencia de fuerzas externas tenemos  $U = 0$ , y encontramos

$$Q_1(V, T) = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (18)$$

Para  $N > 1$  podemos todavía integrar sobre el momento como se hizo con la ec. 3 obteniendo

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}}$$

de acuerdo con la ec. 18 escribimos

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{Q_1}{V} \right)^N Z_N \quad (19)$$

Con el objeto de calcular el segundo y tercer coeficientes viriales, necesitamos

$$Z_1 = \int d\bar{r}_1 = V \quad (20)$$

$$Z_2 = \iint e^{-U_2/kT} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (21)$$

$$Z_3 = \iiint e^{-U_3/kT} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (22)$$

Para calcular el segundo coeficiente virial necesitamos  $U_2$ . Para partículas monoatómicas es razonable asumir - que  $U_2(\bar{r}_1, \bar{r}_2)$  depende sólo de la separación de las dos - partículas, luego entonces  $U_2 = u(r_{12})$ , donde  $r_{12} = |\bar{r}_2 - \bar{r}_1|$ . El potencial intermolecular entre dos partículas puede calcularse en principio a partir de la mecánica cuántica. Podemos obtener una ecuación para  $B_2(T)$  en términos de  $u(r_{12})$  substituyendo  $Z_2$  y  $Z_1$  en la ec. 16 para obtener

$$\begin{aligned} B_2(T) &= -\frac{1}{2V} (Z_2 - Z_1^2) \\ &= -\frac{1}{2V} \iint [e^{-\beta u(r_{12})} - 1] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (23) \end{aligned}$$

Para moléculas neutras, que están en su estado base,  $u(r_{12})$  se hace cero rápidamente, digamos en unos cuantos diámetros moleculares, y así el integrando en  $B_2$  es cero a menos que los elementos del volumen  $d\bar{r}_1$  y  $d\bar{r}_2$  estén cerca uno del otro. Así es posible cambiar las variables de inte

gración a  $\bar{r}_1$  en las coordenadas relativas  $\bar{r}_{12} = \bar{r}_2 - \bar{r}_1$ , y escribir

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \int d\bar{r}_1 \int [e^{-\beta u(r_{12})} - 1] d\bar{r}_{12} \quad (24)$$

Ahora la integración sobre la separación relativa de dos partículas es independiente del lugar en que se encuentre la pareja en el volumen, excepto cuando el par de partículas está cerca de las paredes del recipiente, pero termodinámicamente estamos interesados sólo en el caso en que  $V \rightarrow \infty$ , y de esta manera los efectos de la superficie se hacen despreciables. Así podemos llevar a cabo la integración sobre  $d\bar{r}_1$  separadamente que da un factor de  $V$  y también escribir  $4\pi r^2 dr$  para  $d\bar{r}_{12}$  y así obtener el resultado final

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} [e^{-\beta u(r)} - 1] r^2 dr \quad (25)$$

El límite de integración ha sido formalmente extendido al infinito en lugar de considerar las paredes del recipiente, ya que la integral se hace esencialmente cero para  $r$  mas grandes que unos cuantos diámetros moleculares.

Hay que notar que  $B_2$  es independiente de  $V$ . El término en paréntesis de la ec. 25 se denota comunmente como  $f(r)$

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-u(r_{ij})/kT} - 1 \quad (26)$$

ya que  $u(r) \rightarrow 0$  cuando aumenta  $r$ , vemos que  $f(r) \rightarrow 0$  cuando  $r$  se incrementa.

El potencial de esferas duras tiene la forma

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < c \\ 0 & r > c \end{cases}$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^c (-) 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi c^3}{3} \quad (27)$$

Para obtener el tercer coeficiente virial necesitamos el potencial  $U_3(r_1, r_2, r_3)$ . Asumiendo que el potencial intermolecular de un grupo de tres partículas es la suma de potenciales de tres pares tomados en un tiempo determinado,

$$U_3 = u_{12} + u_{13} + u_{14} + \Delta_3, \quad u_{ij} = u(r_{ij}) \quad (28)$$

donde  $\Delta$  representa la desviación a la aditividad de pares, la cual despreciaremos.

Para calcular  $B_3$ , debemos calcular  $b_3$ , la cual está dada por  $6Vb_3 = Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3$ . Ver ecs. 14. Para  $Z_3$  tenemos

$$\begin{aligned}
 Z_3 &= \iiint (1+f_{12})(1+f_{13})(1+f_{23}) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \\
 &= \iiint [f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + \\
 &\quad f_{13}f_{23} + f_{12} + f_{13} + f_{23} + 1] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (29)
 \end{aligned}$$

el siguiente paso es restar  $3Z_2Z_1$  de esto, ya que  $Z_1=V$ , es  
cribimos

$$Z_1 Z_2 = V \iint (f_{12} + 1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = \iiint (f_{12} + 1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (30)$$

donde hemos tomado el volumen bajo el signo de la integral  
con el objeto de obtener  $d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3$  como en  $Z_3$ .

En lugar de restar tres veces la ec. 30 de  $Z_3$ , no obs-  
tante, reconocemos que  $Z_1 Z_2$  pueden también escribirse como

$$Z_1 Z_2 = V \iint (f_{13} + 1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_3 = \iiint (f_{13} + 1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (31)$$

o equivalentemente

$$Z_1 Z_2 = V \iint (f_{23} + 1) d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 = \iiint (f_{23} + 1) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (32)$$

luego en lugar de restar tres veces cualquier

de estas expresiones para  $Z_1 Z_2$  de  $Z_3$ , restamos cada una y obtenemos

$$Z_3 - 3Z_1 Z_2 = \iiint [f_{12} f_{23} f_{13} + f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} - 2] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (33)$$

añadimos

$$2 \iiint d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (34)$$

para obtener

$$6Vb_3 = \iiint [f_{12} f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23}] d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \quad (35)$$

Notando que  $B_3(T) = 4b^2 - 2b_3$ , o más convenientemente

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} (6Vb_3 - 12Vb_2^2) \quad (36)$$

El término  $6Vb_3$  está dado por la ec. 35, y así necesitamos sólo escribir  $12Vb_2^2$  en alguna forma conveniente y restarle  $6Vb_3$ . Ya que

$$b_2 = \frac{1}{2} \int f_{12} d\bar{r}_{12} \quad (37)$$

podemos escribir

$$4b_2^2 = \left[ \int f_{12} d\bar{r}_{12} \right]^2 = \left[ \int f_{12} d\bar{r}_{12} \right] \left[ \int f_{12} d\bar{r}_{13} \right] \quad (38)$$

6

$$\begin{aligned}
 4Vb_2^2 &= \int d\bar{r}_1 \int f_{12} d\bar{r}_{12} \int f_{13} d\bar{r}_{13} \\
 &= \iiint f_{12} f_{13} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3
 \end{aligned}
 \tag{39}$$

finalmente obtenemos

$$\begin{aligned}
 B_3(T) &= -\frac{1}{3V} \iiint_V f_{12} f_{13} f_{23} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 \\
 &= -\frac{1}{3} \iint f_{12} f_{13} f_{23} d\bar{r}_{12} d\bar{r}_{13}
 \end{aligned}
 \tag{40}$$

el integrando de  $B_3$  involucra tres partículas, y ya que  $f_{ij} \rightarrow 0$  en la medida en que las partículas  $i$  y  $j$  se separan, el producto  $f_{12}f_{13}f_{23}$  desaparecerá si están las tres partículas simultáneamente una cerca de la otra.

Debido a que la función de Mayer es una función escalón, esta integral es precisamente la interacción del volumen  $I(r)$  de dos esferas cada una con radio  $d$ , separadas una distancia  $r = |\bar{r}_1 - \bar{r}_2|$ . (ver ref. 9 pág. 257).

Para  $r \leq d$ .

$$I(r) = \frac{1}{3} \pi (4d^3 - 3d^2 r + \frac{1}{4} r^3)$$

La integración final sobre  $r_2$  nos da

$$B_3 = -\frac{1}{3} (-1)^3 \int_0^d I(r) 4\pi r^2 dr = \frac{5\pi^2 d^6}{18} = \frac{5B_2^2}{8}.$$

CAPITULO III

## CAPITULO III

ECUACION DE CARNAHAN Y STARLING

El desarrollo virial de la presión  $P$  de un gas imperfecto es un desarrollo en serie de potencias en torno a la densidad  $\rho (=N/V)$

$$Z = \frac{PV}{NKT} = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + B_4\rho^3 + B_5\rho^4 + B_6\rho^5 + \dots \quad (1)$$

donde  $N$  es el número de partículas en un volumen  $V$  a una temperatura  $T$  y  $k$  es la constante de Boltzmann. Considerando los valores de los coeficientes viriales obtenidos por Ree y Hoover<sup>10)</sup> para el gas de esferas duras

$$B_2/b = (2\pi/3)c^3$$

$$B_3/b^2 = 5/8$$

$$B_4/b^3 = 0.28695$$

$$B_5/b^4 = 0.1103 \pm 0.0003$$

$$B_6/b^5 = 0.0386 \pm 0.0004$$

donde  $c$  es el diámetro de la esfera; Carnahan y Starling<sup>11)</sup> usan la variable  $y$  definida como

$$y = b'/4V = 1/6 (\pi\sqrt{2}) (V_0/V); \quad b' = (2\pi/3)Nc^3 \quad (1.bis)$$

que no es otra cosa que la fracción de empaquetamiento, y reescriben la ec. 1 obteniendo

$$Z = 1 + 4y + 10y^2 + 18.36y^3 + 28.2y^4 + 39.5y^5 + \dots \quad (2)$$

Postula ahora que los coeficientes de esta última ecuación pueden ser aproximados por enteros, es decir

$$Z = 1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + 40y^5 + \dots \quad (3)$$

y además obtienen una fórmula para calcular los coeficientes de la ec. 3, la cual viene dada por

$$C_n = (n^2 + n - 2) \quad (4)$$

donde  $C_n$  es el  $n$ -ésimo coeficiente virial,  $n \geq 2$ , pero ahora de la serie de potencias en  $y$  dada por la ec 3. De esta manera es posible expresar a la ec. 3 como

$$Z = \frac{P \cdot V}{NkT} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2)y^{n-1}. \quad (5)$$

Equivalentemente

$$Z = \frac{P \cdot V}{NkT} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n)y^n. \quad (6)$$

Las sumas infinitas de la ec. 6 son formas derivadas de las series geométricas y como tales podrían expresarse en forma cerrada. Manipulando las series geométricas, el resultado es:

$$Z = \frac{P V}{NkT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (7)$$

Carnahan y Starling aseguran que la ec. 7 describe el comportamiento de las esferas rígidas mejor que cualquiera de las formas analíticas, obtenidas empírica o teóricamente, conocidas hasta ese entonces (1969). Además, predicen con la fórmula 4 el séptimo coeficiente,  $C_7$ ,

$$C_7 = 0.0132b^6$$

que si lo comparamos con el coeficiente calculado por Ree y Hoover<sup>12)</sup>

$$B_7 = 0.0138 \pm 0.0004b^6$$

vemos que concuerda hasta la tercera cifra.

Lo que ahora me planteo es utilizar la ec. 7 para ver si efectivamente las predicciones teóricas que se desprenden de esta ecuación corresponden a los resultados experimentales.

Considerando las relaciones 1.bis, reescribimos la ecuación 7 como

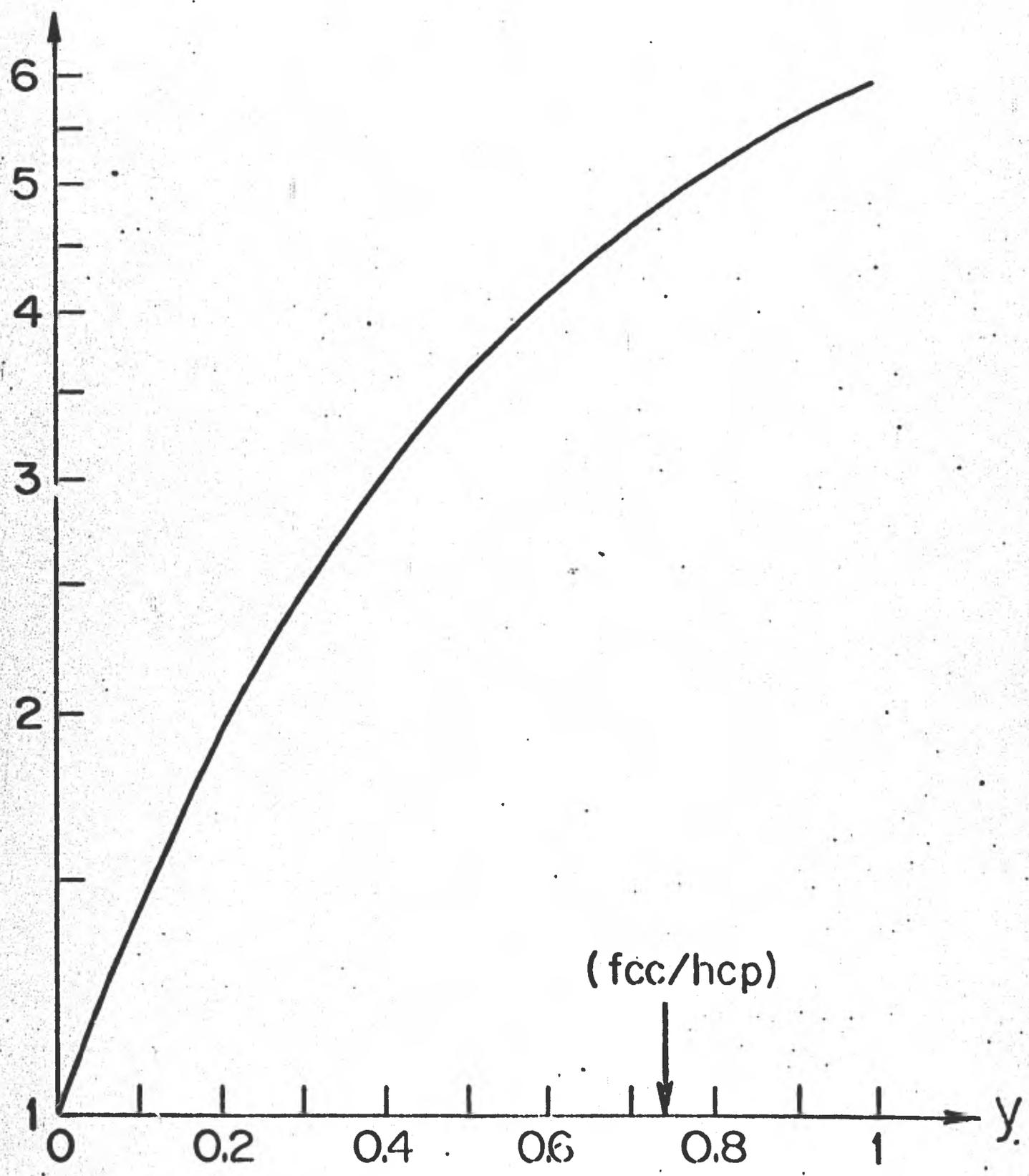
$$p = \frac{6kT}{\pi c^3} \left[ \frac{y + y^2 + y^3 - y^4}{(1 - y)^3} \right]$$

y tendremos que  $\frac{\partial P}{\partial y} = 0$  cuando se cumpla que  $f(y)=0$ , donde  $f(y)$  la defino como

$$f(y) \equiv 1 + 4y + 4y^2 - 4y^3 + y^4,$$

Sabemos que para esferas duras, la fracción de empaquetamiento regular "cúbica centrada en las caras" y "hexagonal compacto" i.e. F.C.C. o H.C.P., es  $1/6 \pi \sqrt{2} = 0.7405\dots$  (para mayor detalle a este respecto ver capítulo IV). Por lo tanto, debido a las relaciones 1.bis, los valores para los cuales y tiene sentido físico tienen que ser menores que uno. Por otro lado de la ecuación de Carnahan y Starling no se infiere que se cumpla  $\frac{\partial P}{\partial y} = 0$  para ningún valor de y en la región física de interés,  $0 < y < 0.7405\dots$ , ya que  $f(y)$  no se hace cero en esta región. Ver figura 3. Hay que hacer notar, que el denominador de la ec. 7 tiene una raíz de multiplicidad tres y en particular la ec. 7 no diverge para  $y = (0.86)(0.74) = 0.64$  que es la fracción a la que ocurre el empaquetamiento irregular.

$$f(y) \equiv 1 + 4y + 4y^2 - 4y^3 + y^4$$



CAPITULO IV

## CAPITULO IV

A P R O X I M A N T E S D E P A D EY L A T R A N S I C I O N D E F A S EF L U I D O - S O L I D O P A R A E S F E R A S D U R A S

Considerando el desarrollo virial conocido hasta ahora, <sup>13)</sup> tomando los valores dados por Kratky, quien recientemente hizo un estudio minucioso de los errores involucrados en el cálculo de los últimos dos coeficientes viriales, tenemos

$$Z(x) = \frac{P \cdot V}{NkT} = 1 + \sum_{i=1}^6 A_i x^i + \dots \quad (1)$$

donde los valores de las A's vienen dados por

$$A_1 = 2.961\ 921\ 959$$

$$A_2 = 5.483\ 113\ 556$$

$$A_3 = 7.456\ 363\ 357$$

$$A_4 = 8.485\ 568\ 085$$

$$A_5 = 8.867\ 836 \quad \pm e_5; e_5 = 0.091\ 186$$

$$A_6 = 9.250\ 436 \quad \pm e_6; e_6 = 0.405\ 129$$

donde N es el número de partículas en un volumen V a una -

temperatura absoluta  $T$  y  $k$  es la constante de Boltzmann. Se define la variable  $x \equiv \rho/\rho_0$ , donde  $\rho \equiv N/V$  es la densidad de partículas y  $\rho_0 = \sqrt{2}/c^3$  la densidad de empaquetamiento regular,  $c$  el diámetro de la esfera dura.

Se supone -no se ha demostrado rigurosamente- que existen dos maneras equivalentes de acomodar esferas iguales en un arreglo regular tales que minimicen el volumen intersticial, o lo que es lo mismo, que maximicen la fracción del volumen total ocupado por esferas. Una manera es que el empaquetamiento cúbico centrado en las caras (face-centered cubic, f.c.c.) y otra es el empaquetamiento hexagonal compacto (hexagonal close-packed, h.c.p.). La fracción del volumen total que es llenado por esferas iguales para ambas estructuras (f.c.c. y h.c.p.) es  $1/6\pi\sqrt{2} = 0.7405\dots$  <sup>14)</sup>

Siguiendo la sugerencia de Bernal que considera la estructura de los líquidos como un arreglo irregular de moléculas en contraste a la estructura cristalina como un arreglo regular, se ha mostrado que varias propiedades de los líquidos tienen su contraparte geométrica en un empaquetamiento irregular de esferas duras. La diferencia en densidad entre el sólido y el líquido de una substancia monoatómica simple, tal como la de los gases raros más pesados es 15-16%, lo que aproximadamente es la diferencia entre la densidad de un empaquetamiento regular de esferas duras y uno irregular. La función de distribución radial para un empaqueta-

miento irregular de esferas corresponde bien con la obtenida a partir de la difracción de rayos X y neutrones para los gases raros en estado líquido.

Sabemos que la densidad de un arreglo de esferas es el cociente del volumen de las propias esferas entre el volumen total que ellas ocupan. Para el empaquetamiento irregular no hay todavía un enfoque teórico satisfactorio que calcule dicha densidad, no obstante se ha tratado de medir experimentalmente.

Scott y Kilgour<sup>15)</sup> usando pelotas de 1/8 in. de diversos materiales (plexiglass, nylon y acero) sumergiéndolas en aire y aceite, además de una serie de medidas para la densidad de una serie de medidas para la densidad de empaquetamiento irregular con 80,000 pelotas de acero y con la ayuda de un vibrador mecánico obtienen un valor para la fracción del empaquetamiento irregular de esferas, el cual es en el límite termodinámico,

$$0.6366 \pm 0.0005 \quad (\delta \pm 0.08\%),$$

es decir,  $0.6366/0.7405 = 0.8597 (\approx 0.86)$  veces el valor de la densidad del empaquetamiento regular f.c.c. ó h.c.p.

Hoover y Ree<sup>16)</sup> usando el método de Monte Carlo encontraron que para esferas duras, en el límite termodinámico, la presión de equilibrio es  $(8.27 \pm 0.13)NkT/V_0$ , donde  $V_0$  es el volumen del empaquetamiento regular y las densidades relativas a la densidad de empaquetamiento regular, a las cua

les coexisten las fases fluida y sólida son  $0.667 \pm 0.003$  (fluido) y  $0.736 \pm 0.003$  (sólido).

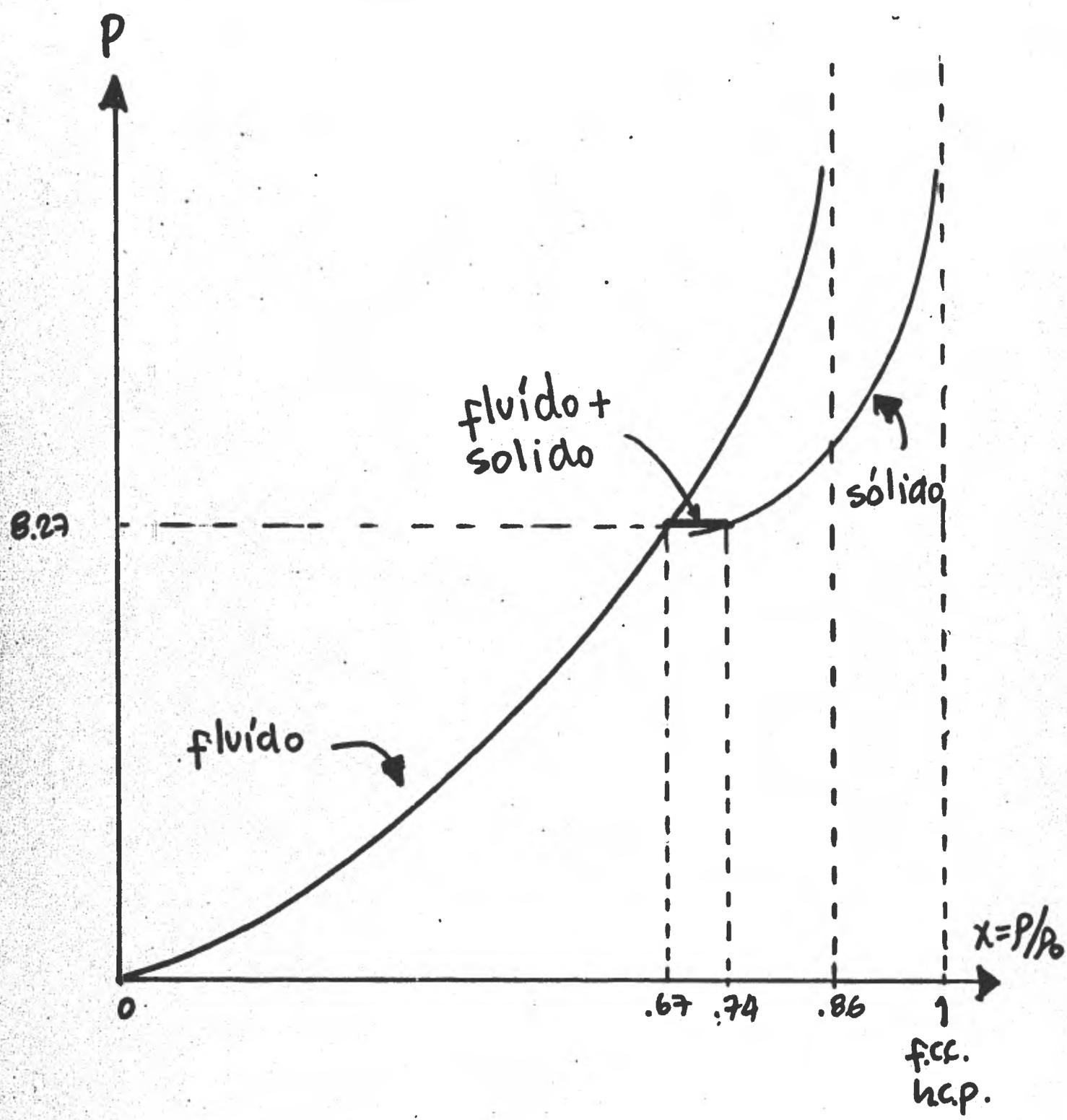
Aguilera-Navarro, Fortes, de Llano y Plastino generaron aproximantes de Padé (ver apéndice A.1) del desarrollo virial dado por la ecuación 1 y encontraron, aparentemente por vez primera, que más de un aproximante diverge para valores muy cercanos a la densidad de empaquetamiento irregular encontrada empíricamente por Scott y Kilgour,<sup>14)</sup> lo que motivó a extraer, con técnicas similares, información más rica como la densidad de cristalización del fluido de esferas duras.<sup>17)</sup>

Se calcularon todos (27) los aproximantes de Padé (ver apéndice A.1),  $[L/M](x)$  de la serie virial dada por la ec 1, donde  $L + M \leq 6$  y considerando  $e_5 = e_6 = 0$ . Despejando  $P$  de la ec. 1 y representando a  $Z(x)$  por  $[L/M](x)$  tenemos

$$P(x) = k T \rho_0 x [L/M](x) \quad (2)$$

Podemos pensar que un indicio de la transición fluido-sólido ocurrirá cuando  $\frac{\partial P}{\partial y} \Big|_{y=y_c} = 0$  para valores de  $x_c$  tales que  $0 \leq x_c \leq 0.86$ . Derivando la ec. 2

$$\frac{\partial P}{\partial x} = k T \rho_0 x \frac{d}{dx} [L/M](x) + k T \rho_0 [L/M](x) \quad (3)$$



haciendo  $\left[\frac{\partial P}{\partial x}\right]_{x_c} = 0$  y reescribiendo la ec. 3

$$-\frac{1}{x_c} = \frac{\frac{d}{dx} [L/M](x_c)}{[L/M](x_c)} \quad (4)$$

es bien sabido que

$$\frac{d}{dx} \ln f(x) = \frac{\frac{d}{dx} f(x)}{f(x)}$$

y finalmente podemos escribir a la ec. 4 como

$$-\frac{1}{x_c} = \frac{d}{dx} \ln [L/M](x_c).$$

Por lo tanto

$$\left[\frac{\partial P}{\partial x}\right]_{x_c} = 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{x_c} = \left[\frac{d}{dx} \ln [L/M](x)\right]_{x_c} \quad (5)$$

Considerando las ecuaciones 2 y 5 elaboré las siguientes tablas:

L <sup>M</sup>	0	1	2	3	4	5	6
0		P	M	M	P	M	M
1	C	P	M	$\frac{P}{M}$	P	M	x
2	C	P	C	$\frac{P}{(0.87)}$	$\frac{P}{(0.86)}$	x	x
3	C	P	C	$\frac{P}{(0.86)}$	x	x	x
4	C	P	P	x	x	x	x
5	C	P	x	x	x	x	x
6	C	x	x	x	x	x	x

P polo

C creciente

M máximo

x Padés no calculados

$$0 \leq x \leq 1$$

$x$	$x[L/M](x)$			
0.7303	$x[0/6](x) = 6.8676$		M	
0.7292	$x[1/5](x) = 6.8252$		M	
0.86	$x[2/4](x)$		P	
0.86	$x[3/3](x)$		P	
0.95	$x[4/2](x)$		P	
0.95	$x[5/1](x)$		P	
	$x[6/0](x)$		C	

0.7100	$x[0/5](x) = 6.0353$		M	
0.69	$x[1/4](x)$		P	
0.87	$x[2/3](x)$		P	
	$x[3/2](x)$		C	
0.95	$x[4/1](x)$		P	
	$x[5/0](x)$		C	

0.59	$x[0/4](x)$		P	
0.44	$x[1/3](x)$		P, $x=0.89$	M
	$x[2/2](x)$		C	
0.87	$x[3/1](x)$		P	
	$x[4/0](x)$		C	

0.7265	$x[0/3](x) = 3.3572$		M	
0.6571	$x[1/2](x) = 2.6750$		M	
0.73	$x[2/1](x)$		P	
	$x[3/0](x)$		C	

0.5513	$x[0/2](x) = 1.5022$		M	
0.54	$x[1/1](x)$		P	
	$x[2/0](x)$		C	

0.33	$x[0/1](x)$		P	
	$x[1/0](x)$		C	

En la figura 4 se se graficaron todos los aproximantes de Padé de interés a excepción del Padé  $[1/3]$ . Están señalados los máximos de cada uno de los Padés.

En la figura 5 se graficó el aproximante de Padé  $[1/3]$  que a pesar de que tiene un polo antes del punto máximo, dicho punto cae dentro de la vecindad física de interés.

En la figura 6 se dibujaron los puntos para los cuales cada Padé predice  $\left[\frac{\partial P}{\partial x}\right]_{x_c} = 0$ , y se comparan con los resultados experimentales, i.e.  $x$  de cristalización =  $0.667 \pm 0.003$ ,  $x$  de fusión =  $0.736 \pm 0.003$ , presión de equilibrio  $(8.27 \pm 0.13)NkT/V_0$ .

Se estudiaron también tres caminos alternativos que no fueron exitosos por no haber encontrada para ningún valor de  $x_c$ , donde  $0 \leq x_c \leq 0.86$  tal que  $\left[\frac{\partial P}{\partial x}\right]_{x_c} = 0$ . Los razonamientos utilizados fueron los siguientes:

1) Definiendo  $y = \sum_{i=1}^b A_i x^i$  donde las A's son las mismas que en la ec. 1. Por lo tanto

$$Z(x) = 1 + y$$

sacando el logaritmo natural y desarrollando en serie de po

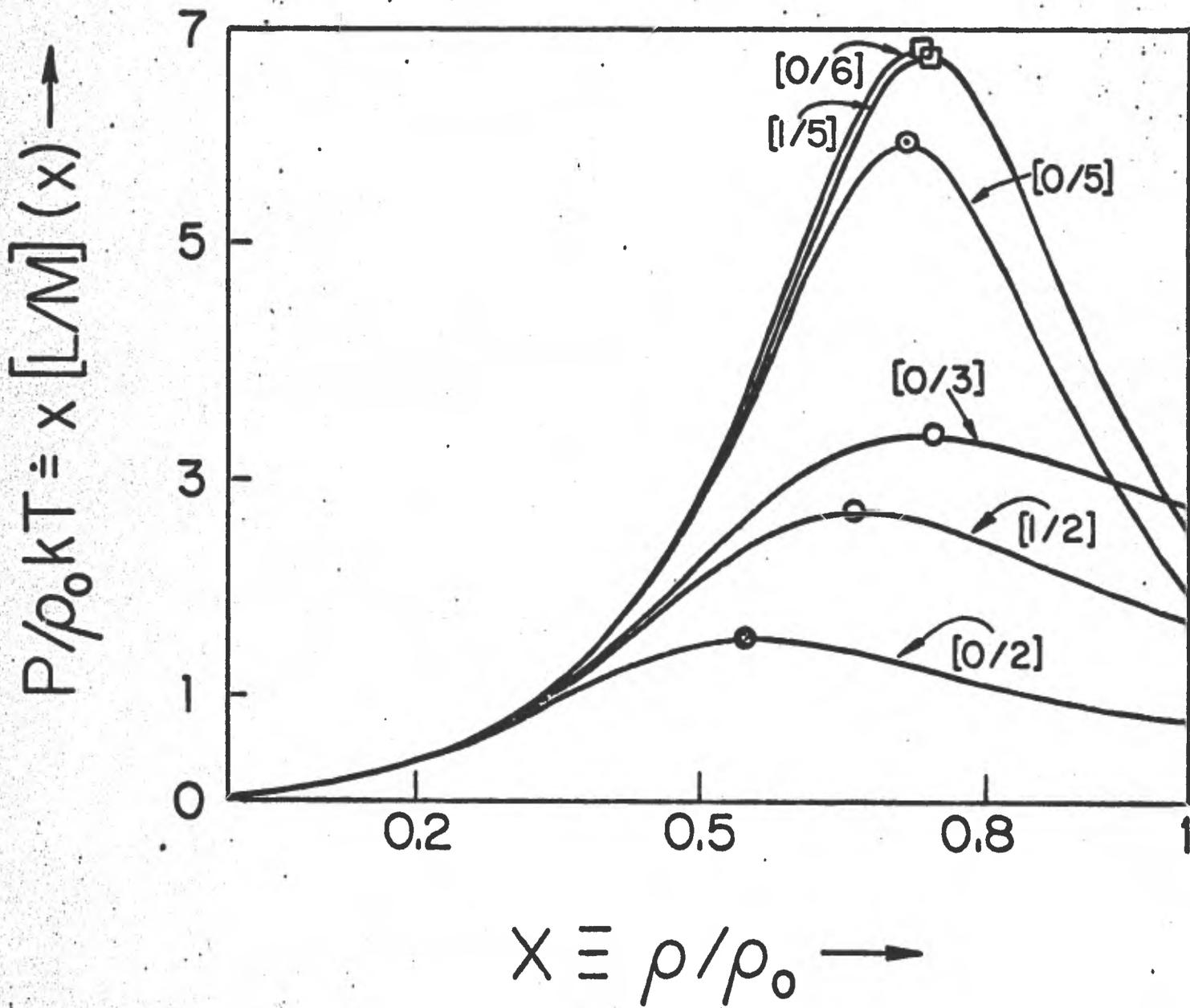
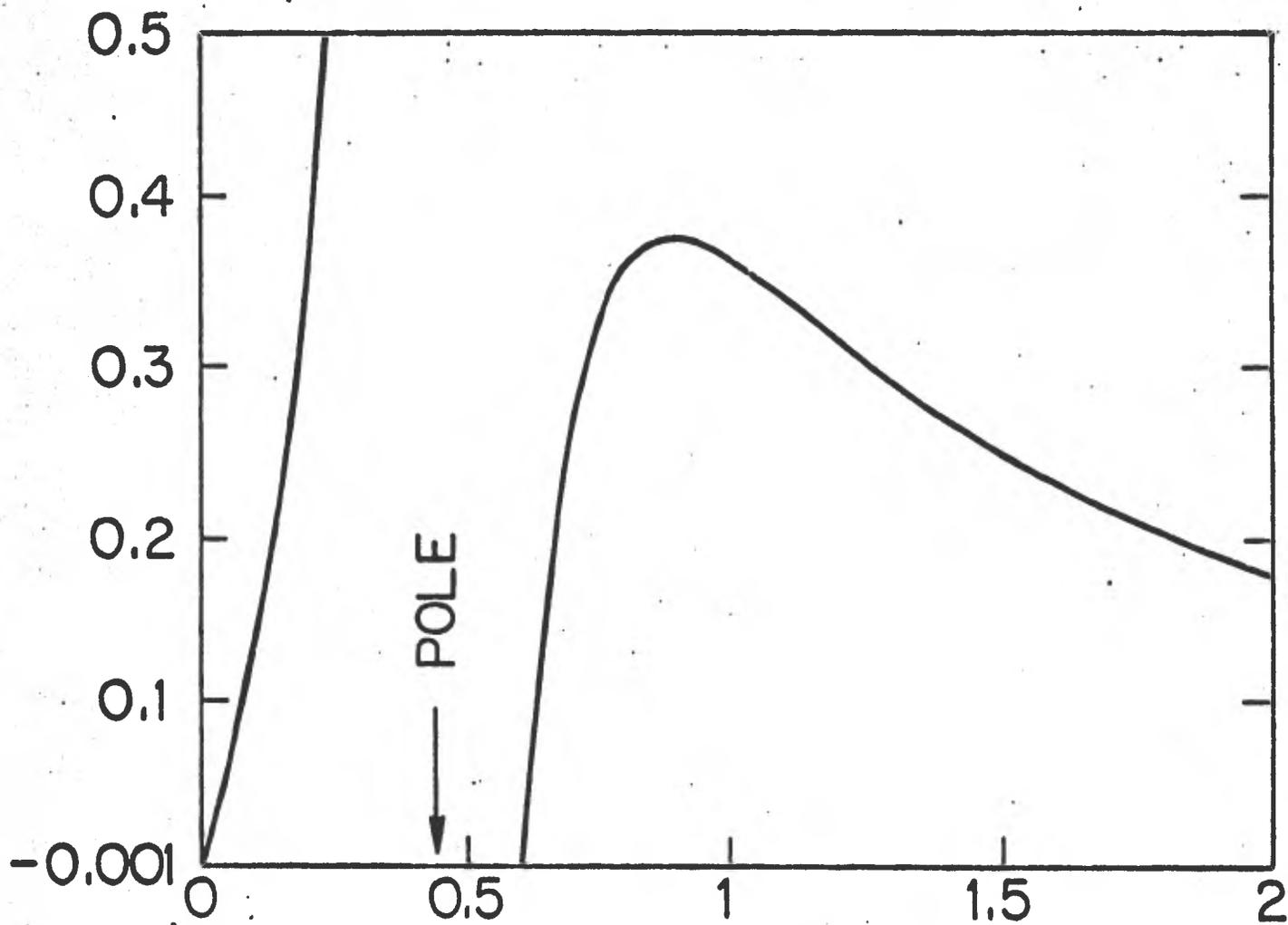


FIG 4

$P/\rho_0 k T \doteq x [1/3] (x) \longrightarrow$



$x \equiv \rho/\rho_0 \longrightarrow$

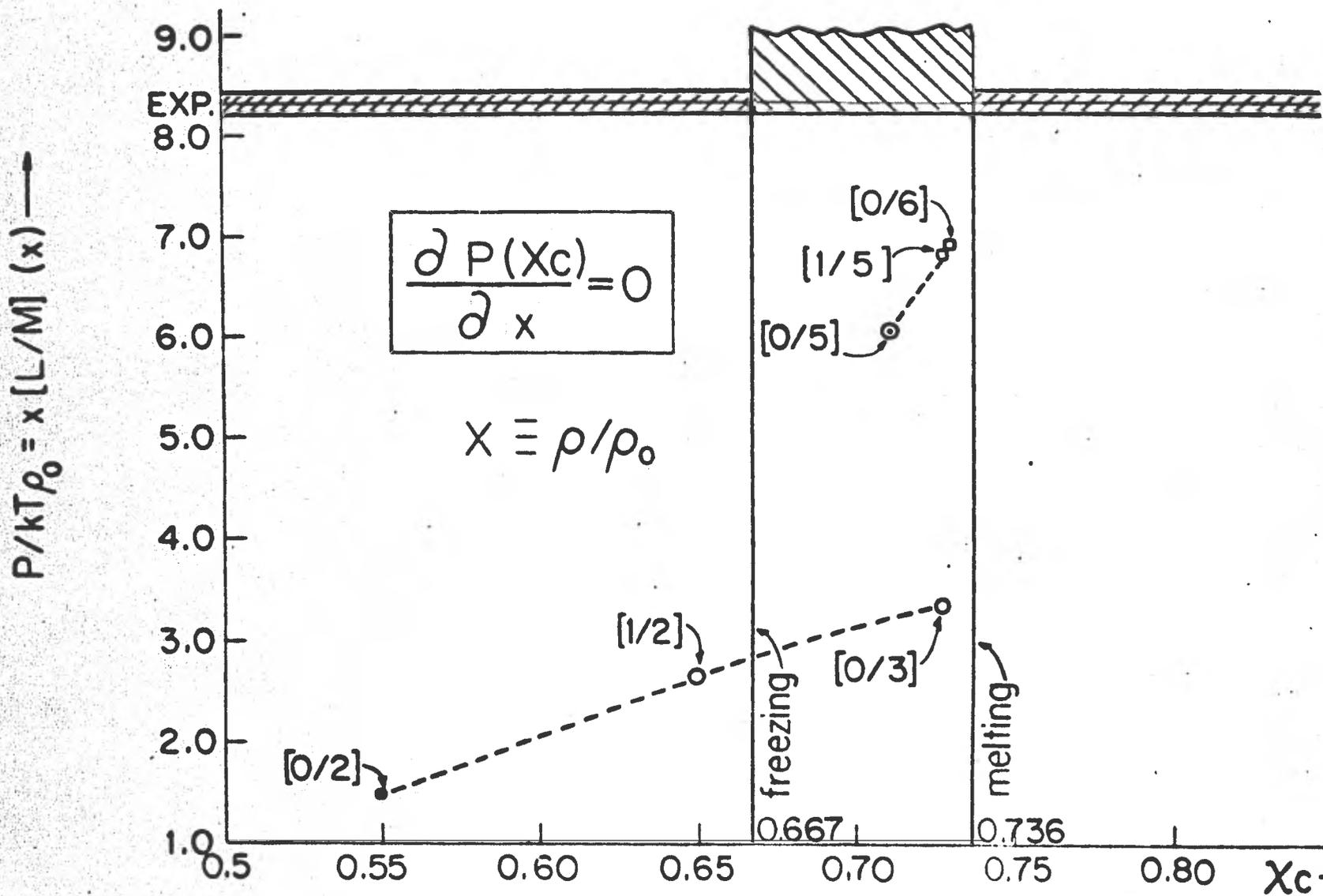


fig 6

tencias de  $y$  se tiene

$$\ln Z(x) = \ln(1+y) \approx y - (1/2)y^2 + (1/3)y^3 - (1/4)y^4 + \dots$$

considerando la definición de  $y$  se calculan los coeficientes  $B_i$ 's, escribiendo

$$\ln(1+y) \approx \sum_{i=1}^6 B_i x^i + o(x^7) \quad (6)$$

entonces

$$\frac{d}{dx} \ln Z(x) = \sum_{i=1}^6 i B_i x^{i-1} = \sum_{i=1}^5 C_i x^i$$

donde he definido  $i B_i = C_i$ . Construyendo los aproximantes de Padé de esta última serie

$$\sum_{i=1}^5 C_i x^i = [L/M](x)$$

tomando en cuenta la ec. 5 puedo escribir

$$\left[ \frac{\partial P}{\partial x} \right]_{x_c} = 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{x_c} = [L/M](x_c)$$

11) A partir de la ec 6 construimos el aproximante de Padé de la serie

$$\ln Z(x) \approx \sum_{i=1}^6 B_i x^i = [L/M](x)$$

y considerando la ec. 5 tengo

$$\left[ \frac{\partial P}{\partial x} \right]_{x_c} = 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{x_c} = \frac{d}{dx} [L/M](x_c)$$

iii) Como  $z(x) = 1 + \sum_{i=1}^6 A_i x^i$ , desarrollando obtengo

$$x \frac{d}{dx} z(x) + z(x) = 1 + \sum_{i=1}^6 (i+1) A_i x^i$$

donde defino  $\alpha_i = (i+1) A_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6$

luego

$$x \frac{d}{dx} z(x) + z(x) = 1 + \sum_{i=1}^6 \alpha_i x^i$$

definiendo  $\omega = \sum_{i=1}^6 \alpha_i x^i$  se tiene

$$\left[ x \frac{d}{dx} z(x) + z(x) \right]^{-1} = \frac{1}{1 + \omega}$$

desarrollando en serie

$$\frac{1}{1 + \omega} \cong 1 - \omega + \omega^2 - \omega^3 + \omega^4 - \omega^5 + \omega^6 - \dots$$

substituyendo

$$\frac{1}{1 + \omega} \cong 1 - \left( \sum_{i=1}^6 \alpha_i x^i \right) + \left( \sum_{i=1}^6 \alpha_i x^i \right)^2 - \dots + \left( \sum_{i=1}^6 \alpha_i x^i \right)^6$$

y obtengo los coeficientes  $D_i$  igualando

$$1 - \left( \sum_{i=1}^b \alpha_i x^i \right) + \left( \sum_{i=1}^b \alpha_i x^i \right)^2 - \dots + \left( \sum_{i=1}^b \alpha_i x^i \right)^b = 1 + \sum_{i=1}^b D_i x^i$$

Construyendo los aproximantes de Padé de esta última serie

$$1 + \sum_{i=1}^b D_i x^i = [L/M](x).$$

tomando en cuenta la ec. 5 escribo

$$\frac{\partial P}{\partial x}(x_c) = 0 \Leftrightarrow [L/M](x) = \infty$$

i.e. busco los ceros del denominador del aproximante de Padé  $[L/M](x)$  que es un polinomio de grado  $M$ .

C O N C L U S I O N E S

Hemos visto que la serie virial para el sistema de esferas duras con hasta el séptimo coeficiente, aunque válido estrictamente para densidad cero, si es capaz, mediante -- técnicas apropiadas de extrapolación, de predecir propiedades a densidades intermedias. Esto sucede con la divergencia de la densidad que ocurre en empaquetamiento irregular y, más notablemente, con la cristalización misma, es decir, - el punto donde por vez primera la presión adquiere derivada cero como función de la densidad. (Esta inestabilidad, unívocamente establecida en nuestro trabajo, pudiera referirse a la aparición de una fase cristalina en una configuración distinta a la de los experimentos de computadora, a saber, la f.c.c., pudiendo ser una configuración b.c.c. o bien s.c., ambos empaquetamientos menos estables que la -- f.c.c. pero con un número menor de primeros vecinos).

Actualmente se estudia, mediante una transformación de variable tipo Euler (que proporciona un polo para densidad igual a la densidad de empaquetamiento regular), la posibilidad de extraer de la serie virial información de la fase cristalina misma.

## A P E N D I C E A . 1

A P R O X I M A N T E S D E P A D E 18) 19)

Cuando la representación en serie de potencias de una función diverge, esto indica la presencia de singularidades. La divergencia de la serie refleja la incapacidad de un polinomio de aproximarse a una función cerca de una singularidad.

En problemas realistas que se resuelven por aproximaciones sucesivas, sólo unos cuantos términos de la serie pueden ser calculados, ya que el grado de complejidad para calcular posteriores coeficientes aumenta progresivamente. Por esta razón, es necesario un algoritmo en forma de suma, el cual sólo requiera que se le de un número finito de términos de la serie divergente.

La idea que ahora se expondrá consiste en reemplazar una suma parcial de aquella serie de potencias  $\sum a_n z^n$  por una sucesión de funciones racionales (entendida una función racional como el cociente de dos polinomios) de la forma

$$\rightarrow [N/M](x) = \frac{\sum_{m=0}^N A_m x^m}{\sum_{m=0}^M B_m x^m}$$

donde sin pérdida de generalidad escogemos a  $B_0 = 1$ . Los restantes  $(M + N + 1)$  coeficientes que son  $A_0, A_1, \dots, A_N, B_1, B_2, \dots, B_M$ , los escogemos de tal manera que los primeros  $(M + N + 1)$  términos del desarrollo en serie de Taylor de  $[N/M](x)$  sean iguales a los primeros  $(M + N + 1)$  términos de la serie de potencias  $\sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$ . La función racional  $[N/M](x)$  que resulta de denomina aproximante de Padé.

Se verá que la construcción de  $[N/M](x)$  es muy útil. Si  $\sum a_n x^n$  es una representación en serie de potencias de la función  $f(x)$ , entonces en muchas instancias  $[N/M](x) \rightarrow f(x)$  cuando  $N, M \rightarrow \infty$ , aunque la serie  $\sum a_n x^n$  diverja.

Cabe aclarar que no es necesario que se conozca toda la representación en serie de potencias de la función para construir un aproximante de Padé, sino que solamente se necesitan conocer los primeros  $M + N + 1$  términos de dicha representación en serie. Ya que los aproximantes de Padé involucran solamente operaciones algebraicas, son más convenientes para propósitos computacionales que las sumas de Borel, las que requieren integrar sobre un rango infinito la continuación analítica de una función definida por una serie de potencias. De hecho, el aproximante de Padé general puede ser expresado en términos de determinantes.

El aproximante de Padé  $[N/M](x)$  está determinado por

una simple sucesión de operaciones matriciales. Los coeficientes  $B_1, B_2, \dots, B_M$  en el denominador pueden ser calculados resolviendo la ecuación matricial

$$a \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ B_M \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} A_{N+1} \\ A_{N+2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ A_{N+M} \end{bmatrix} \tag{a.1}$$

donde  $a$  es una matriz  $M \times M$  con elementos  $a_{ij} = a_{N+i-j}$  ( $1 \leq i, j \leq M$ ). Entonces los coeficientes  $A_0, A_1, \dots, A_N$  en el numerador están dados por

$$A_n = \sum_{j=0}^M a_{n-j} B_j, \quad 0 \leq n \leq N \tag{a.2}$$

donde  $B_j = 0$  para  $j > M$ . Las ecuaciones a.1 y a.2 se obtienen al igualar los coeficientes de  $1, z, \dots, z^{N+M}$  en la ecuación

$$\sum_{j=0}^{N+M} a_j x^j - \sum_{k=0}^M B_k x^k = \sum_{n=0}^N A_n x^n = O(x^{N+M+1}), \quad x \rightarrow 0,$$

que es tan sólo, una forma diferente de definir los aproximantes de Padé.

## A P E N D I C E A , 2

S U C E S I O N E S D EA P R O X I M A N T E S D E P A D EP A R A F U N C I O N E S D E S T I E L T J E S <sup>18) 19)</sup>

Hasta ahora no existe una teoría general sobre los aproximantes de Padé que comprenda series arbitrarias. No obstante, la teoría sobre la convergencia de los aproximantes de Padé para la clase especial de series de Stieltjes ha sido bien estudiada. Para series de Stieltjes podemos responder parcialmente la pregunta de a que función la sucesión de aproximantes de Padé converge."

De esta manera nos es de particular importancia saber si una serie arbitraria es o no de Stieltjes antes de calcular los aproximantes de Padé."

Una serie de Stieltjes es una serie de la forma

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n (-z)^n,$$

tales que los coeficientes  $a_n$  son los momentos de una función  $\rho(t)$  no negativa

$$a_m = \int_0^{\infty} t^m \rho(t) dt \quad (m=0,1,2,\dots); \quad \rho(t) > 0 \quad (0 \leq t < \infty)$$

Se sabe que para cada serie de Stieltjes hay una función de Stieltjes  $F(z)$  la cual es asintótica cuando  $z \rightarrow 0$  en la región del plano  $|\arg z| < \pi$

$$F(z) = \int_0^{\infty} \frac{\varphi(t)}{1+zt} dt \sim \sum_{n=0}^{\infty} a_n (-z)^n, \quad (a.3)$$

$z \rightarrow 0; |\arg z| < \pi$

No todas las series de la forma  $\sum_{n=0}^{\infty} a_n (-z)^n$  son series de Stieltjes. Para que una serie sea de Stieltjes, debe satisfacerse que

$$\sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^m a_{j+k} p_j p_k \geq 0$$

donde  $p_k (k=0, 1, \dots, n)$  es un conjunto arbitrario de números reales. Si se cumple también que todas las desigualdades de la forma

$$\sum a_{j+k} p_j p_k \geq 0$$

se satisfacen para los coeficientes  $a_k$  de la serie, entonces  $\sum a_k (-z)^k$  es una serie de Stieltjes.

Sin embargo, sin conocer todos los términos de la serie es imposible verificar estas desigualdades. Aquí tenemos un escenario típico donde con mucha dificultad los primeros coeficientes de la serie perturbativa han sido calculados y aparentemente, la serie converge o diverge muy lentamente

como para recabar información útil. No es posible verificar si la serie es de Stieltjes considerando sólo los primeros coeficientes de la serie. Naturalmente, la única sugerencia general es utilizar los aproximantes de Padé y esperar lo mejor. No obstante, en algunos problemas es posible probar indirectamente que la serie perturbativa es una serie de Stieltjes mostrando que la respuesta exacta al problema es una función de Stieltjes.

Una función es de Stieltjes si y solo si cumple con:

- i)  $F(z)$  es analítica en el plano  $|\arg z| < \pi$
- ii)  $F(z) \rightarrow C$  cuando  $z \rightarrow \infty$ , donde  $C$  es una constante real no negativa.
- iii)  $F(z)$  tiene una representación en serie asintótica de la forma  $\sum_{n=0}^{\infty} a_n (-z)^n$  en el plano
- iv)  $-F(z)$  es Herglotz  
 i.e.  $\text{Im } -F(z) > 0$  cuando  $\text{Im } z > 0$   
 $\text{Im } -F(z) = 0$  cuando  $\text{Im } z = 0$   
 $\text{Im } -F(z) < 0$  cuando  $\text{Im } z < 0$

### CONVERGENCIA MONOTONA

La sucesión de aproximantes de Padé

$[0/0]$ ,  $[0/1]$ ,  $[1/1]$ ,  $[1/2]$ ,  $[2/2]$ , .....

tiene propiedades notorias en relación a la convergencia,

cuando se trata de series de Stieltjes.

a) La sucesión diagonal de Padés

$[N/N](x)$ , ( $N=0, 1, 2, \dots$ ) decrece monotónicamente ----  
cuando  $N$  crece.

b) La sucesión de Padés

$[N/N+1](x)$ , ( $N=0, 1, 2, \dots$ ) crece monotónicamente cuan-  
do  $N$  decrece.

c) La sucesión  $[N/N](x)$ , ( $N=0, 1, 2, \dots$ ) está acotada -  
inferiormente, mientras que la sucesión  $[N/N+1](x)$ , ( $N=0, 1, \dots$ )  
está acotada superiormente, i.e.

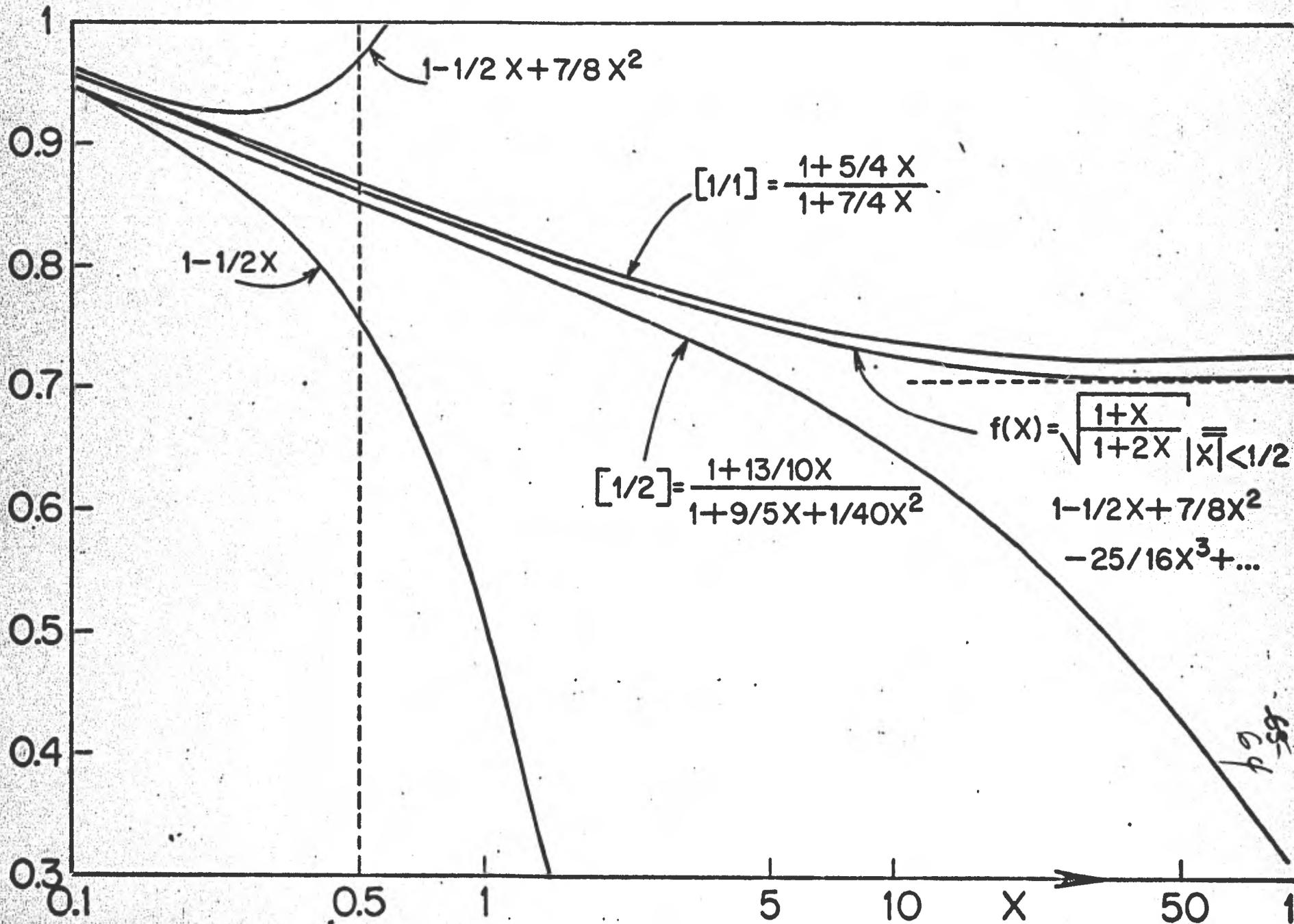
$$\begin{aligned} [0/1](x) \leq [1/2](x) \leq [2/3](x) \leq \dots \leq [N/M](x) \leq \dots \\ \leq [N/N](x) \leq \dots \leq [2/2](x) \leq [1/1](x) \leq [0/0](x) \end{aligned}$$

A manera de ejemplo consideremos la función  $f(x)$  y su  
desarrollo en serie de Taylor dado por

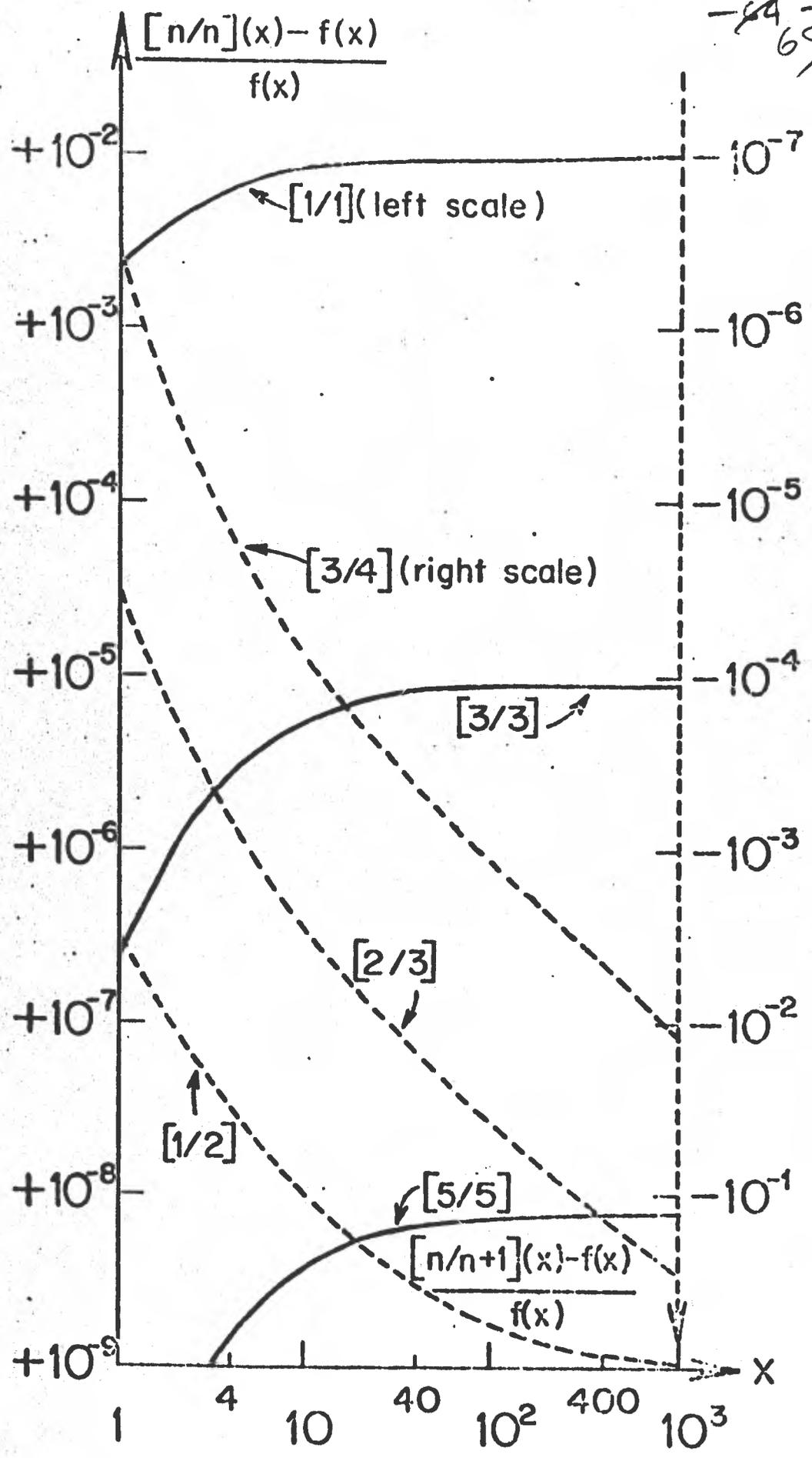
$$f(x) = \sqrt{\frac{1+x}{1+2x}} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{7}{8}x^2 - \frac{25}{16}x^3 + \dots$$

la convergencia de esta serie ocurre cuando  $|x| < 1/2$ . Ade-  
más  $f(x)$  es una función de Stieltjes ya que cumple con las  
propiedades i), ii), iii) y iv). En este ejemplo es impor-

tante hacer notar como el aproximante de Padé  $[1/1]$  nos da una representación mucho mejor de la función  $f(x)$  que las sumas parciales del desarrollo en serie de Taylor. Por otra parte se ilustran en una gráfica los errores relativos que se obtienen con aproximantes de orden superior.



-84-  
65



REFERENCIAS

- 1.- J.A. Barker y D. Henderson, Sci. Am. 94 nov. (1981).
- 2.- D. Tabor, "Gases, liquids and solids"; Cambridge University Press, (1979).
- 3.- J. D. Bernal, Proceedings of the Royal Society, a280 299 (1964).
- 4.- J. D. Bernal, Sci. Am. 203 124 (1960).
- 5.- B.J. Alder y T.E. Wainwright, Sci. Am. 201 113 (1959).
- 6.- J. A. Barker y D. Henderson, Rev. Mod. Phys. 48 587 (1976)
- 7.- B. J. Alder, Lecture Notes in Physics; Springer Verlag, 32 73 -- (1975).
- 8.- D. A. McQuarrie, "Statistical Thermodynamics"; Harper & Row -- (1973).
- 9.- P. T. Landsberg, "Problems in Thermodynamics and Statistical -- Physics"; Pion, (1971).
- 10.- F. H. Ree y W. G. Hoover, J. Chem. Phys. 40 939 (1964).
- 11.- N. F. Carnahan y K. E. Starling, J. Chem. Phys. 51 635 (1969).
- 12.- F. H. Ree y W. G. Hoover, J. Chem. Phys. 46 4181 (1967).
- 13.- K. W. Kratky, Physica (Utrecht)A 87 548 (1977).
- 14.- Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics"; Wiley, (1976).
- 15.- G. D. Scott y D. M. Kilgour, Brit. J. Appl. Phys, Ser. 2, 2 863 (1969).
- 16.- W. G. Hoover y F. H. Ree, J. Chem. Phys. 49 3609 (1968).
- 17.- V.C. Aguilera-Navarro, M. Fortes, M. de Llano y A. Plastino, J. - Chem. Phys. 76 1 (1982).

- 18.- C. M. Bender y S. A. Orszag, "Advanced Mathematical Methods for Scientist and Engineers"; Mc Graw Hill, (1978).
- 19.- G. A. Baker, "Essentials of Padé Approximants"; Academic Press, (1975).